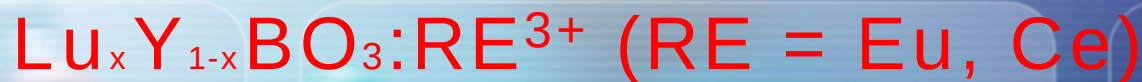


Люминесцентные свойства твердых растворов



Спасский Д.А.^{1,4}, Левушкина В.С.², Михайлин В.В.^{1,2},
Третьякова М.С.³, Заднепровский Б.И.³

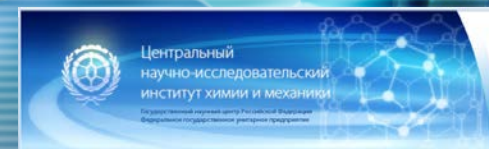
¹НИИ ядерной физики МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия

²Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия

³ЦНИИ химии и механики, Москва, Россия

⁴Институт Физики Тартуского Университета, Эстония

***e-mail: deris2002@mail.ru**



СОДЕРЖАНИЕ



Кластеризация твердых растворов. В ряде случаев приводит к увеличению светового выхода сцинтиллятора.

Характеристики исследованных образцов. Серии твердых растворов боратов, легированных церием и европием.

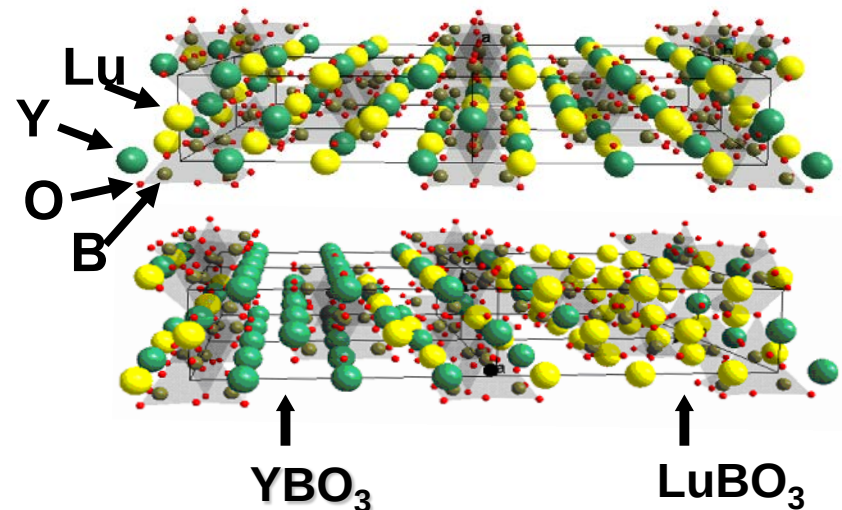
Результаты по серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$. Эффект обнаружен.

Результаты по серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3: \text{Ce}^{3+}$. Эффект не обнаружен.

Выводы

Кластеризация твердых растворов

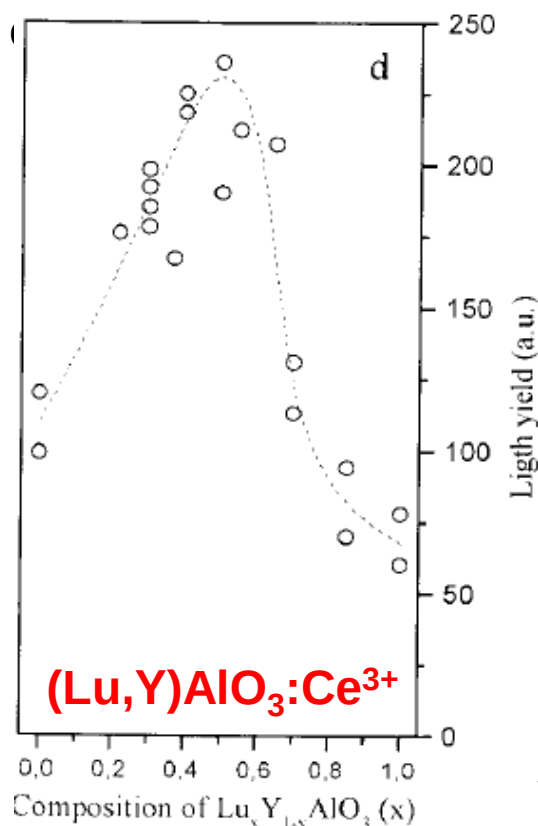
- Кластеризация** – локальное упорядочивание твердого раствора с созданием областей с преимущественным содержанием одной из компонент.
- Для **сплавов металлов** известно о возрастании сопротивления, что связано с эффектом ближнего расслоения сплава (кластеризацией), ограничивающим длину свободного пробега электронов в сплаве*.
- В **люминофорах и сцинтилляторах** такое ограничение может приводить к увеличению эффективности переноса энергии на центры свечения.



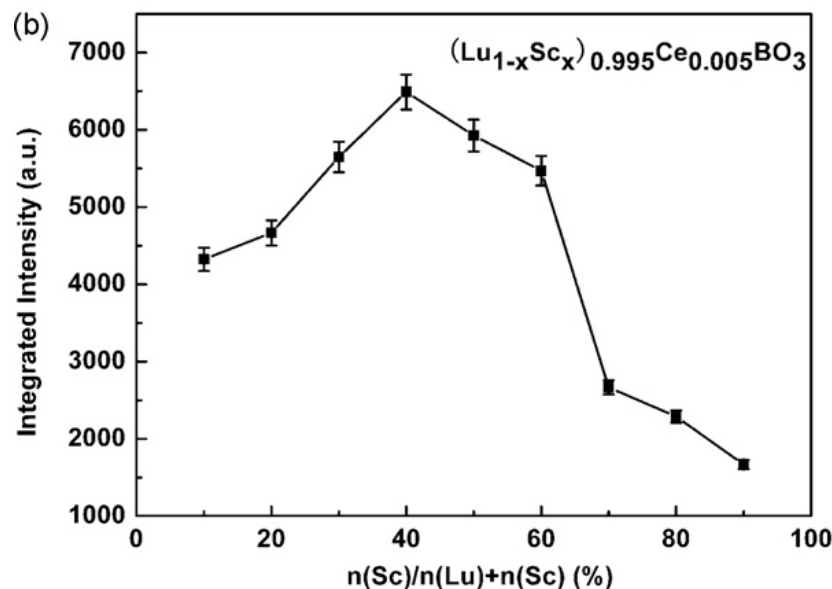
*Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах, 1977, 256с.

Кластеризация твердых растворов

- В люминофорах и сцинтилляторах такое ограничение может приводить к увеличению эффективности переноса энергии на центры



Belsky, et al, IEEE TNS 48 (2001) 1095.



Wu et al. / J. All. Comp. 509 (2011) 366.

см. также:

Sidletskiy et al MRB, 47 (2012) 3249 **$\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$**

Sidletskiy et al J.Cryst.Gr. doi10.1021/cg300608t **$(\text{Lu,Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$**

Применение боратов

- Пленочные сцинтилляционные детекторы (LuBO_3)
- Плазменные дисплеи $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$
- Нейтронные детекторы для систем безопасности $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ($\text{Re}=\text{Gd,Y,Lu}$)

