

A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Kudryavtseva, A. Maaros, F. Savikhin, E. Shablonin, E. Vasil'chenko, "Low-temperature investigation of electronic excitations in wide-gap materials doped with RE<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> impurity ions" **Optics and Spectroscopy**, 111 (3) pp. 434-440 2011.  
[А. Лущик, Ч. Лущик, И. Кудрявцева, А. Маарос, Ф. Савихин, Е. Шаблонин, Е. Васильченко, "Низкотемпературное исследование электронных возбуждений в широкощелевых материалах, легированных ионами RE<sup>3+</sup> или Cr<sup>3+</sup>," *Оптика и спектроскопия*, т. 111 (3), сс. 466-472, 2011]

УДК 535.37; 538.93

Низкотемпературное исследование электронных возбуждений в широкощелевых материалах, легированных RE<sup>3+</sup> или Cr<sup>3+</sup> ионами

А. Лущик, Ч. Лущик, И. Кудрявцева, А. Маарос, Ф. Савихин, Е. Шаблонин, Е. Васильченко

Институт физики Тартуского университета, 51014 Тарту, Эстония

E-mail: aleksandr.lushchik@ut.ee

#### АННОТАЦИЯ

Рассмотрены процессы фотонного умножения в диэлектриках. Для CaSO<sub>4</sub>, легированных ионами Tb<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, при 6-9 К изучена люминесценция ионов Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> и <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>) при внутрицентровом возбуждении, при оптическом возбуждении оксианионов или создании разделенных электронов и дырок. Рост концентрации Tb<sup>3+</sup> с 0.2 до 4 ат% и переход от одиночных Tb<sup>3+</sup>-Na<sup>+</sup> к двойным и тройным центрам приводит к перераспределению интенсивностей свечения в пользу переходов <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> и увеличению их эффективности, благодаря возможности кооперативных переходов <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub> и <sup>7</sup>F<sub>6</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>, а также 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> → <sup>5</sup>D<sub>3</sub> и <sup>7</sup>F<sub>6</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub> в центрах с двумя или тремя ионами тербия. На примере монокристаллов MgO с высоко подвижными экситонами, дырками и электронами при 9 К зарегистрирована миграция свободных экситонов и дырок к Cr<sup>3+</sup> ионам в объеме кристалла, а также их выход на поверхность. В MgO:Cr<sup>3+</sup>, CaSO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> и многих других материалах приповерхностные потери ограничивают величину квантового выхода люминесценции.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В середине шестидесятых годов прошлого века началось интенсивное экспериментальное исследование двух важных процессов в широкощелевых монокристаллах на основе галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Первый процесс связан с кооперативным возбуждением двух редкоземельных ионов ( $RE^{3+}$ ) и излучением фотона вдвое большей энергии, чем каждый из возбуждающих фотонов. В настоящее время процессы такого типа выделены в группу "upconversion". Второй процесс – когда поглощение одного фотона в кристалле приводит к излучению двух фотонов меньшей энергии. Это явление получило название фотонного умножения или дробления фотонов. Обе работы, впервые описавшие эти два процесса [1, 2], были отобраны в 1998 г. для переиздания в сборнике SPIE Milestone Series (V. MS 150), посвященном фотолюминесценции неорганических твердых тел. Лаборатория проф. П.П. Феофилова в Ленинграде стартовала с изучения линейчатой люминесценции ионов  $RE^{3+}$  [1, 3], лаборатория проф Ч.Б. Лушика в Тарту изучала  $s^2$ -ионы ( $Ga^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $In^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) с более простыми спектрами [2, 4, 5]. Однако, сильное электрон-фононное взаимодействие приводило к получению широких полос люминесценции с большими стоксовыми потерями. Используя  $s^2$ -центры, а затем и некоторые редкоземельные и переходные ионы (например,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), были изучены особенности собственных электронных возбуждений в широкощелевых галогенидах и оксидах металлов. Удалось также обнаружить и подробно исследовать основные механизмы размножения электронных возбуждений и фотонного умножения, когда поглощение одного фотона ведет к образованию двух электронно-дырочных ( $e-h$ ) пар [5, 6];  $e-h$  пары и экситона [6, 7]; прямому возбуждению горячим электроном проводимости центра люминесценции (аналог механизма Франка-Герца в газах) [8, 9]; а также получению трех  $e-h$  пар при ионизации фотоном электрона из более глубокой, чем валентная ( $np^6$ ), электронной оболочки  $ns^2$  [10].

В настоящей работе мы продолжили изучение новых возможных механизмов фотонного умножения, исследуя впервые предложенный Декстером процесс сенсibilизационной передачи энергии от одного иона-сенсibilизатора двум люминесцирующим ионам [11]. Неоднократные попытки экспериментального подтверждения механизма Декстера в течение длительного времени оставались безуспешными (см., например, [6]), и лишь в 2001 г. в легированных ионами  $Yb^{3+}$

сложных матрицах были найдены его экспериментальные подтверждения [12]. С другой стороны, уже давно обнаружено каскадное излучение фотонов различной энергии при возбуждении ( $\lambda = 185$  нм) иона  $\text{Pr}^{3+}$  в широкощелевых фосфорах  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  [13]. Возможность такого процесса была детально теоретически проанализирована для многих материалов и экспериментально подтверждена для  $\text{BaSO}_4:\text{Pr}^{3+}$  [14]. В  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  был зарегистрирован слегка превышающий единицу квантовый выход  $\eta$  тербиевого свечения при передаче энергии возбужденного фотоном 8.44 эВ оксианиона сразу двум ионам  $\text{Tb}^{3+}$  [15]. Однако, детальное исследование процессов передачи энергии центрам люминесценции при возбуждении фосфора фотонами с энергией 5-40 эВ или электронами 5-10 кэВ в области температур 6-420 К выявило наличие нескольких сложных механизмов возбуждения примесных ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Na}^+$  и необходимость дальнейшего изучения возможности получения  $\eta > 1$  [16]. Кроме того, для прикладных задач актуальным является и продолжение исследования радиационной стойкости монокристаллов, а также имеющих большую активную поверхность порошков и керамик [17, 18].

