

На правах рукописи  
УДК 535.37

СЕМЕНДЯЕВ СЕРГЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ  
СТРОНЦИЕВЫХ АЛЮМИНАТОВ И ИТТРИЕВЫХ ОКСИСУЛЬФИДОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в Физическом институте им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор,  
Георгобиани Анатолий Неофитович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор,  
Горелик Владимир Семенович

доктор физико-математических наук,  
профессор,  
Воронько Юрий Козьмич

Ведущая организация: Московский институт инженеров транспорта  
(МИИТ)

Защита диссертации состоится «30» марта 2009 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д002.023.03 Физического института им. П.Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан «25» февраля 2009 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

А.С. Шиканов

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

В настоящее время кристаллофосфоры играют большую роль в науке и технике. Среди люминесцирующих веществ кристаллофосфоры выделяются обычно своим длительным послесвечением.

По постановлению мэра Москвы Ю.М. Лужкова, планируется широкое применение люминофоров с длительным послесвечением для обеспечения безопасности ночного движения транспорта, аварийного освещения станций и тоннелей метро, учебных и дошкольных учреждений, культурных, спортивных и других учреждений. Это постановление с указанием конкретных значений яркости послесвечения ( $\geq 180$  мКд/м<sup>2</sup> и  $\geq 20$  мКд/м<sup>2</sup>, соответственно, через 10 мин и 60 мин после прекращения возбуждения) начинает выполняться. Очевидно, что исследование свойств таких люминофоров – актуальная научно-техническая проблема, соответствующая требованиям ВАК о существенном значении для экономики и обеспечения обороноспособности страны.

### **Основная цель диссертационной работы**

Всестороннее экспериментальное исследование люминесцентных свойств кристаллофосфоров, создаваемых на основе алюминатов стронция и оксисульфидов иттрия.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

- методами фото- и термостимулированной люминесценции определяются спектральные, энергетические и кинетические характеристики в образцах различного химического состава;
- сравнением экспериментальных фото- и термоактивационных спектров с предлагаемыми моделями генерационно-рекомбинационных процессов с участием глубоких центров для длительного послесвечения и процессов суммирования возбуждений для антистокс-люминесценции доказывається справедливость предлагаемых моделей.

### **Экспериментальные исследования**

Исследования проводились с применением комплекса методов, основанных на изучении спектральных, энергетических и кинетических характеристик фото- и термолюминесценции. При реализации данных методов исследуемые образцы подвергались предварительной технологической обработке, что позволило раскрыть влияние концентрации активаторов на процессы передачи энергии в исследуемых люминофорах.

### **Научная новизна работы**

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в диссертационной работе, позволили:

- оценить величину максимальной светосуммы, запасаемой на единице поверхности люминофора  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ,
- рассчитать величины решеточных фононов и факторов Хуанга-Риса при комнатной температуре для  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ,
- обнаружить высокую чувствительность  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  к широкому диапазону возбуждения от ультрафиолетового до видимого света при комнатной и азотной температурах,
- получить спектры возбуждения и спектры фото- и термолюминесценции  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$ ,
- обнаружить способность  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$  за счет наличия в их составе ионов титана и магния запасать энергию ультрафиолетового возбуждения и высвечивать ее в течение длительного времени,
- обнаружить, что яркость стационарной люминесценции и послесвечения люминофоров  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$  могут направленно регулироваться за счет изменения соотношения концентраций активаторов.

### **Научно-практическая значимость работы**

- Определены спектрально-энергетические и кинетические параметры  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , превосходящие аналогичные параметры у ранее широко используемых  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Co}$ .
- Предложена модель оптической памяти на основе эффекта сохранения при низкой температуре светосуммы в алюминатах стронция и современных технологий CMOS.
- Разработан новый люминофор  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$ , в котором объединены свойства длительного послесвечения и антистокс-люминесценции.
- Найдена возможность контролируемого управления спектрами излучения оксисульфидов иттрия  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$ .

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы обсуждались на: VII Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск: УлГУ, 2005); VIII Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск: УлГУ, 2006); XII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар,

2006); III Международной научно-практической конференции «Технические средства противодействия террористическим и криминальным взрывам» (Санкт-Петербург, 2007); Международной конференции «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований» (Москва: ФИАН, 2008); 51 научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва: МФТИ, 2008); Семинарах Научного центра волоконной оптики РАН (Москва); Семинарах Отдела люминесценции ФИАН (Москва).

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов обеспечивается стандартными методами экспериментальных исследований, а также апробацией полученных результатов путем соотнесения последних как с имеющимися эмпирическими данными, так и с теоретическими исследованиями разных авторов.

### **Личный вклад автора**

В диссертационной работе изложены результаты, полученные как лично автором, так и в соавторстве. Личный вклад диссертанта в науку – в обширных экспериментальных и теоретических исследованиях новых кристаллофосфоров на основе стронциевых алюминатов и иттриевых оксисульфидов и полученных научных результатах, к числу которых относятся следующие: спектры фотолюминесценции, спектры возбуждения, спектры термостимулированной люминесценции, энергетические глубины ловушек, факторы Хуанга-Риса, энергии решеточных фононов, величина запасенной светосуммы, кривые затухания и спектры послесвечения. Также диссертант лично разработал модель оптической памяти, на основе эффекта сохранения светосуммы и современных технологий.

Большинство опубликованных работ автора выполнено в соавторстве с докторами физико-математических наук, профессорами А.Н. Георгобиани, О.Я. Манашировым, Ю.П. Тимофеевым, М.А. Казаряном, Б.Н. Левоничем, а также с В.И. Деминим, В.Б. Гутаном. Автор выражает им благодарность за плодотворное научное сотрудничество.

Автор выражает особую признательность научному руководителю, главному научному сотруднику ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, доктору физ.-мат. наук, профессору, академику РАЕН, А.Н. Георгобиани и научным сотрудникам В.И. Демину и В.Б. Гутану за внимание и содействие выполнению данной работы.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 118 страницах, имеет 4 таблицы и 27 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 118 наименований.

