

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 535.373.1

**ПОВЫШЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ**

В.А. ВОРОБЬЕВ, Б.М. СИНЕЛЬНИКОВ, А.В. ВОРОБЬЕВ

*Северо-Кавказский Государственный Технический Университет, проспект Кулакова, 2,  
Ставрополь, 355029, Россия**Поступила в редакцию 4 февраля 2008*

Рассматривается люминесценция субмикронных частиц алюмоиттриевого граната (ИАГ) с добавками празеодима, самария, диспрозия, тербия, активированного церием. Показано, что ионы тербия и диспрозия выступают для ионов церия в ИАГ как сенсбилизаторы, поэтому при синтезе ИАГ:Се для повышения интенсивности люминесценции в качестве сенсбилизаторов можно использовать диспрозий и тербий. Ионы самария и празеодима тушат люминесценцию церия, поэтому при синтезе люминофоров ИАГ:Се необходимо проверять сырье на отсутствие этих примесей.

*Ключевые слова:* люминесценция, алюмоиттриевый гранат, редкоземельные элементы, церий.

При исследовании люминесценции немаловажное значение имеет изучение влияния примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) на активатор. Примесь РЗЭ на люминесценцию активатора оказывает тушащее или сенсбилизующее действие. Процесс сенсбилизации заключается в том, что поглощение возбуждения происходит в ионе вещества, которое затем передаёт поглощённую энергию активатору. В литературе отсутствуют данные о сенсбилизующем действии ионов РЗЭ на ионы трёхвалентного церия. Схема энергетических уровней иона церия довольно проста. Сам церий обладает как тушащим, так и сенсбилизующим действием на ионы многих РЗЭ. В работе [1] показано, что ион церия может выступать в роли центра как в роли передающего энергию другим ионам, так и поглощающего в зависимости от основания люминофора. Как сенсбилизатор он выступает для ионов неодима, самария, европия, тербия и иттербия. Как ион-тушитель – для ионов европия, тербия. Для исследования влияния различных РЗЭ на люминесценцию церия в ИАГ мы выбирали такие РЗЭ, у которых полосы поглощения будут находиться в диапазоне длин волн, меньше 340 нм (первая полоса поглощения иона церия в ИАГ) или же в более длинноволновой области, предполагая, что те редкоземельные примеси, полосы поглощения которых в ИАГ находятся в области 230-350 нм, будут являться для церия сенсбилизаторами, остальные – тушителями. В нашей работе мы исследовали влияние таких РЗЭ как празеодим, самарий, диспрозий, тербий.

Образцы готовили методом горения, ионы РЗЭ вводили в количестве  $1 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}$  ат. %. В качестве горючего использовали смесь глицина и карбамида в соотношении 1:1. Максимальная температура прокаливания 1350 С. Данная технология обеспечивает получение частиц люминофора в диапазоне 100 – 400 нм.

Спектры возбуждения и излучения записывали на спектрофотометре Hitachi-850. Относительную интенсивность люминесценции, при возбуждении светом синего СИД на основе AlGaIn, измеряли фотометром ФЭС-10 со светофильтром ОС-14.

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности люминесценции алюмоиттриевого граната, активированного церием от концентрации введенных примесей.

Представленные результаты показывают, что самарий и празеодим оказывают тушащее влияние на люминесценцию церия в ИАГ. Начиная с минимальной концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$  ат. % празеодим уменьшает интенсивность люминесценции церия. Вид спектров излучения при этом почти не меняется

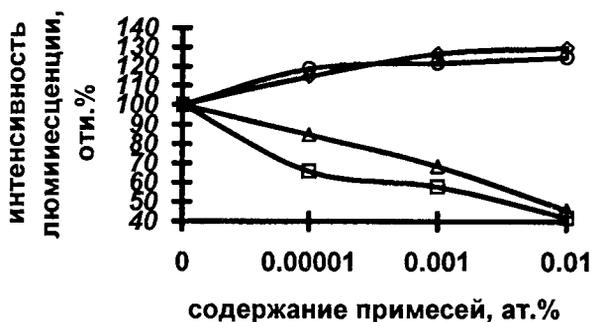


Рис. 1. Зависимость изменения интенсивности люминесценции церия от концентрации примесей в ИАГ: Δ- Sm+3 , □- Pr +3, ◊- Dy+3 , o- Tb+3

При содержании празеодима  $1 \cdot 10^{-3}$  ат. % в спектрах излучения появляется узкая полоса при 610 нм, связанная с переходом  $3H_4-1D_2$ . При содержании празеодима  $1 \cdot 10^{-2}$  ат. % появляется полоса при 635 нм (рис.2). Аналогичные изменения наблюдаются и при введении самария. Интенсивность люминесценции церия уменьшается при содержании самария  $1 \cdot 10^{-5}$  ат. %. При большем количестве  $1 \cdot 10^{-2}$  ат. % в спектрах излучения появляются узкие полосы, расположенные при 560, 600, 615, 650, 655 нм (рис. 3).

