

ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА ПРАЗЕОДИМА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ТЬ/ПР

СИНЬЛЭЙ ЛИ, В.А. ВАГАНОВ, Д.Т. ВАЛИЕВ, Е.Ф. ПОЛИСАДОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: rubinfc@tpu.ru

THE EFFECT CONCENTRATION OF PRASEODYMIUM IONS ON LUMINESCENCE PROPERTIES OF DOPED Tb/Pr GLASSES

SINLEI LI, V.A. VAGANOV, D.T. VALIEV, E.F. POLISADOVA

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: rubinfc@tpu.ru

Annotation. The phosphate glasses doped with rare-earth ions has been used in lasers, scintillators, displays, sensors. The effect of concentration Pr^{3+} ions on the spectral and decay kinetic characteristics cathodoluminescence for lithium-phosphate-borate glasses doped Tb/Pr was studied. The luminescence emission from all the samples is in the "blue-green" spectrum. The groups of intensive emission lines located at 488, 543, 585, and 620 nm are assigned to the emission transitions from the 5D_3 excited state to the 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , and 7F_3 ground states, respectively. An increase in the amount of ions Pr^{3+} from 0.2 to 1 wt.% leads to a decrease the intensity of emissive Tb^{3+} ions and the relative light output. The Luminescence decay of glasses occurs in the millisecond range, keeping praseodymium causes a decrease of luminescence decay time.

Введение. Расширение сферы применения ионизирующих излучений, включая медицинскую диагностику и терапию, системы радиационного неразрушающего контроля, атомную энергетику определяет потребность в материалах для детектирования ионизирующего излучения, совершенствования их свойств, увеличения чувствительности, быстродействия, разрешающей способности, разработки новых люминесцентных материалов [1].

Многокомпонентные люминесцентные системы, такие как фосфатные стекла, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к редкоземельным ионам, высокой оптической прозрачностью и влагостойкостью, относительно низкой стоимостью и др. Поэтому синтез и использование их в качестве матриц позволяет получать широкий спектр люминесцирующих материалов с редкоземельными ионами (РЗИ) в качестве активаторов с хорошо контролируемыми по спектру оптическими характеристиками [2].

Эффективность сцинтилляционного процесса напрямую связана с механизмами диссипации поглощенной энергии в материале. Процессы безызлучательной передачи энергии между ионами-активаторами, между матрицей и активатором, а также закономерности релаксации возбужденного состояния определяют основные характеристики люминесцентных материалов [3].

Целью работы является исследование влияния ионов-соактиваторов Pt^{3+} на спектрально-кинетические характеристики люминесценции литий-фосфат-борат-флюоридного стекла, активированного тербием, изучение механизмов переноса энергии при соактивировании методом импульсной катодолуминесцентной спектроскопии с высоким временным разрешением.

Методика эксперимента и образцы. В работе исследовались литий-фосфат-боратные стекла общего состава $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5-CaF_2$. Образцы были синтезированы в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков). В качестве исходных компонентов для синтеза стекол

использовали следующие соединения: H_3BO_3 , CaF_2 , LiPO_3 , B_2O_3 , активаторы вводились путем добавления в шихту окислов редкоземельных металлов: Pr_2O_3 , Tb_2O_3 (таблица 1). Состав матрицы стекла был одинаков для всех образцов.

Таблица 1 – Состав исследуемых образцов стекол

Образец	Состав, масс %				
	Pr_2O_3	Tb_2O_3	CaF_2	H_3BO_3	LiPO_3
LBPC:Tb5Pr0.2	0.2	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr0.5	0.5	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr0.7	0,7	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr1	1	5	10	10	100
LBPC:Tb1	-	1	10	10	10
LBPC:Pr1	1	-	10	10	10

Изучены люминесцентные и кинетические характеристики стекол. В качестве источника возбуждения используется ускоритель электронов, с параметрами: $E_{\text{ср}}=250$ кэВ, $t_{1/2}\sim 10$ нс. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа LECROY 6030 (350 MHz). Для регистрации интегральных спектров использовался оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048.

Обсуждение результатов. При возбуждении образцов стекол, содержащих ионы тербия, потоком ускоренных электронов наблюдается интенсивная люминесценция в зеленой области спектра. Спектр импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) стекла, активированного ионами Tb^{3+} состоит из серии полос люминесценции в области 350-700 нм, обусловленных излучательными переходами в ионе тербия с уровней $^5\text{D}_3$ и $^5\text{D}_4$: 380 ($^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_6$), 414 ($^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_5$), 437 ($^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_4$), 490 ($^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_6$), 543 ($^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5$), 588 ($^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_4$), 620 нм ($^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_3$) (рис.1,а).

При соактивировании ионами празеодима (рис. 2б) в спектре ИКЛ наблюдается изменение соотношения интенсивности основных полос люминесценции в ионе тербия. Доминирующем остается свечение в зелено-красной области спектра в диапазоне 470-650 нм.