Диссертация состоит из пяти глав, из которых три являются оригинальными.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Обоснована актуальность, сформулирована основная цель и направление исследований, представлены данные о новизне, практической ценности диссертационной работы и выносимые на защиту научные положения.

### **Глава 1**

Является обзорной. В ней приведены литературные данные о люминесценции кристаллофосфоров и исследованиях физических свойств стронциевых алюминатов и иттриевых оксисульфидов, активированных различными примесями, в том числе редкими землями и металлами.

### **Глава 2**

Приведены данные о технологии изготовления исследованных образцов, дано описание экспериментальной установки. Изложены методы обработки экспериментальных данных, методики измерений фото- и термостимулированной люминесценции, фотовозбуждения люминесценции, а также приводятся результаты измерений спектральных характеристик возбуждающей и регистрирующей частей экспериментальной установки.

### **Глава 3**

С применением полупроводниковых светодиодов и других источников оптического излучения в синей и ближней ультрафиолетовой области спектра исследованы спектрально-энергетические и инерционные свойства люминофора  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  с очень длительным послесвечением. Проведена оценка светосуммы, запасаемой в этом люминофоре (до  $\sim 1 \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>), обсуждается кинетика его свечения и перспективы его применений, в том числе при введении зерен люминофоров в пленки. Такие пленки, защищающие люминофоры от внешних химических воздействий, весьма перспективны для практического применения, в частности для аварийного освещения помещений, шахт, светящейся разметки дорог, дорожных знаков, лестниц и т.п.

В спектре излучения  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  при возбуждении полупроводниковым светодиодом ( $\lambda=381.2$  нм,  $W=30$  мВт) наблюдается лишь один максимум в области 510-520 нм, который очень хорошо согласуется со спектральной чувствительностью человеческого глаза при сумеречном зрении (т.е. при чувствительности «палочек»).

Применение современных полупроводниковых светодиодов, излучающих в синей и ближней ультрафиолетовой областях спектра (от 360 до 410 нм), весьма перспективно для исследования и развития практического применения кристаллофосфоров с аномально длительным послесвечением. Действительно, при напряжении 4–4,5 В и изменении тока от 1 мА до 300 мА (т.е. электрической мощности от 4 мВт до 1,2 Вт) и среднем КПД  $\approx 10\%$  (типичном для современных рыночных светодиодов) они излучают энергию с выходной мощностью от 0,3 мВт до 100 мВт в спектральном диапазоне наиболее подходящем для возбуждения этих люминофоров. При этом плотность возбуждения, используемая ранее при возбуждении люминесцентными лампами и естественным освещением (изменяющаяся от 25 до 1000 люкс), соответствует плотности мощности в полосах возбуждения таких люминофоров  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Таким образом, при применении современных полупроводниковых светодиодов можно существенно сократить время, необходимое для запасания максимальной светосуммы, от 10–30 мин до 1–2 мин при плотности мощности возбуждения не более  $1 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> и засвечивать поверхности люминесцентных экранов с площадью более 0,1 м<sup>2</sup>.

Результаты измерений начальных (в диапазоне от 5 до 90 с) и дальних (от 1 до  $2 \cdot 10^3$  мин) стадий послесвечения позволяют сделать следующие наблюдения. Начальные стадии затухания имеют сложную форму и сильно зависят от плотности возбуждения (от  $1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> до  $1 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>). На более поздних стадиях затухания кривые послесвечения при различных плотностях возбуждения асимптотически приближаются друг к другу и далее хорошо аппроксимируются гиперболой  $1/\tau^\alpha$  с показателем степени  $\alpha=1,07$ .

Яркость стационарного свечения достигает 500 Кд/м<sup>2</sup> (при плотности возбуждения  $W_B \approx 1 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>), т.е. даже превышает яркость современных телевизионных экранов (до 400 Кд/м<sup>2</sup>).

Полученные данные удовлетворительно согласуются с опубликованными ранее результатами. Определение светосуммы  $S_1$ , расходуемой в диапазоне 1 –  $2 \cdot 10^3$  мин, производилось интегрированием асимптотической кривой, а для светосуммы  $S_2$ , для более ранних стадий (5–60 сек) – графическим методом.

В результате были получены максимальные значения светосумм  $S_1 \approx 0,85 \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup> и  $S_2 \approx 0,25 \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>, т.е.  $S_1 + S_2 \approx 1,1 \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>. Эти значения существенно превышают светосуммы,  $S \leq 1 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>, запасенные в ZnS:Cu,Co люминофорах [1]. Однако они несоизмеримо меньше полного количества центров свечения и захвата для оптимальных толщин слоев люминофоров (0,2–0,4 мм). Действительно, при типичных концентрациях этих центров ( $\approx 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) их количество в слоях люминофоров  $(2-4) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, т.е. превышают запасенную светосумму более чем на 2 порядка. Однако для приповерхностных слоев ( $\approx 1$  мкм) зерен люминофора со средними размерами 20 мкм полное число ионизованных центров свечения и дырок, локализованных на центрах захвата, соизмеримо с вышеуказанными значениями светосуммы.