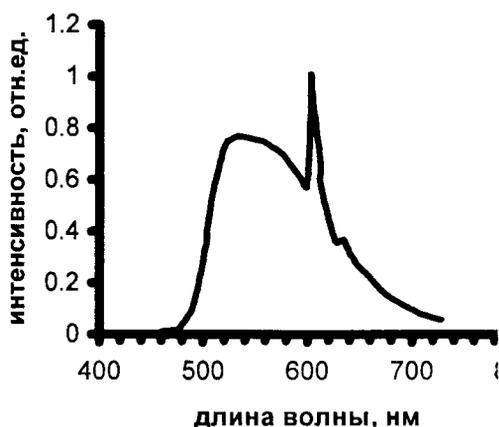


Рис. 2. Спектры излучения образцов  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Pr$ : 1) 0; 2)  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3)  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 4)  $1 \cdot 10^{-2}$  ат. %

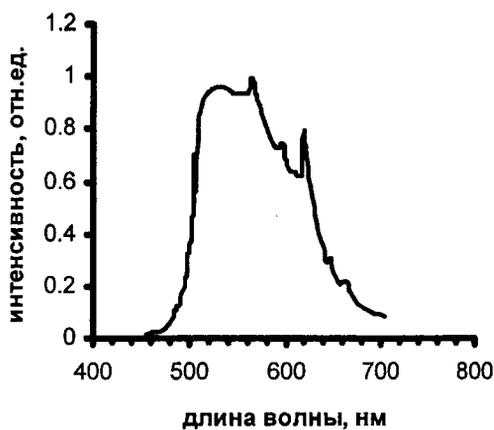
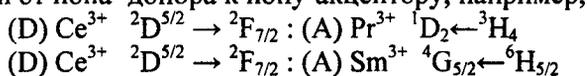


Рис. 3. Спектры излучения образцов  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Sm$ . концентрация Sm  $1 \cdot 10^{-2}$  ат. %.

В отличие от люминофоров, содержащих ионы самария и празеодима, в люминофорах с  $Dy^{+3}$  и  $Tb^{+3}$  наблюдается увеличение интенсивности люминесценции ионов  $Ce^{+3}$  при содержании данных ионов  $1 \cdot 10^{-5}$  ат. %. При дальнейшем увеличении содержания диспрозия и тербия интенсивность люминесценции продолжает увеличиваться, причем в большей степени для люминофоров, содержащих диспрозий, чем содержащих тербий. При этом спектры излучения и возбуждения имеют вид, характерный для активированного церием иттрий-алюминиевого граната.

Тушение люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  ионами  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  может быть объяснено передачей энергии от иона-донора к иону-акцептору, например,



Меньшую степень тушения люминесценции церия ионами самария можно объяснить меньшей возможностью резонансного обмена энергии между данными ионами.

Ионы  $\text{Dy}^{+3}$  и  $\text{Tb}^{+3}$  оказывают сенсibiliзирующее действие на ионы церия в ИАГ. Резонансный процесс передачи энергии от ионов  $\text{Dy}^{+3}$  и  $\text{Tb}^{+3}$  представлен на рис. 4. Как видно из рисунка, энергия с излучательных уровней  $\text{Dy}^{+3}$  и  $\text{Tb}^{+3}$  передаётся  $\ ^2\text{D}_{3/2}$  уровню иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

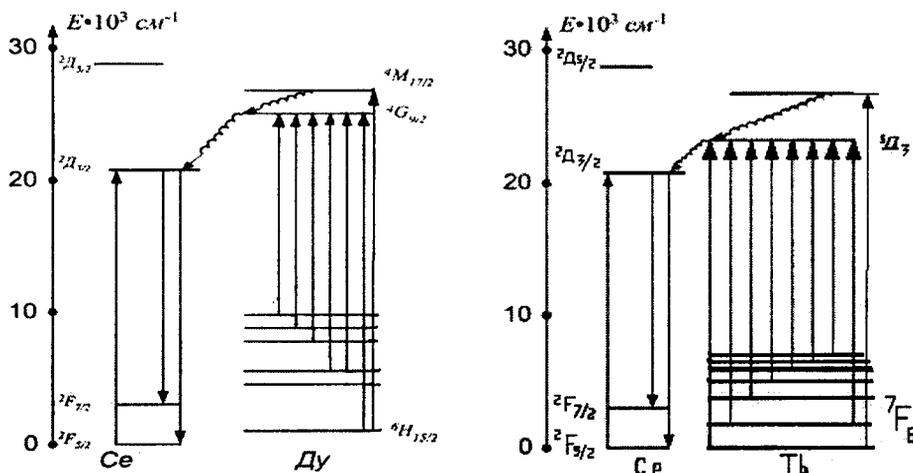


Рис. 4. Схема передачи энергии от ионов  $\text{Dy}^{+3}$  (а) и  $\text{Tb}^{+3}$  (б) к  $\text{Ce}^{3+}$ .

Полученные результаты показали, что ионы тербия и диспрозия выступают для ионов церия в ИАГ как сенсibiliзаторы, поэтому при синтезе ИАГ:Се для повышения интенсивности люминесценции в качестве сенсibiliзаторов можно использовать диспрозий и тербий. Ионы самария и празеодима тушат люминесценцию церия, поэтому при синтезе люминофоров ИАГ:Се необходимо проверять сырье на отсутствие этих примесей.

## IMPROVEMENT OF LUMINESCENCE INTENSITY IN ALUMO-ITTRIUM GARNET SUBMICRON PARTICLES ACTIVATED BY CERIUM

V.A. VOROB'EV, B.M. SINELNIKOV, A.V. VOROB'EV

### Abstract

Luminescence intensity improvement in alumo-itrrium garnet submicron particles with praeodmium, samarium, dysprosium, terbium activated by cerium is considered. It is shown that ions of terbium and dysprosium play the role of sensibilisators for ions of cerium in alumo-itrrium garnet and can be used for luminescence intensity improvement. In opposite, ions of samarium and praeodmium decrease the luminescent of cerium in alumo-itrrium garnet, so its presence must be as small as possible.

### Литература

1. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев, Наукова думка, 1976.