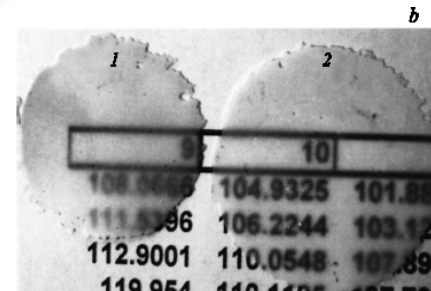
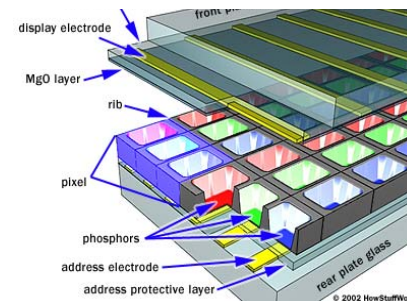
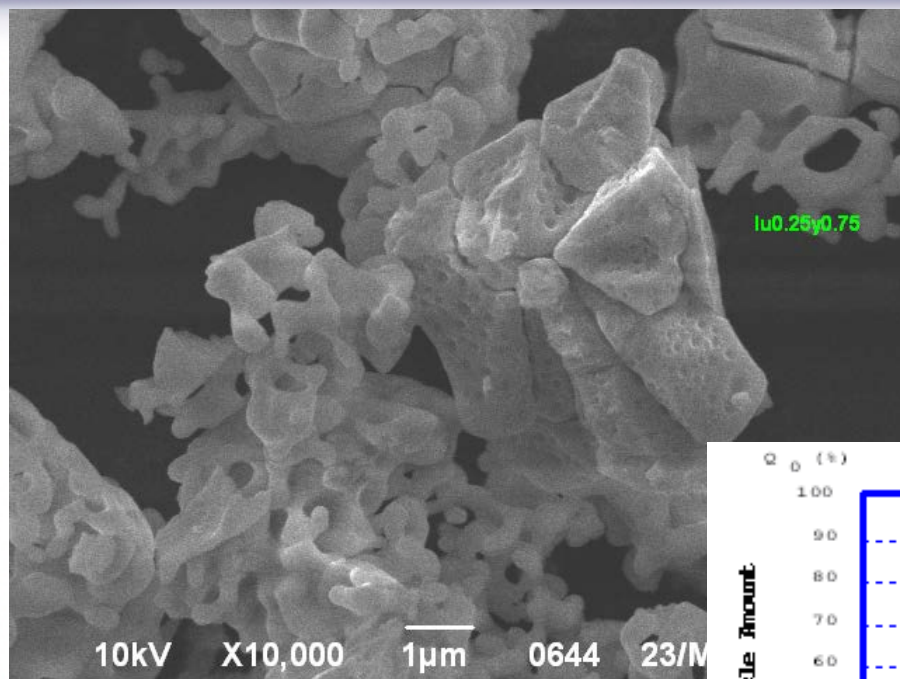


Рис. 1. Внешний вид частиц порошков LuBO_3 (a) и образцов полученных пленок (b).

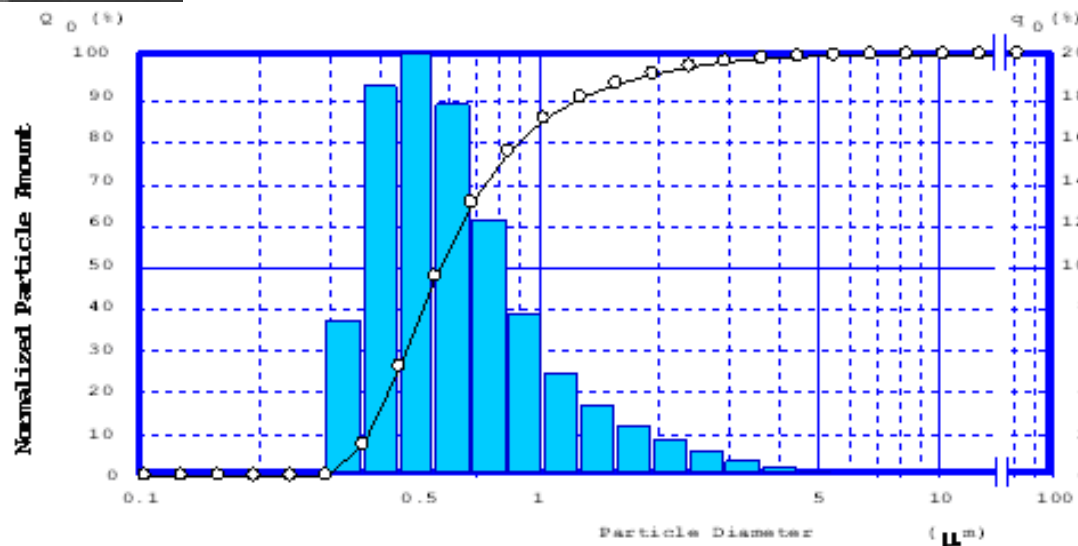


Серия твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Ce}$)

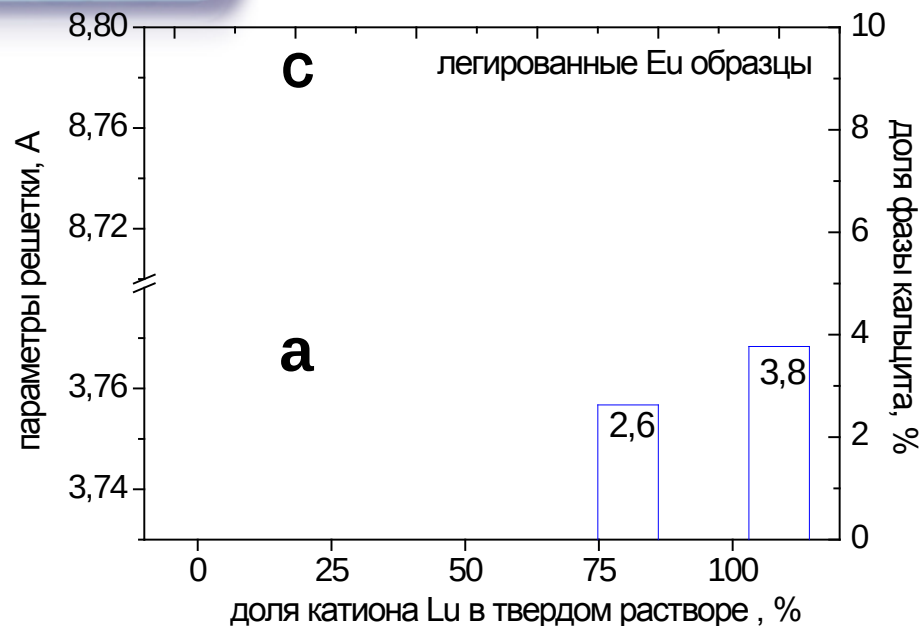
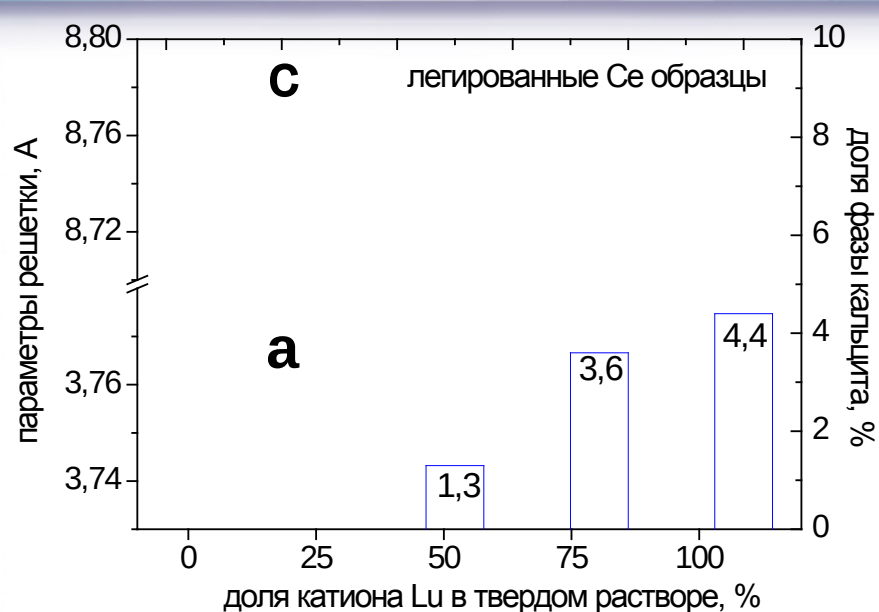


Преимущественный **размер**
частиц всех составов около
500 нм.

Серии твердых растворов боратов
 $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$),
легированных 1 мол % Eu^{3+} или Ce^{3+}
были синтезированы
золь-гельным методом.