Величина светосуммы приближенно оценивалась и другим методом: по разгоранию свечения люминофоров при различных интенсивностях возбуждения. Такое разгорание происходит в течение 5–10 мин при плотности возбуждения  $\leq 1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> и в течение 20–30 с при плотности возбуждения  $\approx 1 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>. При этом полное количество квантов возбуждающего излучения, поглощенных в люминофоре, составляло  $(5-8) \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>с. Однако величина светосуммы, определяемая по формуле:

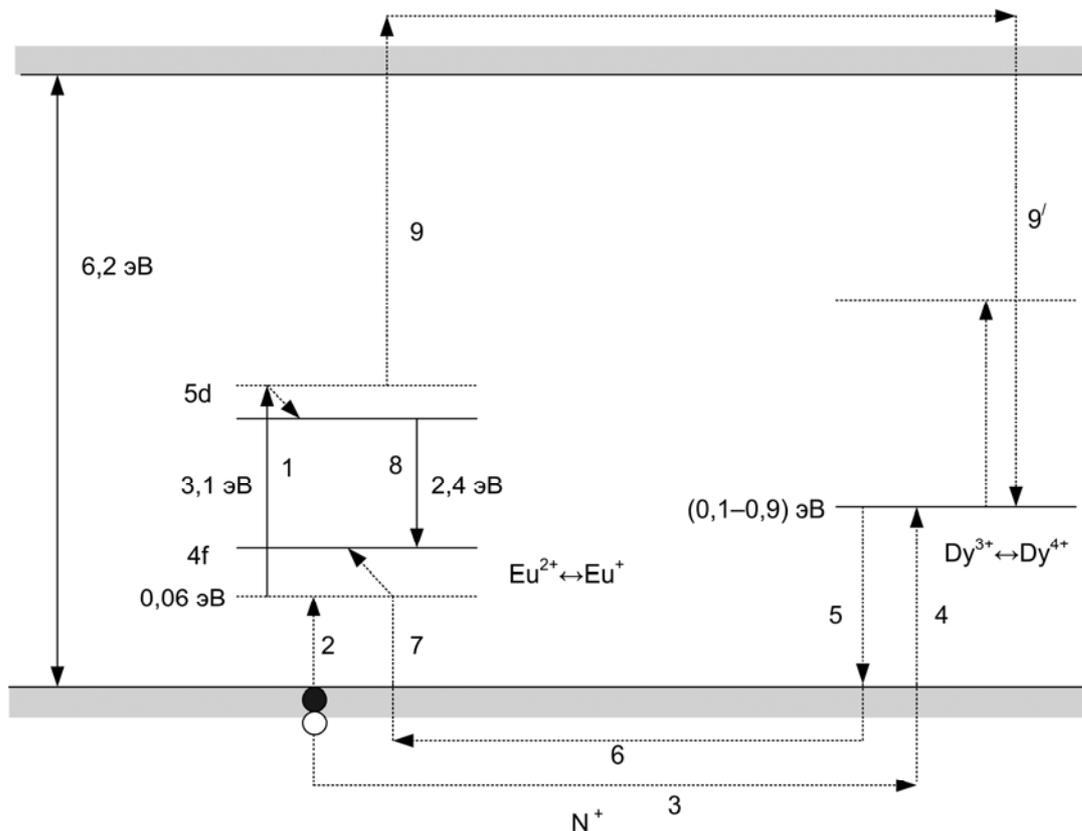
$S = I_{\max} \int_0^{\infty} (1 - f(t)) dt$ , где  $0 < f(t) < 1$ , относительное увеличение яркости свечения, дает существенно меньшие значения  $S \approx 5 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>. Данная оценка, конечно, более грубая, чем по кривым послесвечения, но в пределах порядка величины согласуется с прежней, что подтверждает их справедливость. Кроме того, она позволяет предварительно оценить и аккумуляционную эффективность запасаения энергии, составляющую по вышеприведенным данным приблизительно 10%.

Выход свечения исследуемого люминофора при стационарном возбуждении существенно выше и составляет 80–90% при интенсивности возбуждения  $W_B = 1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>, но уменьшается приблизительно до 60% при  $W_B = 1 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>, т.е. яркость свечения сублинейно зависит от плотности возбуждения. В принципе такую зависимость можно объяснить [2] неактивным поглощением света на ионизованных центрах свечения (тушащее действие возбуждающего света - ТДВС). Возбуждающий свет может оказывать и высвечивающее действие (ВДВС), т.е. высвобождать дырки, локализованные на глубоких ловушках, образованных ионами Dy<sup>3+</sup> и дефектами кристаллической решетки.

Наличие дырочных ловушек сильно различной глубины (по некоторым данным от 0,05 эВ до 0,9 эВ [3]), причем с почти непрерывным распределением

от 0,6 до 0,9 эВ [4] и, соответственно, термовысвечиванием в области от 100К до 500К (при скорости нагрева 2 К/с) очень важно для понимания кинетики свечения исследуемых люминофоров. Действительно, исходная зонная модель, предложенная в работе [3] и уточненная возможностью ТДВС и ВДВС (рисунок) не способна объяснить причину отличия закона затухания от гиперболы второго порядка, т.е. убывания интенсивности свечения со временем  $t$  по закону:

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^2}, \text{ где } a \text{ – постоянная, не зависящая от времени.}$$



Зонная модель и схема рекомбинационных процессов в SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>.

1. Возбуждение ионов Eu<sup>2+</sup> (переход 4f→5d).
2. Захват электрона из валентной зоны на 4f оболочку Eu<sup>2+</sup> (Eu<sup>2+</sup>→Eu<sup>+</sup>).
3. Диффузия дырок в валентной зоне к ионам Dy<sup>3+</sup> и другим ловушкам.
4. Захват дырок на ловушках (Dy<sup>3+</sup>→Dy<sup>4+</sup>).
5. Тепловое высвобождение дырок (Dy<sup>4+</sup>→Dy<sup>3+</sup>).
6. Диффузия дырок к центрам свечения.
7. Рекомбинация дырок на Eu<sup>+</sup>.
8. Образование возбужденных состояний Eu<sup>2+</sup> и испускание квантов света.
- 9 и 9'. Тушащее действие возбуждающего света

Такая зависимость может быть получена при ряде упрощающих предположений из уравнений детального баланса неравновесных носителей заряда: ио-

низованных центров свечения ( $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^+$ ), дырок, локализованных на центрах захвата ( $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}$ ), свободных дырок, мигрирующих в валентной зоне, а в общем случае и электронов в зоне проводимости (при межзонном возбуждении, а так же при наличии ТДВС и ВДВС). Однако данная схема не позволяет объяснить, почему показатель степени гиперболы в широком диапазоне изменения времени и интенсивности лишь немного превышает единицу и существенно отличается от 2. Качественно такую закономерность можно объяснить на основе формулы:  $I(t) = \sigma_p v_T N^+ n$ , где  $\sigma_p$  – эффективное сечение рекомбинации дырок на ионах  $\text{Eu}^+$ ,  $v_T$  – тепловая скорость этих дырок,  $N^+$  – их концентрация в валентной зоне, а  $n$  – ионизованных центров  $\text{Eu}^+$ .