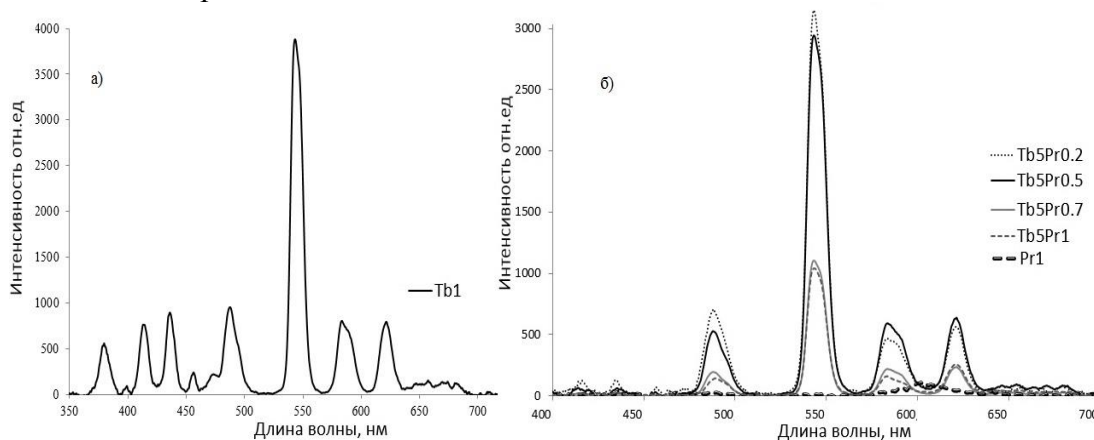


Рисунок 1 - Спектры импульсной катодолюминесценции, стекло: а) LBPC: Tb1; б) LBPC: Tb1/PrX, (X=0,2; 0,5; 0,7; 1).

Максимальное значение интенсивности свечения, при импульсном электроном возбуждении, наблюдается для образцов с концентрацией празеодима 0.2 масс%. С увеличением концентрации ионов Pr^{3+} наблюдается уменьшение интенсивности свечения во всех полосах соответствующих излучательным переходам в ионах тербия (рис. 2б).

Было изучено влияние концентрации празеодима на кинетику затухания свечения ионов тербия. Для сравнения приведены кинетики в основных полосах люминесценции характерные для иона тербия без соактиватора.

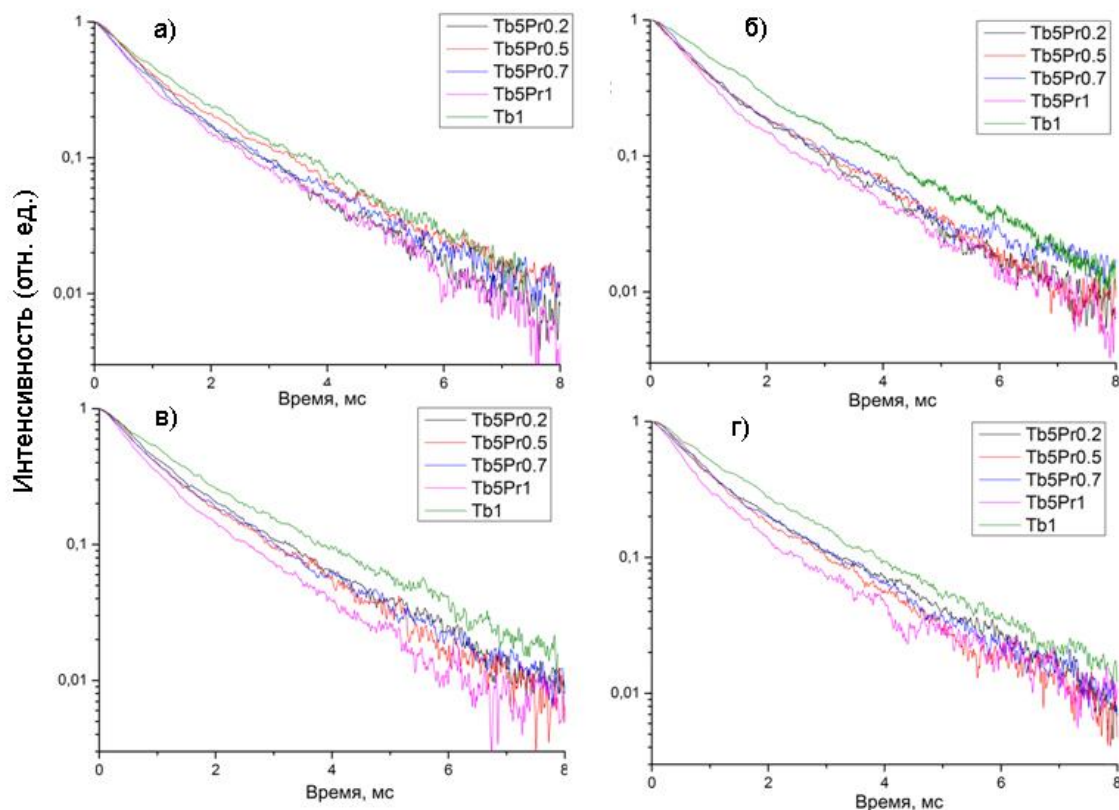


Рисунок 2 - Кинетики затухания люминесценции LBPC: $5\text{Tb}^{3+}/X\text{Pr}^{3+}$ ($X=0,2; 0,5; 0,7; 1$) а-490 нм, б-545 нм, в-585 нм, г-620 нм.