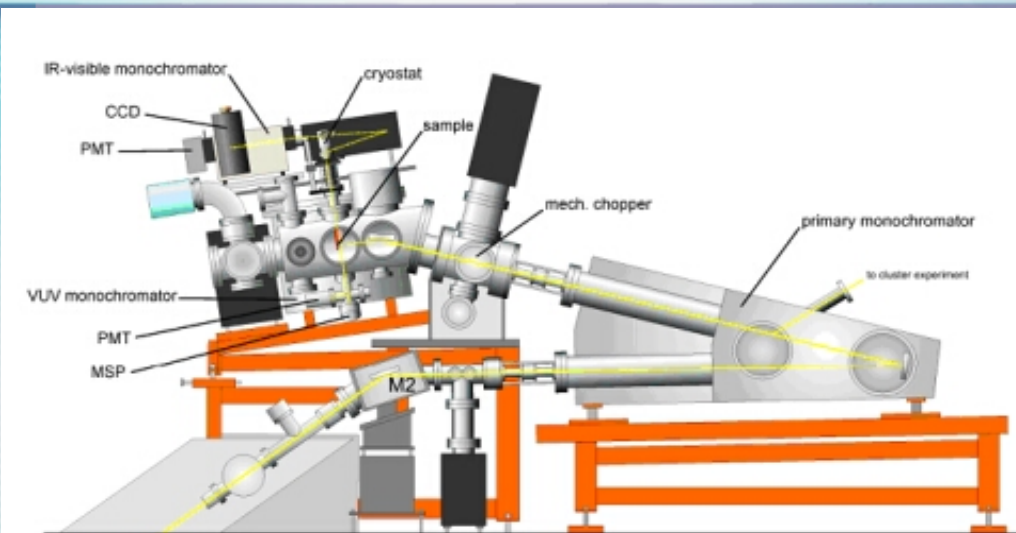


Параметры решетки и фазовый состав



- Твердые растворы кристаллизуются преимущественно в фазе **ватерита**. Фаза **кальцита** присутствует в твердых растворах с $x \geq 0.50$, доля фазы растет с x .
- Установлено постепенное уменьшение параметров кристаллической решетки при увеличении доли катиона лютеция в твердом растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ



Установка **SUPERLUMI** в канале синхротронного излучения (DESY).

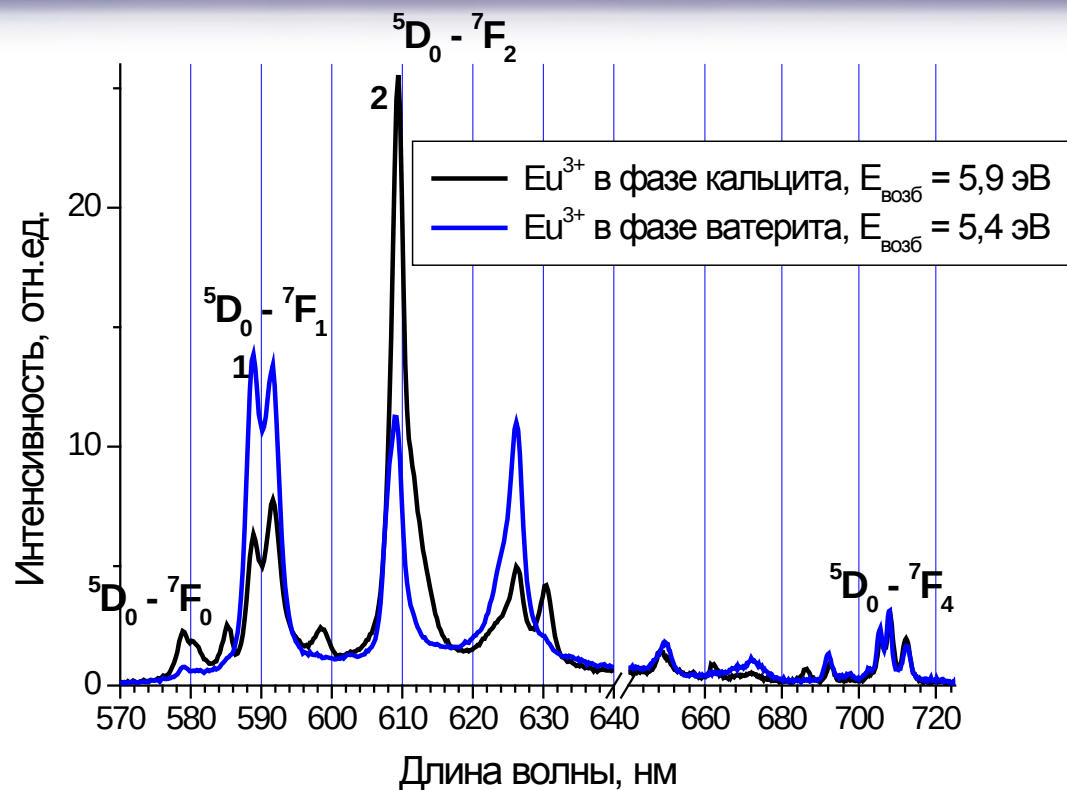
- время-разрешенная люминесцентная спектроскопия
- спектры возбуждения люминесценции в области 4 - 25 эВ
- температурный диапазон 4.2 – 300 К

Лабораторная установка отдела ФПКЭ
НИИЯФ МГУ.

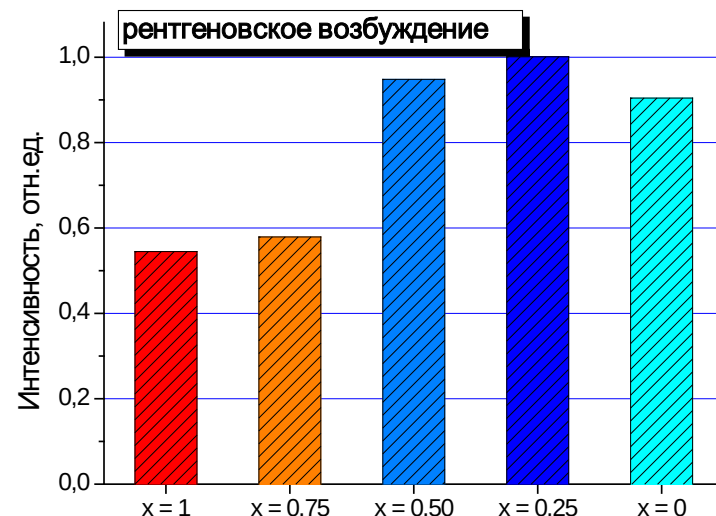
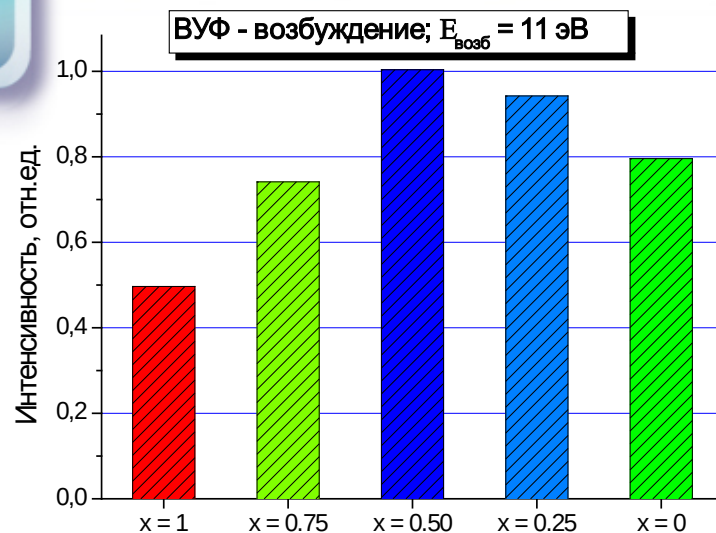
- спектры люминесценции в области 300 – 1050 нм
- спектры возбуждения люминесценции в области 2,5 – 6,0 эВ
- температурный диапазон 80 – 300 К