В случае если  $N^+ \ll n$ , из условий электронейтральности следует, что  $n = \sum n_i$ , где  $n_i$  – концентрация дырок, локализованных на центрах захвата, образованных ионами диспрозия и другими дефектами решетки. В квазиравновесном режиме, когда вероятность повторного захвата дырок значительно пре-

вышает вероятность их рекомбинации,  $N^+(t) = \frac{\sum W_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}} n_i(t)}{\sum \sigma_i (c_i - n_i) v_T}$ , где  $W_i$  – частот-

ный фактор,  $\Delta E_i$  – глубина ловушек,  $c_i$  – их концентрация,  $\sigma_i$  – эффективное сечение захвата. При этом уменьшение концентрации дырок в валентной зоне при сохранении или слабом изменении полной концентрации локализованных носителей естественно объяснить их перераспределением на более глубокие уровни с существенно меньшей вероятностью термического высвобождения. Действительно, при комнатной температуре  $kT \approx 0,025$  эВ изменение глубины уровня на 0,2 эВ приводит к изменению этой вероятности более чем на 3 порядка, которые и прослеживаются в послесвечении.

Для более детального рассмотрения этого вопроса весьма желательно измерение кривых термовысвечивания через определённые промежутки времени после прекращения возбуждения. Другое важное обстоятельство, которое нужно учитывать при исследовании этих люминофоров, – нелинейность поглощения в материале, т.е. очень сильная первоначальная неоднородность по накапливаемой светосумме в слоях зёрен люминофора, которая может выравниваться в процессе их послесвечения, как из-за более быстрого затухания во внешних слоях с большой концентрацией неравновесных носителей заряда, так и в результате частичной реабсорбции люминесцентного излучения, приводящей к высвобождению и свечению более глубоких слоёв зёрен люминофора.

Для исследования потенциальных возможностей  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  можно использовать лазер на парах кальция  $\lambda_{\text{изл}}=0.37$  мкм с выходной мощностью 1 Вт. За счет его высокой мощности возбуждение алюминатов стронция будет на три порядка более интенсивным, чем полупроводниковыми диодами, но не столь экономичным. Однако большая мощность обеспечит интенсивное накопление светосуммы не только поверхностными, но и более глубокими слоями за счет той же частичной реабсорбции излучения. Возможно, в случае интенсивного возбуждения необходимо увеличить толщину слоя люминофора, чтобы накопление светосуммы происходило не только на поверхности, но и в глубине слоя. Кроме того, можно попробовать нестехиометрические составы, например, с избытком алюминия, поскольку именно в таких составах в  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  впервые обнаружено длительное послесвечение. Т.к. величина зерен порошкообразных люминофоров влияет на яркость их люминесценции, также стоит определить оптимальный размер зерен  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и производить отбор зерен по размеру. В итоге можно получить рекордный запас светосуммы до  $\sim 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup>. Таким образом можно улучшить спектрально-энергетические свойства алюминатов стронция.

#### Глава 4

Исследованы особенности спектров фотолюминесценции, спектров возбуждения и фосфоресценция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  при температурах 80К и 300К. С помощью исследований термостимулированной люминесценции получены энергетические глубины и сечения захвата дырочных ловушек  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ . Определены значения фактора Хуанга-Риса в данных материалах. Анализируется модель запасания и расходования светосуммы, объясняющая их длительную фосфоресценцию порядка суток. Изложены принципиальные идеи создания оптической памяти на основе алюминатов стронция и современных технологий.

При возбуждении светом с длиной волны 370 нм при комнатной температуре спектры фотолюминесценции (ФЛ)  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  представляют собой широкие полосы с максимумами в зеленой –  $\lambda_{\text{max}}=520$  нм и бирюзовой области –  $\lambda_{\text{max}}=490$  нм, соответственно. При комнатной температуре спектры фосфоресценции  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  аналогичны спектрам ФЛ, но смещены на  $\Delta\lambda\sim 3$  нм в длинноволновую область. При температуре жидкого азота после выключения возбуждения люминофоры не светят – фосфоресценция «заморожена».

Кривые затухания фосфоресценции люминофоров  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  при  $3 \leq t \leq 1000$  мин линейны в двойных логарифмических координатах интенсивности и времени. Затухание фосфоресценции  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  происходит по закону гиперболы  $I(t) \sim t^{-k}$ , где  $k=1.07$ . Затухание фосфоресценции  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  также происходит примерно по закону гиперболы с коэффициентом  $k=1.24$ .

Экстраполяция данных линий указывает на важные параметры послесвечения, которые приведены в таблице:

Формула	$t_{\text{чувс}}$ , ч.	$L_{10\text{мин}}$ , мКд/м <sup>2</sup>	$L_{1\text{час}}$ , мКд/м <sup>2</sup>
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	71.3	206	30
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	57.4	437	47
ZnS:Cu,Co [3]	0.5	30	÷
Требуется*	÷	180	20

\* - по постановлению мэра Москвы Ю.М. Лужкова

где  $t_{\text{чувс}}$  – длительность послесвечения до порога чувствительности человеческого глаза в сумеречном зрении;  $L_{10\text{мин}}$ ,  $L_{1\text{час}}$  – соответственно, яркости послесвечения через 10 и 60 минут после прекращения возбуждения.