Целью настоящей работы является изучение возможности кооперативных переходов в  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Na}^+$  при прямом фотовозбуждении сложных примесных центров. Последние содержат по два или три иона тербия в почти идентичных конфигурациях, что облегчает возможность осуществления внутрицентровых резонансных переходов. Было продолжено также экспериментальное исследование "люминесцентной защиты" от радиационных повреждений при воздействии пучка электронов на фосфоры  $\text{CaSO}_4$  с автолокализуемыми дырками, а также на чистые и легированные монокристаллы  $\text{MgO}$ , в которых и электроны, и дырки, и экситоны обладают высокой подвижностью и не автолокализуются в объеме кристалла.

## 2. МЕТОДИКА

Фосфоры  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Na}^+$  были синтезированы на основе  $\text{CaSO}_4$  чистоты 99.993% по методике, предложенной в [15] и использованной затем в [16] для синтеза фосфоров, легированных также  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ . Избыточный заряд  $\text{RE}^{3+}$  компенсировали одновременным введением большего количества ионов  $\text{Na}^+$ . На заключительной стадии синтеза избыточные ионы  $\text{Na}^+$  удалялись. В настоящей работе использованы фосфоры с тремя концентрациями  $\text{Tb}^{3+}$  – 0.2, 1 и 4 ат% и несколько большим количеством  $\text{Na}^+$  (в

последующем тексте при написании химических формул фосфоров  $\text{Na}^+$  будет опущен). Прокалку порошковых образцов осуществляли при  $750^\circ\text{C}$  ( $0.6T_{\text{плав}}$  [K]). В исходных образцах  $\text{CaSO}_4$  свечения  $\text{Tb}^{3+}$ - или других  $\text{RE}^{3+}$ -ионов обнаружено не было даже высокочувствительным методом катодолюминесценции (КЛ). При 6 и 80 К в спектрах КЛ зарегистрировано слабое широкополосное свечение в области 3.5-4.5 эВ, предположительно приписываемое в [14] собственному свечению возбужденных оксианионов.

Спектры низкотемпературной (6-300 К) КЛ регистрировались при возбуждении  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  электронами с энергией 6 кэВ в вакууме  $10^{-7}$  торр через двойные монохроматоры в областях 1.6-6 эВ и 5-11 эВ. Спектры возбуждения различных свечений, выделяемых монохроматором, измерялись при 9-300 К в широкой спектральной области 4-35 эВ на канале синхротронной радиации SUPERLUMI station (HASYLAB at DESY, Гамбург) [19]. Спектры возбуждения поправлены по свечению салицилата натрия. Спектры излучения регистрировались с помощью охлаждаемого азотом CCD-детектора (использовалось разрешение 0.3-1 нм).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

На рис. 1 приведены спектры возбуждения синхротронной радиацией при 9 К порошковых люминофоров  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{CaSO}_4:\text{Gd}^{3+}$ . В спектрах, измеренных для самой интенсивной зеленой линии свечения  $\text{Tb}^{3+}$ -центров (излучательные переходы  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) и более слабой голубой линии ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ ), видны интенсивные полосы возбуждения при переходах из основного состояния  $4f^8$  на нижайшие уровни конфигурации  $4f^75d^1$  (5.7 и 5.9 эВ), а также другие состояния этой конфигурации (полосы при 6.7, 7.3 и 7.8 эВ). Далее следует широкая полоса возбуждения свечений в области 8-9 эВ, соответствующая возбуждению оксианионов, а при  $h\nu > E_g = 9.5$  эВ начинается область ионизации оксианионов. После прекращения возбуждения  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  при 9 К электронами 5-10 кэВ или фотонами из области межзонных переходов наблюдается длительная туннельная рекомбинационная фосфоресценция, а при нагреве облученного фосфора ( $\beta = 10$  К/мин) регистрируется и термостимулированная люминесценция (ТСЛ) с пиками при 55, 110, 180, 250 и 390 К. Пик ТСЛ при 55 К особенно интенсивен в чистом  $\text{CaSO}_4$ . Для  $\text{Gd}^{3+}$  центров интенсивные  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  переходы начинаются при  $\sim 10$  эВ [20], поэтому в спектре возбуждения свечения 3.97 эВ ( $^6P_1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ ) при  $f \rightarrow f$  переходах после слабой

полосы  $\sim 4.1$  эВ видны области возбуждения (8-9 эВ) и ионизации оксианионов ( $h\nu > E_g$ ). При облучении обоих фосфоров фотонами 25-28 эВ эффективность свечений удваивается.

