

## ЗАСТОСУВАННЯ Tb<sup>3+</sup> ДЛЯ СЕНСИБІЛІЗАЦІЇ ЛЮМІНОФОРІВ ПРИ ЗБУДЖЕННІ В ОБЛАСТІ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФІОЛЕТУ

В. Михайлик

*Фізичний факультет, Оксфордський університет, Оксфорд, OX1 3RH, Великобританія,  
“Diamond Light Source”, Гарвелський науковий центр, Дідкот, OX11 0DE, Великобританія*

(Отримано 28 травня 2010 р.; в остаточному вигляді — 02 червня 2011 р.)

Вивчено можливість використовувати тербій як сенсibilізатор люмінесценції, щоб підвищити ефективність перетворення випромінювання з області вакуумного ультрафіолету (ВУФ) у видиме світлення. Виміряно люмінесцентні властивості кількох сполук: K<sub>3</sub>Tb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і Ва<sub>3</sub>Tb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, активованих Eu<sup>3+</sup>, а також SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, активованого Mn<sup>2+</sup> і Tb<sup>3+</sup>, при збудженні фотонами в області 120-300 нм. Показано, що йони Tb<sup>3+</sup>, які характеризуються сильними 4f<sup>7</sup>5d смугами поглинання у ВУФ-області, дають змогу підсилити випромінювання Eu<sup>3+</sup> і Mn<sup>2+</sup> при збудженні в цій області спектра, що спричиняє зростання інтенсивності відповідно червоної та зеленої люмінесценції.

**Ключові слова:** ВУФ-люмінофор, сенсibilізація, передача енергії.

PACS number(s): 78.55.Hx

### I. ВСТУП

Люмінофори широко застосовуються для перетворення різних частин спектра електромагнітного випромінювання у видиме світло в дисплеях, освітлювальних пристроях та різноманітних приладах для візуалізації випромінювання. Найбільш ефективні люмінофори, що мають у своєму складі люмінесцентні йони з високим квантовим виходом (Ce, Eu, Tb та Mn), при умові, коли їхнє збудження відбувається в області характерних смуг поглинання цих йонів [1]. Досить часто смуга поглинання не збігається зі смугою збудження люмінесценції, що зумовлює слабе поглинання і, відповідно, низьку ефективність її перетворення у світло. Для того, щоб поліпшити цей параметр, у склад люмінофора вводять додаткові компоненти, які можуть поглинути випромінювання збудження й передати енергію до люмінесцентного йона. Це можуть бути йони домішки або ж йони, що становлять основу самого люмінофора. Якщо є перекриття між енергетичними рівнями йонів, які поглинають випромінювання, і рівнями люмінесцентних йонів, то виникає можливість для передачі енергії від перших до других. Такий процес, що дає змогу значно підвищити світловіддачу люмінофора, називається сенсibilізацією. Загальновідомими прикладами сенсibilізації є передача енергії від Ce<sup>3+</sup> до Tb<sup>3+</sup> і від Gd<sup>3+</sup> до Eu<sup>3+</sup> [1]. Йони сенсibilізаторів (Ce<sup>3+</sup> чи Gd<sup>3+</sup>) поглинають енергію ультрафіолетового випромінювання ртутного розряду та передають її до йонів активаторів (Tb<sup>3+</sup> чи Eu<sup>3+</sup>), а ті вже випромінюють люмінесценцію.

Вивчення особливостей процесу сенсibilізації дало змогу створити високоефективні люмінофори, що застосовуються в сучасних люмінесцентних лампах [1].

Завдяки цьому ефективність використання ультрафіолетового випромінювання в сучасних люмінофорах досягає теоретичної межі, тоді як при збудженні вакуумним ультрафіолетом (ВУФ) цей параметр потребує суттєвого поліпшення. У зв'язку з практичною потребою — розширити використання розряду інертних газів для збудження люмінесценції - ця проблема потрапила в центр уваги науковців. Зокрема значні зусилля та фінанси були спрямовані на вивчення багатофотонного випромінювання (інший термін “квантова різка”), яке тривалий час вважалось досить перспективним [2, 3]. Це явище було докладно досліджене в багатьох системах [4–9], але досі так і не запропоновано жодного люмінофора, який мав би практичну цінність. Тому мою увагу привернула концепція сенсibilізації й можливість її застосувати, щоб підвищити ефективність перетворення ВУФ-випромінювання у видиме світло.