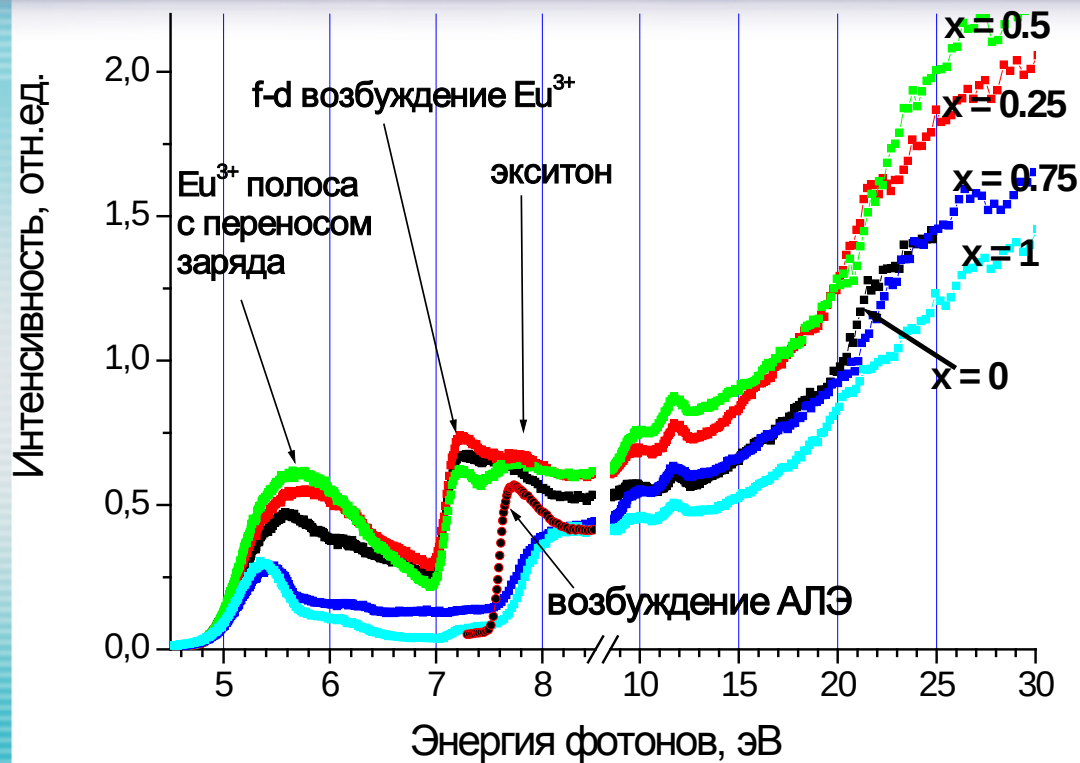
Люминесценция $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$



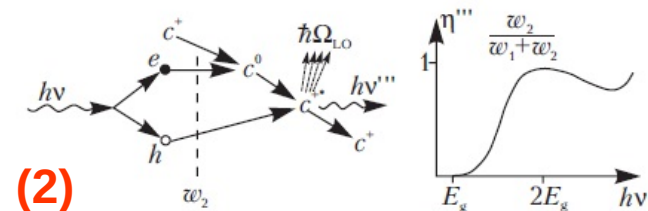
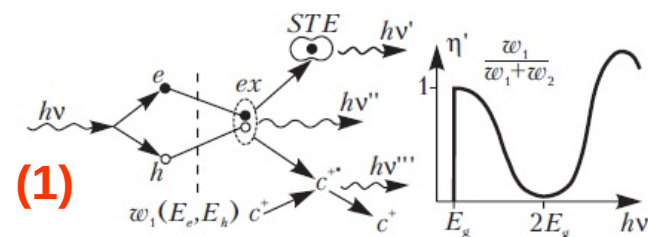
Для твердых растворов обнаружено увеличение интенсивности свечения Eu^{3+} .



Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$

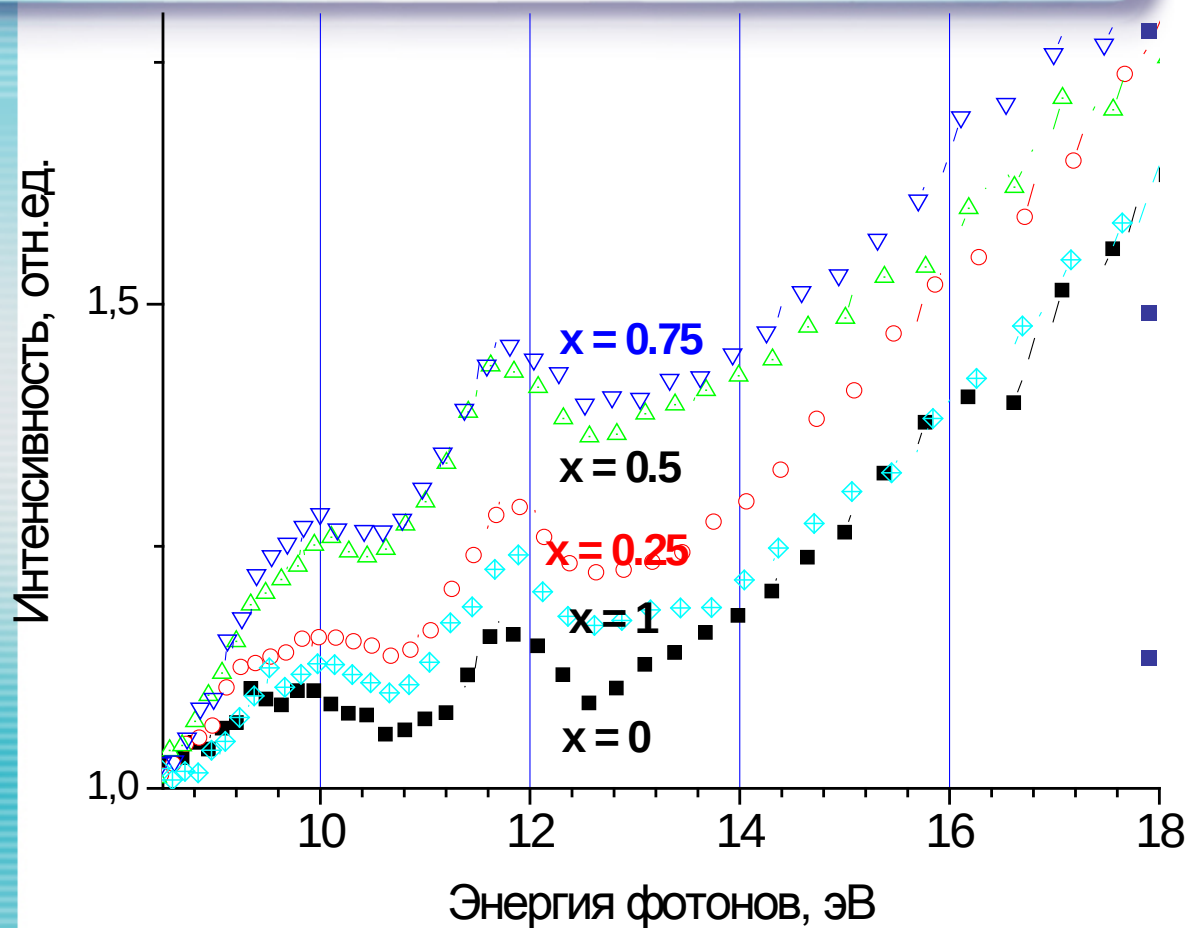


Перенос энергии на центры свечения при межзонном возбуждении возможен двумя способами: через **экситонный (1)** и **рекомбинационный (2)** каналы.



Наличие второй фазы в растворе приводит к существенной модификации процессов переноса энергии и оказывает негативное влияние на интенсивность люминесценции.