Фосфоресценция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  соответствует «нормальному» широкополосному df-излучению  $\text{Eu}^{2+}$  с разрешенными дипольными и спиновыми переходами с релаксированного уровня  $4f^6[{}^7F_0]5d_1$  в основное состояние  $4f^7[{}^8S_{7/2}]$  [5].

Спектры ФЛ и возбуждения люминесценции (ВЛ)  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , измеренные при комнатной и азотной температурах, имеют повторяющиеся особенности. Максимумы ВЛ около 190 нм соответствуют поглощению кристаллической основой, широкие полосы от 250 до 470 нм соответствуют поглощению активаторами  $\text{Eu}^{2+}$ . Появление второго максимума ФЛ объясняется двумя различными положениями  $\text{Sr}^{2+}$ , которые может занять ион европия  $\text{Eu}^{2+}$ , что приводит к формированию двух максимумов излучения [6].

На люминесцентные процессы влияют электрон-фононные взаимодействия. Колебания кристаллической решетки приводят к уширению спектральных уровней и уменьшаются при понижении температуры. При этом длина волны максимума спектра ФЛ не изменяется. В первом приближении стоксов сдвиг  $\Delta$  и полуширина полосы спектра ФЛ  $\Gamma(T)$  могут интерпретироваться с использованием фактора Хуанга-Риса  $\Phi$  и энергии решеточных фононов  $\hbar\omega$  [5]. Фор-

мально, соотношения  $\Delta = (2\Phi - 1)\hbar\omega$ ,  $\Gamma(T) = 2.36\hbar\omega\sqrt{\Phi} \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$ , имеют место для случая, когда  $\hbar\omega$  одинакова для основного состояния  $4f^7$  и возбужденного состояния  $4f^65d$  (т.е. тип фононных колебаний не меняется).

При  $T=300\text{K}$  для  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$   $\Delta_1 = 0.62$  эВ,  $\Gamma_1(300\text{K}) = 0.36$  эВ, получим  $\hbar\omega_1 = 0.056$  эВ,  $\Phi_1 = 6.053$ . Для  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$   $\Delta_2 = 0.53$  эВ,  $\Gamma_2(300\text{K}) = 0.30$  эВ, следовательно,  $\hbar\omega_2 = 0.034$  эВ,  $\Phi_2 = 8.338$ . Значения фактора Хуанга-Риса более единицы указывают на сильную электрон-фононную связь.

Исследованные особенности спектров ФЛ и ВЛ, а также фосфоресценция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  согласуются с моделью, предполагающей существование дырочных ловушек и проводимости дырок в валентной зоне [3,7,8]. Наши исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ)  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  методами начального наклона и термоочистки дали ряд ловушек с энергетическими глубинами 0.24-0.42 эВ и сечениями захвата  $3 \cdot 10^{-17} \sim 10^{-20} \text{ см}^2$ . Возможны и более глубокие ловушки, но уже эти данные указывают на тот факт, что в процессе послесвечения участвует множество ловушек с разными параметрами.

Фотовозбуждение  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  при температуре жидкого азота приводит к запасанию их светосуммы, которая сохраняется до тех пор, пока данная температура поддерживается. Затем эту светосумму можно высветить посредством нагревания люминофора.

На эффекте «заморозки» светосуммы, в принципе, можно сконструировать визуализатор слабых ( $<10^{-2} \text{ Вт/см}^2$ ) полей УФ излучения, который «запоминает» световой сигнал в виде накопленной и «замороженной» светосуммы.

Можно создать ячеистую матрицу, заполненную зернами  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  (в равной степени дальнейшие рассуждения по аналогии распространяются на  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ), с непрозрачными вдоль оптической оси перегородками с оптимальным для накопления светосуммы размером ячейки  $\delta=0.2$  мм (данный размер рассматривается общим для кристаллофосфоров и в каждом конкретном случае требует уточнения). Непрозрачность перегородок нужна, чтобы кристаллофосфоры в ячейках не реабсорбировали излучение соседних ячеек и верно хранили память об УФ излучении именно в своей ячейке. Перегородки можно сделать из материала с высокой теплопроводностью (медь, железо и др.), чтобы охлаждать и нагревать содержащийся в ячейках материал  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ .

Каждая ячейка матрицы-преобразователя обеспечивает хранение пространственной информации об УФ сигнале (при азотной температуре), которую затем можно извлечь (нагреванием до комнатной температуры) и через CMOS (complementary metal-oxide semiconductor) сенсор цифрового фотоаппарата сохранить в виде фотографии. Чем больше УФ квантов попадет на ячейку, тем ярче будет ее термовысвечивание.

Отличительной особенностью данной системы визуализации и запоминания слабых УФ полей является накопительный режим сбора сигнала при низкой температуре.

Почему нельзя непосредственно регистрировать УФ сигнал через CMOS сенсор цифрового фотоаппарата? Во-первых, потому что УФ свет «не видим» для CMOS. Во-вторых, потому что УФ свет «вреден» для CMOS.

Чем хороша матрица-преобразователь на основе  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ? Во-первых, высокой чувствительностью к УФ излучению. Во-вторых, возможностью накопления последовательности слабых УФ сигналов. В-третьих, термовысвечиванием в «видимом» для CMOS спектральном диапазоне.

При достаточно больших размерах CMOS сенсора, соответствующих полному кадру 35 мм пленки  $\alpha \times \beta = 36\text{мм} \times 24\text{мм}$ , разрешение таких же размеров матрицы-преобразователя с размером ячейки  $\delta = 0.2\text{мм}$  будет составлять  $\alpha/\delta \times \beta/\delta = 720 \times 480$ . Если увеличить размеры матрицы-преобразователя в 10 раз, что вполне допустимо, разрешение будет составлять  $7200 \times 4800$ . В первом случае можно склеить матрицу-преобразователь с CMOS сенсором, однако при этом возникает трудность с поддержанием низкой температуры. Во втором случае большую матрицу-преобразователь можно поместить на удалении от CMOS сенсора в криостат.

