



В. И. ПЕТРИК

АНТИСТОКСОВЫЕ

соединения
и материалы
на их основе

Антистоксовая люминесценция и технологии на ее основе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ГЛАВА 1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	6
1.1 Общие сведения о редкоземельных элементах	6
1.1.1 Характеристики отдельных редкоземельных элементов и их применение	12
1.2. Основы спектроскопии редкоземельных ионов	23
1.2.1. Влияние положения энергетических уровней на свойства люминофоров	23
1.2.2. Свободные (в газовой фазе) ионы лантанидов	29
1.2.3. 4f-5d разность энергий ионов лантанидов в соединениях	31
1.2.4. Методы определения абсолютного расположения уровней	35
1.2.5. Систематические изменения абсолютного расположения уровней	36
1.2.6. Диаграмма Дике	42
1.2.7. Недавние попытки расширения диаграммы Дике	51
1.2.8. Будущие перспективы и предсказание свойств люминофоров	53
1.3. Токсичность	54
1.3.1. Острые отравления	58
1.3.2. Хронические отравления	59
1.3.3. Ингаляция	60
1.3.4. Биохимия	63
1.3.5. Ферментативные эффекты	65
1.3.6. Митохондриальные эффекты	66
1.3.7. Пищевые эффекты	67
1.3.8. Метаболизм редких земель	67
1.3.9. Авторадиография	69
1.3.10. Фармакодинамические эффекты	70
1.3.11. Хелирование лантанидов	78
1.3.12. Применение в клинической практике и токсичность: радиоэктомия гипофиза	78
1.3.13. Заключение	81
1.4. Основные мировые производители редкоземельных металлов	82
ГЛАВА 2. НЕКОТОРЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ АКТИВИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	90
2.1 Суммирование квантов. Антистоксовые люминофоры	90
2.1.1. История вопроса	90
2.1.2. Механизмы возбуждения	91
2.1.3. Основные свойства антистоксовых люминофоров	109
2.1.4. Примеры применения антистоксовых люминофоров	116
2.2 Дробление квантов. Каскадная люминесценция	117
2.2.1. Введение	117
2.2.2. Каскадное излучение	119
2.2.3. Передача энергии кроссрелаксацией	129

2.2.4. Дробление квантов в паре Gd-Eu.....	132
2.2.5. Сенсibilизация Gd ³⁺	135
2.2.6. Кроссрелаксационная передача энергии с участием разрешенных по четности f-d переходов....	142
2.2.7. Дробление квантов с участием состояний кристаллической решетки основы. Эффект Оже и другие процессы.....	146
2.2.8. Заключение	147
2.3 Люминофоры с длительным послесвечением	148
2.3.1. Введение	148
2.3.2. Исторический обзор.....	148
2.3.3. Механизм происходящих процессов.....	151
2.3.4. Основные способы получения люминофоров с длительным послесвечением	160
2.3.5. Техника эксперимента	164
2.3.6. Краткий обзор люминофоров с длительным послесвечением.....	171
2.4. Фотостимулированная люминесценция.....	175
2.4.1. Вспышка и тушение люминесценции.....	175
2.4.2. Фотостимулированная люминесценция для радиографии.....	179
2.4.3. Характеристики и механизм ФСЛ в ВаFX:Eu ²⁺ (X = Cl, Br, I).....	181
2.4.4. Характеристики экрана для радиографии.....	183
2.5. Способы изготовления люминофоров.....	185
2.5.1. Общая схема синтеза люминофоров	185
2.5.2. Очистка исходного сырья.....	186
2.5.3. Смешивание исходных компонентов	187
2.5.4. Высокотемпературное прокаливание	190
2.5.5. Получение люминофоров с помощью золь-гель технологии	194
2.5.6. Синтез нанодисперсных люминофоров	205
ГЛАВА 3. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ.....	209
3.1. Защитные метки	209
3.1.1. Введение	209
3.1.2. Основные методы защиты полиграфической продукции, используемые в настоящее время	213
3.1.3. Антистоксовые соединения высокой разрешающей способности (АСВР)	245
3.1.4. Метка с поляризационным покрытием	250
3.1.5. Использование изотопа ¹⁸⁷ Os для создания уникальных защитных технологий.	252
3.2 Лантаниды в наноматериалах	255
3.2.1. Введение	255
3.2.2. Влияние размеров на структуру электронных уровней.....	258
3.2.3. Ограничения динамики возбужденных состояний	261
3.2.4. Излучательная и безызлучательная релаксация	261
3.2.5. Уширение и сдвиг линий.....	262
3.2.6. Изменение излучательного времени жизни.....	264
3.2.7. Изменение плотности фононных состояний и ограничение электрон-фононного взаимодействия	265
3.2.8. Передача энергии и преобразование энергии вверх	266
3.2.9. Спектроскопия ионов лантанидов, легирующих нанокристаллы изоляторов.....	269
3.2.10. Спектры люминесценции с разрешением по месту	269

3.2.11. О природе изменения времени жизни	272
3.2.12. Аномальная термализация.....	277
3.2.13. Антистоксовые нанолюминофоры	282
3.2.14. Легированные лантанидами нанокристаллы, вкрапленные в аморфные матрицы	288
3.2.15. Квантовый выход люминесценции.....	292
3.2.16. Новые оптические свойства	294
3.2.17. Спектроскопия лантанидов в нанокристаллах полупроводников	295
3.2.18. Легирование лантанидами квантовых точек III–V полупроводников	307
3.2.19. Легирование лантанидами других полупроводниковых нанокристаллов	311
3.2.20. Спектроскопия легированных лантанидами наноструктур ядро-оболочка, нанопроволочек и новых наноструктур.....	316
3.2.21. Полые наносферы.....	329
3.2.22. Нанотрубки и нанопроволочки	330
3.2.23. Наночешуйки, нанодиски и другие образования	332
3.2.24. Резюме.....	333
3.3 Биологические метки	335
3.3.1. Иммуноанализ и антистоксовые люминофоры	335
3.3.2. Разработка методики иммунного анализа с помощью АСЛ	337
3.3.3. Примеры применения антистоксовых люминофоров в биологии.....	339
3.4. Солнечная энергетика.....	340
3.4.1. Параметры солнечного излучения.....	341
3.4.2. Солнечные батареи	344
3.4.3. Применение люминофоров для повышения эффективности солнечных кремниевых элементов.....	346
3.4.4. Теоретический предел эффективности	350
3.4.5. Технология элементов солнечных батарей.....	351
3.4.6. Оптические свойства	357
3.4.7. Технологии производства кремния	361
3.4.8. Рыночный потенциал различных технологий производства ФЭП.....	366
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	368
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	371

ПРЕДИСЛОВИЕ

Идея написать эту книгу родилась в начале 90-х годов.

В эти годы Россия столкнулась с проблемой контрафактной и фальсифицированной продукции, когда вместе с пришедшим товарным изобилием в нашу страну хлынул поток всевозможных подделок под "фирму". Наблюдалась устойчивая тенденция роста количества правонарушений в сфере интеллектуальной собственности, связанная с производством и распространением контрафактной и фальсифицированной продукции.

Прекрасно осознавая масштабы проблемы, руководство России приняло специальную программу по созданию новых материалов, принципов защиты различных объектов и уникальных меток на их основе, несанкционированное воспроизводство которых вне рамок государственной системы и подделка были бы исключены.

К этим работам и был привлечен автор этих строк. Ко мне обратились руководители ФСБ РФ и Фонда президентских программ с предложением разработать такой способ (или способы) защиты ценных бумаг и документов от подделки, который исключал бы возможность воспроизводства вне государственных структур и в то же время позволял регистрацию простыми доступными методами в полевых условиях.

В результате был разработан, изготовлен и прошел всесторонние экспертизы и испытания ряд исключительно перспективных защитных материалов. Государственная техническая комиссия при Президенте РФ выдала заключение, согласно которому данная защита соответствовала высшей защите – защите класса А1. Разработки были защищены патентами Российской Федерации. Разработанные защитные методы основывались на необычных люминесцентных свойствах мелкокристаллических соединений редкоземельных элементов.

К сожалению, последние российские публикации, посвященные рассмотренным процессам и материалам, основательно устарели. Последние книги [1], [2], [3] и обзорные статьи [4] относятся к началу 70-х годов прошлого столетия. Мировая научная общественность находится в лучшем положении. В 2004 году вышло 2-е издание монографии Шионойя [5], так и не переведенной на русский язык.

Данная книга – попытка устранить этот пробел, и представить заинтересованному читателю систематизированный обзор и анализ истории

развития, современного состояния и перспектив развития разработок в области люминофоров, легированных редкоземельными элементами.

Книга состоит из трех крупных разделов.

В **первом разделе** приводятся общие сведения о редкоземельных элементах.

Раздел подразделяется на 4 главы.

1 глава содержит справочные сведения.

2 глава посвящена спектроскопии.

В основе всех работ по спектроскопии лежит так называемая "диаграмма Дике", изображающая структуру энергетических уровней трехвалентных ионов РЗЭ. Рассматриваются теоретические расчеты, полуэмпирические методы, использующие ряд подгоночных параметров, и экспериментальные данные. В последующем эта диаграмма неоднократно используется при обсуждении механизмов происходящих процессов

3 глава посвящена токсикологическим свойствам соединений редкоземельных элементов.

В 4 главе приведены сведения об источниках и поставщиках редкоземельного сырья.

Второй раздел посвящен люминофорам, активированным редкоземельными элементами. Раздел содержит 5 глав.

В 1 главе рассмотрены антистоксовые люминофоры.

Антистоксовые люминофоры, преобразуют длинноволновое излучение с низкой энергией кванта в коротковолновое излучения, кванты которого имеют более высокую энергию. Т.е. в данном процессе происходит суммирование квантов: два или более квантов низкой энергии дают один квант с более высокой энергией. Например, эти люминофоры преобразуют инфракрасное излучение в видимое.

Во 2 главе рассматриваются каскадные люминофоры.

Этот тип люминофоров противоположен предыдущему. А именно, квант излучения высокой энергии дробится на более мелкие кванты. Например, один квант излучения из области вакуумного ультрафиолета дает два или более квантов в видимой области спектра.

В 3 главе рассматриваются люминофоры с длительным послесвечением. В этих люминофорах энергия возбуждения аккумулируется на глубоких ловушках и высвечивается в течение длительного времени (более суток).

В 4 главе описаны вспышечные и фотонакопительные люминофоры.

Также как в предыдущем случае энергия возбуждения запасается на глубоких ловушках, но высвечивается она не самопроизвольно, а после воздействия стимулирующей подсветки.

Наконец, в 5 главе описаны методы синтеза люминофоров.

Мы ограничились только теми типами люминофоров, которые могут представлять перспективу для защиты продукции от подделок. Этими типами редкоземельные люминофоры далеко не исчерпываются. Широкое применение они находят в катодо- и рентгенолюминесцентных экранах, в лампах дневного света, вакуумных люминесцентных и плазменных экранах, светодиодах и лазерах.

Третий раздел посвящен некоторым перспективным применениям описанных выше люминофоров. Он содержит 4 главы.

3.1. Защитные метки.

3.2. Лантаниды в наноматериалах

3.3. Биологические метки.

3.4. Солнечная энергетика.

Автор надеется, что молодые люди, студенты и аспиранты, прочитавшие эту книгу, увлекутся открывающимися перспективами, и посвятят свои исследования этой необычайно увлекательной области науки. В то же время, книга представляет объемный обзор современных и перспективных данных, которые могут оказаться интересными и полезными для профессионалов, специализирующихся в области оптики активных сред, легированных ионами редкоземельных элементов.

ГЛАВА 1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

Наиболее подробные сведения по интересующим вопросам содержатся в периодическом справочнике [6]. Начиная с 1978 года вышло 39 томов, последний из которых в 2009 год. Справочник на сегодняшний день содержит 243 главы и охватывает всевозможные аспекты физики и химии редкоземельных элементов и их соединений. К сожалению, в русском переводе справочник не издавался.

Химия и технология лантанидов подробно описана в трехтомном учебнике под редакцией К.А. Большакова [7].

Поскольку данная глава не претендует на строгость, советую прочитать познавательную, написанную очень увлекательно, книгу[8].

1.1 Общие сведения о редкоземельных элементах

Редкоземельные элементы (*редкоземельные металлы, редкие земли, РЗЭ*) — группа из 17 элементов: 15 лантанидов от лантана La (атомный

номер 57) до лютеция Lu (атомный номер 71), скандий Sc (атомный номер 21), и иттрий Y (атомный номер 39). Все эти элементы — металлы серебристо-белого цвета, притом все имеют сходные химические свойства (наиболее характерна степень окисления +3).

Справка. В 1794 году финский химик Йохан Гадолин, исследуя рудные образцы вблизи шведского местечка Иттербю, обнаружил неизвестную до того «редкую землю», которую назвал по месту находки иттрий. Позже, немецкий химик Мартин Клапрот разделил эти образцы на две «земли», для одной из которых он оставил имя иттрий, а другую назвал церий (в честь недавно открытой малой планеты Церера и по имени древнегреческой богини Цереры). Немного спустя, шведский ученый К.Мосандер сумел выделить из того же образца еще несколько «земель». Все они оказались оксидами новых элементов, и получили название редкоземельные металлы. Совместно, к 1907 году химики обнаружили и идентифицировали всего 14 таких элементов. На основе изучения рентгеновских свойств всем элементам были присвоены атомные номера от 57 (лантан) до 71 (лютеций), кроме 61. По возрастанию атомного веса они расположились следующим образом:

Таблица 1

Z		Имя	Этимология
57	La	Лантан	от греч. «скрытый»
58	Ce	Церий	в честь Цереры
59	Pr	Празеодим	от греч. «зеленый близнец», из-за зеленой линии в спектре
60	Nd	Неодим	«новый близнец»
61	Pm	Прометий	от имени мифического героя Прометея, похитившего у Зевса огонь и передавшего его людям.
62	Sm	Самарий	по имени минерала самарскит, где тот был обнаружен
63	Eu	Европий	в честь Европы
64	Gd	Гадолиний	в честь Йохана Гадолина
65	Tb	Тербий	в честь Иттербийского месторождения
66	Dy	Диспрозий	от греч. «труднодоступный»
67	Ho	Гольмий	в честь Стокгольма
68	Er	Эрбий	в честь Шведского города Иттербю
69	Tm	Тулий	от старого названия Скандинавии
70	Yb	Иттербий	в честь Шведского города Иттербю
71	Lu	Лютеций	от древнеримского названия Парижа

Вначале, ячейка под номером 61 была незаполненной, в дальнейшем это место занял прометий, выделенный из продуктов деления урана и ставший 15-м членом этого семейства.

Лантаноиды – это 14 элементов, следующих за лантаном, у которых к электронной конфигурации лантана последовательно добавляются 14 4f-электронов. В табл. 2.1 приведены электронные конфигурации лантаноидов и их наиболее устойчивые степени окисления. Общая электронная конфигурация лантаноидов – $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$.

У церия на 4f-уровне находятся два электрона – один за счет увеличения порядкового номера по сравнению с лантаном на единицу, а другой переходит с 5d-уровня на 4f. До гадолиния происходит последовательное увеличение числа электронов на 4f-уровне, а уровень 5d остается незанятым. У гадолиния дополнительный электрон занимает 5d-уровень, давая электронную конфигурацию $4f^75d^16s^2$, а у следующего за гадолинием тербия происходит, аналогично церию, переход 5d-электрона на 4f-уровень ($4f^96s^2$). Далее до иттербия наблюдается монотонное увеличение числа электронов до $4f^{14}$, а у завершающего ряд лютеция вновь появляется 5d-электрон ($4f^{14}5d^16s^2$).

Таблица 2

Электронная конфигурация и степени окисления лантаноидов

Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Церий	<i>Ce</i>	$4f^26s^2$	+3, +4
Празеодим	<i>Pr</i>	$4f^36s^2$	+3, +4
Неодим	<i>Nd</i>	$4f^46s^2$	+3
Прометий	<i>Pm</i>	$4f^56s^2$	+3
Самарий	<i>Sm</i>	$4f^66s^2$	+2, +3
Европий	<i>Eu</i>	$4f^76s^2$	+2, +3
Гадолиний	<i>Gd</i>	$4f^75d^16s^2$	+3
Тербий	<i>Tb</i>	$4f^96s^2$	+3, +4
Диспрозий	<i>Dy</i>	$4f^{10}6s^2$	+3, +4
Гольмий	<i>Ho</i>	$4f^{11}6s^2$	+3
Эрбий	<i>Er</i>	$4f^{12}6s^2$	+3
Тулий	<i>Tm</i>	$4f^{13}6s^2$	+2, +3
Иттербий	<i>Yb</i>	$4f^{14}6s^2$	+2, +3
Лютеций	<i>Lu</i>	$4f^{14}5d^16s^2$	+3

Периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а потом по два электрона предопределяет внутреннюю периодичность свойств лантаноидов. Периодически изменяются металлические радиусы, степени окисления, температуры плавления и кипения, величины магнитных моментов, окраска и другие свойства (Рис. 1.).

Участие 4f-электронов в образовании химической связи обусловлено предварительным возбуждением на уровень 5d. Энергия возбуждения одного электрона невелика, поэтому обычно лантаноиды проявляют степень окисления +3. Однако некоторые из них проявляют так называемые аномальные степени окисления – +2, +4. Эти состояния окисления связывают с образованием наиболее устойчивых электронных конфигураций $4f^0$, $4f^7$, $4f^{14}$. Так, Ce и Tb приобретают конфигурации f^0 и f^7 , переходя в состояние окисления +4, тогда как Eu и Yb имеют соответственно конфигурации – f^7 и f^{14} в состоянии окисления +2. Однако существование Pr (IV), Sm (II), Dy (IV) и Tm (II) свидетельствует об относительности критерия особой устойчивости электронных конфигураций $4f^0$, $4f^7$ и $4f^{14}$. Как и для d-элементов, стабильность состояния окисления наряду с этим фактором характеризуется термодинамическими параметрами реального соединения.

Аномальные валентности лантаноидов исследовал и объяснил немецкий химик Вильгельм Клемм. По рентгеновским спектрам он определил основные параметры их кристаллов и размеры атомов. На кривой атомных радиусов явно выражены максимумы (европий, иттербий) и менее резко - минимумы (церий, тербий) (Рис 1.1). Элементы с большими атомными радиусами крепче удерживают электроны и потому бывают лишь трех - или даже двухвалентными. В "малообъемных" атомах, напротив, один из "внутренних" электронов заключён в оболочке недостаточно прочно - потому атомы церия, празеодима и тербия могут быть четырехвалентными.

В работах Клемма было найдено и физическое обоснование давно сложившегося деления лантаноидов на две подгруппы - церия и тербия. В первую входят лантан и лантаноиды от церия до гадолиния, во вторую - лантаноиды от тербия до лютеция. Отличие между элементами двух этих групп - в знаке спинов у электронов, заполняющих главную для лантаноидов четвертую оболочку. Спины у элементов подгруппы церия имеют один и тот же знак; у элементов подгруппы тербия половина электронов имеет спины одного знака, а половина - другого.

Ограниченная возможность возбуждения 4f-электронов определяет сходство химических свойств лантаноидов в одинаковых степенях окисления. Основные изменения в свойствах лантаноидов являются следствием f-сжатия, то есть уменьшения эффективных радиусов атомов и ионов с увеличением порядкового номера.

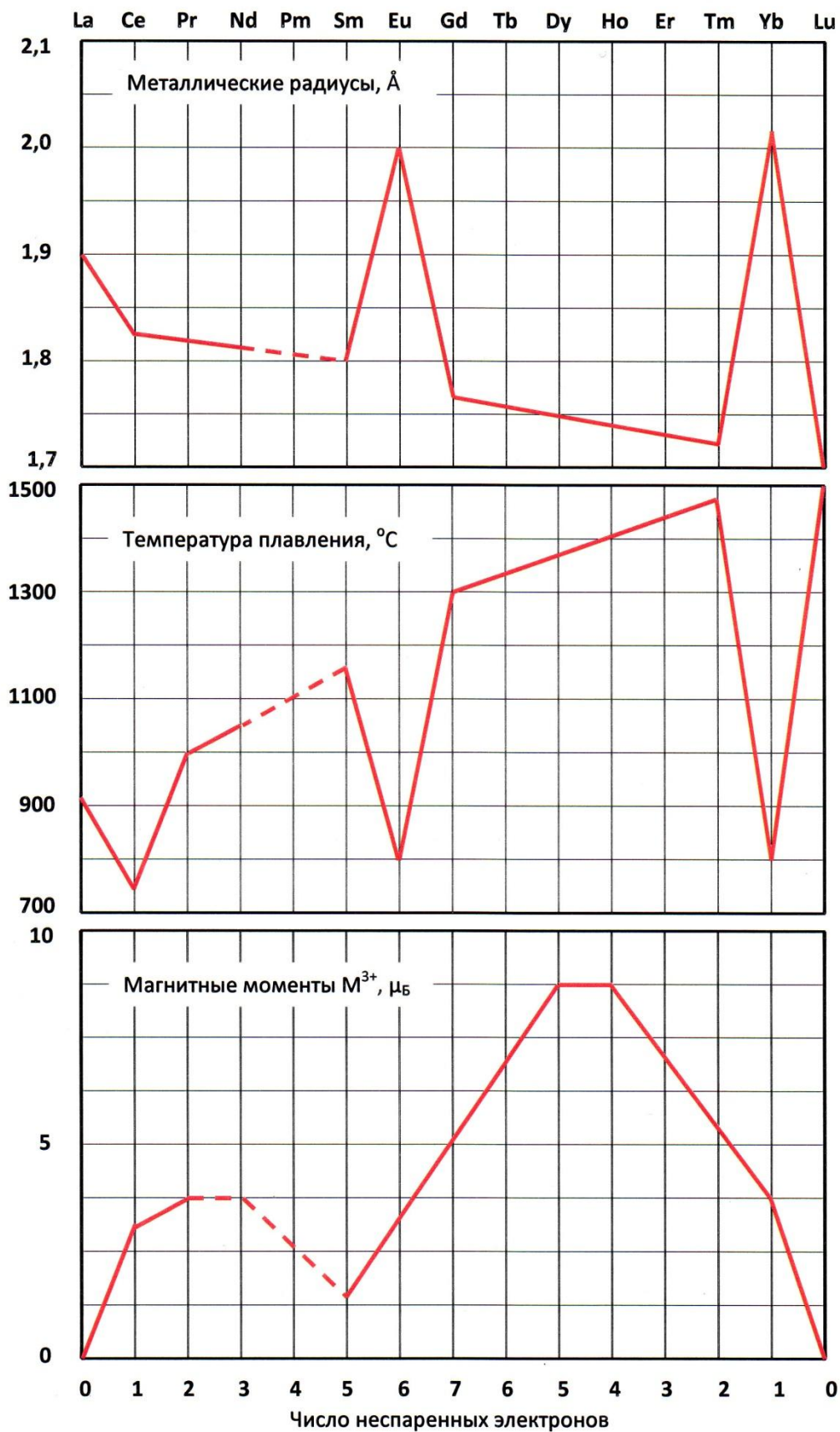
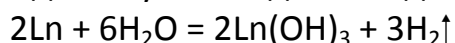
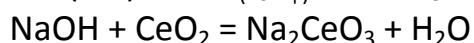
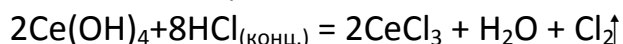


Рис. 1. Вторичная периодическая зависимость металлических радиусов, температуры плавления и магнитного момента

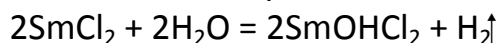
В свободном состоянии лантаноиды – весьма активные металлы (в ряду напряжений они находятся значительно левее водорода, электродные потенциалы лантаноидов составляют около $-2,4$ В). Поэтому все лантаноиды взаимодействуют с водой с выделением водорода:



Активно происходит и взаимодействие лантаноидов с кислотами, однако, в HF и H_3PO_4 лантаноиды устойчивы т.к. покрываются пленкой нерастворимых солей. Соединения лантаноидов со степенью окисления IV малостойки и проявляют сильные окислительные свойства (устойчивы соединения Ce и Tb):



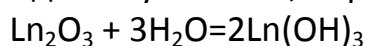
а соединения со степенью окисления II (Eu, Sm, Yb) – восстановительные, причем окисляются даже водой:



Лантаноиды очень реакционноспособны и легко взаимодействуют со многими элементами периодической системы: в кислороде сгорают при $200-400$ °С с образованием Ln_2O_3 , а в атмосфере азота при $750-1000$ °С образуют нитриды. Церий в порошкообразном состоянии легко воспламеняется на воздухе, поэтому его используют при изготовлении кремней для зажигалок. Лантаноиды взаимодействуют с галогенами, серой, углеродом, кремнием и фосфором. С большинством металлов лантаноиды дают сплавы. При этом часто образуются интерметаллические соединения.

Химическая активность элементов в ряду Ce–Lu несколько уменьшается из-за уменьшения их радиусов.

С кислородом все лантаноиды образуют основные оксиды типа $Э_2O_3$, характеризующиеся высокими энтальпиями и энергиями Гиббса образования ($\Delta G_{f,298}^\circ \approx -1600$ кДж/моль) и являющиеся химически и термически устойчивыми; так, La_2O_3 плавится при температуре 2000 °С, а CeO_2 – около 2500 °С. Самарий, европий и иттербий, кроме оксидов Ln_2O_3 , образуют также монооксиды EuO, SmO, YbO. Церий легко образует оксид CeO_2 . Оксиды лантаноидов в воде нерастворимы, но энергично взаимодействуют с ней, образуя гидроксиды:



С растворами щелочей оксиды лантаноидов (III) не взаимодействуют, однако получены кристаллические соединения состава $LiLnO_2$ и $NaLnO_2$, что свидетельствует об амфотерности Ln_2O_3 . При прокаливании оксиды Ln_2O_3 , подобно Al_2O_3 теряют химическую активность.

Гидриды лантаноидов образуются при взаимодействии простых веществ при нагревании ($300-400$ °С). Все лантаноиды образуют гидриды состава LnH_2 , и, за исключением Eu и Yb соединения, приближающиеся по составу к LnH_3 . Особенности образования гидридов европием и иттербием,

по-видимому, связаны с устойчивостью $4f^7$ - и $4f^{14}$ - конфигураций. Гидриды LnH_2 построены по типу флюорита и имеют солеобразный характер. В большей мере, LnH_2 напоминают ионные гидриды щелочно-земельных металлов, а с гидридами d-элементов имеют мало общего. Водородные соединения лантаноидов химически весьма активны и энергично взаимодействуют с кислородом, галогенами и другими сильными окислителями. Особенно реакционноспособны соединения типа LnH_3 .

Гидроксиды лантаноидов по силе уступают лишь гидроксидам щелочноземельных металлов. Лантаноидное сжатие приводит к уменьшению ионности связи $\text{Ln}-\text{OH}$ и уменьшению основности в ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$. В ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$ так же уменьшается термическая устойчивость и растворимость гидроксидов, например, ПР $\text{La}(\text{OH})_3 = 1,0 \cdot 10^{-19}$, а ПР $\text{Lu}(\text{OH})_3 = 2,5 \cdot 10^{-24}$.

1.1.1 Характеристики отдельных редкоземельных элементов и их применение

Церий(Ce).

Церий способен проявлять две валентности: 3 и 4. В последнем случае помимо трех электронов, которые положено отдавать элементу третьей группы, атом церия отдает, по-видимому, и второй электрон с четвертой от ядра оболочки, обозначаемой латинской буквой N. С четырьмя электронами он расстаётся даже более охотно, чем с тремя.

В сухом воздухе церий воспламеняется при 320°C и сразу же превращается в желтый порошок двуокиси CeO_2 . Получить Ce_2O_3 - окись трехвалентного церия намного труднее: она получается из CeO_2 лишь при сильном прокаливании в токе водорода.

В щелочной среде трехвалентный церий легко окисляется до четырехвалентного; в кислой же, соединения четырехвалентного церия мало устойчивы. В таких условиях они выступают как довольно сильные окислители.

"Нестандартная" валентность помогает выделить церий из смеси с лантаном и другими лантаноидами.

Цериевая земля открыта в 1803 году, в чистом виде ее первым получил Карл Мозандер в 1839 году, но металлический церий был получен впервые только в 1875 году американским химиком Уильямом Френсисом Гиллебрандом. Церий был получен электролизом тщательно очищенного четыреххлористого церия CeCl_4 . Первый патент на практическое применение церия, точнее его оксида, был взят в 1884 году. Было предложено надевать на газовые рожки колпачки, пропитанные смесью оксидов церия и тория, что вызывало усиление свечения газовых ламп.

Так же церий - главный компонент пирофорного сплава, из которого изготавливаются кремни для зажигалок. Кроме церия в его состав входят другие редкоземельные металлы, а также железо. Этот же сплав используется для изготовления трассирующих снарядов и пуль.

В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) улучшать свойства сплавов на основе железа, магния, алюминия, меди, ниобия, титана. Легирование конструкционных сталей церием значительно повышает их прочность. Действие церия в целом аналогично действию лантана. Малые добавки церия очищают сталь от вредных неметаллических включений, прежде всего, серы и газов, большие же - образуют самостоятельные окисные включения, которые полезны далеко не всегда.

Катализаторами, в состав которых входит церий, пользуются уже много лет. Такие катализаторы ускоряют практически важную реакцию между водородом и окисью углерода, реакция дегидрогенизации спиртов, процессы крекинга нефти. Сульфат церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ считают перспективным катализатором для сернокислотного производства на стадии окисления SO_2 в SO_3 .

Активно применяется церий и в атомной энергетике. Величина сечения захвата тепловых нейтронов атомами церия очень мала – в 3 раза меньше, чем у железа, и в 50 000 раз меньше, чем у гадолиния. Керамику, в состав которой входит CeO_2 , используют в реакторостроении. В атомной технике применяют и церийсодержащие стекла - они не тускнеют под действием радиации.

Двуокись церия вводится в стекло как осветитель, и иногда - как светло - желтый пигмент. Это же вещество - основной компонент пилирита, самого эффективного порошка для полировки оптического и зеркального стекла. Пилирит - коричневый порошок, состоящий из окислов редкоземельных элементов. Окиси церия в нем меньше 45 % .

Если подвергнуть церий действию высокого давления - около 7000 атм.- его объем уменьшится намного заметнее, чем объем лантана или неодима, - примерно на четверть. Тип кристаллической решетки при этом не изменится, но некоторые физические свойства изменятся очень сильно. В частности, электрическое сопротивление церия упадет почти вдвое. Полагают, что причина таких изменений - электронные переходы. В каждом атоме один электрон с 4f-подуровня переходит на 5d-подуровень. Если до сжатия металл состоял из ионов Ce^{3+} и электронов, то теперь в электронном облаке находятся четырехвалентные ионы Ce^{4+} .

Празеодим(Pr).

Почти вся история редкоземельных элементов - это история разделения. Лантан открыли, разделив окись церия. А через два года после открытия лантановой земли Карлу Мозандеру удалось разделить и ее. Свойства новой земли были чрезвычайно близки свойствам La_2O_3 и потому элемент новой земли называли дидимом - от греческого $\delta\text{id}\mu\text{o}\zeta$, что означает "близнец" или "парный". А в 1885 году Ауэр фон Вельсбах сумел аналитически разделить дидим на два элемента. Их называли празеодимом (по-гречески $\text{πρα}\sigma\text{i}\nu\text{o}\zeta$ - "светло-зеленый") и неодим ("новый дидим").

Большинство солей празеодима, светло - зеленые, а сам металл внешне не отличить от лантана и церия - белый, покрытый оксидной пленкой. Правда, окись празеодима на окись церия и лантана не похожа ни по внешнему виду, ни по строению. Это вещество темно-серого, почти черного цвета; его состав Pr_6O_{11} , а молекулярный вес - 1021,5.

Как и церий, празеодим склонен проявлять валентность 4, помимо обычной для всех лантаноидов валентности 3. В остальном он ближе всего к неодиму. Почти всегда празеодим используется в смеси с неодимом или церием.

Хотя элемент дидим официально был "закрыт" еще в прошлом веке, с этим названием можно встретиться и в самых современных книгах: до сих пор так называют природную смесь неодима с празеодимом.

У празеодима один стабильный природный изотоп - с массовым числом 141. Радиоактивные изотопы элемента №59 образуются в природе и в атомных реакторах при делении ядер урана. Между прочим, в реакторах образуется и стабильный празеодим-141 - один из "реакторных ядов". Но этот "яд" не очень сильный, так как по сечению захвата тепловых нейтронов ^{141}Pr намного уступает изотопам других лантаноидов, кроме церия.

Радиоизотопы празеодима короткоживущи. Самый тяжелый из них - с массовым числом 148 - имеет период полураспада 12 минут. Еще меньшее время живет самый легкий изотоп этого элемента - празеодим-133, впервые полученный в 1968-1969 годах в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне.

Неодим(Nd).

Неодим - второй по распространенности среди всех лантаноидов. Его содержание в земной коре составляет примерно - $2,5 \cdot 10^{-3}\%$. Есть даже неодимовый минерал - эшинит. В этот минерал входят оксиды кальция, тория, тантала, ниобия, иттрия, лантана и лантаноидов, из которых в нем больше всего церия и неодима.

Природный неодим состоит из 7 изотопов - с массовыми числами от 142 до 146, а также 148 и 150. Самый распространенный из них - неодим-142. Второй по распространенности изотоп - неодим-144 слабо радиоактивен, период его полураспада - $5 \cdot 10^{15}$ лет. Искусственные изотопы неодима короткоживущи. Лишь один из них - неодим-141 имеет период полураспада чуть больше 2 месяцев. Время жизни остальных исчисляется в лучшем случае считанными днями.

В отличие от празеодима, соединения неодима окрашены неодинаково. Так, окись неодима Nd_2O_3 - голубого цвета, его нитрат, бромид и йодид - сиреневого. Последний, правда, на свету разлагается и буреет - выделяется элементарный йод. Трифторид неодима NdF_3 окрашен в розовый цвет, сульфид Nd_2S_3 - в зеленый, карбид - в коричнево-золотистый, а гексаборид NdB_6 - в синий.

Наибольшее практическое значение из всех этих соединений приобрела окись неодима. Ее используют в электрических приборах как диэлектрик, отличающийся малым коэффициентом теплового расширения. Входит она и в рецептуры некоторых стекол. Области применения других соединений элемента №60 ограничены стеклом, керамикой и глазурями.

Значительно шире используется сам неодим. Из всех лантаноидов элемент №60 лучше всего влияет на свойства магниевых, алюминиевых и титановых сплавов. В России созданы высокопрочные магниевые сплавы, легированные неодимом и цирконием. Предел длительной прочности при повышенных температурах на много больше, чем у магниевых сплавов, легированных другими элементами. Алюминий, легированный неодимом, химически взаимодействует с ним. Образуются соединения состава $NdAl_4$ и $NdAl_2$. В итоге 5 %-ная добавка неодима вдвое увеличивает предел прочности алюминия (с 5 до 10 кг/мм²). Во много раз возрастает твердость сплава. Подобным же образом неодим действует и на свойства титана. 1,2% добавка неодима увеличивает предел прочности титана с 32 до 48-50 кг/мм².

Прометий(Pm).

Прометий - один из 4 искусственных не трансурановых элементов. В природе он образуется в результате радиоактивного распада ядер тяжелых элементов. Обнаружить прометий в земной коре удалось только после того, как он был получен искусственным путем.

Элемент №61 был открыт в 1947 году американскими исследователями Маринским, Гленденином и Кориелом среди продуктов, образующихся в ядерном реакторе.

Сейчас известно 14 изотопов прометия. Все они радиоактивны. Самый долгоживущий из них - прометий-145 с периодом полураспада около 18 лет.

Практически наиболее важен прометий-147 (период полураспада 2,64 года), который используют в миниатюрных атомных батареях, способных давать электроэнергию в течение нескольких лет. Такие батареи можно использовать как источник тока на космических кораблях, управляемых снарядах, радиоустройствах, часах и даже слуховых аппаратах.

В прометиевой атомной батарее происходит двукратное преобразование энергии. Сначала излучение прометия заставляет светиться специальный люминесцирующий состав, а световая энергия преобразуется в электрическую в кремниевом фотоэлементе. На одну батарейку используется всего 5 мг окиси прометия-147. Особенность прометия-147 в том, что он не испускает гамма-лучей, а дает лишь мягкое бета-излучение, задерживаемое даже тонким слоем люминесцента и корпусом батареи.

Самарий(Sm).

В середине XIX века на Урале был найден черный блестящий минерал, позднее названный самарскитом. В книге Н.А. Фигуровского "Открытия элементов и происхождение их названий" указано, что этот минерал открыт русским горным инженером В.Е.Самарским.

В 1878 году французский химик Делафонтен работал с самарскитом и выделил из него окись дидима. В спектре дидима, полученного из самарскита, Делафонтен обнаружил две новые голубые линии. Решив, что они принадлежат новому элементу, он сразу же дал этому элементу название: деципий - от латинского decipere, "обманывать, одурачивать". Однако позже было доказано, что деципий являлся смесью самария с другими редкоземельными элементами, прежде всего с неодимом и празеодимом.

Вскоре появились и другие сообщения о необычных спектральных линиях в окиси дидима. Окончательно подтвердил неоднородность этого вещества другой французский химик - Лекок де Буабодран. Он, как и Делафонтен, нашел две новые голубые линии (с длинами волн 400 и 417 Å), но эти линии отличались от линий деципия. В 1879 году Лекок де Буабодран назвал новый элемент самарием.

Через год швейцарский химик Ж. Ш. Мариньяк нашел в самарските еще один новый элемент. Он получил из самарскита две фракции, одна из которых давала точно такой же спектр, как у элемента, открытого Буабодраном. Так было подтверждено открытие самария.

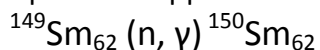
Элементарный самарий был получен в начале XX века, но еще несколько десятилетий не находил применения. Сегодня элемент (и его соединения) довольно важен для атомной энергетики: самарию свойственно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов - около 6500 барн. Это больше, чем у бора и кадмия - традиционных материалов регулирующих

стержней. Керамические материалы, в которые входят окись самария (порошок бледно-кремового цвета), стали использовать в качестве защитных материалов в реакторостроении.

В последние годы особое внимание ученых и практиков привлекло интерметаллическое соединение самария с кобальтом SmCo_5 , применяемое для изготовления сильных постоянных магнитов.

Кроме того, самарий вводят в состав стекол, способных люминесцировать и поглощать инфракрасные лучи.

Но не всегда самарий полезен. Физики считают, что из радиоактивных изотопов наибольшую опасность в качестве «реакторного яда» представляет ксенон-135, а из стабильных - изотоп самария с массовым числом 149. Сечение захвата тепловых нейтронов у самария-149 огромно - 66000 барн. Но в работающем реакторе происходит как бы самоочищение: при поглощении нейтрона самарий-149 превращается в самарий-150, который поглощает замедленные нейтроны намного хуже:



Для реактора на быстрых нейтронах самарий-149 не опасен: быстрые нейтроны его ядрами не захватываются.

Природный самарий состоит из семи изотопов (массовые числа: 144, 147, 148, 149, 150, 152 - самый распространенный изотоп - и 154). Самарий-147 α - радиоактивен, период его полураспада около 100 миллиардов лет.

Но не только из-за самария-147 радиоактивен минерал самарскит. В его состав наряду с редкими землями, кислородом, железом, танталом и ниобием входит уран.

Европий(Eu).

В 1886 году французский химик Демарсэ выделил из самариевой земли новый элемент, который, скорее всего, был не очень чистым европием. Но повторно опыт воспроизвести не удалось. В том же году англичанин Уильям Крукс обнаружил новую линию в спектре самарскита. Демарсе потратил на выделение нового элемента из самариевой земли несколько лет, и, наконец, в 1896 году ему удалось приготовить чистый препарат. Первоначально Демарсе обозначил открытый им элемент греческой заглавной буквой Σ (сигма). А в 1901 году после серии контрольных экспериментов этот элемент получил свое нынешнее название. Металлический европий впервые был получен лишь в 1937 году.

Европий - последний редкоземельный элемент подгруппы церия. Он самый легкий из лантаноидов, его плотность всего $5,245 \text{ г/см}^3$. У европия же наибольшие из всех лантаноидов атомный радиус и атомный объем.

Так же, как и его соседи по таблице Менделеева, европий входит в число наиболее сильных поглотителей тепловых нейтронов. Отсюда его

возможности в атомной технике и технике защиты от излучений. В качестве материала противонейтронной защиты элемент №63 интересен тем, что после поглощения нейтронов его природные изотопы ^{151}Eu и ^{153}Eu не теряют способность к дальнейшему поглощению нейтронов.

Радиоактивный европий, полученный из атомных реакторов, используется при лечении некоторых форм рака.

Важное значение приобрел европий как активатор люминофоров. Микропримесями европия активируют, в частности, окись иттрия Y_2O_3 и ортованадат иттрия YVO_4 , используемые для получения красного цвета на телевизионных экранах. Приобрели практическое значение и другие люминофоры, активированные европием.

Соединения европия (он проявляет валентности 2+ и 3+), как правило, белого цвета с розовато-оранжевым оттенком. Соединения европия с хлором и бромом светочувствительны.

Гадолиний(Gd).

Элемент №64 - гадолиний открыт в 1880 году. Первооткрыватель этого элемента - швейцарский химик Жан Шарль Галиссар де Маринбьяк (1817-1894) А через два года после смерти Маринбьяка был впервые получен в относительно чистом виде элементарный гадолиний. Между прочим, это был первый случай в истории науки, когда химический элемент назвали в память об ученом, члене-корреспонденте Петербургской академии - Юхане Гадолине, который был одним из первых исследователей редких земель.

На первый взгляд, по физическим и химическим свойствам гадолиний ничем не отличается от других редкоземельных металлов. Гадолиний - светлый, незначительно окисляющийся на воздухе металл - по отношению к кислотам и другим реагентам ведет себя так же, как лантан и церий. Но с гадолиния начинается иттриевая подгруппа редкоземельных элементов, а это значит, что на внешних электронных оболочках его атомов должны быть электроны со спинами разной направленности.

Прежде всего, гадолинию свойственно наивысшее среди всех атомов сечение захвата тепловых нейтронов, 46000 барн - такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния. А у гадолиния-157 (его доля в природной смеси 15,68 %) сечение захвата превышает 150 000 барн.

Отсюда возможности гадолиния при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты от нейтронов. Правда, активно захватывающие нейтроны изотопы гадолиния, ^{157}Gd и ^{155}Gd , в реакторах довольно быстро "выгорают" и превращаются в "соседние" ядра, у которых сечение захвата на много порядков меньше. Поэтому в конструкциях регулирующих стержней с гадолинием могут конкурировать другие редкоземельные элементы, прежде всего самарий и европий.

Удельное электрическое сопротивление гадолиния примерно вдвое больше, чем у других лантаноидов. Почти в два раза больше, чем у лантана и церия, и удельная теплоемкость гадолиния. Наконец, магнитные свойства ставят элемент №64 в один ряд с железом, кобальтом и никелем. В то время как лантан и другие лантаноиды парамагнитны, гадолиний - ферромагнетик, причем даже более сильный, чем никель и кобальт. Но железо и кобальт сохраняют ферромагнитность и при температурах порядка 1000°C, никель - до 631°C. Гадолиний же теряет это свойство, будучи нагрет всего до 290°C.

Необычные магнитные свойства и у некоторых соединений гадолиния. Его сульфат и хлорид (гадолиний всегда трехвалентен), размагничиваясь, заметно охлаждаются. Это свойство использовали для получения сверхнизких температур. Сначала соль состава $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ помещали в магнитное поле и охлаждали до предельно возможной температуры. А затем давали ей размагнититься. При этом запас энергии, которой обладала соль, еще уменьшался, и в конце опыта температура кристаллов отличалась от абсолютного нуля всего на одну тысячную градуса.

Сверхнизкие температуры (~2,2 К) открыли еще одно применение элементу №64. Сплав гадолиния с церием и рутением в этих условиях приобретает сверхпроводимость. И в то же время в нем наблюдается слабый ферромагнетизм. Другой сплав гадолиния - с титаном - применяют в качестве активатора в стартерах люминесцентных ламп.

Тербий(Tb).

Элемент №65 в природе существует в виде единственного стабильного изотопа ^{159}Tb . Элемент редкий, дорогой и используемый пока в основном для изучения свойств элемента №65. Весьма ограниченно соединения тербия используют в люминофорах, лазерных материалах и ферритах.

Тербий - идеальный парамагнетик. В чистом виде представляет собой металл серебристого цвета, который при нагревании покрывается оксидной пленкой.

Темно-коричневый порошок окиси тербия имеет состав Tb_4O_7 или $Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2$. Это значит, что при окислении часть атомов тербия отдает по три электрона, а другая часть - по четыре. Треххлористый тербий $TbCl_3$ - самое легкоплавкое соединение из всех галогенидов редкоземельных элементов - плавится при температуре меньше 600 °C.

История тербия достаточно путанная. В течение полувека существования этого элемента не раз бралось под сомнение. И лишь в начале 20 века известный французский химик Жорж Урбен (1872-1938) получил чистые препараты тербия и положил конец спорам.

Диспрозий(Dy).

Диспрозий - один из самых распространенных элементов иттриевой подгруппы. В земной коре его в 4,5 раза больше, чем вольфрама. Выглядит он так же, как и остальные члены редкоземельного семейства, проявляет валентность 3; окраска окиси и солей светло-желтая, обычно с зеленоватым, реже с оранжевым оттенком.

Название этого элемента происходит от греческого $\delta\nu\sigma\pi\rho\sigma\iota\tau\omicron\zeta$, что означает "труднодоступный". Название элемента №66 отразило трудности, с которыми пришлось столкнуться его первооткрывателю. Окись этого элемента - "землю" диспрозия открыл Лекок де Буабодран спектроскопически, а затем выделил ее из окиси иттрия. Произошло это в 1886 году, а через 20 лет Жорж Урбен получил диспрозий в относительно чистом виде.

Среди прочих лантаноидов диспрозий мало чем выделяется. Правда, ему, как и гадолинию, при определенных условиях свойствен ферромагнетизм, но только при низких температурах. Специалисты видят в диспрозии ценный компонент сплавов со специальными магнитными свойствами.

Для атомной энергетики диспрозий представляет ограниченный интерес, поскольку сечение захвата тепловых нейтронов у него достаточно велико (больше 1000 барн) по сравнению с бором или кадмием, на много меньше, чем у некоторых других лантаноидов - гадолиния, самария... Правда, диспрозий более тугоплавок, чем они, и это в какой-то мере уравнивает шансы.

Гольмий(Ho).

На VII Менделеевском съезде (1958 год) выступил известный немецкий ученый, один из первооткрывателей рения, Вальтер Ноддак с докладом «Техническое разделение и получение в чистом виде редкоземельных элементов семейства иттрия». В частности, Ноддак сообщил, что ему пришлось проделать 10 000 фракциональных кристаллизаций для выделения 10 миллиграммов чистой окиси гольмия... Сейчас методами жидкостной экстракции и ионного обмена получают сотни килограммов окиси гольмия чистотой более 99,99 %.

Для соединений элемента №67, элемента рассеянного и редкого, характерна желтая окраска различных оттенков. Пока эти соединения используют только в исследовательских целях.

Гольмий - идеальный парамагнетик, но подобные магнитные свойства проявляет большинство редкоземельных элементов.

Моноизотопность природного гольмия (весь он состоит из атомов с массовым числом 165) тоже не делает элемент №67 уникальным. Установлено, что соединения гольмия можно использовать в качестве катализаторов, но и другим лантаноидом свойственна каталитическая активность. Таким образом, элемент №67 пока не имеет практического применения.

Как считают большинство историков науки, гольмий открыт шведским химиком Т. П. Клеве в 1879 году. Клеве, продолжая разделять компоненты окиси иттрия, выделил из окиси эрбия аналогичные соединения иттербия, тулия и гольмия. Правда, в те же годы (1878-1879) швейцарец Сорэ исследовал спектры эрбиевой земли и обнаружил раздвоение некоторых спектральных линий. Он обозначил новый элемент индексом X; теперь известно, что найденные им новые линии принадлежат гольмию. Название элементу №67 дал Клеве: Holmia - старинное латинское название Стокгольма.

Эрбий(Er).

Окись эрбия Карл Мозандер выделил из иттриевой земли в 1843 году. Впоследствии эта розовая окись стала источником, из которого "почерпнули" еще два новых редкоземельных элемента - иттербий и тулий.

Кроме розовой окраски большинства соединений, в том числе окиси Er_2O_3 , эрбий почти ничем не отличается от прочих лантаноидов иттриевой подгруппы. Пожалуй, лишь несколько большие прочность и твердость выделяют этот элемент среди других лантаноидов.

Вместе с лютецием и тулием эрбий принадлежит к числу самых тяжелых лантаноидов - его плотность превышает 9 г/см^3 .

Основная область применения эрбия сегодня - это изготовление сортового окрашенного стекла. Кроме того, стекла, в составе которых есть эрбий, отлично поглощают инфракрасные лучи.

В числе потенциальных областей применения элемента №68 атомная энергетика (регулирующие стержни), светотехника (активатор фосфоров), производство ферритов и магнитных сплавов, лазеры. Здесь уже используют окись эрбия с примесью тулия.

Тулий(Tm).

Тулий (от латинского Thule, «Скандинавия») был открыт Т. П. Клеве в 1879 году. Сначала Клеве нашел новые спектральные линии, он же первым выделил из гадолинита бледно-зеленую окись элемента №69.

По данным академика А. П. Виноградова, тулий - самый редкий (если не считать прометия) из всех редкоземельных элементов. Содержание его в

земной коре $8 \cdot 10^{-5}$ %. По тугоплавкости тулий второй среди лантаноидов: температура его плавления 1550-1600°C (в разных справочниках приводятся разные величины; дело, видимо, в неодинаковой чистоте образцов). По температуре кипения он уступает только лютецию 1947°C и 3395°C соответственно.

Несмотря на минимальную распространенность, тулий нашел практическое применение раньше, чем многие более распространенные лантаноиды. Известно, например, что микропримеси тулия вводят в полупроводниковые материалы (в частности, в арсенид галлия). Но, как это ни странно, искусственно получаемый радиоактивный тулий-170 нашел большее применение, чем стабильный природный тулий (изотоп ^{169}Tm).

Тулий-170 образуется в атомных реакторах при облучении нейтронами природного тулия. Этот изотоп с периодом полураспада 129 дней излучает сравнительно мягкие гамма-лучи с энергией 84 кэВ. На основе этого изотопа были созданы компактные рентгено-просвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. В отличие от них тулиевые аппараты не нуждаются в электропитании, они намного компактнее, легче, проще по конструкции. Миниатюрные тулиевые приборы пригодны для рентгенодиагностики в тех тканях и органах, которые трудно, а порой невозможно, просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами. Гамма-лучи тулия просвечивают не только живые ткани, но и металл. Тулиевые гамма-дефектоскопы очень удобны для просвечивания тонкостенных деталей и сварных швов. Эти дефектоскопы наиболее чувствительны при работе с образцами толщиной не более 6 мм.

Препараты тулия-170 используют также в приборах, называемых мутномерами. Этими приборами определяют количество взвешенных частиц в жидкости по рассеянию в ней гамма-лучей. Для тулиевых приборов характерны компактность, надежность и быстроедействие. Единственный их недостаток - сравнительно малый период полураспада тулия-170.

Иттербий(Yb).

И снова элемент, о котором почти нечего рассказывать. Если шведскому местечку Иттербю повезло в том смысле, что его название запечатлелось в именах четырех химических элементов, то сами эти элементы, исключая иттрий, можно отнести к разряду наименее интересных. Иттербию, правда, свойственны некоторые отклонения от редкоземельного стандарта. В частности, он способен проявлять валентность 2+, это помогает выделить иттербий.

Из всех лантаноидов он больше всего похож на европий: малые атомный объемы и атомный радиус, пониженные (по сравнению с другими лантаноидами) плотность и температура плавления - все это свойственно

европию и иттербий. Зато электропроводность у иттербия почти втрое больше, чем у других лантаноидов, включая европий.

Оксид иттербия и его соли белого цвета.

Практическое применение этого элемента ограничено некоторыми специальными сплавами, в основном на алюминиевой основе. Кроме того, смесь оксидов иттербия и иттрия добавляют в огнеупоры на основе двуокиси циркония. Такая добавка стабилизирует свойства огнеупоров.

Лютеций(Lu).

Новая редкоземельная оксид лютеция выделена Жоржем Урбеном в 1907 году из иттербиевой земли. Название нового элемента Урбен произвел от старинного латинского названия столицы Франции Парижа (видимо, в противовес гольмию). Приоритет Урбена оспаривал Ауэр фон Вельсбах, который открыл элемент №71 несколькими месяцами позже и назвал его кассиопеем. В 1914 году Международная комиссия по атомным весам вынесла решение именовать элемент все-таки лютецием, но еще много лет в литературе, особенно немецкой, фигурировало название "кассиопей".

Лютеций - последний лантаноид, самый тяжелый (плотность 9,849 г/см³), самый тугоплавкий (температура плавления 1700 ± 50 °С), самый, пожалуй, труднодоступный и один из самых дорогих. В полном соответствии с правилом лантаноидного сжатия атом лютеция имеет наименьший среди всех лантаноидов объем, а ион Lu³⁺ - минимальный радиус, всего 0,99 Å. По остальным же характеристикам и свойствам лютеций мало отличается от других лантаноидов.

Природный лютеций состоит всего из двух изотопов - стабильного лютеция-175 (97,412 %) и β-радиоактивного лютеция-176 (2,588 %) с периодом полураспада 20 миллиардов лет. Искусственным путем получено еще несколько радиоизотопов лютеция с периодом полураспада от 22 минут до 500 дней. Последний изотоп лютеция получен в 1968 году в Дубне.

Практического значения элемент №71 пока не имеет. Однако, известно, что добавка лютеция положительно влияет на свойства хрома.

1.2. Основы спектроскопии редкоземельных ионов.

1.2.1. Влияние положения энергетических уровней на свойства люминофоров

Ионы лантанидов как в двух, так и в трехвалентном состоянии образуют очень важный класс активаторов люминесценции в люминофорах

и монокристаллах [9]. Быстрое (15–60 нс) излучение $5d-4fCe^{3+}$ в соединениях, подобных $LaCl_3$, $LaBr_3$, Lu_2SiO_5 , и Gd_2SiO_5 используется в сцинтилляторах для детектирования γ -излучения [10]. Это же излучение используется в катодно-лучевых трубках и электролюминесцентных приборах. Каскадная эмиссия фотонов с участием $4f^2$ уровней Pr^{3+} исследуется для разработки люминофоров с высокой квантовой эффективностью при возбуждении вакуумным УФ разряда в ксеноне [11]. Узкополосное излучение при $4f^3$ переходах в Nd^{3+} используется в лазерных кристаллах, таких как $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$. Ионы Sm^{3+} используются в качестве эффективной ловушки электронов, и множество исследований было посвящено изучению их способности к хранению информации. Например, $MgS:Ce^{3+};Sm^{3+}$ и $MgS:Eu^{2+};Sm^{3+}$ были предложены для применения в качестве люминофоров с оптической памятью [12], $Y_2SiO_5:Ce^{3+};Sm^{3+}$ - для рентгенолюминофоров [13], а $LiYSiO_4:Ce^{3+};Sm^{3+}$ - люминофоров для регистрации тепловых нейтронов [14]. Сильное красное излучение ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ $4f^6$ Eu^{3+} и от голубого до красного $5d-4f$ излучение Eu^{2+} используются в люминофорах дисплеев и в ламповых люминофорах. $4f^8$ линия излучения Tb^{3+} часто ответственна за зеленую компоненту трехцветных трубок. Dy^{3+} играет важную роль в люминофорах с длительным послесвечением $SrAl_2O_4:Eu^{2+};Dy^{3+}$ [15][16]. Er^{3+} и Tm^{3+} подобно Pr^{3+} , исследуются в качестве люминофоров для каскадной эмиссии фотонов.

Этот краткий и далеко не полный обзор иллюстрирует многообразие применений люминесценции редкоземельных ионов. Он также показывает, что можно различать два типа люминесцентных переходов в лантанидах.

(1) *Переходы между уровнями $4f^n$ конфигурации.* Энергия каждого из возбужденных состояний $4f^n$ относительно самого нижнего $4f^n$ состояния считается независимой от типа соединения. Затем можно воспользоваться диаграммой Дике с расширением, предложенным Ве и др. [17], чтобы идентифицировать множество возможных линий оптического поглощения и излучения.

(2) *Переходы между конфигурациями $4f^{n-1}5d$ и $4f^n$.* В отличие от уровней $4f$ энергия уровней $5d$, очень сильно зависит от типа соединения. Например, длины волн излучения $5d-4f$ иона Ce^{3+} могут изменяться от УФ области во фторидах типа $KMgF_3$ до красной области в сульфидах, таких как Lu_2S_3 [18].

Во всех применениях цвет излучения и квантовый выход являются определяющими характеристиками, тогда как термостабильность излучения только в некоторых применениях. Эти три аспекта имеют отношение к относительному и абсолютному положению уровней энергии лантанидов. Например, положение чувствительных к основе нижних 5d состояний относительно независимых от основы 4f состояний важно для тушения при многофононной релаксации как 5d–4f так и 4f–4f излучений. Абсолютное положение 4f и 5d состояний относительно валентной зоны также влияет на тушение люминесценции и на явления захвата заряда. Хотя давно было понятно, что абсолютное положение имеет решающее значение для характеристик люминофора, экспериментальное и теоретическое понимание расположения энергетических уровней относительно собственных зон основы отсутствует.

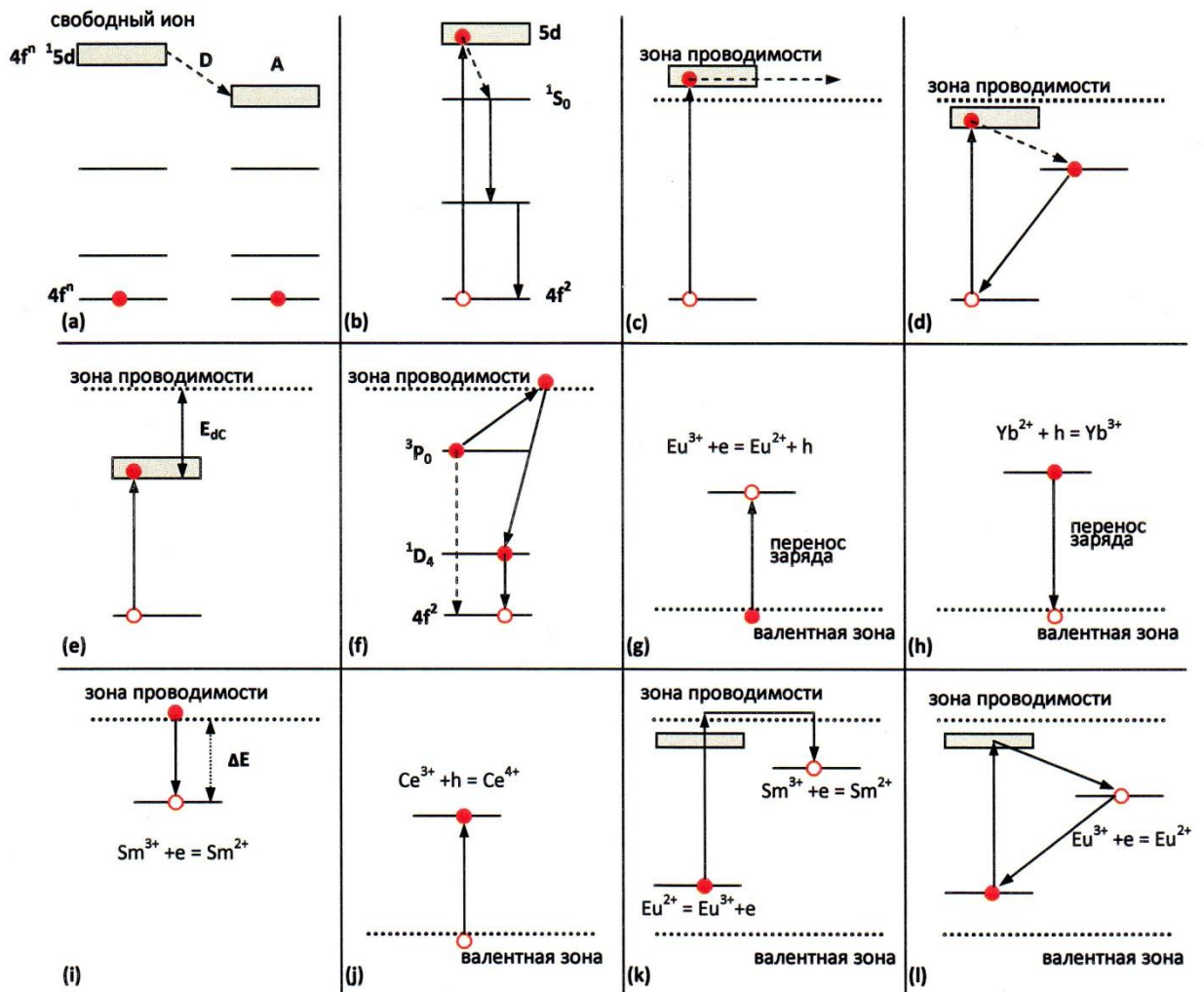


Рис. 2. Иллюстрация влияния расположения уровней на свойства люминофоров:

(а) D - красное смещение 5d состояния,

- (b) каскадная эмиссия фотонов в Pr^{3+} ,
- (c) тушение 5d–4f излучения при автоионизации,
- (d) аномальное 5d излучение,
- (e) температурное тушение при ионизации,
- (f) тушение при межвалентном переносе заряда,
- (g) перенос заряда из валентной зоны,
- (h) люминесценция при переносе заряда,
- (i) захват электрона ионом Sm^{3+} ,
- (j) захват дырки ионом Ce^{3+} ,
- (k) передача электрона от иона Eu^{2+} иону Sm^{3+} ,
- (l) тушение люминесценции при переносе заряда от одного лантанида другому.