Хоч ідея доволі проста, досі не було відомостей про успішне використання сенсibilізаторів для підвищення ефективності люмінесценції при збудженні ВУФ-області спектра. Однією з причин є те, що здебільшого основа (матриця) люмінофора поглинає в цій області, а отже класична сенсibilізація, що є процесом передачі енергії від спеціально доданих йонів сенсibilізатора до активатора, неможлива<sup>1</sup>. Завдяки широким дослідженням матеріалів у ВУФ-області спектра, що були проведені на межі цього століття, вдалося виявити значну кількість широкозонних сполук, що можуть бути використані як люмінофор, придатний для сенсibilізації в цій області. Крім цього, нещодавні дослідження спектральних властивостей рідкісноземельних йонів у високоенергетичній області спектра [10, 11] надають відомості, необхідні для

<sup>1</sup>Натомість енергія збудження може передаватися від матриці люмінофора до люмінесцентної домішки, що, по ідеї, є дуже схожим і часто називається відповідним терміном — “матрична сенсibilізація”.

використання згаданих йонів для сенсibilізації ВУФ-люмінофорів. З урахуванням цієї інформації, висунуто припущення, що йони  $Tb^{3+}$ , які характеризуються сильними  $4f^75d$  смугами поглинання у ВУФ-області, можуть підсилити люмінесценцію домішки активатора при збудженні в цій області спектра.

Однією з вимог успішної сенсibilізації є ефективна передача енергії збудження між йонами сенсibilізатора та активатора. Щоб вивчити можливості ВУФ-сенсibilізації тербієм як активатором, були вибрані йони  $Eu^{3+}$  та  $Mn^{2+}$ . Явище передачі енергії від  $^5D_3$  і  $^5D_4$  рівнів  $Tb^{3+}$  до  $^5D_1$  рівнів  $Eu^{3+}$  є добре встановленим [12, 13]. Відомо, що цей процес особливо ефективний у фосфатах [13, 14]. Передача енергії від  $Tb^{3+}$  до  $Mn^{2+}$  була також продемонстрована в алюмінатах [15]. Для того, щоб забезпечити успішну передачу енергії до йонів активатора при ВУФ-збудженні, потрібно, щоб сполука була прозорою в області  $4f^75d$  смуг  $Tb^{3+}$ . Бажане також сильне поглинання при більших енергіях, що є сприятливим фактором під час збудження високоенергетичними фотонами. Крім того, оскільки передача енергії між ізольованими рівнями чистих йонів відбувається з участю фононів, то перевагу матимуть сполуки з великою частотою внутрішніх коливань кристалічної ґратки. Аналіз літературних даних показує, що фосфати рідкісноземельних елементів із характерною  $PO_4$  групою, що поглинає фотони з енергією  $>7$  еВ [16] і має високу частоту внутрішніх коливань [13], задовольняють ці умови. Це зумовило вибір  $K_3Ln(PO_4)_2$  та  $Ba_3Ln(PO_4)_3$  (тут і далі Ln відповідає за рідкісноземельний йон) як матриць для дослідження явища сенсibilізації люмінесценції йонів  $Eu^{3+}$ .

Для вивчення сенсibilізації люмінесценції  $Mn^{2+}$  йонами тербію в ролі матриці був вибраний алюмінат стронцію ( $SrAl_{12}O_{19}$ ), який є відомим широкозонним люмінофором [1, 17]. Структура цієї сполуки дає змогу розмістити великий рідкісноземельний йон  $Tb^{3+}$  на місці  $Sr^{2+}$ , що має 12-кратне координаційне оточення, тоді як йон перехідного металу  $Mn^{2+}$  може заміщувати  $Al^{3+}$  у тетраедричному координаційному оточенні [17]. Важливою властивістю алюмінату стронцію як матриці є порівняно слабовиражений ефект концентраційного гасіння свічення, що дає змогу експериментувати з відносно високими концентраціями домішкових йонів.

## II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Досліджувані в цій роботі зразки були синтезовані з суміші оксидів високої чистоти (99.99%) за допомогою методу твердофазного синтезу. Оскільки гадоліній є ефективним сенсibilізатором люмінесценції  $Eu^{3+}$  при ультрафіолетовому збудженні [1], то зразки на основі Gd були використані для порівняння під час вивчення впливу  $Tb^{3+}$  на люмінесценцію  $Eu^{3+}$ . Для дослідження впливу  $Tb^{3+}$  на свічення  $Mn^{2+}$  використовували зразки  $SrAl_{12}O_{19}$ , активовані окремо  $Mn^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$ , а також співативовані цими йонами.

Відповідність кристалічної структури зразків хімічній формулі сполуки перевіряли за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Люмінесцентні вимірювання проводили на станції SUPERLUMI (HASYLAB), яка дає змогу всесторонньо досліджувати люмінесцентні матеріали при збудженні в області ВУФ [18]. Зразки люмінофорів, запресовані в стандартні кювети, приклеювали до мідного штока гелієвого криостата. Спектри збудження реєструвались за допомогою фотопомножувача (Hamamatsu, R6358P) через монохроматор Spectra Pro308 (Action Research), тоді як спектри люмінесценції вимірювали за допомогою CCD (Princeton Instruments), змонтованої на другій вихідній щілині цього ж монохроматора. Під час вимірювань зміну зразків забезпечували вертикальним зміщенням штока в напрямку, перпендикулярному до випромінювання збудження. Це забезпечує незмінність геометрії експерименту й дає змогу порівнювати інтенсивність люмінесценції різних зразків.