На рис. 2 приведены измеренные при 9 К спектры излучения фосфора  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  (1 ат%) при возбуждении фотонами 16.7 эВ, создающими горячие (нерелаксированные) электроны проводимости и валентные дырки (кривая *a*); фотонами 8.44 эВ, возбуждающими оксианионы (кривая *b*); а также фотонами 5.9 эВ из области внутрицентровых переходов  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$  (кривая *c*). Для всех трех случаев возбуждения суммарная интенсивность излучательных переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  (их будем условно называть "зеленой" серией) выше, чем для "голубой" серии ( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ). Отношение интенсивностей двух серий излучательных переходов зависит от механизма передачи поглощенной при возбуждении энергии примесному центру люминесценции. При прямом возбуждении тербиевых центров ситуация наиболее благоприятна для переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , "зеленое" свечение преобладает над "голубым" и при фотовозбуждении оксианионов.

Для различных технических применений важно получить квантовый выход свечения  $\eta > 1$  при как можно более низких пороговых энергиях возбуждающих фотонов. Мы исследовали фото- и катодолюминесценцию  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  люминофоров с возрастающей концентрацией тербиевых центров. На рис. 2 приведены спектры излучения фосфоров с концентрациями тербия 0.2, 1 и 4 ат% (кривые *d*, *e* и *в*, соответственно) возбуждаемых фотонами 5.9 эВ при 9 К. Анализ кинетики свечений ионов  $\text{Tb}^{3+}$  показал, что в фосфоре с концентрацией 0.2 ат% имеются как одиночные, так и парные тербиевые центры, в фосфоре  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  (1 ат%) доминируют парные центры, а в фосфоре с 4 ат%  $\text{Tb}^{3+}$  кроме двойных центров имеются и центры, содержащие по три иона тербия. Из приведенных на рис. 2 спектров излучения, нормированных по наиболее интенсивной зеленой линии ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), следует, что при росте числа двухтербиевых центров (0.2  $\rightarrow$  1  $\rightarrow$  4 ат%) происходит относительное усиление "зеленой" серии линий  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ . Суммарная интенсивность "зеленой" серии в  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$  (4 ат%) в 2.5 раза выше, чем в образце с 1 ат% тербия.

Энергетическая диаграмма трехтербиевых центров приведена на рис. 3. Представляется интересной редко встречающаяся ситуация: экранированные внешними оболочками  $f \rightarrow f$  переходы в трех тербиевых центрах могут быть почти идентичными, это облегчает существование энергетических резонансов между расположенными достаточно

(но не слишком) близко тремя одинаковыми ионами. Такая ситуация благоприятна для кооперативных переходов с участием одного или двух люминесцентных примесных ионов. Ион тербия  $Tb^{3+}(I)$  при возбуждении фотоном 5.9 эВ до нижайшего разрешенного  $4f^75d^1$  уровня может перейти на уровень  $^5D_3$  с резонансным возбуждением соседнего иона  $Tb^{3+}(I)$  с  $^7F_6$  на  $^5D_4$  уровень. Затем в ионе  $Tb^{3+}(I)$  может произойти переход  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  с резонансным возбуждением еще одного соседнего иона  $Tb^{3+}(3) - ^7F_6 \rightarrow ^7F_{2,3}$ . В результате осуществления двух отмеченных резонансов не исключено получение для "зеленой" серии даже при внутрицентровых переходах значений  $1 < \eta < 2$ .

Нами осуществлено исследование кинетики указанных на рис. 3 резонансных переходов в микросекундной области при возбуждении люминофоров  $CaSO_4:Tb^{3+}$  с тремя концентрациями активатора импульсами электронного пучка 300 кэВ (длительность импульса 3 нс, интервал между последующими импульсами 30 с). В фосфорах с 1 и 4 ат.% ионов  $Tb^{3+}$  обнаружено разгорание интенсивности свечения "зеленой" серии ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ) с длительностью ~500 и 80 мкс, которое практически не зависит от температуры (80-300 К), но чувствительно к концентрации сложных центров люминесценции, содержащих по два или три иона  $Tb^{3+}$ . Следующее за стадией разгорания затухание "зеленого" свечения происходит в миллисекундном диапазоне и не описывается одной экспонентой. В пределах технической погрешности разгорания "голубого" свечения ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ) не обнаружено, а его затухание частично происходит в микросекундном диапазоне. Результаты количественного анализа сложной кинетики свечений обеих серий для фосфоров  $CaSO_4:Tb^{3+}$  с тремя концентрациями  $Tb^{3+}$  будут изложены в специальной публикации.

Оказалось, что длительное разгорание "зеленого" свечения связано с наличием центров люминесценции, содержащих по два или три достаточно близко расположенных  $Tb^{3+}$ , эффективный заряд которых скомпенсирован ионами  $Na^+$ . Отметим, что разгорание лишь "зеленой" серии тербиевого свечения зарегистрировано и после возбуждения фосфора при комнатной температуре микросекундными импульсами фотонов 5.9 эВ, вызывающих переходы  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ . Наши экспериментальные результаты согласуются с приведенной на рис. 3 энергетической схемой сложного центра люминесценции, в котором возможны резонансные кооперативные переходы двух типов. Отметим, что при лазерном возбуждении электронных переходов  $^7F_6 \rightarrow ^7F_J$  обнаружены и детально интерпретированы  $f \rightarrow f$  излучательные переходы [21], часть из которых условно