Рис. 2(a) иллюстрирует сдвиг вниз самого нижнего уровня 5d при переходе иона лантанида из газовой фазы (свободный ион) в кристаллическое окружение соединения (A). Вследствие взаимодействия с соседним анионным лигандом (взаимодействие с кристаллическим полем), вырожденные уровни 5d свободного иона расщепляются (расщепление в кристаллическом поле), в зависимости от симметрии места. Кроме того, вся конфигурация 5d сдвигается ("центроидный сдвиг") в сторону более низкой энергии. Оба явления, и расщепление в кристаллическом поле и "центроидный сдвиг", понижают самый нижний из 5d уровней на величину, известную как красное смещение D . Очевидно, что величина D определяет цвет излучения и длину волны поглощения 4f–5d переходов.

Рис. 2(b) иллюстрирует значение положения самого нижнего 5d уровня относительно уровней $4f^2\text{Pr}^{3+}$. С уровня 5d, лежащего выше уровня 1S_0 в Pr^{3+} , имеет место многофононная релаксация с самого нижнего из 5d состояний до нижележащего 1S_0 уровня. Результатом может быть каскадная эмиссия двух фотонов, приводящая к квантовому выходу большему 100%. Однако при расположении самого нижнего из уровней 5d ниже уровня 1S_0 , наблюдается широкополосное излучение 5d–4f. Много исследований было посвящено поиску люминофоров с расщеплением квантов на Pr^{3+} , и сцинтилляторов на основе легированных Pr^{3+} материалов с высокой эффективностью излучения 5d–4f. В зависимости от точного расположения самого нижнего из уровней 5d в Nd^{3+} , Eu^{2+} , и Sm^{2+} , наблюдается или широкополосное 5d–4f излучение или узкая линия излучения 4f–4f[19].

Рис. 2(с), (d), и (е) показывают взаимодействие между локализованным 5d электроном и делокализованным состоянием в зоне проводимости. Если самое низкое из 5d состояний выше дна зоны проводимости, как на Рис. 2(с), происходит спонтанная автоионизация и наблюдается излучение 5d–4f. Такой случай имеет место в $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, редкоземельных сесквиоксидах $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$, а также для иона Eu^{2+} , занимающего место трехвалентного редкоземельного элемента в оксидных соединениях [20]. Рис. 2(d) иллюстрирует ситуацию, когда уровни 5d лежат ниже зоны проводимости. 5d электрон делокализован, но остается в окрестности дырки, оставшейся после него. Истинная природа состояния, которое иногда называют возбужденное состояние, локализованное на примеси, точно не известна. Рекомбинация электрона и дырки приводит к аномальному излучению, имеющему очень большой Стоксовский сдвиг [21], [22]. Наконец, на Рис. 2(е) показана ситуация, когда 5d состояние значительно ниже зоны проводимости, приводящая к излучению 5d–4f. Температурное тушение этого излучения при ионизации до состояния в зоне проводимости определяется энергией E_{dc} между 5d состоянием (d) и дном зоны проводимости (C) [23], [24]. Обзор соотношения между E_{dc} для Eu^{2+} и температурным тушением 5d–4f излучения дан в работе [24]. Информация о таких соотношениях крайне важна для разработки легированных Eu^{2+} термостабильных люминофоров для светодиодов или термостабильных сцинтилляторов, легированных Ce^{3+} . Для электролюминесцентных применений, E_{dc} является важным параметром, позволяющим отличить механизм ударной ионизации от механизма полевой ионизации [25].

Рис. 2(f) показывает типичную ситуацию для Pr^{3+} в сложных соединениях переходных металлов, подобных CaTiO_3 . Нежелательное голубое излучение Pr^{3+} с уровня 3P_0 тушится за счет межвалентного переноса заряда [26]. Электрон переходит с уровня 3P_0 на переходный металл (Ti^{4+}). Обратная передача электрона приводит к красному излучающему 1D_4 состоянию Pr^{3+} . Положение уровня 3P_0 относительно зоны проводимости, создаваемой переходным металлом, управляет процессом тушения и цветом излучения.

Мы обсудили примеры абсолютного положения “занятых состояний”. Однако трехвалентные ионы лантанидов могут захватывать электрон и переходить в двухвалентные ионы. Поэтому положение занятого основного состояния двухвалентного иона такое же, как незанятое акцептирующее электрон состояние соответствующего трехвалентного иона. Акцептированный электрон может поставляться из зоны проводимости, или от другого иона лантанида. Рис. 2(g) относится к соединениям, легированным Eu^{3+} . Eu^{3+} вводится в незанятые Eu^{2+} состояния в запрещенной зоне. Возбуждение электрона из валентной зоны на незанятые места создает

основное состояние Eu^{2+} . Используемый переход является дипольным разрешенным переходом, например, для сенсбилизации люминофоров $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ к излучению ртути 254 нм в осветительных лампах. Рекомбинация электрона с дыркой в валентной зоне оставляет ион Eu^{3+} в возбужденном состоянии $^5\text{D}_0$, что приводит к красному излучению $4f^6-4f^6$. Рис. 2(h) показывает подобную ситуацию для Yb^{3+} . В случае Yb^{3+} рекомбинация с дыркой в валентной зоне создает люминесценцию с переносом заряда, имеющую большой Стоксовский сдвиг. Этот тип люминесценции представляет значительный интерес при разработке сцинтилляторов для регистрации нейтрино [27]. Очевидно, что абсолютное положение основного состояния двухвалентного лантанида важно для энергии возбуждения и люминесценции с переносом заряда.

Рис. 2(i) показывает захват электрона из зоны проводимости ионом Sm^{3+} с образованием основного состояния Sm^{2+} . Абсолютное положение “незанятого” двухвалентного основного состояния определяется глубиной захвата соответствующего трехвалентного иона лантанида. С другой стороны. Абсолютное положение “занятого” основного состояния лантанида определяется глубиной захвата дырки в валентной зоне, созданной ионами лантанида. Рис. 2(j) иллюстрация захвата дырки из валентной зоны ионом Ce^{3+} . Этот захват дырки является важным аспектом механизма сцинтилляций в легированных Ce^{3+} сцинтилляторах. Подобно этому Eu^{2+} является эффективной дырочной ловушкой в рентгенолюминофорах с длительным послесвечением $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$.

Свойства люминофоров становятся сложнее, если речь идет о двукратно легированных системах. Рис. 2(k) показывает ситуацию в двукратно легированных Eu^{2+} и Sm^{3+} соединениях, подобных SrS и MgS , которые исследовались с целью применить их для хранения оптических данных [12], [19]. УФ импульс возбуждает электрон Eu^{2+} в зону проводимости, откуда он захватывается Sm^{3+} . Eu^{3+} и Sm^{2+} участвуют в процессе. ИК импульс снова освобождает электрон с Sm^{2+} , что в итоге приводит к люминесценции $5d-4f$ в Eu^{2+} . Подобный механизм применим для $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+};\text{Sm}^{3+}$ и $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+};\text{Sm}^{3+}$, которые разрабатывались в качестве люминофоров с длительным послесвечением для возбуждения рентгеновскими лучами и тепловыми нейтронами, соответственно [13], [14]. Истинный механизм длительной люминесценции $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+};\text{Dy}^{3+}$ до сих пор дискутируется. Абсолютные положения уровней энергии необходимо знать, чтобы прийти к вероятному механизму или отбросить невероятные [16].

Рис. 2(i) показывает тушение излучения в совместно легированных Ce^{3+} и Eu^{3+} системах. Электрон Ce^{3+} возбуждается до самого нижнего из уровней $5d$ может перейти на Eu^{3+} , если незаняты Eu^{2+} в основном состоянии

локализованы на более низком уровне энергии, чем занятые возбужденные 5d состояния Ce^{3+} . После перехода электрона образуются Eu^{2+} и Ce^{4+} . Электрон Eu^{2+} может перескочить назад на Ce^{4+} , если незанятое основное состояние Ce^{3+} расположено ниже занятого основного состояния Eu^{2+} . Первоначальное состояние восстанавливается без излучения фотона. Подобный путь тушения присущ Ce^{3+} в соединениях на основе Yb, с подходящей схемой уровней, также могут быть и другие пути тушения. Представленные выше примеры показывают важность расположения энергетических уровней для характеристики люминофоров. Это было понятно давно, но только в последнее время появились методы и модели позволяющие определить абсолютные положения уровней. В следующих разделах приведем краткий исторический обзор и текущее состояние разработок определения абсолютного положения уровней. Детальную информацию можно получить в оригинальной литературе.

1.2.2. Свободные (в газовой фазе) ионы лантанидов

Предыдущий раздел иллюстрирует важность положения уровней лантанидов для характеристик люминофоров. Чтобы понять и прогнозировать эти положения прежде всего требуется понимание свойств свободных (газообразных) ионов лантанидов. Рис. 3 показывает доступные данные по энергиям (E_{fd}), необходимым для возбуждения электрона с нижнего уровня $4f^n 5d^0 6s^m$ конфигурации на нижний уровень $4f^{n-1} 5d^1 6s^m$ конфигурации в газообразных свободных ионах или атомах лантанидов. Эти данные взяты у Брюера [20] и Мартина [29] с дополнением более поздних данных [19]. Наиболее полные данные имеются для нейтральных атомов ($m=2$, кривая c), одновалентных лантанидов ($m=1$, кривая b), и двухвалентных лантанидов ($m=0$, кривая a). Можно построить универсальную кривую, кривую на Рис. 2. При сдвиге энергии этой универсальной кривой, энергии переходов 4f–5d в зависимости от n может быть воспроизведена безотносительно к заряду иона лантанида (0, +1, +2, или +3) или числу, m , электронов на 6s оболочке ($m=0, 1$, или 2). Значительную роль играет природа внутренней 4f орбитали. Очевидно, что число занятых электронов на 6s оболочке, не оказывает влияния на общее поведение. Основные черты этих универсальных изменений известны давно и понятны в терминах теории спаривания спинов при связывании 4f электронов Юргенсена [30]. Энергия велика, если 4f конфигурация заполнена наполовину ($n=7$) или полностью заполнена ($n=14$), и энергия мала, если ее занимает один или 8 электронов.

Рис. 3 показывает энергию связи (или энергию ионизации) 4f и 5d электронов в свободных двухвалентных и трехвалентных ионов лантанидов с $m=0$. Если добавить соответствующую энергию, E_{fd} , из рис. 2 к кривым b и d на рис. 3, получим энергию связи 5d электрона (см. кривые a и c). Более сильное связывание 4f и 5d электронов в трехвалентных лантанидах по сравнению с двухвалентными вызвана более сильным Кулоновским притяжением. Ясно, что связывание 4f электрона ответственно за 4f–5d переходы. Энергии связывания 5d электронов довольно постоянны с изменением n , что указывает на относительную независимость природы 5d состояний от типа иона лантанида.

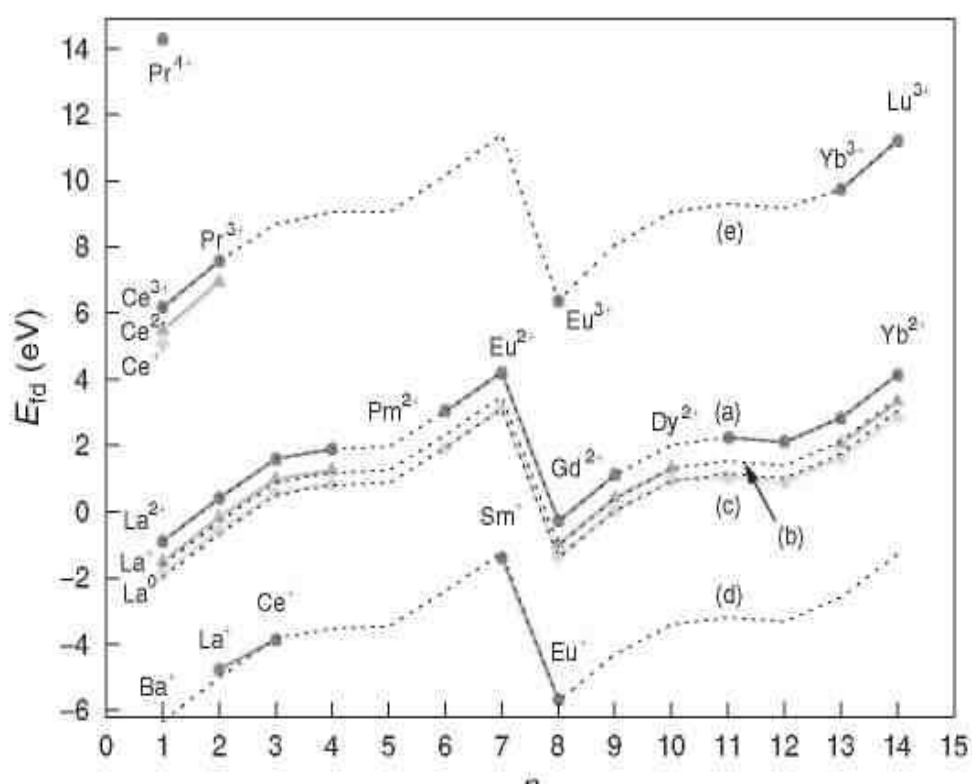


Рис. 3. Экспериментальные значения энергий E_{fd} для переходов между самым нижним из $4f^n 5d^0 6s^m$ состояний и самым нижним из $4f^{n-1} 5d^1 6s^m$ состояний в свободных ионах и атомах лантанидов (в газовой фазе). Сдвиг пунктирной кривой (a) на $-0,71$ эВ, $-1,09$ эВ, $-5,42$ эВ, и $+7,00$ эВ дает кривые (b), (c), (d), и (e), соответственно.

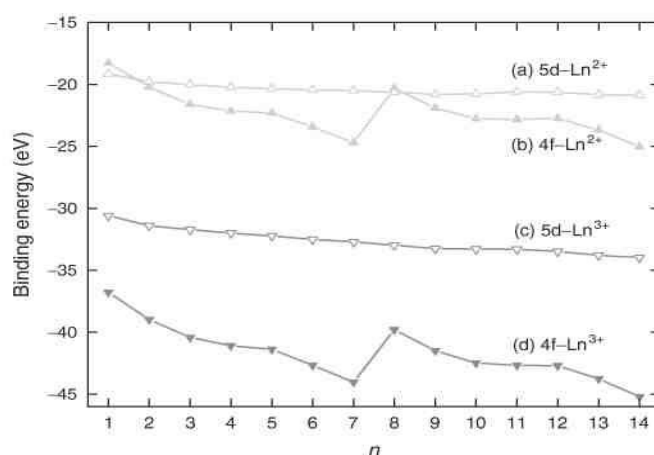


Рис. 4. Энергия связи в эВ 5d (кривые а и с) и 4f электронов (кривые b и d) в свободных двухвалентных (кривые а и b) и трехвалентных ионах лантанидов (кривые с и d).

1.2.3. 4f-5d разность энергий ионов лантанидов в соединениях

Рис. 2 указывает, что изменение E_{fd} с изменением n не зависит от заряда иона лантанидов или числа электронов на 6s оболочке. Также хорошо установлено, что диаграмма Дике 4f уровней энергии почти не зависит от типа соединения.

Для 5d состояний ситуация полностью отличается. Основа влияет на их энергию в 50 раз сильнее, чем на 4f состояния. Поэтому 5d состояния расщепляются в кристаллическом поле и средняя энергия 5d конфигурации сдвигается ("центроидный сдвиг"), энергия самого нижнего из уровней 5d конфигурации уменьшается, как показано для Ce^{3+} в LiLuF_4 на рис. 5 (см. также Рис. 1(a)). Уменьшение, известное как "красное смещение", или депрессия $D(n,Q,A) \sim D(Q,A)$ где n , Q и A обозначают число электронов $4f^n$ в основном состоянии, заряд иона лантанида и соединение, соответственно. Красное смещение очень сильно зависит от A , но в первом приближении почти не зависит от n , т.е. от типа иона лантанида. Это является следствием того, что оба, и "центроидный сдвиг" и расщепление в кристаллическом поле, для 5d уровней зависят от типа соединения, но для различных ионов лантанидов приблизительно одинаковы.

Рис. 6 иллюстрирует этот принцип. Приведена инвертированная диаграмма Дике, на которой за нуль энергии принимается энергия нижнего из 5d уровней свободного трехвалентного лантанидного иона. Если лантанидный ион не свободен, а находится в соединении, нужно просто сместить вниз 5d уровни на величину "красного смещения" $D(3+,A)$, чтобы

получить соответствующую диаграмму для данного соединения. Рис. 5 относится к LiLuF_4 . Энергия перехода 4f-5d для каждого лантанидного иона может быть получена из диаграммы. В математической форме это можно выразить как:

$$E_{fd}(n,3+,A) = E_{fd}(n,3+, \text{св.ион}) - D(3+,A) \quad (1)$$

где $E_{fd}(n,3+, \text{для свободного иона})$ – энергия первого перехода $4f^n - 4f^{n-1}5d$ в свободном трехвалентном ионе (3+) [31]. Кроме того, для энергии 4f-5d в LiLuF_4 диаграмма предсказывает, что самое нижнее из 5d состояний Pr^{3+} лежит ниже 1S_0 состояния и наблюдается широкополосное излучение 5d-4f, а узкая линия излучения 1S_0 отсутствует (см. рис. 1(b)). Ожидается, что самое нижнее 5d состояние Nd^{3+} в LiLuF_4 достаточно устойчиво к многофононной релаксации на уровень $^2G_{7/2}$. Тем не менее, 5d-4f излучение Nd^{3+} наблюдается.

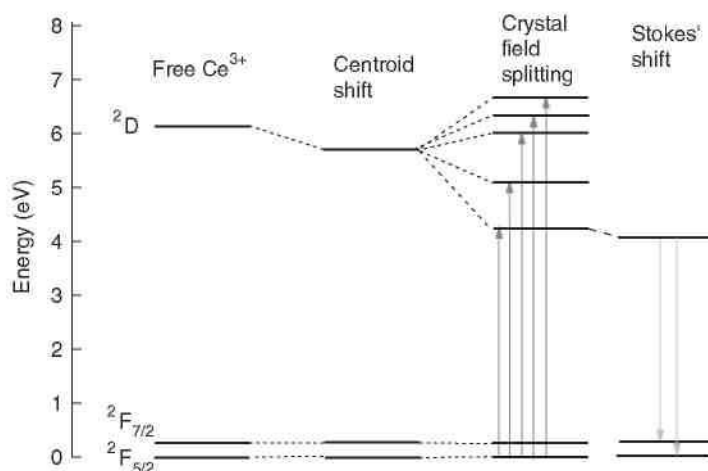


Рис. 5. Влияние кристаллического поля на энергетические состояния (вырождение) свободного Ce^{3+} в LiLuF_4 . Комбинация центрального сдвига и расщепления в кристаллическом поле снижает самое нижнее из состояний 5d на величину общей энергии D. В крайней правой части рисунка показан Стоксовский сдвиг излучения при переходе 5d-4f.

Величина "красного смещения" известна для многих сотен различных соединений. Рис. 7 суммирует эти данные $D(3+,A)$ для трехвалентных ионов лантанидов [18]. Здесь за нуль приняты свободные ионы, для галогенидов смещение увеличивается при переходе от F к I в последовательности F, Cl, Br, I. Для халькогенидов наблюдалось увеличение смещения в ряду O, S, Se, и предположительно Te. Смещение напрямую связано со свойствами аниона, который вызывает "центроидный сдвиг". Причины "центроидного сдвига"

очень сложны и связаны с ковалентностью и поляризуемостью аниона в соединении [32], [33], [34]. Расщепление в кристаллическом поле связано с формой и величиной первого полиэдра анионной координации [34], [35]. Небольшие анионы фтора и кислорода дают наибольшую величину расщепления в кристаллическом поле, и это главная причина различия величин "красного сдвига" для этих двух типов соединений. На основании имеющейся информации по величинам "красного смещения" можно предсказать энергии 4f–5d переходов для каждого из 13 трехвалентных лантанидных ионов в нескольких сотнях различных соединений с помощью простого соотношения по уравнению (1). Уравнение (1) хорошо применимо для 5d–4f излучения потому, что Стоксовский сдвиг между поглощением и излучением в первом приближении не зависит от иона лантанида.

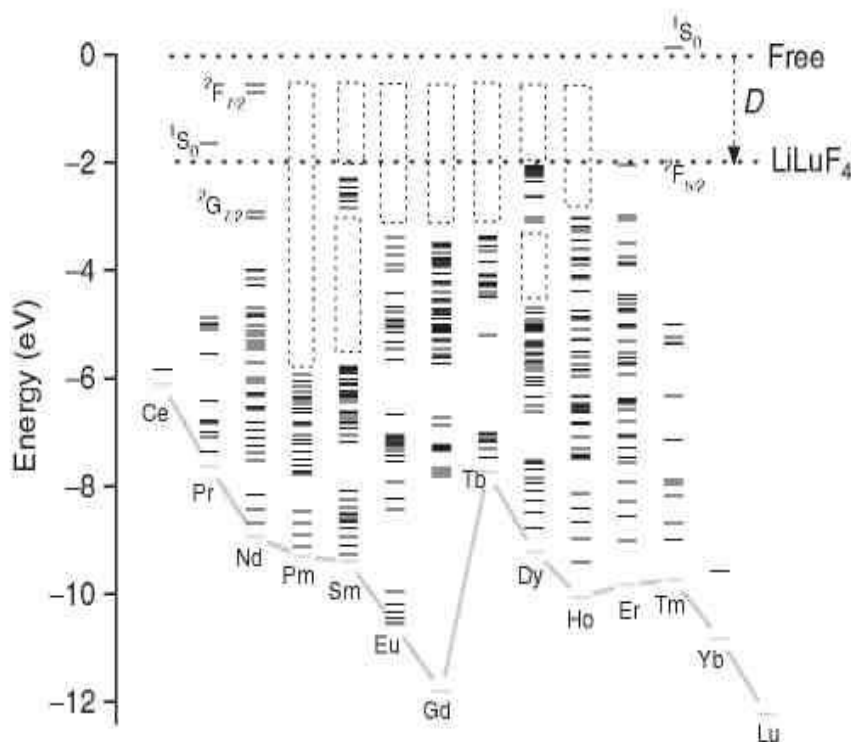


Рис. 6 Перевернутая диаграмма Дике, на которой энергия самого нижнего из 5d уровней трехвалентных ионов лантанидов принимается за нуль шкалы энергий. Сдвиг вниз уровней 5d на величину красного сдвига $D = 1,9$ эВ дает относительные положения самого нижнего из 5d уровней для трехвалентных ионов лантанидов в LiLuF_4 .

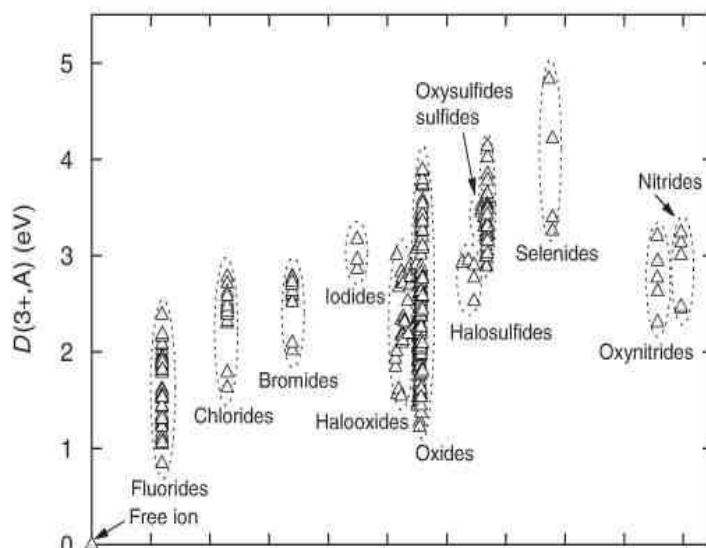


Рис. 7 Красный сдвиг $D(3+,A)$ трехвалентных ионов лантанидов в различных соединениях. Параметр по горизонтальной оси группирует данные в зависимости от типа соединения

Для двухвалентных ионов лантанидов в соединениях картина аналогична [19], [20]. Снова можно ввести "красное смещение" $D(2+,A)$ с похожим выражением

$$E^{CT} = 3,72(\eta(X) - \eta_{opt}(Eu)) \quad (2)$$

$$E_{fd}(n, 2+, A) = E_{fd}(n, 2+, \text{св. ион}) - D(2+, A) \quad (3)$$

и построить рисунки, аналогичные рис. 5 и рис. 6.

На основании всех данных о $D(3+,A)$ и $D(2+,A)$, "красное смещение" у двухвалентных ионов лантанидов можно сравнить с "красным смещением" у трехвалентных ионов; соотношение оказалось приблизительно линейным [36].

$$D(2+, A) = 0,64D(3+, A) - 0,233 \text{ эВ} \quad (4)$$

Исследования показали также линейное соотношение между расщеплением в кристаллическом поле, центральным сдвигом и Стоксовским сдвигом.

Применяя уравнения (1), (2), и (3) к доступным данным по $D(2+,A)$ и $D(3+,A)$, можно предсказать разницу в энергиях $4f-5d$ для всех 13 двух и трехвалентных лантанидов и около 500 различных соединений, т.е., около 13 000 различных комбинаций! Как правило, точность не превышает 0,1 эВ, но имеются и отклонения. В работах Питерсона и др. [37], [38] на

трехвалентных лантанидах в LiYF_4 , YPO_4 , и CaF_2 показано, что расщепление в кристаллическом поле слегка уменьшается с уменьшением размера иона лантанида. В этом случае "красное смещение" не может оставаться одинаковым для разных ионов. Изучение расщепления в кристаллическом поле в Ce^{3+} и Tb^{3+} также обнаружило отклонения порядка нескольких десятых электронвольт от идеализированной ситуации, отражаемой уравнениями (1), (2), и (3) [39].

1.2.4. Методы определения абсолютного расположения уровней

Экспериментальным основанием для выводов предыдущего раздела являются разницы энергий $4f-5d$ переходов, которые легко измерить с помощью методов измерения люминесценции, возбуждения люминесценции и оптического поглощения. Мы имеем дело с разрешенными дипольными переходами из локализованного основного состояния в локализованное возбужденное состояние одного и того же иона лантанида. Энергии обоих состояний хорошо определены.

С помощью техники, упомянутой в предыдущем параграфе, можно определить положение локализованных уровней ионов лантанидов относительно состояний в валентной зоне. Положение уровней относительно зоны проводимости определяется с помощью другой техники. Различные методы опираются на ионизацию $5d$ электронов в состоянии в зоне проводимости. Температурное тушение излучения $5d-4f\text{Ce}^{3+}$ или Eu^{2+} часто вызвано такими процессами ионизации [23], [24]. Установив интенсивность тушения, или укорочение времени жизни с температурой, по уравнению Аррениуса можно определить разность энергий, E_{DC} , между нижним $5d$ состоянием (релаксированная решетка) и дном зоны проводимости [23]. Такое исследование было выполнено Лиззо [44] для Yb^{2+} в CaSO_4 и SrB_4O_7 , Бешуре [25] для Ce^{3+} в CaGa_2S_4 , и Лю и Гамильтоном [23]. Отсутствие излучения Ce^{3+} может объясняться ситуацией, нарисованной на рис. 2(c) или присутствие аномального излучения, как на рис. 2(d), дает надежную информацию о положении $5d$ уровня [22]. Отсутствие или присутствие колебательной структуры у полос возбуждения можно также интерпретировать, как указание на то, что $5d$ уровни расположены в зоне проводимости [37]. Одно- или двух ступенчатая фотопроводимость дает информацию о положении основного состояния $4f$ относительно дна зоны проводимости [45 - 48]. Метод микроволновой проводимости, разработанный Жубером был применен к $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ [49].

1.2.5. Систематические изменения абсолютного расположения уровней

В предыдущем разделе даны пояснения к технике определения положения уровней. Однако зачастую эти методы применяются для конкретного иона в конкретном соединении с целью понять свойства именно этой комбинации. Более того, каждый из методов имеет свои неизвестные систематические ошибки. Поэтому индивидуальные исследования не дают нам широты обзора, как положение уровней энергии изменяется с типом иона и типом соединения. Такой обзор необходим для предсказания свойств люминофора и позволит исследователям найти новые лучшие материалы.

Первое систематическое исследование провели Педрини с соавторами, определившие положение основного состояния 4f конфигурации двухвалентных ионов лантанидов во фторидах CaF_2 , SrF_2 , и BaF_2 относительно дна зоны проводимости на основании измерения фотопроводимости [47]. Они предложили модель, объясняющую наблюдаемые изменения энергии основного состояния 4f с изменением n .

Первое систематическое исследование по определению положения уровней трехвалентных лантанидов было выполнено Тилем с соавторами с помощью метода рентгеновской спектроскопии XPS [50], [51] они изучили трехвалентные лантаниды в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и определили положение энергии основного состояния 4f относительно валентной зоны основного кристалла. Они использовали свои данные и систематическое исследование разницы энергий 4f–5d, проведенное в работе [31], чтобы локализовать 5d состояния в запрещенной зоне. Абсолютные значения энергии нижнего 5d состояния оказались относительно постоянными независимо от типа иона лантанида.

Оба метода и XPS и фотопроводимость имеют свои недостатки. Сила осциллятора для перехода из локализованного основного состояния 4f на делокализованное состояние в зоне проводимости очень мала и фотопроводимость редко наблюдается при таких прямых переходах. Чаще наблюдается двухступенчатая фотопроводимость. После дипольного разрешенного возбуждения на 5d состояние следует либо автоионизация (см. рис. 2(c)), либо термостимулированная ионизация (см. рис. 2(e)). Для опытов по XPS требуются образцы с высокой концентрацией Ln^{3+} , [50, 52] и приходится иметь дело с влиянием неопределенного конечного состояния на реальные данные [53]. В настоящее время данных, полученных этими двумя методами недостаточно. Хотя они дают нам очень ценные идеи и

понимание того, как высокие уровни энергии изменяются с изменением типа лантанидного иона, однако пока данных о влиянии различного типа соединений недостаточно.

Другим способом можно получить систематические изменения положения уровней с типом лантанида служит спектроскопия переноса заряда. Оказалось, что энергия переноса заряда на Sm^{3+} всегда выше на фиксированную величину (по крайней мере, для оксидов), по сравнению с этой энергией для Eu^{3+} . Это же справедливо для Tm^{3+} и Yb^{3+} . Это было замечено давно [30], [54], [55] и подтверждено более поздними работами [56 - 58]. Детальный анализ данных по переносу заряда по литературным данным показывает, что систематическое поведение энергии переноса заряда выдерживается для всех лантанидов и всех типов соединений [42].

Рис. 8 иллюстрирует метод построения диаграммы абсолютного положения уровней двухвалентных лантанидов в CaGa_2S_4 . Верх валентной зоны принимается за нуль энергии. Стрелки с номерами от 1 до 6 обозначены экспериментальные значения энергии переноса заряда на трехвалентные ионы лантанидов, эти данные позволяют нам определить положение основного состояния соответствующих двухвалентных лантанидов (см. рис. 2(g)). С их помощью можно построить точную универсальную кривую, только в инвертированной форме, как найдено для энергии E_{fd} 4f–5d переходов в свободных ионах и атомах на рис. 2. Стрелка 7 показывает энергию первого 4f–5d перехода в Eu^{2+} . С помощью уравнения (2) можно нарисовать схему абсолютного расположения нижнего 5d состояния для каждого из двухвалентных ионов лантанидов. Видно, что она не зависит от n .

Универсальное поведение энергии нижнего состояния 4f с изменением n определяется связыванием 4f электронов, подобно изображенному на рис. 3, но модифицированной потенциалом Маделунга в месте расположения иона лантанида в соединении. Потенциал Маделунга увеличивается с уменьшением размера иона за счет внутренней релаксации соседних отрицательно заряженных анионов [22], [42], [47], [51]. Увеличение энергии связи 5d электрона на 1–2 эВ, как наблюдается для свободных двухвалентных лантанидов на рис. 3, отсутствует в CaGa_2S_4 , у которого энергия связи 5d электрона не зависит от n . Такая неожиданная ситуация для CaGa_2S_4 , ожидаемая также для других сульфидных соединений, не применима к оксидам и фторидам. Для этих соединений найдено, что от Eu^{2+} до Yb^{2+} энергия связи постепенно уменьшается на 0,5 эВ [22], [42]. Другими словами, 5d состояния Yb^{2+} на 0,5 эВ ближе ко дну зоны проводимости, чем для Eu^{2+} , что согласуется с тем, что Yb^{2+} в оксидах и фторидах более чувствителен к аномальному излучению, чем Eu^{2+} в этих же соединениях.

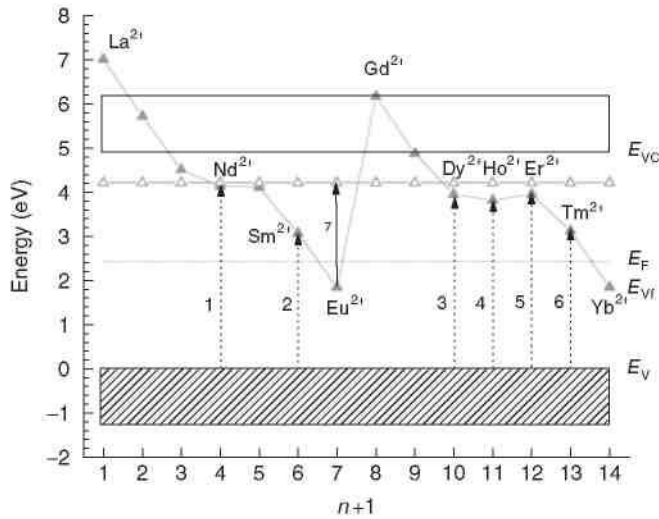


Рис. 8 Положение самого нижнего из 4f и 5d состояний двухвалентных ионов лантанидов в CaGa_2S_4 . Стрелками от 1 до 6 показаны наблюдаемые энергии переноса заряда на Ln^{3+} . Стрелка 7 показывает энергию первого из 4f–5d переходов в Eu^{2+} .

Универсальное поведение разности энергий переходов 4f–5d и переходов с переносом заряда образуют основу для метода построения диаграмм, как на Рис. 8. Требуются только три параметра, зависящие от материала основы, $E^{\text{CT}}(6,3+,A)$, $D(2+,A)$, и энергия $E_{\text{VC}}(A)$ между потолком валентной зоны (V) и дном зоны проводимости. Эти параметры известны для многих соединений [59]. На рис. 9 показаны энергии $E^{\text{CT}}(6,3+,A)$ переноса заряда на Eu^{3+} (с $n=6$) в соединении (A), а на рис. 10 показаны энергии первого экситонного максимума поглощения. Изменение ширины запрещенной зоны, т.е., энергия дна зоны проводимости E_{VC} , предполагается на 8% выше [59].

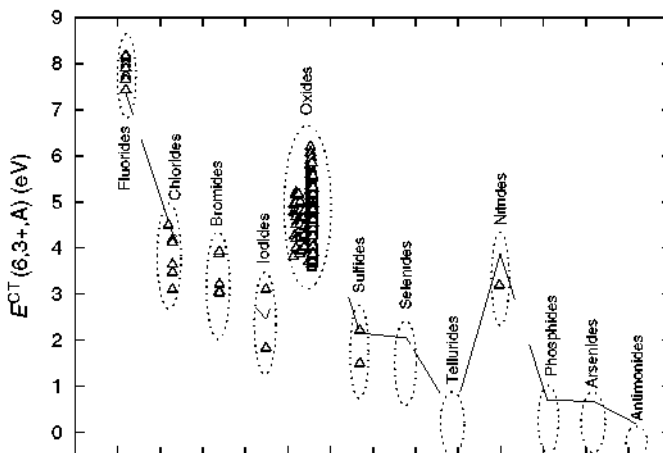


Рис. 9 Энергии переноса заряда $E^{\text{CT}}(6,3+,A)$ на Eu^{3+} в неорганических кристаллических соединениях. Параметр по горизонтальной оси группирует данные в зависимости от типа соединения. Сплошная кривая удовлетворяет

выражению $E^{CT} = 3,72h(X) - 2,00$ эВ, где $h(X)$ электроотрицательность аниона по Поулингу.

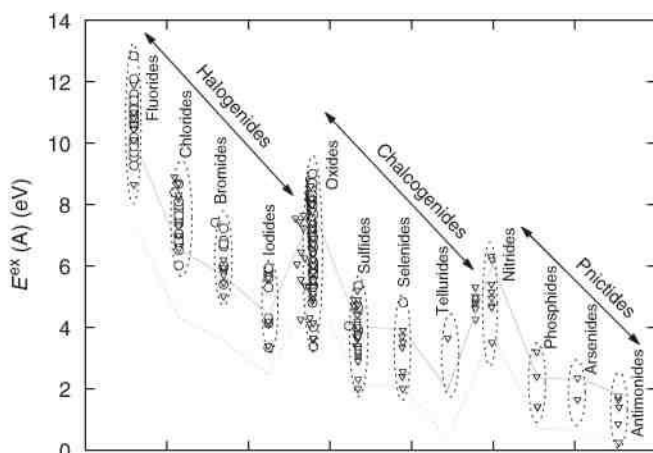


Рис. 10 Оптическая ширина запрещенной зоны E^{ex} неорганических соединений. Параметр по горизонтальной оси группирует данные в зависимости от типа соединения. Сплошная кривая удовлетворяет выражению $E^{ex} = 4.34h - 7.15$ эВ где $h(X)$ электроотрицательность аниона по Поулингу. Пунктирные кривые те же, что и на Рис. 9.

С помощью большого количества данных по $E^{CT}(6,3+,A)$, $D(2+,A)$, $D(3+,A)$, и $E_{vc}(A)$ доходящим до сотни различных соединений сегодня можно изучить соотношение между положением уровней и типом соединения детально. Рис. 8 показывает влияние типа аниона на положение основного состояния Eu^{2+} над потолком валентной зоны. Во фторидах уровень расположен при ~ 8 эВ и проявляется четкая зависимость от типа аниона. Для галогенидов энергия уменьшается в последовательности F, Cl, Br, I, а для халькогенидов в последовательности O, S, Se, и предположительно Te. Такая картина не нова и интерпретируется с помощью модели оптической электроотрицательности Юргенсона [60].

Определение положения уровней энергии относительно валентной зоны или зоны проводимости не прямая задача. Снова можно воспользоваться данными спектроскопии. Рис. 2(g) показывает переход электрона с вершины валентной зоны (аниона) на Eu^{3+} . Конечное состояние – основное состояние $4f^7$ конфигурации Eu^{2+} . Для этого процесса передачи заряда требуется энергия, которая потом принимается за разность между валентной зоной и основным состоянием Eu^{2+} . Вонг [40] и Хаппек [41] предполагали, что передача заряда непосредственно определяет положение основного состояния акцептирующих электрон лантанидов относительно вершины валентной зоны. Однако все не так просто. Передаваемый электрон и дырка оставляют за собой Кулоновское притяжение друг к другу, и это понижает энергию перехода возможно

больше, чем на 0,5 эВ. С другой стороны, размер Eu^{2+} примерно на 18 пм больше, чем размер Eu^{3+} , и оптический переход заканчивается на конфигурации соседнего аниона, все еще не находящейся в состоянии минимальной энергии. Оба эти эффекта компенсируют друг друга, и случайно первоначальное предположение Вонга и более позднее Хаппека выглядят весьма вероятными [42]. Положение занятых 4f состояний относительно занятых состояний в валентной зоне были исследованы с помощью рентгеновской и УФ фотоэлектронной спектроскопии[42].

Где $\eta(X)$ – электроотрицательность аниона X по Поулингу, $\eta_{\text{opt}}(\text{Eu})$ – оптическая электроотрицательность европия, величину которой определяют эмпирически из измеренных энергий переноса заряда. На рис.8 построена кривая, проходящая через экспериментальные точки при $\eta_{\text{opt}}(\text{Eu}) = 2$ [59]. Кривая воспроизводит основную тенденцию зависимости от типа аниона. Предсказано также, где можно ожидать положение основного состояния Eu^{2+} в пниктидах; ожидается уменьшение энергии в ряду N, O, As, Sb. Однако, большие изменения энергий переноса заряда внутри группы, например оксидов, не соответствуют теории Юргенсона. Для правильной интерпретации данных по переносу заряда важно учитывать такие параметры, как размер лантанидного узла и координационное число аниона.

Такое же уравнение, как ур. (4) можно написать для E^{ex} , чтобы иллюстрировать основную тенденцию изменения ширины запрещенной зоны с типом аниона. Запрещенная зона изменяется с изменением типа аниона так же, как энергия переноса заряда. Интересно, что подобное поведение с изменением типа аниона можно заметить у величины "красного смещения" (Рис. 6). Это говорит о том, что параметры этой модели ($E^{\text{CT}}(6,3+,A)$, $D(2+,A)$, $D(3+,A)$, и $E_{\text{vc}}(A)$) не являются полностью независимыми один от другого.

Аналогичное систематическое поведение было предложено для энергии нижнего 4f состояния двух- и трехвалентных лантанидов с изменением n [42]. В принципе можно воспользоваться таким методом для построения диаграммы абсолютных значений уровней трехвалентных ионов лантанидов.

Для двухвалентных лантанидов "опорной точкой" построения является энергия переноса заряда на Eu^{3+} (см. рис. 8). Для трехвалентных ионов такой опорной точкой определения положения уровней мог бы служить перенос заряда на ион Ce^{4+} . Однако, информации о переносе заряда на Ce^{4+} недостаточно для построения диаграммы уровней. Поэтому мы выбрали другую опорную точку. А именно, разность энергий $E_{\text{DC}}(1,3+,A)$ между нижним 5d состоянием Ce^{3+} и дном зоны проводимости. Эту величину (см. Рис. 1(d)) можно получить из экспериментов по двухступенчатой фотопроводимости или из данных по тушению люминесценции.

Рис. 10 представляет данные положения уровней двух- и трехвалентных лантанидов в одном и том же соединении YPO_4 . Эту схему можно сравнить со схемой для свободных ионов (Рис. 3). Заметим, что энергии связи между уровнями 5d свободных трехвалентных и свободных двухвалентных ионов различающиеся более, чем на 10 эВ, резко уменьшаются до 0,8 эВ в YPO_4 . При построении диаграмм для других соединений обычно наблюдаемая разность энергий 0,5–1,0 эВ. Разность энергий между 4f состояниями свободных ионов почти 20 эВ в соединении YPO_4 уменьшается до 7,5 эВ. Для различных материалов эта величина сохраняется почти постоянной.

Полная схема потенциалов, подобная таковой для YPO_4 , может быть продемонстрирована путем сравнения рис. 10 с ситуациями, нарисованными на рис. 2. Действительно, каждая из 12 ситуаций, приведенных на рис. 2 может быть обнаружена на схеме для YPO_4 . Стрелками, отмеченными 1g, 1h, 1i, 1j, и 1l показаны те же виды переходов, что и на рис. 2(g), (h), (i), (j), и (l), соответственно. Различные другие типы переходов, каналы тушения, и глубина ловушек зарядов могут быть считаны непосредственно из диаграмм.

Перечислим некоторые:

(1) Самое нижнее из 5d состояний всех лантанидных ионов расположено между E^{ex} и дном зоны проводимости. В такой ситуации излучение 5d–4f всегда потушено за счет процессов автоионизации (см. рис. 1(c) и (d)).

(2) Состояния 5d трехвалентных лантанидов значительно ниже E^{ex} , поэтому для Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , и Tm^{3+} наблюдаются 5d–4f излучения [37], [38].

(3) Кроме Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , и Lu^{3+} , все трехвалентные лантаниды образуют дырочные ловушки в валентной зоне. Самая глубокая ловушка у Ce^{3+} вслед за ним у Tb^{3+} .

(4) Энергии основных состояний двухвалентных лантанидов много выше потолка валентной зоны. На практике это означает, что даже для Eu и Yb, невозможно стабилизировать двухвалентное состояние в ходе синтеза.

(5) Трехвалентные лантаниды создают устойчивые электронные ловушки, потому что основные состояния соответствующих двухвалентных лантанидов лежат значительно ниже зоны проводимости.

(6) Основные состояния Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} , и Yb^{2+} лежат ниже 5d состояний трехвалентных лантанидов. Это означает, что Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} , и Yb^{3+} могут тушить 5d излучение трехвалентных ионов лантанидов.

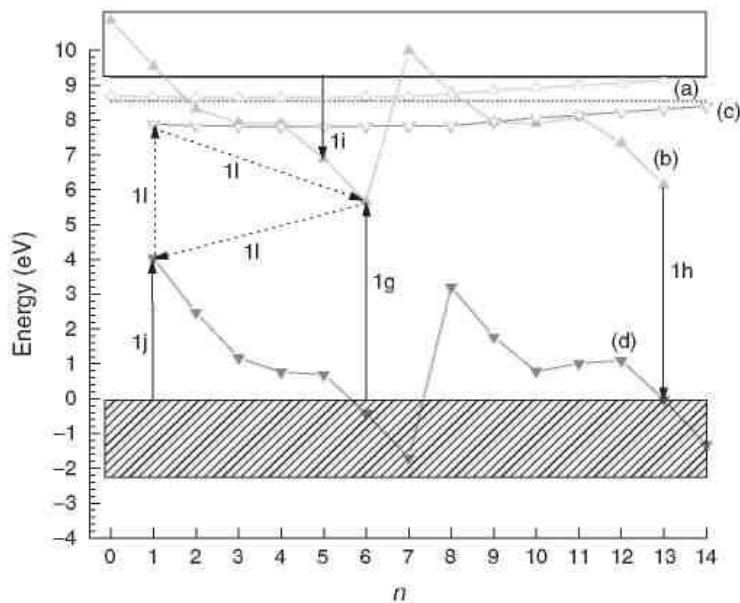


Рис. 11 Положение самого нижнего из 4f (кривые b и d) и самого нижнего из 5d (кривые a и c) состояний двухвалентных (кривые a и b) и трехвалентных (кривые c и d) ионов лантанидов в YPO_4 . n и $n+1$ – число электронов на 4f оболочке трехвалентного и двухвалентного ионов лантанидов, соответственно. Стрелки указывают на переходы, которые обсуждались ранее на Рис. 2. Горизонтальная пунктирная линия на уровне 8,55 эВ отображает E^{ex} .

1.2.6. Диаграмма Дике

Наиболее важной особенностью ионов редких земель является частичное заполнение 4f электронной оболочки. Замкнутые электронные оболочки, которым являются основные спектроскопические состояния La^{3+} или Ce^{4+} , соответствуют ядру ксенона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. У следующих ионов электроны добавляются в 4f оболочку до тех пор, пока не заполнятся все 14 электронов у Yb^{2+} и Lu^{3+} . При увеличении числа 4f электронов от 1 до 7 число термов LS увеличивается, а при увеличении числа электронов от 7 до 14 число термов уменьшается. В приближении промежуточной связи, за счет спин-орбитального взаимодействия все LS термы расщепляются на мультиплеты JJ , число которых следует той же тенденции, что и термы LS . Каждый мультиплет может расщепляться дальше, если ион вкраплен в кристалл или стекло, при этом число результирующих состояний зависит от симметрии окружения (только для ионов Крамерса,

Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , и Yb^{3+} , имеющих нечетное число 4f электронов, остается двойное вырождение всех энергетических уровней). Использование УФ и ВУФ ведут к возбуждению одного из 4f электронов иона РЗ на 5d орбиталь, что приводит к изменению электронной конфигурации от $4f^n$ на $4f^{n-1}5d$. В таблице 1 дана основная информация об основной и первой возбужденной электронных конфигурациях ионов RE^{3+} . Большое число состояний в основной и первой возбужденной конфигурации (особенно для ионов из середины лантанидного ряда) открывает возможность для получения излучения в широкой области спектра, а также комбинируя различные ионы, чтобы получить эффективную передачу энергии от одного иона другому (при условии резонанса между уровнями энергии). В целом, поскольку электронные переходы внутри основной конфигурации запрещены по четности, разрешены только переходы между примесными состояниями противоположной четности, соответствующие линии поглощения и излучения очень узкие и слабо зависят от окружения (из-за экранирования другими оболочками). В противоположность этому, спектры поглощения, приписываемые межконфигурационным переходам $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ связаны с широкими полосами и подвержены сильному влиянию электронно-колебательному взаимодействию. Первое систематическое экспериментальное изучение схемы энергетических уровней редких земель, по спектрам поглощения и излучения были предприняты Дике и Гроссвайтом в начале 1960-х и суммированы в монографии Дике [63]. Результатом этих работ стала диаграмма энергетических уровней трехвалентных редкоземельных ионов (известная как "диаграмма Дике"). Систематический анализ влияния кристаллического поля в различных основах был выполнен Кэрналлом с соавт [64].

В последние годы центр интереса исследователей сместился в сторону высокоэнергетических уровней из-за растущего интереса к лазерам и люминофорам, работающим в области УФ и ВУФ. Поэтому сегодня большое внимание уделяется тщательному анализу (и экспериментально и теоретически) высокоэнергетических уровней ионов РЗ их электронных конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}5d$ [65], [66].

В этих работах экспериментальные спектры анализируются на основе феноменологического и полуэмпирического приближений со многими подгоночными параметрами, выбор этих параметров обычно довольно труден и не всегда однозначен.

В отличие от перечисленных работ, в этой главе мы воспользуемся приближением "из первых принципов" [67], которое эффективно для однозначного анализа экспериментальных спектров или для предсказания оптических спектров неизвестных материалов. Описание энергетической

структуры ионов РЗ и их спектров поглощения, основанные на расчетах из первых принципов основное содержание настоящей главы, которая будет организована следующим образом. Во-первых, дадим обзор полуэмпирических расчетов кристаллического поля, используемых обычно для описания схемы энергетических уровней ионов РЗ в кристаллах. Во-вторых, идет описание основных постулатов метода многоэлектронных дискретных вариаций (DVME), основанному на методе дискретных вариаций $X\alpha(DV-X\alpha)$, (который не требует использования никаких эмпирических параметров). В-третьих, мы продолжим подробные расчеты и анализ схемы энергетических уровней ионов РЗ в свободном состоянии и в кристаллах. В качестве примера практических материалов, даны расчеты спектров поглощения ионов Eu^{2+} в промышленном голубом люминофоре $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM:Eu²⁺).

Расчеты из первых принципов мультиплетной структуры ионов металлов в твердых телах

Исторически первые неэмпирические расчеты мультиплетной структуры ионов переходных металлов в кристаллах были выполнены Ватанабе и Камамурой с помощью комбинации приближения локальной плотности и теории поля лигандов [68]. Они получили аналитическое выражение энергий мультиплетов в симметрии T_d , где все энергии мультиплетов выражены в терминах десяти независимых интегралов отталкивания электрон-электрон. Эти интегралы рассчитывались путем расчета кластеров на основе LDA. Авторы исследовали мультиплетную структуру ионов переходных металлов в различных полупроводниках и хорошо воспроизводят энергии ниже лежащих мультиплетов. Однако, такие расчеты проводились редко.

Расчеты энергий мультиплетов по методу плотности функционала в рамках одно-электронного приближения также были выполнены с помощью приближения снижения симметрии, разработанным Доулем [74]. В основном мультиплетные состояния выражаются в виде линейной комбинации определителей Слейтера. В принципе, одноэлектронные расчеты дают только энергии каждого из определителей Слейтера. Однако, Доул с соавторами получили уровни энергии мультиплетов с помощью аналитических соотношений между энергиями мультиплетов и отдельными определителями Слейтера. В работе [75] с помощью этого приближения рассчитали также мультиплетную структуру иона Cr^{4+} в некоторых оксидах и вывели энергии некоторых нижележащих мультиплетов. Однако, из-за отсутствия соответствующих многоэлектронных собственных функций, они не смогли рассчитать вероятности переходов между состояниями мультиплетов. Более того, процедура снижения симметрии для систем с низкой симметрией

осталась неопределенной. Поэтому данное приближение применимо только к системам с высокой симметрией, как O_h или T_d .

Расчеты по методу Хартри-Фока в сочетании с конфигурационным взаимодействием провели Сейджо с сотр. [81]. Они рассчитали структуру мультиплетов иона Ni^{2+} в MgO и иона V^{3+} в некоторых фторидных кристаллах и получили согласие с экспериментом. Хотя такое приближение математически безупречно, практически для точных расчетов оно требует большое число определителей Слейтера. По причине этих расчетных требований только кристаллы с симметрией O_h были обработаны достаточно далеко. Выполнены расчеты мультиплетной структуры ионов U^{3+} в Cs_2NaYCl_6 с учетом релятивистских эффектов, используя в расчетах двухкомпонентные конфигурационные взаимодействия [82].

Метод расчета из первых принципов

В настоящей работе мы сначала выполним расчеты молекулярных орбиталей (МО) с помощью классического метода DV-Х α . Затем выполним расчет CI с помощью метода DVME, для получения уровней энергии и волновых функций многоэлектронной системы, которые используем для расчетов оптических спектров ионов редких земель в кристаллах.

Релятивистский метод DV-Х α —одноэлектронный расчет

Одноэлектронный гамильтониан Дирака

Если релятивистские эффекты значительны, электронные состояния молекул в адиабатическом приближении можно получить решением одноэлектронного уравнения Дирака [23]

$$h\varphi_k(r) = \varepsilon_k \varphi_k(r) \quad (5)$$

где r положение электрона φ_k и ε_k k -ая молекулярная орбиталь и ее энергия, соответственно, h одно-электронный Гамильтониан Дирака,

$$h = c\tilde{\alpha} \cdot p + \tilde{\beta}c^2 + V(r) = -ic \left(\tilde{\alpha}_x \frac{d}{dx} + \tilde{\alpha}_y \frac{d}{dy} + \tilde{\alpha}_z \frac{d}{dz} \right) + \tilde{\beta}c^2 + V(r) \quad (6)$$

где c скорость света, $p = -i\nabla$ оператор момента, $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{\beta}$ и матрицы Дирака.

Эти матрицы представлены спиновыми матрицами Паули,

$$\tilde{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\tilde{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\sigma}_i \\ \tilde{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix} \quad (i = x, y, z), \quad \tilde{\beta} = \begin{pmatrix} \tilde{I} & 0 \\ 0 & -\tilde{I} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

Приближение Х α

В релятивистском методе DV-Х α [75], потенциал $V(\mathbf{r})$ в ур. (5) выражается с помощью потенциала Слейтера Х α [12] в виде

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_v \frac{Z_v}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_v|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{\frac{1}{3}} + \sum_\mu \frac{Z_\mu^{eff}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j\mu}|} \quad (9)$$

где Z_v и \mathbf{R}_v – атомный номер и положение v -го атома в модели кластера, соответственно, ρ – электронная плотность, Z_μ^{eff} , \mathbf{R}_μ – эффективный заряд и положение μ -го иона в модели кластера. Первый член отражает взаимодействие между электронами и ядром, второй член – Кулоновское взаимодействие между электронами, и третий член – обменно-корреляционный потенциал. Четвертый член описывает эффективный потенциал Маделунга, создаваемый точечными зарядами. В настоящей работе, α имеет фиксированное значение 0,7, которое найдено приемлемым для многих твердотельных систем [24].

Метод ЛКАО

Мы рассматриваем $\varphi_k(\mathbf{r})$ в ур. (5) как молекулярные орбитали. k -я МО $\varphi_k(\mathbf{r})$ выражается в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_i C_{ik} \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

где C_{ik} – i -й коэффициент k -й МО

Используя ур.(10), ур. (5) можно переписать как характеристическое уравнение

$$\tilde{H}\tilde{C} = \tilde{S}\tilde{C}\tilde{\varepsilon} \quad (11)$$

где $\tilde{\varepsilon}$ – диагональная матрица, состоящая из собственных величин энергии, а \tilde{H} , \tilde{S} , \tilde{C} представляют матрицы с элементами, H_{ij} , S_{ij} , C_{ik} соответственно.

Гамильтонианы H_{ij} и интегралы перекрытия S_{ij} выражаются соответственно по формулам:

$$H_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad S_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (12)$$

Решая ур. (12), получают энергию орбитали ε и коэффициенты C ур. (11) при использовании метода ЛКАО МО.

Численное интегрирование матричных элементов

В релятивистском методе DV-Х α , все матричные элементы Гамильтониана рассчитывают численным интегрированием диофантовых уравнений [17], [18]. Используя псевдослучайные точки выбора, матричные элементы рассчитывают как взвешенные суммы величин точек выбора как

$$H_{ij} = \sum_p \omega(r_p) \varphi_i^*(r_p) h(r_p) \varphi_j(r_p), \quad S_{ij} = \sum_p \omega(r_p) \varphi_i^*(r_p) \varphi_j(r_p), \quad (13)$$

где r_p положение p -ой выбранной точки, а $\omega(r_p)$ вес пропорциональный обратной плотности точки выборки.

Анализ набора МО

Чтобы оценить степень смешивания АО в МО (ковалентность), мы применяем приближение, аналогичное анализу заселенности Милликена [76]. Так как МО нормируются, произведение k -ой МО на саму себя можно записать как

$$\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \langle \sum_i C_{ik} \varphi_i | \sum_j C_{jk} \varphi_j \rangle = \sum_i \sum_j C_{ik}^* C_{jk} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_i \sum_j C_{ik}^* C_{jk} S_{ij} = 1 \quad (14)$$

В этой схеме вклад i -ой АО в k -ую МО может быть выражен в виде:

$$q_i^k \sum_i C_{ik}^* C_{jk} S_{ij} \quad (15)$$

Суммирование q_i^k по всем возможным i в соответствии с ур. (14) дает единицу.

Расчеты силы осцилляторов переходов и спектров поглощения

Силы осцилляторов электрических дипольных переходов с орбитали i на орбиталь j в атомных единицах дается выражением

$$I_{ij} = 2(\varepsilon_j - \varepsilon_i) |\langle \varphi_j | r \cdot e | \varphi_i \rangle|^2 \quad (16)$$

где e единичный вектор параллельный электрическому полю падающего света. Для сравнения с экспериментальными спектрами, теоретический спектр поглощения может быть получен композицией сил осцилляторов, используя Гауссовскую функцию. В этой работе ширина Гауссовской функции определяется так, чтобы расчетный спектр находился в хорошем согласии с экспериментом.

Метод переходных состояний Слейтера

В принципе энергия перехода электрона рассчитывается разность общей энергии $E_f - E_i$ между конечным и начальным состояниями системы. Согласно методу переходных состояний Слейтера, разность общих энергий хорошо аппроксимируется разностью одноэлектронных (орбитальных) энергий, $\epsilon_f - \epsilon_i$, в электронной конфигурации, когда 0,5 электрона удалено из начального состояния и добавлено к конечному состоянию (12). При выполнении самосогласованных расчетов в переходных состояниях Слейтера, могут быть учтены эффекты орбитальных релаксаций во время перехода.

Релятивистский метод DVME

Многоэлектронный Гамильтониан Дирака

Собственные состояния многоэлектронной системы (мультиплетные состояния систем для открытых оболочек) может быть

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (17)$$

где H , Φ_l , E_l многоэлектронные Гамильтонианы Дирака, l -я многоэлектронная волновая функция и соответствующая собственная функция энергии, соответственно. В релятивистском методе DVME, детально обрабатываются только существенные электроны и электронные конфигурации, а остальные считаются замороженными. В приближении Дирака-Кулона, многоэлектронный Гамильтониан Дирака для детальной обработки n электронов выражается в атомных единицах в виде

$$H = \sum_i^n h(r_i) + \sum_i^n \sum_{j < i}^n g(r_i \cdot r_j) \quad (18)$$

$$h(r_i) = c\tilde{\alpha} \cdot p_i + \beta c^2 - \sum_v \frac{Z_v}{|r_i - R_v|} + V_0(r_i) + \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{eff}}{|r_i - R_{\mu}|} \quad (19)$$

$$g(r_i, r_j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (20)$$

Все величины, входящие в последние три уравнения были уже определены выше. Кулоновское отталкивание электронов можно учесть точно с помощью двухэлектронного оператора, представленного ур. (20). $V_0(r_i)$ означает потенциал других (замороженных) электронов и выражается как

$$V_0(r) = \int \frac{\rho_0(r')}{|r - r'|} dt + \frac{3}{4} \left[\frac{\rho(r) V_{xc}\{\rho(r)\} - \rho_0(r) V_{xc}\{\rho_0(r)\}}{\rho_1(r)} \right] - V_{xc}\{\rho_1(r)\} \quad (21)$$

где V_{xc} потенциал Слейтера, $\rho(r)$ плотность всех электронов, $\rho_1(r)$ плотность детально обрабатываемых n электронов, $\rho_0(r)$ плотность других (замороженных) электронов.