Итак, на данном, идейном, уровне, не вдаваясь в конструкторские особенности создания устройств подобного рода, такие, например, как криостат, светофильтры, расчет оптической схемы, подгонка перечисленных параметров под CMOS сенсор цифрового фотоаппарата, в целом можно констатировать факт принципиальной возможности создания оптической памяти слабых УФ полей на основе  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ .

## Глава 5

Исследованы новые многофункциональные люминофоры на основе оксисульфидов иттрия  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$ . Разработанные люминофоры обладают одновременно длительным послесвечением и антистоксовой люминесценцией с уникальным набором следующих спектральных свойств:

желтой люминесценции при стационарном УФ-возбуждении с широкополосным желтым послесвечением, преимущественно узкополосной зеленой антистоксовой люминесценции при ИК-возбуждении 0,96 мкм и красной антистоксовой люминесценции при ИК-возбуждении 1,55 мкм. Разработанный люминофор внедрен в производство на ЗАО НПФ «Люминофор» и выпускается под маркой ФДА-626/546-1. Новое сочетание его люминесцентных свойств может найти широкое практическое применение.

В работе исследованы спектры возбуждения образцов люминофора состава  $Y_{1,975-x}O_2S:(Er_xYb_{0,025})(Ti_{0,12}Mg_{0,04})$  ( $0 \leq x \leq 1 \cdot 10^{-1}$ ) для титановой полосы люминесценции с  $\lambda_{max}=626$  нм. Для всех образцов этой серии в спектрах возбуждения кроме коротковолновой полосы, обусловленной фундаментальным поглощением основы, наблюдается связанная с ионами титана широкая полоса возбуждения с максимумом при 365 нм [9]. Интенсивность этой полосы зависит от концентрации ионов  $Er^{3+}$  и уменьшается с ее увеличением. Спектры возбуждения исследуемых образцов для эрбиевой полосы люминесценции с  $\lambda_{max}=546$  нм имеют в области длин волн 350-500 нм принципиально иной вид. Отличительной особенностью этих спектров является присутствие в них, кроме вышеуказанных полос возбуждения, нескольких групп узких полос в области 350-500 нм, соответствующих оптическим переходам в ионе  $Er^{3+}$ : 370 нм –  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$ ; 382 нм –  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ; 410 нм –  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ ; 457 нм –  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ ; 493 нм –  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  [10]. Увеличение концентрации ионов  $Er^{3+}$  в образцах приводит к повышению интенсивности узких эрбиевых полос и уменьшению интенсивности широкой титановой полосы возбуждения с  $\lambda_{max}=365$  нм, что свидетельствует о перераспределении энергии возбуждения в пользу эрбиевых центров свечения.

Анализ спектров стационарной люминесценции изучаемой серии образцов  $Y_{1,975-x}O_2S:(Er_xYb_{0,025})(Ti_{0,12}Mg_{0,04})$  при УФ-возбуждении позволил установить, что спектральный состав синтезированных образцов зависит от концентрации ионов  $Er^{3+}$  и длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении 254 нм спектральный состав излучения  $Y_{1,975}Yb_{0,025}O_2S:Ti,Mg$ , не содержащего ионы  $Er^{3+}$ , определяется полосой излучения ионов  $Yb^{3+}$  в области 380-480 нм, обусловленной переходом из состояния с переносом заряда на уровень  $^2F_{7/2}$  иона  $Yb^{3+}$  [11], и широкой титановой полосой излучения с  $\lambda_{max}=626$  нм.

Введение ионов  $Er^{3+}$  в состав этого люминофора приводит одновременно к подавлению широкополосной люминесценции ионов  $Yb^{3+}$ , уменьшению интенсивности титановой полосы излучения и к появлению нескольких групп узких полос излучения в области 408-425, 520-570 и 650-680 нм, обусловленных опти-

ческими переходами в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Наиболее простую и четко выраженную структуру имеет основная зеленая полоса излучения, расположенная в области 546-556 нм (переход  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). К числу наиболее интенсивных полос в спектрах стационарной люминесценции люминофоров  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$  при возбуждении 254 нм относится также красная полоса излучения, соответствующая переходу  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Спектр излучения этой полосы простирается от 650 до 680 нм и имеет более сложную структуру, обусловленную расщеплением возбужденного состояния  $^4\text{F}_{9/2}$  [10]. Кроме того, в видимой области наблюдаются и другие более слабые полосы излучения в области 408-425, 520-535 и 556-567 нм, которые соотносятся с переходами  $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  и  $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , соответственно [10].

При возбуждении 365 нм независимо от концентрации  $\text{Er}^{3+}$  в спектрах стационарной люминесценции  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$  присутствуют широкая титановая полоса излучения с  $\lambda_{\text{max}}=626$  нм и эрбиевые узкие полосы излучения. Как и при возбуждении 254 нм, увеличение содержания ионов  $\text{Er}^{3+}$  приводит к подавлению титановой полосы и увеличению интенсивности видимых эрбиевых полос излучения. Примерно такой же характер имеют зависимости интенсивностей титановой и эрбиевых полос излучения от концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  в спектрах послесвечения  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$ .

При небольших концентрациях  $\text{Er}^{3+}$  ( $x=1 \cdot 10^{-3}$ ) основная часть спектральной энергии излучения сосредоточена в широкой титановой полосе излучения, которая и определяет цвет послесвечения изучаемых люминофоров. При повышении концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  растет интенсивность зеленых и красных эрбиевых полос излучения, обусловленных переходами с возбужденных уровней  $^4\text{S}_{3/2}$  и  $^4\text{F}_{9/2}$  на штарковские компоненты основного состояния  $^4\text{I}_{15/2}$ , а интенсивность титановой полосы уменьшается, и как следствие, снижается яркость послесвечения.