Перенос энергии на Eu^{3+} при межзонном возбуждении

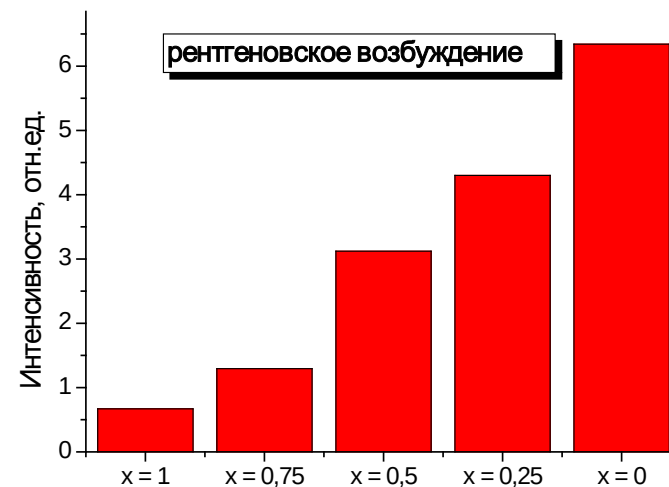
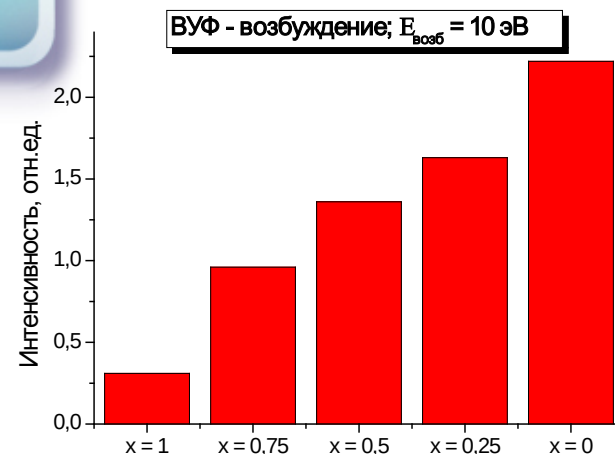
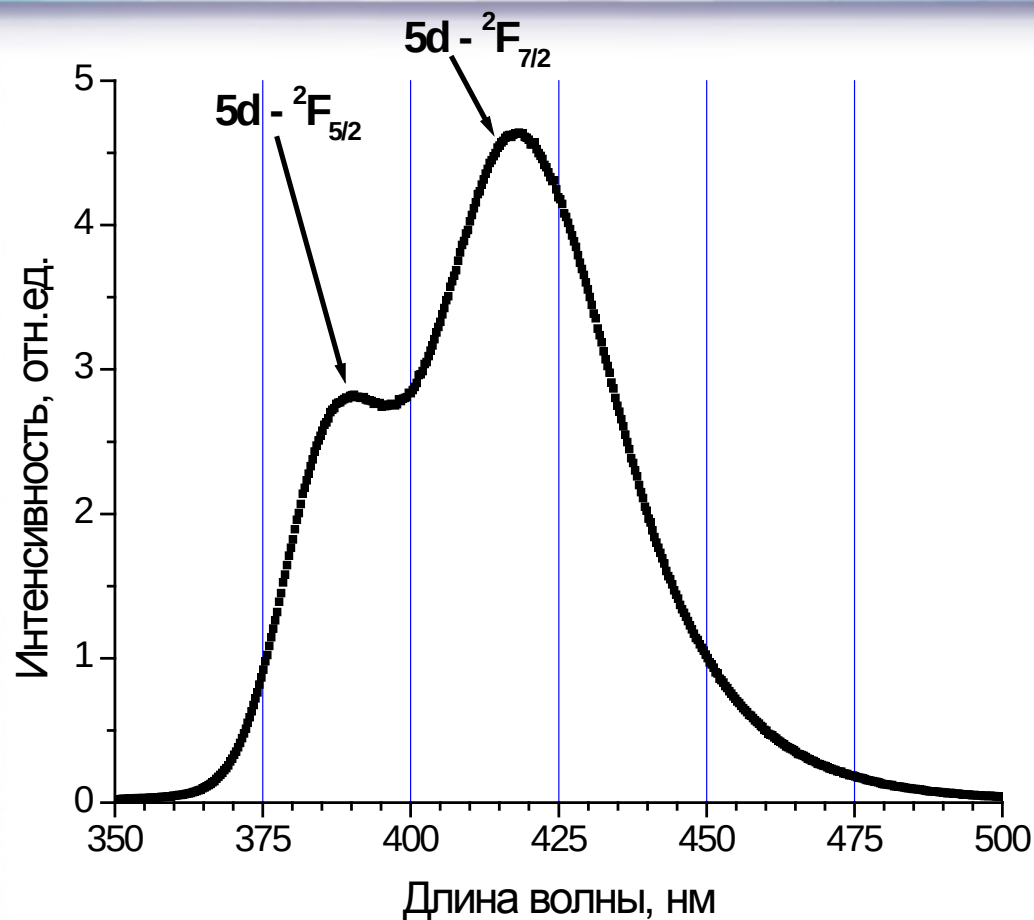


Спектры возбуждения нормированы по интенсивности при $E_{\text{возб}} = E_g$.

Наклон кривой характеризует эффективность переноса энергии на центры свечения Eu^{3+} .

Для промежуточных значений x эффективность возрастает и свидетельствует о кластеризации твердого раствора.

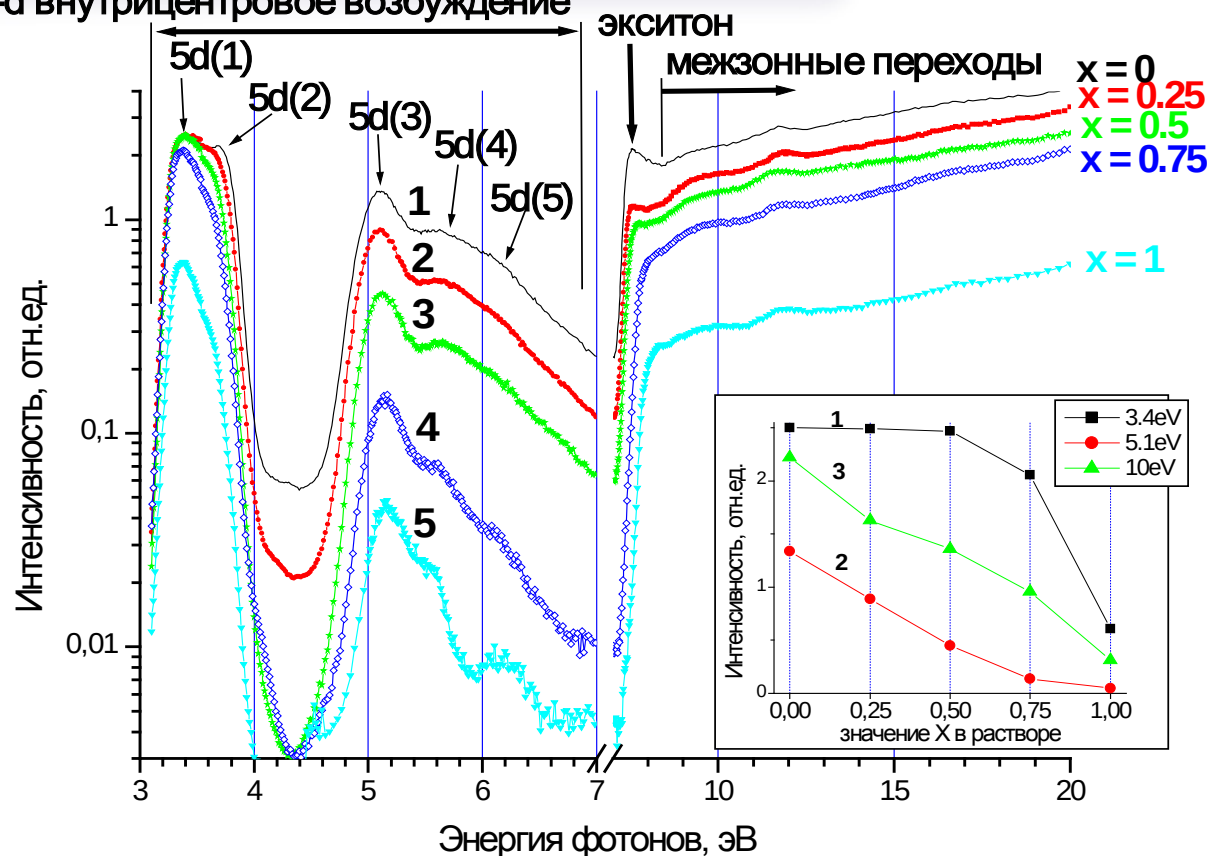
Спектры люминесценции



Интенсивность изменяется постепенно. Эффект кластеризации не проявляется.