Метод конфигурационного взаимодействия

В методе DVME многоэлектронный Гамильтониан Дирака диагонализуют на основе приближения конфигурационного взаимодействия. В этом приближении i -я многоэлектронная волновая функция Φ_i представляется в виде линейной комбинации определителей Слейтера, сконструированных из МО, полученных релятивистским расчетом по методу DV-Х α в виде

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^K W_{ji} \Phi_j \quad (22)$$

$$\Phi_j(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_{j1}(r_1), \varphi_{j1}(r_2) & \dots & \varphi_{j1}(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{jn}(r_1), \varphi_{jn}(r_2) & \dots & \varphi_{jn}(r_n) \end{bmatrix} \quad (23)$$

В этих уравнениях, W_{ji} – коэффициент j -го определителя Слейтера в i -ой многоэлектронной волновой функции, K – общее число определителей Слейтера, используемых в линейной комбинации. Например, для электронной конфигурации $4f^2$, которую имеет основное состояние иона Pr^{3+} , два f электрона занимают 14 МО. Поэтому число возможных комбинаций $K = 14! / \{2!(14 - 2)!\} = 91$.

Используя ур. (22), ур. (17) можно переписать в сокращенной форме характеристического уравнения

$$\tilde{H}\tilde{W} = \tilde{W}\tilde{E} \quad (24)$$

При решении этого уравнения получают энергии мультиплетов и коэффициенты многоэлектронных волновых функций

Матричный элемент H_{pq} многоэлектронного Гамильтониана Дирака может быть выражен как

$$H_{pq} = \langle \Phi_p | H | \Phi_q \rangle = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L A_{ij}^{pq} \langle i|h|j \rangle + \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \sum_{k=1}^L \sum_{l=1}^L B_{ijkl}^{pq} \langle ij|g|kl \rangle \quad (25)$$

Где A_{ij}^{pq} и B_{ijkl}^{pq} – коэффициенты, а L – общее число рассматриваемых МО. $\langle i|h|j \rangle$ и $\langle ij|g|kl \rangle$ одноэлектронные и двухэлектронные интегралы, выражаются в виде

$$\langle i|h|j \rangle = \int \varphi_i^*(r) h(r) \varphi_j(r) dr \quad (26)$$

$$\langle ij|g|kl \rangle = \int \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_k(r_1) \varphi_l(r_2) dr_1 dr_2 \quad (27)$$

В релятивистском методе DVME, численно решают ур. (26) и (27) аналогично тому, как это желается в одноэлектронном приближении.

$$\langle i|h|j\rangle = \sum_{\alpha} \omega(r_{\alpha}) \varphi_i^*(r_{\alpha}) h(r_{\alpha}) \varphi_j(r_{\alpha}) \quad (28)$$

$$\langle ij|g|kl\rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \omega(r_{\alpha}) \omega(r_{\beta}) \varphi_i^*(r_{\alpha}) \varphi_j^*(r_{\beta}) \frac{1}{|r_{\alpha}-r_{\beta}|} \varphi_k(r_{\alpha}) \varphi_l(r_{\beta}) \quad (29)$$

где r_{α} и r_{β} позиции выбранных точек α и β , а $\omega(r)$ вес выбранной точки, обратнопропорциональный плотности в этой позиции r .

Анализ композиции многоэлектронных волновых функций

В релятивистском методе DVME, взаимодействие между состояниями представляют определителями Слейтера, т.е., конфигурационное взаимодействие может быть проанализировано с помощью явных многоэлектронных волновых функций, выражаемых ур. (22). Вследствие ортонормальности определителей Слейтера внутреннее произведение i -ой многоэлектронной волновой функции на саму себя можно записать:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle &= \langle \sum_j W_{ji} \Phi_j | \sum_k W_{ki} \Phi_k \rangle = \sum_j \sum_k W_{ji}^* W_{ki} \langle \Phi_j | \Phi_k \rangle = \sum_j |W_{ji}|^2 \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = \\ &= \sum_j |W_{ji}|^2 = 1 \end{aligned} \quad (30)$$

В этой схеме вклад j -го определителя Слейтера Φ_j в i -ую многоэлектронную волновую функцию Ψ_i можно отобразить просто

$$Q_j^i = |W_{ji}|^2 \quad (31)$$

В соответствии с ур. (30) суммирование Q_j^i по всем возможным j дает единицу,

Теоретические расчеты спектров поглощения

Так как многоэлектронные волновые функции получают простой линейной комбинацией определителей Слейтера, силы осцилляторов электрических дипольных переходов из состояния i в состояние j можно рассчитать как

$$I_{ij} = 2(E_j - E_i) \left| \langle \Psi_j | \sum_{k=1}^n r_k \cdot e | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (32)$$

где e - единичный вектор, параллельный электрическому полю падающего света. Для сравнения с экспериментальными спектрами, теоретический спектр поглощения можно получить сложением сил осцилляторов с помощью функции Гаусса. В настоящей работе ширина

Гауссовской функции определяется так, чтобы расчетный спектр совпадал с экспериментальным.

1.2.7. Недавние попытки расширения диаграммы Дике

Уровни энергии трехвалентных ионов РЗ вплоть до $42\,000\text{ см}^{-1}$ измеренные Дике и Гроссвайтом показаны на рис.12, широко известном как "диаграмма Дике". Эта диаграмма играет важную роль в анализе спектров поглощения $4f-4f$ трехвалентных ионах РЗ в свободном состоянии и в кристаллах, и до недавнего времени была вполне достаточной. Однако, в настоящее время быстро растет потребность в оптических материалах, работающих в УФ и ВУФ областях спектра, и трехвалентные ионы РЗ являются превосходными кандидатами для этой цели, так как имеют большое число уровней энергии в этой области спектра. Поэтому проблема расширения диаграммы Дике в область вакуумного УФ очень актуальна. Ранние попытки распространить диаграмму до $80\,000\text{ см}^{-1}$ были выполнены в работах [15][16]. Полная диаграмма Дике всех энергетических уровней конфигурации $4f^n$ (рис. 2) была впервые опубликована Оказаварой [33][27]. Полная диаграмма энергетических уровней с включением конфигурации $4f^{n-1}5d$ была получена Оказаварой и др. [25] и приведена на рис. 12

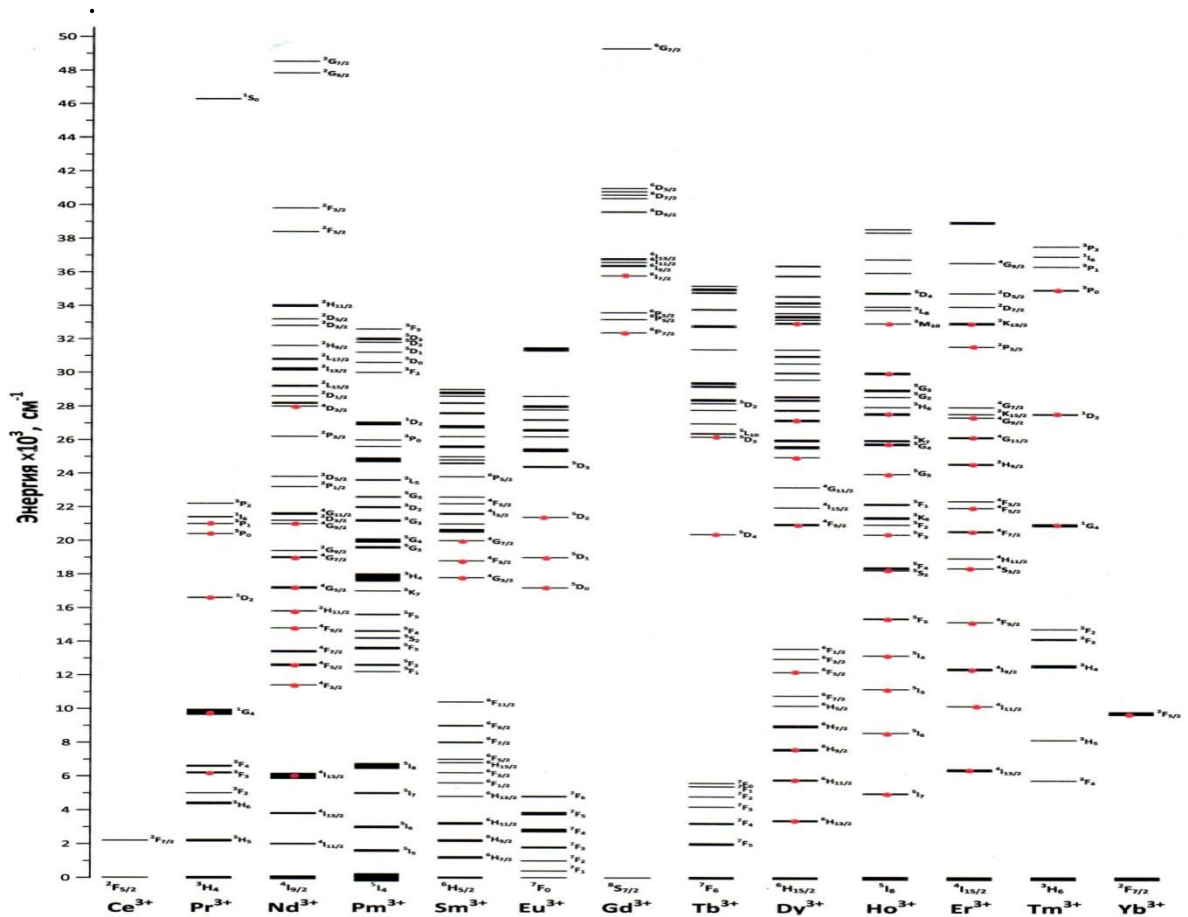


Рис. 12. Диаграмма Дике в диапазоне от энергий 0 до $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [25]

1.2.8. Будущие перспективы и предсказание свойств люминофоров

С помощью методов, описанных в данном разделе, можно построить схему уровней энергии для всех лантанидных ионов с привлечением небольшого числа параметров. Эти параметры доступны для сотен различных соединений. На данном этапе схема все еще содержит систематические ошибки. Зачастую дно зоны проводимости недостаточно определено, или не известно, или уровни могут изменяться из-за компенсирующих заряд дефектов и релаксации решетки, что может приводить к систематическим ошибкам, оцениваемым порядка 0,5 эВ. Подобные ошибки очень важны для характеристик люминофоров, потому что сдвиг абсолютного положения уровня энергии на несколько десятых эВ может изменить качество люминофора от очень хорошего до бесполезного. Однако, схема уровней уже оказалась очень полезной в предсказании энергий переходов 4f–5d и переходов с переносом заряда.

Удалось установить тенденцию в разнице энергий между самым нижним из 5d уровней и дном зоны проводимости, а затем использовать эту тенденцию для поиска наиболее термостойких люминофоров [24]. Мы способны также установить тенденцию абсолютного расположения основных состояний лантанидов, которое определяет их чувствительность к окислению или восстановлению [61]. Например, ожидается, что окисление Eu^{2+} играет важную роль в деградации люминофоров $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ [62], и знание положения уровней энергии позволит найти новые идеи дальнейшей стабилизации Eu^{2+} . Схема уровней энергии особенно полезна, если в некотором соединении присутствует несколько ионов лантанидов. Из схемы можно определить реакции с переносом заряда от одного лантанида к другому. Для длительного хранения информации требуются глубокие ловушки, а для длительного послесвечения необходимы мелкие ловушки. Схема уровней дает очень ясную картину, какие комбинации пар лантанидов требуются для получения желаемых характеристик. Возможно, на данной стадии даже более важно, что схема уровней дает возможность понять, какие из комбинаций не следует выбирать для определенных применений.

В этой главе мы привели обзор современного состояния наших знаний и экспериментальных возможностей предсказания и определения абсолютного положения уровней энергии ионов лантанидов в люминофорах. Сегодня есть базовая модель, требующая дальнейшего уточнения. Чтобы улучшить наше понимание необходимо, рассмотреть некоторые аспекты: решеточная релаксация, дефекты с зарядовой компенсацией, собственные дефекты, природа дна зоны проводимости, динамические характеристики процессов локализации и делокализации зарядов, и теоретическое

моделирование. Следующим шагом должно стать прогнозирование свойств люминофоров.

1.3. Токсичность

Широкое распространение в промышленности делает необходимым, чтобы современная и подробная информация по токсикологии редкоземельных элементов была более доступной, чтобы предотвратить любые возможные вредные эффекты, которые могли бы произойти во время их использования.

Данная глава написана в основном по материалам [84]

Согласно принятой системы классификации Ходжа и Стернера [85] соединения редкоземельных элементов относят к слабо токсичным.

Действующий в России ГОСТ [86] по степени воздействия на организм подразделяет вредные вещества на четыре класса опасности:

1-й - вещества чрезвычайно опасные;

2-й - вещества высокоопасные;

3-й - вещества умеренно опасные;

4-й - вещества малоопасные. Именно к этому 4-ому классу относятся сами металлы и соединения редкоземельных элементов.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в таблице 3

Наименование показателя	Норма для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Менее 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15-150	151-5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100-500	501-2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе мг/м ³	Менее 500	500-5000	5001-50000	Более 50000

Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300-30	29-3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менее 2,5

- Отнесение вредного вещества к классу опасности производят по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

Автор данного обзора ранее провел детальные исследования токсикологии редкоземельных соединений на различных видах животных в зависимости от пола и при различных путях введения. Полученные результаты суммированы в таблице 4.

Таблица 4. Острые летальные дозы (LD50) при различных путях введения [87].

сокращения означают: s.c., подкожно; p.o., перорально; i.p., внутрибрюшинно; i.v., внутривенно

Химическая форма	Разновидность и пол	LD50 (мг/кг)	Путь введения
Скандия хлорид	мыши (муж)	755 (741,7-768,6)	i.p.
	мыши (муж)	4000 (3960-4040)	p.o.
Иттрия хлорид	мыши	88 (67,7-114,4)	i.p.
	крысы	450	i.p.
Иттрия нитрат	лягушки	350	s.c.
	мыши	1660	s.c.
	крысы	20-30	i.v.
	крысы	350	i.p.
	кролики	500	i.v.
Иттрия оксид	крысы	500	i.p.
Церия нитрат	мыши (жен)	470 (435-508)	i.p.
	крысы (жен)	290 (238-354)	i.p.
	крысы (жен)	4200 (3684-4788)	p.o.
	крысы(жен)	4,3 (3,4-5,6)	i.v.

	крысы (муж)	49,6 (32,8-74,4)	i.v.
Церия цитрат хлорид	крысы	146,6 (128,6-167,1)	i.p.
	морские свинки	103,5 (73,1-146,5)	i.p.
Церия хлорид	лягушки	около 300	s.c.
	мыши	5000-10 000	s.c.
	мыши	353,2 (296,5-120,7)	i.p.
	крысы	2000-4000	s.c.
	крысы	50-60	i.v.
	морские свинки	55,7 (40,1-77,4)	i.p.
Самария нитрат	лягушки	1600	s.c.
	мыши (жен)	315 (258-384)	i.p.
	крысы (жен)	285 (254-319)	i.p.
Лантана нитрат	крысы	4500	p.o.
	крысы	450	i.p.
	мыши (жен)	410 (353-175)	i.p.
Лантана оксид	крысы	>10000	p.o.
Празеодима нитрат	мыши (жен)	200 (259-325)	i.p.
	крысы (жен)	245 (209-287)	i.p.
	крысы (жен)	3500 (3017-4060)	p.o.
	крысы (жен)	7,4 (5,1-10,8)	i.v.
	крысы (муж)	77,2 (49,7-119,8)	i.v.
	крысы	10,8-13,9	i.v.
Неодима нитрат	мыши (жен)	270 (221-329)	i.p.
	крысы (жен)	270 (231-316)	i.p.
	крысы (жен)	2750 (1896-3988)	p.o.
	крысы (жен)	6,4 (5,5-7,3)	i.v.
	крысы (муж)	66,8 (53,5-83,6)	i.v.
Неодима хлорид	лягушки	250	s.c.
	мыши	4000	s.c.
	мыши (жен)	600 (562,0-640)	i.p.
	мыши (жен)	5250 (4730-5830)	p.o.
	мыши	348,3(297,2-408,3)	i.p.
	крысы	150-250	i.p.
	морские свинки	70	i.v.
	морские свинки	139,6 (99,3-196,3)	i.p.
	кролики	200-250	i.v.
Самария хлорид	лягушки	около 150	s.c.
	мыши (жен)	585 (508,7-672,7)	i.p.
	мыши (жен)	>2000	p.o.
	крысы	>2000	s.c.
	морские свинки	750-1000	s.c.

Лантана ацетат	крысы	10 000	p.o.
	крысы	475	i.p.
Лантана аммоний нитрат	крысы	3400	p.o.
	крысы	625	i.p.
Лантан цитрат хлорид	мыши	78,2 (70,0-100,3)	i.p.
	морские свинки	60,7 (17,7-207,0)	i.p.
Лантана хлорид	лягушки	около 1000	s.c.
	мыши	3500	s.e.
	мыши	3500	s.c.
	мыши	372,4 (323,6-428,5)	i.p.
	мыши	>500	s.c.
	мыши	>160	i.p.
	крысы	106 (91,4-123)	i.p.
	крысы	350	i.p.
	морские свинки	129,7 (105,4-159,6)	i.p.
	крысы	4200	p.o.
	кролики	200-250	i.v.
Лантана сульфат	крысы	>5000	p.o.
	крысы	275	i.p.
Празеодима хлорид	лягушки	около 1000-1500	s.c.
	мыши	2500	s.c.
	мыши	358,9 (297,2—433,5)	i.p.
	мыши	900-1500"	s.c.
	мыши (жен)	600 1552-652)	i.p.
	мыши (жен)	4500 (4054-4995)	p.o.
	крысы	<2000	i.p.
	морские свинки	125 (78,2-200)	i.p.
	кролики	200-250	s.c.
Празеодима цитрат хлорид	мыши	140,6 (126,2-156,7)	i.p.
	морские свинки	53 (29,9-70,3)	i.p.
Празеодима цитрат хлорид	мыши	138 (94,4-201,8)	i.p.
	морские свинки	40,5 (4,7-348)	i.p.

Исследования распределения и путей миграции элементов в организме обычно проводят методом меченых атомов. В связи с этим в

таблице 5 приведены характеристики некоторых радиоактивных изотопов редкоземельных элементов, используемых в качестве метки.

Таблица 5 Радиоактивные изотопы редкоземельных элементов, имеющие практическое применение

ЭЛЕМЕНТ	Радиоактивный изотоп	Период полураспада
Скандий	^{46}Sc	83,9 дня
Иттрий	^{90}Y	64 года
	^{91}Y	58,5 дней
	^{88}Y	160 дней
Лантан	^{140}La	1,7 дня
Церий	^{144}Ce	284,9 дня
Празеодим	^{143}Pr	13,6 дня
Неодим	^{147}Nd	11 дней
Прометий	^{147}Pm	2,6 года
Самарий	^{153}Sm	46,7 часа
Европий	$^{152-154}\text{Eu}$	13,6 года, 8,6 года
Гадолиний	^{147}Gd	38 часов
Тербий	$^{160,161}\text{Tb}$	72,3 дня, 6,9 дня
Диспрозий	^{157}Dy	8,1 часа
Гольмий	^{166}Ho	26,8 часа
Эрбий	^{165}Er	10,4 часа
Тулий	^{170}Tm	129 дней
Иттербий	^{169}Yb	32 дня
Лютеций	^{173}Lu	500 дней

1.3.1. Острые отравления

Острые отравления развиваются при однократном поступлении в организм токсической дозы и характеризуются резким, ярко выраженным началом заболевания.

Симптомы при острых отравлениях соединениями редкоземельных элементов включают судороги, атаксию, затрудненное дыхание. Имеет место отсроченная смертность с показателем смертности, достигающим максимума между 48 и 96 часами. Различие по половому признаку четко выражено: мужчины, являются менее восприимчивым, чем женщины. Если

животные выживают в течение 30 дней, остается общий перитонит, спайки и геморрагическая асцитическая жидкость, а также истинный гранулематозный перитонит и некроз печени. Хелирующие агенты, соли лимонной кислоты или ЭДТУ (этилендиаминтетрауксусная кислота), делают острые отравления редкими землями нечеткими либо уменьшают скорость их освобождения, либо уменьшают летальность при замене другими элементами, такими как кальций. Корреляцию смертности с атомным весом оценить трудно, но переходные элементы (тербиевая группа), по-видимому, имеют меньшую токсичность чем элементы, находящиеся выше или ниже их в периодической системе. Низкая пероральная токсичность, вероятно, связана с плохим поглощением в кишечнике. Чешские исследователи сообщили о высокой смертности в 7 и 16 дней после внутрибрюшинной инъекции ScCl_3 , но значение LD_{50} было только 32 (28,6-35,8) мг/кг, что не согласуется со значениями, приведенными в табл. 3. Внутривенное введение любого из редкоземельных хлоридов крысам, сопровождаемое местной инъекцией адреналина, вызывает значительные геморрагические повреждения в месте введения или в почках. В случае ScCl_3 этот эффект может быть заблокирован предварительным приемом адренергических лекарственных препаратов. При внутривенном введении мышам, токсичность редкоземельных элементов увеличивается в следующем ряду: $\text{La} < \text{Nd} < \text{Y}$. Токсичность солей Nd увеличивается в ряду: хлорид < пропионат < ацетат < соли 3-сульфоизоникотиновой кислоты < сульфат < нитрат. Если крыс предварительно обрабатывают полимиксином, а затем дают GdCl_3 , то защиту можно обеспечить активаторами ретикулоэндотелиальной системы, такими как зимозан, триолеин или BCG (вакцина против туберкулеза), в то время как жировое перерождение печени, вызванный CeCl_3 , может быть предотвращен ретикулоэндотелиальными ингибиторами с метилпальмитатом. Глюкокортикоиды совместно с GdCl_3 вызывают у крыс пурпuru печени. Пероральные или внутрибрюшинные дозы 5 или 10 г/кг Dy_2O_3 или Gd_2O_3 не вызывали у мышей никаких патологических изменений, а ежедневные дозы 2 г/кг были вообще безвредны. Редкоземельные оксиды намного менее ядовиты, чем хлориды или соли лимонной кислоты. Деятельность ретикулоэндотелиальной системы у крыс была подавлена дозами 0,2 мг/100 г LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , HoCl_3 или YbCl_3 .

1.3.2. Хронические отравления

При хронических отравлениях происходит длительное, иногда дискретное поступление вредных веществ в малых (субтоксических) дозах. При этом признаки заболевания появляются не сразу и не так ярко выражены, как при острых отравлениях.

У кроликов, получающих внутривенные инъекции различных редкоземельных солей, развиваются раздражительность, желтая атрофия печени и центральный глобулярный некроз печени. У кроликов, получающих разовые или повторяющиеся инъекции LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 или NdCl_3 наблюдались также значительные изменения содержания гемоглобина, количества лейкоцитов, эритроцитов и лейкоцитарной формулы. Пероральные дозы не оказывали на животных никакого влияния. Пероральное введение морским свинкам 2 г/кг Gd_2O_3 или Dy_2O_3 в течение 1,5 месяцев вызвало уменьшение прироста веса и щелочной фосфатазы сыворотки крови. Когда YCl_3 вводили внутрибрюшинно в течение 5 месяцев, происходило слипание кишечника, но никак не отражалось на росте. При употреблении в пищу GdCl_3 , TbCl_3 , TmCl_3 и YbCl_3 в количествах 0,01, 0,1 и 1 % в течение 3 месяцев происходила перинуклеарная вакуолизация печени. Другие редкоземельные элементы не имели этого эффекта, и ни один из элементов не оказывал воздействия ни на гемограммы, ни на кривую роста. Повреждение печени, по-видимому, имеет половые различия, а именно, более выражено у мужчин. Редкие земли накапливаются у мышей и кроликов в клетках Купфера печени и клетках паренхимы селезенки. Кормление мышей Sc и Y в количестве 5 ppm на протяжении их жизни привело к существенному подавлению роста. Опухоли образовались у 27,4 % мышей при питании Sc и 33 % при питании Y; однако оценить значимость полученных результатов трудно, потому что две контрольные группы имели 16,3 и 26,8 процентов опухолей, соответственно. Если оксиды Sc, La, Sm, Eu, Dy, Tb и Yb употребляли в пищу для трех поколений, не было никаких существенных изменений ни в темпе роста, ни в длительности жизни, гематологии, морфологическом развитии, созревании, воспроизводстве и характеристиках лактации.

1.3.3. Ингаляция

При ингаляции смесей редкоземельных фторидов и оксидов в легких морских свинок не наблюдалось пневмококкового фиброза, но лишь длительная задержка дыхания в зависимости от продолжительности воздействия. Исследование оксидов редкоземельных элементов показало, что имеет место отсроченная химическая гиперемия со смертельным исходом и клеточная эозинофилия. У животных, переживших 1 год, наблюдался васкулярный гранулематоз. Воздействие смеси с высоким содержанием фторидов производит следующие повреждения: острую химическую пневмонию, подострый бронхит и бронхиолит, центральную эмфизему и структурирование бронхов, но никакого гранулематоза обнаружено не было. Эти эффекты фторидов редкоземельных элементов

были подтверждены. Спустя восемь месяцев после внутритрахеального введения крысам Y_2O_3 , Nd_2O_3 , или Ce_2O_3 были найдены гранулёмы. Внутритрахеальное введение Dy_2O_3 и Gd_2O_3 в дозах 50 мг после 5 месяцев привело в легких крысы к многочисленным клеточным очагам с большими пролиферативными реакциями: После введения Sm_2O_3 и Eu_2O_3 у мышей, крыс и морских свинок наблюдался отсроченный фиброз легкого. Внутритрахеальная инъекция двух доз 25 мг, каждая из которых представляла собой смесь Ce_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 и Sm_2O_3 , вызвала смерть у 46,1 % крыс, в то время как однократная доза 50 мг этой смеси убила всех животных через один день от легочного отёка. Другие патологические изменения включали: эритроцитемию, нейтрофилию, гипергемоглобинемию, гиперсвертываемость крови, массивную пневмонию, нарывы легкого, пневмосклероз, гепатит нервного узла и печеночную дистрофию. Трахеальное введение ^{147}Pm крысам привело к рассасыванию через 1-2 минуты 35 % изотопа и выведению 40 % этого количества в течение 14 дней через мерцательный эпителий. Дальнейшие исследования на крысах, используя дозы 0,015 мкКи/г ^{147}Pm , показали, что удаление изотопы из легких происходит быстрее у 1-месячных животных, по сравнению с 2,5-месячными. Содержание изотопа в печени, селезенке и почках было ниже у более молодых животных, но радионуклид вызывал у них лейкопению, лимфопению, метаплазию бронхиального эпителия и пневмосклероз. Значение летальной дозы LD_{50} при внутритрахеальном введении ^{147}Pm составило 15/мкКи/г. После внутритрахеального введения этот радионуклид накапливался в легких, печени и скелете, инъекция диэтилентриаминопентауксусной кислоты выводит 80-90 % из первых двух органов спустя один час.

Ингаляция мышам и подопытным кроликам аэрозоля Nd_2O_3 (размер частиц 1 мкм, концентрация 30 мг/м³) в течение 120 дней, 5 дней в неделю, по 6 ч в день, не произвела заметных изменений, но частицы аэрозоля сохранились в альвеолярных макрофагах. Подобное исследование аэрозоля Gd_2O_3 привело к таким же самым результатам и, кроме того, происходило накопление частиц в трахеобронхиальных узлах лимфы, но никаких острых воспалительных реакций или фиброзов не наблюдалось. У мышей, подвергавшихся воздействию аэрозолей Gd_2O_3 в течение 120 дней, увеличилось число смертельных случаев из-за пневмонии, стала короче продолжительность жизни, и наблюдалось легочное отвердение в области альвеолярных мембран и эластичных мембран маленьких легочных сосудов. Если морских свинок в течение 120 дней подвергали воздействию аэрозолей Gd_2O_3 , у них развивалась пониженная эластичность легкого, альвеолярная гипертрофия клеток, утолщение перегородок клетки, лимфатическая гиперплазия, и образование макрофагов. Мыши, подвергшиеся воздействию аэрозолей ^{147}Pm или пыли, содержащей ^{147}Pm , имели период полувыведения

радионуклида ^{147}Pm из легких 8,4 дня, но при этом радионуклид перемещался в печень, хрящи, кости или мягкие ткани. ДТПА и ЭДТУ удаляли из легких 55-80 % ^{147}Pm , а гексаметафосфат удалил 77 %. Люминесцентные массы, содержащие ^{147}Pm , при вдыхании в форме аэрозоля равномерно распределяются в тканях мыши, но через 12 месяцев весь радионуклид был в хрящах трахеи. При ингаляции легких мыши $^{147}\text{PmCl}_3$, содержание прометия может быть уменьшено на 75 % через 16 дней ингаляцией или внутрибрюшинной инъекцией гексаметафосфатов в течение 24 часов после введения радионуклида. Ингаляция крыс аэрозолями, содержащими 2—10 мкКи ^{91}Y или ^{144}Ce , привела тому, что только 10-18 % радионуклидов задерживалось в легких, в то время как 60 % были найдены в носу и зеве. Большинство патологических изменений происходило в легких. У крыс, подвергнутых воздействию ^{88}Y с носителем ^{89}Y , было обнаружено большее фекальное выделение радионуклида. Аэрозоли $^{152-154}\text{Eu}_2\text{O}_3$ при вдыхании в течение 30 дней крысами привели к следам радионуклида в почке, печени, крови и кости, и выделение было почти полностью через желудочно-кишечный тракт. Было показано, что поглощение и удержание макрочастиц аэрозолей Y, Sc, Ce, Eu и Yb связаны с размером частицы, механизмом очистки легкого, распределения органов и тканей, и путями удаления и его величиной. Другие факторы включают биологический ответ различных систем органа с точки зрения развивающейся патологии и онкогенеза, функции органа, возможного сокращения продолжительности жизни, корреляции между содержанием вредных веществ в организме и наблюдаемыми вредными эффектами и синергизм или потенцирование этих эффектов параллельным введением стабильных нуклидов. Сравнение биологических времен полужизней ^{91}Y , ^{144}Ce , ^{143}Pr и аэрозолей ^{147}Pm , которые вдыхали мыши, дало следующие величины 19, 60, 23 и 21 день соответственно для нижних дыхательных путей. Морские свинки, подвергнутые воздействию аэрозоля $^{91}\text{YCl}_3$, при обработке имели увеличенное почечное выделение ^{91}Y . Ингаляция аэрозоля $^{140}\text{LaCl}_3$ крысам позволяла измерить скорость фагоцитоза радионуклида. Уменьшение внеклеточного La в первые 5 часов после ингаляции было экспоненциальным. Подобные исследования на обезьянах показали, что хелирующие агенты, такие как ДТПА, были неспособны к хелированию ^{140}La в количествах выше, чем 30 мкг. Компьютерное моделирование показало, что нерастворимые аэрозоли ^{140}La дают основной вклад в радиационную дозу легких и скелета собак. Ингаляция $^{144}\text{Ce}_2\text{O}_3$ собакам также производит радиационную, а не химическую токсичность. Первоначальное осаждение меченых ^{140}La аэрозолей, с частицами лт 0,42 до 6,6 мкг происходило в носоглоточной, трахеобронхиальной и легочной областях дыхательных путей собак. Когда происходит очистка легких от ингалированных частиц глины с ^{90}Y , наблюдаются нагрузки на желудочно-кишечный тракт в количестве 18 и

34 мКи, и серьезные радиационные разрушения толстой кишки. Ингаляция ^{90}Y , ^{91}Y или, ^{144}Ce аэрозолями частиц глины показали заметное изменение легочных тканей, сопровождаемое фиброзом и возможно неоплазией. Ранние смертельные случаи от вдыхания частиц ^{90}Y и ^{91}Y происходили из-за радиационного пневмонита и фиброза, и ранние смертельные случаи от частиц, содержащих ^{144}Ce , происходили вследствие гемангиосаркомы эндотелиального происхождения. Радиация макрочастицы вызывает у собак переходное, подклиническое функциональное легочное ухудшение. Облучение легких собак бусинками ^{90}Y в дозах от 990 до 55000 рад приводит к прогрессивному увеличению интенсивности дыхания, неправильным звукам легкого при прослушивании, прогрессивной потере веса, лимфопении и, в конечном счете, к цианозу. Патологические результаты включали легочный и плевральный фиброз, преграждающие легочные сосудистые повреждения, метаплазию и/или гиперплазию терминальной бронхиолы и альвеолярного эпителия, правильного сердечного расширения и гипертрофию и инфаркты правых атриумов. Это было чисто радиационной токсичностью, не связанной с химической токсичностью ^{90}Y . В жертвенном эксперименте на собаках было показано, что радиационные поражения наблюдаются в легких, трахеобронхиальных лимфатических узлах, скелете, печени, костном мозге, ребрах и толстой кишке. 30-дневное воздействие частицам Y_2O_3 , сопровождаемое испытанием на бегущей дорожке, показало увеличение общего числа лейкоцитов и молочной кислоты в крови, уменьшение числа эритроцитов но никаких изменений объема плазмы или гемоглобина. В легких обнаруживаются гипертрофия, гиперплазия, шелушение альвеолярного эпителия, и инфильтрация лейкоцитов. Такие токсические эффекты становятся очевидными, когда системы тела подвергаются функциональному напряжению.

1.3.4. Биохимия

Низкие дозы CeCl_3 и нитрата аммония церия стимулируют гастриты, в то время как большие дозы подавляют их. Гипергликемия наблюдалась у кроликов после внутривенного введения солей церия, лантана, неодима и празеодима. Введение 0,5-500 мКи ^{147}Pm увеличивает глюкогонолиз печени, уровень глюкозы в крови и уменьшает содержание гликогена в мышцах. В момент смерти уровень гликогена в печени уменьшался на 20-30 %. Дозы 50 - 200 мг/кг NdCl_3 привели у кроликов к гипогликемии и уменьшению в скорости глюкогонеза в изолированной печени кролика. Облучение ^{90}Sr - ^{90}Y кожи крыс уменьшает уровень гликогена в печени через 24 часа, и этот эффект длится 15 дней. Такие изменения приписывают фосфорилазе ферментной системы. При облучении кожи холестерин печени не

изменяется. Внутривенное введение нитрата празеодима у крыс увеличивает содержание инсулина в крови вены в течение 48 часов. Церий уменьшает содержание глюкозы в крови, увеличивая количество свободных жирных кислот в плазме, и стимулирует ожирение печени. Липиды печени становятся подобными жировой ткани перед обнаружением максимального накопления жира в клетках печени. Самый сильный эффект от введения редких земель - ожирение печени в течение 48 часов. Оно характеризуется увеличением эфиров нейтрального жира и не происходит при пероральном введении. Этот эффект вызывает только группа редкоземельных элементов от лантана до самария. Эффект более стойкий у женщин и кастрированных мужчин. Очевидно, что тестостерон уменьшает проникновение жира. Удаление надпочечной железы эффективно только для мужчин, а удаление гипофиза для обоих полов. Условие не удается предотвратить ни холином ни метионином. Индуцированное редкоземельными соединениями ожирение печени не наблюдается у морских свинок, цыплят и собак; лишь иногда бывает у кроликов; и всегда у мышей, крыс и хомяков. Нитрат церия снижает процент стеариновой кислоты и увеличивает содержание нитрата линолевой кислоты в триглицеридах печени крысы, в то время как пирокатехиндисульфат неодима имел обратный эффект.

^{46}Sc связывается с эритроцитами и трансферрином в естественных условиях и передается от последнего к ферритину в пробирке, но не в естественных условиях. ^{144}Ce и ^{170}Tm связываются неспецифически с белками, церий образует с белками неустойчивые агрегаты, а туллий нет.

Лантан и другие трехвалентные ионы переходных металлов разлагают связи полирибонуклеотиды адениновой, цитидиновой и уридиновой кислот по связям с 5'-фосфатами. Реакция с полиинозином намного медленнее. ^{147}Pm связывается фракцией глобулина сыворотки крови. Тербий связывается в местах присоединения кальция в тропонине поясничной мышцы кролика. При инъекции коллоидных растворов ^{90}Y связывается с SH-группами крови, печени, почки, селезенки и семенников крыс, вызывая увеличение таких групп, сопровождаемое уменьшением на третий день с возвращением к нормальному состоянию на пятнадцатый день. Европий прочно связывается с D-галатуроновой кислотой. $^{144}\text{CeCl}_3$ или ^{144}Ce локализуются ЭДТУ в нейтральной и кислотной среде, мукополисахаридами и коллагеном одонтобластов. Радиоиттрий локализуется подобным же образом в мукополисахаридах кости. Се и Y связываются с костями и резцами крыс в течение длительного времени, при этом самое длительное время соответствует коренным зубам. ^{147}Gd и ^{169}Yb быстро поглощаются гидроксипатитом в растворе альбумина, предполагается, что сродство изотопов к белкам влияет на их вхождение в кости.

1.3.5. Ферментативные эффекты

Спустя два часа после введения органической соли неодима ингибируются, но возвращаются к норме через 24 часа, α -амилаза сыворотки, дегидрогеназа молочной кислоты, дегидрогеназа сорбитола, и кислотная и щелочная фосфатазы. Эти соединения оказывают также влияние на деятельность дегидрогеназы глюкоза-6-фосфат эритроцитов. Дегидрогеназа янтарной кислоты может быть активирована лантаном и ингибирована хлоридами иттрия. Обе соли ингибируют аденозинтрифосфат. Имеет место начальное уменьшение деятельности печеночной неспецифической эстеразы и кислотной фосфатазы и постепенное уменьшение, и снижение активности янтарной, молочной и яблочной дегидрогеназ, которые коррелируют с некрозом печени, вызванным LaCl_3 . Работа молочной, изолимонной, яблочной, глутаминовых и глюкоза-6-фосфат дегидрогеназ и альдолазы ингибируется хлоридами La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu и Y. Вероятно это связано с эффектом тяжелого металла. В щелочных фосфатах из кишечной палочки *E.coli*Gd связывается в четырех положениях, в то время как Tb очевидно только в двух положениях. Люминесценция комплекса фермент - Tb тушится при добавлении глюкоза-6-фосфатов, фосфоенолпирувата или неорганического фосфата. Связанная на мембране аденозин трифосфатаза ингибируется лантаном неспецифическим способом. Gd, Nd, Tm и La перемещают Mg из пируваткиназы мышц кролика, но не связывают его, а формируют тройной комплекс феноленолпируват-Gd-фермент. Перенос Ca в эритроцитах а также мембранной аденозин трифосфатазы ингибируется Ho, и Pr. Однако, Ho даже при высокой концентрации не ингибирует зависящие от Mg ферменты. Искаженные формы эритроцитов, вызываемые ЭДТУ, разрушаются La и Nd. Агрегация тромбоцитов человека ингибируется LaCl_3 в зависимости от концентрации. Фероксидаза ингибируется Sc. Eu и другие ионы редких земель связываются термолизинном с небольшим изменением структуры белка. Вызванная изопротеренолом активация миокардиальной фосфорилазы уменьшается при введении La, но не исключается полностью. Eu связывается неорганический пирофосфатазой дрожжей, но фермент становится неактивным. Nd очень ускоряет темп активации преобразования трипсиногена в трипсину. Аминокислотные коиплексы Eu могут использоваться как люминесцентные маркеры и эти же соединения Nd и Er - как магнитные маркеры компакт-дисков, заменяя в биологических структурах ионы Co, Fe или Zn. Хлориды Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Dy, введенные *In vitro* ингибируют тромбин-фибриногенные реакции и реакции кальцинирования в сыворотке крови. La, Pr, Nd, Gd, Dy, и Yb на конкурентных

началах ингибируют стафилококковую нуклеазу в местах присоединения Са к ферменту.

Изолированная полимераз РНК печени крысы сильно ингибируется La. Pr(NO₃)₃ ингибирует синтез РНК в ядрах клетки печени также полимераз РНК и информационная РНК. В изолированных рибосомах синтез белка падает на 60 % через 24 часа и на 80 % через 48 часов, но возвращается к норме через 96 часов. После 24 часов полимочевая кислота ингибирует снижение от 60 до 20 %. Eu использовался как флуоресцентная метка для. В спектрах возбуждения Eu и Tb увеличены транспортная РНК кишечной палочки E. coli; Yb, Sm и Gd напоминают Mg. усиливая флуоресценцию 4-тиоуридина. Специфическое связывание парамагнитных ионов лантанидов (Eu, Pr, Dy) фенилаланином транспортной РНА дрожжей вызывает изменения в некоторых из резонансов в спектре ЯМР слабого поля этой молекулы.

1.3.6. Митохондриальные эффекты

Имеются доказательства того, что окислительное фосфорилирование митохондрий не связано с ожирением печени у животных, отравленных Pr. Однако, эффекты отравления печени La, Pr, Nd и Sm, по-видимому, не связаны с синтезом или разложением АТФ в митохондриях. Лантаниды слабо влияют на образование опухолей, и не затрагивают дыхание. Самое высокое количество La, связанного в мышечной оболочке матки крыс, находится в митохондриях. Митохондрии сердца быка предпочтительно относительно других ионов связывают La, вероятно, в местах липопротеина. La эффективно связывается внутри и снаружи внутренних мембран митохондрий печени крысы. La уменьшает опухоли митохондрий печени крысы, вызванные Са. Pr значительно подавляет реакции ионов Sr, Ba, Ca или Mg с митохондриальной мембраной печени крысы и на их накопление в митохондриях. И La и Pr оказывают конкурирующее влияние на поглощение солей янтарной кислоты в митохондриях печени крысы. Лантаниды могут использоваться для идентификации и блокирования переносчиков двухвалентных катионов в митохондриях печени крысы.

Очень низкие концентрации Pr, Ho, Ce и La ингибируют поглощение Са в митохондриях печени крысы. Низкие концентрации Pr, которые слабо или вообще не вызывают митохондриальные опухоли, полностью ингибируют опухоли, вызванные соединениями, подобными тироксину. С помощью ¹⁴⁰La, было показано, что специфическое ингибирование переноса двухвалентных ионов лантанидами в митохондриях сопровождается концентрированием трехвалентных ионов в белковых фракциях, но не во фракциях фосфолипида. В митохондриях печени крысы, только часть транспортной АТФ, стимулируемой Са, ингибирована LaCl₃.

1.3.7. Пищевые эффекты

В настоящее время не обнаружено, что какой-нибудь из редкоземельных элементов значительно влияет на рост или развитие любых биологических видов. Использование в диете трех поколений мышей оксидов Sc, La, Sm, Eu, Dy, Tb, Tm и Yb не оказало существенного влияния на их выживание, рост, воспроизводство, кормление грудью, гематологию, морфологическое развитие и созревание. Исследование питания крыс нитратами Tb, Ce, Yb и Lu, показали, что стационарные фекальные выделения было получены через 48-96 часов. Эксперименты показали, что по причине нерастворимости для исследований усваиваемости непригоден только Ce. Внутригрудная инъекция смеси ^{144}Ce - ^{144}Pr привела к перемещению нуклидов в печень, селезенку, скелет и грудную железу лимфы и уменьшению удоя молока и потребления сена у коров. Эти изменения были вызваны радиацией, а не химической токсичностью. Радиоколлоиды редкоземельных элементов использовали в качестве удобных маркеров перемещения твердых частиц в желудке овец. Исследования с помощью ^{46}Sc и ^{144}Ce показали, что только первый из них был подходящим для непоглощаемого контрольного материала для рогатого скота. Дальнейшие исследования показали, что радиационные желудочно-кишечные повреждения зависели от физической формы радионуклида. Использование стабильных редкоземельных элементов с последующим нейтронно-активационным анализом метки не только, исключило радиационные повреждения, но и показало, что пищевое потребление у животных могло быть точно предсказано.

1.3.8. Метаболизм редких земель

Стабильные изотопы редкоземельных элементов очень мало усваиваются при пероральном введении, другие пути введения более эффективны. Прежние исследования не имели достоверного аналитического метода, но с появлением нейтронного активационного анализа это было исправлено. Радионуклиды этих элементов оказались очень полезными для изучения поглощения, поведения в организме и выделения. Внутривенное введение $^{46,47,48}\text{Sc}$ показало высокую концентрацию радионуклидов в печени и ретикулоэндотелиальной системе и низкое содержание в скелете. Через четыре дня выводилось только 25 %. После внутримышечной инъекции 76,6 % оставались в месте введения, остальное было найдено в скелете, печени, почке и селезенке. После внутривенной инъекции крысам ^{46}Sc , содержание

радионуклида в крови через 1 и 24 часа составило 33,6 и 4,1 %, соответственно. Распределение радионуклида в организме было: скелет - 20 %; печень – 15,6 %; мышцы -14,35 %. При внутритрахеальном введении ^{46}Sc перенос к другим тканям 70 % изотопа заканчивается через 24 часа. Девяносто процентов ^{47}Sc задерживается в скелете крысы. Внутривенный ^{46}Sc , хелированный нитрилотриацетатом, у человека медленно удаляется из сосудов и выделяется через кишечник. ^{46}Sc . хелированный ЭДТУ или ДТПА, быстро выделяется из крови и появляется в моче, 82 % через 24 часа. Период полувыведения изотопа ^{46}Sc в виде нитрилотриацетата у двух пациентов составлял 1300 и 1557 дней, соответственно. При внутримышечном введении ^{170}Tm через 8 месяцев после введения в месте инъекции остается 16,2 %, 44,7 % аккумулируется в скелете, и 49 % появляются в моче и экскрементах. Биологическое распределение ^{167}Tm ЭДТУ у кроликов показало содержание 70 % в скелете, остальное в выделениях. Добавление в пищу Sm и Eu двум метаболически различным семействам крыс привело к одинаковому распределению нуклида в печени, почке, поджелудочной железе и селезенке. Внутривенный $^{152-154}\text{Eu}$ быстро удаляется из кровообращения крыс и осаждаются в печени, почке и скелете. Время полувыведения из костей составляет 2,7 года, а из мягких тканей 40 дней. Выделение происходит, главным образом, через экскременты. ^{152}Eu и ^{244}Sm . имеют подобные функции распределения в организме. В изолированной печени крысы; ^{141}Ce , ^{152}Eu и ^{175}Yb поглощаются, прежде всего, клетками печени, а не клетками Купфера. В крысах внутривенный $^{160,161}\text{Tb}$ за 6 часов дает только 0,64 % дозы в кровеносных сосудах, остальное найдено в скелете, 40 %, печени, 26 % и почках, 5 %. Распределение ^{140}La , ^{144}Ce и ^{143}Pr было главным образом в печени, $^{160,161}\text{Tb}$ и ^{169}Yb были 80 % в кости и ^{147}Pm , ^{152}Eu и ^{111}Gd занимает промежуточное положение. Выделение из печени происходило в две стадии, 67-86 % в течение четырех дней и 15-33 % в течение от 18 до 37 дней. Выделение из скелета крыс потребовало трех лет. У крыс лантаниды образуют сначала комплекс с мукополисахаридами костей, затем соединяются с основной костной тканью. При случайном облучении человека $^{141-144}\text{Ce}$ 99,7 % радионуклида удалялось через желудочно-кишечный тракт через четыре дня. Инъекция крысам соли лимонной кислоты ^{165}Er приводит к переходу 50 % в скелет и 25 % в почки. Подкожная инъекция ^{147}Pm привела к 56 % деятельности, сохраняемой в 14 дней и 20 % в 20 дней, главным образом, в печени и скелете мышей. После внутривенной инъекции ^{147}Pm крысам изотоп, обнаруживается в печени и селезенке. После внутримышечной инъекции крысам ^{147}Pm , нуклид аккумулировался в печени, почке и костях и выделялся с фекалиями и мочой. У кроликов ^{147}Pm находился в почке, печени и костном мозге через один час, и через 72 часа он был обнаружен в поджелудочной железе и желудочно-кишечном тракте. ^{140}La накапливается в печени - 67,4 %, почке - 3,85 % и скелете - 23 %. Кроме

того он был обнаружен в надпочечниках, костном мозге, селезенке, яичниках и лимфатических узлах. Выделение с мочой – основной путь удаления В-глицерофосфата ^{140}La - у крыс. Нерастворимые соединения ^{46}Sc , ^{90}Y , ^{144}Ce и ^{144}Pr производят обширные радиационные повреждения у овец и ягнят. Коллоидный силикат ^{90}Y накапливается в крови, печени, селезенке, почках и гонадах крыс, содержание сульфидрила в печени уменьшается в течение 15 дней. Внутримышечная инъекция крысам ^{90}Y дала обычное распределение по организму, но показала, что изотоп не усваивается. Сравнение приема пищи с внутривенной инъекцией ^{90}Y в крысах показало очень небольшое удаление из желудочно-кишечного тракта. При исследованиях на собаках радиационная доза от ^{90}Sr - ^{90}Y не была однородна из-за характера обновления и архитектуры скелета. Скорость обновления минерального составляющего губчатого вещества кости была в 10 раз больше скорости обновления корковой слоя. Концентрация ^{90}Y в костях, легком, почке и селезенке у коз остаются высокими спустя 24 часа после его введения, хотя другие органы имели пониженное содержание нуклида через 30 дней. У грудных мышей было высокое содержание ^{144}Ce - 1 % в первый день и 28 % через 3 недели. Грудные мышцы имели более высокое желудочно-кишечное поглощение ^{144}Ce по сравнению со взрослыми особями. Инъекция ^{144}Ce молодым крысам показала, что у самок изотоп концентрировался в печени, а у самцов в скелете. Гормон противоположного пола влиял на содержание ^{144}Ce в печени, но только тестостерон оказывал влияние на скелет. Возраст увеличивает задержание ^{144}Ce . У грудных крыс имела место начальная быстрая потеря ^{144}Ce до отнимания от груди, хотя их начальное поглощение и задержание были выше, чем у взрослых особей. Введение ^{144}Ce пятью различными путями не показало различий в мочевых выделениях вплоть до 15 дней, но после этого времени подкожные и внутримышечные пути введения показали задержание в месте инъекции 57% и 38%, соответственно. У собак ^{144}Ce имеет медленную скорость обновления и период полувыведения изотопа был около 10 лет. Время полувыведения ^{144}Ce у ягнят из печени составляет 62,5 дня, из скелета - 118 дней, в то время как у овец эти значения составляют 94,5 и 219 дней, соответственно. У телят содержание $^{141-144}\text{Ce}$ в рубце уменьшалось от 80 % через четыре часа до 6 % через 72 часа и увеличивалось в экскрементах в том же временном интервале от 0 до 90 %.

1.3.9. Авторадиография

Если ^{144}Ce и ^{147}Pm вводили до рождения, происходило быстрое распределение изотопов в печени и скелете мышей. Высокое поглощение ^{144}Ce имеет место в почках, селезенке, хрящах и коре надпочечников, в то

время как ^{147}Pm концентрируется в почках и хрящах. ^{180}Tb и ^{169}Yb ведут себя аналогично ^{144}Ce , в то время как ^{166}Ho имеет поведение, сходное с ^{147}Pm . ^{147}Pm осаждается в клетках Купфера и клетках печени, а также в бедре, прежде всего в органической костной ткани, костеобразующей ткани перихондрия и в первичном губчатом слое, соединенным с костным мозгом. Нуклид задерживается также в селезенке, поджелудочной железе, двенадцатиперстной кишке, почке, яичниках, яичках и легких. Для изучения распределения ^{144}Ce в бедре крысы использовалась также автордиография.

1.3.10. Фармакодинамические эффекты

Влияние на органы зрения

После разового поступления редких земель было замечено раздражение конъюнктивы, но не радужной и роговой оболочек. Конъюнктивальные язвы, вызванные кристаллами или концентрированными растворами редкоземельных соединений, требуют для заживления не менее одной - трех недель. Несколько часов или дней после повреждения роговой оболочки, происходит помутнение роговицы неясного механизма. Этот эффект вызван дополнительным осаждением кальция в травмированной области.

Влияние на кожный покров

Физический контакт с редкоземельными соединениями не причиняет вреда неповрежденной коже, но вызывает значительные повреждения при натирании кожи, образуя эпилации, царапины и шрамы. Такие раны связаны, как с кислотной составляющей соли, так и со способностью металлической составляющей соединиться с элементами ткани, например, белками, липидами, фосфатами, и т.д. Радионуклиды Ce, Y, Pr и Nd распределяются в структурах кожи следующим образом: нерастворимые белки - 82-94 %; липиды - 6-12 % и водорастворимые соединения - 2-4 %. Внутрикожная инъекция от 0,05 до 0,5 мкг хлоридов редких земель у морских свинок вызывает гранулёмы. Подобные повреждения наблюдались на кожном покрове кролика. Они характеризовались макрофагами, лимфоцитами, клетками плазмы, многоядерными гигантоцитами. Подкожное внедрение металлических шариков Y, Ce, Pr, Gd, Dy и Yb самцам и самкам мыши привело к гранулёмам в 556 из 714 животных и 3 неоплазм. Повреждения кожи человека наблюдались у пациентов при введении соединений редкоземельных элементов с целью обработки доброкачественных опухолей и антракосиликоза. Загрязнения кожи свиней коллоидальным ^{147}Pm не проникает через основные слои кожи. С другой

стороны ^{144}Ce легко проникает через кожу хвоста мыши. Коллоидальный ^{90}Y плохо поглощается нормальной и травмированной кожей крыс, при этом поглощение зависит от pH.

Влияние на гладкие мышцы

При воздействии La, Nd, Pr и Sm на кишки и матку кроликов, кошек и собак наблюдается снижение сокращаемости и уменьшение тонуса. Все редкие земли имеют неспецифическую антиспазматическую реакцию на ацетилхолин, и стимулируют повышение внутрипросветного давления в подвздошной кишке, при промывании сокращаемость не восстанавливается. La подавляет тонус и сокращения слоя продольных гладких мышц подвздошной кишки у морских свинок. La замещает Ca в поверхностных связывающих участках, уменьшает подвижность Ca и препятствует поступлению Ca в различные участки клеток. La вызывает также разрушение клеток гладких мышц, замещая Ca. La, по-видимому, связывается волокнами коллагена слизистой оболочки слепой кишки мыши. La и Pr ингибируют у крыс кратковременное и долгосрочное поступление Ca, в дуоденальную слизистую оболочку, что можно полностью восстановить, увеличивая концентрацию Ca. La может препятствовать деполяризации K^+ , приводящей к развитию напряженности и притоку Ca к брыжейке у морских свинок. ^{140}La входит и прочно связывается с мышечной оболочкой матки крыс, достигая самой высокой концентрации в митохондриях. Сокращения, вызванные K⁺ и ацетилхолином, и поглощение Ca и Sr этой тканью ингибируются La. Этот двухфазный эффект был подтвержден. LaCl_3 вызывает обратимое снижение сокращений, вызванных серозным введением ацетилхолина после 90-минутной задержки. Eu и La снижают кислородное потребление мочевого пузыря жаб, их действие более эффективно после обработки антимочегонным гормоном. La снижает водопроницаемость мочевого пузыря лягушки только во время возбуждения окситоцином или при гипертонии. La препятствует сокращению бычьего трахеальной гладкой мышцы, вызванному гидроксидом тетраметиламмония, гистамином и ацетилхолином. La блокирует сокращение грудной аорты кролика, вызванное притоком K, Ca и Ba. La, Lu, Eu и Nd уменьшают поглощение Ca и увеличивают его отток в сосудистые гладкие мышцы. Однако, гистаминовые контрактуры были более трудно заблокировать чем вызванные K или норадреналином. Эти эффекты были подтверждены. Реакция кролик, страдающего гипотиреозом, на норадреналин не изменялась под действием La, но наклон кривой зависимости отклика от дозы, был значительно выше. Отклик на действие гистамина и K не изменялся. Оголенные бедренные артерии крыс с нормальным артериальным давлением, при почечной

гипертонии и при ДОКСА (дезоксикортикостеронаацетат)- гипертонии не сокращаются при обработке La, но это не происходит у крыс, уже имеющих гипертонию, потому что их ткани были более подвержены воздействию. La блокирует контрактуру Ca в коронарной артерии быков значительно сильнее, чем контрактуру K. Подобные результаты были получены для кроликов.

Влияние на поперечнополосатые мышцы

Нитрат церия оказывает курареподобное действие на лягушек. Исследовалась пониженная сокращаемость поперечнополосатых мышц от конкретного элемента. При этом обнаружено, что La влияет на пред- и постсинаптические мембранные процессы рецептора мышцы бедра лягушки, и увеличивает изменение проводимости, вызванное карбамилхолином как в поляризованных так и в деполаризованных волокнах. La блокирует передачу предсинаптического нерва, уменьшая величину потенциала концевой пластины. La блокирует поставку передатчика в нейромускульном соединении, полностью исчерпывает синаптические пузырьки, и увеличивает окаймленные пузырьки, мембранносвязанные трубки и полости. Другие редкие земли; Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Tm, Yb и Y; оказывают подобное влияние на нейромышечное соединение. La уменьшает содержание Ca и Na в прямой мышце живота лягушки мускул и увеличивает содержание K. Предполагается, что минимальное увеличение частоты потенциалов концевой пластины, вызванное La и Pr, приводит частично к взаимодействию с митохондриальным Ca. Вызванное La падение чувствительности постсинаптической мембраны не ограничено уровнем сигнала рецептора, но вовлекает предельные стадии системы активации. La может также частично разделять возбуждение от сокращения, предотвращая спусковую Ca фракцию от ее места на мышечной мембране. La не вызывает изменения потенциала покоя мышечных волокон, но вызывает уменьшение скорости нарастания, амплитуды и скорости спада потенциала действия. Часть этих эффектов, по-видимому, связана с проникновением La в саркоплазматическую сеть. В хронически денервированных мышечных волокнах La также ускоряет десенсibilизацию рецептора. La конкурирует с Ca за присоединение к скелетным мышцам саркоплазматической сети кролика подобно тому, как это происходит с мышцами лягушки.

Влияние на сердце

Редкоземельные элементы действуют токсически на изолированное сердце лягушки, останавливая его в диастоле. Подобные результаты были получены на изолированном сердце кролика и сердечно-легочном препарате кошки. Отрицательный инотропный эффект доводит до паралича

изолированные сердца крыс, морских свинок и кроликов. La снижает сокращение межжелудочковой перегородки кролика на 14.3 %. La снижает К сокращения улитки сердца, взаимодействуя с Ca-связывающими-участками, закрученное в спираль сердце менее чувствительно чем выпрямленное. La блокирует медленные электрические ответы и сопутствующие сокращения сердца птенцов возрастом от 9 до 19 дней. La снижает медленный внутренний поток желудочных препаратов свиней и овец, но не влияет на систему обмена Na-Ca в левых ушных раковинах морской свинки. La и Gd неконкурентно ингибируют связывание Ca, уменьшая скорость Ca поступления и ингибируют Ca активизированный Mg-АТФ в изолированной саркоплазматической сети сердца собаки. У межжелудочковой перегородки ткани кролика, обработанной La, имеет место быстрое снижение активной напряженности и резкое ослабление в течение короткого периода ткани, связывающей Ca, которое возвращается к норме при удалении La. Обработка La узла пазухи и узла клапана аорты собак с раскрытой грудью привело к нормальной разгрузке узла пазухи, которая замедляется, снижается центральная проводимость клапана аорты, и удлинение эффективной и функциональной центральной невосприимчивости клапана аорты. Повторное введение ¹⁴⁴Ce крысам привело к небольшим изменениям сердечных сокращений после 300 дней. С помощью нейтронного активационного анализа Sm был найден в РНК сердца коровы. Ce, La, Sc и Sm были найдены в проводящей ткани сердца у коров, но их значение требуется еще определить.

Влияние на нервную систему

La противодействует эффекту ингибирования биогенных аминов на церебральных нейронах коры головного мозга крыс, но имеет депрессантный эффект от их самих. Электрохимические потенциалы мозга кошки, появляющиеся при электрической стимуляции, блокируются La. Ионы La подавляют утечку ионов Ca из аксона гигантского кальмара и делают его непроходимым. И La и Tb вызывают сдвиг поверхностного потенциала мембраны у изолированных миелинированных нервных волокон лягушки. Если La замещает Ca в воде бассейна с кальмарами, он вызывает прогрессивное увеличение порога и снижает высоту действующего потенциала, а также скорости его нарастания и спада. La увеличивает адгезию глиальных клеток и конуса роста нервов в культуре и снижают перемещение глиальных клеток, но не ингибирует растяжение нервов. Поглощение Ca in незащищенным черепным нервом кролика снижается при введении La или Pr. La в 58 раз более активен по сравнению с Ca в индуцировании сдвига стационарной кривой дезактивации в направлении оси потенциала гигантского аксона лангустов. Соли Ce увеличивают

содержание катехоламинов в мозгу, надпочечниках и в сердце. Соли редкоземельных элементов не активируют органофосфаты, ингибируя ацетилхолинэстеразу. Соли Eu и Tb соединяются с протеинами нерва, НАДН и, вероятно, с другими участками в стволе черепного нерва морской щуки. La деполаризует мембраны узлов Ранвье у лягушки.

Влияние на свертываемость крови

3-сульфоизоникотинат неодима обладает свойством препятствовать свертыванию крови морских свинок и кроликов, подавляя коагуляционные факторы II, VII, IX и X. Факторы V и VIII также подавляются, но только при высокой концентрации соли неодима. Тромбиновое время не увеличивается. Пирофосфат натрия подавляет антикоагуляционные свойства $NdCl_3$. Ацетат Sc снижает коагуляцию крови у кроликов. Хлориды Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Dy подавляют тромбин-фибриногеновую реакцию и рекальцинацию сыворотки крови. Предварительная обработка тромбина хлоридами La, Y и Ce уменьшает его энзимную активность при превращении фибриногена в фибрин.