Наблюдаемое падение яркости послесвечения при увеличении концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  может быть объяснено уменьшением запасаемой в образцах светосуммы, что было подтверждено экспериментально. Согласно спектрам ТСЛ, увеличение концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  в изучаемых образцах приводит к заметному уменьшению интенсивностей высокотемпературных пиков ТСЛ с максимумами при 348 и 443К, связанных с ионами титана [9]. Эти данные являются дополнительным свидетельством перераспределения энергии возбуждения при увеличении концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$  в пользу эрбиевых центров свечения. Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что люминофоры  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0,12}\text{Mg}_{0,04})$  за счет

наличия в их составе ионов титана и магния обладают способностью запасать энергию УФ-возбуждения и высвечивать ее в течение длительного времени.

Полученные данные также указывают, что яркость стационарной люминесценции и послесвечения этих люминофоров могут направленно регулироваться за счет изменения соотношения концентраций активирующих ионов. Кроме того, наличие в спектрах послесвечения узких эрбиевых полос является прямым доказательством наличия процесса передачи энергии от ионов титана к ионам  $\text{Er}^{3+}$ .

При возбуждении 0,96 мкм спектры излучения изучаемых образцов в видимой области состоят из трех групп полос антистоксовой люминесценции в областях 530, 550 и 660 нм, соответствующих переходам  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Заселение верхнего возбужденного уровня  ${}^4\text{F}_{7/2}$  в этом случае может происходить за счет процесса суммирования двух элементарных возбуждений иона  $\text{Yb}^{3+}$  [12]:  $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2})$  и  $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2})$ . В результате безызлучательных релаксаций с уровня  ${}^4\text{F}_{7/2}$  происходит заселение нижележащих возбужденных уровней  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , переходы с которых на основной уровень  ${}^4\text{I}_{15/2}$  приводят к появлению зеленой (520-570 нм) и красной (650-680 нм) полос антистоксовой люминесценции. Благодаря высокой вероятности релаксационного перехода  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ , зеленая полоса в области 546-556 нм отличается значительной интенсивностью, и поэтому при возбуждении люминофоров  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$  ИК-излучением 0,96 мкм визуально наблюдается яркая зеленая антистоксовая люминесценция. Яркость видимой антистоксовой люминесценции люминофоров  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$  при ИК-возбуждении 0,96 мкм может регулироваться концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Спектры видимой антистоксовой люминесценции образцов люминофоров  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$  при возбуждении 1,55 мкм также состоят из трех групп полос излучения, обусловленных оптическими переходами  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Однако в этом случае доминирующей в спектре видимой антистоксовой люминесценции является группа полос излучения в области 650-680 нм (переход  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), что связано с особенностями механизма антистоксова преобразования при возбуждении 1,55 мкм. Согласно [13,14] при возбуждении люминофоров на основе оксисульфида иттрия, активированного ионами  $\text{Er}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , излучением в области 1,55 мкм стимулирующие фотоны поглощаются непосредственно ионами  $\text{Er}^{3+}$ . При этом заселение уровня  ${}^4\text{I}_{9/2}$  происходит в два этапа: на первом этапе ионы

$\text{Er}^{3+}$  поглощают фотоны возбуждения и переходят на уровень  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ; на втором этапе основной вклад в заселение уровня  ${}^4\text{I}_{9/2}$  вносит процесс кросс-релаксации ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ). Уровень  ${}^4\text{I}_{11/2}$  заселяется за счет безызлучательной релаксации ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровня  ${}^4\text{I}_{9/2}$ . На третьем этапе происходит заселение уровней  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$ . Заселение уровня  ${}^2\text{H}_{11/2}$  может происходить за счет суммирования трех элементарных возбуждений, включающих следующие кросс-релаксационные процессы в ионах эрбия: ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) и ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ ). В результате безызлучательных релаксаций с уровня  ${}^2\text{H}_{11/2}$  происходит заселение нижележащих возбужденных уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$ . В заселенность уровня  ${}^4\text{F}_{9/2}$  большой вклад вносит также процесс кросс-релаксации ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ) [13,14], поэтому в спектрах антистоксовой люминесценции  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$  при возбуждении 1,55 мкм группа красных полос излучения в области 650-680 нм, соответствующих переходу  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , будет наиболее интенсивной.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

- Алюминаты стронция состава  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  способны накапливать большие светосуммы ( $\sim 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>), на порядок превосходя в этом отношении  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Co}$ . В принципе накапливаемую алюминатами стронция светосумму можно увеличить до  $\sim 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup> за счет использования особых источников возбуждения и за счет изменения технологии приготовления образцов.
- В алюминатах стронция состава  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  микроскопический механизм длительного послесвечения связан с дырочными ловушками и реабсорбцией излучения.
- На основе алюминатов стронция состава  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  и современных технологий, в принципе, можно сконструировать люминесцентный оптоэлектронный прибор – оптическую память.
- В оксисульфидах иттрия состава  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$  объединены свойства длительного послесвечения и антистокс-люминесценции.
- В оксисульфидах иттрия состава  $\text{Y}_{1.975-x}\text{O}_2\text{S}:(\text{Er}_x\text{Yb}_{0.025})(\text{Ti}_{0.12}\text{Mg}_{0.04})$  изменение длины волны возбуждения (УФ, 0,96 мкм, 1,55 мкм) и варьирование концентрации ионов эрбия ( $0 \leq x \leq 1 \cdot 10^{-1}$ ) позволяет управлять спектральным составом излучения (желтый, зеленый, красный).