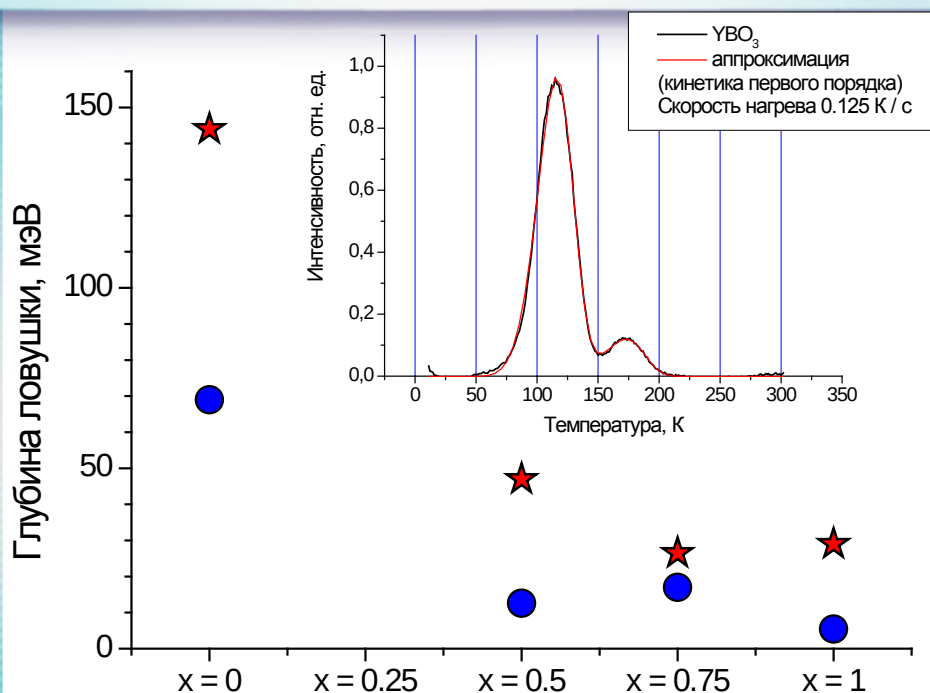
Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$

Ce^{3+} f-d внутрицентровое возбуждение



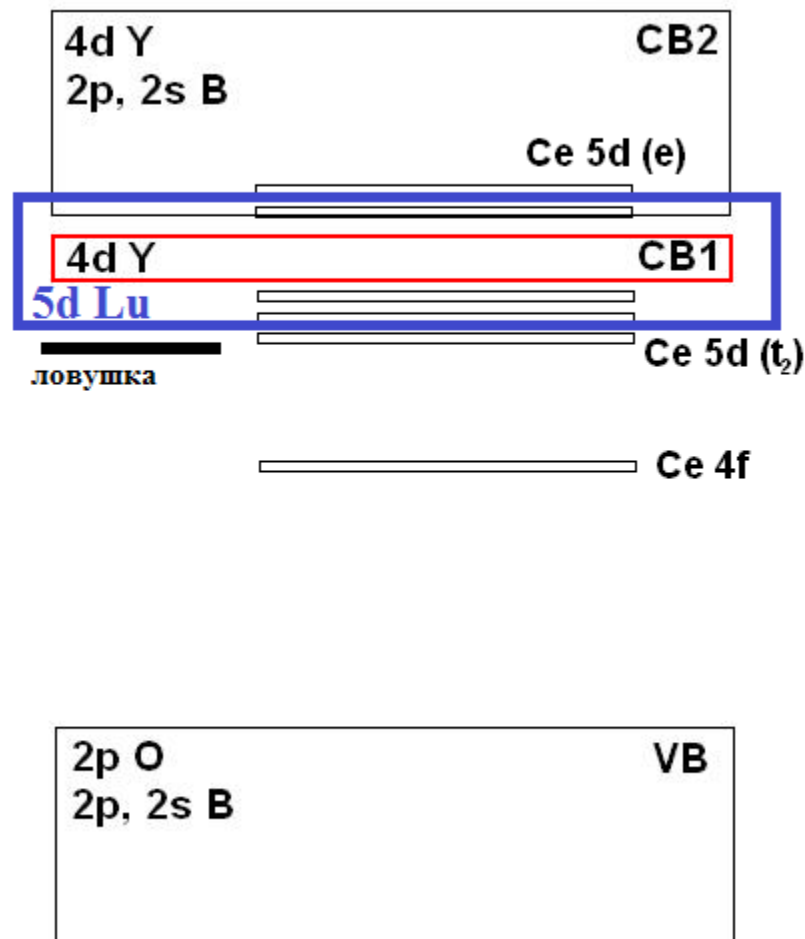
Уменьшение эффективности переноса энергии на Ce^{3+} во всей области энергий за исключением прямого возбуждения Ce^{3+} через 5d(1) уровень.

Модификация зонной структуры



Происходит уменьшение глубины электронных ловушек по мере увеличения x .

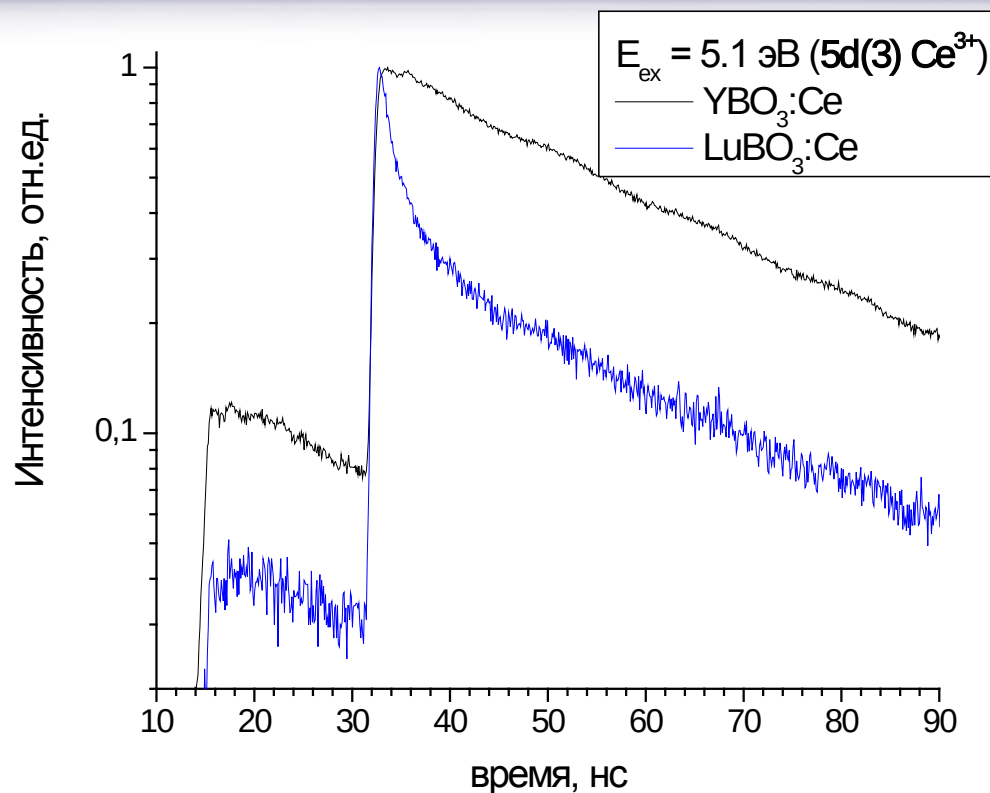
Схема энергетических зон твердого раствора