Влияние на иммунитет

При интратрахеальном введении крысам порошкообразных оксидов La, Ce, Y и Sm, гексаборидов Y, La и Sm, и сульфидов La или Ce уменьшается иммунное сопротивление, а также содержание лизоцима, комплемента и В-лизина в крови.

^{144}Ce вызывает длительную циркуляцию комплемента, связывающего антитела в крови. ^{144}Ce вызывает уменьшение циркуляции антител. Пропионат La или Y увеличивает число антител, создаваемых клетками в селезенке и титр гемолизина в сыворотке СВА мыши, иммунизированной эритроцитами овцы. Общая иммунная активность наиболее чувствительна к ^{144}Ce . ^{144}Ce вызывает появление антител Хейна, лейколизина и цитолизина в крови крыс. La может снизить анафилактическое освобождение гистамина, при вымывании La из клетки содержание гистамина восстанавливается. La может также вызывать освобождение гистамина в отсутствие антител.

Канцерогенность

Ce, Er, Y и Pr неэффективны при обработке саркомы и карциномы крыс. Подкожное введение Gd или Yb мышам привело к саркоме в 10,2% случаев в месте введения и в легких. La увеличивает доставку ^{45}Ca в экспериментальную опухоль с помощью митохондрий. Облучение кожи ^{144}Ce приводит к папилломам, кератоакантомам, базалиомам и карциномам и саркомам связующих тканей. Внутреннее осаждение ^{144}Ce или ^{147}Pm вызывает у крыс остеосаркомы, лейкемию, опухоли печени и слизистой

оболчки. ^{144}Ce вызывает у крыс опухоли кишечника, рак желудка и лейомиосаркому кишечника. ^{144}Ce вызывает у крыс развитие полипов в толстой кишке с тенденцией к неоплазии. ^{90}Y вызывает саркому в месте инъекции. Китайские хомячки устойчивы к радиации ^{90}Y , лишь изредка у этих животных развиваются остеосаркомы. ^{90}Y вызывает у мышей остеосаркомы и простые мезенхимные клетки опухоли ангиоматического типа. Внутритрахеальное введение ^{144}Ce кроликам вызывает опухоли легких и снижает содержание окислительно-восстановительных ферментов. Порошкообразные редкие земли вызывают увеличение степени пульмонарных ретикулосарком. При ингаляции ^{144}Ce у крыс наблюдается лучевой фиброз, вызывающий карциному легких с метастазами на другие органы.

Многократное облучение малыми дозами ^{144}Ce дает более высокое образование остеосарком и поиморфных опухолей на кости, чем однократная большая доза. Ингаляция мышей $^{144}\text{CeO}_2$ приводит к карциноме эпидермиса. Очень малые дозы $^{144}\text{CeF}_3$ вызывают рак легкого у кроликов. Подобные эффекты можно видеть и на крысах в случае $^{144}\text{CeCl}_3$. Фибросаркома и бронхиоальвеолярная карцинома наблюдались у собак после ингаляции ^{144}Ce в виде плавного глинозема. Ингаляция собакам $^{144}\text{CeCl}_3$ приводит к остеосаркоме, карциноме плоских клеток челюсти, гемангиоме или лейкемии. ^{147}Pm вызывает у крыс остеосаркому и лейкоз. ^{144}Ce вызывает опухоли у мышей, крыс, собак и человека.

Эрлих приписывает опухолевым клеткам большее поглощение ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{153}Sm , ^{160}Tb и ^{177}Lu по сравнению с обычными тканями. По Эрлиху ^{169}Yb имеет большее сродство к опухолям и саркоме 180 у мышей, к саркоме Йошида и саркоме Уолкера 256 у крыс. Аккумуляция радионуклидов в клетках опухоли через 28 часов изменялась в ряду $^{152}\text{Eu} > ^{177}\text{Lu} > ^{160}\text{Tb}$, ^{147}Nd , ^{141}Ce и ^{140}La . ^{47}Sc имеет высокое сродство к костному мозгу и карциноме Эрлиха. Не найдено различия между сродством к опухолям и скоростью поглощения гидроксипатита ^{169}Yb . Среди всех лантанидов Tm показал наиболее высокое сродство к саркомной ткани. Через 10 минут после внутривенной инъекции поступление ^{67}Gd и ^{169}Yb в саркомные ткани было 50 и 70% соответственно. Выделение цитрата ^{169}Yb имело более высокую скорость, чем $^{169}\text{YbCl}_3$ и его аккумуляция в позвоночнике такова, что он не может использоваться в диагностике раковых опухолей. Более тяжелые лантаниды более специфичны к опухолям по сравнению с более легкими. ^{167}Tm , по-видимому, наилучший из лантанидов для целей сканирования опухолей благодаря периоду полураспада, энергии гамма-излучения и малому бета-излучению. ^{46}Sc найден в ДНК опухоли Уолкера. Комплекс ^{169}Yb -ДТПА в опухоли мозга составляющей 1/20 от общего объема мозга препятствовал сканированию. ^{169}Yb способствовал сканированию в 13 из 15 пациентов с первичным раком

легких или печени, лимфосаркомой и различными метастазами на пораженных костях.

Генетические эффекты

^{90}Y увеличивает двойные хромосомные аберрации в соматических клетках. Ростки растительной тест системы, обработанные ^{90}Y , имеют хромосомные аберрации в корешках. Они образуются в течение G_2 и S стадий первого митотического цикла, имеют хроматидный тип и образуются в диплоидных клетках. Разрывы происходят на стадии второго митотического цикла. Через 24 часа наблюдается 80% тетраплоидных клеток. ^{90}Y влияет на зародыши атлантического лосося, вызывая хромосомные аберрации, состоящие из одиночных мостиков, фрагментов, множественных мостиков, присутствия нескольких фрагментов в клетке, мультиполярный митоз и образование микроядер. Гонады личинок вьюнов, облученные ^{90}Y , не показали увеличения отношения анафаза-телофаза или митотического показателя аберраций, указывающий на недостаточность эффекта мейотического деления ооцитов. ^{144}Ce вызывает хромосомные аберрации и изменяет митотический индекс в тонких кишках крыс. Эти изменения состоят в уменьшении числа клеток, синтезирующих ДНК, и увеличении числа кариолитических (вызывающих разрушение ядра клетки) тел нарушении митоза и резком подавлении митотической активности популяции клеток. Лимфоциты тимуса и лимфатического узла крыс изменяются при облучении ^{144}Ce , уменьшая митоз и количество меченых ^3H -тимидином ядер. ^{144}Ce вызывает также перестройку хромосом в яичках, большой берцовой кости, глазу и костном мозгу крыс. ^{90}Y увеличивает число хроматид и разрушение изохроматид а также относительную частоту хромосом в клетках хомячков. В регенерированной печени хомячков ^{144}Ce - ^{144}Pr вызывают тройные хромосомные аберрации.

Тератологические эффекты

Эмбрионы морского ерша получают цитологические повреждения и аномалии, если их икру подвергнуть облучению ^{90}Y . Икринки гольца, облученные ^{90}Y аккумулируют изотоп с начала гастрюляции и до окончания эмбриогенеза. Облучение ^{90}Y икры хамсы и каменного окуня приводит к искажениям позвоночника. Количество примордиальных клеток атлантического лосося уменьшается при облучении ^{90}Y . ^{144}Ce также вызывает искажения эмбрионов у этой породы рыб. ^{90}Y повреждает также икру окуня, карася, карпа и линя. Хотя никаких морфологических изменений при облучении ^{90}Y желез родившихся лососей не наблюдалось, в этих структурах аккумулируются энзимы. Облучение икры рыб ^{90}Y или ^{144}Ce приводит к искривлению хребта, микроцефалии, неправильному положению сумки

желтка, водянке, ненормальной пигментации глаз и тела. Яичники морского бычка сильно повреждаются при облучении ^{90}Y . У мужских эмбрионов медаки (вид рыб), облученных ^{90}Y , подавлено размножение сперматогониев. Введение ^{90}Y и ^{147}Pm выводу цыплят приводит к сужению центральной полости трубчатых костей, переломам и вздутиям, геморрагическим и гангренозным поражениям лап. Введение ^{144}Ce беременным крысам приводит к высокой скорости резорбции эмбрионов, и их гибели, а у оставшихся в живых наблюдаются повреждения глаз. При инъекции ^{144}Ce беременным крысам изотоп аккумулировался в плоде меньше, чем в матке, значительное аккумулирование происходило в плаценте, оболочке плода и костях. При введении ^{91}Y или ^{144}Ce в матку изотопы быстро переходили на потомство через молоко. При инъекциях хелированных ^{144}Ce - ^{144}Pr беременным крысам содержание радиоактивных веществ в зародыше было низким. При обработке матки ^{144}Ce передавался потомству, как через плаценту, так и через молоко.

Прочие эффекты

При внутривенном введении редких земель животным смерть наступает в результате сердечно-сосудистой недостаточности и респираторного паралича. Электрокардиограммы показывают медленное время возбуждения, большую высоту синусовых Р-волн, пониженную высоту комплекса, обращаемое затем в увеличение высоты Т-волн, неустойчивая фибрилляция желудочков от 2:1 до 4:1 и блокаду сердца. На эффекты не влияют лекарственные средства, воздействующие на вегетативную нервную систему. Функции коры надпочечников крыс снижаются после однократной дозы ^{144}Ce . Оксидативная и деметилирующая функции энзимной системы метаболизма печени (цитохром р450) подавляются CeCl_3 . Фенобарбитал защищает эту энзимную систему от подавления Се. Введение у-токоферрола также защищает и подавляет аккумулирование в печени триглицерида и плазмы, свободной от жирных кислот, усиливая одновременно активацию УДФ (уридин дифосфат) глюкуронил-трансферазы. Воздействие La на надпочечники жвачных животных освобождает катехоламины. La уменьшает освобождение норадреналина из селезенки кошек, вызванное стимуляцией нервов селезенки. Хлориды La, Ce, Nd, Gd, Ho и Yb подавляет ретикулоэндотелиальную систему крыс. У крыс отеки, вызванные декстраном, подавляются пирокатехол дисульфонатом Nd. Nd уменьшает обострения артрита у крыс. Пирокатехол дисульфонат Nd подавляет нейrogenные и вызванные брадикинином воспаления у крыс и кроликов. LaCl_3 снижает плавучесть спермы морских ежей. Инъекции в интерстициальную ткань крыс LaCl_3 или $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ вызывает прогрессивное кальцинирование как семенных канальцев, так и интерстиция, такой же эффект дает LaCl_3 у коз.

1.3.11. Хелирование лантанидов

Хелирование Sc, Y, La и Sm этилендиаминотетрауксусной кислотой (ЭДТУ) снижает удержание редких земель тканями и увеличивает выделение с мочой, в то время как хелирование Sc и Y нитрилуксусной кислотой приводит к увеличению концентрации в костях. ЭДТУ и диэтилентриаминопентаацетата увеличивают у мужчин выделение ^{46}Sc с мочой, последний более эффективен. Триэтилентетрааминопентауксусная кислота удаляет ^{144}Ce и ^{91}Y более эффективно, чем ДТПА, но оба хелата вызывают отеки в эпителии почки. Однако, ДТПА является эффективным хелирующим агентом. Автор предположил, что комплекс ^{169}Yb - ДТПА, вводимый интрацестернально может быть полезен при диагностике менингитов. Он полезен также при изучении спинномозговой жидкости. ДТПА уменьшает нагрузку на печень и кости по радионуклидам ^{88}Y и ^{144}Ce и удаляет первый изотоп, но не второй из места внутримышечной инъекции. увеличивать выделения ^{140}La даже через 22 дня после введения изотопа ДТПА сравнивали с дезферриоксамином В метансульфонат по способности уменьшать содержание ^{144}Ce и ^{91}Y в костях, первое из них более эффективно. По увеличению выделений ^{91}Y с мочой ДТПА равносильно действию ЭДТУ и может увеличить фекальные выделения нуклидов при высоком содержании ^{91}Y . Выделения Pm через мочу и фекалии усиливаются добавлением ДТПА, но эффективность быстро уменьшается, если увеличивать интервал между введением Pm и ДТПА. ДТПА продолжает. $\text{N}_2(\beta\text{-карбоксиил})$ диэтилентриаминотетрауксусная кислота, 2, 2-диаминдиэтиловый эфир N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты и 2,2-диаминодиэтилсульфид N, N, N¹, N'-тетрауксусной кислоты являются эффективными хелирующими агентами для ^{91}Y , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Pr , ^{147}Nd , и ^{147}Pm , они уменьшают содержание нуклида в теле. Концентрацию ^{152}Eu в костях можно уменьшить с помощью ДТПА. Способность производных иминодиацетата гидрокситрифенилметана увеличивать выделение ^{91}Y и ^{144}Ce возрастает с числом иминодиацетатных групп в молекуле.

1.3.12. Применение в клинической практике и токсичность: радиоэктомия гипофиза

Предварительные эксперименты в конце 1950-х начале 1960-х показали перспективность применения редкоземельных изотопов в качестве средства для обработки неоперабельных опухолей гипофиза. В это время для имплантации стержней ^{90}Y успешно применялась стереотаксическая

методика обработки новообразований мозга. В двух случаях при такой обработке ^{90}Y наблюдалась аменорея. Имплантация цилиндров ^{90}Y в гипофиз в 19 случаях развивалась карцинома молочных желез, акромегалия или юношеский диабет и в 14 случаях приводило к полной потере гормональной активности гипофиза без заражения окружающих тканей. Заживление при имплантации ^{90}Y варьировалось в 80 случаях карциномы молочных желез, 10 случаях опухоли яичка, 4 случаях карциномы простаты и 3 случаях маточных карцином. Однако, ранняя имплантация при раке мозга с метастазами и подавлением функции гипофиза могла быть в действительности вредной. Удаление гипофиза с помощью ^{90}Y было проведено на 24 пациентах с карциномой простаты и привело к хорошему симптоматическому ответу у 12 пациентов и к частичному ответу у 6.

Имплантация ^{90}Y в гипофиз 22 пациентам с акромегалией, привело к кортикостероидной и/или тироксиновой зависимости в 9 случаях, абсцессу гипофиза в 5, несахарному диабету в 1, инфекциям гипофиза в 8, выпадению поля зрения в 2 и утечке спинномозговой жидкости в 4 случаях. Имплантация ^{90}Y 14 летнему мальчику вызвала потерю адренокортикостероидного гормона (АКТГ), тиротропина, гонадотропина и пролактина, но не повлияло на выделение гормона роста. В другом случае, подобная обработка привела к восстановлению нормального уровня гормона роста. Имплантация ^{90}Y оказалась более успешной при обработке аденомы гипофиза, чем криохирургия. Имплантация ^{90}Y 25 пациентам с акромегалией привело к восстановлению предыдущего состояния в 18 случаях и восстановлению нормального уровня гормонов в сыворотке в 7 случаях.

Исследования при вскрытии пациентов, погибших от карциномы молочных желез, показали, что деструкция гипофиза под действием ^{90}Y достигается только у трех четвертей пациентов. Однако, при исследовании на 69 пациентах с карциномой молочных желез объективная ремиссия произошла лишь в 30%. Радиобиологическая эктомия гипофиза с помощью ^{90}Y при распространенном и метастазном раке мозга помогала в 50% случаев с выздоровлением через 19 месяцев. Между откликом, возрастом пациента и выживаемостью связи не найдено.

Метастазы мягких тканей более заметно реагируют на такую обработку, чем повреждения костей. Имплантация гранул ^{90}Y в турецкое седло разрушает гипофиз и вызывает ремиссию карциномы молочных желез, но может вызвать повреждения зрительных путей, ринорею и менингит. Обработка ^{90}Y карциномы молочных желез на последней стадии приводит к заживлению между 5 и 18 месяцев после имплантации. Удаление гипофиза с помощью ^{90}Y безопасная и простая процедура на поздних стадиях рака простаты, дающая положительный результат в 52 % случаев.

Удаление гипофиза с помощью ^{90}Y было успешным для 2 пациентов из 5 с диабетической ретинопатией, но низкой активностью гипофиза на стрессы, вызвавшие смерть у 4 пациентов. Однако, такие имплантаты могут сдерживать ретинопатию и сохранить пациенту зрение. Эту процедуру провели на 22 пациентах, причем 75% показали различные улучшения, 5 других имели смертельные осложнения. При диабетической ретинопатии часто наблюдаются "ватные" пятна на сетчатке. Если обработать гипофиз имплантатом ^{90}Y , они полностью пропадают через 2,3 месяца, но остаются закрытые капилляры. После имплантации ^{90}Y появляются новые капилляры из диска зрительного нерва, но улучшение происходило только у пациентов моложе 40. Такая обработка полезна также в случаях злокачественных офтальмологических новообразованиях, но у пациентов может развиваться адренокортикальная недостаточность и пониженная функция гонад.

В 24 случаях при болезни Иценко-Кушинга имплантация ^{90}Y приводила к нормальным мочевым выделениям адреностероидов, и ремиссия наблюдалась в 21 случае. В качестве побочных эффектов наблюдались несахарный диабет, носовая ликворея, и в двух случаях менингоэнцефалит со смертельным исходом. Более чем в 5 из таких случаев, при имплантации ^{90}Y было обеспечено полное и постоянное наблюдение за синдромом. Было показано, что только через 5 – 10 месяцев ремиссия становится очевидной. Даже после имплантации ^{90}Y некоторым пациентам требовалось еще удаление надпочечной железы или гипофиза или обоих с последующей гормонзаместительной терапией. Нет сомнений, что имплантация ^{90}Y может успешно использоваться при синдроме Иценко-Кушинга. Однако, у 7 пациентов с глиомой головного мозга такая методика оказалась непригодной. Стереотаксическое введение коллоидального ^{90}Y рекомендовано для обработки опухолей гипофиза и в 14 случаях оно оказалось успешным, хотя для полного удаления опухоли требовалось еще облучение ^{60}Co .

Инъекция микросфер ^{90}Y обеспечивает внутреннее облучение области, приводящее к удалению опухоли в различных местах организма. Такая обработка эффективно уменьшала размер опухоли у 10 из 32 пациентов. Инъекция микросфер вызывала регрессию опухоли в 30% случаев, но только у пациентов с хорошей сосудистой системой. Гранулы ^{90}Y , используемые при обработке неоперабельных опухолей в основании черепа приводила к ремиссии на время от 10 месяцев до 5 лет. Микросферы ^{90}Y использовались при обработке остеосарком женщин. Отбор пациентов с неизлечимым раком для терапии данного типа практично и эффективно. Лимфангиосаркома успешно обрабатывается при имплантации микросфер ^{90}Y . Хроническое ревматоидное истечение колена было успешно обработано внутрисуставной инъекцией силиката ^{90}Y или ^{90}Y смолы, предпочтительнее смола. Такая обработка снижает содержание лейкоцитов в синовиальной

жидкости и ферментов, а также имеет место утечка ^{90}Y в региональные лимфатические узлы. Побочные эффекты включают пролиферативный синовит, эрозию и вырождение мениска.

Для диагностики опухолей мозга использовали цистернографию с помощью комплекса ^{169}Yb - ДТПА. Цитрат ^{169}Yb использовался в качестве сканирующего агента при диагностике рака легких и печени, а также лимфосаркомы с метастазами на кости. Комплекс ^{153}Sm - ДТПА был использован при сканировании головного мозга для обнаружения малых опухолей. Общие характеристики комплекса ^{169}Yb - ДТПА позволяют ему быть полезным для сканирования мозга, цистернографии, динамических ренологических исследований, определения гломерулярной скорости фильтрации и измерений экстрацеллюлярного объема. Для цистернографии в случаях подозрения на гидроцефалию комплекс ^{169}Yb - ДТПА лучше, чем ^{131}I -HSA. Хелаты могут использоваться в миелосцинтиграфии, цистернографии и вентрикулографии. Однако, такие исследования, по-видимому, немного опасны из-за того, что излучение ^{169}Yb ведет к фиксации менинго-энцефалических структур. Цитрат ^{169}Yb аккумулируется в злокачественных, а не в доброкачественных опухолях легких. Комплекс ^{157}Dy -ЭДТУ использовали при сканировании костей, но он был менее интересен в сравнении с ^{18}F . Однако, оптимальная концентрация ^{157}Dy в фрагментах костей в сочетании с более низкой концентрацией мягких тканей и крови, способствующее более быстрому выведению мочи, делает его полезным инструментом при исследовании костей. Более интенсивное использование комплексов Er-ЭДТУ и Dy-ЭДТУ при визуализации костей ограничено только трудностью их изготовления. Микросферы ^{46}Sc использовали для измерения распределения кардиосигналов в различных органах. ^{169}Yb - ДТПА безопасный, эффективный и щадящий реагент для измерения гломерулярной скорости фильтрации. Он обеспечивает низкую дозу радиации и тем самым не вызывает дальнейших изменений почечных функций. Комплекс ^{169}Yb - ЭДТУ можно использовать для исследования glomerular скорости и дает более интересные результаты, чем комплекс ^{51}Cr -ЭДТУ. Комплекс ^{169}Yb -ЭДТУ сравнивали с комплексом ^{131}I - гиппурин при определении функции почек на 100 пациентах, страдающих сахарным диабетом. С помощью обоих реагентов получены сравнимые результаты. Комплекс ^{169}Yb - ДТПА можно использовать для визуализации структуры и функций почек. Комплекс ^{140}La - ДТПА также использовали для изучения функций почек.

1.3.13. Заключение

Из проведенного подробного обзора вредности соединений редкоземельных элементов следует, что эти элементы крайне малотоксичны. Однако образование гранулем на коже и в легких после их воздействия требует принятия эффективных мер, чтобы препятствовать воздействию. Токсичность при воздействии радионуклидов редкоземельных элементов зависит от поглощенной дозы. Радионуклиды редких земель находят полезное применение в клинической радиоэктомии гипофиза, обработке опухолей груди, карциномы простаты и карцином других тканей тела и органов, синдрома Кушинга, радиотерапии диабета и др. Хелаты редких земель - полезные диагностические объекты при сканировании мозга, легких и почек, с целью определения кровотока в отдельных органах и исследования функции почек.

1.4. Основные мировые производители редкоземельных металлов

Представляет интерес рассмотреть состояние производства редкоземельных металлов и оксидов редкоземельных металлов в мире.

Этому вопросу посвящен обзор А.В. Наумова [88]

В 2008 г в Екатеринбурге была основана аналитическая группа MetalResearch, публикующая на своем сайте [89] информацию о составляемых группой обзорах. В августе 2010 г., группа выпустила отчет "Рынок редкоземельных металлов: (иттрий, церий, диспрозий, лантан, неодим, празеодим, самарий, тербий, эрбий, другие)."

Маркетинговые исследования проводит также академия конъюнктуры промышленных рынков, г. Москва [90].

Важными видами редкоземельных продуктов являются редкоземельные металлы и их сплавы, оксиды, карбонаты, ацетаты и ряд других соединений. В ряде областей потребления, и особенно в производстве люминофоров, чистота продукции должна достигать 99,99 - 99,999%.

Мировое производство редкоземельных металлов приближается к 100 тыс. тонн в год (здесь и далее - в пересчете на оксиды редкоземельных металлов). Доминирующим производителем является КНР. Кроме того, редкоземельные металлы добываются в Индии, России, Казахстане, Киргизии и Малайзии. Переработка концентратов и выпуск частично обработанных или промежуточных продуктов осуществляется в ряде европейских стран, в США, Японии и КНР.

Основными источниками РЗМ являются следующие минералы: бастнезит — $[\text{Ce, La, (CO}_3)]\text{F}$ (содержание оксидов РЗМ 70—75 %), монацит —

(Ce, La, Nb)[PO]₄ (55—60 %), лопарит — (Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O₃ (30—35 %), ксенотим — (Y, Eu, Gd ...)PO₄ (55—60 %) и ионно-абсорбционные глины (10—20 %). Однако, лишь небольшое число месторождений являются рентабельными для разработки. Основными видами коммерческого редкоземельного сырья в настоящее время являются минералы бастнезит, ксенотим, лопарит и ионно-абсорбционные руды. Монацит ввиду содержания в нем тория больше не имеет существенного коммерческого значения, однако в ограниченных количествах еще добывается в КНР и Индии. Общие мировые запасы РЗМ (в пересчете на оксиды) оцениваются величиной порядка 100 млн. т.

Наибольшая часть мировых экономических ресурсов редкоземельных металлов сосредоточена на бастнезитовых месторождениях КНР, доля в мировых 42%. Крупные ресурсы редких земель связаны также с месторождениями монацита в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США. Остальные связаны с месторождениями ксенотима, ионно-абсорбционных руд, лопарита, фосфоритов, апатитов, вторичного монацита, эвдиалита, чералита и с жидкими отходами производства урана. Отметим также, что крупные запасы РЗМ залегают на территории СНГ, в объеме 22% мировых.

Крупнейшими в мире ресурсами РЗМ обладает Китай. По оценке геологической службы США (USGS), по состоянию на конец 2009 г. в стране было сконцентрировано более 42% всех мировых запасов редкоземельных металлов. КНР занимает особое положение на рынке РЗМ, которое базируется как на масштабах запасов природного сырья, так и на разнообразии его сортов: здесь залегают бастнезит, монацит и ионно-абсорбционные руды. Основные ресурсы на севере КНР сосредоточены на железо-ниобий-редкоземельных месторождениях во Внутренней Монголии. На юге страны они связаны с запасами бастнезитовых руд в провинциях Сычуань и ионно-абсорбционных руд в провинциях Цзянси и Гуандун.

Крупнейшим мировым источником редкоземельного сырья является месторождение Байан Обо, на котором залегают основная доля всех природных запасов РЗМ Китая. На этом месторождении в качестве побочного продукта добычи железной руды производятся бастнезитовые концентраты, содержащие преимущественно легкие редкоземельные металлы. Извлекаемые на юге КНР ионно-абсорбционные руды богаты иттрием и тяжелыми лантаноидами.

На втором месте в мире по запасам редкоземельного сырья в настоящее время находится Россия, с долей в мировых запасах 22%. В России редкие земли залегают на месторождении лопарита на Кольском п-ве. Кроме того российское Катугинское месторождение содержит руду, богатую иттрием. Среди стран СНГ запасы редких земель имеются в Киргизии на месторождении в Ак-Тюзе.

В Австралии, имеются крупные запасы РЗМ, заключенные в тяжелых минеральных песках и латеритных почвах. В стране предполагается разработка крупного месторождения Mount Weld, которое является одним из наиболее богатых редкими землями месторождений в мире и содержит монацит, характеризующийся низкой радиоактивностью. Вероятные запасы здесь составляют 1,87 млн т руды, содержащей 18,39% РЗО (344 тыс. т). Кроме того, в стране ведутся активные геологоразведочные работы по РЗМ.

В Индии крупные запасы монацита, заключенные в минеральных песках, залегают в двух южных штатах страны – Керала и Тамилнад. Еще с 1927 г. здесь добывались монацитсодержащие пески и экспортировались из страны по 1947 г., когда их вывоз был запрещен.

Запасы монацита на приморских аллювиальных месторождениях Бразилии оцениваются в 42 тыс. т, а на россыпях – в 40 тыс. Приморские источники редких земель сосредоточены в основном в штатах Рио-де-Жанейро (26,7 тыс. т), Баия (10,2 тыс.) и Эспириту-Санту (4,1 тыс.). Россыпные месторождения расположены в штатах Минас-Же-райс (24,4 тыс.), Эспириту-Санту (11,8 тыс.) и Баия (3,5 тыс.).

В Канаде имеются природные запасы редкоземельного сырья в провинциях Саскачеван, Британская Колумбия и Квебек, к которым проявляет интерес ряд геологоразведочных и добывающих компаний.

Крупным месторождением бастнезита в США является Mountain Pass (штат Калифорния), не разрабатываемое в настоящее время. В стране ведутся геологоразведочные работы в шт. Вайоминг на крупном месторождении Bear Lodge, содержащем все металлы из группы лантаноидов и иттрий.

Значительная часть китайской редкоземельной продукции поступает с севера страны, где имеется 10 компаний, лидерами из которых являются Baotou Iron & Steel Group Co, Baotou Rear Earth (Group) Co, Gansu Rear Earth Corp и Sichuan Rare Earth Group. Производство в данном регионе базируется на месторождениях железной руды, где попутно извлекается бастнезит (вблизи Баотоу и в других частях автономного района Внутренняя Монголия), а также на собственно бастнезитовых месторождениях (провинции Ганьсу и Сычуань). Здесь в природных запасах доминируют легкие редкоземельные металлы, такие как церий, лантан и неодим (более 90% всех содержащихся в сырье редкоземельных металлов). Во Внутренней Монголии и провинции Сычуань производится примерно 70% всей китайской редкоземельной продукции. Добыча бастнезита во Внутренней Монголии составила в 2007 г. 58 тыс. тонн.

На юге КНР редкоземельная отрасль представлена семью компаниями в провинциях Гуандун, Хунань, Цзянси и Цзянсу. Производство здесь базируется на месторождениях ионно-абсорбционных руд, относительно бедных церием и обычно содержащих значительное количество иттрия. В

2007 г добыча ионно-абсорбционных руд в регионе, по оценке, составила 25 тыс. тонн.

В США концентраты редкоземельных металлов, промежуточные продукты и разделенные оксиды поступают из складированных запасов бастнезита, ранее добытого на предприятии Mountain Pass компании Molycorp Inc , закрывшемся в 1998 г. В июле 2004 г. компания одобрила проект по углублению рудника Mountain Pass и установке нового оборудования.

Индия является вторым в мире производителем иттрия, который в стране извлекается из монацита. Indian Rare Earth Ltd производит оксид иттрия в г. Алюва и извлекает монацит из тяжелых минеральных песков в штатах Керала, Тамилнад и Орисса. Kerala Minerals and Metals Ltd разрабатывает месторождение минеральных песков в шт. Керала, а совместное предприятие, партнерами которого являются Cochin Minerals and Rutile Ltd , Indian Rare Earht Ltd и Kerala State Industrial Development Corp , разрабатывает новую зону на морском побережье.

Российская редкоземельная промышленность базируется на месторождениях лопарита в Мурманской области. Концентраты, производимые предприятием "Севредмет", перерабатываются на Соликамском магниевом заводе с целью получения карбонатов редкоземельных металлов и частично разделенных продуктов.

Irtysh Rare Earth Co Ltd выпускает ряд разделенных редкоземельных металлов, их оксидов и других продуктов на предприятии, расположенном на востоке Казахстана, Киргизский горно-металлургический комбинат производит редкоземельные металлы в г. Орловка (Киргизия).

Таблица 6

Мировая добыча РЗМ (тыс. тонн в пересчете на оксиды редкоземельных металлов)				
	2002 г.	2004 г.	2006 г.	2008 г.
Всего	83,05	92,94	96,95	99,95
КНР	78,00	88,00	92,00	95,00
Индия	2,70	2,70	2,70	2,70
СНГ	2,00	2,00	2,00	2,00
Малайзия	0,35	0,24	0,25	0,25
*по материалам Геологической службы США и AMRTechnologiesInc				

Переработка концентратов обычно включает первоначальный крекинг или выщелачивание с целью получения растворов, которые проходят через

несколько этапов сепарации: сначала отделяются легкие металлы от тяжелых, а затем выделяются индивидуальные элементы. Извлечение разделенных редкоземельных металлов из закупаемых концентратов или частично обработанных материалов осуществляется сравнительно небольшим числом компаний. Важно отметить, что трудно достичь баланса спроса и предложения в отношении различных видов редкоземельных металлов, в результате чего характерным свойством этого рынка является наличие периодов избытка или недостатка поставок тех или иных индивидуальных элементов.

Базирующаяся в Торонто компания AMR Technologies Inc является крупным совладельцем и оператором двух редкоземельных перерабатывающих предприятий в КНР. Одно из них - Jiangyin Jia Hua (провинция Цзянсу) выпускает в основном средние и тяжелые элементы, другое - Zibo Jia Hua (провинция Шаньдун) специализируется на производстве легких элементов.

В июле 2007 г. акционеры AMR одобрили слияние компании с Magnequench Inc, которая выпускает в КНР редкоземельно-железо-боровые магнитные порошки для связанных магнитов и энергетических продуктов, являясь лидирующим производителем таких порошков, чья доля на рынке данной продукции оценивается в 85%.

Inner Mongolia HEFA Rare Earth Science & Technology Development Co осуществляет эксплуатацию пяти перерабатывающих редкоземельных предприятий близ Баотоу, единичной мощностью примерно 10 тыс. тонн оксидов редкоземельных металлов в год. Компания выпускает целый ряд разделенных продуктов, металлов и сплавов.

В число других крупных китайских перерабатывающих редкоземельных компаний входят Gansu Rare Earth Corp, Xmwei Group (China Rare Earth Holdings) и Yue Long Non-ferrous Metal.

Primet LLC, в партнерстве с местной добывающей фирмой, эксплуатирует завод по производству легких редких земель в провинции Сычуань.

Базирующаяся во Франции компания Rhodia Electronics and Catalyses выпускает полный набор разделенных редкоземельных продуктов. Важным направлением является производство каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей и широкого круга продукции для электронной промышленности. Основной завод компании расположен в г. Ля-Рошель. Кроме того, Rhodia владеет акциями ряда перерабатывающих предприятий в КНР (Baotou Rhodia Rare Earth Co и Liyang Rhodia), США и Японии.

В США производителями редкоземельных продуктов являются Grace Davison (дочерняя компания фирмы WR Grace & Co) и Samtoku America Inc.

Японская компания Shin-Etsu выпускает широкий круг продуктов, в том числе редкоземельные магниты. Samtoku и Rhodia совместно эксплуатируют предприятие Anan Kosei, осуществляющее производство и продажу редкоземельных металлов для катализаторов, люминофоров, пигментов и стекла.

Австрийская Treibacher Industrie AG выпускает разделенные редкоземельные металлы, водородсберегающие сплавы, миш-металл различного состава, а также оксиды и другие соединения редкоземельных металлов для производства специального стекла, катализаторов, электронных компонентов и керамики. Компания владеет 25%-ным пакетом акций предприятия AS Silmet (Силламяэ, Эстония), где выпускаются различные редкоземельные продукты и металлы в объемах соответственно 3 тыс. тонн и 700 тонн в год.

В мировой редкоземельной промышленности в настоящее время осуществляется и подготавливается ряд проектов по строительству новых предприятий, как в сфере добычи, так и в сфере переработки сырья. В марте 2005 г. Lynas Corp Ltd сообщила о завершении подготовки проекта Mount Weld в Западной Австралии. Добытая и размельченная руда будет отгружаться в китайскую провинцию Шаньдун, где предполагается построить флотационный завод для переработки концентратов с целью получения промежуточных хлоридов редкоземельных металлов. В качестве побочного продукта будет извлекаться оксид железа.

Первоначально объем производства на предприятии составит 10,5 тыс. тонн оксидов редкоземельных металлов в год, а через 5 лет повысится до 15 тыс. тонн. По оценке Lynas, подтвержденные и вероятные запасы на Mt Weld составляют 2,08 млн. тонн руды с содержанием оксидов редкоземельных металлов в 15,5%. Эксплуатацию рудника компания начала в 2009 г.

В конце 2010 года две корпорации, японская Sojitz и австралийская Lynas, договорились о формировании стратегического альянса с целью расширения горнодобывающего проекта Mount Weld и поставок редких земель в Японию.

В третьем квартале 2011 года Lynas планирует в рамках проекта Mount Weld запустить горно-обоганительный комбинат в Западной Австралии, с которого будут идти поставки концентрата в Малайзию, где строится предприятие для их переработки. Исходя из расширения спроса на редкие земли, Lynas решила расширить Mount Weld, для чего привлекла в партнеры Sojitz. Стоимость проекта оценивается в \$250 млн.

В Канаде Great Western Minerals Group Ltd осуществляет геологоразведочные работы в рамках проекта Hoidas Lake (провинция Саскачеван), где в апатитах и алланитах содержатся редкоземельные элементы. Rare Earth Metals ведет работы на месторождении карбонатита Eden Lake в провинции Манитоба (Канада).

Rare Element Resources Ltd проводит работы на месторождении Bear Lodge в шт. Вайоминг (США), на котором редкоземельная минерализация обнаружена в карбонатитовых жилах.

Цены на редкоземельные металлы зависят от уровня распространенности тех или иных элементов в земной коре, а также от состояния рынков индивидуальных элементов, вида продукта (оксид, металл или соединение) и его чистоты и др. По данным Геологической службы США, в 2007 г средняя цена на бастнезитовый концентрат на американском рынке не изменилась с 2000 г. и составила 4,08 долл./кг.

В обзоре А.В. Наумова [88] приведены средние цены (см. табл. 2) и динамика цен в последнее десятилетие. Наблюдается некоторый рост цен на иттрий, диспрозий, тербий и европий, что возможно связано с увеличением производства люминофоров с длительным послесвечением. Автор обзора считает все же, что в среднесрочной перспективе ситуация на рынке РЗМ выглядит благоприятной, и маловероятно, что возникнет нехватка сырья при столь впечатляющих объемах производства в Китае и складированных запасах в США. Значительный рост цен на РЗМ не ожидается.

Таблица 7 Средние цены по состоянию на конец 2007 года.

РЗМ	Чистота, %	Цена, долл./кг	
		оксид	металл
La	99,9–99,99	3,9–4,0	7,35–7,55
Ce	98–99,99	3,6–3,7	8,7–8,9
Sm	96–99,9	3,15–3,35	12–13
Y	99,9–99,99	8,5–8,7	44–46
Pr	96–99,5	26–33	46–47
Nd	96–99,99	33–35	50–51
Eu	99–99,9	330–350	620–640
Gd	99–99,99	22–25	~100
Tb	99–99,99	570–590	770–790
Dy	95–99,99	84–87	124–126
Er	99–99,99	50–300	250–300
Yb	99,9	82–95	260–320
Lu	99–99,99	1000–2500	~8000
Мишметалл	(48 % Ce)		7,1–7,3
	(25 % La)		5,1–5,3

Единственный производитель редкоземельных оксидов в западном полушарии, компания Моликорп, заявила о начале сотрудничества с

Лабораторией Эймса. Их совместные усилия будут направлены на разработку новых методов создания коммерческого класса редкоземельных постоянных магнитов. На сайте компании [91] можно узнать, что сотрудничество совмещает более шестидесяти лет опыта работы Лаборатории Эймса в решающих областях науки о материалах и более 58 лет опыта разработки и коммерциализации инновационных производственных технологий компании Моликорп в области редкоземельных металлов.

Ученые Лаборатории Эймса разработают несколько композитов редкоземельных материалов и технологию, предназначенные для изготовления постоянных редкоземельных магнитов со свойствами, сравнимыми с доступными в данный момент магнитами неодим-железобор. Составы изучаемых материалов будут соотноситься с запасами редкоземельных элементов в Маунтин Пасс, месторождении, которое использует Моликорп. Планируемая к использованию технология будет более эффективной и экологичной, чем используемые в настоящее время методы. С 1999 г. работу на российском рынке начала группа AMT&C (AMT&C Group Ltd.)

В настоящий момент в нее входит следующие 10 компаний:

- ООО «Полимагнит» (Москва)
- ООО «Полимагнит» (Киев)
- ООО «Полимагнит Новосибирск»
- ООО «Полимагнит Санкт-Петербург»
- ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации»
(Троицк)
- ООО «Магнетит» (Боровск)
- ООО AMTC (Москва)
- ООО «Фрязинские магнитные технологии» (Фрязино)
- LLC AMT&C Ningbo (China)
- LLC Plomagnet Europe (Germany).

ООО «Полимагнит», Москва имеет сертификат соответствия системы менеджмента качества ИСО 9001:200 и является одним из ведущих поставщиков таких высококачественных магнитных материалов, как: гибкие полимерные магнитные материалы, магнитопласты, ферриты, магнитные материалы самого широкого производственного назначения на основе сплавов NdFeB, AlNiCo, SmCo. Компания является авторизованным дистрибьютором Group Arnold (крупнейшим мировым производителем магнитных материалов) в России и эксклюзивным дистрибьютором по России, Украине и Белоруссии компании Tianjiao International Trading Co.(занимающейся добычей и переработкой редкоземельных материалов

и владеющей 77% мировых запасов редкоземельных металлов), и поставляет различное сырье, используемое для производства магнитов и магнитопластов, а так же в научных целях. В числе покупателей магнитных материалов крупнейшие производители автокомплектующих и нефтедобывающего оборудования, приборостроительные, научно-производственные предприятия.

Признанным лидером на постсоветском пространстве в сфере новых магнитных материалов и технологий, специализируясь на разработке и изготовлении наукоемкого оборудования и изделий промышленного назначения на основе постоянных магнитов является группа компаний АМТ&С.

Научно-исследовательская активность группы АМТ&С базируется на 27-летнем научно-практическом опыте в области магнетизма и его приложений и сосредоточена на таких современных областях прикладного магнетизма, как: магнитное охлаждение, научное приборостроение, магнитная сепарация, лечение рака и прецизионная десорбция лекарственных препаратов, сорбция загрязнений, методы изготовления наноразмерных и наноструктурированных материалов.

Потенциал группы АМТ&С реализован, также, в разработке и конструировании широкого спектра источников магнитного поля для науки и промышленности. Группа более 10 лет производит магнитные сепараторы и железоотделители почти всех существующих типов и моделей, а также высококачественные магнитопласты. Все компании Группы АМТ&С оказывают консалтинговые услуги по применению магнитов и магнитных материалов в своей сфере деятельности.

Авторские права и право на коммерческое использование, созданных магнитных технологий и материалов, товарных знаков оформлены в виде 23 патентов, сертификатов и разрешений.

ГЛАВА 2. НЕКОТОРЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ АКТИВИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

2.1 Суммирование квантов. Антистоксовы люминофоры.

2.1.1. История вопроса.

Согласно правилу Стокса длина волны излучения люминесценции больше длины волны возбуждения (частота излучения люминесценции меньше частоты возбуждающего света). В связи с этим люминесценция в видимой области спектра при действии ИК излучения носит название

"антистоксовой" (далее АСЛ). В англоязычной литературе применяется термин "upconversionphosphors" (люминофоры с преобразованием частоты (энергии) вверх). В последние годы и в русской литературе появился термин, представляющий "кальку" с английского, "апконверсионные" люминофоры (процессы).

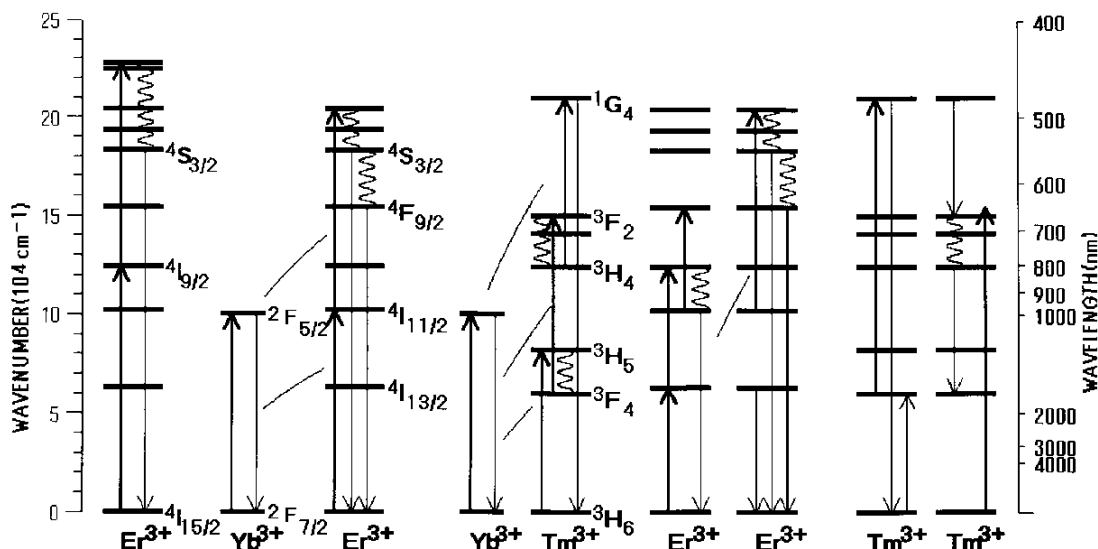
Первые сообщения об антистоксовой люминесценции сульфидов цинка и кадмия появились в 1959 г. [92,93] Наблюдаемая интенсивность люминесценции была очень малой, как из-за низкой эффективности процесса, так и вследствие слабого поглощения ИК излучения материалом основы. Одновременно Бломберген [94] предложил счетчик квантов на основе видимой люминесценции, имеющей место при последовательном поглощении двух фотонов различной длины волны ионами редкоземельных элементов.

В 1966 г. В.В. Овсянкин и П.П. Феофилов [95, 96] обнаружили, что видимая люминесценция Er^{+3} , Ho^{+3} и Tm^{+3} во фторидах бария возрастает почти на 2 порядка при введении в основу люминофора ионов Yb^{+3} . Такой же эффект наблюдал Ф. Озель на вольфраматах натрия [97].

Явление антистоксовой люминесценции перестало быть экзотикой после разработки светодиодов и лазеров на основе арсенида галлия. Оказалось, что спектр излучения этих светодиодов близок к спектру поглощения ионов иттербия. В середине 80-х годов начались разработки светодиодов с люминофорным покрытием. Светодиод на основе арсенида галлия, излучающий в ИК области спектра покрывают тонким слоем антистоксового люминофора, который преобразует ИК излучение в видимое.

2.1.2. Механизмы возбуждения

Несколько типичных схем АСЛ иллюстрируют рисунки 1(а) по (е).



(a)ESA (b)ETU (c) ETU(d) ETU (e)
от Yb^{3+} к Er^{3+} от Yb^{3+} к Tm^{3+} от Er^{3+} к Er^{3+} от Tm^{3+} к Tm^{3+}

Рис. 13. Схематическая иллюстрация различных процессов антистоксового преобразования [98]:

(a) поглощение в возбужденном состоянии (ESA);

(b) Преобразование инфракрасного излучения с двумя резонансными передачами энергии (от Yb^{3+} к Er^{3+});

(c) То же с тремя передачами энергии (от Yb^{3+} к Tm^{3+}) с участием фононов;

(d) То же с более сложной схемой передачи энергии при детектировании излучения 1,5 мкм (от Er^{3+} к Er^{3+});

(e) лавинное преобразование (от Tm^{3+} к Tm^{3+}).

Элементарные процессы, участвующие в процессах АСЛ включают оптическое поглощение как в основном (GSA), так и в возбужденном (ESA) состояниях, излучательные и безызлучательные распады и процессы передачи энергии (ETU). Процессы передачи энергии могут происходить как между различными ионами, так и между одним и тем же видом ионов (известно под названием миграция или диффузия энергии). Кроме того они могут быть резонансными или происходящими с участием фононов. Скорость безызлучательного многофононного распада зависит от числа фононов, требуемых для релаксации на следующий ниже лежащий уровень. Известно, что скорость релаксации уменьшается приблизительно экспоненциально с величиной энергетического зазора между уровнями; другими словами, с числом излучаемых фононов [99, 100]. Скорость передачи с участием фононов также экспоненциально зависит от разности энергий [101]. Для объяснения явления антистоксовой люминесценции редкоземельных ионов были предложено несколько механизмов:

Последовательное поглощение. Рис. 14 а Механизм, предложенный Бломбергеном [94], состоит в поглощении первого низкоэнергетического кванта в основном состоянии (GSA) редкоземельного иона-активатора. Второй квант поглощается возбужденным состоянием (ESA) с переводом редкоземельного иона на второй более высокий возбужденный уровень. Время жизни первого возбужденного уровня должно быть достаточно большим, чтобы за время прихода второго кванта возбуждения не произошло излучения с этого состояния.

Последовательная сенсibilизация. Рис. 14 в. Предложен Озелем [97]. Механизм аналогичен предыдущему, только кванты поглощаются сенсibilизатором и энергия передается активатору в соседнем узле

кристаллической решетки, переводя его в первое возбужденное состояние (1 квант) и из первого на более высокое излучающее состояние (2 квант).

Кооперативная люминесценция. Рис. 14 б. Предложен Овсянкиным и Феофиловым [96]. В отличие от последовательных механизмов, в данном процессе два иона сенсibilизатора одновременно передают энергию возбуждения активатору, переводя его в излучающее состояние.

В некоторых активированных Tm^{3+} люминофорах обнаружена АСЛ иного типа, названная *лавинной АСЛ*, к которой имеется значительный интерес [102, 103]. Механизм лавинной АСЛ показан схематически на Рис. 13.(е). В этой схеме основное возбуждение имеет место за счет слабого поглощения в основном состоянии (GSA) совместно с сильным поглощением в возбужденном состоянии (ESA). При низкой мощности накачки АСЛ этого типа очень слабая. Однако с увеличением мощности накачки нижнее возбужденное состояние становится заселенным за счет кросс-релаксации между соседними ионами. Этот тип АСЛ характеризуется наличием порогового значения мощности возбуждения, выше которого наблюдается значительное увеличение видимого излучения. Этот процесс имеет место особенно при низких температурах и при высокой интенсивности возбуждения.

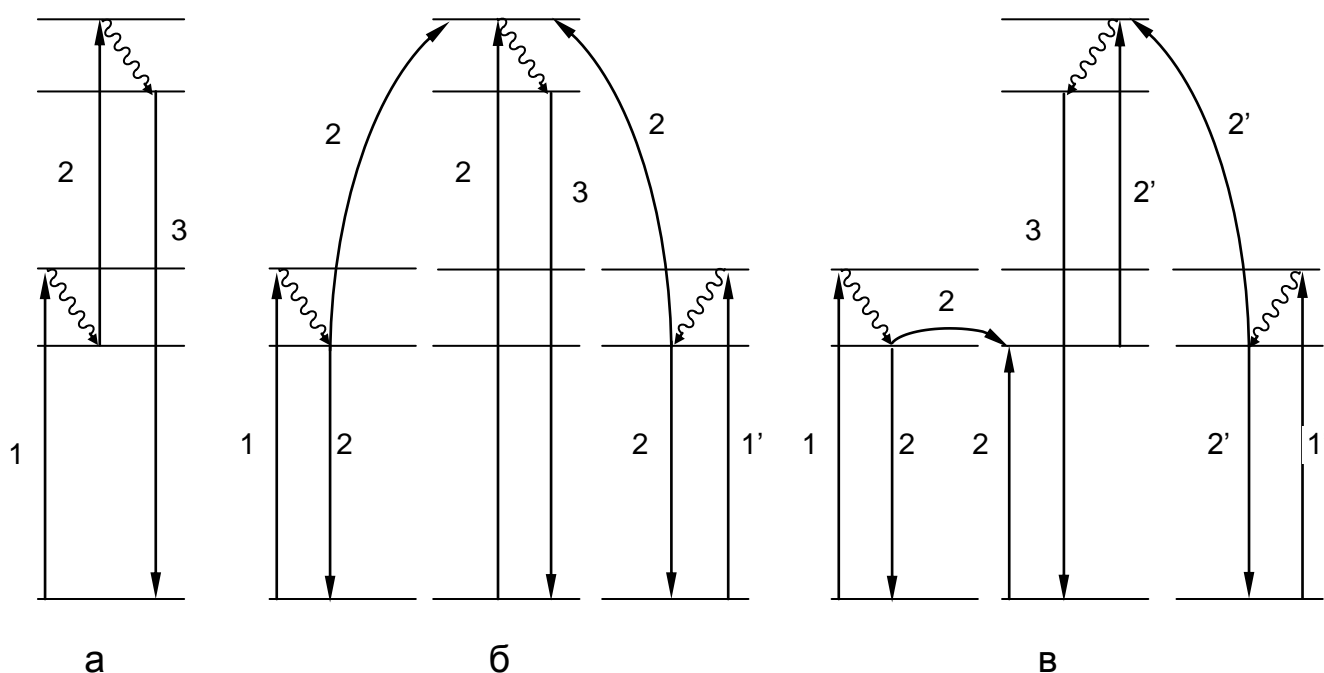


Рис. 14. Механизмы суммирования энергии возбуждения ионов [119].
 а — последовательное поглощение (схема Н. Бломбергера),
 б — кооперативная сенсibilизация (схема В. В. Овсянкина и П. П. Феофилова),

в — последовательная сенсбилизация (схема Ф. Озеля).

В обзорной работе М.В. Фока с соавторами [104] были выработаны спектральные, энергетические, концентрационные и кинетические критерии для разделения вышеуказанных механизмов.

Систематические исследования, проведенные многими авторами, показали, что в большинстве люминофоров с р.з.э.³⁺-ионами (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} совместно с Yb^{3+}) реализуются процессы последовательной сенсбилизации, рассмотренные Ф. Озелем. Кооперативная сенсбилизация надежно наблюдается лишь для пары ионов Yb^{3+} — Tb^{3+} , для которой отсутствует однократно возбужденное состояние излучающего иона, близкое по энергии к возбужденному состоянию иона-сенсбилизатора. Аналогичные процессы суммирования элементарных возбуждений имеют место в ряде лазерных кристаллов и стекол с редкоземельными ионами.

Кинетические уравнения

Конверсия частоты вверх является особым случаем сложной комбинации процессов возбуждения и люминесценции в системах, содержащих, по крайней мере, три энергетических уровня. Обычно кинетика таких процессов описывается кинетическими уравнениями, в которых формулируются изменения во времени плотности заселения участвующих энергетических уровней. Представлены два основных механизма АСЛ, (i) поглощение в основном состоянии и последующее поглощение в возбужденном состоянии (GSA/ESA) и (ii) поглощение в основном состоянии и последующая передача энергии (GSA/ETU). Кроме этих процессов в системах с тремя энергетическими уровнями происходят также другие процессы, изображенные на рисунке Рис. 15.

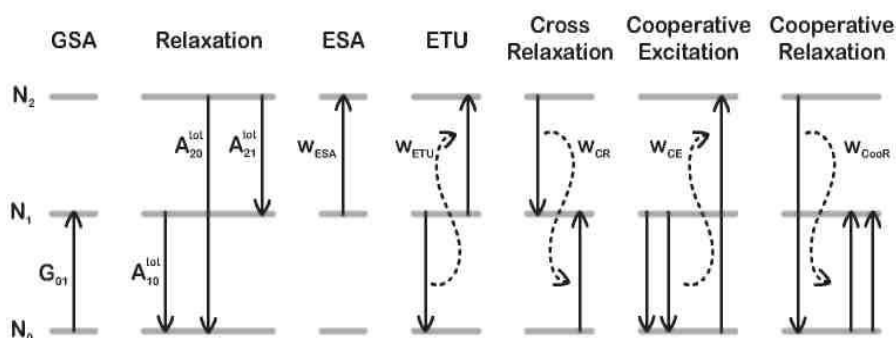


Рис. 15. Схематическое изображение возможных процессов в системе с тремя уровнями энергии. [105]

Кроме возбуждения (девозбуждения) или поглощения в основном состоянии (GSA), спонтанной релаксации и поглощения в возбужденном состоянии (ESA), дают

вклад также процессы передачи энергии между различными ионами, такие как передача энергии с конверсией частоты вверх (ETU), кроссрелаксация, кооперативное возбуждение и кооперативная релаксация, которые имеют место с указанными вероятностями, и изменяют плотность заселенности энергетических уровней, N_i .

АСЛ с передачей энергии определяется как процесс, при котором ион, принимающий энергию возбуждения, впоследствии оказывается в более возбужденном состоянии, чем донор до процесса. Если это не так, то процесс называется кроссрелаксацией, процесс обратный процессу передачи энергии при АСЛ. Менее эффективны кооперативные процессы, такие как кооперативное возбуждение (усиливающее эффективность АСЛ) и соответствующий обратный процесс, кооперативная релаксация (снижающая эффективность АСЛ). Обычно с передачей энергии связаны потери, зависящие от концентрации легирующей примеси, и называемые концентрационным тушением. Плотность заселенности i -того уровня энергии определяется как N_i . Изменения заселенности основного состояния N_0 могут быть вызваны поглощением в основном состоянии, в этом случае изменения заселенности пропорциональны заселенности уровня и члену, описывающему вероятность данного перехода, G_{01} . Заселенность основного состояния может быть увеличена за счет релаксации с более высокочастотной энергии с коэффициентами Эйнштейна в роли вероятности этого процесса. На заселенность основного состояния оказывают влияние также более сложные процессы, такие как передача энергии при АСЛ (ETU), кроссрелаксация (CR), кооперативное возбуждение (CE) и кооперативная релаксация (CoorR). Подобное описание можно провести для заселенности каждого из уровней. Что приведет к кинетическим уравнениям, описывающим трехуровневую систему.

Поглощение в основном и возбужденных состояниях

В свободном ионе вероятность перехода, индуцированного падающим излучением, в зависимости от времени может быть выведена по теории возмущения [106]. Для электрических дипольных переходов (когда электрическое поле падающего излучения взаимодействует с электрическим дипольным моментом поглощающего центра) вероятность можно выразить как

$$G_{if} = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c_0 \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\omega_0) \quad (33)$$

где ω_0 – угловая частота, μ_{if} – матричный элемент электрического дипольного момента, I – интенсивность падающего излучения, n – показатель преломления поглощающей среды, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, c_0 – скорость света в вакууме, и $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка. Дельта функция Дирака $\delta(\omega_0)$ указывает на селективность перехода на частоте падающего излучения. Чтобы описать реальный процесс, эту

функцию можно заменить на линейную $g(\omega)$. Из этого следует, что (1) вероятность перехода зависит от интенсивности падающего света и (2) так как $|\mu_{if}| = |\mu_{fi}|$ вероятность стимулированного излучения такая же, как вероятность поглощения.

Коэффициенты Эйнштейна для спонтанного излучательного распада

Обычно временные изменения заселения энергетического уровня могут быть записаны следующим выражением:

$$N = A^{tot}N = (A^{rad} + A^{nr})N \quad (34)$$

где A^{tot} – общая скорость распада, включающая как излучательный A^{rad} так и безызлучательный распада A^{nr} . Из этого уравнения следует, что эти коэффициенты могут быть экспериментально определены путем измерения временных изменений излучения люминесценции, поскольку решение уравнения (34) дает экспоненциальный закон для распада с коэффициентом экспоненты A^{tot} .

Безызлучательный распад включает многофононное излучение, а также все механизмы передачи энергии, приводящие к девозбуждению энергетического уровня без прямого излучения.

Эйнштейн вывел выражение для вероятности спонтанных излучательных переходов из начального состояния в конечное состояние на основании термодинамических соображений [107], которое дает следующее выражение для электрических дипольных переходов:

Матричный элемент электрического дипольного момента дается выражением $\mu_{if} = \langle \psi_f | qr | \psi_i \rangle$, где ψ_i и ψ_f – волновые функции начального и конечного состояний, соответственно, r – расстояние от ядра до электрона, участвующего в переходе, и q – элементарный заряд. Это контрастирует с магнитными дипольными переходами, где спин электрона взаимодействует с магнитным полем падающего излучения. Для магнитных дипольных переходов матричный элемент следует заменить на матричный элемент магнитного диполя. Магнитные дипольные переходы имеют низкую вероятность - 10^{-5} от вероятности электрических дипольных переходов.

$$A_{if}^{rad} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega_0^3}{3\hbar c^3(2J+1)} \left(\frac{n+2}{3}\right)^2 |\mu_{if}|^2 \quad (35)$$

где ω_0 – средняя угловая частота излучения, $(2J+1)$ - вырождение начального состояния и n – показатель преломления окружающей среды. Член $((n+2)/3)^2$ представляет поправку на локальное поле для электрических

дипольных переходов, учитывающую влияние окружающего кристаллического поля [108]. Эти изменения действующего электрического локального поля вызываются валентными электронами и поэтому влияют на вероятность излучательных переходов. Этот член является приближением, которое строго справедливо для высокосимметричного окружения. Коэффициент Эйнштейна имеет значение для макроскопических членов, например для коэффициента поглощения. Он относится также к микроскопическим описаниям, например, к квантово механическим процессам внутри иона.

Макроскопическое описание поглощения.

Макроскопическое описание процессов поглощения дается законом Ламберта- Бера, который дает зависимость интенсивности света, проходящего через образец, от толщины образца:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda) \cdot l} \quad (36)$$

где I_0 – интенсивность падающего света $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения. Путем измерений света проходящего через образец известной толщины можно определить экспериментально коэффициент поглощения. Предполагая, что в основном состоянии находятся N ионов, коэффициент поглощения относится к способности системы поглощать свет определенной длины волны и определяется как поперечное сечение перехода выражением $\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)/N$. Поперечное сечение можно определить также как отношение между вероятностью соответствующего перехода (дается уравнением 33) и потоком падающих фотонов φ , $\sigma = G/\varphi$. Принимая коэффициент Эйнштейна по уравнению 35, отношение между коэффициентом поглощения (или поперечным сечением перехода) и коэффициентом Эйнштейна считается вероятностью этого перехода и описывается выражением:

$$\int \alpha(\omega) d\omega = N \int \sigma(\omega) d\omega = N \frac{\pi^2 c_0^2}{n^2 \omega_0^2} A \quad (37)$$

Описание вероятностей переходов в атомах.

Теоретическое предсказание вероятностей переходов в редкоземельных ионах в различных основах возможно с помощью теории Джадда-Офельта [109, 110]*. Эта полуэмпирическая теория дает выражения матричных элементов электрических дипольных моментов** в зависимости от материала основы:

$$|\mu_{if}|^2 = q^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle i || U^{(t)} || f \rangle \right|^2 \quad (38)$$

где параметры эффективности Ω_t зависят от материала основы и вида активного иона и табулированы для нескольких комбинаций обоих.