## III. РЕЗУЛЬТАТИ

### A. Спектри люмінесценції

Спектри люмінесценції  $K_3Tb(PO_4)_2$  та  $K_3Gd(PO_4)_2$ , активованих Eu, виміряні за кімнатною температурою при збудженні 150 нм, зображено на рис. 1,а.

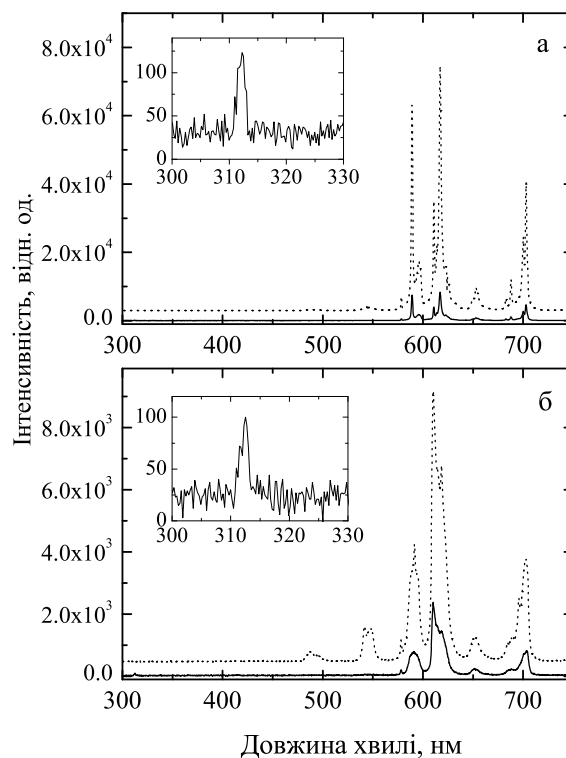


Рис. 1. (а) Спектри люмінесценції  $K_3Tb_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_2$  (пунктир) і  $K_3Gd_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_2$  (лінія). (б) Спектри люмінесценції  $Ba_3Tb_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_3$  (пунктир) і  $Ba_3Gd_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_3$  (лінія). На вставках показана область спектра люмінесценції з випромінюванням  $Gd^{3+}$ .

У спектрі люмінесценції  $\text{K}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  домінує червоне випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$ , зумовлене переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ , тоді як характерні  $4f^n - 4f^n$  лінії випромінювання  $\text{Tb}^{3+}$  в околі 490 та 540 нм дуже слабкі. Так само спектр свічення  $\text{K}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  складається майже виключно з ліній випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$ ; лише дуже слабка лінія  $\text{Gd}^{3+}$ , пов'язана з переходом  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ , спостерігається при 312 нм. Це свідчить про ефективну передачу енергії від  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Gd}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$  у цих люмінофорах. Варто зауважити, що інтегральна інтенсивність свічення  $\text{K}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  при збудженні 150 нм є у 8 разів більшою, ніж свічення  $\text{K}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ . Інтенсивність свічення  $\text{K}_3\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$  монотонно спадає зі збільшенням концентрації Європію; найвища інтенсивність при кімнатній температурі спостерігається для зразків з  $x = 0.05$ . Спектри виміряні при збудженні фотонами 150 нм за температури  $T = 295$  К. Вставки показують область спектрів  $\text{K}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ , де спостерігається лінія випромінювання  $\text{Gd}^{3+}$ .

На рис. 1,б показано спектри люмінесценції  $\text{Ba}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  і  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ , виміряні за кімнатної температури при збудженні фотонами 150 нм. Основні особливості спектрів випромінювання дуже схожі на те, що спостерігається в рідкісноземельних фосфатах кальцію, активованих  $\text{Eu}^{3+}$ : у спектрах люмінесценції домінують лінії випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$ , тоді як інтенсивність ліній, зумовлених  $4f^n - 4f^n$  переходами в  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Gd}^{3+}$ , є набагато меншою. Як зазначалося вище, такі особливості спектрів люмінесценції вказують на передачу енергії збудження до йонів  $\text{Eu}^{3+}$ . Результати проведених вимірювань показують, що при збудженні фотонами 150 нм інтенсивність свічення  $\text{Ba}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  у п'ять разів перевищує інтенсивність  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ .

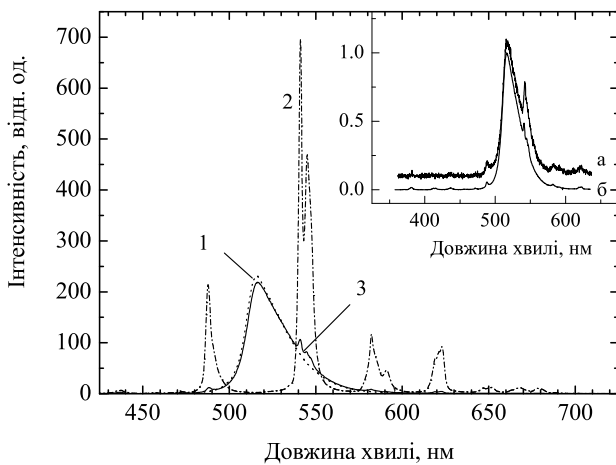


Рис. 2. Спектри люмінесценції 1 —  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  (20 ат. %), 2 —  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Tb}$  (20 ат. %) і 3 —  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  (10 ат. %), Tb (10 ат. %), виміряні при збудженні фотонами 150 нм,  $T=295$  К. На вставці наведені спектри люмінесценції  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  (10 ат. %), Tb (10 ат. %), виміряні при збудженні фотонами 215 (а) і 150 нм (б).

На рис. 2 зображено спектри випромінювання  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , активовані  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$ . Вимірювання проведені за кімнатної температури при збудженні фотонами 150 нм. Спектр люмінесценції  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  являє собою асиметричну смугу з максимумом 515 нм. Це випромінювання зумовлене  ${}^4\text{T}_{1g} - {}^6\text{A}_{1g}$  переходами йона  $\text{Mn}^{2+}$ , який перебуває в тетраедричному координаційному оточенні. Спектр люмінесценції  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Tb}$  складається з набору характерних ліній, які традиційно приписуються  $f - f$  переходам  $\text{Tb}^{3+}$ . Із рис. 2 також видно, що у спектрі люмінесценції зразка співактивованого  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Tb}^{3+}$  домінує випромінювання йонів марганцю, тоді як характерні лінії свічення  $\text{Tb}^{3+}$  дуже слабкі: на довгохвильовому боці смуги випромінювання  $\text{Mn}^{2+}$  спостерігається невеликий пік в околі 541 нм.

Важливим є те, що смуга випромінювання  $\text{Mn}^{2+}$  домінує у спектрі люмінесценції  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$ , Tb при збудженні люмінофора фотонами 200 нм (див. вставку до рис. 2). У цій області ймовірність збудження йонів  $\text{Mn}^{2+}$  мала, тоді як йони  $\text{Tb}^{3+}$  ефективно збуджуються завдяки інтенсивному поглинанню у  $4f^75d$  смугах. Цей факт однозначно свідчить про наявність передачі енергії від  $\text{Tb}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{2+}$ , що узгоджується також із результатами нещодавніх досліджень  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{-Tb}$ , Mn [15].

### В. Спектри збудження люмінесценції

Спектри збудження свічення  $\text{Eu}^{2+}$  у зразках фосфатів рідкісноземельних елементів наведені на рис. 3. В ультрафіолетовій області спектрів збудження  $\text{K}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  і  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3\text{-Eu}$ , які виміряні в максимумі випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$ , спостерігається ряд чітких піків, пов'язаних з  $4f^n - 4f^n$  переходами йонів  $\text{Eu}^{3+}$  і  $\text{Gd}^{3+}$ . Широка смуга з максимумом в околі 240 нм приписується переходам з переносом заряду між  $\text{Eu}^{3+}$  і йоном кисню з найближчого оточення. Смуги у високоенергетичній області, 155 нм у  $\text{K}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  і 170 нм у  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ , слід приписати збудженню матриці люмінофора, тому що саме в цій області розташовані смуги поглинання  $\text{PO}_4$  групи [16, 19].

Раніше було показано, що спектри збудження випромінювання  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Eu}^{3+}$  у  $\text{K}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  дуже подібні [20]. Це пряме свідчення того, що збудження йонів  $\text{Eu}^{3+}$  відбувається завдяки передачі енергії від тербію. Спектр збудження складається з короткохвильової смуги в околі 150 нм, що зумовлена поглинанням матриці люмінофора, і трьох інтенсивних смуг, які приписуються  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$  переходам йонів  $\text{Tb}^{3+}$ , дозволених за спіном [10, 11]. Крім цього у довгохвильовій області ( $\lambda > 240$  нм) спостерігаються слабкі смуги пов'язані з переходами, забороненими за спіном. Поява спіново-залежних переходів у спектрі збудження  $\text{Tb}^{3+}$  є наслідком зміни орієнтації спіну електрона й мультиплетності збуджених станів.