воспроизведена на рис. 3. В отличие от многих других ионов  $RE^{3+}$  для ионов  $Tb^{3+}$ , входящих в состав двух- и трехтербиевых центров, мы не обнаружили при 6, 80 или 300 К излучательных переходов  $4f^7 5d^1 \rightarrow 4f^8$  в спектральной области 5.7-6.0 эВ. Последний результат подтверждает наш вывод о резонансном кооперативном переходе, отмеченном стрелками (1) на рис. 3. Следует подчеркнуть, что при рекомбинации электронов проводимости с дырками, локализующимися на ионах кислорода около одиночных тербиевых центров  $Tb^{3+}-Na^+$ , отношение интенсивностей "голубой" и "зеленой" серий значительно выше, чем для случая двухтербиевых центров, в которых вследствие резонансного перехода (2) ион  $Tb^{3+}$  безызлучательно переходит из  $^5D_3$  в состояние  $^5D_4$ .

В [15, 16] сделана попытка получить  $\eta > 1$  при возбуждении  $CaSO_4:Tb^{3+}$  фотонами 8.44 эВ (Xe-разряд). Авторы [15], основываясь на гипотезе Декстера [11], предположили, что возбужденный фотоном 8.44 эВ оксианион передает по 4.2 эВ своей энергии сразу двум расположенным близко от него ионам  $Tb^{3+}$ , чего достаточно для излучения двух квантов примесного свечения. Однако, по нашему мнению, авторам [15, 16] не удалось убедительно доказать, что квантовый выход свечения в их эксперименте хотя бы незначительно превышает единицу. Рассмотренный в [15] резонансный переход должен осуществиться за очень короткое время, так как возбужденное состояние оксианиона быстро ( $10^{-8}$ - $10^{-7}$  с) перестраивается в конфигурацию меньшей энергии (3.5-4.5 эВ) [14].

Для многих функциональных материалов критической оказывается их недостаточно высокая радиационная устойчивость [22]. В особо чистых  $CaSO_4$  большие дозы рентгеновского облучения также ведут к сложным процессам неударного (ионизационного) создания радиационных дефектов [16, 18]. Однако, в  $CaSO_4$  даже с 1% эффективных примесных центров люминесцентный канал уже успешно конкурирует с созданием дефектов Френкеля (ДФ) при рекомбинации электронов проводимости с автолокализующимися на оксианионах дырками. Последние в легированных  $CaSO_4$  изучены методами ЭПР и термоактивационной спектроскопии [23].

Процессы ударного и неударного дефектообразования более детально изучены для номинально чистых и легированных многими примесными ионами монокристаллов и керамик MgO. В кристаллах MgO с плотнейшей кубической упаковкой ионов кислорода ДФ практически не создаются при рекомбинации релаксированных (холодных) электронов и дырок, так как энергия создания ДФ  $E_{FD} > E_g$ . Однако, как удалось показать [24], рекомбинации достаточно горячих электронов и валентных дырок уже приводят к

созданию структурных дефектов. При облучении MgO некоторые примесные ионы (например,  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) эффективно захватывают дырки, и образующиеся дырочные центры имеют особенно большие ("кулоновские") эффективные сечения для рекомбинации с горячими электронами. При таких "горячих" рекомбинациях выделяется энергия до  $2E_g$ , чего уже достаточно для создания ДФ [25]. Введение же в MgO примесных ионов (например  $\text{Cr}^{3+}$ ), люминесценция которых возбуждается горячими электронами проводимости (аналог эффекта Франка-Герца в газах), ведет к ослаблению горячих рекомбинаций и, соответственно, процессов неударного дефектообразования [9]. Встал вопрос о вкладе экситонов в эти процессы.

На рис. 4а из классической работы [26] приведен спектр мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  для длинноволновой части фундаментального поглощения MgO при 25 К. Указано начало межзонных переходов с рождением разделенных электронов и дырок,  $E_g = 7.783$  эВ. В области меньших энергий создаются водородоподобные экситоны с  $n = 1, 2, 3$  и обратным по сравнению с щелочногалоидными кристаллами расположением по энергии синглетных и триплетных экситонов [27]. В щелочных галоидах нижними являются долгоживущие триплетные состояния, что облегчает автолокализацию экситонов. После обнаружения в катодо- и фотолюминесценции MgO быстрого свечения синглетных экситонов, высокоподвижных и не автолокализующихся в регулярных участках решетки, стало очевидным, что в MgO меньшая энергия требуется для создания короткоживущих синглетных экситонов. На рисунке 4а воспроизведено также измеренное в Тарту Фельдбахом и Куусманном свечение свободных экситонов, описываемое лоренцианом и смещенное на  $\sim 10$  мэВ относительно поглощения синглетных экситонов.