Полученные матричные элементы $|\langle i || U^{(t)} || f \rangle|^2$ почти не зависят от материала основы.

Эти параметры могут быть определены подгонкой полосы поглощения измеренного спектра методом наименьших квадратов, примеры были опубликованы Карналлом и др. [111, 112].

Теория Джадда-Офельта позволяет рассчитать силу излучательных переходов с точностью 10-15%.

* Такая модель была независимо предложена Джаддом и Офельтом в 1962.

** Для магнитных переходов результаты следует умножить на n^2 .

Эти параметры не имеют физического смысла. Наблюдается только зависимость Ω_2 от степени ковалентности. Чем выше степень ковалентности (например, у силикатов), тем больше Ω_2 . Фториды имеют малые значения величины Ω_2 .

Безызлучательный распад

Как объяснялось выше, коэффициенты Эйнштейна, A_{if} , входящие в уравнение 34, объединяют влияние и излучательных и безызлучательных переходов. Наиболее важный механизм безызлучательного распада многофононное излучение. Вероятность таких переходов сильно зависит от расстояния между участвующими уровнями, энергетического зазора ΔE . Экспериментально можно видеть, что вероятность такого мультифононного излучения в редкоземельном ионе может быть описано законом энергетического зазора [113]:

$$A^{nr} = A_{nr0} e^{-\alpha_{nr} \Delta E} \quad (39)$$

Где постоянные α_{nr} и зависят от материала основы, и не зависят от редкоземельного иона. Эти константы можно определить измерением скорости безызлучательного распада для различных переходов в различных ионах (т.е. различных ΔE_s) для заданного материала основы. Уравнение (39) можно переформулировать в терминах числа фононов p , требуемых для перекрытия энергетического зазора. Предполагая, что участвуют только фононы с наибольшей энергией $h\Omega$, и ненулевую плотность фононных состояний ("эффективные фононы" [106]), вероятность безызлучательного распада можно выразить как:

$$A^{nr} = A_{nr0} e^{-\alpha_{nr} h\Omega p} \quad (40)$$

Экспериментальные значения скоростей некоторых безызлучательных переходов (в терминах числа участвующих фононов) в двойном

логарифмическом масштабе нанесены на рис. 2.2. Закрашенная область дает излучательные времена жизни, получаемые обычно для таких систем. Из этого следует, что если энергетический зазор можно перекрыть, по крайней мере, 5 фононами, преобладают безызлучательные переходы.

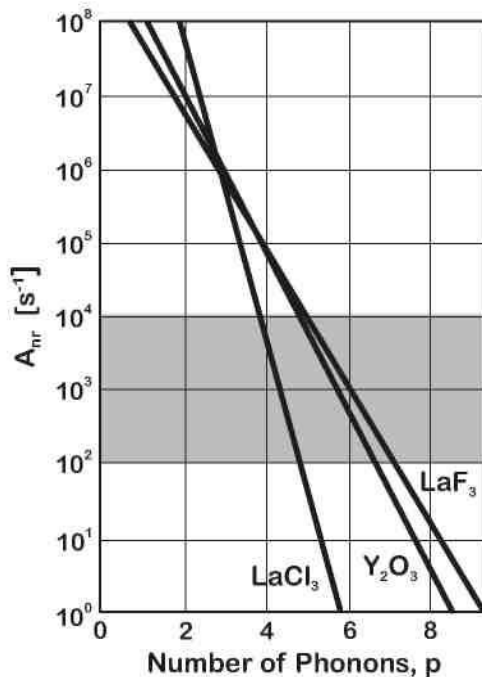


Рис. 16. Правило энергетического зазора. Логарифм скорости безызлучательного распада линейно зависит от ширины энергетического зазора между участвующими уровнями. Этот энергетический зазор можно выразить в числе высокоэнергетических фотонов, поставляемых материалом основы. Сравнение со скоростью безызлучательного распада приводит к заключению, что излучательный распад преобладает, если для преодоления энергетического зазора требуется более 5 фононов. [106].

С учетом скоростей излучательного и безызлучательного переходов квантовая эффективность определенного перехода A_{if} может быть определена как вероятность данного процесса относительно всех других излучательных и безызлучательных процессов:

$$n_{if} = \frac{A_{if}}{\sum_k A_{ik}^{rad} + A^{nr}} \quad (41)$$

где k – все возможные конечные состояния перехода. Обратное время жизни состояния i можно выразить следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_i^{rad}} + A^{nr} \quad (42)$$

$$\tau_i^{rad} = \frac{1}{\sum_k A_{ik}} \quad (43)$$

Приведенные рассуждения относятся только к редкоземельным ионам из-за слабой связи между ионом и окружающей кристаллической решеткой. В случае более сильной связи между решеткой и ионом, например у

переходных металлов, влияние колебаний решетки может влиять на модель конфигурационных координат [114].

Таблица 8: Максимальные энергии фононов и коэффициенты уравнения 2.7.

Материал	Максимальная энергия фононов см^{-1}	α_{nr} см	с^{-1}	ссылка
NaYF_4	418			[115]
LaF_3	350	5.6×10^3	6.6×10^8	[113]
Y_2O_3	550	3.8×10^{-3}	2.7×10^8	[113]
BaCl_2	185			[127]
LaCl_3	260	1.3×10^{-2}	1.5×10^{10}	[125]

Процессы передачи энергии

Кроме стимулированных и спонтанных переходов, еще некоторые АСЛ процессы зависят от передачи энергии между различными ионами. Ион, отдающий энергию, называют сенсibilизатором (S), ион, получающий энергию - активатором (A). Эти процессы приведены схематически на Рис. 15 и в дальнейшем будут рассмотрены.

Прежде всего, надо различать излучательную и безызлучательную передачи энергии. Вероятность излучательной передачи энергии зависит от спектрального перекрытия между участвующими переходами:

Вероятность излучательной передачи энергии зависит от поперечного сечения поглощения активатора a_A , времени жизни возбужденного состояния сенсibilизатора τ_S , расстояния R между взаимодействующими ионами и перекрытия спектров (учитывается путем интегрирования линейных функций $g(\nu)$). Вследствие этого вероятность спектрального перекрытия высока для одинаковых ионов и для одинаковых энергетических уровней. При измерении времени жизни данного перехода этот эффект может вызвать смещение к более высоким временам жизни, поскольку излучаемые фотоны захватываются другими ионами (захват фотонов).

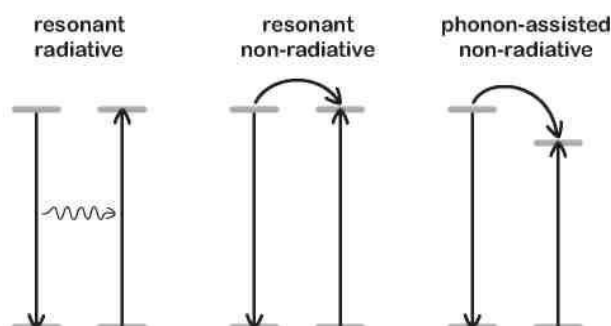


Рис. 17. Механизмы передачи энергии между ионом, отдающим энергию (сенсibilизатор), и ионом ее принимающим (активатор). Эти процессы могут быть излучательными и безызлучательными (в зависимости от того излучаются фотоны или нет), и резонансными или сопровождаемые участием фононов (в

зависимости от того соответствует энергия отдаваемая сенсбилизатором точно энергии активатора или для компенсации недостаточного перекрытия спектров необходимо участие фононов).

Следует различать передачу энергии, при которой энергия, отдаваемая одним ионом, в сравнении с энергией, получаемой другим ионом, оказываются равными (резонансный процесс) и передачу с неравными энергиями (передача энергии с участием фононов).

Для резонансного, безызлучательного процесса вероятность передачи энергии может быть записана в виде:

$$W_{ET}^{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\int g_s g_A d\nu}{d_s d_A} \sum_{l_1 l_2} |C_{l_1 l_2} \langle S^* || U^{l_1} || S^0 \rangle \times \langle A^0 || U^{l_2} || A^* \rangle|^2 \quad (44)$$

где d_s и d_A вырождения сенсбилизатора и основного состояния активатора. соответственно. Интегрирование линейных функций излучения сенсбилизатора g_s и поглощения активатора g_A дает перекрытие участвующих уровней энергии. Сумма подобна используемой в приближении Джадда-Офельта, где постоянная C_{ll} аналогична параметру интенсивности Ω_t , а редуцированный матричный элемент описывает участвующие переходы также как в теории Джадда-Офельта. При таком подходе резонансные безызлучательные процессы передачи энергии описываются в простой математической форме для взаимодействий разного вида (электрическое дипольное, магнитное дипольное или взаимодействия более высоких порядков).

Вероятность передачи энергии обращается в нуль, если к нулю стремится интеграл перекрытия излучения сенсбилизатора и поглощения активатора. Но даже в этом случае передачу энергии можно наблюдать экспериментально, что объясняется участием фононов, способствующих сохранению энергии. Таким образом, благодаря передаче энергии с участием фононов возможен обмен энергией, даже в том случае, когда интеграл спектрального перекрытия равен нулю. Миякава и Декстер [25] показали, что вероятность передачи энергии с участием фононов может быть записана как:

$$W_{ET}^{nr,pa} \propto W_{pa0} e^{-\beta \Delta E} \quad (45)$$

где W_{pa0} и β постоянные, зависящие от материала основы. Важным моментом является зависимость от энергетического зазора, аналогично закону энергетического зазора. Из этого следует, что фононы могут оказывать как положительное влияние на те механизмы передачи энергии, которые являются основой некоторых АС механизмов передачи энергии, так и вредные эффекты в форме содействия нежелательным безызлучательным релаксациям.

Сравнение GSA/ESA и GSA/ETU

Чтобы проиллюстрировать зависимость АСЛ процесса от концентрации ионов активатора, сравним вероятности двух наиболее важных процессов: поглощения в основном состоянии и последующее поглощение в возбужденном состоянии (GSA/ESA) и поглощение в основном состоянии и последующая АС передача энергии (GSA/ETU).

Вероятность АС процесса GSA/ESA определяется произведением вероятностей однократных процессов:

$$W_{GSA/ESA} = G_{01} W_{ESA} \approx G_{01}^2 \quad (46)$$

Т.к. оба одиночных процесса являются стимулированным поглощением, вероятность обоих можно предположить приблизительно равной ($G_{01} \approx W_{ESA}$). Этот процесс происходит в пределах одного иона без участия передачи энергии. Поэтому вероятность этого процесса не зависит от концентрации активного иона.

В противоположность этому АСЛ процессы с участием передачи энергии более сложны. Обозначая вероятность передачи энергии от одного иона другому ω_{ET} , можно показать, что вероятность возбуждения на самый верхний уровень иона-акцептора:

$$W_{GSA/ETU} = G_{01}^2 \omega_{ET}^2 N_0^2 \quad (47)$$

Отсюда следует, что передача энергии при АСЛ зависит квадратично от плотности иона в его основном состоянии, N_0 , которая определяется концентрацией легирующего иона, тогда как GSA/ESA не зависит от концентрации иона активатора. Оваки и Ванг проверили это соотношение экспериментально для антистоксовой люминесценции легированных эрбием матриц при возбуждении ИК излучением 1,5 мкм [117], и на рис. 16 показана зависимость эффективности АСЛ от концентрации легирования для $BaCl_2:Er^{3+}$. При низких концентрациях эффективность АСЛ увеличивается по двум причинам: при более высокой концентрации иона активатора увеличивается поглощение, а также увеличивается вероятность передачи энергии. При более высоких концентрациях иона активатора безызлучательная передача энергии начинает преобладать над излучательной. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к усилению таких механизмов потерь, как кроссрелаксация, которая уменьшает количество АСЛ фотонов. Поскольку это происходит при высокой концентрации, снижение эффективности люминесценции называют концентрационным тушением.

Это не искажается временными изменениями плотности заселенности $N = G_{01} N_0$, которая имеет линейную зависимость от концентрации для поглощения в основном состоянии. Сама вероятность перехода не зависит от концентрации.

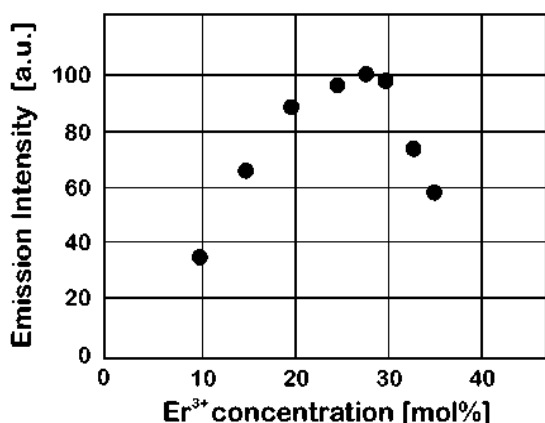


Рис. 17. Зависимость эффективности АСЛ от содержания эрбия в BaCl₂ [117]. При более низких уровнях легирования доминируют процессы GSA/ESA, при более высокой концентрации легирующей примеси доминируют процессы передачи энергии. Для концентрации выше 28 моль%, различные механизмы потерь, например, кроссрелаксация, снижают эффективность конверсии.

Рассмотрим приведенную на рис.17 схему энергетических уровней трехвалентных ионов иттербия, эрбия и тулия, поясняющую возможные механизмы сенсбилизации люминесценции путем передачи энергии через промежуточные возбужденные состояния, а также кооперативные процессы, когда в элементарном акте участвуют одновременно несколько ионов.

Электронный переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ в свободных ионах Yb⁺³ (сенсбилизатор) составляет 1023,4 см⁻¹, что соответствует излучению с длиной волны 979,3 нм (энергия кванта 1,28 эВ). Переход в возбужденное состояние иона Er⁺³ (активатор) ${}^4I_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ требует лишь немного меньше энергии. Поэтому в свободных ионах передача энергии от иттербия к эрбию происходит практически резонансно с высокой эффективностью. В кристаллической решетке различных материалов эти линии несколько сдвигаются в коротковолновую сторону и расширяются. Как показано в ряде работ, для эффективной передачи энергии от Yb⁺³ к Er⁺³ необходимо, чтобы уровень Er⁺³ ${}^4I_{11/2}$ лежал немного ниже уровня ${}^2F_{5/2}$ Yb⁺³. В этом случае часть энергии передается решетке в виде фононов и исключается обратная передача энергии от Er⁺³ к Yb⁺³. Возможен и другой случай передачи энергии, когда в начальный момент в возбужденном состоянии находится не только сенсбилизатор, но и активатор. В этом случае второе возбужденное состояние активатора может оказаться выше возбужденного уровня сенсбилизатора. Переход возбужденного иона в основное состояние сопровождается излучением кванта с энергией, близкой к суммарной энергии поглощенных квантов. Такой многоступенчатый механизм последовательного поглощения квантов для возбуждения антистоксовой люминесценции и был предложен Озелем [96].

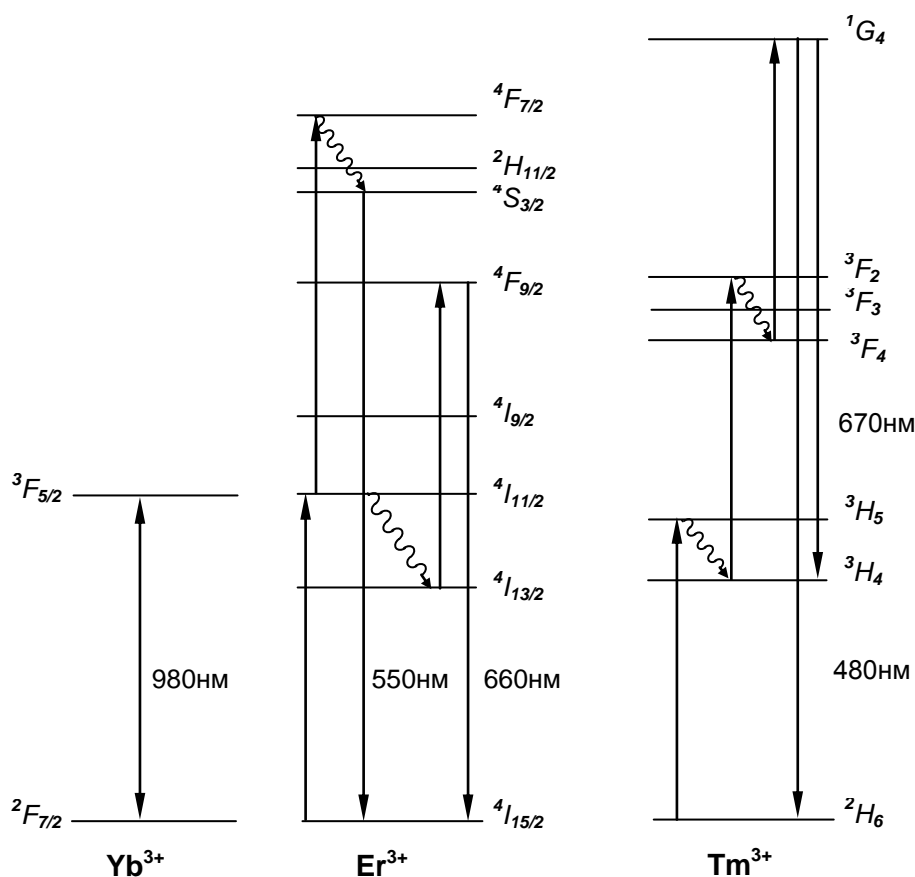


Рис.19. Схема уровней энергии ионов Yb^{+3} , Er^{+3} и Tm^{+3}

На рисунке 19. показана схема возникновения зеленого и красного свечения при возбуждении ИК-излучением. Ион иттербия поглощает квант ИК-излучения (970 нм) и переходит в возбужденное состояние ${}^2F_{5/2}$; затем происходит резонансная передача энергии иону эрбия, который при этом также переходит в возбужденное состояние ${}^2I_{11/2}$, а сенсбилизатор — в основное ${}^2F_{7/2}$. После этого, либо тот же самый, либо другой ион иттербия поглощает и передает возбужденному активатору энергию второго кванта. При этом ион активатора переходит на более высокий уровень ${}^4F_{7/2}$. Переход на более высокое возбужденное состояние в ионе Er^{3+} ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ также резонансен с переходом в ионе Yb^{3+} (~970 нм). Возбужденный ион, теряя некоторую часть энергии в виде фононов, переходит на излучательный уровень ${}^4S_{3/2}$, с которого переходит в основное состояние с излучением кванта с энергией почти вдвое большей, чем энергия квантов возбуждения.

Пара $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ позволяет получить не только зеленое (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$), но также красное (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$), голубое и УФ-излучения. Для красного и голубого свечения возможны разнообразные варианты возбуждения в соответствии с богатым набором уровней иона эрбия. Для возникновения зеленого излучения необходимо два кванта возбуждающего ИК-излучения. Для красного излучения постулировано несколько возможных путей возбуждения. Все эти пути требуют или многофононного безызлучательного

распада, чтобы преодолеть большой энергетический зазор, или стадий передачи энергии, сопровождаемых испусканием фононов, чтобы компенсировать большое различие в энергиях переходов. В некоторых люминофорах, легированных Er^{3+} , красное излучение с уровня ${}^4F_{9/2}$ преобладает над зеленым. Особенно это характерно для оксигалогенидов, которые имеют значительно большую граничную энергию фононов по сравнению с фторидами.

Для голубого и УФ-излучения необходимы трех- и четырехквантовые процессы возбуждения. Наиболее эффективные люминофоры с голубым излучением получены на основе оксисульфидов и фторидов иттрия, активированных иттербием и тулием. Схему переходов в ионе Tm^{+3} поясняет также рис. 19. Первый квант излучения 970 нм иона Yb^{+3} переводит ион Tm^{+3} из основного состояния на возбужденный уровень ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$. Из этого состояния происходит безызлучательный переход ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$. Второй квант излучения с длиной волны 970 нм переводит ион на следующий возбужденный уровень ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$. Далее снова происходят безызлучательный переход ${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_4$ и третья ступень возбуждения ${}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$. Переход на исходное основное состояние ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ведет к излучению в голубой области спектра (длина волны 475 нм). Переход ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$ дает интенсивную красную линию в спектре излучения голубого люминофора.

Влияние АС процесса на спектр возбуждения

Как показано ранее, форма спектров возбуждения и излучения материалов, легированных редкоземельными ионами, определяется в основном кристаллическим полем основы, окружающим редкоземельный ион и приводящим к расщеплению энергетических уровней, участвующих в оптическом переходе, на подуровни (уровни Штарка).

Если, как в случае АСЛ процесса, участвуют более двух из этих расщепленных уровней энергии, форма спектра возбуждения зависит от вида процесса, приводящего к излучению. Если процесс идет через последовательное поглощение (GSA/ESA), то в спектре возбуждения отражаются наивысшие энергетические уровни. В этом состоит различие с процессом АСЛ через передачу энергии, когда в спектре возбуждения отражается только поглощение в основном состоянии, так как все другие возбуждения происходят между ионами либо через резонансную передачу энергии, либо с участием фононов. Это можно описать вероятностью определенного поглощения G_{if} , которая описывает возбуждение с уровня i на уровень f по уравнению 33. Эти вероятности зависят от длины волны через линейные функции участвующих энергетических уровней. Для GSA/ESA мощность излучения при n фотонном процессе можно записать в виде:

$$\frac{P_{GSA}}{ESA}(\lambda) \propto G_{01} \cdot G_{12} \cdot \dots \cdot G_{(n-1),n}(\lambda) \quad (48)$$

где G_{if} – вероятности индуцированного светом перехода с уровня i на уровень f . В противоположность этому мощность излучения при АСЛ-процессе, основанном на передаче энергии эта вероятность имеет вид:

$$P_{GSA/ETU}(\lambda) \propto (W_{ET_2} \cdot W_{ET_3} \cdot \dots \cdot W_{ET_n}) G_{01}^n(\lambda) \quad (49)$$

где w_{ETi} – вероятность передачи энергии, ведущей к возбуждению на i -энергетический уровень. Поэтому на зависимость от длины волны возбуждения для процессов GSA/ESA оказывают влияние поглощения более высоких уровней энергии, тогда как при АСЛ передачей энергии, участвуют только линейные функции первого возбужденного состояния. Более того показатель степени n приводит к сужению спектра с увеличением порядка процесса n . Это экспериментально показал Озель на примере $YF_3:Er^{3+}$ [118].

Зависимость излучаемого света от мощности накачки

АСЛ является нелинейной в отношении интенсивности падающего излучения. Как правило, для нелинейных оптических процессов интенсивность излучения I_{em} зависит от интенсивности падающего света I_{in} по степенному закону, где показатель степени n равен числу фотонов, необходимому для возбуждения излучающего состояния [119]:

$$(50)$$

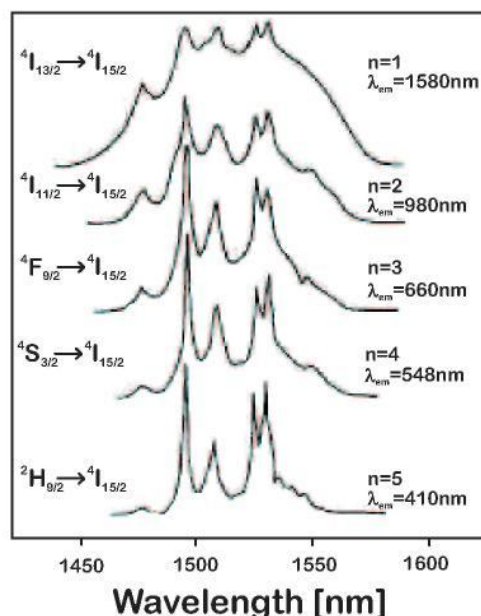


Рис. 20. Экспериментальная демонстрация сужения спектров $YF_3:Er^{3+}$. Чем выше порядок АС процесса, тем более характерна форма линий поглощения $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ [119].

Это справедливо только при низких уровнях интенсивности накачки, в противном случае нарушается закон сохранения энергии. В двойном

логарифмическом масштабе такое насыщение проявляется в уменьшении наклона n . Измерения зависимости от мощности накачки были выполнены Гамелиным и др.[120] на $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Er}^{3+}$ (1%) при возбуждении 1540 нм для различных излучений, имеющих место при АСЛ, показаны на Рис. 21. Все кривые излучения при более высоких мощностях накачки выравниваются.

Теоретические зависимости излучения АСЛ от мощности накачки были получены Поллнау и др.[116] численным решением кинетических уравнений, подобно тому, как это было сделано в начале данной главы. В этих расчетах предполагается модель с четырьмя уровнями энергии кроме основного состояния, нарисованная на Рис. 18. Всеми механизмами потерь пренебрегают, так что модель содержит возбуждение при накачке постоянным ИК излучением (GSA), происходят только релаксации в основное состояние или на следующий нижележащий уровень и процессы АСЛ (ESA и ETU). Эти кинетические уравнения были численно решены для следующих случаев:

- П
реобладание АСЛ. Если люминесценция преобладает над АСЛ в качестве механизма опустошения промежуточных состояний, влияние АСЛ считается малым. Это противоречит высокой скорости АСЛ процесса в случае, когда АСЛ является основным механизмом опустошения.
- П
реобладание распада. Распад может происходить главным образом в соседнее нижележащее состояние или в основное состояние.
- Ч
часть мощности накачки поглощается, эта часть может быть большой или малой.

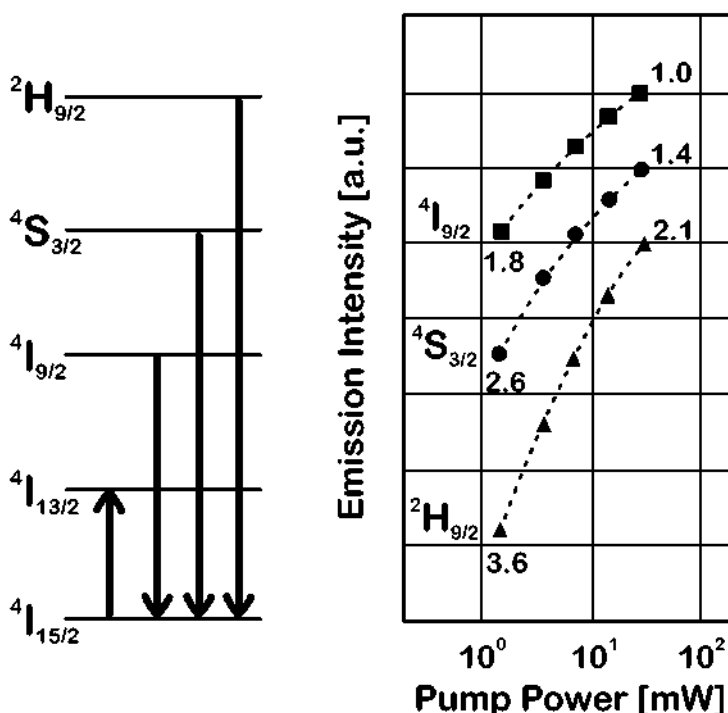


Рис. 21. Зависимость излучения от входной мощности для различных энергетических уровней как результат АСЛ процессов при возбуждении 1540 нм в $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Er}^{3+}$ (1%) [120].

Результирующие зависимости заселения уровней энергии N_i в различных случаях приведены в таблице 2.2. Поскольку люминесценцию с данного уровня можно считать прямо пропорциональной заселенности возбужденного состояния N [111], это прямо относится к наклону дважды логарифмической прямой зависимости интенсивности излучения от мощности накачки.

Зависимость от мощности интенсивности АСЛ может быть определена экспериментально для каждого данного излучения путем измерения фотолюминесценции при варьировании входной мощности. Были проведены измерения внешнего квантового выхода солнечного элемента с АСЛ на тыльной стороне при варьировании входной мощности (см. разделы 4.3.2 и 5.2.2), результирующий сигнал содержит излучения со всех энергетических уровней одновременно.

Эффективность АС люминофоров

Из приведенного обсуждения зависимости интенсивности АСЛ от входной мощности следует, что эффективность АСЛ должна зависеть от входной мощности. Обычно эффективность люминесцентного процесса определяется как отношение интересующего излучательного девозбуждения определенного уровня энергии и всех других возможных излучательных и безызлучательных девозбуждений. Для спонтанного девозбуждения это уже было сформулировано уравнением 41. Выражение эффективности АСЛ процесса более сложно, поскольку участвуют более одного перехода. Озель предложил поэтому нормировать излучение по входной мощности и выражать эффективность АСЛ n -фотонного процесса в $(\text{см}^2/\text{Вт})^{n-1}$ [113].

Таблица 9. Зависимость заселенности энергетического уровня N_i от мощности накачки.

Степень влияния	Механизм АСЛ	Преимущественный путь	Поглощение входного излучения	Зависимость от мощности
малая	ESA или ETU	следующий нижележащий уровень или основное состояние	малое или большое	$N_i \sim P^i$ с уровня $i=1, \dots, n$

Большая	ETU	следующий нижележащий уровень	малое или большое	$N_i \sim P^{i/n}$ с уровня $i=1, \dots, n$
		основное состояние	малое или большое	$N_i \sim P^{1/2}$ с уровня $i=1, \dots, n-1$ $N_i \sim P^1$ с уровня $i=1$
	ESA	следующий нижележащий уровень	малое больш ое	$N_i \sim P^i$ с уровня $i=1, \dots, n$ $N_i \sim P^{i/n}$ с уровня $i=1, \dots, n$
		основное состояние	малое или большое	$N_i \sim P^0$ с уровня $i=1, \dots, n-1$
				$N_i \sim P^1$ с уровня $i=n$

Угол наклона зависит от поглощающих свойств образца и от преобладания процесса АСЛ над обычной люминесценцией, когда в механизме опустошения имеет место доминирование АСЛ процессов (ESA или ETU), либо релаксация на следующий уровень либо непосредственно в основное состояние [116].

2.1.3. Основные свойства антистоксовых люминофоров

Эффективность

Уже отмечалось, что яркость свечения антистоксовых люминофоров пропорциональна квадрату (или кубу) интенсивности возбуждения. Насыщение не достигается даже при плотности возбуждения 170 Вт/см^2 , когда эффективность зеленого излучения достигает 7,3%, а красного — 15%. При умеренных плотностях возбуждения энергетическая эффективность не превышает 1%.

Спектры возбуждения

Спектры возбуждения люминесценции определяются в основном поглощением ИК-излучения ионом иттербия, поэтому

максимальное возбуждение фосфоров происходит вблизи 975 нм. Это справедливо для всех люминофоров с использованием Yb^{3+} в качестве сенсibilизатора. Однако решетка основы оказывает большое влияние на вероятности переходов в процессе излучения и поглощения, на время жизни различных уровней и предельные эффективности преобразования. В связи с этим спектры возбуждения несколько различаются в зависимости от вида основы люминофора. На рис. 22 показаны спектры возбуждения люминесценции для оксисульфида лантана и натрий-иттрий тетрафторида; здесь же приведен спектр излучения диода из арсенида галлия, легированного кремнием.

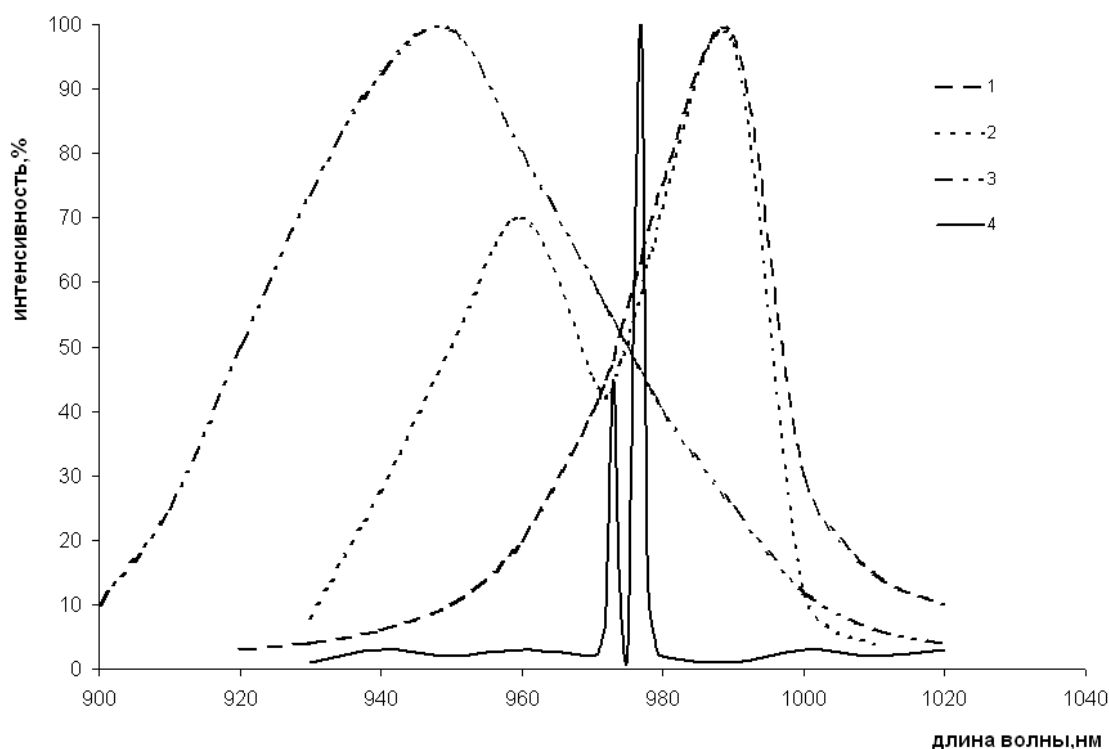


Рис. 22. Спектры возбуждения антистоксовой люминесценции

1 - $NaYF_4(Yb,Er)$;

2 - $La_2O_2S(Yb,Er)$;

3 - спектр излучения диода $GaAs-Si$

4 – спектр излучения лазерного диода DL100M-980.

Видно, что излучение $GaAs-Si$ может быть использовано не больше чем на 30% в случае фторидов и на 60% в случае оксисульфидов. Среди других возможных источников возбуждения следует отметить лампы накаливания (особенно «йодные») и ксеноновые дуговые лампы высокого давления, значительная часть излучения которых находится в ИК-области. У лампы накаливания с йодным циклом примерно 3% всей мощности приходится на ИК-излучение в области 900—1000 нм, т. е. примерно столько

же, сколько приходится на излучение в видимой области спектра. Использование даже части этой энергии для преобразования в видимое излучение заметно повысило бы светоотдачу ламп накаливания. Сложность решения подобной задачи заключается в том, что антистоксовые люминофоры заметно поглощают в той же области, где и излучают. Поэтому слой люминофора, нанесенный на колбу лампы, будет сильно ослаблять излучение. Кроме того, поверхность колбы лампы нагревается до 200°, а при этом происходит тушение люминесценции большинства антистоксовых люминофоров.

Спектры излучения.

Спектры излучения разработанных нами антистоксовых люминофоров зеленого, красного, синего и белого свечения были получены при возбуждении люминофоров излучением лазера с длиной волны 980 нм, изготовленного на основе лазерного диода IDL100M-980 фирмы "НИИ "Полюс"", г. Москва.

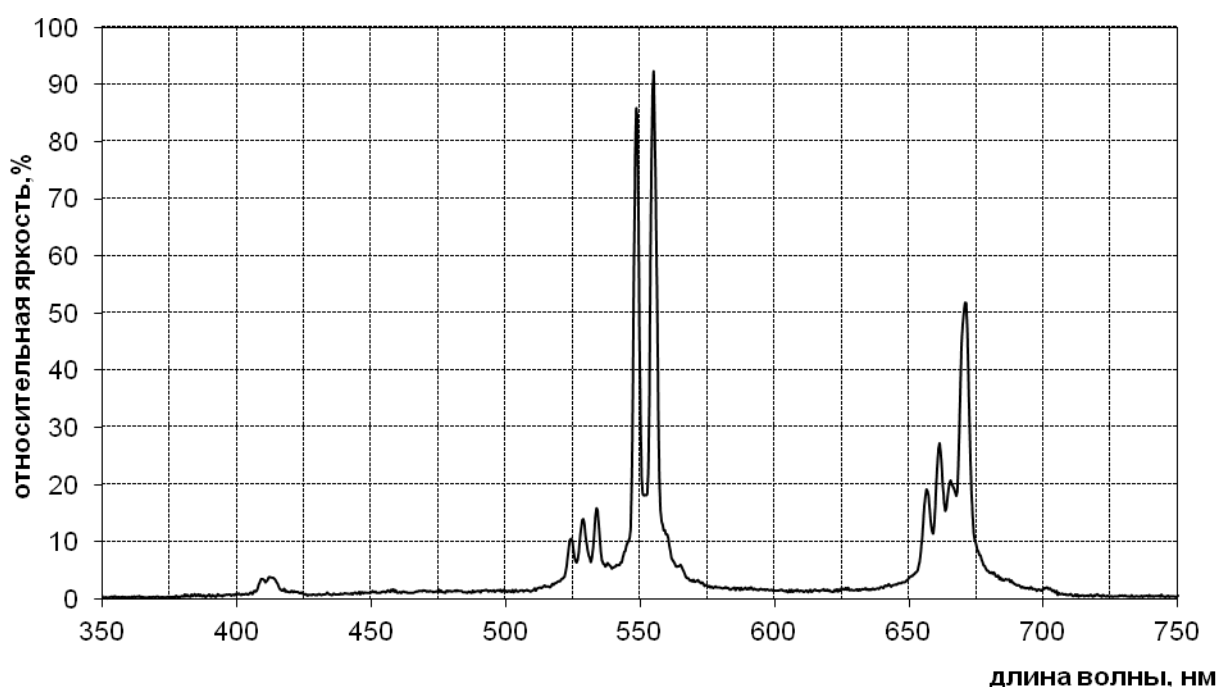


Рис 23. Спектр излучения люминофора $Y_2O_2S (Yb,Er)$ зеленого цвета свечения

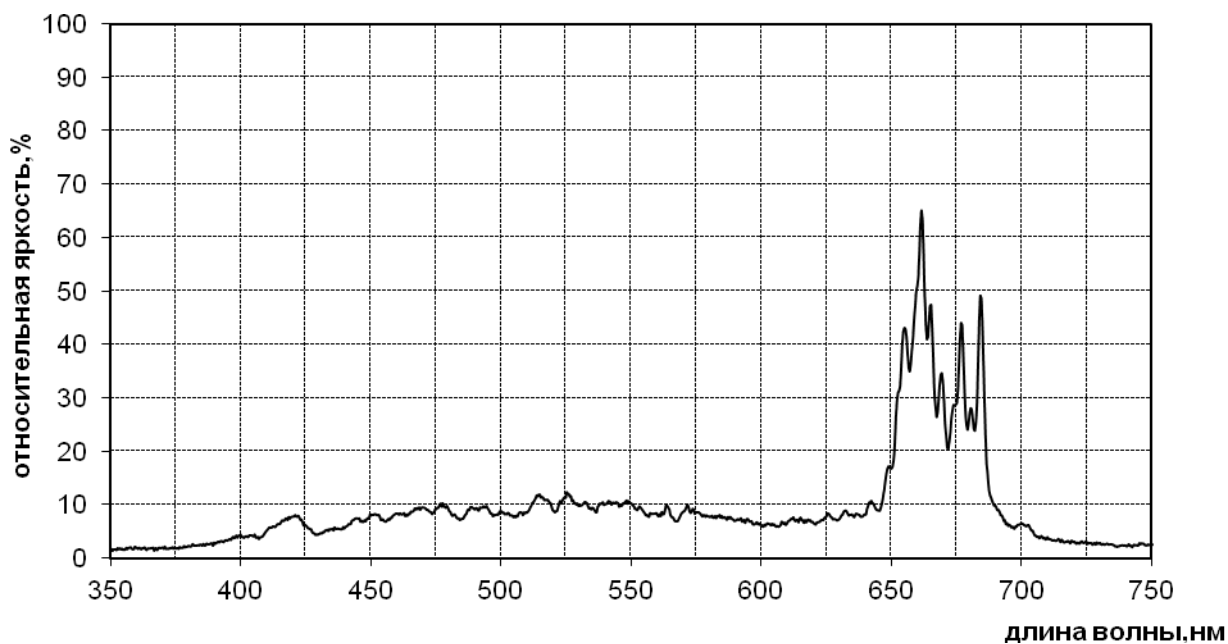


Рис. 24. Спектр излучения люминофора Y_2O_3 (Yb,Er) красного цвета свечения

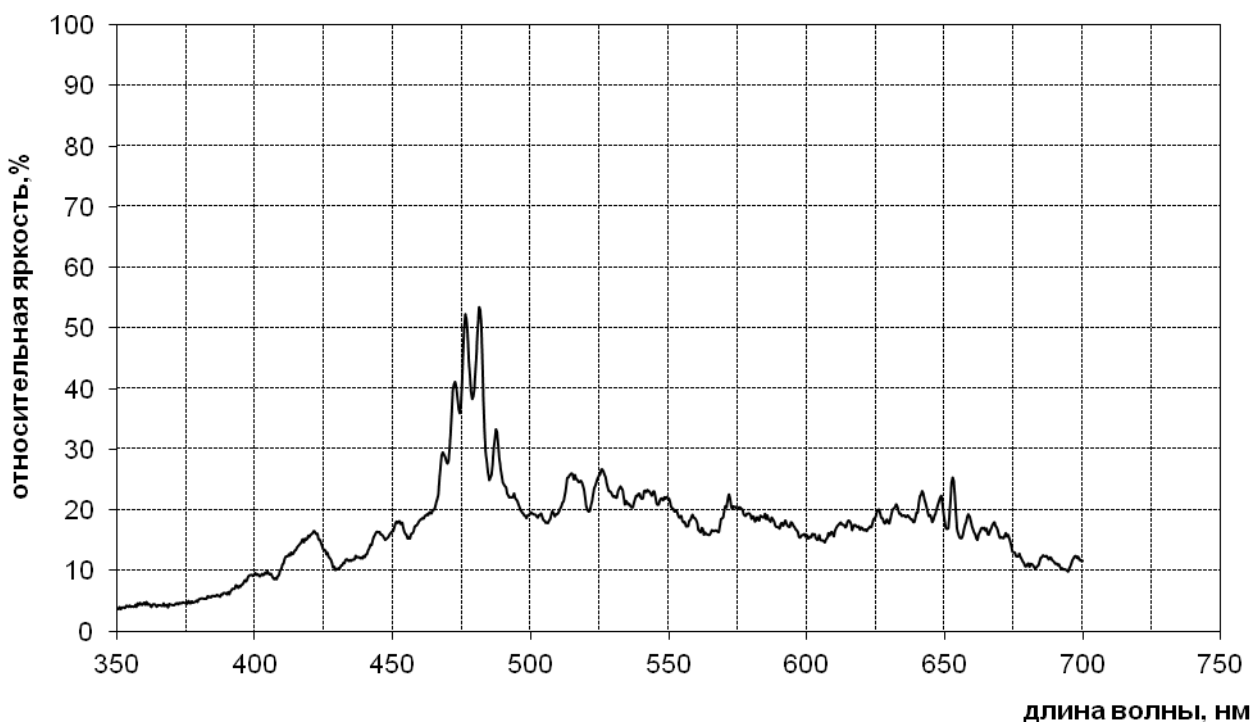


Рис.25. Спектр излучения люминофора Y_2O_2S (Yb,Tm) голубого цвета свечения

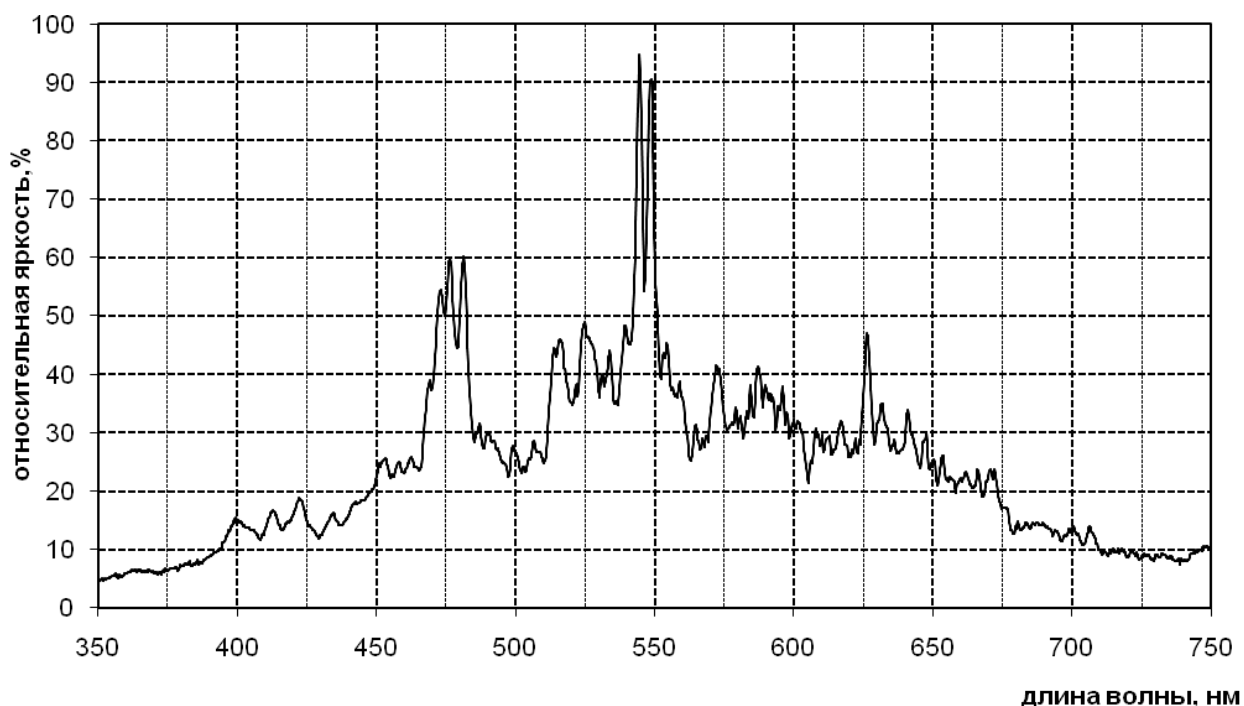


Рис 26. Спектр излучения люминофора белого цвета свечения

Они приведены на рисунках 23, 24, и 25 и состоят из узких полос, соответствующих переходам в ионах эрбия (зеленое и красное свечение) и тулия (голубое свечение). Соотношение интенсивности полос и их ширина зависят до некоторой степени от основы люминофора. Для фторидов характерны спектры излучения с преобладающей долей свечения в зеленой области. Для окисульфидов и окисных систем, наоборот, наблюдается преобладание интенсивности полос в красной части спектра.

Характерной особенностью люминофоров, содержащих иттербий и эрбий, является перемена цвета свечения в зависимости от условий возбуждения. Это связано с тем, что красная полоса разгорается пропорционально интенсивности возбуждения в степени 2,5, а зеленая — пропорционально квадрату интенсивности возбуждающего излучения. При импульсном возбуждении цвет свечения зависит также от длительности импульсов ИК возбуждения. При коротких импульсах (~100 мкс) преобладает зеленая полоса, а при длинных (~500 мкс) — красная. В принципе, имеется возможность получить любой цвет, используя смесь из трех люминофоров с голубым, зеленым и красным свечением и комбинируя условия возбуждения (интенсивность и длительность).

Разработан также однокомпонентный люминофор белого цвета свечения, рис. 26. Белый цвет свечения может быть получен путем смешения в соответствующих пропорциях трех люминофоров красного, зеленого и

голубого цвета свечения, как это предложено, например, в патенте [97]. Однако, при этом в малых количествах, когда заметны отдельные зерна люминофора, их цвет разбивается на отдельные компоненты. Поэтому однокомпонентный белый люминофор, предложенный мною в заявке [98] и патенте [99], имеет существенные преимущества.

Температурная зависимость люминесценции.

Зависимость яркости свечения антистоксовых люминофоров от температуры определяется главным образом природой соединения, и в меньшей степени соотношением концентраций активирующих добавок.

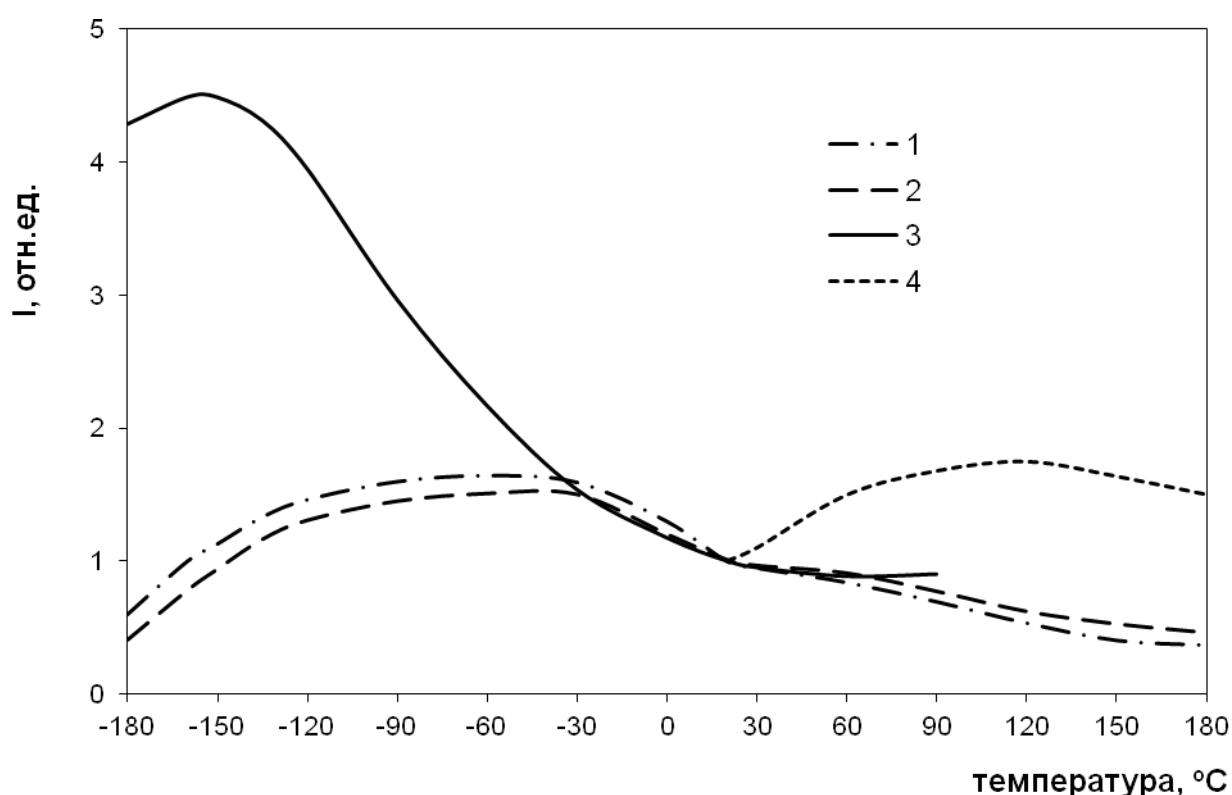


Рис. 27. Зависимость люминесценции в зеленой полосе от температуры.

- 1 – LaF_3 (Yb,Er);
- 2 – YF_3 (Yb,Er);
- 3 – $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (Yb,Er);
- 4 – NaYbWO_3 (Er).

На рис. 27 кривые зависимости яркости свечения от температуры для различных основ имеют максимум. Для фторидов подобная функция имеет максимум в районе $(-60) \div (-80)^\circ$; в случае оксисульфидов — при $(-160)^\circ$ и для вольфрамов — при $(+120)^\circ$.

Зависимость от интенсивности возбуждения.

Следствием многоквантовости процесса возбуждения является степенная зависимость яркости свечения от интенсивности возбуждения. Реально наблюдались квадратичная зависимость для зеленого излучения, степенная зависимость с показателем 2,5 для красного излучения и зависимость, близкая к кубической, для голубого свечения.

Временные характеристики.

Следует отметить, что необходимым условием для осуществления многоступенчатого процесса возбуждения является достаточно большое время жизни возбужденного состояния активатора (40 мкс). Поэтому антистоксовые люминофоры являются довольно инерционными.

Гранулометрический состав.

С одной стороны, для хорошего нанесения на поверхности частицы люминофора должны быть по возможности мелкими. С другой стороны, вследствие потерь на рассеяние, очень мелкие, слабо кристаллизованные частицы люминофоров имеют низкую интенсивность свечения. В связи с этим приходится находить компромисс между размером частиц и яркостью свечения. Средний размер зерна антистоксовых люминофоров составляет ~5 мкм. Картинка распределения зерен люминофора по размерам, полученная с помощью рассеивающей электронной микроскопии приведена на рис. 28

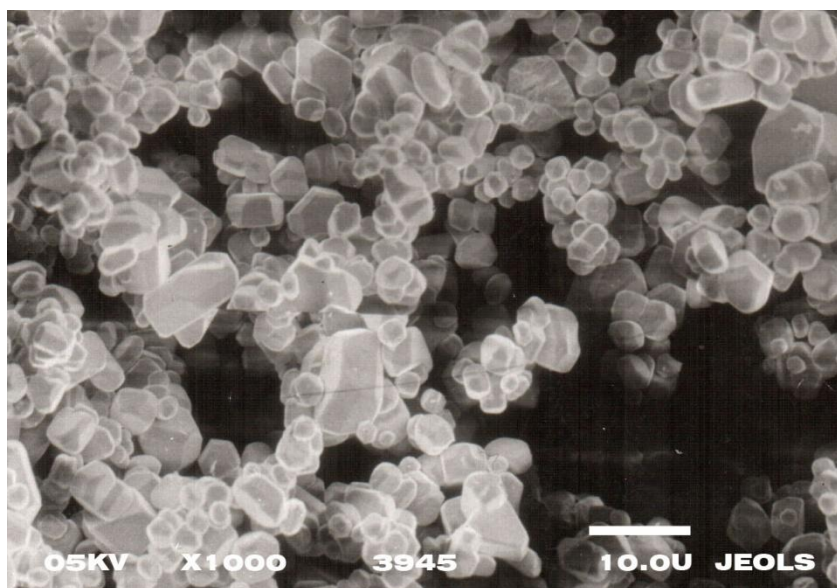


Рис. 28. Электронная фотография оксисульфидного антистоксового люминофора (1 см = 10 мкм)

2.1.4. Примеры применения антистоксовых люминофоров.

Как уже отмечалось, интерес к антистоксовым люминофорам резко возрос после того, как было обнаружено совпадение спектров возбуждения люминесценции с ИК-излучением арсенида галлия. Антистоксовые люминофоры эффективно излучают только при высокой плотности возбуждения, поэтому для концентрирования ИК-излучения применяют либо мощные, либо лазерные ИК-диоды. Поглощение редкоземельных люминофоров в ИК-области невелико, и значительная доля излучения проходит через слой люминофора без поглощения. Поэтому подбирают оптимальную толщину слоя люминофора и его гранулометрический состав таким образом, чтобы максимально использовать ИК-излучение и избежать потерь на самопоглощение. Спектр поглощения люминофоров в видимой области спектра полностью соответствует их спектру излучения. Для увеличения степени использования ИК-излучения применяют органические связки с показателем преломления, промежуточным между полупроводником ($n = 3,5$) и люминофором ($n = 1,4$). Важно, чтобы в люминофорном покрытии отсутствовали воздушные прослойки.

В настоящее время прогресс в разработке светодиодов такой значительный, что использование светодиодов с покрытием антистоксовыми люминофорами не представляет интереса.

Антистоксовые люминофоры применяют также для визуализации ИК-излучения лазеров, например с длиной волны 1,06 мкм [121, 124, 125]. Предложена система для визуализации излучения 10 нм, основанная на суммировании фотонов с разной энергией в системах, содержащих Sm^{2+} (сенсibiliзатор) и Eu^{3+} (активатор). В этом случае излучение в видимой области возникает под действием двух квантов разной энергии (10 и 0,5 нм) [122]. Монокристаллы, содержащие иттербий и эрбий, могут быть использованы для лазеров видимого излучения, работающих при ИК-накачке. Так, система (BaY_2F_8 - Yb, Er или Ho) генерирует вполосе 670 и 550 нм при 77 К при накачке в области 960 нм [123].

Антистоксовые люминофоры могут быть использованы в покрытиях, светящихся под действием инфракрасного излучения, для скрытой записи информации, в том числе нанесения меток и изображений на ценные бумаги, в качестве составляющей пассивной системы защиты дорогостоящих предметов, маркировки товаров, особого оформления рекламы и прочих изображений, различных покрытий, светящихся под действием инфракрасного излучения и т.п. Этот вопрос будет более подробно рассмотрен в главе 3.1.

2.2 Дробление квантов. Каскадная люминесценция.

2.2.1. Введение

В этом разделе мы рассмотрим процесс в определенном смысле обратный антистоксовому. В антистоксовом процессе два и более кванта суммируются, давая один квант более высокой энергии. При каскадной люминесценции один квант более высокой энергии дробится на два или более квантов более низкой энергии.

В зарубежной литературе эти люминофоры носят название "quantumcuttingphosphors", что можно перевести как "люминофоры с дроблением (или расщеплением) кванта". Под дроблением квантов понимается получение двух или более фотонов на каждый поглощенный фотон. Этот процесс является процессом "даун-конверсии" "преобразования частоты вниз" с квантовым выходом более единицы и открывает перспективы увеличения эффективности световых приборов.

В настоящее время первичное возбуждение люминофоров в люминесцентных лампах осуществляется УФ возбуждением ртутного разряда. Электромагнитное излучение генерируется с эффективностью около 70 %, свыше 90 % излучения находится в УФ области при 254 нм. Преобразование УФ в видимый свет выполняется люминофорами, что приводит к дополнительным потерям, преимущественно из-за большой разницы между энергиями возбуждающего и излучаемого фотонов; в результате энергетическая эффективность ламп в лучшем случае составляет 33 %. Постепенно происходит улучшение эффективности люминесцентных ламп в виде небольшого увеличения эффективности за счет использования хвоста ртутного разряда или оптимизации эффективности люминофоров. Поэтому для кардинальных улучшений требуется концептуально новый подход.

Плазменные дисплеи имеют то преимущество, что используют ксеноновый разряд, который излучает фотоны в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) в диапазоне 147–170 нм, используемые для получения видимого света. Они занимают значительную часть рынка коммерческих дисплеев. Для этой цели нужны новые люминофоры, оптимизирующие эффективность дисплея к ВУФ возбуждению. Использовать разряд в благородных газах в осветительных приборах крайне желательно. Если разряд в ксеноне приближается по эффективности к ртутному разряду, то большая энергия фотонов ограничивает эффективность, если только один фотон образуется на один ВУФ фотон разряда. Поэтому для этих целей

требуются новые люминофоры с квантовой эффективностью превышающей единицу. Чтобы достичь эффективности работающих сегодня ртутных ламп необходимо иметь квантовый выход выше, чем 150 %. Этому требованию удовлетворяют люминофоры с дроблением кванта. Открытие люминофоров возбуждаемых ВУФ приведет к реализации высокоэффективных и экологически безвредных технологий освещения. Лампы с улучшенной эффективностью уменьшают потребление электроэнергии на освещение, составляющее основную часть мирового бюджета, снижая затраты на освещение и потребление ископаемого топлива, что связано с экологическими проблемами. Кроме того замена ртути на благородные газы в стандартных люминесцентных лампах исключает проблему утилизацию ртутных ламп.

Чтобы получить люминофоры с дроблением кванта с квантовой эффективностью, превышающей единицу, очевидным кандидатом для этих целей являются ионы лантанидов благодаря структуре их энергетических уровней, обеспечивающих метастабильные уровни, с которых возможны процессы дробления квантов. Измерение уровней лантанидов в диапазоне ВУФ [126-127] стало точкой начала отсчета разработки новых люминофоров.

Задолго до 1950-х, когда это было реализовано практически, на основании закона сохранения энергии было понятно, что возможно получить два видимых фотона на каждый из поглощенных УФ фотонов [128]. Примеры материалов, которые излучают два видимых фотона на один поглощенный УФ фотон, были обнаружены в начале 1970-х, когда было показано, что каскадное излучение с высокоэнергетического уровня 1S_0 иона Pr^{3+} может давать два видимых фотона в двухступенчатом процессе излучения [129-130]. К сожалению, у высокоэнергетических уровней одиночного лантанидного иона обычно соотношение разветвления (деление излучений на УФ, видимую и ИК области спектра) неблагоприятно для излучения двух видимых фотонов; излучение преимущественно происходит на более низкие уровни и состоит из одного ВУФ или УФ фотона. Однако, используя комбинацию двух ионов лантанидов, можно воспользоваться процессом резонансной передачи энергии, имеющим высокий квантовый выход видимого излучения; получен внутренний квантовый выход, превышающий 190 % [131]. В следующем разделе мы рассмотрим каскадное двухступенчатое излучение фотонов, как способ дробления квантов. В последующем разделе рассмотрим механизм передачи энергии кроссрелаксацией в паре редкоземельных ионов. В заключение обсудим дробление квантов при процессах Оже.

2.2.2. Каскадное излучение

Простейшая схема дробления квантов относится к испусканию двух фотонов одним ионом, она приводит к испусканию каскада фотонов. Несмотря на то, что обычно ион имеет тенденцию к наибольшей вероятности перехода в самые низко лежащие состояния, иначе говоря, фотон должен иметь максимальную энергию, что препятствует эффективному каскадному излучению, для иона Pr^{3+} , возбужденного в высокое состояние 1S_0 , правило отбора по спину благоприятствует переходам в синглетные состояния, особенно в состояние 1I_6 . Это приводит к излучению 406 нм, делая возможным дробление кванта. Это впервые обнаружили Элиас с соавторами в 1973 [132]. Вскоре после этого в 1974 г. высокий квантовый выход для Pr^{3+} в видимой области был получен на YF_3 Пайпером и др.[129]. и Соммердийком и др. [130].