Спектр збудження люмінесценції у  $\text{Ba}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ , виміряний при 610 нм, складається з групи смуг, які сильно перекриваються в околі 180–240 нм і смуги 170 нм, зумовленої поглинанням матриці люмінофора. Структура спектра в області між 180 і 240 нм може бути віднесена до  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$  переходів дозволених за спіном в йоні  $\text{Tb}^{3+}$ . Згідно з теоретичними передбаченнями, в тербію повинно бути п'ять  $4f^75d$ -рівнів, енергетична відстань між якими визначається кристалічним полем. Ефект катіонної неупорядкованості, який виражений у  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  [21], зумовлює локальні зміни кристалічного поля в околі йонів  $\text{Tb}^{3+}$ , що своєю чергою спричиняє розширення  $4f^75d$ -смуг і їх перекривання. Внаслідок цього деякі зі смуг просто не можуть бути розділені. Це узгоджується з результатами досліджень спектрів збудження люмінесценції  $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ , де спостерігається лише чотири смуги, пов'язані з  $4f \rightarrow 5d$  переходами у  $\text{Ce}^{3+}$ , замість очікуваних п'яти [22].

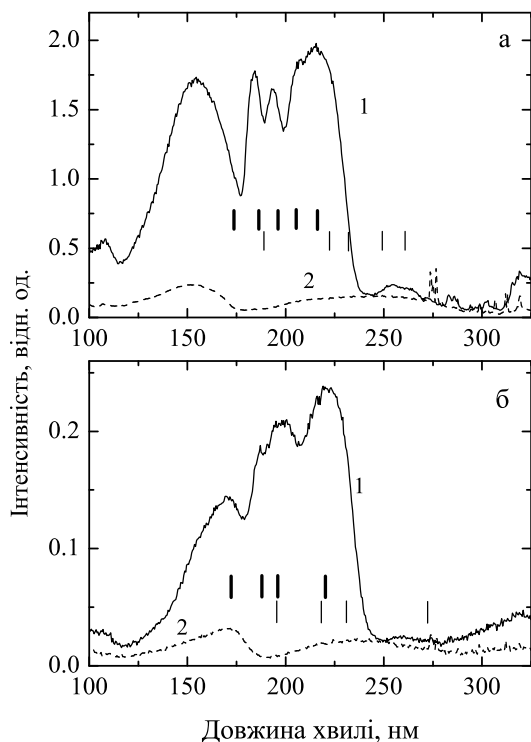


Рис. 3. (а) Спектри збудження люмінесценції: 1 —  $\text{K}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$  і 2 —  $\text{K}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ . (б) Спектри збудження люмінесценції  $\text{Ba}_3\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  (1) і  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  (2). Спектри виміряні для свічення 610 нм при  $T = 295$  К. Товсті та тонкі вертикальні лінії показують положення переходів у йоні  $\text{Tb}^{3+}$ , які відповідно дозволені та заборонені за спіном.

На рис. 4 показані спектри збудження люмінофорів на основі алюмінату стронцію. У  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  інтенсивні смуги збудження розміщені в області довжин хвиль менше 200 нм (максимуми в околі 155 і 180 нм). З урахуванням значення ширини забороненої зони (7.5 еВ) короткохвильова смуга повинна бути віднесена до переходів між валентною зоною та зоною провідності у  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Смугу з максимумом 180 нм

відносять до переходів із переносом заряду між  $\text{Mn}^{2+}$  і киснем [17]. Поглинання в області довжин хвиль понад 200 нм пов'язане з  $3d^5 \rightarrow 3d^44s$  переходами йона  $\text{Mn}^{2+}$ .

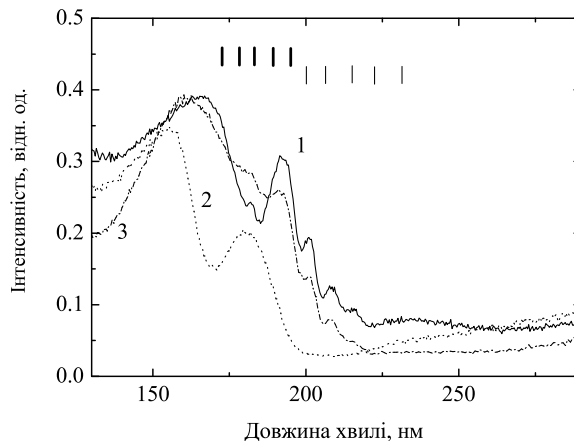


Рис. 4. Спектри збудження люмінесценції 1 —  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Tb}$  (20 ат. %) .  $\lambda = 541$  нм, 2 —  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  (20 ат. %),  $\lambda = 515$  нм, 3 —  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$  (10 ат. %)  $\text{Tb}$  (10 ат. %)  $\lambda = 515$  нм.  $T=295$  К. Товсті та тонкі вертикальні лінії показують положення переходів у йоні  $\text{Tb}^{3+}$ , які відповідно дозволені та заборонені за спіном.