Наши номинально чистые монокристаллы MgO содержат, как определено методом ЭПР,  $\leq 5$  ppm ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кубической и тетрагональной ( $\text{Cr}^{3+}$  с катионной вакансией) конфигурациях. С помощью CCD-детектора при 9 К были измерены спектры излучения при возбуждении MgO синхротронной радиацией, селективно создающей различные состояния экситонов (некоторые спектры приведены на рис. 4б). Форма всех спектров практически идентична со случаем, когда возбуждающие фотоны (7.69 эВ) создают нижайшее синглетное состояние экситона. Экситоны, мигрирующие при 9 К на огромные расстояния, встречают кубические и тетрагональные  $\text{Cr}^{3+}$ -центры и передают им свою энергию. Люминесценция  $\text{Cr}^{3+}$  зарегистрирована и при селективном создании электронов

и дырок фотонами 8 эВ (рис. 4b), 10.5 и 16.7 эВ. Часть высокоподвижных, не автолокализуемых в объеме MgO дырок выходит на поверхность и локализуется там (эффект предсказан теоретиками [28]). Сравнительное исследование монокристаллов и дисперсных керамик MgO с зернами 20-80 нм показало, что в предварительно отожженных при 1600°C нанокристаллах при низких температурах наблюдается новое широкополосное свечение с максимумом ~5.7 эВ, которое предположительно интерпретировано как люминесценция приповерхностных автолокализованных экситонов [29].

Необходимо отметить, что получение при 300 К фотолюминесценции диэлектриков с  $\eta > 1$  при возбуждении в области фундаментального поглощения и использовании явления фотонного умножения затруднено миграцией экситонов, дырок и электронов на внешние и внутренние поверхности материала. Уже первые исследования люминофоров  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  показали, что при возбуждении резонансным свечением разряда Ne (16.7 эВ)  $\eta = 1.6$ , а в области  $h\nu \approx 25$  эВ был достигнут  $\eta > 2$ . Однако в области сильного фундаментального поглощения (9-14 эВ) из-за существенных приповерхностных потерь в  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  получен  $\eta < 1$  [30]. В  $CaSO_4:Tb^{3+}$  с ростом концентрации тербия вплоть до 4 ат% растет и эффективность "зеленой" серии свечения  $Tb^{3+}$  при возбуждении фотонами 8.44 эВ (резонансное свечение Хе-разряда). Однако, при концентрациях  $Tb^{3+}$  более 6 ат% наступает концентрационное тушение свечения. Электронно-дырочный механизм передачи энергии  $Tb^{3+}$ -центрам с последующим излучением "синей" серии подавляется уже при более низких концентрациях  $Tb^{3+}$ .

В заключение отметим, что выяснение элементарных механизмов размножения электронных возбуждений и фотонного умножения (дробления фотонов) важно для понимания завершающих стадий процессов во многих функциональных материалах. Величина квантового выхода люминесценции примесных центров при возбуждении в области сильного фундаментального поглощения часто существенно понижена из-за существенных приповерхностных потерь. Последних, однако, удастся избежать при прямом фотовозбуждении сложных центров люминесценции, в состав которых входит по 2-3 иона  $RE^{3+}$ . Теоретическое и экспериментальное исследование последних процессов явно недостаточно и должно быть продолжено. При этом, следует учитывать и проблему радиационной стойкости, которая может быть критичной для многих функциональных материалов.

Авторы выражают благодарность А. Котлову и В. Нагирному за помощь в проведении синхротронных экспериментов. Работа выполнена при поддержке Эстонского научного фонда (грант 7825) и Еврокомиссии (FP7/2007-2013, грант 226716).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Письма в ЖЭТФ. // 1966. Т. 4. С. 471.
2. *Ильмас Э.Р., Лийдья Г.Г., Луцник Ч.Б.* // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. С. 631.
3. *Архангельская В.А., Феофилов П.П.* // Опт. и спектр. 1958. Т. 4. С. 603.
4. *Луцник Н.Е., Луцник Ч.Б.* // Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР. 1957. В. 6. С. 5-62.
5. *Луцник Ч.Б., Луцник А.Ч.* // Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
6. *Фотонное умножение в кристаллах.* // Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР. 1966. В. 34 (тематический выпуск). 182 с.
7. *Lushchik A., Feldbach E., Kink R., Lushchik Ch., Kirm M., Martinson I.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 5379.
8. *Feldbach E., Kamada M., Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Martinson I.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 13908.
9. *Lushchik A., Lushchik Ch., Kärner T., Liblik P., Nagirnyi V., Shablonin E., Shugai A., Vasil'chenko E.* // Radiat. Meas. 2010. V. 45. P. 268.
10. *Kirm M., Zimmerer G., Feldbach E., Lushchik A., Lushchik Ch., Savikhin F.* // Phys. Rev. B. 1999, V. 60. P. 502.
11. *Dexter D.L.* // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 630.
12. *Basiev T.T., Basieva I.T., Doroshenko M.E., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Pukhov K.K.* // J. Lumin. 2001. V. 94/95. P. 349.
13. *Piper W.W., DeLuca J.A., Ham F.F.* // J. Lumin. 1974. V. 8. P. 344.
14. *van der Kolk E., Dorenbos P., Vink A.P., Perego R.C., van Eijk C.W.E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 195129.
15. *Lakshmanan A.R., Kim S.-B., Jang H.M., Kum B.G., Kang B.K., Heo S., Seo D.* // Adv. Funct. Matter. 2007. V. 17. P. 212.
16. *Kudryavtseva I., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., Vasil'chenko E., Azmaganbetova Z.,*