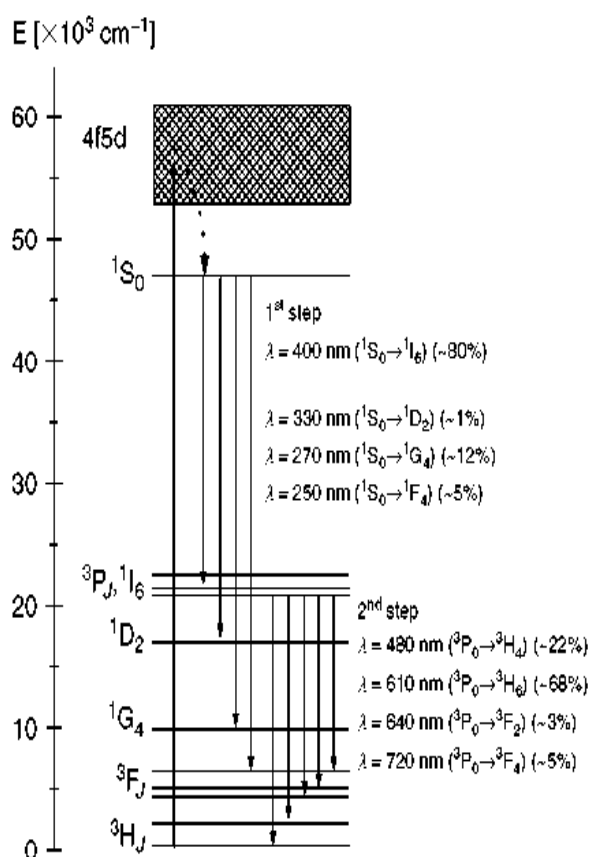


Рис. 29. Схема уровней энергии Pr^{3+} , объясняющая двухступенчатое излучение. Проценты в скобках доля каждой из ветвей даны для $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ [131].

Такой процесс, его иллюстрирует Рис. 29, был продемонстрирован на ионах Pr^{3+} в нескольких основах. Энергия $4f5d$ состояния чувствительна к окружению иона, поскольку волновые функции $5d$ электронов распространяются на более далекие расстояния от ядра, чем волновые функции $4f$ электронов, более экранированных от кристаллического поля окружающих ионов. Нужны такие основы, где ион Pr^{3+} окружен слабым кристаллическим полем, что имеет место в том случае, когда места нахождения Pr^{3+} имеют высокое координационное число или высокую электроотрицательность, поэтому состояние $4f5d$ лежит выше состояния 1S_0 как это показано на рисунке 29. Методы определения основ, у которых $4f^{21}S_0$ состояния лежат ниже самого низкого из $4f5d$ состояний описаны на основании спектроскопических данных Ce^{3+} или Eu^{2+} в одной и той же основе [133]. ВУФ фотон поглощается при полностью разрешенном по четности переходе из основного 3H_4 состояния на возбужденное состояние $4f5d$ иона Pr^{3+} . Быстрая релаксация заселяет метастабильное состояние 1S_0 . Из этого состояния происходит излучение при переходе на нижележащее состояние преимущественно при $\Delta S=0$ по правилу отбора по спину. Таким путем получается первый фотон. В то время как переходы с самыми короткими длинами волн обычно имеют наибольшие скорости, что для Pr^{3+} приводит к стимулированию УФ излучения, в YF_3 и многих других основах излучение на уровень 1I_6 при 406 нм является наиболее сильным. Из состояния 1I_6 происходит быстрая безызлучательная релаксация в состояние 3P_0 , с которого излучается второй видимый фотон. Было показано, что теоретически квантовый выход в образце YF_3 , содержащем 0,1% Pr^{3+} и при отсутствии потерь может быть больше, чем $1,4 \pm 0,15$. Детальное экспериментальное исследование квантового выхода и ветвления излучения по различным конечным состояниям показало, что квантовый выход в видимой области (380–750 нм) составляет 1,27, и остается постоянным при концентрации Pr^{3+} в диапазоне от 0,1 до 1% [134].

Эта работа показала некоторые из множества трудностей получения нужных люминофоров. Чтобы обеспечить высокое поглощение ВУФ фотонов, концентрация Pr^{3+} должна быть достаточно высокой. Однако кроссрелаксация, которая безызлучательно опустошает состояния 3P_0 , участвующая в генерации второго фотона, становится активной при концентрации Pr^{3+} в 0,1%; квантовый выход из этого состояния при таком низком уровне легирования только 0,61. Кроме того первый фотон может только ограничено использоваться для получения света, на первой стадии 80% фотонов излучаются в фиолетовой области при 406 нм, излучение такой длины волны не может дать хорошую световую эффективность. Большая часть из оставшихся 20% излучается в еще более коротковолновой УФ области, что делает это излучение бесполезным для ламп видимого

излучения, пока оно не будет преобразовано в видимое излучение с помощью второго люминофора.

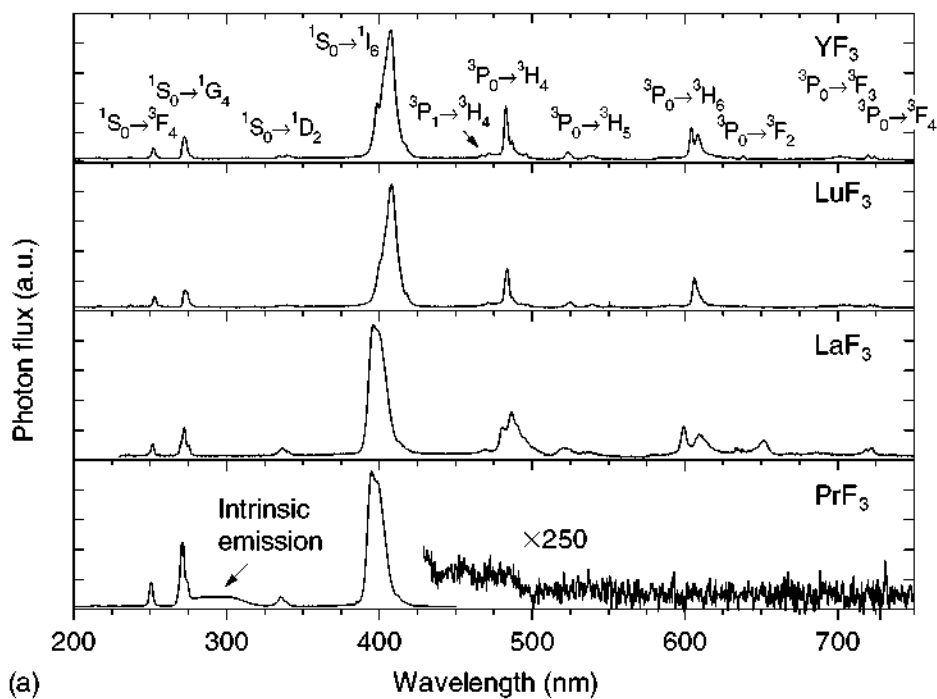
Каскадное излучение Pr^{3+} сегодня обнаружено в большом числе фторидных материалов, у которых состояние $^1\text{S}_0$ иона Pr^{3+} лежит ниже состояний $4\text{f}5\text{d}$. Спектры излучения многих фторидов приведены на рисунке 30. Обратим внимание на то, что во всех основах доминирует переход $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ при 406 нм. Относительная интенсивность максимальна для YF_3 и LuF_3 , что позволяет для этих материалов ожидать высокий квантовый выход в видимой области. Подобно YF_3 , и LuF_3 и BaMgF_4 проявляет также сильное каскадное излучение с теоретическим квантовым выходом в видимой области 1,6 и 1,3, соответственно, на основании анализа по Джадду и Офельту [135], но их реальный квантовый выход не был измерен. В $\text{KMgF}_4:\text{Pr}^{3+}$, теоретическое отношение ветвления уменьшается до 0,6, что приводит к квантовому выходу в видимой области 1,24 [136].

Для некоторых фторидов, поглощение основы может конкурировать с поглощением $4\text{f}5\text{d}$. Например, в то время как дробление квантов путем каскадного излучения фотонов наблюдалось для Pr^{3+} в LaZrF_7 и $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ [141], при 10 К происходит также излучение автолокализованного экситона (STE). Если автолокализованный экситон передает свою энергию состоянию $^1\text{S}_0\text{Pr}^{3+}$, это может эффективно сенсibilизировать дробление кванта. Действительно, при комнатной температуре излучение экситона отсутствует и спектр возбуждения излучения Pr^{3+} указывает на то, что экситонные состояния передают энергию Pr^{3+} . К сожалению, эта передача энергии происходит состоянию ^3P , а не $^1\text{S}_0$ состоянию Pr^{3+} , в обход канала дробления кванта. В этих системах квантовый выход снижается за счет тушения излучения $^1\text{D}_2$. $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$ также проявляет каскадное излучение при ВУФ возбуждении на $4\text{f}5\text{d}$ состояния Pr^{3+} , когда отношение ветвления на $^1\text{I}_6$ относительно высокое [138]. В этом случае снова при возбуждении ниже 110 нм, при низких температурах наблюдается излучение экситона, но тепловое освобождение захваченных зарядов ведет к возбуждению Pr^{3+} . Сообщалось, что выход видимого излучения в $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$ даже превышает таковое для $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$, но сравнение осложняется тем фактом, что оно сильно зависит от концентрации Pr^{3+} , поэтому необходимо подробно исследовать оба материала в функции концентрации Pr^{3+} [139]. При рентгеновском возбуждении $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$ также проявляет излучение $^1\text{S}_0$ при 350 К, в то время как излучение автолокализованного экситона наблюдается при 100 К [140]. Предполагается, что термоиндуцированная передача энергии происходит через излучение экситона до состояния $^1\text{S}_0\text{Pr}^{3+}$. Сообщалось также о каскадном излучении с хорошим отношением ветвления на $^1\text{I}_6$ в $\text{NaMgF}_3:\text{Pr}^{3+}$. Хотя каскадное излучение происходит как через возбуждение $4\text{f}5\text{d}$ состояния

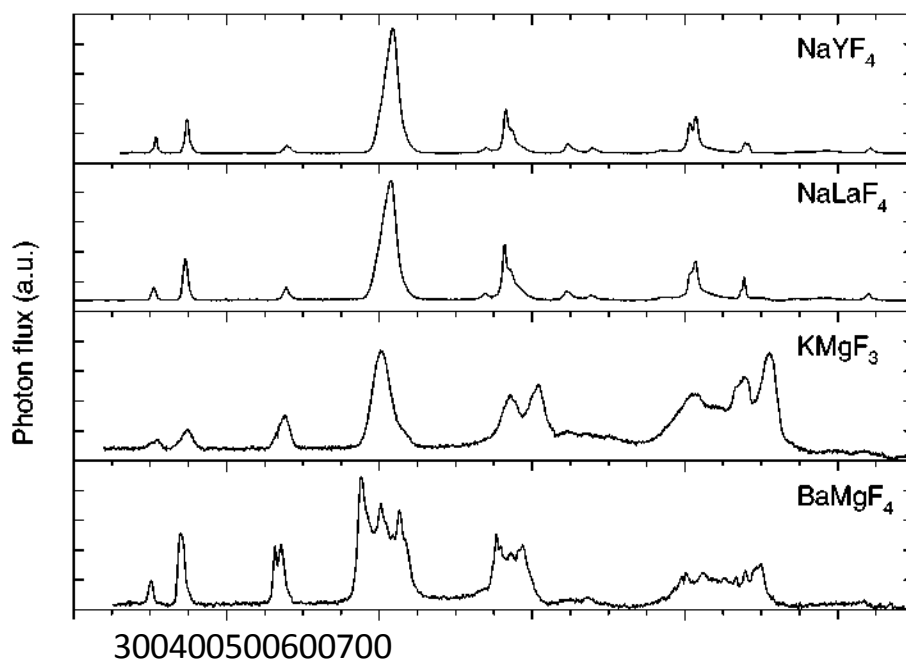
Pr^{3+} , так и через возбуждение основы излучением ниже 120 нм. Возбуждение основы ведет к прямому возбуждению ^3P состояний Pr^{3+} , частично препятствуя дроблению квантов в $\text{NaMgF}_3:\text{Pr}^{3+}$, как ранее было описано для LaZrF_7 и $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ [141].

Как отмечено выше, концентрационное тушение излучения $^3\text{P}_0$ по механизму CRET часто ограничивает видимый квантовый выход, поскольку снижает эффективность второй ступени каскадного излучения. Имеется возможность управлять этими потерями путем выбора материалов, в которых редкоземельные ионы хорошо отделены в кристаллической структуре. Примером такого соединения является $\text{K}_5\text{Li}_2\text{PrF}_{10}$, в котором редкоземельные ионы не являются обычными лигандами, что тормозит механизм кроссрелаксации CRET. При 8 К излучение $^3\text{P}_0$ наблюдали даже в образцах с высокой концентрацией Pr^{3+} , но при 300 К излучение $^3\text{P}_0$ тушится [142]. Однако, для образца с 1% Pr^{3+} в $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ излучение путем каскадного механизма происходит при комнатной температуре.

На основании расчетов по теории Джадда-Офельта общий квантовый выход двухступенчатого излучения Pr^{3+} может быть выше 1,99 [143]. Согласно теории Джадда-Офельта интенсивности всех переходов любого редкоземельного иона в основе выражаются тремя параметрами. На основании такого анализа теоретические значения видимого квантового выхода для ряда основ суммированы Родным и др. [144] и Куком и др. [145-146]. Для большинства материалов отношение ветвления перехода $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ меньше, чем в YF_3 , где оно равно 0,86. Для отношения ветвления желательно, чтобы отношения параметров Джадда-Офельта Ω_2/Ω_6 and Ω_4/Ω_6 были малы. Теоретические значения видимого квантового выхода в зависимости от отношения параметров Джадда-Офельта суммированы на Рис. 3. Наиболее предпочтительная ситуация имеет место при равенстве обоих отношений нулю, при этом квантовый выход приближается к 2. На рисунке 3 приведены также теоретические квантовые выходы нескольких фторидов, содержащих Pr^{3+} . Поскольку $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ остается материалом с наивысшим квантовым выходом видимого излучения, но такие измерения абсолютного квантового выхода крайне редки.



(a)



200

300 400 500 600 700

(b)

Длина волны (нм)

Рис. 30. Спектры излучения при комнатной температуре (не скорректированные) при возбуждении 190 нм (KMgF₃: 172 нм) чистых каскадных излучателей YF₃, NaYF₄, LaF₃, NaLaF₄, LuF₃, KMgF₃, BaMgF₄, и PrF₃. [135]

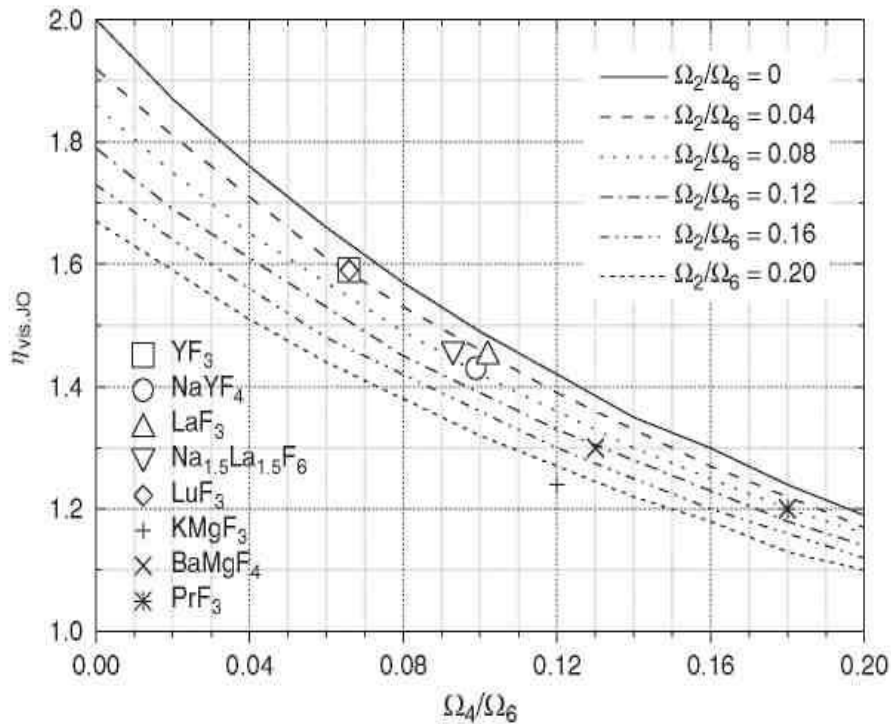


Рис. 31. Расчетная квантовая эффективность видимого излучения $\eta_{\text{вид}}$ для различных соотношений параметров Джадда-Офеля Ω_2/Ω_6 и Ω_4/Ω_6 . Указаны значения в случае чисто каскадного излучения [146].

Легированные Pr^{3+} каскадные люминофоры страдают от того, что первый фотон лежит в УФ области, то есть слишком коротковолновый, чтобы быть полезным для светоотдачи. Одно из решений преобразовать этот фотон в более длинноволновый с помощью кроссрелаксации. При этом типе передачи энергии и донор и акцептор покидают возбужденное состояние. При этом каждый из них излучает фотон, что удовлетворяет требованиям дробления кванта. Это мы обсудим подробнее в следующем разделе, но кратко обсудим это и здесь в контексте Pr^{3+} , поскольку именно он представляет альтернативу каскадному излучению. Идея состоит в совместном легировании $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ другими ионами Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , или Tm^{3+} [147]. Хотя имеется спектральное перекрытие излучения 406 нм с уровня 1S_0 иона Pr^{3+} с поглощением каждого из этих ионов, никакой передачи энергии солегирующему иону не наблюдается. В случае солегированного YF_3 для пары $\text{Pr}-\text{Eu}$ было показано, что одной из причин отсутствия передачи энергии является тушение 1S_0 состояния низкоэнергетическим переносом заряда в паре металл-металл ($\text{Pr}^{4+}-\text{Eu}^{2+}$) [148]. Использование передачи энергии было проверено при совместном легировании Pr^{3+} и Mn^{2+} SrAlF_5 , CaAlF_5 и NaMgF_3 , у которых имеется хорошее спектральное перекрытие

между излучением $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ при 406 нм и поглощением $Mn^{2+} A_1 \rightarrow ^4E_g, ^4A_{1g}$. К сожалению, такая передача энергии не наблюдалась [149]. Неудача такой идеи, вероятно, относится к тому, что переходы, участвующие в передаче энергии, запрещены по четности в обоих случаях. Кроме того, для Mn^{2+} они запрещены также по спину. Поэтому скорость диполь-дипольной передачи энергии при низких концентрациях лигандов (<1%) не может конкурировать со скоростью излучения с 1S_0 , которая превышает 10^6 с^{-1} .

Хотя оксиды имеют тенденцию к большему значению кристаллического поля, чем во фторидах, и поэтому самое низкое из 4f5d состояний Pr^{3+} лежит ниже состояния 1S_0 , недавно было показано, что в некоторых оксидах, у которых имеются места с высоким координационным числом, может происходить каскадное излучение. Сривастава и др. продемонстрировали этот эффект в легированных $Pr^{3+}SrAl_{12}O_{19}$ [150], $LaMgB_5O_{10}$ [151], и LaB_3O_6 [152]. В этих оксидах соотношение ветвления менее благоприятно для перехода на 1I_6 и квантовый выход не превышает единицу. Авторы продемонстрировали еще одну проблему; в оксидах энергии фононов много больше, чем во фторидах, что стимулирует многофононное излучение и другие безызлучательные процессы, что либо исключает, либо снижает эффективность излучения 3P_0 , которое участвует во второй ступени дробления квантов. SrB_4O_7 и $Sr_{0,7}La_{0,3}Al_{11,7}Mg_{0,3}O_{19}$ два других оксида, в которых 1S_0 состояние лежит ниже состояния 4f5d, демонстрируют каскадное излучение [153]. Они также страдают от проблемы, обсужденной ранее для фторидов—их ширина запрещенной зоны достаточно мала, чтобы разряд в ксеноне возбуждал преимущественно основу, а не состояния 4f5d иона Pr^{3+} . Поэтому для дробления квантов требуется передача энергии от основы к 1S_0 состоянию Pr^{3+} . Например в SrB_4O_7 соотношение ветвления на 1I_6 относительно высокое. Однако, спектр возбуждения ниже 175 нм доминирует поглощение основы, а не 4f5d состояния Pr^{3+} и очевидно не производят излучения Pr^{3+} с высокой эффективностью в сравнении с возбуждением 4f5d состояний. В SrB_6O_{10} этот эффект настолько строг, что возбуждение внутризонных состояний совершенно неэффективно для возбуждения Pr^{3+} [154].

В легированных Pr^{3+} сульфатах, например, MSO_4 ($M = Ba, Sr, Ca$), состояние 1S_0 , и самые нижние 4f5d состояния почти вырождены [155]. В $CaSO_4$ 4f5d состояния лежат ниже состояния 1S_0 , поэтому наблюдается только широкая полоса излучения $4f5d \rightarrow 4f^2$. Для $BaSO_4$ при низких температурах наблюдаются узкие внутриконтинуальные переходы в пределах $4f^2$, указывающие на то, что состояние 1S_0 лежит ниже 4f5d состояний, следовательно, может происходить каскадное излучение. Однако, при увеличении температуры излучение с 4f5d увеличивается относительно 1S_0 ,

поскольку термически заселяется самое нижнее из 4f5d состояний. Поэтому при комнатной температуре каскадное излучение неэффективно [156]. В SrSO₄ наблюдается только ¹S₀ излучение при возбуждении в состояние 4f5dPr³⁺ при 187 нм с отношением ветвления благоприятным для излучения 406 нм при переходе в ¹I₆ [157]. К сожалению, излучение ³P₀ на второй ступени дробления кванта сильно потушено.

Близость этих двух состояний приводит к смешиванию внутри 4f² уровня ¹S₀ с состояниями 4f5d и сильно влияет на скорость излучения ¹S₀ и относительную интенсивность 4f5d и ¹S₀ излучений. Эффект смешивания был рассчитан для Pr³⁺ в SrAl₁₂O₁₉ и были оценены относительные интенсивности различных переходов с уровня ¹S₀ [158]. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в этой основе состояние ¹S₀ наиболее сильно связано с состояниями в середине 4f5d конфигурации. Расчетная интенсивность для ¹I₆ немного недооценивается в сравнении с измеренной величиной, но это можно отнести к ее строго колебательному характеру [159]. Действительный квантовый выход также занижается за счет внутренней квантовой эффективности ³P₀, даже для очень низких концентраций Pr³⁺ составляющей всего 70% [160]. Смешивание также было испытано экспериментально на BaSO₄ приложением давления для изменения энергетического зазора между самым низким из 4f5d и ¹S₀ состояниями [161]. Для обоих переходов с 4f5d на ¹S₀ и на ¹S₀ относительные интенсивности и времена жизни были измерены в зависимости от давления. Результаты объясняются с помощью простой модели, в которой ¹S₀ состояние связано с самым низким из 4f5d состояний, которые лежат на 325 см⁻¹ выше по энергии при недиагональном матричном элементе около 80 см⁻¹.

Хотя предпринималось много попыток достичь дробления кванта путем каскадного механизма, используя Pr³⁺, подобная схема совершенно так же может быть применена к любому высоко лежащему метастабильному уровню. Чтобы достичь эффективного дробления кванта, первый фотон должен давать излучение с высокой вероятностью при переходе на некоторый промежуточный уровень. Затем это промежуточное возбужденное состояние должно эффективно излучать при переходе на более низкое состояние. Таким образом, четные ионы, которые излучают с уровня 4fⁿ⁻¹5d, могут эффективно генерировать каскадную люминесценцию. Однако, во всех известных случаях разрешенные по четности переходы на состояния 4fⁿ конфигурации происходят преимущественно на очень низко лежащие состояния, поэтому первая ступень каскада лежит в области ВУФ или УФ, что обесценивает дробление кванта. Следует рассмотреть высоко лежащие метастабильные уровни 4fⁿ конфигурации; состояние ¹S₀ иона Pr³⁺, уже описанное подробно, представляет блестящий пример.

Дробление квантов путем каскадного излучения было проверено для Gd^{3+} в $LiYF_4$, чье состояние 6G при 50000 см^{-1} является метастабильным [162]. Ниже 31000 см^{-1} никаких возбужденных состояний не обнаружено. Состояние 6G может излучать на основное состояние при 204 нм , при этом не происходит дробления квантов, или на состояния 6P , 6I , 6D . Переходы на 6P происходят в красной области спектра, но вторая ступень каскадного излучения с уровня 6P происходит в области УФ при 312 нм . В решетку может быть внедрен дополнительный ион, которому может передать свою энергию 6P состояние иона Gd^{3+} , при этом получается второй видимый фотон. Переходы на 6I и 6D происходят в ИК области спектра. В некоторых материалах, подобных $LiYF_4$, где доминируют $U^{(6)}$ -редуцированные матричные элементы для переходов на 6I в действительности много больше, чем для переходов на 6P , поэтому на первой ступени каскадного излучения они могут доминировать [163]. В результате квантовый выход видимого излучения в $Gd^{3+}\cdot LiYF_4$ ожидается очень низким. В случае других основ это может быть не так. Сообщалось о каскадном излучении Gd^{3+} в $GdBaB_9O_{16}$ [164].

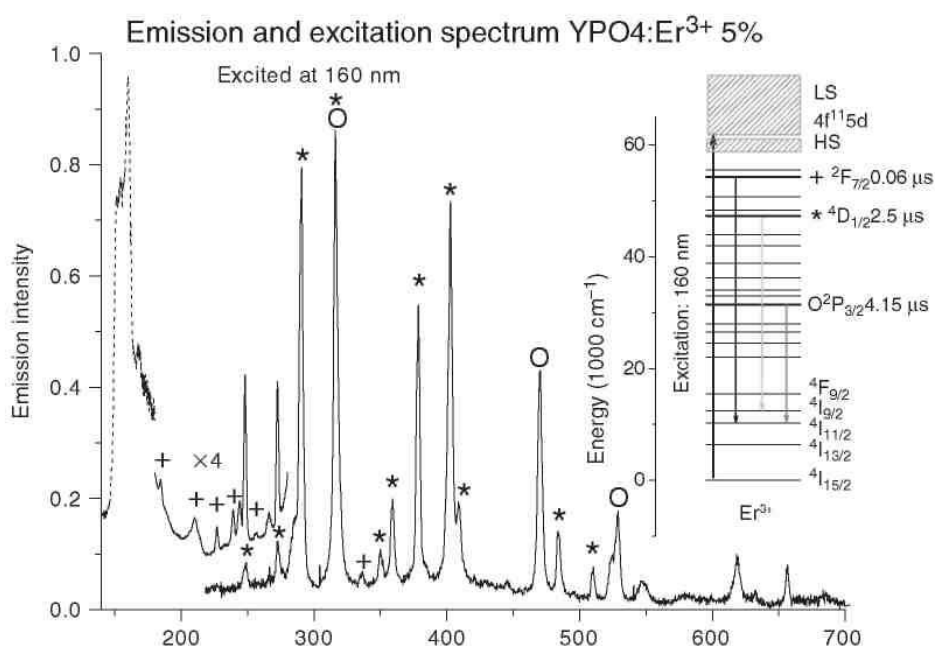
Tm^{3+} был теоретически рассмотрен Паппалардо [143]. Его структура энергетических уровней подобна таковой для Pr^{3+} , но спин-орбитальное взаимодействие в 2 раза сильнее. Состояние 1S_0 слишком высоко по энергии для использования. Он имеет метастабильные состояния 3P и 1I_6 , с которых возможно дробление кванта. В расчетах Джадда-Офельта отношение ветвления указывает на то, что самые сильные переходы происходят на нижележащую совокупность уровней, препятствуя видимому каскадному излучению.

Оба как Er^{3+} так и Ho^{3+} имеют высоколежащие метастабильные состояния в области ВУФ и которые могут быть заселены при поглощении в $4f^{n-1}5d$; потенциально благоприятные для каскадного излучения. Основную проблему для их применения представляет присутствие многих возбужденных состояний, которые дают излучение не только в видимой области, но также в УФ и ИК областях, бесполезных для люминофора. Несмотря на это, если определенные переходы в видимой области доминируют, нужный люминофор возможен.

Ho^{3+} в $LiYF_4$ и YF_3 был исследован Пейцелем и др. [165]. Достаточно большие зазоры внутри $4f^{10}$ конфигурации существуют ниже уровня ${}^3P(1)_2$ при $62,970\text{ см}^{-1}$ и уровня ${}^1D(3)_3$ при $45,166\text{ см}^{-1}$ (в обоих случаях зазоры составляют около 2200 см^{-1}); для этих состояний возможно излучение. Излучение с ${}^1D(3)_2$ на наиболее низко лежащие уровни наблюдалось для обоих фторидов. Большая часть излучения на мультиплет 5I приходится на

область УФ, излучение на уровне 5F лежит в видимой области, с которого может быть создан и второй видимый фотон. Для $YLiF_4$, состояние $^3P(1)_2$ не может излучать, поскольку самое низкое из $4f5d$ состояний лежит при немного более низкой энергии, но в YF_3 самое низкое состояние $4f5d$ лежит выше, так что излучение с этого состояния наблюдается. Однако не является неожиданным, что большая часть этого излучения приходится на УФ область без излучения в видимой области на первой ступени каскада; поэтому Ho^{3+} вероятно не очень хороший кандидат на квантовое дробление путем каскадного излучения.

Расчеты каскадного излучения Er^{3+} на основании теории Джадда-Оффельта показали, что квантовый выход видимого излучения может составить 112% для матриц с подходящими параметрами Д-О [166]. Структура уровней энергии Er^{3+} показана на рисунке 4. На основании энергетических зазоров между мультиплетами можно ожидать излучение с высоколежащих состояний $^2P_{3/2}$, $^4D_{1/2}$, $^2F_{7/2}$, и, если состояние $4f5dEr^{3+}$ лежит очень высоко (выше 65000 см^{-1}), можно также ожидать излучение с уровня $^2F(2)_{5/2}$. Результаты зависят от уровня первоначально выбранного для каскадного излучения и от параметров Д-О. Например, если излучение происходит с уровня $^2F_{7/2}$ и параметр Ω_6 является доминирующим, то возможно значение квантового выхода 112%. Если излучение начинается с уровня $^2P_{3/2}$ а доминирующим параметром является Ω_4 , то теоретически возможен квантовый выход 107%. В действительности имеются некоторые потери; некоторые из этих уровней излучают за счет многофононной релаксации Д-О не являются идеальными величинами в этих расчетах. В результате квантовый выход видимого излучения для Er^{3+} вероятно не превышает 100%. В качестве примера на Рис. 4 показан спектр излучения Er^{3+} в YPO_4 . В этих матрицах самый низкий из уровней $4f5d$ лежит ниже $^2F(2)_{5/2}$, так что только три из высоко лежащих уровней могут быть излучательными. Тем не менее, излучение с этих трех уровней наблюдается, как это можно видеть из изучения их времени жизни. Если у некоторых матриц наблюдается значительное излучение в видимой области, очевидно, что в этих матрицах параметры Д-О таковы, что большая часть излучения приходится на УФ область и квантовый выход видимого излучения даже ниже 1. Если удастся найти ион, который может кроссрелаксировать с возбужденным ионом, то преобразование УФ излучения в видимое станет возможным. Обсудим это в следующем разделе.



Длина волны (нм)

Рис. 32. Спектры возбуждения и излучения $\text{YPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 5% при возбуждении 160 нм. На вставке показана диаграмма уровней энергии Er^{3+} с измеренным временем жизни. Переходы идентифицированы согласно их первоначальному состоянию + (${}^2\text{F}_{7/2}$), * (${}^4\text{D}_{1/2}$), или O (${}^2\text{P}_{1/2}$).

Из приведенной выше дискуссии следует заключить, что для коммерчески доступных ламповых люминофоров или плазменных дисплеев, основанных на разряде в благородных газах, возбуждение каскадного излучения остается заманчивой задачей. Успеху препятствуют (1) чрезмерное излучение вне видимой области, (2) безызлучательные потери, появляющиеся при увеличении концентрации редкоземельных элементов, что стимулирует эффективное поглощение ВУФ излучения и (3) конкуренция с поглощением основного материала, которое не может эффективно сочетаться с высоко лежащими уровнями.

2.2.3. Передача энергии кроссрелаксацией

Альтернативным путем разработки эффективного люминофора с дроблением квантов является использование пары ионов, которые могли бы обмениваться первоначальной энергией возбуждения. Процесс кроссрелаксации CRET иллюстрирует Рис. 33, на котором первоначально возбужденный ион (состояние A3) совершает безызлучательный переход ($\text{A3} \rightarrow \text{A2}$) в промежуточное возбужденное состояние (A2), сопровождающийся переходом с сохранением энергии соседнего иона из основного состояния (B1) в возбужденное состояние (B2). В результате оба

иона оказываются в возбужденном состоянии, каждое из которых излучает видимый фотон. Эта идея известна давно, и служит основным механизмом концентрационного тушения, группой Мейерджинка было продемонстрировано, что подобный механизм является эффективным способом дробления квантов. Они показали, что для пары ионов $Gd^{3+}-Eu^{3+}$, возможен внутренний квантовый выход 190%, что открывает путь к серьезному обсуждению этой концепции.

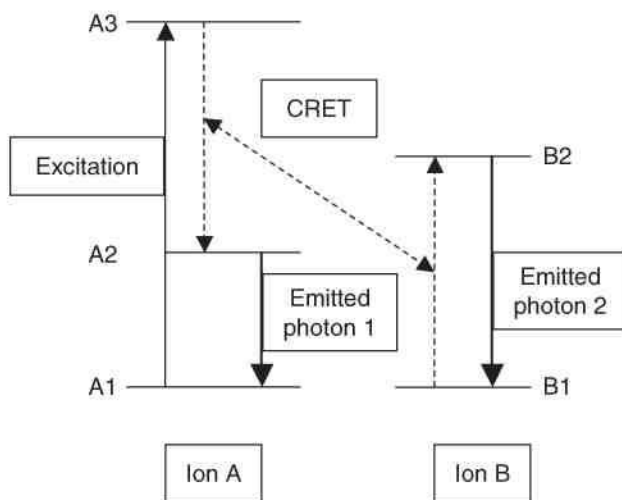


Рис. 33. Пояснение кроссрелаксационной передачи энергии (CRET).

После первоначального возбуждения иона А происходит кроссрелаксация с ионом В таким образом, что ион А совершает переход $A3 \rightarrow A2$ а ион В резонансный переход $B1 \rightarrow B2$ (показано пунктирными линиями). Оба иона излучают фотоны из своих возбужденных состояний А2 и В2.

Критичным для успеха этой концепции является быстрота кроссрелаксации между парами ионов, поскольку она конкурирует с излучательным переходом первоначально возбужденного иона (сенсбилизатора). Скорости излучения типично составляют 10^3-10^6 с^{-1} для запрещенных $4f^n \rightarrow 4f^n$ переходов и 10^6-10^8 с^{-1} для разрешенных по четности $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ переходов.

CRET может происходить в результате мультиполь-мультипольного или обменного взаимодействий [167]. При типичных расстояниях между ближайшими соседями обычно доминирует обмен. При более низких концентрациях, типичных для люминофоров, будут доминировать короткодействующие обменные переходы до того момента, когда начнут преобладать диполь-дипольные (или мультиполь-мультипольные) взаимодействия, которые падают медленнее чем R^{-6} . Скорость диполь-

дипольной передачи может быть записана в терминах силы осцилляторов оптических переходов, связывающих начальные и конечные состояния пар ионов, участвующих в кроссрелаксации [168].

$$\rho J_d = (2/3)(2n/h)(e^2/R^3)^2(3h/2m_e)^2(l/\omega)^2 f_A f_B S \quad (51)$$

где ω частота переходов каждого иона, участвующего в кроссрелаксации, f_A и f_B силы осцилляторов переходов, происходящих в обоих ионах, S спектральное перекрытие излучения и поглощения этих переходов. Подставляя значения констант и выражая энергию перехода, AE в эВ, интегральное спектральное перекрытие в см^{-1} , и расстояние между ионами в Ангстремах, скорость перехода (в с^{-1}) может быть рассчитана как

$$\rho J^* = f 1,4 \cdot 10^{24} \cdot f_A f_B S / (AE^2 R^6) \quad (52)$$

Для обычных значений силы осциллятора $4f-4f$ переходов 10^{-6} , энергии перехода 3 эВ, и идеальном спектральном перекрытии двух ионов (общий резонанс), чья ширина при комнатной температуре составляет 10 см^{-1} ($S=0,1 \text{ см}^{-1}$), для ионов находящихся на типичном расстоянии ближайших соседей $3,5 \text{ \AA}$, скорость получается равной $8 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$. Это соответствует ситуации резонансной передачи энергии между двумя ближайшими соседями в стехиометрических редкоземельных системах. При концентрации ионов 5%, когда ближайший сосед находится на много более далеком расстоянии, скорость падает более чем на два порядка по величине до $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$. Однако скорость CRET конкурирует со скоростью излучения, поэтому требуется идеальное согласование для двух ионов в паре и высокий уровень концентрации легирующей примеси, чтобы другие нежелательные безызлучательные процессы могли не препятствовать работе люминофора. При обменных взаимодействиях в передаче энергии участвуют слабые силы осцилляторов $f-f$ переходов, которые не имеют определяющего значения на скорость передачи, так как они участвуют в перекрытии волновых функций ионов, обычно через промежуточный анион (суперобменное взаимодействие).

В разрабатываемом люминофоре нужно не ограничиваться $f-f$ переходами в обоих ионах пары. Оценка скорости передачи энергии в случае $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ переходов (сокращенно $f-d$) на одном из ионов может быть выполнена для диполь-дипольного взаимодействия с помощью уравнения 52. Сначала получим оценку для случая, когда ближайшие соседи находятся на расстоянии $3,5 \text{ \AA}$. Типичное значение силы осциллятора примем 10^{-2} для $4f-5d$ перехода и 10^{-6} для $4f-4f$ перехода. Поскольку переход $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ широкий, обычно около 1000 см^{-1} , можно обосновано использовать спектральное перекрытие 10^{-3} см^{-1} , что приводит к скорости передачи около

10^9 c^{-1} , как и было обнаружено Ве и др. [169]. Для образца с пониженной до 5% концентрацией примеси эта скорость снижалась до 10^7 - 10^8 c^{-1} и могла еще успешно конкурировать со скоростью излучения $4f^{n-1}5d$ уровней лантанидов. Условия точного спектрального перекрытия в случае $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ переходов гораздо менее строгие, из-за большей ширины их спектров.

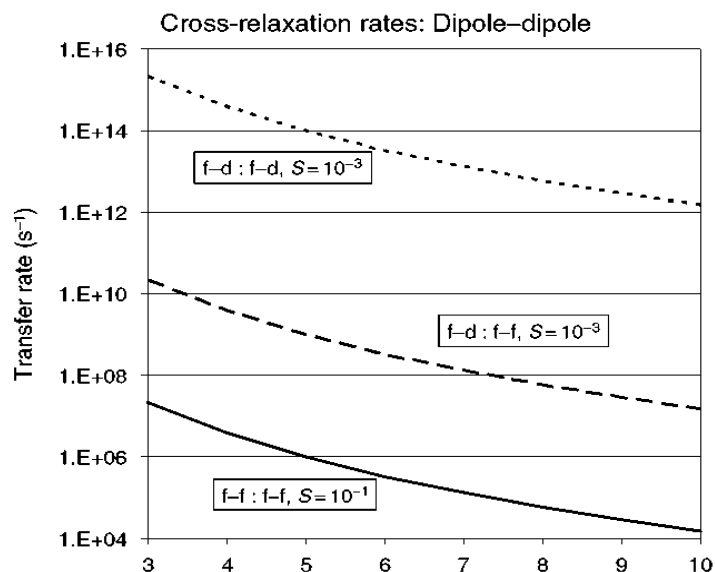
В случае $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ переходов на обоих ионах пары можно ожидать очень высокие скорости передачи энергии. Предполагая силы осцилляторов для обоих ионов 10^{-2} , для передачи между ближайшими соседями можно ожидать скорость 10^{12} c^{-1} , и снижение ее до 10^8 c^{-1} для образцов с концентрацией легирующей примеси 1%.

Скорости передачи энергии в зависимости от расстояния между ионами для различных возможных типов перехода в предположении диполь-дипольного взаимодействия суммированы на рис. 5. В этом примере предполагается сила осциллятора 10^{-1} (для всех разрешенных f-d переходов) и 10^{-6} (для всех запрещенных по четности f-f переходов). Использование разрешенных по четности f-d переходов на одном или на обоих ионах, по-видимому, открывает большие возможности для реализации CRET в системах с редкоземельным легированием. Этот механизм менее требователен к согласованию энергии на двух ионах пары, и может конкурировать со скоростью излучения при низких концентрациях легирующей примеси. Даже на расстоянии 7 \AA скорость f-d переходов на одном из ионов пары на f-f переход в другом ионе оценивается в 10^8 c^{-1} .

2.2.4. Дробление квантов в паре Gd-Eu

Особый случай процесса кроссрелаксации для пары ионов Gd^{3+} - Eu^{3+} [170] показан на рисунке 34. В этом случае основа GdLiF_4 , легированный Eu^{3+} , и 4f-4f переходы происходят в обоих элементах пары ионов. После первоначального возбуждения Gd^{3+} до состояния ${}^6\text{G}$, происходит кроссрелаксация, обозначенная пунктирными стрелками (1) на рисунке 35, ион Gd^{3+} переходит безызлучательно в состояние ${}^6\text{P}$, а одновременно ион Eu^{3+} переходит из термически заселенного состояния ${}^7\text{F}_1$ в состояние ${}^5\text{D}_0$. Возбужденный ион Eu^{3+} ответственен за первый видимый фотон. Резонансная миграция энергии по ионам Gd^{3+} находящимся в ${}^6\text{P}$ состоянии до тех пор, пока возбужденный ион не окажется вблизи другого иона Eu^{3+} , которому он и передает свою энергию. Происходящее отображает кривая стрелка (2). Второй возбужденный ион Eu^{3+} дает второй видимый фотон, происходит дробление исходного кванта на два. Внутренняя квантовая эффективность очень высокая. Практически люминофор не очень хорош, поскольку поглощение первичного ВУФ фотона ионом Gd^{3+} очень слабое из-за того, что в нем участвуют переходы, запрещенные по четности и по спину. Поэтому требуется присутствие сенсibilизатора. Испытания дробления

квантов было выполнено сравнением отношения интенсивностей излучения Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_1$, при возбуждении 202 нм состояния квантового дробления ${}^6\text{G}$ с таковым при возбуждении 273 нм состояния ${}^6\text{I}$. Как показано на рис. 36, было определено, что отношение при возбуждении 202 нм почти вдвое больше полученного при возбуждении 273 нм; точная оценка дает внутренний квантовый выход 190%. Однако, из-за слабого поглощения Gd^{3+} , действительный измеренный квантовый выход составил только 32% по отношению к входящим фотонам [171].



Расстояние между ионами (Å)

Рис. 34. Расчетная скорость передачи энергии диполь-дипольного перехода в зависимости от расстояния между ионами. Силы осциллятора принимаются равными 10^{-1} (для разрешенных по четности f-d переходов) и 10^{-6} (для запрещенных f-f переходов). Приведены случаи для f-d переходов на обоих ионах (точечная кривая), f-d переходов на одном ионе и f-f переходах на другом (пунктирная), и f-f переходов на обоих ионах (сплошная).

В рамках приведены интегралы спектрального перекрытия (в см^{-1}).

Тот факт, что квантовый выход относительно нечувствителен к концентрации Eu^{3+} , предполагает, что для высокого квантового выхода существенна быстрая миграция энергии между ионами Gd^{3+} [170]. Скорость процессов передачи энергии сильно зависит от расстояния между диполями и от обменного взаимодействия, тем самым ионы Gd^{3+} и Eu^{3+} должны быть близкими. Миграция энергии обеспечивает то, что возбуждение Gd^{3+} остается вблизи иона Eu^{3+} в течение его времени жизни, когда оно перемещается по решетке.

Механизм CRET в паре Gd-Eu выяснить не удастся, но очень вероятно, что преобладает обменное взаимодействие, так как Gd^{3+} в основе

стехиометрический; в результате каждый ион Eu^{3+} является ближайшим соседом Gd^{3+} , с которым может происходить CRET. Быстрая резонансная миграция энергии между ионами Gd^{3+} обеспечивает такое положение, что возбуждение всегда находится в месте, соседствующем с ионом Eu^{3+} . Исследование пары Gd-Nd , обсуждаемое ниже относится к сенсбилизации Gd^{3+} , в этой системе также обменный механизм CRET преобладает. Вероятно, то же справедливо для пары Gd-Eu .

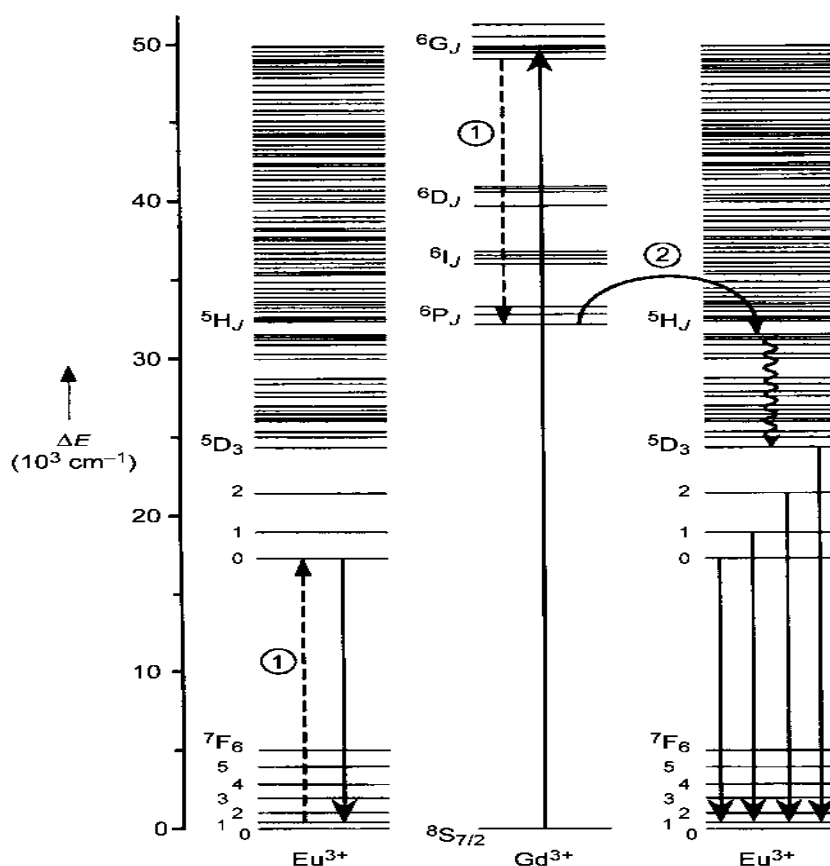


Рис. 35. Диаграмма энергетических уровней Eu^{3+} и Gd^{3+} , иллюстрирующая как процесс кроссрелаксации приводит к дроблению кванта. Пунктирные стрелки 1 описывают резонансный процесс CRET, первый ион Eu^{3+} переходит в состояние $^5\text{D}_0$, с которого излучается первый фотон. Кривая стрелка 2 описывает последовательную передачу энергии от Gd^{3+} ко второму иону Eu^{3+} , при этом возникает второй фотон [170].

Сегодня дробление квантов в паре $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ продемонстрировано в большом числе фторидов. Список основ и достигнутый квантовый выход включает: $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (180%) [170], $\text{BaF}_2:1\% \text{Gd}, 1\% \text{Eu}$ (194%) [172], $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (160%) [173], KGd_2F_7 и $\text{KGd}_3\text{F}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ (165%) [174], $\text{RbGd}_3\text{F}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ (150%) [175], $\text{KGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (175%) [176], и $\text{CsGd}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{3+}$ (150%) [177]. Высокая эффективность $\text{BaF}_2:1\% \text{Gd}, 1\% \text{Eu}$ является неожиданной, но хорошо известно, что в BaF_2

ионы Ln^{3+} образуют кластеры, которые обеспечивают необходимую похожесть Gd^{3+} и Eu^{3+} .

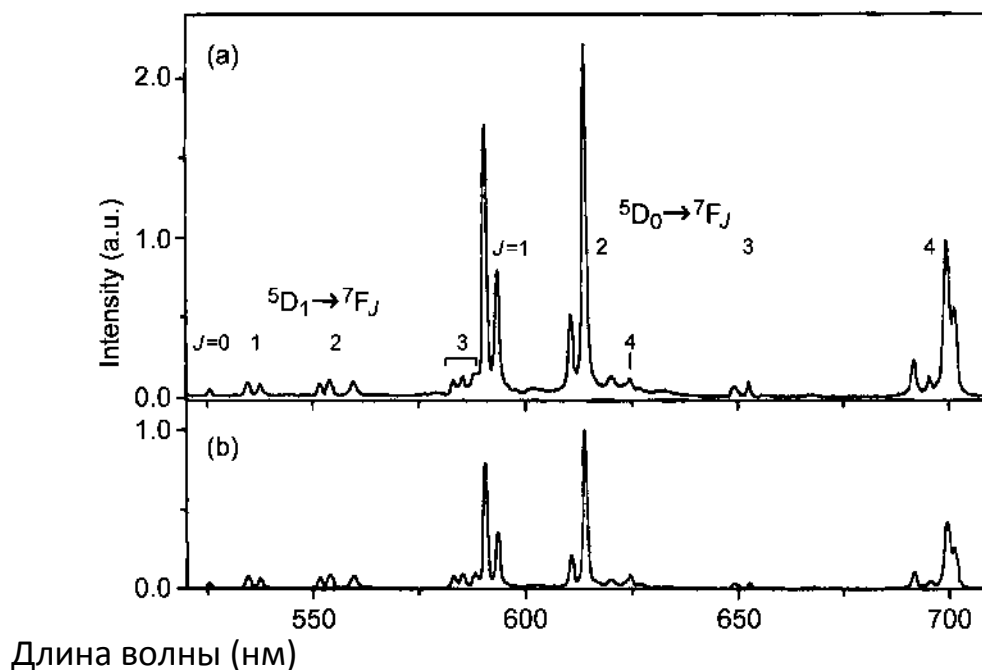


Рис. 36. Спектр излучения $\text{LiGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ 0,5% при возбуждении (a) ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J \text{Gd}^{3+}$ (202 нм) и (b) ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J \text{Gd}^{3+}$ (273 нм), оба при 300 К. Спектры нормированы к интенсивности излучения ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ [170].

2.2.5. Сенсibilизация Gd^{3+}

Как уже было отмечено, для успешного применения пары Gd-Eu необходим сенсibilизатор. Требования к хорошему сенсibilизатору таковы:

- эффективное поглощение фотонов ВУФ разряда в благородных газах;
- передача его энергии 6G состоянию Gd^{3+} , которая возможна при хорошем спектральном перекрытии излучения сенсibilизатора и поглощения активатора;
- отсутствие тушения видимого излучения активатора.

Имеется несколько возможных путей, по которым Gd^{3+} может сенсibilизировать: (1) сенсibilизация f-d переходов в других лантанидах, (2) сенсibilизация с участием разрешенных s-p переходов тяжелых ns^2

ионов, (3) сенсбилизация с участием переходов между валентной зоной и зоной проводимости.

Сенсбилизация Gd^{3+} $4f \rightarrow 5d$ переходов в редкоземельных ионах.

Разрешенные f-d переходы многих редкоземельных ионов происходят в области ВУФ [183]. Tm^{3+} и Nd^{3+} сенсбилизуются Gd^{3+} в $GdLiF_4$, но каждый из них имеет альтернативный путь передачи энергии кроссрелаксацией, более эффективный, чем CRET в паре Gd-Eu. В результате после CRET, ионы Tm^{3+} и Nd^{3+} покидают низколежащие возбужденные состояния, излучая первый фотон в области ИК. Это препятствует цели получения видимого кванта при дроблении исходного фотона. Для Tm^{3+} , преобладающий путь CRET включает безызлучательные переходы ${}^6G \rightarrow {}^6I$ в Gd^{3+} и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_4$ в Tm^{3+} [163]. Возможное объяснение, доминирование пары Gd-Tm над парой Gd-Eu, при условии, что диполь-дипольное взаимодействие преобладает над обменом, самые большие электрические дипольные редуцированные матричные элементы относятся к переходам $Gd^{3+} {}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ в $GdLiF_4$ [163]. Согласно уравнению 3, скорость CRET пропорциональна силе осциллятора для перехода в Gd^{3+} ($f_{Gd} \alpha(U^{(6)})^2$), который на два порядка по величине больше перехода ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6I_J Gd^{3+}$ относительно перехода ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$. Требуемый для CRET резонанс в Tm^{3+} имеет место для перехода ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6I_J Gd^{3+}$, тогда как для Eu^{3+} энергия резонансна переходу ${}^6G_{7/2} \rightarrow P_J$. Пара Gd-Nd изучена очень подробно, особенно в том, что касается динамики [169]. Это подтверждает, что CRET процесс ответствен за дробление квантов. Для пары Gd-Tm в CRET доминируют переходы ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ в ионе Gd^{3+} . Диаграмма энергетических уровней показана на Рис. 9. Видна важность уровней $4f^3$ и $4f^7 Nd^{3+}$ и Gd^{3+} .

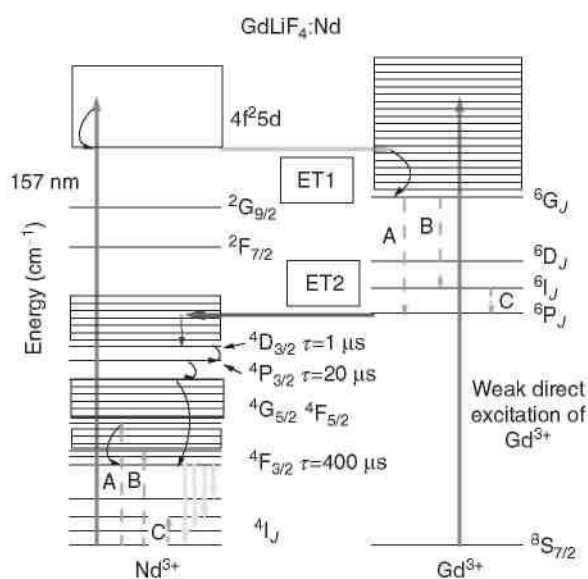


Рис. 37. Диаграммы уровней энергии Nd^{3+} и Gd^{3+} в $\text{GdLiF}_4:\text{Nd}$. Отмечены совпадающие уровни энергии. Пустой прямоугольник представляет $4f^25d$ полосу Nd^{3+} . Заштрихованный прямоугольник представляет область энергий с высокой плотностью уровней $4f^n$. ET1 и ET2 показывают резонансные процессы передачи энергии. А, В, и С обозначают три процесса кросс-релаксационной передачи энергии. Указаны некоторые из собственных времен жизни [179].

Прямоугольные области с горизонтальной штриховкой показывают состояния с высокой плотностью двух $4f^n$ конфигурация, для которых быстрая многофонная релаксация заселяет самые низкие метастабильные уровни. Не заштрихованный прямоугольник представляет полосу $4f^25d$ иона Nd^{3+} . Полоса $4f^65d\text{Gd}^{3+}$ показана не в масштабе по энергии, который здесь не важен. Длинная вертикальная стрелка представляет ВУФ возбуждение Nd^{3+} на полосу $4f^25d$. Быстрая передача энергии на соседнее резонансное $4f^7$ состояние Gd^{3+} , обозначенное ET1, происходит после быстрой безызлучательной релаксации, и заселяет ${}^6\text{G}_j$ состояния Gd^{3+} . Хотя CRET с состоянием ${}^6\text{G}_{7/2}\text{Gd}^{3+}$ может происходить по двум путям, обозначенным пунктирными стрелками А и В, путь В доминирует. Этот путь включает переход ${}^6\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ на Gd^{3+} , связанный с переходами ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2}$, или ${}^4\text{F}_{7/2}$ на Nd^{3+} . Сравнение диаграмм энергетических уровней Gd^{3+} и Nd^{3+} показывает, что переход В по-видимому хорошо резонансен. Большие редуцированные матричные элементы для переходов ${}^6\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ помогают объяснить доминирование этого CRET пути в паре $\text{Gd}-\text{Tm}$, если доминирует диполь-дипольное взаимодействие. Далее ${}^6\text{I}_j$ релаксирует до ${}^6\text{P}_j$ с помощью второго CRET процесса, показанного пунктирными стрелками, обозначенными С на рис. 37, и происходит возбуждение на ${}^4\text{I}_{13/2}$ состояние Nd^{3+} . Существование этих процессов передачи энергии подтверждает динамическое исследование, обсуждаемое ниже. ${}^6\text{P}_j$ состояния Gd^{3+} передают свою энергию почти резонансному состоянию $4f^3\text{Nd}^{3+}$, это показано сплошной стрелкой, обозначенной ET2. Выше ${}^4\text{D}_{3/2}$ состояния Nd^{3+} имеется очень плотная, почти непрерывная группа уровней $4f^3$ конфигурации, среди которых ${}^2\text{L}_{17/2}$ при $\sim 32\ 000\ \text{см}^{-1}$ состоит в тесном резонансе с состояниями ${}^6\text{P}_{7/2}\text{Gd}^{3+}$. После возбуждения оно релаксирует почти сразу на уровень ${}^4\text{D}_{3/2}$, время жизни которого достаточно велико, чтобы получить наблюдаемое излучение. Распад этого состояния имеет время жизни около 1 мкс, оно преимущественно безызлучательно релаксирует до уровня ${}^2\text{P}_{3/2}$, который живет много больше, время жизни ~ 20 мкс. Эта последовательная многофонная релаксация подпитывает уровень ${}^4\text{F}_{3/2}$, и приводит к излучению второго ИК фотона. Экспериментально определенный абсолютный квантовый выход, при доминировании ИК излучения, оценивается $1,05 \pm 0,3$ [179].

Если образец GdLiF_4 , содержащий 2% Nd^{3+} возбуждается 157 нм лазером на молекулярном F_2 , наблюдается увеличение перехода ${}^6\text{P}_{7/2}\text{Gd}^{3+}$ при 313 нм, как это показано на рис. 38 сплошной жирной кривой. Это увеличение имеет две составляющие. Одна очень быстрая, со скоростью превышающей возможности временного разрешения данных экспериментов (<50 нс, ограничено фоновым рассеянным излучением лазерного разряда и люминесценцией на дефектах), она представляет около 20% заселения. Вторая, медленное увеличение в течение нескольких микросекунд, составляет около 80% подпитки. Причины наличия двух составляющих становятся понятными из динамики ${}^6\text{I}$ излучения Gd^{3+} при 281 нм, показанной точечной кривой на рис. 38. Скорость его спада согласуется со скоростью роста заселения ${}^6\text{P}_{7/2}$. Точечно-пунктирной кривой показано излучение при 866 нм с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}\text{Nd}^{3+}$, которое также нарастает с временным разрешением эксперимента. Как предполагалось ранее при обсуждении редуцированных матричных элементов, процесс кроссрелаксации В на рисунке 30 доминирует при дроблении квантов. Однако, тот факт, что заселение уровня ${}^6\text{P}_{7/2}$ очень быстрое, указывает, что может давать вклад и процесс CRET, обозначенный А на рис. 37. Релаксация Gd^{3+} с ${}^6\text{I}$ на ${}^6\text{P}$ происходит за несколько микросекунд через CRET процесс, обозначенный С на рис. 37. В этом процессе ион Nd^{3+} возбуждается из основного мультиплета ${}^4\text{I}_{9/2}$ на ${}^4\text{I}_{13/2}$, для которого имеется хорошее резонансное соответствие с переходом ${}^6\text{I} \rightarrow {}^6\text{P}$ иона Gd^{3+} .

Динамика процесса С и ее концентрационная зависимость дают важную информацию о роли передачи энергии донор-донор между ионами Gd^{3+} . Как и ожидалось для CRET в паре Gd-Nd зависимость скорости релаксации от концентрации близка к линейной. Экспоненциальность процессов релаксации при всех концентрациях предполагает, что миграция энергии между ионами Gd^{3+} почти сравнима со скоростью CRET релаксации. В таком случае возбуждение Gd^{3+} в любом месте образца, часть времени проводит вблизи иона Nd^{3+} , с которым и происходит CRET. Если после передачи энергии с $4f^25d$ состояния Nd^{3+} на Gd^{3+} энергия остается локализованной на ионе Gd^{3+} , скорость CRET будет сильно не экспоненциальной.

Возбужденные на уровень ${}^6\text{P}_{7/2}$ ионы Gd^{3+} передают свою энергию ближайшим резонансным $4f^3$ состояниям Nd^{3+} со скоростью, описанной при излучательном распаде ${}^6\text{P}_{7/2}\text{Gd}^{3+}$. Исследование этой второй ступени были выполнены мониторингом излучения ${}^4\text{D}_{3/2}$ при возбуждении 157 нм. Оказалось, что излучение почти точно следует заселению $\text{Gd}^{3+} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ с небольшой задержкой и непосредственно после лазерного возбуждения заселение равно нулю (см. рис. 38). То, что заселение ${}^4\text{D}_{3/2}$ точно следует заселению возбужденного Gd^{3+} , показывает, что имеет место передача

энергии от Gd^{3+} к Nd^{3+} , что необходимо для второй ступени процесса дробления квантов.