У спектрі збудження люмінесценції  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , активованого  $\text{Tb}^{3+}$ , спостерігаються дві широкі й інтенсивні смуги з максимумами 165 і 190 нм, а також піки 182, 202, 208 і 216 нм. Короткохвильова смуга швидше всього є результатом перекриття двох смуг: поглинання матриці та переходів із переносом заряду  $\text{Tb}^{3+}\text{-O}^{2-}$ . Інші піки зумовлені міжконфігураційними  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$  переходами в йоні  $\text{Tb}^{3+}$  [23]. Інтенсивні смуги відповідають переходам, дозволеним за спіном, тоді як слабкі смуги в області довгих довжин хвиль пов'язані з переходами, забороненими за спіном.

Як впливає з рис. 4, у спектрі збудження люмінесценції  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$ ,  $\text{Tb}$ , зареєстрованому при 515 нм, можна виділити широкую смугу з максимумом 160 нм, а також ряд піків біля 182, 191, 202, 208 і 216 нм, які відсутні у спектрі збудження люмінесценції зразка активованого Mn. Крім того, встановлено, що в  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}$ ,  $\text{Tb}$  спектр збудження свічення  $\text{Tb}^{3+}$  виміряний при 541 нм, дуже подібний до спектра збудження  $\text{Mn}^{2+}$  у цьому ж зразку. Цей факт доводить, що  $\text{Mn}^{2+}$  збуджується як безпосередньо, так і передачею енергії збудження від  $\text{Tb}^{3+}$ . Спектри збудження люмінесценції в області 160–180 нм зумовлені суперпозицією смуг  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$ , тоді як структура в короткохвильовій області ( $< 150$  нм), пов'язана зі збудженням основи люмінофора.

#### IV. ОБГОВОРЕННЯ

Основні особливості спектрів збудження люмінесценції сполук, активованих  $\text{Tb}^{3+}$ , можна пояснити, використавши напівемпіричний метод, який запропонував Доренбос [11]. Цей метод дозволяє передбачити

положення  $4f^{n-1}5d$  енергетичних рівнів рідкісноземельних іонів у сполуці, виходячи з даних про положення енергетичних рівнів Ce<sup>3+</sup> у цій сполуці. У межах такої моделі енергію дозволених за спіном переходів у йоні Tb<sup>3+</sup> отримуємо простим додаванням сталої величини  $\Delta E = 1.66 \pm 0.12$  еВ до значення енергії  $4f5d$  переходів Ce<sup>3+</sup>, що спостерігається в цій сполуці. Відповідно енергію заборонених за спіном переходів можна одержати, якщо від енергії дозволених за спіном переходів Tb<sup>3+</sup> відняти 1 еВ. Такий метод був використаний для того, щоб одержати положення смуг Tb<sup>3+</sup> у K<sub>3</sub>Tb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, використовуючи опубліковані дані зі спектроскопії Ce<sup>3+</sup> в K<sub>3</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [24]. Як видно з рис. 3,а, перші дві “недозволені” смуги Tb<sup>3+</sup> (253 і 261 нм) передбачені доволі добре. Сильна смуга між 200 і 240 нм включає дозволених й недозволених за спіном переходи, що може бути причиною відсутності структури. Відомо, що заборонені за спіном переходи можуть стати досить інтенсивними в низькосиметричному кристалічному полі. У випадку K<sub>3</sub>Tb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> йони Tb<sup>3+</sup>, оточені сімома атомами кисню, займають саме таку низькосиметричну позицію [25]. Положення короткохвильових смуг 182 і 191 нм досить добре узгоджується з розрахованими значеннями.

Метод був застосований для розрахунку положення  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$  смуг Tb<sup>3+</sup> у Ва<sub>3</sub>Tb<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Використовуючи положення піків основних смуг спектра збудження Ce<sup>3+</sup> у Ва<sub>3</sub>Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (320, 270, 250 і 220 нм [22]), можна знайти, що  $4f^75d$  смуги Tb<sup>3+</sup> у Ва<sub>3</sub>Tb<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> повинні розміщуватись в околі 224, 198, 187 і 170 нм. Це добре узгоджується з експериментальними результатами; всі смуги розміщені там, де передбачено (див. рис. 3а).

Слід зауважити, що, згідно з моделлю Доренбоса, короткохвильова  $4f^75d$  смуга Tb<sup>3+</sup> потрапляє в область енергій, що перекривається з переходами у PO<sub>4</sub>-комплексі між валентною зоною та зоною провідності. Очевидно, це створює сприятливі умови для передачі енергії збудження від PO<sub>4</sub>-групи до йонів Tb<sup>3+</sup>, що й пояснює підвищення ефективності свічення люмінофорів при збудженні в цій області спектра.