### **Публикации автора по теме диссертации**

1. Люминесценция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ . А.Н. Георгобиани, В.Б. Гутан, В.И. Демин, Б.Н. Леонович, С.В. Семендяев. Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды VII международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2005. – с. 184.
2. Особенности люминесценции  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ . А.Н. Георгобиани, В.И. Демин, Б.Н. Леонович, С.В. Семендяев. Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды VIII международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2006. – с. 194.
3. Люминофоры с длительным послесвечением на основе оксосульфида иттрия. А.А. Богатырева, В.М. Ищенко, О.Я. Манаширов, В.Б. Гутан, Ю.П. Тимофеев, С.В. Семендяев. Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды VIII международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2006. – с. 199.
4. Синтез и исследование нового люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Er},\text{Ti},\text{Mg}$ . А.А. Богатырева, В.М. Ищенко, О.Я. Манаширов, В.Б. Гутан, Ю.П. Тимофеев, С.В. Семендяев. XII Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар: 2006. – с. 16.
5. Температурные и нелинейные свойства антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  при возбуждении ИК лазерами. А.Н. Георгобиани, В.Б. Гутан, Б.В. Зубов, О.Я. Манаширов, В.П. Минаев, Ю.В. Строганов, А.В. Кротов, Ю.П. Тимофеев, С.В. Семендяев. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 8, 9 (2006) с. 9-22.
6. Новый многофункциональный люминофор на основе оксосульфида иттрия. А.Н. Георгобиани, А.А. Богатырева, В.М. Ищенко, О.Я. Манаширов, В.Б. Гутан, С.В. Семендяев. Неорганические материалы, том 43, № 10 (2007) с. 1198-1205.
7. Новый композиционный материал на основе поликарбоната и люминофора с длительным послесвечением. О.С. Андриенко, В.А. Большухин, А.Н. Георгобиани, Н.П. Дацкевич, В.И. Демин, М.А. Казарян, А.В. Кротов, А.М. Леонтович, Т.Ф. Лимонова, Н.Н. Мельник, В.И. Сачков, С.В. Семендяев, Н.П. Социн, Ю.П. Тимофеев. Краткие сообщения по физике ФИАН, №12 (2007) с. 33-42.
8. Люминесцирующие пленки с длительным послесвечением для аварийного освещения. В.А. Большухин, В.И. Демин, М.А. Казарян, Т.Ф. Лимонова, В.И. Сачков, С.В. Семендяев, Ю.П. Тимофеев. Труды третьей Международной на-

учно-практической конференции «Технические средства противодействия террористическим и криминальным взрывам». Санкт-Петербург 29-31 октября, 2007, с. 120-127

9. Люминесцирующие пленки для аварийного освещения. В.А. Большухин, В.И. Демин, М.А. Казарян, Т.Ф. Лимонова, В.И. Сачков, С.В. Семендяев, Ю.П. Тимофеев. Вопросы оборонной техники. Серия 16. Технические средства противодействия терроризму. – М.: НТЦ «Информтехника». – вып. 1-2. с. 52- 55 (2008).

10. Нелинейные процессы при спектральном преобразовании света в люминофорах с длительным послесвечением. В.А. Большухин, В.А. Геворкян, А.Н. Георгобиани, Н.П. Дацкевич, В.И. Демин, М.А. Казарян, Т.Ф. Лимонова, Е.А. Морозова, М.А. Погосян, В.И. Сачков, С.В. Семендяев, Ю.П. Тимофеев. Тезисы докладов Международной конференции «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований». М.: ФИАН, с. 42-43 (2008).

11. О возможности создания оптической памяти на основе алюминатов стронция. С.В. Семендяев. Труды 51-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук»: Часть II. Общая и прикладная физика. – М.: МФТИ, с. 38-41 (2008)

### **Цитируемая литература**

1. Левшин В.Л., Митрофанова Н.В., Тимофеев Ю.П. Труды ФИАН. 59 (1972) 64.
2. Антонов-Романовский В.В. – Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., Наука (1966).
3. Matsuzawa T., Aoki Y., Takeuchi N., Muragawa Y. J. Electrochem Soc. 143, 8 (1996) 2670.
4. Азаров А.Д., Большухин В.А., Евдокимова Т.В., Социн Н.П. Электронная промышленность. 1 (2006) 24.
5. P. Dorenbos. J. of Luminescence, 104 (2003) 239-260.
6. Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang. Materials Letters 51 (2001) 14-18.
7. V. Abbruscato. J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 930.
8. W. Jia, H. Yuan, L. Lu et al. J. of Luminescence, 76-77 (1998) 424-428.
9. А.А. Богатырева, В.М. Ищенко, О.Я. Манаширов. Синтез и исследование  $Y_2O_2S:Ti$ ,  $Y_2O_2S:Mg$  и  $Y_2O_2S:Ti,Mg$ . Вестник Южного научного центра РАН. 2, 1 (2006) 37-43.

10. В.А. Антонов, П.А. Арсеньев, М.Н. Попова, Д.С. Холодный. Спектроскопия  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах оксисульфидов иттрия и лантана. ЖПС. 52, 3 (1990) 387-390.
11. E. Nakazawa. Charge transfer type luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{RPO}_4$  and  $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{R}=\text{Y}$ , La and Lu). J. of Luminescence. 18/19 (1979) 272-276.
12. А.В. Курочкин, Л.М. Майлибаева, О.Я. Манаширов, Д.К. Саттаров, В.Б. Смирнов. Антистоксова люминесценция  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в составе триплексов при возбуждении в областях 0.93, 1.06, 1.53 и 1.59 мкм. Оптика и спектроскопия. 73, 4 (1992) 741-748.
13. А.В. Курочкин, Л.М. Майлибаева, О.Я. Манаширов, Д.К. Саттаров, В.Б. Смирнов. Антистоксова люминесценция  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в составе триплексов при возбуждении в областях 0.93, 1.06, 1.53 и 1.59 мкм. Оптика и спектроскопия. 73, 4 (1992) 749-756.
14. А.В. Курочкин, Л.М. Майлибаева, О.Я. Манаширов, Д.К. Саттаров, В.Б. Смирнов. Соотношения интенсивностей полос спектра антистоксовой люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$  при малых мощностях возбуждения в области 1,55 мкм. ЖПС. 57, 1-2 (1992) 104-111.