- Nurakhmetov T., Toxanbayev B.* // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 1890.
17. *Tokbergenov I., Feldbach E., Kerikmäe M., Lushchik A., Nagirnyi V., Nurakhmetov T., Savikhin F., Vasil'chenko E.* // Radiat. Eff. Defects Solids. 1999. V. 150. P. 103.
  18. *Lushchik A., Lushchik Ch., Kotlov A., Kudryavtseva I., Maaros A., Nagirnyi V., Vasil'chenko E.* // Rad. Meas. 2004. V. 38. P. 747.
  19. *Zimmerer G.* // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 859.
  20. *Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G., Makhov V.N., Malkin B.Z., Solovyev O.V., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 075111.
  21. *Sontakke A.D., Biswas K., Annapurna K.* // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 1347.
  22. *Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch.* // Phys. Stat. Sol. A. 2005. V. 202. P. 213.
  23. *Danby R.J., Boas J.F., Calvert R.L., Pilbrow J.R.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 2483.
  24. *Lushchik A., Lushchik Ch., Schwartz K., Vasil'chenko E., Kärner T., Kudryavtseva I., Isakhanyan V., Shugai A.* // Nucl. Instr. and Meth. B. 2008. V. 266. P. 2868.
  25. *Долгов С.А., Кярнер Т., Луцук А., Наконечный С., Шаблонин Е.* // ФТТ, в печати.
  26. *Whited R.C., Walker W.C.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 1428.
  27. *Feldbach E., Kuusmann, I., Zimmerer G.* // J. Lumin. 1981. V. 24/25. P. 433.
  28. *Shluger A.L., Grimes R.W., Catlow C.R.A., Itoh N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 8027.
  29. *Feldbach E., Kirm M., Kozlova J., Maaros A., Mändar H., Saar R., Sammelselg V.* // Phys. Stat. Solidi C. 2011. V. 8. DOI 10.1002/pssc.201084091.
  30. *Kirm M., Feldbach E., Lushchik A., Lushchik Ch., Maaros A., Savikhina T.* // Proc. SPIE. 1997. V. 2967. P. 18-23.

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Спектры возбуждения синхротронной радиацией "зеленого" (2.27 эВ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , кривая 1) и "голубого" (3.02 эВ,  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ , кривая 2) свечений  $Tb^{3+}$ -центров, а также свечения  $Gd^{3+}$ -центров (3.97 эВ,  $^6P_1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ , кривая 3) для фосфоров  $CaSO_4:Tb^{3+}$  (1 ат%) и  $CaSO_4:Gd^{3+}$  (2 ат%) при 9 К.

Рис. 2. Спектры излучения фосфоров  $CaSO_4:Tb^{3+}$  с концентрацией тербия 1 ат% (кривые а, б, в), 0.2 ат% (кривая д) и 4 ат% (кривая е) при возбуждении фотонами 16.7 эВ (а), 8.44 (б) и 5.9 эВ (в, в, д). Спектры измерены при 9 К с помощью охлаждаемого азотом ССD-детектора.

Рис. 3. Энергетическая диаграмма сложного центра люминесценции с тремя ионами  $Tb^{3+}$ . Ион  $Tb^{3+}(1)$  возбужден до нижайшего разрешенного состояния  $4f^75d^1$  фотоном 5.9 эВ. Стрелками (1) и (2) отмечены внутрицентровые кооперативные резонансные переходы.

Рис. 4. а- Спектр  $\varepsilon_2$  при 25 К [26] (кривая 1) и спектр излучения свободных экситонов при 9 К (кривая 2) для монокристаллов MgO. Штрихами отмечены энергии возбуждающих фотонов, используемых в части (б).

б- Измеренные с помощью охлаждаемого азотом ССD-детектора спектры излучения  $Cr^{3+}$ -центров в номинально чистых MgO при возбуждении синхротронной радиацией 7.694 эВ (1), 7.72 (2), 7.775 (3), 7.782 (4) и 8.00 эВ (5) при 9 К.