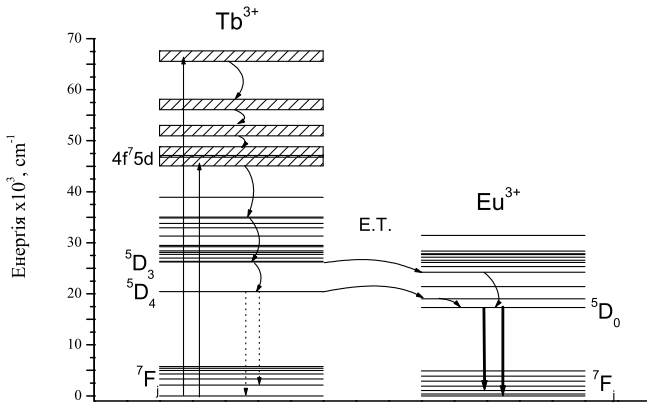


Рис. 5. Діаграма енергетичних рівнів люмінофору з Tb<sup>3+</sup> і Eu<sup>3+</sup>, що показує переходи, задіяні в процесі люмінесценції.

На основі одержаних результатів була побудована енергетична діаграма зі схемою переходів у люмінофорах на основі Tb<sup>3+</sup> і Eu<sup>3+</sup> (рис. 5). Відповідно до цієї схеми ВУФ-випромінювання поглинається йонами тербію внаслідок  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$  переходів. Електрони швидко релаксують до <sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> рівнів Tb<sup>3+</sup>, звідки відбувається передача енергії до йонів Eu<sup>3+</sup>. Процес завершується внутрішньоконфігураційними  $f - f$  переходами в йоні Eu<sup>3+</sup>, внаслідок яких випромінюється червоне світло. Невелика частина енергії, яка не встигає перейти до Eu<sup>3+</sup> випромінюється через  $f - f$  переходи в йоні Tb<sup>3+</sup>.

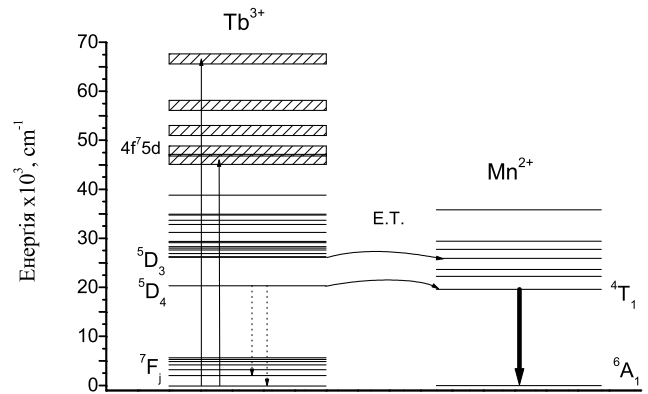


Рис. 6. Діаграма енергетичних рівнів люмінофору з Tb<sup>3+</sup> і Mn<sup>2+</sup>, що показує переходи, задіяні в процесі люмінесценції.

Згадана модель була також використана для того, щоб визначити положення  $4f^75d$  смуг йона Tb<sup>3+</sup> у SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, і було показано, що знайдені значення енергій переходів добре корелюють із позицією смуг у спектрі збудження люмінесценції. Завдяки цьому вдалося ідентифікувати смуги, що пов'язані з переходами, забороненими за спіном (див. рис. 4). Інтенсивна смуга в околі 190 нм формується в результаті перекриття двох дозволених за спіном переходів при 193 і 188 нм. Положення інтенсивної третьої смуги з максимумом 183 нм також добре узгоджується з позицією дозволеного за спіном переходу. Більш високоенергетичні переходи не вдається ідентифікувати, тому що вони перекриваються дуже інтенсивною смугою поглинання, пов'язаною з переносом заряду між йонами тербію й кисню.

На рис. 1 зображена схема енергетичних рівнів у люмінофорі, активованому Tb<sup>3+</sup> і Mn<sup>2+</sup>. Загалом послідовність процесів, задіяних у люмінесценції, дуже подібна до тієї, що спостерігається в люмінофорі на основі Tb<sup>3+</sup> і Eu<sup>3+</sup>. Енергія збудження поглинається йонами Tb<sup>3+</sup>, релаксує й передається до йонів Mn<sup>2+</sup>. Кінцевим етапом цього процесу є випромінювання йонів Mn<sup>2+</sup>, яке дає зелене свічення. Оскільки йони тербію також випромінюють у тій самій області спектра, то колір люмінесценції практично не змінюється.