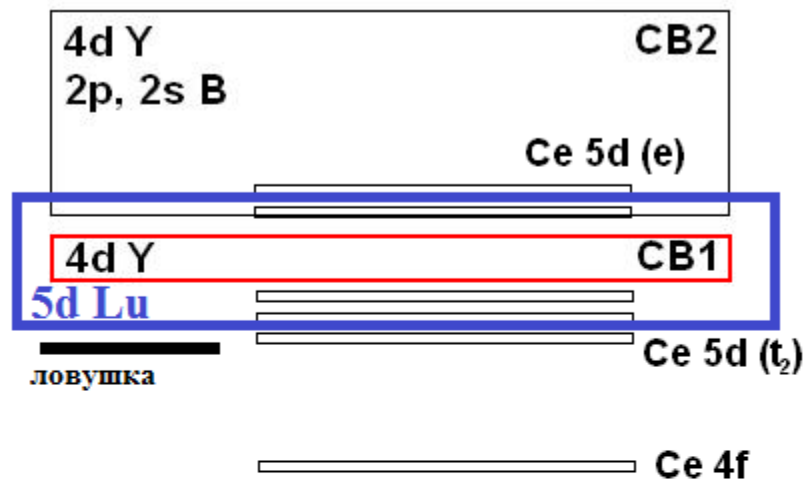
Модификация зонной структуры



Схема энергетических зон твёрдого раствора



Неэкспоненциальное затухание связано с внешним тушением центра Ce^{3+}

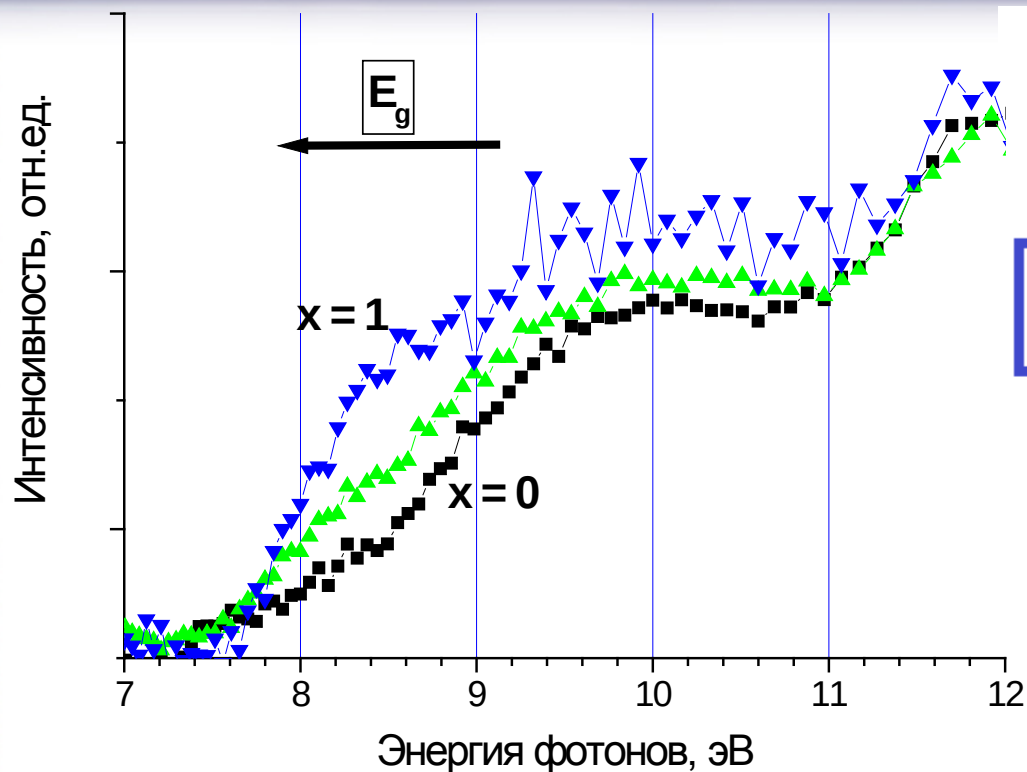


2p O and **2p, 2s B** (bottom level, labeled **VB**)

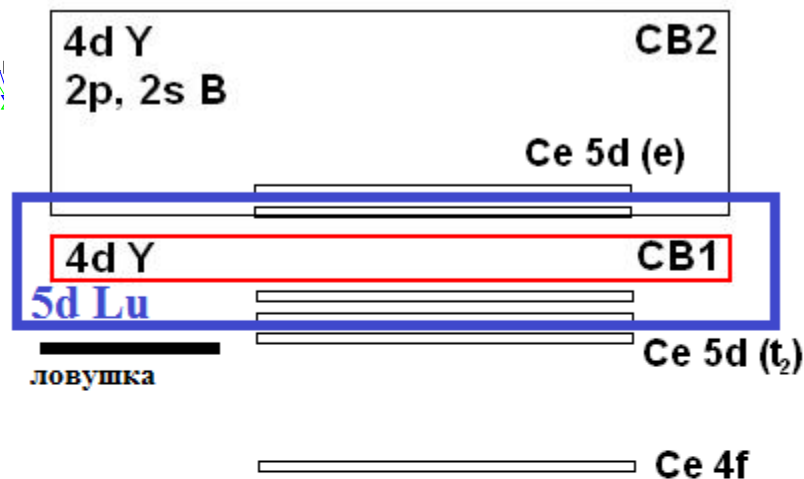
Модификация зонной структуры



Схема энергетических зон твёрдого раствора



Смещение порога создания
разделенных e-h пар



Выводы

- Проведен синтез серии образцов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Eu}$) золь-гельным методом. Установлено постепенное уменьшение параметров кристаллической решетки при увеличении x и появление кальцитовой фазы при $x > 0,5$.
- Обнаружено **увеличение интенсивности излучения** для твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Эффект может быть объяснен ограничением длины разлета электронов и дырок.
- Обнаружено постепенное **изменение интенсивности излучения** для твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$, связанное с изменением зонной структуры в области дна зоны проводимости.

Благодарности

1

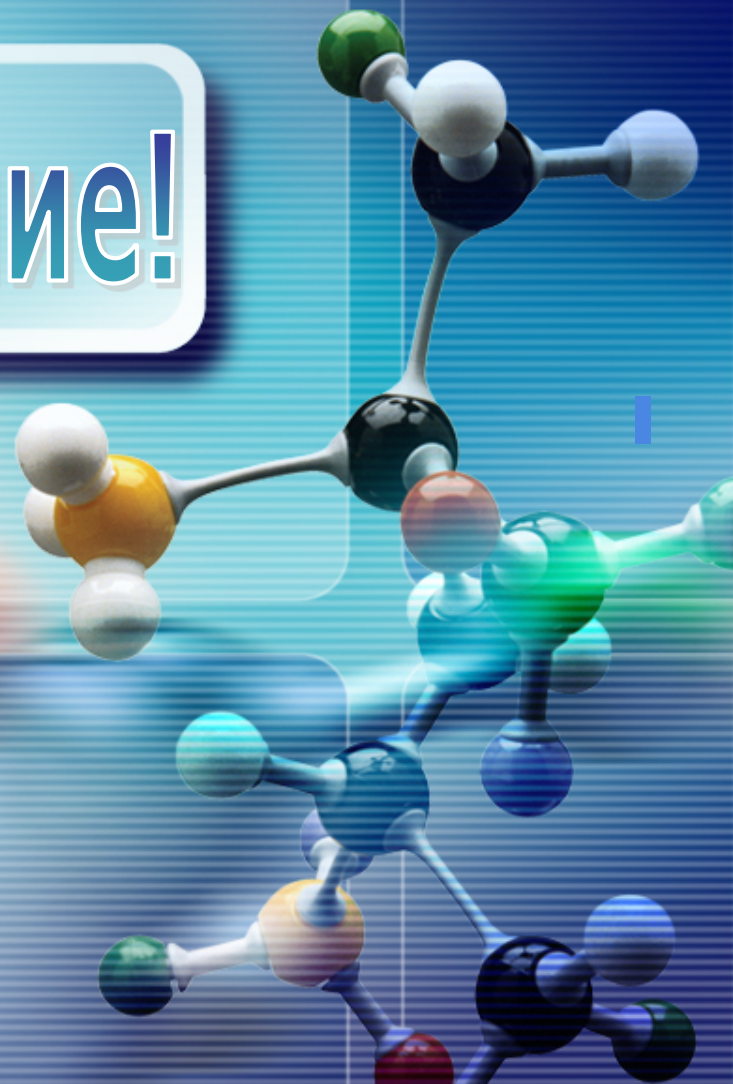
Работа проводилась при финансовой поддержке гранта **Федерального Агентства по Науке и Инновациям № 02.740.11.0546** и грантов **РФФИ 11-02-01506-а** и **MOBILITAS GLOFY083MT.**