Кинетики затухания люминесценции в полосах 489, 543, 585 и 620 нм, показанные на рисунке 2 (б, в, г), описываются суммой двух экспонент $I(t)=\sum A_i \exp(-t/\tau_i)$, где $I(t)$ - интенсивность люминесценции, A_i - амплитуда, t - временной диапазон, и τ_i - постоянная времени затухания люминесценции i -го компонента. Экспериментально установлено, что концентрация празеодима не влияет на форму кинетики, при этом характеристическое время затухания уменьшается при увеличении концентрации празеодима в стекле (таблица 2). В наиболее интенсивной полосе свечения ($\lambda=543$ нм) τ уменьшается: для первого компонента с ~ 860 до 570 мкс, второго с $\sim 2,5$ до 1,9 мс. Подобная закономерность, наблюдалась в работе [4]. Авторами была исследована кинетика затухания ионов празеодима разной концентрации (от 0.05 до 1 моль%) в флуоротеллуридных стеклах. Было показано, что в полосе люминесценции на 495 нм кинетика затухания уменьшается с увеличением концентрации ионов празеодима (таблица 2).

Таблица 2 – Времена затухания люминесценции образцов активированных Tb/Pr

Образец	Длина волны			
	489 нм	543 нм	585 нм	622 нм
Tb1	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,6$ мс	$\tau_1 = 1,42$ мс $\tau_2 = 2,6$ мс	$\tau_1 = 1,1$ мс $\tau_2 = 2,8$ мс	$\tau_1 = 1,2$ мс $\tau_2 = 2,8$ мс
Tb5Pr0,2	$\tau_1 = 0,85$ мс $\tau_2 = 2,59$ мс	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,02$ мс	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,59$ мс	$\tau_1 = 0,8$ мс $\tau_2 = 2,35$ мс
Tb5Pr0,5	$\tau_1 = 0,7$ мс $\tau_2 = 2,23$ мс	$\tau_1 = 0,7$ мс $\tau_2 = 2,02$ мс	$\tau_1 = 0,75$ мс $\tau_2 = 2,3$ мс	$\tau_1 = 0,75$ мс $\tau_2 = 2,3$ мс
Tb5Pr0,7	$\tau_1 = 0,64$ мс $\tau_2 = 2,23$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,4$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,2$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,26$ мс
Tb5Pr1	$\tau_1 = 0,57$ мс $\tau_2 = 1,95$ мс	$\tau_1 = 0,57$ мс $\tau_2 = 1,95$ мс	$\tau_1 = 0,65$ мс $\tau_2 = 1,8$ мс	$\tau_1 = 0,6$ мс $\tau_2 = 1,8$ мс

Заключение. В работе исследованы закономерности влияния концентрации соактиватора на спектральные и кинетические характеристики люминесценции серии образцов, активированных ионами тербия при соактивировании ионами Pr, и образцов активированных одним типом соактиватора Tb, Pr. Показано, что взаимодействие между ионами тербия и празеодима приводит к изменению интенсивности основного свечения ионов тербия, в спектрах ИКЛ наблюдается спад интенсивности с увеличением концентрации ионов празеодима. Кинетика затухания люминесценции тербия меняется незначительно с ростом концентрации ионов Tb³⁺, Pr³⁺. Характеристическое время затухания уменьшается с ростом концентрации ионов празеодима в стекле. Показано что введение ионов Pr³⁺ приводит к тушению люминесценции ионов Tb в «синей» области спектра.

Показано, что путем подбора соактиватора можно варьировать интенсивность свечения редкоземельных ионов и время отклика на возбуждающий импульс, что с точки зрения применения в качестве визуализаторов ионизирующего излучения играет ключевую роль. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке эффективных излучающих стеклообразных материалов, активированных РЗИ, в целях подбора оптимального концентрационного состава активаторов и соактиваторов для сцинтилляторов, лазерных материалов.

Список литературы

1. M. Nikl and A. Yoshikawa Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection //Adv. Optical Mater. 2015, 3, 463–481
2. D. Valiev, E. Polisadova, S. Stepanov, K. Belikov, N. Yegorova, H. Othman, V. Vaganov luminescence spectroscopy of scintillating glasses doped with Tb³⁺/Ce³⁺ with different concentrations of cerium under photo- and electron excitation // Journal of luminescence volume 162, 2015, pp. 128–133
3. Umamaheswari, B.C. Jamalaih, T. Sasikala, T. Chengaiah, Il-Gon Kim, L.Rama Moorthy Photoluminescence and decay behavior of Tb ions in sodium fluoroborate glasses for display devices// Journal of luminescence 132 (2012) 1166-1170
4. B. Zhou, L. Tao, Y. H. Tsang, et al Superbroadband near-IR photoluminescence from Pr³⁺-doped fluorotellurite glasses // Optics Express. 2010. P. 3803-3813.