## V. ВИСНОВКИ

У цій роботі вивчено можливість застосовувати тербій, щоб підвищити ефективність перетворення випромінювання у ВУФ-області спектра у видиме світіння. Результати дослідження показали ефективність використання  $Tb^{3+}$  для сенсibilізації випромінювання  $Eu^{3+}$  у фосфатах. Інтенсивність світіння  $K_3Tb(PO_4)_2-Eu$  і  $Ba_3Tb_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_3$  зростає в кілька разів порівняно з інтенсивністю аналогічних люмінофорів, які використовують  $Gd^{3+}$  в ролі сенсibilізатора. Також показано, що сенсibilізація світіння наявна у  $SrAl_{12}O_{19}$ , активованих  $Tb^{3+}$

і  $Mn^{2+}$ . Застосування йонів тербію як сенсibilізатора ВУФ-випромінювання відкриває нові перспективи для створення ефективніших люмінофорів, що збуджуються розрядом інертних газів.

## ПОДЯКА

Дослідження на станції SUPERLUMI (HASYLAB), результатом яких є ця робота, завдячують фінансовій підтримці програми Європейського Співтовариства (FP7/2007–2013), грант номер 226716.

- 
- [1] *Phosphor Handbook*, edited by S. Shionoya, W. M. Yen (CRC Press, Boca Raton, 1999).
- [2] R. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki, J. Holsa, *Phys. Rev. B* **56**, 13841 (1997).
- [3] *Luminescence: From theory to applications*, edited C. Ronda (Wiley-VCH, 2007).
- [4] A. M. Srivastava, W. W. Beers, *J. Lumin.* **71**, 285 (1990).
- [5] E. van der Kolk, P. Dorenbos, A. P. Vink, R. C. Perego, C. W. E. van Eijk, A. R. Lakshmanan, *Phys. Rev. B* **64**, 195129 (2001).
- [6] N. Kodama, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4141 (2004).
- [7] B. Moine, L. Beauzamy, P. Gredin, G. Wallez, J. Labeguerie, *Opt. Mater.* **3**, 1083 (2008).
- [8] Y. Zhou, S. P. Feofilov, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D. A. Kesler, R. S. Meltzer, *Phys. Rev. B* **77**, 075129 (2008).
- [9] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Opt. Mater.* **31**, 678 (2009).
- [10] L. van Pieterse, M. F. Reid, G. W. Burdick, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **65**, 045114 (2002).
- [11] P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, 6249 (2003).
- [12] W. W. Holloway, J. W. Kestigian, R. Newman, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 458 (1963).
- [13] I. Laulicht, S. J. Meirman, *J. Lumin.* **34**, 287 (1986).
- [14] G. Schierning, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, *Radiat. Meas.* **38**, 529 (2004).
- [15] H. You, Y. Song, G. Jia, G. Hong, *Opt. Mater.* **31**, 342 (2008).
- [16] K. C. Mishra, I. Osterloh, H. Anton, B. Hannebauer, P. C. Schmidt, K. H. Johnson, *J. Lumin.* **72–74**, 144 (1997).
- [17] J. M. P. J. Verstegen, A. L. N. Stevels, *J. Lumin.* **9**, 406 (1974).
- [18] G. Zimmerer, *Radiat. Meas.* **42**, 859 (2007).
- [19] E. Nakazawa, F. Shiga, *J. Lumin.* **15**, 255 (1977).
- [20] V. B. Mikhailik, H. Kraus, P. Dorenbos, *Phys. Status Solidi RRL* **1**, 13 (2009).
- [21] J. J. Barbier, *Solid Stat. Chem.* **101**, 249 (1992).
- [22] H. B. Liang, Y. Tao, Q. Su, *Mater. Sci. Eng. B* **119**, 152 (2005).
- [23] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **99**, 283 (2002).
- [24] B. Finke, L. Shwartz, P. Gürtler, M. Krass, *Phys. Status Solidi A* **130**, K125 (1992).
- [25] L. A. Boatner, L. A. Keefer, J. M. Farmer, D. Wisniewski, A. J. Wojtowicz, *Proc. SPIE* **5540**, 73 (2004).

**APPLICATION OF  $Tb^{3+}$  FOR THE ENHANCEMENT OF LUMINESCENCE INTENSITY (SENSITISATION) OF PHOSPHORS AT EXCITATION IN THE VACUUM ULTRAVIOLET REGION**

V. Mikhailik

*Physics Department, University of Oxford, Oxford, OX1 3RH, UK  
Diamond Light Source, Harwell Science Campus, Didcot, OX11 0DE, UK*

The feasibilities of terbium as a luminescence sensitizer for the enhancement of the conversion efficiency of vacuum-ultraviolet (VUV) radiation into visible light was investigated. The luminescence properties of  $K_3Tb(PO_4)_2$  and  $Ba_3Tb(PO_4)_3$  activated by  $Eu^{3+}$  and  $SrAl_{12}O_{19}$  co-doped with  $Mn^{2+}$  and  $Tb^{3+}$  where measured at the excitation of over 120–300 nm wavelength range. It is shown that the  $Tb^{3+}$  ions exhibiting a strong absorption band in the VUV can provide an efficient sensitisation of  $Eu^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  emission at the excitation in this spectral range giving rise to intense red and green luminescence, respectively.