2

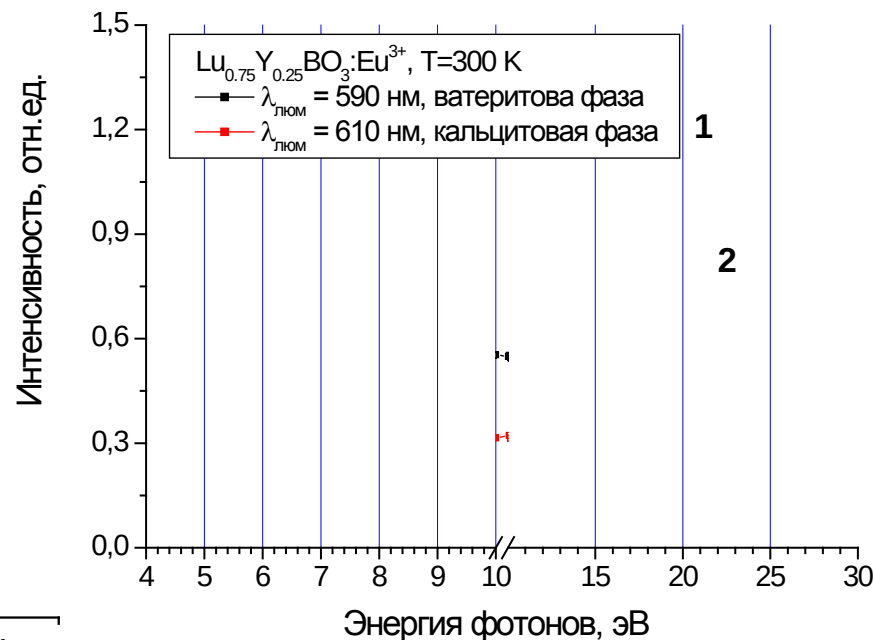
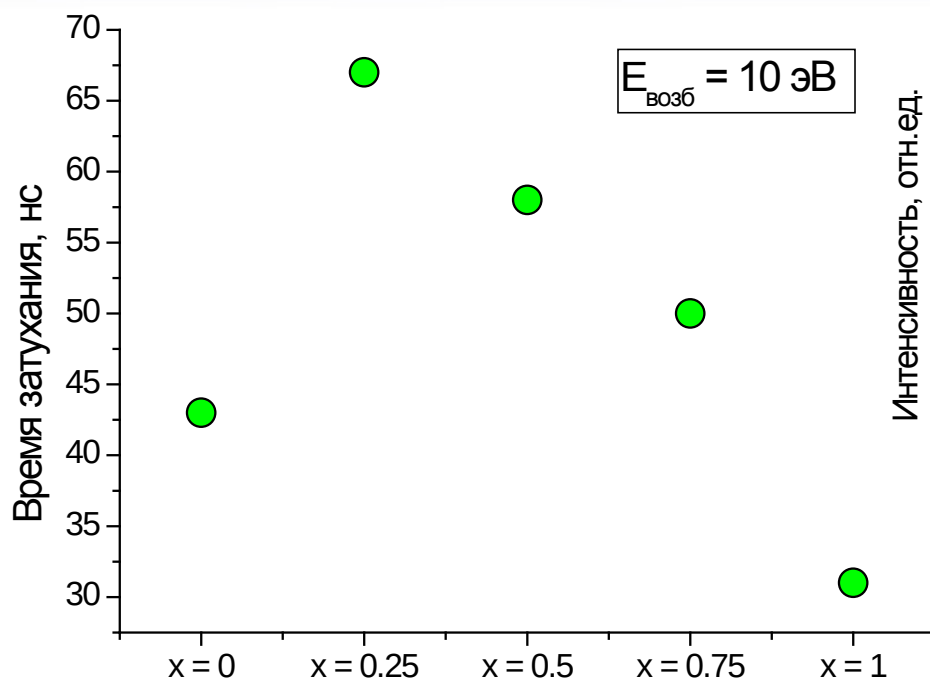
Авторы выражают благодарность **проф. Г. Циммереру** за предоставленную возможность в проведении экспериментов на установке **SUPERLUMI** и **др. А. Котлову** за помощь при измерениях.



Спасибо за внимание!

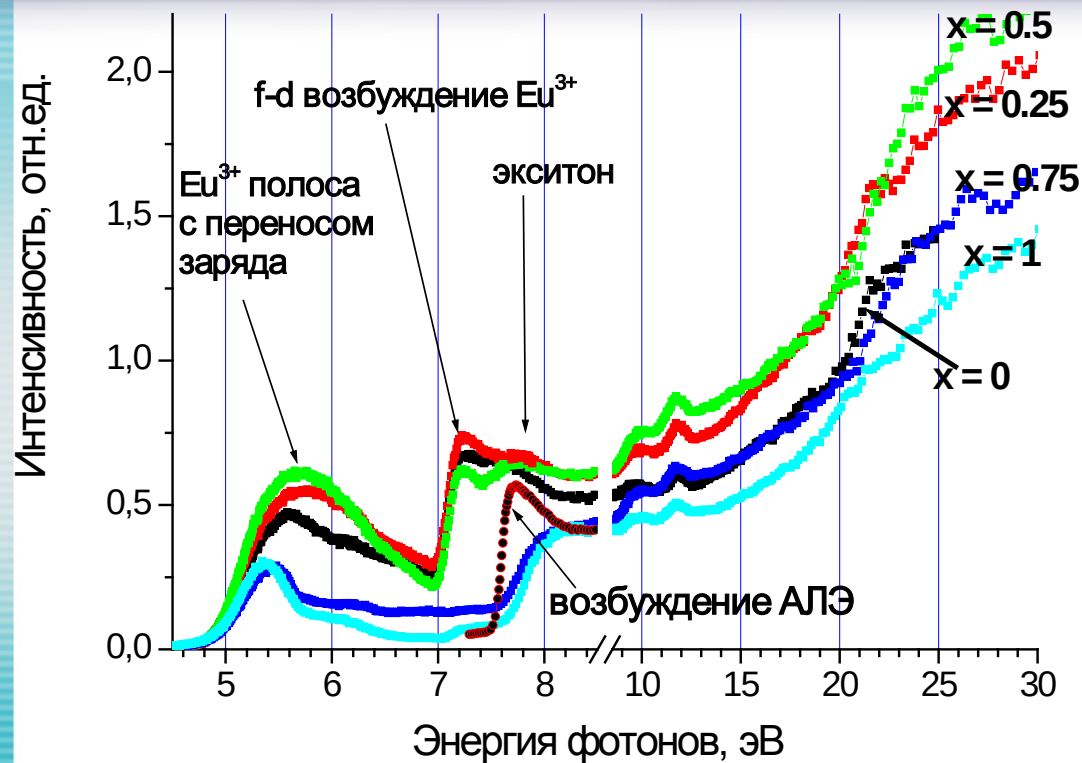


Кластеризация в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$?

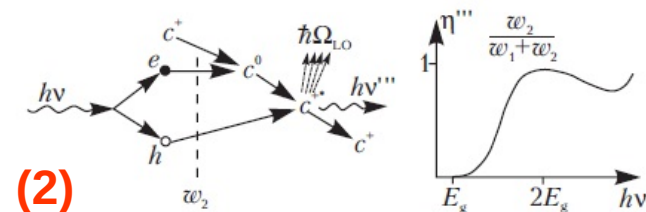
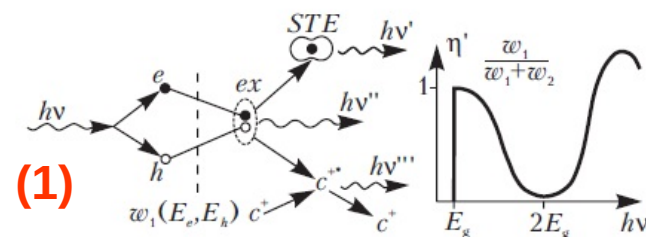


Кластеризация может приводить к увеличению времен затухания при промежуточных x .

Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$



Перенос энергии на центры свечения при межзонном возбуждении возможен двумя способами: через **экситонный (1)** и **рекомбинационный (2)** каналы.



Наличие второй фазы в растворе приводит к существенной модификации процессов переноса энергии и оказывает негативное влияние на интенсивность люминесценции.