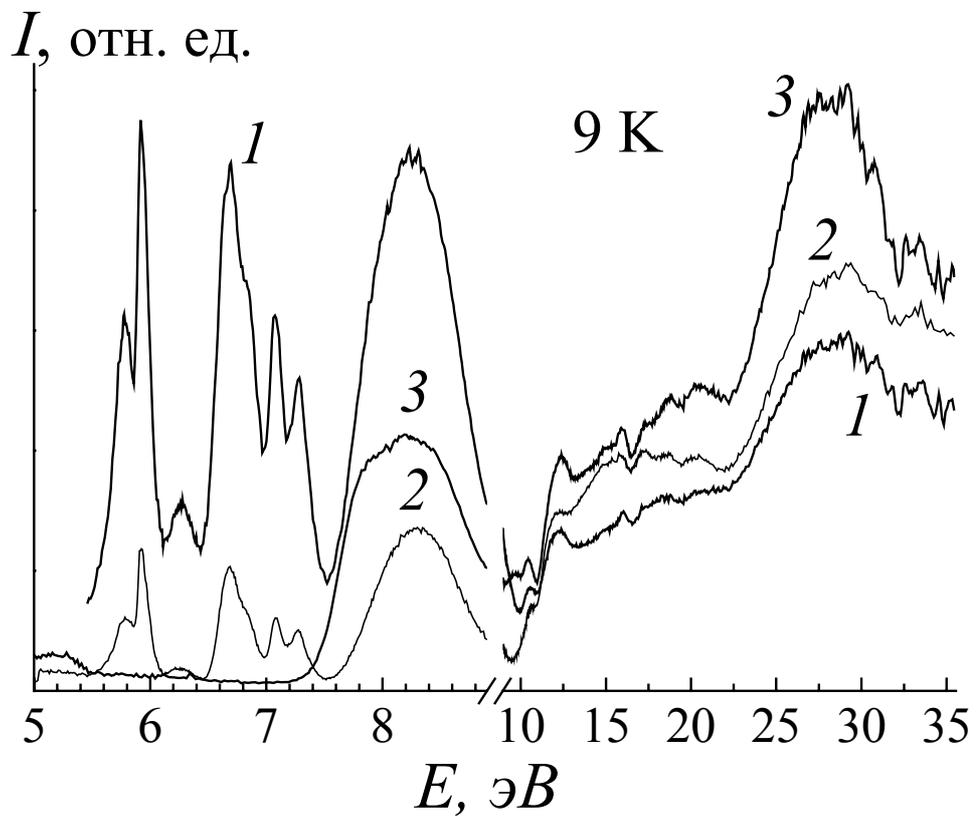


Рис. 1. А. Луцик, ...

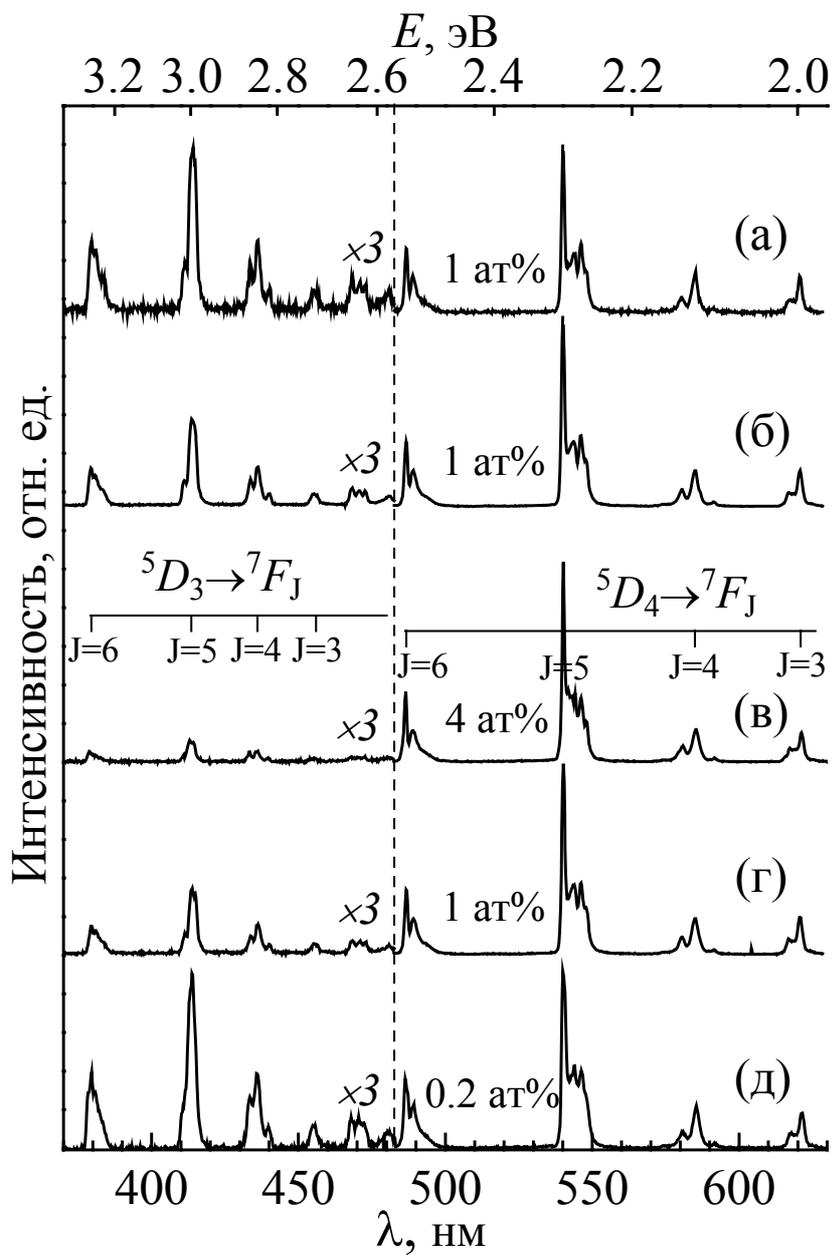


Рис. 2. А. Луцик, ...