Оценки максимальной скорости CRET для процесса В, основанные на уравнении 4, предполагающем диполь-дипольное взаимодействие, указывают на то, что почти при любых благоприятных условиях максимальная скорость составляет $\sim 5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$, если переход между ионами резонансен. Даже при таких крайних предположениях для объяснения наблюдаемой скорости $> 2 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ требуется отсутствие быстрой передачи донор-донор, которое по-видимому невероятно.

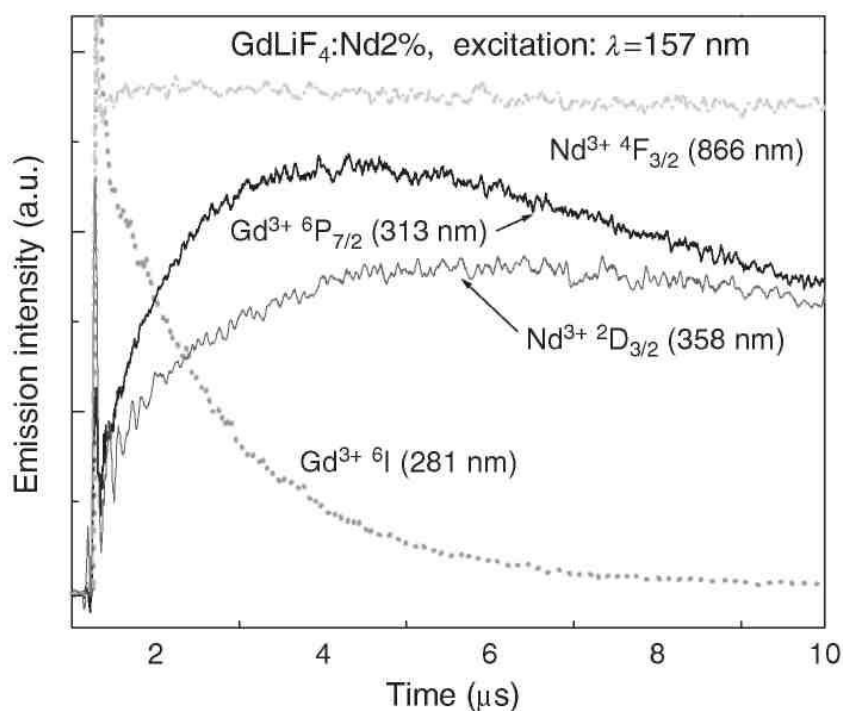


Рис. 38. Изменение во времени интенсивности излучения 6I_1 (281 нм) и ${}^6P_{7/2}$ (313 нм) Gd^{3+} и ${}^4D_{3/2}$ и интенсивности излучения ${}^4F_{3/2}Nd^{3+}$ в образце $GdLiF_4:Nd2\%$ при возбуждении импульсным лазером 157 нм [179]. Таким образом, проведенный выше анализ экспериментальных данных указывает на доминирующую роль обменного взаимодействия, помогающего процессу CRET, ответственному за дробление квантов в $GdLiF_4:Nd$. Такой вывод вероятно справедлив также для пары $Gd-Eu$, поскольку CRET ступень очень быстрая, несмотря на то, что силы осциллятора для Eu^{3+} даже меньше, чем для Nd^{3+} . Таким образом, дробление квантов требует по-видимому взаимодействия ближайших соседей способствующее быстрой миграции энергии в системе доноров и, следовательно, требуются стехиометрические или высоко концентрированные по Gd системы. Изучение дробления квантов в зависимости от концентрации Gd^{3+} подтверждает этот вывод [180].

Er^{3+} способен сенсibilизировать Gd^{3+} в $GdLiF_4:Er^{3+}, Tb^{3+}$ [179]. В этой системе Er^{3+} играет двойную роль и как сенсibilизатор и как заместитель

Eu^{3+} в канале CRET. У Ln^{3+} с более чем наполовину заполненной 4f оболочкой в конфигурации $4f^{10}5d$ имеются состояния с высоким спином (HS, секстет Er^{3+}) и низким спином (LS, квартет), как это показано в правой части рис. 39. ВУФ фотон возбуждает Er^{3+} до $4f^{10}5d$ состояния с низким спином. Затем следует процесс CRET включающий разрешенные переходы $5d-4f$ в ионе Er^{3+} и $4f-4f$ переходы в ионе Gd^{3+} . Спектральное перекрытие между $5d \rightarrow 4f$ переходами Er^{3+} , показано зачерненными прямоугольниками в левой части рис. 11, а переход при поглощении из основного состояния Gd^{3+} показан вертикальной стрелкой ниже переходов Er^{3+} , имеется несколько возможных путей, обозначенных пунктирными линиями 1 и 2. По этим путям Er^{3+} переходит или на 4G_J или на 4F_J уровни, которые быстро релаксируют до ${}^4S_{3/2}$ с излучением первого фотона. Существует также путь перехода Er^{3+} на уровни 4I_J и это ограничивает квантовый выход видимого излучения. После CRET возбужденный ион Gd^{3+} передает энергию на Tb^{3+} , который излучает второй видимый фотон из состояний 5D_3 или 5D_4 . Сравнение времен жизни высоко и низко спиновых состояний $4f^{10}5d$ иона Er^{3+} в LiYF_4 и LiGdF_4 , которые оба очень быстро (наносекунды), дают сильное доказательство того, что даже если один переход в CRET разрешен по четности, обменное взаимодействие будет доминировать над диполь-дипольной передачей энергии. Оценка эффективности процесса передачи энергии показывает, что около 30% возбужденных ионов Er^{3+} кроссрелаксируют с ионами Gd^{3+} так, что Er^{3+} покидает возбужденное состояние выше ${}^4S_{3/2}$, что может привести к видимому излучению. Это выражается в максимальном квантовом выходе видимого излучения 130%. Поскольку часть излучения приходится на УФ область, расчетный максимальный квантовый выход этой системы составляет 110%, однако безызлучательные процессы еще более снижают эту величину, по-видимому, делая применение подобных люминофоров бесперспективным.

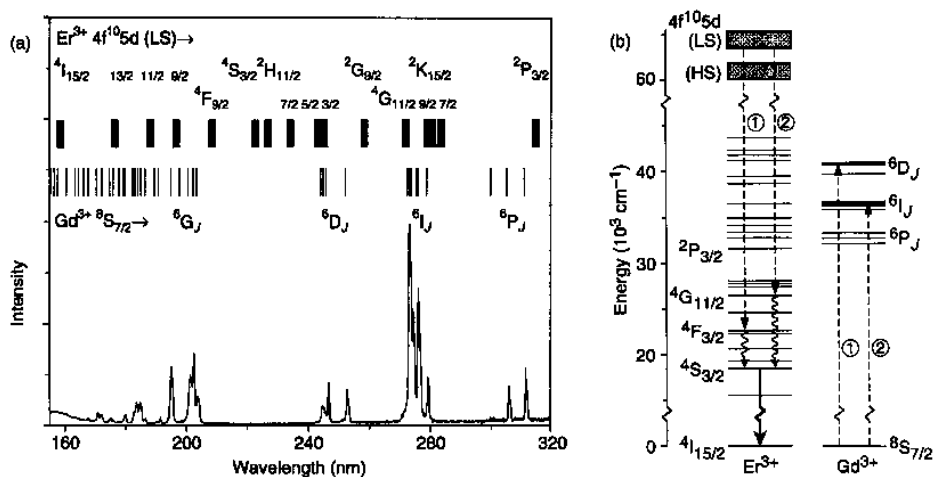


Рис. 39. Спектр возбуждения $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1% $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ излучения Eu^{3+} (614 нм) при 300 К. Вертикальные линии над спектром обозначают спектральные положения всех возбуждений Gd^{3+} в этой области. Широкая вертикальная полоса обозначает спектральные положения всех излучений Er^{3+} с нижнего состояния $4f^{10}5d$ в этой области. (b) Диаграмма уровней энергии $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}$, показывающая возможность кросс-релаксации между Er^{3+} и Gd^{3+} требуемой для дробления УФ кванта на два видимых [158].

Сенсибилизация $\text{Gd}^{3+} ns^2$ - ионами.

Недавно была изучена сенсибилизация Gd^{3+} ионами Pb^{2+} .⁵⁶ Pb^{2+} попадает в класс ионов, у которых основное состояние находится в конфигурации ns^2 и первое возбужденное состояние находится в конфигурации ns^1np^1 , содержащей уровни ^3P и ^1P . Эти состояния лежат в области глубокого УФ или ВУФ. Ионами ns^2 являются Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , и Bi^{3+} . Самое низкое возбужденное состояние их уровень $^3\text{P}_0$, переходы в котором из основного состояния строго запрещены. Следующие уровни $^3\text{P}_1$ и $^3\text{P}_2$, переходы на которые из основного состояния запрещены по спину, однако запрет не очень строгий вследствие спин-орбитального взаимодействия. Они могут быть использованы для поглощения ВУФ фотонов. Выше них лежит уровень $^1\text{P}_1$, переход на который из основного состояния разрешен по спину. Действительное расположение уровней возбужденных состояний ns^1np^1 строго зависит от кристаллической решетки основы. Поскольку ns и np электроны не экранированы оболочкой внешних электронов. После возбуждения до состояний $^1\text{P}_0$ и $^3\text{P}_{1,2}$, резонансная передача энергии уровню ^6G иона Gd^{3+} может быть использована для сенсибилизации CRET пары $\text{Gd}-\text{Eu}$.

Недавнее исследование Pb^{2+} в $\text{BaF}_2/\text{GdF}_3$, в котором Pb^{2+} располагается в местах Ba , а Eu^{3+} в местах Gd показало, что Pb^{2+} можно использовать в этих смешанных кристаллах для сенсибилизации в паре $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$.⁵⁶ В этой системе, самое высокое по энергии состояние $^3\text{P}_2$ излучение которого сенсибилизирует уровень ^6G . К сожалению, эффективность квантового дробления составляет только 20% и ограничена обратной передачей от уровня ^6G иона Gd^{3+} на ниже лежащие уровни ($^3\text{P}_0$ и $^3\text{P}_1$) иона Pb^{2+} . Спектроскопическое изучение Pb^{2+} в некоторых других фторидах показало, что в KMgF_3 излучение $^3\text{P}_1$ лежит достаточно высоко, так что возможна прямая сенсибилизация уровня $^6\text{G}\text{Gd}^{3+}$ [180].

Тогда как оптические свойства многих ns^2 ионов охарактеризованы в щелочногалогенидных соединениях [182] и некоторых оксидах [183], спектроскопических исследований ns^2 ионов в других основах недостаточно. Однако, для Bi^{3+} известно, что излучение $^3\text{P}_1$ имеет при комнатной температуре максимум при 280 нм в метафосфатах (LnP_3O_9) [184] и 250 нм в

YPO_4 и тушится незначительно вплоть до 330°C [185]. Ионы Sb^{3+} известны как эффективный сенсibilизатор люминофоров, возбуждаемых ртутным разрядом. Уровни $6s6p$ иона Tl^+ в щелочногалогидных кристаллах могут быть даже выше подобных уровней у Pb^{2+} [186]. 3P_1 излучение Tl^+ в KMgF_3 имеет максимум при 210 нм [187] и может обеспечить эффективную сенсibilизацию 6G состояний Gd^{3+} . Для применения ns^2 ионов желательнее, чтобы основа имела большое число мест с высокой координацией, что позволит иметь возбужденные ns^1np^1 состояния с наибольшей энергией.

Сенсibilизация Gd^{3+} с участием поглощения кристаллической решетки основы.

Сенсibilизация Gd^{3+} с использованием собственных возбужденных состояний основы наиболее желательна, потому что не требует дополнительного легирования и основа обеспечивает сильное поглощение ВУФ возбуждения. Требуется, чтобы возбужденные состояния основы эффективно передавали энергию состоянию 6G иона Gd^{3+} . Этого не может быть, если поглощение основы перекрывается с поглощением Gd^{3+} на уровень 6G при 204 нм (или более высоко лежащие состояния Gd^{3+} , которые релаксируют преимущественно на 6G) или если у некоторых эффективных подсистемах пересекаются потенциальные поверхности автолокализованного экситона и 6G состояния Gd^{3+} .

Собственное излучение твердых тел при или ниже 200 нм встречается редко. Обычно после поглощения в основе происходит излучение автолокализованного экситона, имеющее большой Стоксовский сдвиг. Такое излучение было изучено в щелочно-земельных фторидах [188] и оксидах [189]. О более коротковолновом излучении сообщалось для ScPO_4 , пик излучения которого лежит при 211 нм, но оно тянется дальше за самое низкое состояние 6G , находящееся при 204 нм, что делает возможной сенсibilизацию дробления кванта.

2.2.6. Кроссрелаксационная передача энергии с участием разрешенных по четности f-d переходов.

На основании проведенного обсуждения процесса CRET на 4f-4f переходах на обоих ионах пары проведем анализ случая 4f-5d переходов на одном (1) или на обоих (2) ионах пары. Ранее мы рассмотрели несколько примеров сенсibilизации Gd^{3+} , теперь рассмотрим ситуацию в более общем виде. Происходящие процессы можно понять, вернувшись к рассмотрению рис. 5. Для случая (1), после возбуждения состояния сенсibilизатора $4f^{n-1}5d$ (состояние A3) происходит передача энергии, при

которой первый ион переходит по разрешенному по четности пути в более низко лежащее возбужденное состояние $4f^n$ конфигурации (состояние A2), в то время как второй ион возбуждается из своего основного состояния (B1) на возбужденное состояние в пределах электронной конфигурации $4f^{n'}$ (B2). Оба иона, таким образом, остаются в возбужденных состояниях, из которых они могут излучить видимый фотон, происходит дробление кванта. Скорость CRET с участием разрешенных по четности f–d переходов на одном или на обоих ионах пары очень высока, даже в разбавленных системах. Данная схема требует, чтобы скорость распада $4f^{n-1}5d$ состояний сенсibilизатора в однократно легированном материале была меньше, чем скорость процесса CRET со вторым ионом пары (активатором). Когда 4f–5d переходы являются разрешенным электрическим дипольным процессом, они обеспечивают сильное поглощение возбуждающих ВУФ фотонов.

В нескольких основах была проверена пара Pr–Tm, где оба иона служили легирующей примесью, а самое низкое $4f5d$ состояние Pr^{3+} лежало ниже 1S_0 , что является обычным для оксидов [194]. Ион Pr^{3+} служил сенсibilизатором, передавая часть своей энергии иону Tm^{3+} , который участвовал в роли активатора. Ситуацию иллюстрирует рис. 86. В этой паре Pr^{3+} совершает переход из $4f5d$ состояния на ниже лежащий уровень $4f^2$ конфигурации, а на соседнем ионе Tm^{3+} происходит резонансный переход из основного состояния 3H_6 на возбужденные состояния 3P_J . Два пути CRET, происходящие с сохранением энергии, отмечены как A и B на рис. 12 (вставка). Однако, на рис. 40 можно видеть, что дважды легированные образцы с содержанием 1% Pr^{3+} и 5% Tm^{3+} никакого наличия возбуждения Pr^{3+} не обнаруживают, если детектируется только излучение Tm^{3+} , (для сравнения рассмотрим приведенные на рис. 40 спектры возбуждения однократно легированных Pr^{3+} образцов). Это указывает на то, что никакой значительной передачи энергии по механизму CRET нет ни в YBO_3 ни в YPO_4 , и это несмотря на то, что требуемый резонанс имеет место. Результат неутешителен, и говорит о том, что не так легко использовать схему с участием $5d \rightarrow 4f$ переходов на первом ионе и $4f \rightarrow 4f$ переходы на втором ионе, пока один из ионов не будет либо стехиометрическим, как часть основной решетки, либо иметь очень высокую концентрацию. Однако, имеется ещё много других возможных пар ионов и основ, которые следует изучить. Некоторые общие соображения по поиску таких материалов будут рассмотрены ниже.

Во многих фторидах и некоторых оксидах было обнаружено, что некоторые лантаниды имеют сильную люминесценцию в области ВУФ. Из этого следует, что соответствующие уровни метастабильны. Скорость излучательного распада уровней $4f^{n-1}5d$ редкоземельных ионов обычно составляют 10^7 – 10^8 s^{-1} для легких РЗЭ и около 10^6 s^{-1} для тяжелых РЗЭ, у которых состояния с высоким спином лежат ниже [191]. Поскольку спин

самого низкого уровня превышает спин любого из состояний $4f^n$ конфигурации, все переходы запрещены по спину и поэтому слабые. В некоторых фторидах, содержащих тяжелые лантаниды, наблюдается излучение из состояний, как с высоким, так и с низким спином, если их расщепление достаточно велико относительно максимальной энергии фононов в материале. Таким же образом можно рассмотреть схему, в которой используется одно или оба этих состояния. Скорости кроссрелаксации будут конкурировать со скоростями излучения. Метастабильность делает их привлекательными кандидатами на многофотонное излучение по механизму CRET.

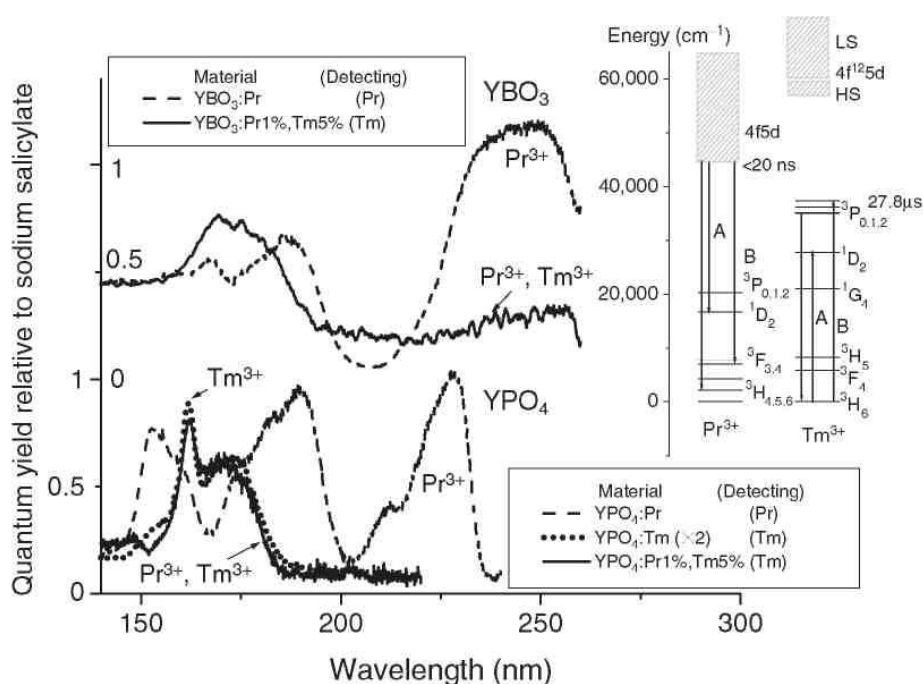


Рис. 40. Спектры возбуждения при комнатной температуре, показывающие отсутствие CRET передачи энергии от Pr^{3+} к Tm^{3+} в YPO_4 и YBO_3 . Ни один из спектров возбуждения Pr^{3+} не проявляется в дважды легированных образцах, когда обнаруживается только излучение Tm^{3+} . Спектры возбуждения дважды легированных образцов приведены не в масштабе.

На вставке приведены уровни энергии Pr^{3+} и Tm^{3+} с двумя возможными путями резонансной CRET передачи энергии, обозначенными А и В.

О разработке таких люминофоров можно высказать несколько соображений. Между самым нижним из $4f^{n-1}5d$ уровней и нижележащим состоянием $4f^n$ конфигурации должен быть достаточно большой зазор: около

5000 см^{-1} для оксидов с максимальной энергией фононов около 1000 см^{-1} и около 3000 см^{-1} для фторидов, имеющих более низкие энергии фононов. Поэтому основы, имеющие более низкую энергию фононов предпочтительнее основ с более высокими энергиями фононов. Для кроссрелаксации необходимо также, чтобы выполнялось условие резонанса, большая ширина полос 4f–5d переходов приводит к тому, что допустимо расхождение от резонанса в 1000 см^{-1} или более. Необходимо также, чтобы все переходы в расщеплении кристаллическим полем между одним из уровней $^2S+^1L_J$ и уровнями конфигурации f^n удовлетворяли условиям резонанса, так как расщепление в кристаллическом поле меньше, чем ширина f–d переходов. Поскольку не удастся избежать или минимизировать поглощение активатором возбуждающего излучения, необходимо использовать как можно более низкую концентрацию активатора.

В качестве излучателей с $4f^{n-1}5d$ конфигурации во фторидных основах были испытаны другие ионы, а именно, Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , и Tm^{3+} [191,192]. Nd^{3+} мало привлекателен из-за слабого излучения в видимой области, Излучение в ВУФ наблюдалось у Nd^{3+} и Er^{3+} в YPO_4 [193], исследования этого излучения в оксидах для других ионов очень ограничены.

Положение энергии самого низкого из уровней $4f^{n-1}5d$ конфигурации редкоземельных ионов по отношению к основному состоянию их конфигурации $4f^n$ можно хорошо оценить по работе Доренбоса [178]. Энергия самого нижнего из состояний $4f^{n-1}5d$ может быть выражена в терминах энергии кристаллического сжатия, зависящей от материала основы, отнесенная к $D(A)$, где (A) определяет основу. А энергия, ΔE_{L_n} , зависит от конкретного иона. Излучение сенсibilизатора включает разность энергий между уровнями $4f^{n-1}5d$ состояния и энергией конечных состояний в конфигурации $4f^n$, участвующих в CRET, меньшую Стоксовского сдвига излучения, который также зависит только от основы и обычно лежит в пределах 1500 и 4000 см^{-1} . Как отмечалось ранее, для тяжелых РЗЭ состояния с высоким спином лежат на 2500–3000 см^{-1} ниже низкоспиновых состояний ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , и Tm^{3+} [191].

Далее нужно выбрать для пары активатор – сенсibilизатор. Условие резонанса энергий требует, чтобы энергия излучения самого нижнего из состояний $4f^{n-1}5d$ была равна соответствующей энергии перехода в $4f^n$ конфигурации активатора. Так как энергетические уровни $4f^n$ состояний хорошо известны и почти не зависят от основы, можно выбрать подходящие пары ионов и основу, которые удовлетворяли бы условиям резонанса для CRET. Так как скорость кроссрелаксации зависит от индивидуальных сил осцилляторов участвующих ионов, она изменяется при переходе от одной основы к другой. В то же время невозможно предсказать, какой из переходов будет иметь наибольшую силу осциллятора, хотя из общих

соображений самыми сильными должны быть разрешенные по спину переходы.

Условия использования для случая (2) разрешенных по четности переходов $f-d$ на обоих ионах пары является ограничением для трехвалентных РЗ ионов. Только Ce^{3+} в качестве активатора имеет достаточно низкие энергии $4f^{n-1}5d$ уровней, чтобы излучение попадало в видимую область, обеспечивая излучение первого фотона в дроблении квантов. Оценку, будут ли достаточны условия резонанса для CRET, можно установить по разности энергий между $4f^{n-1}5d$ состояниями Ce^{3+} и аналогичными состояниями иона сенсibilизатора Ln^{3+} , даваемыми величиной ΔE_{Ln} , и на основании $D(A)$ выбрать основу. Кроме того сенсibilизатор следует выбирать так, чтобы переход был резонансен с поглощением Ce^{3+} , и конечные состояния сенсibilизатора $4f^n$ сенсibilизатора, которые обеспечивали бы видимое излучение для второго фотона. Необходимость удовлетворения всем этим условиям создает некоторые ограничения при выборе ионов и основ.

2.2.7. Дробление квантов с участием состояний кристаллической решетки основы. Эффект Оже и другие процессы

Было показано, что квантовый выход больше 1 имеет место в нескольких материалах, при возбуждении зонных состояний в решетке основы [198,199]. К этим материалам относятся хорошо известные люминофоры $Zn_2SiO_4:Mn$ и $Y_2O_3:Eu$. Такое может происходить, когда энергия фотона вдвое превышает ширину запрещенной зоны, но практически квантовый выход не превышает единицы до тех пор, пока энергия фотона не превысит ширину запрещенной зоны значительно больше чем вдвое. Среди них процесс Оже, схематически показанный на Рис. 41, Первоначально возбужденный электрон передает часть своей энергии другому электрону, стимулируя его переход в зону проводимости, и оставляя первый электрон также в зоне проводимости. Рекомбинация этой электронно-дырочной пары в узле активатора приводит к излучению двух фотонов. В нескольких обзорах Ронда [200, 201] показано, что минимальный квантовый выход обычно имеет место при 2,5 размера ширины запрещенной зоны, что часто близко к пику разряда в Хе, на котором сфокусированы попытки возбуждения люминофоров с дроблением квантов для ламп. В то время как другие благородные газы могут давать фотоны большей энергии, когда энергия фотона увеличивается, энергетическая эффективность падает, крайне сомнительно, что может быть достигнут квантовый выход больше 2. Таким образом, обнаружение материала со значительно лучшими свойствами, чтобы получить практически полезные люминофоры с дроблением кванта на

основе возбуждения кристаллической решетки основы или процессов Оже, маловероятно.

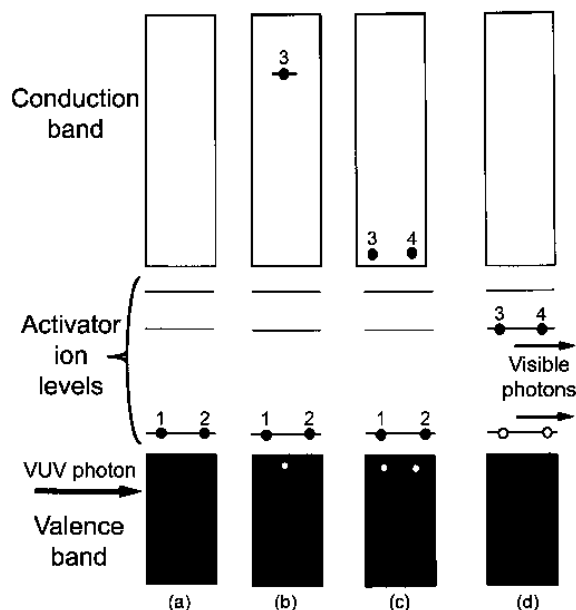


Рис. 41. Межзонные процессы Оже.

(а) Начальная конфигурация до поглощения ВУФ фотона. Электроны 1 и 2 валентные электроны иона активатора.

(b) Конфигурация после поглощения ВУФ фотона и образования первой электронно-дырочной пары.

(c) Конфигурация после релаксации первого электрона на дно зоны проводимости и образования второй электронно-дырочной пары.

(d) Миграция электронно-дырочных пар к иону активатора, приводящая к рекомбинации и излучению фотона [196].

2.2.8. Заключение

Задача разработки промышленно перспективных люминофоров с размножением квантов очень трудна. Необходимые исходные материалы должны удовлетворять одновременно нескольким требованиям, включая хорошее поглощение ВУФ фотонов, излучение обоих фотонов в видимой области, квантовый выход должен превышать 150%, должны быть устойчивы по отношению к ВУФ фотонам и т.д. Наиболее перспективными являются 2 механизма; каскадное излучение и передача энергии путем кроссрелаксации (CRET). В обоих случаях, имеющиеся материалы не полностью удовлетворяют одному или более из необходимых условий. Тогда как от ионов Pr^{3+} было продемонстрировано чистое каскадное излучение, оно не происходило в

желаемой области спектра. Таким образом, либо должны быть установлены другие ионы, которые дают каскад фотонов излучения, либо должна быть предложена схема передачи энергии, для преобразования полосы излучения 406 нм на первой ступени в более длинноволновое излучение. Схемы, основанные на механизме CRET, на основе матриц с Gd^{3+} демонстрируют прекрасный внутренний квантовый выход и объясняют видимое излучение, но эффективная сенсбилизация Gd^{3+} остается непонятой. Несмотря на эти трудности и отсутствие в настоящее время доказанных люминофоров, потенциальная награда в виде высокоэффективных ламп и исключения паров ртути диктует необходимость продолжения исследований.

2.3 Люминофоры с длительным послесвечением

2.3.1. Введение

Люминофоры с длительным послесвечением это люминофоры, имеющие длительное затухание люминесценции после окончания возбуждения. Иногда длительную люминесценцию называют фосфоресценцией, в отличие от быстро затухающей флюоресценции.

Фосфоресценцию можно классифицировать по ее времени жизни. Очень короткое послесвечение имеет время жизни порядка величины времени жизни возбужденного состояния. Обычно это не больше нескольких миллисекунд и обусловлено мелкими ловушками. Короткое послесвечение длится несколько секунд и обычно заметно человеческому глазу. Большинство обычных люминофоров имеют короткое послесвечение особенно после возбуждения УФ излучением, электронным или плазменным пучком, рентгеновским или γ лучами. Длительное и очень длительное послесвечение имеет время жизни минуты или часы, соответственно.

В настоящем обзоре речь идет о длительном и очень длительном послесвечении. Для практического визуального применения время длительности определяется как время, за которое интенсивность свечения спадает до величины $0,032 \text{ мкд/м}^2$; эта величина превышает предел чувствительности адаптированного к темноте человеческого глаза примерно в 100 раз.

2.3.2. Исторический обзор

Первое сообщение о длительном излучении материалов относится к так называемому Болонскому камню (BaS) и появилось в 1609 г[202].

Более недавние исследования начала прошлого века проводили на люминофорах типа ZnS, таких как ZnS:Cu⁺, было получено послесвечение более 40 мин.[203] Механизм фосфоресценции был связан с наличием глубоких ловушек электронов. Было исследовано влияние совместного легирования, например, солегирование ZnS:Cu⁺ ионами Co²⁺ удваивало длительность послесвечения соединений Zn [204]. Было разработано много люминофоров с длительным послесвечением на основе ZnS, которые нашли применение[205, 206]. Некоторые смешанные кристаллы, такие как Cd(Zn_{1-x}Cd_xS) также обладали длительным послесвечением, но наличие соединений Cd препятствовало их использованию по экологическим соображениям[207].

Следующее поколение люминофоров с длительным послесвечением представляют щелочно-земельные сульфиды, CaS и SrS. Эти люминофоры известны как "люминофоры Ленарда"[208] Они были повторно открыты Леманом в начале 1970-х годов[209]. Леман и др. активировали эти сульфиды различными примесями Bi³⁺, Eu²⁺, и Ce³⁺[210-212]. Основное преимущество этого класса люминофоров является их способность возбуждаться солнечным светом. Основной недостаток химическая неустойчивость, при воздействии влаги они выделяют H₂S. Во время 2-ой Мировой Войны, военные применения сдвинули фокус на фотостимулированную люминесценцию и исследования фосфоресцентных материалов прекратились[213].

В 1996, Мацузава сообщил о новом классе люминофоров с длительным послесвечением, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, с сильной люминесценцией при 520 нм (зеленой)[214]; этот люминофор основан на алюминате стронция, синтезированном в 1971 г Абрускато[215]. Длительность послесвечения при совместном легировании SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ превышала 16 ч. Вскоре появилось сообщение о подобном люминофоре CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺, с излучением в голубой области при 450 нм [216]. Эти два люминофора привлекают значительное внимание до настоящего времени, потому что они позволяют полностью охватить все темное время суток, что открывает перспективы различных применений [217-220].

Последние исследования люминофоров с длительным послесвечением сконцентрированы на двух направлениях. Первое, выяснение механизмов, приводящих к длительному послесвечению [221, 222]. Исследования щелочно-земельных алюминатов, легированных Ce³⁺, привели к заключению, что механизмы захвата-освобождения тесно связаны с процессами делокализации и локализации электронов. Систематические исследования термолюминесценции [223], фотопроводимости [224], и термостимулированного тока [225] этих люминофоров указывают на то, что делокализация электрона связана с перекрытием энергетических уровней примеси и основы [226].

Второе направление заключается в поиске люминофоров, в других областях спектра, особенно красного цвета свечения. За последние 10 лет найдены новые люминофоры с длительным послесвечением это: щелочно-земельные алюминаты, легированные Ce^{3+} , Mn^{2+} , и Tb^{3+} [225],[227-228]; щелочно-земельные силикаты, легированные Mn^{2+} , или $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ [228-230]; щелочно-земельные оксиды, легированные Eu^{3+} [231]; редко-земельные оксиды и окисульфиды, легированные Er^{3+} , Eu^{3+} , Ti^{4+} и Mg^{2+} [232-235]; и другие системы, такие как фосфаты цинка, легированные Mn^{2+} [236-237].

Хотя с 1996 разработано много новых люминофоров с длительным послесвечением, только немногие из них могут возбуждаться естественным светом. В результате подходящий источник возбуждения очень важен и реально ограничивает применение этих люминофоров.

Были разработаны оригинальные новые методы синтеза этих материалов. Они включают совместное легирование ионов, с целью создания электронных или дырочных ловушек, совместное легирование с целью получения электронных ловушек, связанных с дефектами основы, и внедрение сенсibilizаторов для длительной передачи энергии.

Работы в России наиболее успешно проводились в НИИ "Платан"[238-243]. На основе алюминатов ЩЗМ с добавками Mg, Eu, Dy, В были разработаны люминофоры с длительным послесвечением серии ЛДП [241]. Основные физические параметры приведены на рисунках 42, 43, 44, 45, приведенных на сайте предприятия [243].

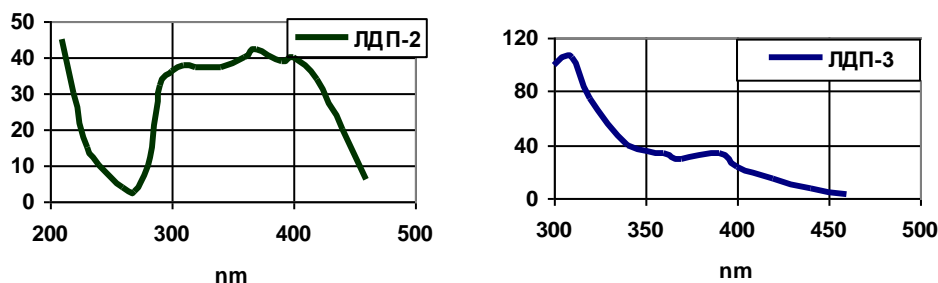


Рис. 42. Спектры возбуждения свечения люминофоров ЛДП

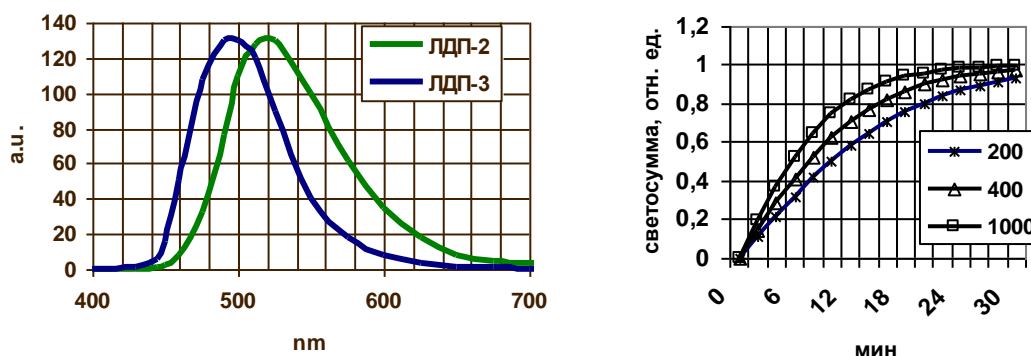


Рис. 43. Спектры излучения люминофоров ЛДП

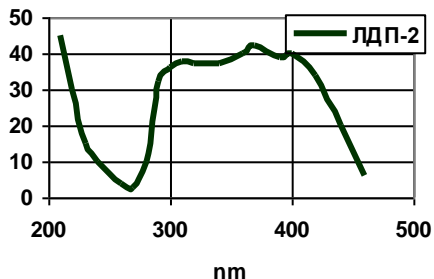


Рис. 44. Темпы запасаения светосуммы в ЛДП при различных уровнях освещенности 200-1000лк

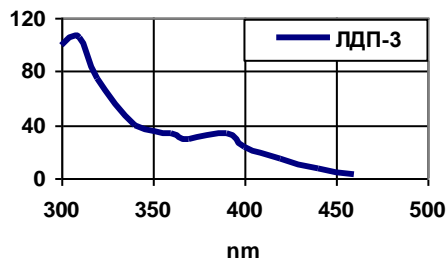


Рис. 45 Спектры возбуждения свечения люминофоров ЛДП

Температурный диапазон эксплуатации

Для ЛДП-2 от -25 до 40 °С. Для ЛДП-3 от -5 до 45 °С.

Люминофоры допускают проведение технологических приемов формирования покрытий в отсутствии кислорода при повышенных температурах до 1100 °С.

2.3.3. Механизм происходящих процессов

Послесвечение вызывается захваченными на ловушках электронами, созданными источником возбуждения. Простейшая модель, используемая для объяснения происходящих процессов, приведена на рис. 46.

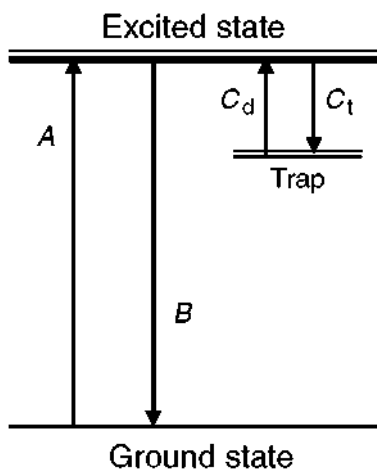


Рис. 46. Трехуровневая модель, объясняющая механизм процессов, происходящих в материалах с длительным послесвечением. C_t и C_d –

скорости захвата на ловушки и освобождения с них, соответственно, A и B скорости возбуждения и излучения, соответственно.

Механизм длительной флуоресценции можно объяснить в терминах упрощенной трехуровневой диаграммы, содержащей основное состояние, возбужденное состояние и метастабильный уровень ловушки активированного электрона (Рис. 46). Время флуоресценции обычно больше времени жизни возбужденного состояния и зависит от глубины ловушки и механизмов захвата и освобождения электронов. С другой стороны, флуоресценция основана на двухуровневом механизме переноса электрона, включающем только основное и возбужденное состояния. Время спада люминесценции зависит от величины энергии перехода между двумя состояниями.

Электронные и дырочные ловушки

Обычно принимается, что длительное послесвечение связано либо с собственными ловушками, либо с преднамеренно введенными ловушками, либо с теми и другими. Ловушки могут быть разделены на две группы, электронные ловушки, захватывающие электрон ниже зоны проводимости и дырочные, которые захватывают дырки выше валентной зоны.

Дефекты и связанные с дефектами ловушки

Некоторые ловушки являются дефектами основного материала, типичными дефектами такого типа являются F^- и V^+ центры в кристаллах [234-235]. Эти центры обычно образуются в результате обеспечения локальной компенсации заряда, обусловленной соблюдением электрической нейтральности материала основы в целом. Например, в CaS:Bi^{3+} , ион Bi^{3+} занимает место иона Ca^{2+} , поэтому необходима компенсация заряда, два иона Bi^{3+} замещают три иона Ca^{2+} ($\text{Bi}_2\text{S}_3-3\text{CaS}$), появляется вакансия в месте Ca^{2+} (V^{2+} центр). Отрицательное окружение этого места способно захватывать дырку. Если вместо двух ионов Bi^{3+} просто заместить два иона Ca^{2+} ($\text{Bi}_2\text{S}_3-2\text{CaS}$), тогда для соблюдения нейтральности требуется междоузельная сера S^- . В этом случае положительное окружение места способно захватывать электрон. Введение иона Na^+ совместно с Bi^{3+} может значительно уменьшить число дефектов. Если ионы Na^+ и Bi^{3+} замещают два иона Ca^{2+} ($\text{NaBiS}_2-2\text{CaS}$), вероятность заряженных дефектных центров снижается, что приводит к значительному снижению времени послесвечения, как это показано на рисунке 6 [236].

Другой пример дефекта в роли центра захвата представляет CaS:Eu^{2+} . Стехиометрически выращенный CaS:Eu^{2+} (рост осуществляют без плавня

NH_4Cl) не дает длительного послесвечения. Послесвечение Eu^{2+} происходит только, если в CaS присутствуют такие ионы как Cl^- или Y^{3+} см. Рис. 48. Длительное свечение Eu^{2+} вызвано ловушками на дефектном центре, если ион Cl^- замещает ионы S^{2-} или ионы Y^{3+} замещают ионы Ca^{2+} [236, 237].

Ловушки могут создаваться в основном материале или при введении особых примесей. Ловушки, связанные с дефектами материала основы, имеющего сложную кристаллическую структуру, образуются за счет разницы размеров ионов, при образовании дислокаций или других дефектов, связанных с напряжением решетки.

Ловушки, связанные с солегирующей примесью

При оптическом возбуждении может образоваться метастабильное состояние, которое связано с ионом примеси в измененном валентном состоянии, например, Tm^{2+} в $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ и Dy^{4+} в $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Эти метастабильные состояния также могут действовать как ловушки, так как их электронная структура отличается от структуры нормального иона примеси [209], [237].

Эти процессы иллюстрируют рисунки 49 и 50. Поскольку возбужденные электроны (или дырки) не могут изменить состояние связанности с примесью, они отмечены Tm^{2+*} (или Dy^{4+*}), где на рисунках $\text{Tm}^{2+*} = \text{Tm}^{3+} + e^-$ и $\text{Dy}^{4+*} = \text{Dy}^{3+} + h^+$. Образующиеся электрон или дырка связаны слабо и могут быть легко разделены термически.

Даже в том случае, когда точная природа метастабильных состояний ионов со-допантов не понятна, эти состояния не просто измененное состояние, а более сложное образование. Например, чтобы снизить валентность от Tb^{4+} до Tb^{3+} в ходе получения $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$, образец прокалывают при температуре 1350°C в течение 2 ч в восстановительной атмосфере [218]. Термическая активация захваченных электронов в указанном выше случае обычно происходит в области температур от 50 до 300°C . [244-247]

Образование электронной или дырочной ловушки у дефекта зависит от энергетического положения уровня этого иона в запрещенной зоне основного материала [248]. Эти значения можно определить экспериментально [211].

Механизмы захвата и освобождения

Захват ловушками и освобождение электронов и дырок считается основным механизмом длительного послесвечения, что обсуждалось во многих исследованиях [249-256]. Для электронов захват имеет место при

туннелировании или при переводе электрона в зону проводимости. Недавно было показано, что в модели захвата электрона нельзя полностью исключать захват дырки [220], [222].

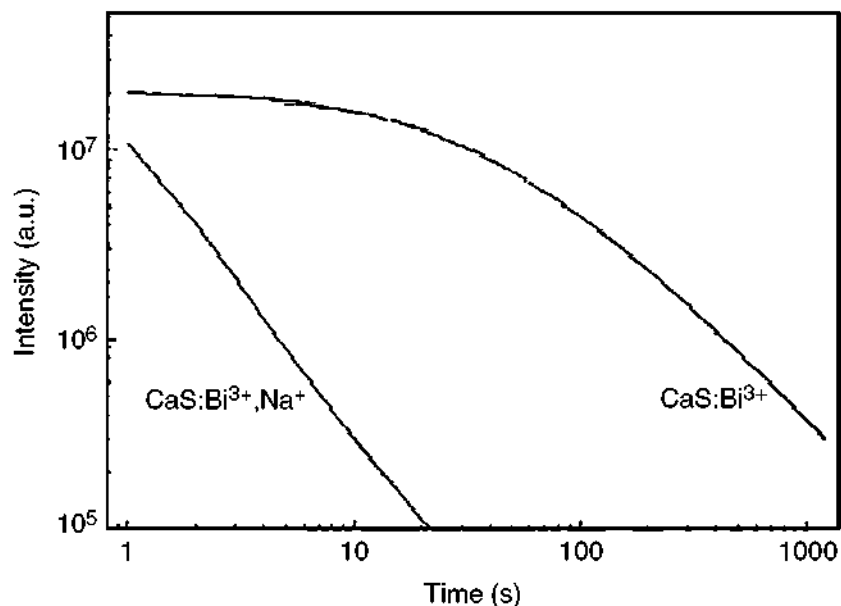


Рис. 47. Кривые спада послесвечения образцов CaS:Bi³⁺ CaS:Bi³⁺, Na⁺ [235].

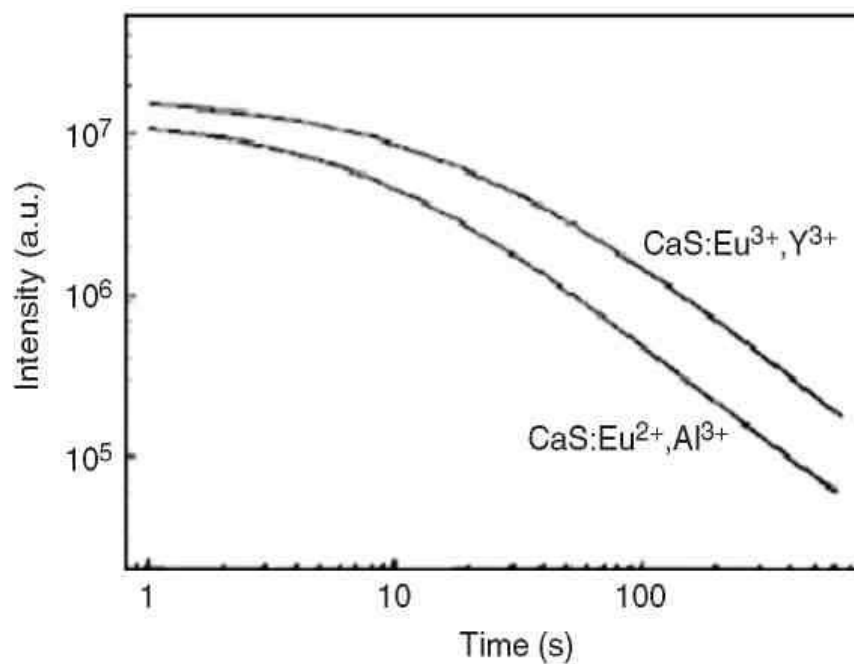


Рис. 48. Кривые спада послесвечения образцов CaS:Eu²⁺, Y³⁺ и CaS:Eu²⁺, Al³⁺ [235].

Механизм захвата на ловушки

Механизм захвата электрона обычно связывают с процессами возбуждения электрона и его делокализации. После возбуждения электрон переходит из основного состояния в возбужденное; на ловушку электрон доставляется по некоторому механизму, связанному с делокализацией.

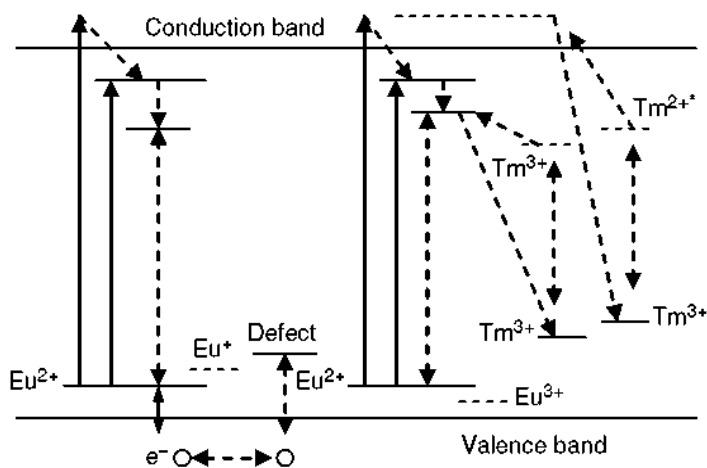


Рис. 49. Схематическая диаграмма процессов захвата в CaS:Eu²⁺, Tm³⁺ [237].

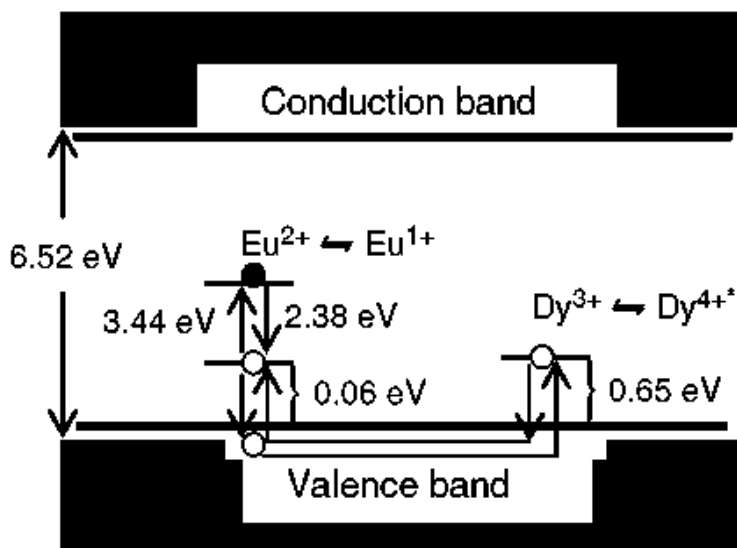


Рис. 50. Диаграмма энергетических уровней люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [209].

В нормальных условиях оба состояния электрона и основное и возбужденное локализованы на материнском ионе. Если фотоэнергии достаточно, чтобы перевести ион в зону проводимости основы, он становится подвижным и может происходить делокализация электрона. Этот процесс называют фотоионизацией и для $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ он проиллюстрирован на рисунках 51 и 52 [221].

Делокализация с участием фононов может происходить, когда возбужденное состояние, на которое переходит электрон, лежит ниже зоны проводимости основного материала. При определенной температуре электроны могут возбуждаться термически в зону проводимости, где может происходить делокализация. Такой механизм называют термической ионизацией, он значительно слабее фотоионизации. Одновременно наблюдается двухфотонный процесс ионизации или поглощение в возбужденном состоянии (ESA) [251]. Этот процесс недостаточно эффективен, чтобы захватить большое число электронов и обеспечить длительное послесвечение.

Недавно появилось сообщение, что скорость делокализации d – электрона в Ce^{3+} того же порядка величины, что и скорость электрон-фононной релаксации (порядка 10^{13} c^{-1}) [221]. Делокализация электронов обычно происходит на p и d оболочках. Из-за лучшего экранирования делокализация электронов с f оболочки обычно не происходит, даже если энергия f орбитали больше, чем энергия d состояний.

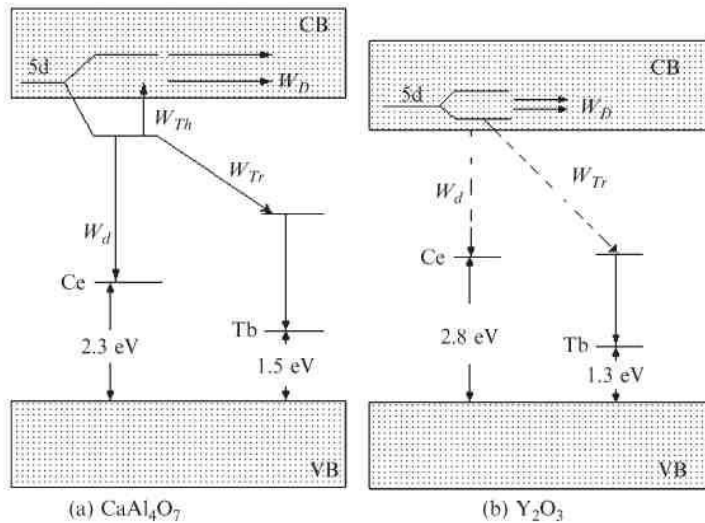


Рис. 51. Энергетическая диаграмма (a) $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ и (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$. W_d – скорость спада излучения 355 нм 5d уровня Ce^{3+} , W_{Tr} – скорость передачи энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} , W_{Th} – скорость термической ионизации, W_D – скорость делокализации (сплошная линия: происходит; пунктирная линия: не происходит) [221].

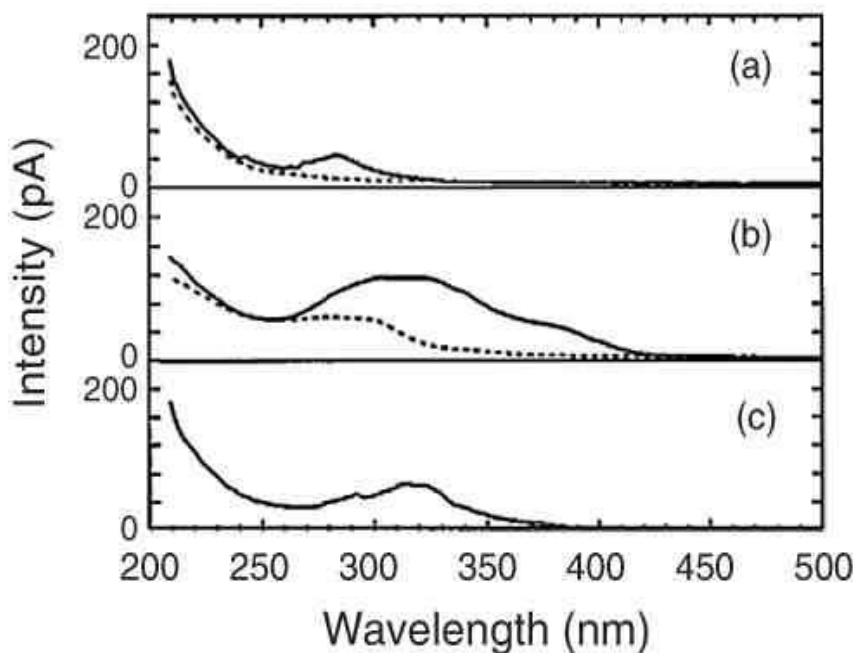


Рис. 52. Спектры фотопроводимости образцов CaAl_4O_7 : (a) $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$; (b) $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$; (c) $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ (сплошные линии: 290 К; пунктирные линии: 140 К) [221].

В результате длительное послесвечение редкоземельных ионов можно обнаружить только в том случае, когда электроны возбуждаются на вышележащие возбужденные состояния уровня 5d. Для ионизации и делокализации необходимы УФ или ВУФ фотоны. Как следствие люминофоры с длительным послесвечением, которые могут "заряжаться" естественным светом достаточно редки.

Хотя делокализация электронов один из главных процессов захвата носителей, имеются и другие способы получить такой же результат. Для электронного туннелирования требуются ловушечные уровни, энергетически близкие к возбужденному состоянию [218], [220], [252]. Для туннельных ловушек необходима и физическая близость их к центрам излучения, следовательно, это обычно дефекты ближайших ионов или локальные ловушки.

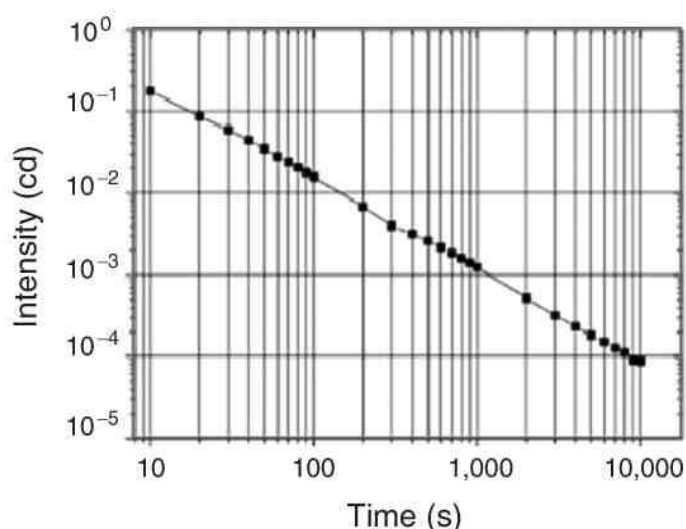


Рис. 53. Кривая спада люминесценции оксисульфида иттрия, легированного 2 моль% Sm^{3+} [230].

Механизм освобождения из ловушек

Ловушки, которые дают длительное послесвечение обычно имеют глубину от нескольких десятых до нескольких единиц эВ. В случае термической активации скорость освобождения из ловушки A зависит от температуры и дается выражением

$$A = s e^{-\Delta E/kT} \quad (53)$$

где s - частотный коэффициент освобождения электронов, ΔE - глубина ловушки, T - температура [253]. Глубина ловушки измеряется от дна зоны проводимости. Коэффициент относится к электрон-фононному

взаимодействию[221]. Возбужденные электроны могут одновременно возвращаться в ловушку. Этот процесс называют повторным захватом.

Процесс опустошения ловушек усложняется, если участвуют процессы повторного захвата, разработана модель более высокого порядка [254].

Если скорость повторного захвата очень мала, и ею можно пренебречь, спад послесвечения происходит по экспоненте, как это показано на рисунке 53.

Если скорость повторного захвата очень высока, применяют механизм второго порядка, реакция бимолекулярная. Спад интенсивности (Рис. 54) происходит по уравнению

$$I = I_0 / (1 + \gamma t)^n \quad (54)$$

где I_0 начальная интенсивность послесвечения, n обычно меньше 2 и зависит от материала. $\gamma = N / A n_{t0}$, где N плотность ловушек, n_{t0} заселенность захваченными электронами при $t = 0$, A скорость опустошения, определяемая по уравнению 1. Эта модель также называется реакцией бимолекулярного типа[255, 256].

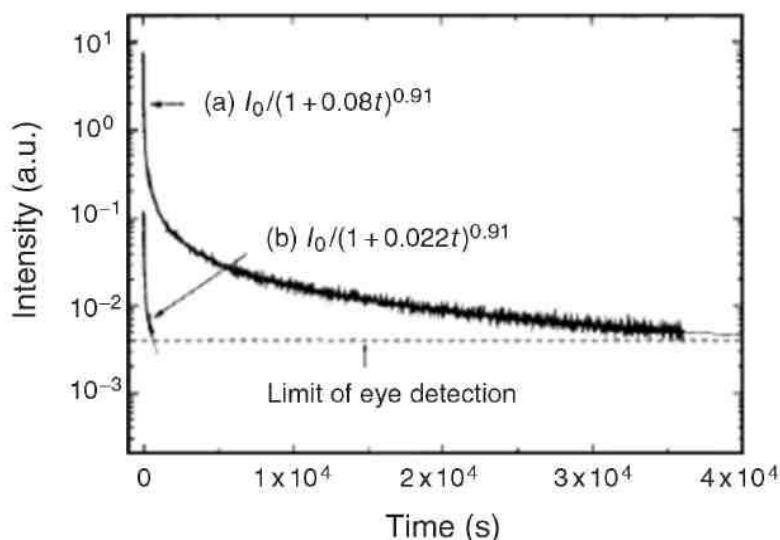


Рис. 54. Кривая спада послесвечения на 413 нм после облучения 30 мин (а) нефiltroванным светом ксеноновой УФ лампы. Кривая описывается формулой $I(t) = I_0 / (1 + 0,08t)^{0,91}$ и (б) фильtрованным светом ($\lambda = 320$ нм) Хе УФ лампы. Кривая описывается формулой $I(t) = I_0 / (1 + 0,22t)^{0,91}$. Горизонтальная пунктирная линия показывает предел чувствительности человеческого глаза адаптированного к темноте [218].

Для изучения процесса опустошения ловушек обычно измеряют кривые спада послесвечения. В системах первого и второго механизмов, кривые спада могут быть подогнаны под одно из выше приведенных уравнений. Однако, обычно система подпадает под промежуточный вариант между двумя аппроксимациями, и для полной характеристики системы требуются

дополнительные эксперименты. Альтернативные и дополнительные результаты дает измерение термолюминесценции.

2.3.4. Основные способы получения люминофоров с длительным послесвечением

Для практического применения люминофоров с длительным послесвечением, наибольший интерес представляет всегда время послесвечения. Для увеличения длительности послесвечения есть много способов: создание большего числа ловушек в основном материале и увеличение эффективности захвата. Важен также цвет свечения люминофора. Воспринимаемый глазом цвет люминофора может оставаться неизменным в течение всего затухания.

Совместное легирование

Совместное легирование ионами, которые в основе служат ловушками или создают дефекты, связанные с ловушками, наиболее типичный способ получения люминофоров длительного послесвечения. Время послесвечения можно существенно увеличить при введении совместной легирующей примеси. Введение примеси с отличающейся валентностью создает дефекты по требованиям зарядовой компенсации. Например, Cl^- при введении в CaS заменяет S^{2-} , Y^{3+} и Al^{3+} в CaS заменяют Ca^{2+} [235],[236], Mg^{2+} и Ti^{4+} в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ заменяют Y^{3+} [228], все эти примеси создают дополнительные дефекты, увеличивающие время послесвечения.