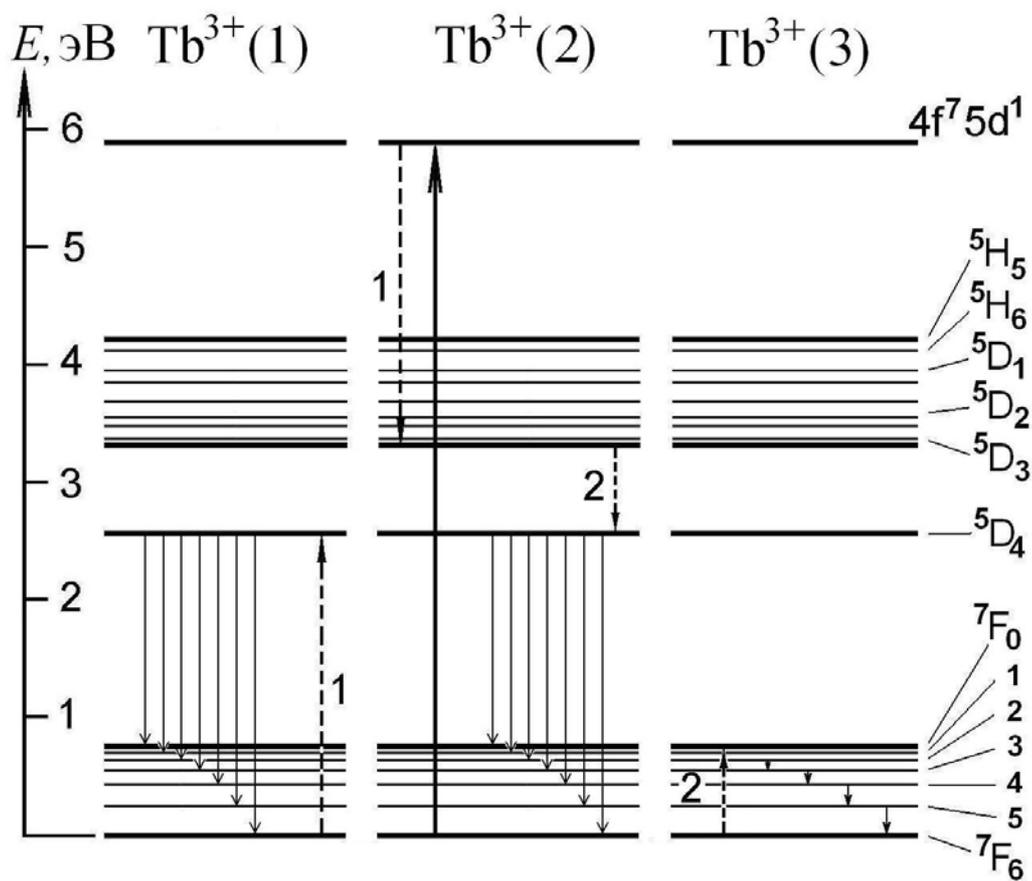


Рис. 3. А. Луцук, ...

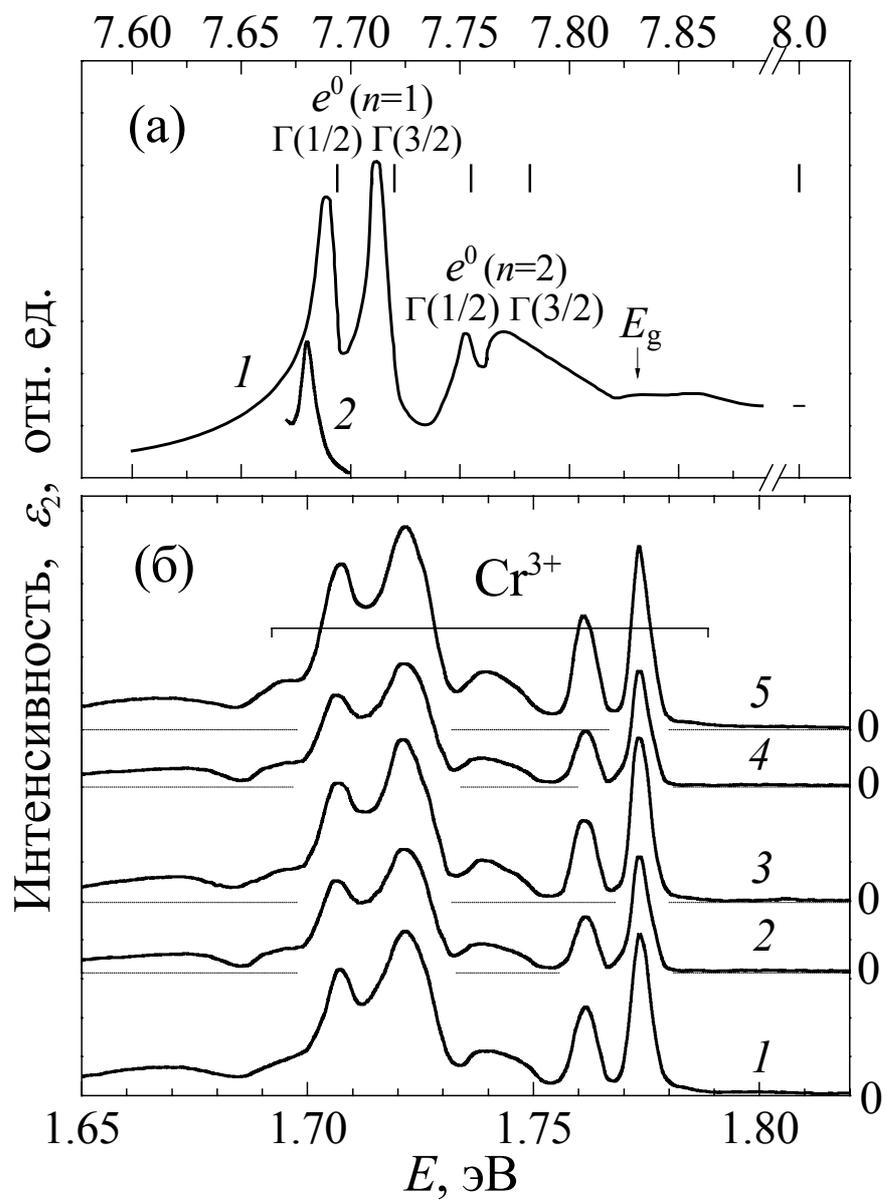


Рис. 4. А. Луцук, ...