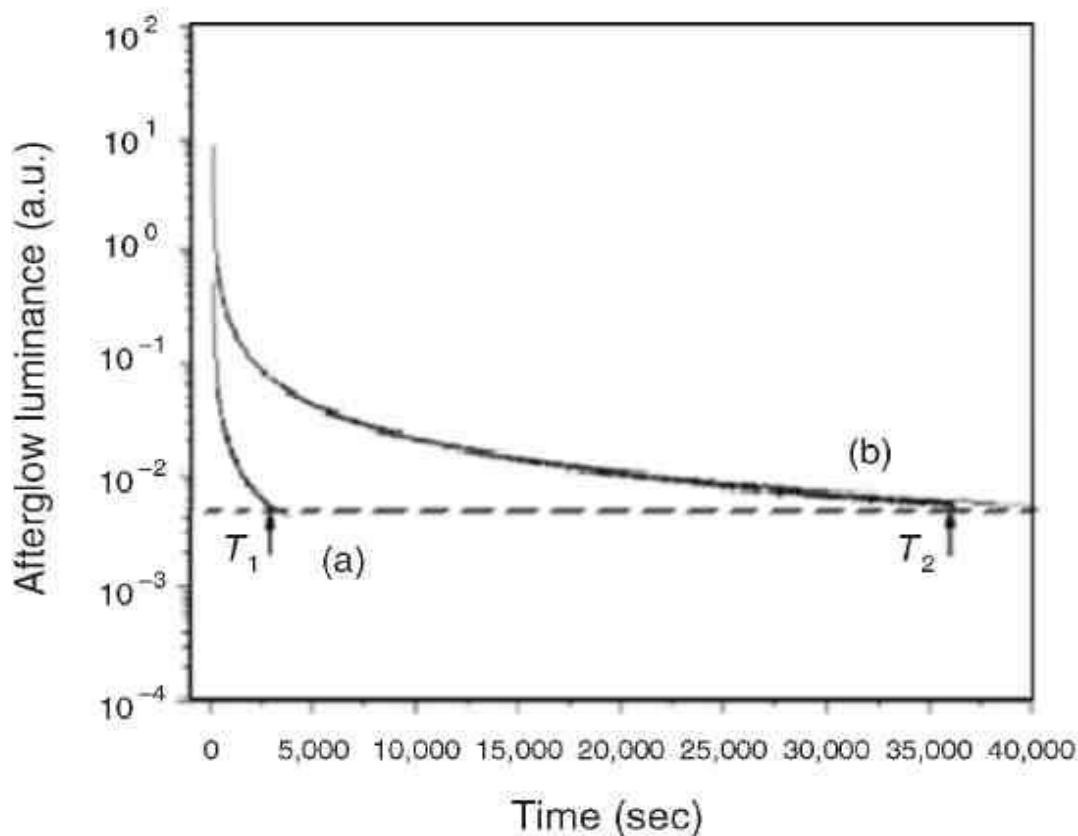


Рис. 55. Кривая спада послесвечения на длине волны 520 нм после облучения в течение 10 мин УФ ртутной лампой (a) нелегированного образца; (b) образца, легированного Ce^{3+} . Горизонтальный пунктир показывает предел визуального обнаружения послесвечения. T_1 и T_2 - время послесвечения соответствующих образцов [257].

Некоторые ионы сами по себе служат ловушками в основном материале. Обычно эти ионы захватывают электроны или дырки и создают различные метастабильные ионные валентные состояния, которые могут действовать как ловушки. Примером ловушек такого типа служат Nd^{3+} в $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ и Dy^{3+} в $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [211].

Ионы совместного легирования могут не только создавать в основе дополнительные ловушки, но могут усиливать эффективность существующих ловушек. Ионы с большой скоростью передачи могут подкачивать электроны в зону проводимости основы более эффективно, что приводит к большему заселению ловушек. Примером служит легированный $\text{Ce}^{3+}\text{MgAl}_2\text{O}_4$, у которого электроны закачиваются в ловушки через переходы

4f–5d в ионе Ce^{3+} , заселяют в 30 раз больше ловушек, чем это осуществляется при поглощении через запрещенную зону основы (Рис. 55).[257]

Незатухающая передача энергии

Большинство ионов серий 4f и 3d не обладают длительным послесвечением, поэтому доступное перекрытие спектра по цвету ограничено и не может покрыть полностью весь спектр. Для выхода из этой ситуации можно предложить способ, использующий внутриионные взаимодействия, приводящие к передаче оптической энергии; процесс известен как незатухающая передача энергии.

При возобновляющейся передаче энергии, центр излучения люминофора с длительным послесвечением используется как донор, а акцептор выбирают в зависимости от того, какой цвет желают получить. Выбор иона акцептора зависит от поглощения в области частот излучения донора. Если ловушка, связанная с донором заряжена, она непрерывно передает энергию, для поддержания излучения акцептора. Длительное свечение донора преобразуется в длительное свечение акцептора, требуемой частоты. Этот новый метод особенно эффективен при получении люминофоров с длительным послесвечением в низкоэнергетической области видимого спектра. Примерами длительного послесвечения при возобновляемой передаче энергии являются $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} и $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$. 10 часов послесвечения успешно получены для голубого излучения ионов Ce^{3+} , зеленого излучения Tb^{3+} и желтого Mn^{2+} (Рис. 56)[223], [258-259].

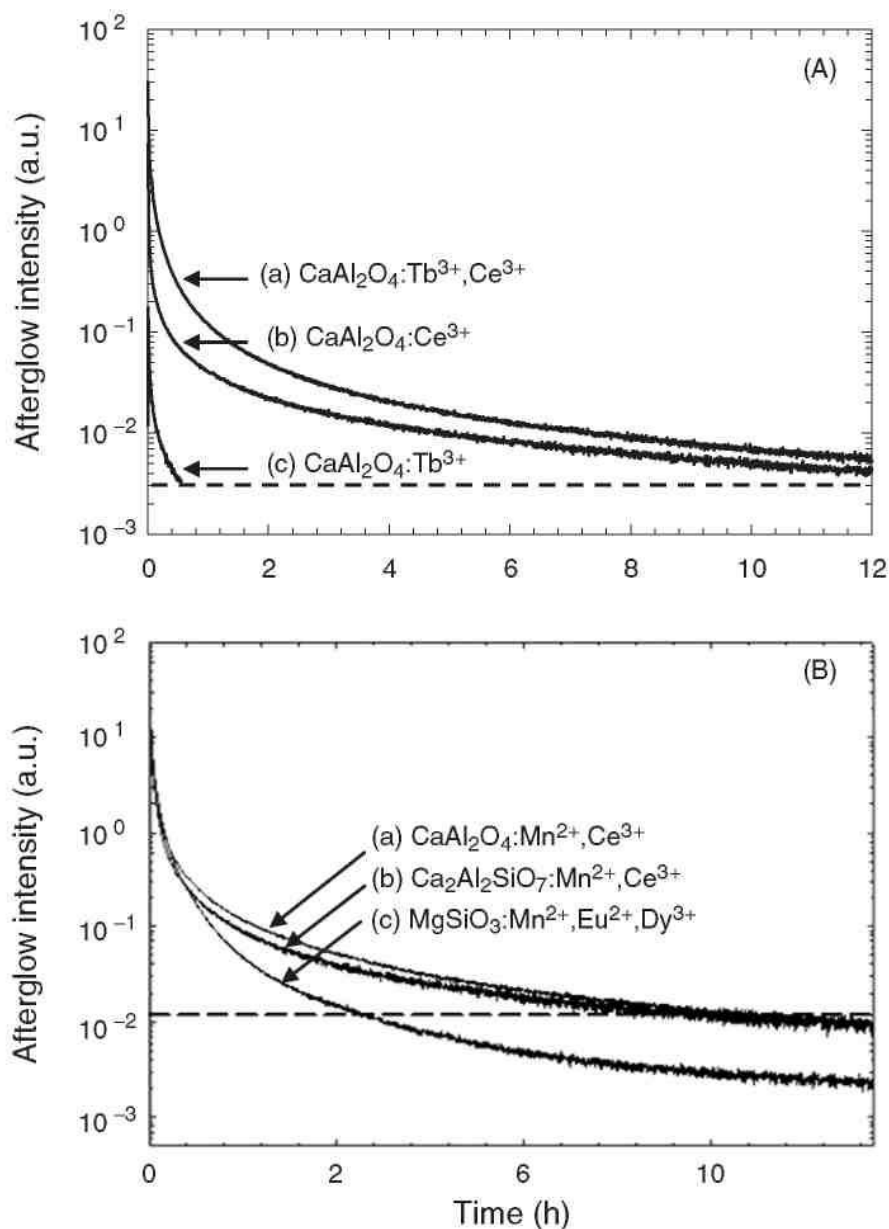


Рис. 56. Кривые послесвечения при возобновляемой передаче энергии в течение более 10 ч. (A): образцы 1 ат.% CaAl_2O_4 : (a) Tb^{3+} и Ce^{3+} совместно легированный образец, детектируется на 543 нм; (b) Ce^{3+} однократно легированный образец, детектируется на 400 нм; и (c) Tb^{3+} однократно легированный образец, детектируется на 543 нм (пунктир: предел обнаружения глаза); (B): послесвечение различных цветов свечения: (a) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ при 525 нм (зеленое); (b) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Mn}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ при 550 нм (желтое), и (c) $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+},\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ при 660 нм (красное). [223]

Материалы, имеющие несколько активаторов

Другой путь получить люминофор длительного послесвечения различного цвета, смешать два люминофора разного типа, путь подобный двух- или трехполосному методу. Однако смесь люминофоров может иметь

зависимость цвета свечения от времени из-за различия времени послесвечения каждого из компонентов. Для преодоления этого затруднения можно легировать одну основу несколькими центрами излучения в надежде, что время спада имеет одинаковый механизм освобождения из ловушек. Пример материала, полученного таким методом, представляет CaS, легированный Eu^{2+} и Bi^{3+} . Смешиванием Eu^{2+} (красный) и Bi^{3+} (голубой) был получен люминофор длительного послесвечения пурпурного цвета. Окраска послесвечения очень стабильна, потому что механизм послесвечения одинаков [260].

2.3.5. Техника эксперимента

Методики исследования механизма послесвечения включают исследования термолюминесценции (TL), фотопроводимости (PC), теплопроводности (TC), а также стандартную спектроскопическую технику, измерение спектров излучения и возбуждения. Некоторые из этих методов были модифицированы для применения к люминофорам длительного послесвечения.

Спектры возбуждения

Из-за того, что большинство люминофоров используются в виде порошков или керамики обычно трудно выполнить измерение поглощения. Спектры отражения или диффузного отражения не позволяют точно определить оптическое поглощение. Единственным реальным методом получения энергетической структуры люминофоров длительного послесвечения остается измерение спектров возбуждения.

Измерение спектров возбуждения для этих люминофоров требуют крайней осторожности, потому что процессы захвата на ловушки и освобождения из ловушек значительно более длительны, чем время измерения возбуждения. Если большое число электронов во время процесса возбуждения захватывается и освобождается из ловушек, измерения спектров возбуждения могут быть искажены и иногда требуют поправки.

Имеются два пути компенсировать эффект захвата на ловушки и получить откорректированный спектр возбуждения. Один из них - использовать слабый источник возбуждения и использовать обращение. Другой – использовать сильный источник возбуждения, чтобы насытить эффект захвата.

Если спектр возбуждения измерен при очень слабом источнике, число захваченных электронов, n , много меньше, чем общее число электронов в

основном состоянии, $N(n \ll N)$, поэтому им можно пренебречь. В этом случае интенсивность возбуждения, измеряемая спектрометром

$$I(\lambda) = A_0(\lambda) + \int_{\lambda_0}^{\lambda} A(\lambda_x)D(\lambda_x)d\lambda_x \quad (55)$$

где $A_0(\lambda)$ истинное поглощение, $D(\lambda)$ функция спада, λ_0 начальная длина волны. Поправки можно сделать с помощью обращения, Рис. 16 (65).

В случае сильного возбуждения, большинство ловушек заселяется и процесс насыщается. Эффекты насыщения наблюдаются во многих системах с длительным послесвечением на начальном этапе процесса заселения (66). Простая трехуровневая модель дает кривую заселения ловушек в виде:

$$I = I_0(1 - C_t(C_d - A)/(B + C_t)C_d)N e^{-(AC_t + BC_d)t/(B + C_t)} \quad (54)$$

где C_t и C_d скорости захвата и освобождения из ловушек, A и B скорости возбуждения и излучения, I_0 интенсивность без ловушек. Найдено, что при сильной интенсивности возбуждения, интенсивность излучения достигнет равновесия очень быстро. Насыщение можно снизить, используя сильный источник возбуждения с медленной скоростью сканирования.

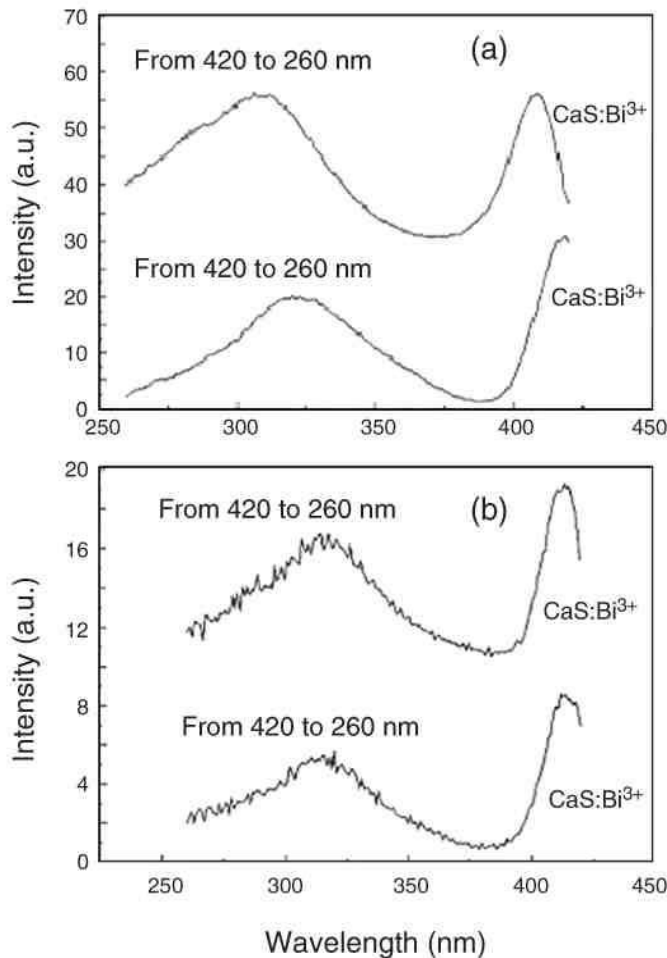


Рис. 57.(a) Спектры возбуждения CaS:Bi^{3+} в двух направлениях сканирования между 420 и 260 нм, мониторинг на длине волны 450 нм; (b) откорректированный спектр возбуждения CaS:Bi^{3+} [261].

Термолюминесценция

Измерения термолюминесценции дают важную информацию о природе ловушек в люминофорах длительного послесвечения. При этом измеряют интенсивность свечения в зависимости от температуры, которая и дает информацию о глубинах ловушек и механизме опустошения [255]. Обычно теоретическое рассмотрение основано на ловушках одного типа. Интенсивность свечения $I(T)$ при температуре T дается уравнением

$$I(T) \propto n_{t0} s e^{-\Delta E/kT} e^{-\int s e^{-\Delta E/kT} dT/\beta} \quad (55)$$

где n_{t0} первоначальное число электронов в ловушках, β скорость нагрева, s частотный фактор, ΔE ловушки.

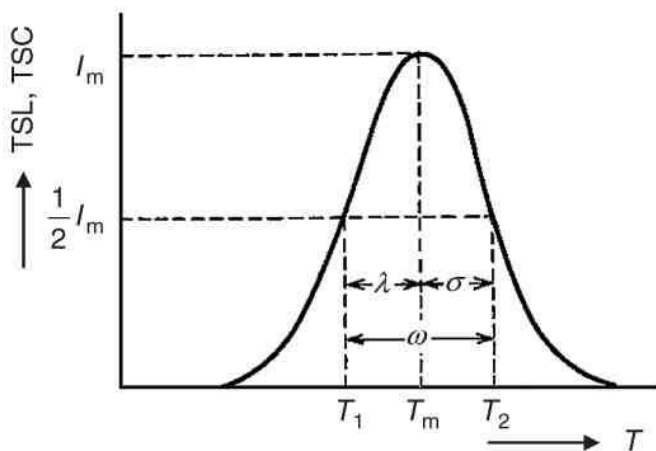


Рис. 58. Форма кривой высвечивания [255].

Для повышающейся части кривой термолюминесценции при низких температурах число электронов в ловушках остается приблизительно постоянным, следовательно, интенсивность свечения дается выражением

$$I(T) \propto s e^{-\Delta E/kT} \quad (56)$$

Глубина электронной ловушки может быть определена из графика зависимости $I(T)$ от $1/T$ (в логарифмическом масштабе). В большинстве подобных случаев, к сожалению, глубина ловушки оказывается неточной из-за трудности определения времени нарастания сигнала.

Глубину электронной ловушки можно получить также с помощью положения T_m максимума на кривой термолюминесценции, с помощью следующего выражения:

$$\beta \Delta E / k T_m^2 = s e^{-\Delta E / k T_m} \quad (57)$$

Если частотный фактор s рассчитан другими методами глубина электронной ловушки может быть оценена как:

$$\Delta E = (T_m - T_0(\beta/s)) / K(\beta/s) \quad (58)$$

где $T_0(\beta/s)$ и $K(\beta/s)$ – параметры, задаваемые в уравнении, определяются отношением (β/s) . В более общем случае глубина ловушки оценивается с

помощью кривых термолюминесценции. Как показано на рисунке 58, T_1 и T_2 температуры на половинах максимума, другие параметры определяются как $A = T_m - T_1$, $a = T_2 - T_m$ и $\omega = T_2 - T_1$. На основании теории Чена и Мак Кивера,⁶⁰ порядок механизма опустошения ловушек можно найти из симметрии кривых термолюминесценции.

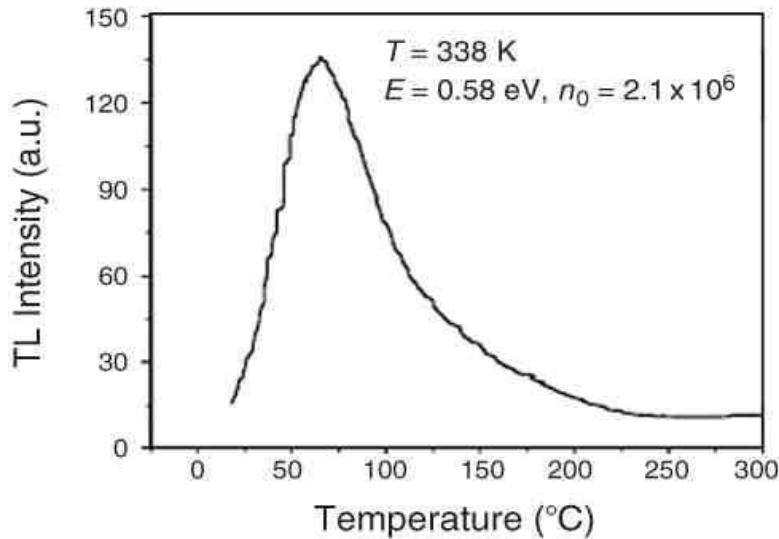


Рис. 59. Кривая термолюминесценции люминофора $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (золь-гель) от 20 до 300 °C [277].

Глубина ловушки A E дается выражением

$$\Delta E = C_\gamma (kT_m^2/\gamma) - b_\gamma (2kT_m) \quad (59)$$

$$\beta \Delta E / kT_m^2 = s(1 + (b - 1)2kT_m/\Delta E) e^{-\Delta E/kT_m} \quad (60)$$

где b порядок реакции механизма опустошения ловушек, обычно, между первым и вторым. ($1 < b < 2$). Частотный фактор менее важен. Полученные значения величины s находятся в диапазоне от 10^7 до 10^{16} [254], [255-256].

Оценка на основании приведенной выше теории не может быть выполнена, если присутствуют ловушки разного типа. В работе [263] проведено подробное обсуждение влияния множественности типов ловушек. Найдено, что если в системе присутствует более одного типа ловушек, кривые термолюминесценции могут зависеть от обобщения электронов.

Экспериментально спектр термолюминесценции получают при первоначальном заселении ловушек при низкой температуре. Затем температуру повышают с постоянной скоростью β и мониторируют интенсивность свечения на выбранной длине волны с помощью фильтров или монохроматора. Пики термолюминесценции наблюдаются в

люминофорах с длительным послесвечением только при высоких энергиях возбуждения. Это доказывает, что механизм захвата на ловушки связан с процессом ионизации центров излучения.

Фотопроводимость

Электроны в зоне проводимости могут свободно перемещаться. При приложении к образцу напряжения, с одновременным облучением образца фотонами нужной энергии, в нем появляется электрический ток, за счет направленного движения электронов в зоне проводимости. Этот эффект и называется фотопроводимостью.

Основная аппаратура для измерения фотопроводимости состоит из источника фотонов, кристаллического (предпочтительно) образца, источника высоковольтного питания, и детектора тока. Источник фотонов должен иметь возможность перестраиваться в заданной области длин волн. Образец укрепляют между двумя полупрозрачными электродами. Обычно, фототоки имеют величин порядка пА; для усиления сигнала поверхность образца должна быть полированной.

Температурная зависимость фотопроводимости позволяет получить энергетические положения возбужденных состояний относительно запрещенной зоны основы. Электроны в возбужденном состоянии, лежащем ниже края запрещенной зоны основы, могут быть термически ионизованы в зону проводимости, и генерировать фототок. Скорость термической ионизации описывается выражением

$$W = se^{-\Delta E/kT} \quad (61)$$

где частотный фактор термической ионизации ΔE разность энергий между возбужденным состоянием и зоной проводимости основы. Измеряя начало фототока при двух различных температурах, можно определить расстояние от возбужденного состояния до зоны проводимости. Так как скорости термической ионизации одинаковы при начальной длине волны при обеих температурах (Рис. 62), принимая во внимание различие в интенсивности возбуждения,

$$I_1 se^{-\Delta E_1/kT_1} = I_2 se^{-\Delta E_2/kT_2} \quad (62)$$

мы имеем I_2 - интенсивность возбуждения при втором начальном положении. I_2/I_1 можно оценить из спектра возбуждения; ΔE_1 и ΔE_2 разности энергии между начальной длиной волны и зоной проводимости. ΔE_2 может быть выражено

$$\Delta E_2 = (T_2/(T_1 - T_2))(\Delta E_1 - \Delta E_2) - T_1 T_2 k \ln(I_2/I_1) \quad (63)$$

Где T_1 , T_2 , I_2/I_1 , и $\Delta E_1 - \Delta E_2$ известны, положение энергии возбужденного состояния может быть рассчитано [219].

Термостимулированные токи

Юань и др. Наблюдали незатухающий ток, сопровождающийся незатухающим излучением в монокристаллическом люминофоре [264]. Они предположили, что за длительное послесвечение ответственно термическое освобождение электронов из ловушек, способствующее переходу электронов из ловушек в зону проводимости основы.

Вместо измерения интенсивности свечения можно измерять термостимулированный ток также как термолюминесценцию, при измерении термостимулированного тока измеряют токи, генерируемые в зоне проводимости в результате термического возбуждения электронов из ловушек. Измеренные токи пропорциональны числу электронов, освобожденных из ловушек в зону проводимости. Термостимулированный ток связан со временем жизни электрона в зоне проводимости до его повторного захвата на ловушку [211].

Аппаратура для измерения термостимулированных токов аналогична применяемой при измерении фототока. Просто источник фотонов заменяют нагревателем. Процедура измерения термостимулированного тока аналогична аппаратуре при измерении термолюминесценции. Образцы охлаждают до низкой температуры и облучают для захвата электронов на ловушки. Затем увеличивают температуру при постоянной скорости нагрева. Термостимулированный ток регистрируют при приложении к образцу сильного электрического поля.

Различие между кривыми термолюминесценции и термостимулированного тока может дать важную информацию об электронных ловушках. Например, в системе $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$, оба спектра и термолюминесценции и термостимулированного тока имеют два пика при одних и тех же температурах, что указывает на присутствие двух электронных ловушек. Одна из них имеет значительно больший пик термолюминесценции, а другая больший пик термостимулированного тока. Эти факты дают информацию о положении ловушек относительно центров излучения (Рис. 61).

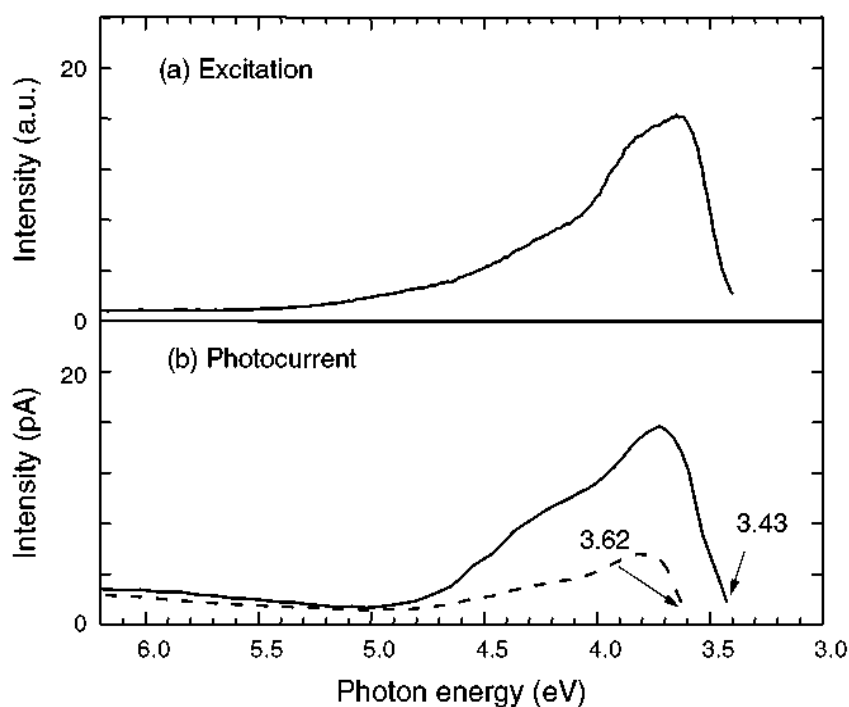


Рис. 60. Спектры фототока. (a) Спектр возбуждения зарегистрирован на излучении 3,22 эВ; (b) спектр фототока при комнатной температуре 290 К (сплошная кривая, начало при 3,43 эВ); при 140 К (пунктир, начало при 3,62 эВ). 1 пА порог для графика фототока.

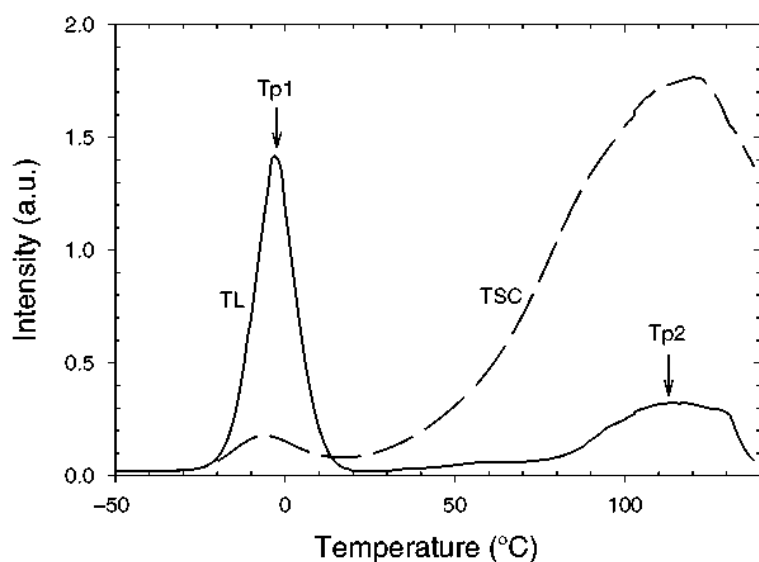


Рис. 61. Спектры термолюминесценции (сплошная линия) и термостимулированного тока (пунктир). Образец охлаждали до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и облучали Хе лампой в течение 10 мин. Скорость нагрева $0,04\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. [220] Дополнительно при исследовании люминофоров с длительным послесвечением использовали спектроскопию ЭПР [265-267].

2.3.6. Краткий обзор люминофоров с длительным послесвечением

Материалы основы

Материал основы играет первостепенную роль в ЛДП. Ранние ЛП изготавливали на основе материалов типа ZnS, имеющие узкую запрещенную зону 2,16 эВ. Время послесвечения обычно не более 1 часа. Получить длительное свечение в таких материалах нелегко, потому что в узкозонном материале трудно получить глубокие ловушки.

В течение 1970-х годов, были разработаны ЛДП на основе CaS и других щелочноземельных сульфидов, в которых легирование Eu^{2+} и Bi^{3+} приводило к длительному послесвечению при видимом возбуждении. Вследствие их простой кубической структуры, подобные смешанные основы с успехом были использованы для подбора необходимого цвета свечения. К сожалению, эти материалы химически неустойчивы, например, $\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$. В таких применениях требуется обычно капсулирование [269].

Кроме сульфидных большое число ЛДП было разработано на основе щелочно-земельных алюминатов. Алюминаты более химически устойчивы в сравнении с CaS, но все же тоже чувствительны к влаге. Длительным послесвечением в алюминатах обладают многие ионы, в том числе и без дополнительного легирования центрами захвата; в алюминатах легко создать дефекты благодаря зарядовой компенсации и катионному беспорядку. Энергия ширины запрещенной зоны алюминатов обычно выше 6 эВ, поэтому могут быть созданы глубокие ловушки. С другой стороны, из-за широкой запрещенной зоны, энергии возбуждения ЛДП на основе алюминатов обычно лежат в области УФ или ВУФ, что для некоторых применений является недостатком.

Недавно выдающиеся характеристики в качестве кандидатов на материалы основы ЛДП показали силикаты. Пара Eu-Dy работает почти во всех щелочно-земельных силикатах. Более того, некоторые ЛДП голубого свечения могут возбуждаться естественным светом [370].

Важные материалы в качестве основ ЛДП оксиды и окисульфиды редкоземельных элементов. Но эти люминофоры не возбуждаются видимым светом, что ограничивает их применение. Другие материалы, такие как фосфаты, имеют ту же проблему.

Центры излучения и легирующие примеси

К настоящему времени уже разработано около 100 люминофоров с длительным послесвечением, причем большинство из них в течение последних 10 лет.

Большинство легирующих ионов были в 5d состоянии, например, Ce^{3+} , Tb^{3+} , и Eu^{2+} . При УФ или ВУФ возбуждении, почти все трехвалентные ионы редких земель обладают длительным послесвечением, потому что электронные состояния 5d трехвалентных редких земель расположены энергетически близко к зоне проводимости основы, что делает возможной делокализацию и захват электронов.

Eu^{2+} - редкоземельный ион с наполовину заполненной оболочкой, является типичным центром излучения в материалах ЛДП. Его излучение с $4f^65d^1$ на $4f^7$ изменяется от основы к основе и может хорошо перекрыть весь видимый спектр. Люминофоры, содержащие Eu^{2+} , часто могут возбуждаться солнечным светом. В таблице приведены типичные представители $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (>10 ч голубое свечение), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (>10 ч зеленое), и $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ (>1 ч красное).

Другие люминофоры с длительным послесвечением используют ионы переходных металлов с электронами 3d такие как Cu^+ , Mn^{2+} , и Ti^{4+} . Некоторые центры ns^2 -типа, такие как Bi^{3+} также могут генерировать длительную фосфоресценцию. Длительную фосфоресценцию могут также давать дефектные центры, например, V^{3+} центры в MgAl_2O_4 [268].

Цвет свечения

Цвет свечения люминофоров с длительным послесвечением всегда важен и интересен с точки зрения применения. Разработано много голубых, зеленых, желтых, оранжевых и красных люминофоров с длительным послесвечением. Разработаны УФ люминофоры с длительным послесвечением и они имеют потенциальное применение в некоторых специальных сферах:

- в системах автономного аварийного освещения и сигнализации;
- в эвакуационных, пожарных, предупреждающих, указывающих и других светознаках;
- на нефтедобывающих платформах и буровых установках;
- в шахтах, тоннелях, путепроводах и магистральных трубопроводах;
- в метро, на эскалаторах, в переходах, в экскурсионных пещерах;
- для иллюминации высотных зданий, мостов, градиен и дымных труб;
- для разметки автомобильных дорог, при изготовлении дорожных знаков, для информационно-указательных щитов на автострадах;
- для опознавательных знаков транспортных средств;
- для обозначения створных бакенов;
- для наружной рекламы;
- для текстильных и полиграфических изделий;
- для изготовления спецодежды и спасательных плавсредств;

- для декоративной косметики, детских и елочных игрушек.
В заключение приведем сводку разработанных люминофоров

Таблица 10 Сводная таблица разработанных люминофоров с длительным послесвечением и их характеристик.

Центризу- чения	дополни- тельная примесь	Материалосновы	Длина волны излучения (нм)	Длительность послесвечения (ч)
Eu ²⁺	—	SrAl _{1,7} B _{0,3} O ₄ [271]	520	2
—	—	CaAl ₂ B ₂ O ₇ [272]	510	8
—	—	SrAl ₂ SiO ₆ [273]	510	24
—	—	CaMgSi ₂ O ₆ [241]	438	>4
—	Dy ³⁺	SrAl ₂ O ₄ [209]	520	>10
—	Dy ³⁺	BaAl ₂ O ₄ [214]	500	>10
—	Dy ³⁺	SrAl ₄ O ₇ [274]	475	—
—	Dy ³⁺	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ [275]	424, 486	15
—	Dy ³⁺	Sr ₄ Al ₁₄ BO ₂₅ [276]	490	>1
—	Dy ³⁺	Sr ₂ ZnSi ₂ O ₇ [277]	457	—
—	Dy ³⁺	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ [224,278]	466	5
—	Dy ³⁺	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	447, 516	5
—	Dy ³⁺	Ba ₂ MgSi ₂ O ₇ [224,278]	505	5
—	Dy ³⁺	CaMgSi ₂ O ₆ [241,279]	438	>4
—	Dy ³⁺	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ [280]	469	10
—	Dy ³⁺	Sr ₃ MgSi ₂ O ₈ [281]	475	5
—	Dy ³⁺	(Sr,Ca)MgSi ₂ O ₇ [282]	490	20
—	Dy ³⁺	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ [283]	440	—
—	Dy ³⁺	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ [284]	475	5
—	Ho ³⁺	Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀ [285]	466	6
—	Ho ³⁺	CaGaS ₄ [286]	560	0.5
—	Mn ²⁺	BaMg ₂ Si ₂ O ₇ [287]	400, 660	—
—	Nd ³⁺	CaMgSi ₂ O ₆ [241,279]	438, 447	>4
—	Nd ³⁺	(Sr,Ca)Al ₂ O ₄ [209,211]	450	>10
—	Nd ³⁺	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ [288]	440	1
—	Tm ³⁺	CaS [237]	650	1
—	Y ³⁺	CaS [237]	650	1
—	Al ³⁺	CaS [237]	650	1

—	Cl ⁻	CaS [236]	670	0.8
Mn ²⁺	—	CdSiO ₃ [289]	580	1
—	—	Zn ₁₁ Si ₄ B ₁₀ O ₃₄ [290]	590	12
—	—	Zn ₂ GeO ₄ [291]		—
—	—	ZnAl ₂ O ₄ [292]	512	2
—	—	ZnGa ₂ O ₄ [293]	504	>2
—	—	Mg ₂ SnO ₄ [294]	499	5
—	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	MgSiO ₃ [223]	660	4
—	Sm ³⁺	β-Zn ₃ (PO ₄) ₂ [232]	616	2
—	Zn ²⁺	β-Zn ₃ (PO ₄) ₂ [231]	616	2
—	Al ³⁺	β-Zn ₃ (PO ₄) ₂ [295]	616	2.5
—	Ga ³⁺	β-Zn ₃ (PO ₄) ₂ [295]	616	2.5
—	Zr ⁴⁺	β-Zn ₃ (PO ₄) ₂ [296]	616, 475	2.5
—	Gd ³⁺	CdSiO ₃ [289]	580	2
—	Ce ³⁺	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ [223]	550	10
—	Ce ³⁺	CaAl ₂ O ₄ [223]	525	10
Tb ³⁺	—	CaAl ₂ O ₄ [220]	543	1
—	—	CaO [297]	543	>1
—	—	SrO [297]	543	>1
—	—	CaSnO ₃ [298]	543	4
—	—	YTaO ₄ [299]	543	2
—	Ce ³⁺	CaAl ₂ O ₄ [258]	543	10
—	Ce ³⁺	CaAl ₄ O ₇ [300]	543	10
—	Ce ³⁺	Ca _{0.5} Sr _{1.5} Al ₂ SiO ₇	542	—
—	Yb ³⁺	Na ₂ CaGa ₂ SiO ₇	543	1
Ce ³⁺	—	SrAl ₂ O ₄ [221]	385, 427	>12
—	—	CaAl ₂ O ₄ [218]	413	>12
—	—	BaAl ₂ O ₄ [222]	450, 412	>12
—	—	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ [223]	417	>10
—	—	CaYAl ₂ O ₇ [303]	425	>1
—	—	CaS [217]	507	0.2
Eu ³⁺	—	CaO [226]	626	1
—	—	SrO [226]	626	1
—	—	BaO [226]	626	1
—	Ti ⁴⁺ , Mg ²⁺	Y ₂ O ₃ [229]	612	1.5
—	Ti ⁴⁺ , Mg ²⁺	Y ₂ O ₂ S [228]	627	1
Pr ³⁺	—	CaTiO ₃ [304]	612	0.1
—	Al ³⁺	CaTiO ₃ [304]	612	0.2
—	Li ⁺	CaZrO ₃ [305]	494	3
Dy ³⁺	—	CdSiO ₃ [240]	белый	5
—	—	Sr ₂ SiO ₄ [306]	белый	1

—	—	SrSiO ₃ [307]	белый	1
Ti ⁴⁺	—	Y ₂ O ₂ S [227]	565	5
—	—	Gd ₂ O ₂ S [308]	590	1.5
—	Mg ²⁺	Y ₂ O ₂ S [309]	594	—
Bi ³⁺	—	CaS [310]	447	0.6
—	Tm ³⁺	CaS [310]	447	1
—	Tm ³⁺	Ca _x Sr _{1-x} S [235]	453	1
Cu ⁺		ZnS [311]	530	0.6
—	Co ²⁺	ZnS [311]	530	1.5
Pb ²⁺	—	CdSiO ₃ [312]	498	2
—	—	SrO [313]	390	1
Sm ³⁺	—	CdSiO ₃ [314]	400, 603	5
—	—	Y ₂ O ₂ S [230]	606	>1
V ³⁺	—	MgAl ₂ O ₄ [257]	520	1
—	Ce ³⁺	MgAl ₂ O ₄ [257]	520	10
Cu ²⁺	Sn ²⁺	Na ₄ CaSi ₇ O ₁₇ [315]	510	>1
Er ³⁺	Ti ⁴⁺	Gd ₂ O ₂ S [308]	555, 675	1.2
Tm ³⁺	—	Y ₂ O ₂ S [316]	588, 626	1
In ³⁺	—	CdSiO ₃ [317]	435	2

2.4. Фотостимулированная люминесценция.

Этот вид люминесценции наблюдается при инфракрасном облучении, и отличается от антистоксовой люминесценции тем, что для его реализации требуется предварительное возбуждение более жесткими излучениями. Для возбуждения используется облучение ионизирующими излучениями, рентгеновское или УФ облучение.

2.4.1. Вспышка и тушение люминесценции.

Инфракрасные лучи могут оказывать на люминесценцию и фотопроводимость как тушащее, так и стимулирующее действие. В первых статьях исследуются люминофоры на основе ZnS, ZnS -CdS, ZnSe, активированные различными элементами, а также люминофоры на основе сульфидов щелочноземельных металлов [319-323]. Стимуляция обычно выражается в виде резкого, кратковременного увеличения интенсивности люминесценции (вспышки), после чего наступает тушение.

Явление стимуляции для цинксульфидных люминофоров в самом общем виде объясняется тем, что под действием ИК-лучей электроны,

находящиеся на ловушках освобождаются и могут принять участие в рекомбинации с ионизованными центрами люминесценции.

Механизм свечения был предложен Шиной с соавторами на примере люминофора ZnS(Cu,Al) на основании исследования спектров стимуляции и тушения ИК светом в диапазоне 0,7 – 1,5 мкм [324]. Рассмотренная им зонная модель данного люминофора приведена на рис. 62.

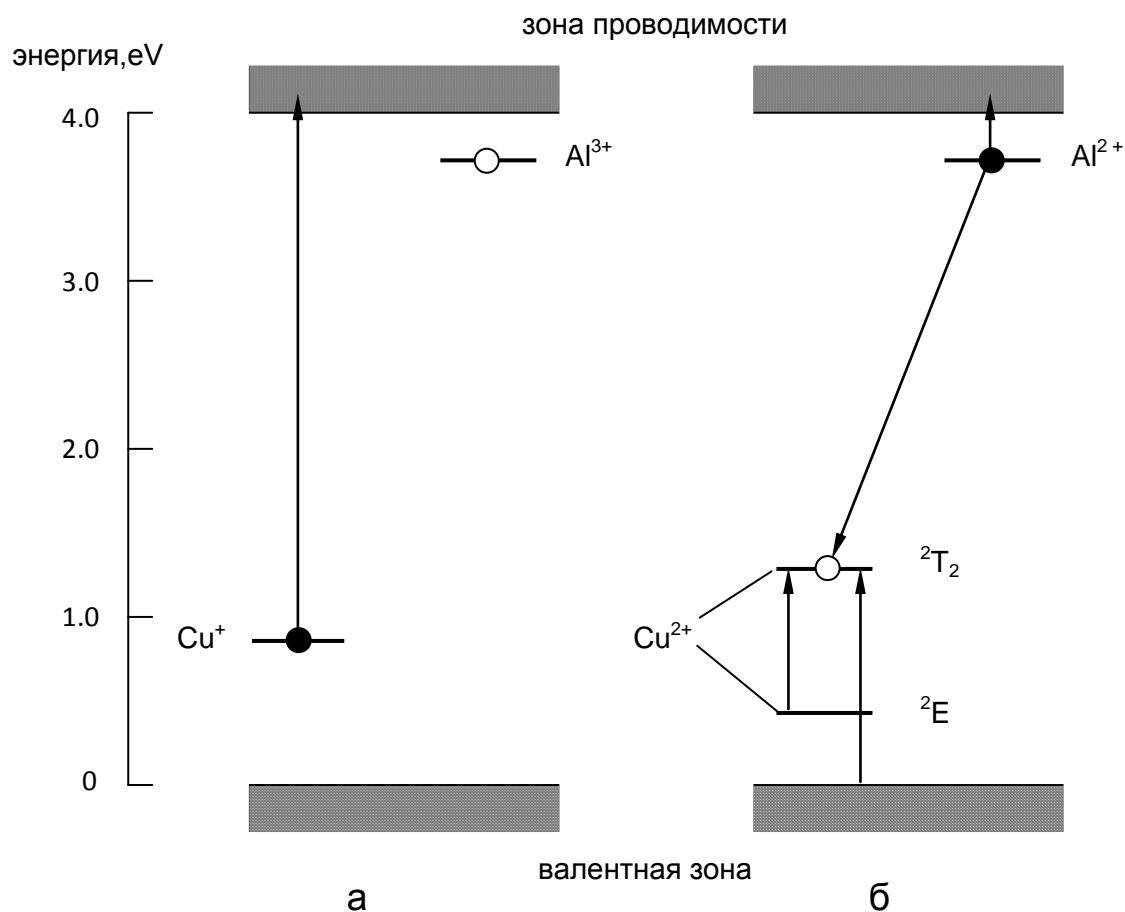


Рис. 62. Уровни энергии и схематический механизм зеленой люминесценции ZnS (Cu,Al) люминофора

а) в темноте,

б) при освещении УФ излучением

Тушение люминесценции происходит в том случае, когда энергия ИК-лучей оказывается достаточной для переноса электрона из валентной зоны на уровни ионизованных активаторов. Это приводит к уничтожению положительного заряда на уровнях активатора и, следовательно, к

уменьшению числа переходов, сопровождающихся излучением света. Ослабление указанного эффекта может возникнуть из-за того, что дырки, образовавшиеся в валентной зоне, начнут перемещаться по ней и переходить на уровни активатора, вновь создавая условия для излучательной рекомбинации. Если вводить в люминофор Co, Ni или Fe, то эффект усиливается.

Согласно существующим представлениям, это обусловлено тем, что введение указанных элементов способствует образованию дополнительных глубоких электронных ловушек. В процессе тушения образовавшиеся дырки могут захватываться ловушками и рекомбинировать без излучения с электронами. Тем самым возникает препятствие для перехода дырок на уровни активатора.

Явление стимуляции у цинксульфидных люминофоров, например, таких, как ZnS•Cu, в том случае, если одновременно включены источники возбуждения и ИК-лучей, наблюдается при низкой температуре, причем понижение температуры усиливает стимуляцию. Обусловлено это тем, что стимуляция связана со срывом электронов с ловушек, а так как при понижении температуры остаются заполненными даже самые мелкие ловушки, то естественно ожидать увеличения эффекта стимуляции.

Так, было показано, что у люминофора ZnS Cu снижение температуры до 4,2 К позволило увеличить интенсивность стимуляции ~ в 80 раз по сравнению с той, которая имела место при 77,4 К. При этом глубина ловушек соответствовала 0,02—0,08 эВ. Для таких мелких ловушек удалось получить стимуляцию ИК-лучами с длиной волны до 15000 нм. При 77,4 К предельная длина волны, вызывающей вспышку, соответствует 2000 нм.

Спектр стимуляции, т. е. зависимость интенсивности стимуляции от длины волны ИК-лучей у люминофора ZnS•Cu, представляет собой кривую с двумя максимумами, соответствующими 750 и 1250 нм.

При комнатной температуре стимуляция может возникнуть у цинксульфидных люминофоров с длительным послесвечением, если ИК-лучи действуют на люминофор в процессе послесвечения. В этом случае после выключения возбуждения можно при каждом включении ИК-лучей наблюдать вспышки люминесценции, интенсивность которых убывает со временем.

При комнатной температуре интенсивная стимуляция присуща люминофорам ZnS(Cu,Pb) и ZnS(Cu,Mn). В этом случае спектр излучения вспышки у люминофоров соответствует спектру излучения Pb или Mn. Предполагается, что медь служит источником электронов, запаасаемых на ловушках, образующихся при введении Pb. Спектральная область

стимуляции этих люминофоров мало отличается от таковой для люминофоров ZnS -Cu.

Люминофоры, которые дают наиболее интенсивную вспышку при облучении ИК-светом после прекращения возбуждения, относятся к классу сульфидов щелочноземельных металлов, активированных редкоземельными элементами. Эти люминофоры, называемые обычно вспышечными, нашли широкое применение в ряде специальных приборов (дозиметры, приборы ночного видения и т. д.). К вспышечным люминофорам относятся, например, SrS(Ce,Sm)[325], SrS(Eu,Sm) [326], а также SrS-CaS(Eu,Sm) [327]. Спектр вспышки зависит от присутствия Ce или Eu; введение Sm увеличивает интенсивность вспышки и определяет спектр стимуляции.

Синтез люминофора SrS(Eu,Sm) ведут в автоклаве из Ni. Шихту, содержащую карбонат стронция, серу, плавни и активатор в виде редкоземельных оксидов прокаливают в автоклаве при температуре 950 °C в течение 2 ч. Полученный спек растирают в сухой камере (без доступа влаги).

Тушение под влиянием действия ИК-лучей происходит при комнатной температуре тогда, когда на люминофор одновременно действуют возбуждающий свет и ИК-лучи.

Спектральные области тушения и стимуляции обычно совпадают, но, как показано в работе, зависимость коэффициента тушения r^* от длины волны λ определяется составом люминофора. Величина коэффициента тушения тем больше, чем меньше интенсивность возбуждающего света и концентрация активатора. Введение в люминофор некоторых тяжелых металлов, например, Ni, Co, Fe, приводит к увеличению коэффициента тушения.

Вспышечные люминофоры не нашли широкого применения хотя наш опыт говорит о том, что люминофоры на основе щелочноземельных сульфидов обладают очень интенсивной вспышкой. Считается, что они не устойчивы на воздухе, интенсивно гидролизуются влагой воздуха с выделением сероводорода. Задачу можно было бы решить с помощью защищающих от влаги покрытий, но вследствие отсутствия большой потребности эти исследования оказались экономически не оправданными.

Таким образом, явления вспышки и тушения до настоящего времени не получили достойного применения. Известные случаи применения вспышечных люминофоров в дозиметрии, в приборах ночного видения и т.п. относятся к 50-м годам прошлого века. Возможно, это связано с

невоспроизводимостью отдельных результатов. Величина вспышек постоянно изменяется и сильно зависит от условий предварительного возбуждения, что требует строгой стандартизации возбуждения.

2.4.2. Фотостимулированная люминесценция для радиографии

Первая попытка получить радиографическое изображение с помощью фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) была предпринята в 1947 г. [328], ФСЛ от рентгеновского излучения, полученная с помощью халькогенидных люминофоров, фиксировалась на фотопленке с помощью ИК излучения. В эти годы ФСЛ интенсивно исследовали для разработки преобразования ИК излучения в видимое; интерес к этому вскоре пошел на убыль. Хотя некоторые идеи получения радиографического изображения с помощью ФСЛ были предложены, никаких практических систем не появилось вплоть до 1978 г.

В 1978, был разработан материал, обладающий фотостимулированной люминесценцией $BaFX:Eu^{2+}$ ($X = Cl, Br, I$), и получен первый патент на способ радиографии с помощью этого люминофора фирмой Fuji Photo Film and Dai Nippon Togyo [329].

В 1981 г. появилось сообщение о техническом воплощении системы, а в 1983 г. Fuji Photo Film была разработана система радиографии для медицинской диагностики. Методика была объяснена следующим образом [330]:

После того как радиографическое изображение передается на экран, который представляет собой двумерный детектор ионизирующих излучений (X -, γ -, УФ-) по фотостимуляции, экран сканируется от точки к точке пучком He-Ne лазера 633 нм. ФСЛ, детектированная фотоумножителем, по высокоэффективному световоду преобразуется в электрические сигналы и отображается в зависимости от времени. Эти аналоговые сигналы логарифмически усиливаются и преобразуются в числовые сигналы. С помощью компьютерной обработки реконструируется радиограмма.

Люминофоры	Длина волны максимум е спектра ФСЛ (нм)	Длина волны максимум е спектра излучения (нм)	Время жизни ФСЛ (мкс)	ссылка
Ba ₂ B ₅ O ₂ Br:Eu ²⁺	<500, 620	430	1,0	[334]
BaBr ₂ :Eu ²⁺	580, 760	400	0,5	[332]
BaFBr:Eu ²⁺	600	320	0,8	[330]
BaFCl:Eu ²⁺	550	385	7,4	[330]
Ba ₁₂ F ₁₉ Cl ₅ :Eu		440		[337]
BaFl:Eu ²⁺	610, 660	410	0,6	[330]
Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Eu ²⁺	680	435		[336]
Ba ₅ SiO ₄ Br ₆ :Eu ²⁺	<500, 610	440	0,7	[335]
Ca ₂ B ₅ O ₉ Br:Eu ²⁺	500	445		[348]
CaS:Eu ²⁺ ,Sm ³⁺	1180	630	0,05	[341]
CsBr:Eu ²⁺	680	440	0,7	[349, 353]
CsI:Na ⁺	720	338	0,7	[339]
KCl:Eu ²⁺	560	420	1,6	[337]
LaOBr:Bi ³⁺ ,Tb ³⁺ ,Pr ³⁺	(565-650)	360	10	[340]
LiYSiO ₄ :Ce	<450	410	0,038	[348]
RbBr:Tl ⁺	680	360	0,3	[338]
RbI:Tl ⁺	730	420		[338]
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	(532, 1064)	(520)	0,108	[350]
Sr ₂ B ₅ O ₉ Br:Eu ²⁺	<500	423		[348]
SrBPO ₅ :Eu ²⁺	640	320		[351]
SrFBr:Eu ²⁺	530	320	0,6	[333]
SrS:Eu ²⁺ ,Sm ³⁺	1020	520	0,05	[338]
Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺	<500, 620	410	0,035	[342]
Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ ,Sm ³⁺	670	410	0,035	[342]

Таблица 11. Типичные люминофоры, обладающие ФСЛ

Метод под названием радиолюминографии нашел применение в биологии и материаловедении в автордиографии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и т.д. Кроме того эти пластины могут быть использованы в качестве нейтронных детекторов, если в них введены ${}^6\text{Li}$ или ${}^{157}\text{Gd}$, которые взаимодействуют с нейтронами или с гамма-квантами с образованием вторичных частиц, возбуждающих люминофор экрана [331].

Недавно активность исследований в области ФСЛ возобновилась, и были разработаны новые люминофоры ФСЛ для радиографии. Наиболее используемым материалом остается BaFX:Eu^{2+} [353-354].

Типичные люминофоры перечислены в таблице 11.

2.4.3. Характеристики и механизм ФСЛ в BaFX:Eu^{2+} ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Спектры излучения и стимуляции (спектры возбуждения ФСЛ) BaFCl:Eu^{2+} (BFC), BaFBr:Eu^{2+} (BFB), и BaFI:Eu^{2+} (BFI) показаны на рис. 1. Максимум спектра излучения находится около 400 нм. Излучение связано с разрешенным переходом $5d \rightarrow 4f$ в ионах Eu^{2+} . Время жизни излучений в BFB и BFI короче 1 мкс.

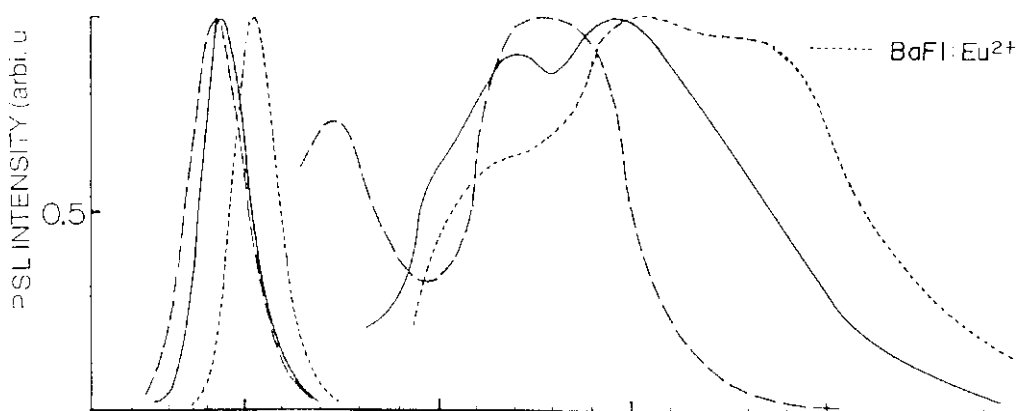


Рис. 63. Спектры излучения и стимуляции BaFCl:Eu^{2+} , BaFBr:Eu^{2+} , и BaFI:Eu^{2+} [330].

Механизм ФСЛ в BaFBr:Eu^{2+} был впервые предложен Такахаши с сотр. в виде следующей модели [343-344]:

Кристаллы BaFBr имеют тетрагональную структуру PbFCl ($P4/nmm$; D_{4h}^7). Измерения спектров ЭПР показали, что при рентгеновском облучении образуются два типа F центров а именно, $\text{F}(\text{Br}^-)$ и $\text{F}(\text{F}^-)$ центры [345]. В сильно облученных монокристаллах BaFBr:Eu^{2+} , спектр поглощения, спектр стимуляции, спектр возбуждения фотостимулированной фотопроводимости и спектр ослабления сигнала ЭПР хорошо согласуются друг с другом. Спектр

стимуляции после возбуждения УФ такой же, как и при рентгеновском возбуждении.

В УФ области имеется широкая полоса при 270 нм за счет переходов $4f \rightarrow 5d$ ионов Eu^{2+} . В области короче 250 нм, спектр поглощения, спектр возбуждения фотопроводимости и спектр образования центров ФСЛ почти такие же, что и спектры в более коротковолновой области (до 200 нм). Центры ФСЛ эффективно образуются при фотоионизации Eu^{2+} излучением с длиной волны 190 нм.

Люминофоры BaFBr:Eu^{2+} , полученные отжигом в окислительной атмосфере, имеют красную линию люминесценции ионов Eu^{3+} в добавление к фиолетовой люминесценции Eu^{2+} . У этих люминофоров интенсивность люминесценции Eu^{2+} уменьшается при сильном облучении излучением азотного лазера 337 нм, при одновременном увеличении интенсивности линий Eu^{3+} . После ФСЛ, полученной при воздействии красным светом, обе интенсивности возвращаются к первоначальной величине.

Интенсивности ФСЛ и ФСФП одинаково уменьшаются с уменьшением температуры ниже комнатной. Это указывает на то, что в процессе ФСЛ электроны, захваченные F центрами, возвращаются на ионы Eu^{3+} через зону проводимости, и благодаря этому возможно определить уровни энергии центров $\text{F}(\text{Br}^-)$ и $\text{F}(\text{F}^-)$.

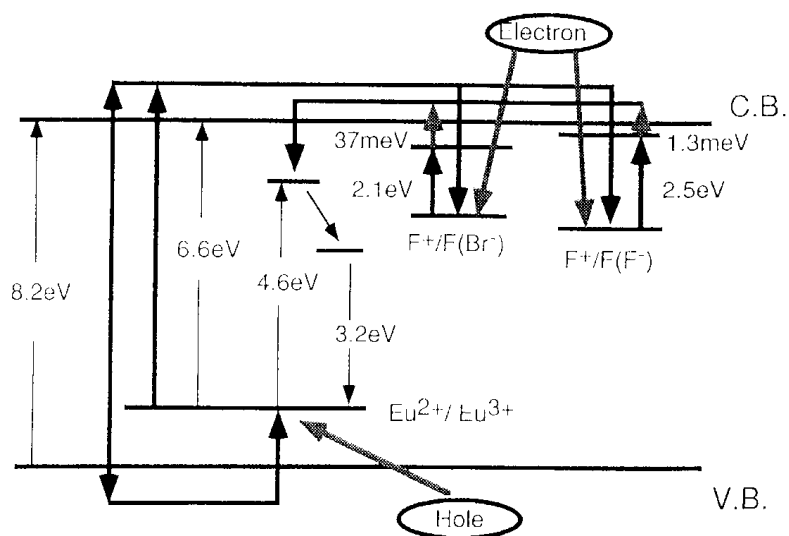


Рис. 64. Диаграмма энергетических уровней и процессы, происходящие при фотостимуляции в BaFBr:Eu^{2+} [344].

На рисунке 64 показана диаграмма уровней энергии и механизм процесса ФСЛ в BaFBr:Eu^{2+} . При рентгеновском или УФ возбуждении ионы Eu^{2+} ионизируются и превращаются в Eu^{3+} либо непосредственно, либо с

захватом дырки, тогда как электроны, возбужденные в зону проводимости захватываются F^+ центрами (вакансиями иона галогена) с образованием F центров. Облучение зеленым или красным светом вызывает ФСЛ, захваченные электроны освобождаются в зону проводимости и возвращаются на ионы Eu^{3+} , превращаясь в ионы Eu^{2+} в возбужденном состоянии; именно эти ионы и люминесцируют.

Предложенный механизм подразумевает бимолекулярность кинетики процесса ФСЛ. Количественный анализ зависимости ФСЛ от интенсивности облучения в предположении бимолекулярности кинетики показал, что линейность соблюдается в широком диапазоне практических условий [344].

2.4.4. Характеристики экрана для радиографии.

Типичный экран состоит из подложки, такой как пленка из полиэтилентерефталата, люминофорного слоя, который представляет собой частицы ФС люминофора и органическую связку, и защитного поверхностного фторполимерного покрытия.

Время жизни для ВФВ настолько короткое, что возможно считывать изображение большой площади при высокой скорости сканирования за короткий период времени. При частичной замене брома иодом в ВФВ, образуется больше F^+ центров, что приводит к более интенсивной ФСЛ; в этом случае, и спектр излучения и спектр стимуляции сдвигаются в сторону более длинных волн. Например, спектр стимуляции $BaFBr_{0.85}I_{0.15}:Eu^{2+}$, широко используемого в промышленных экранах люминофора, согласуется с длиной волны He-Ne лазера (633 нм) а также видимого полупроводникового лазера (около 680 нм), используемых в системах компьютерной радиографии. В обоих случаях излучение люминофора можно надежно отделить от излучения лазера, поскольку длины волн этих излучений достаточно разнесены друг от друга.

Если пластина считывается с помощью фиксированного количества энергии стимулирующего излучения, зависимость интенсивности света от дозы ионизирующей радиации строго линейна в диапазоне большем, чем $1:10^5$.

Фединг представляет собой явление, при котором интенсивность ФСЛ уменьшается со временем между возбуждением ионизирующим излучением и стимуляцией излучением лазера. Этот эффект вызван термическим освобождением или диффузией захваченных на ловушки электронов и/или дырок. В случае длительного облучения постоянным излучением, фединг может быть ответственен за линейность зависимости между временем экспозиции и интенсивностью ФСЛ. Однако, линейность

между дозой облучения и интенсивностью ФСЛ установлена, что позволяет количественно измерить относительное распределение дозы по экрану. Фединг увеличивается со временем сканирования и температурой. Он влияет также на длину волны и энергию считываемого светового сигнала.

При компьютерной радиографии (CR) и радиолюминографии (RLG) качество изображения экрана зависит не только от него самого. На него влияют считывающее оптическое устройство, характеристики электрической системы и системы обработки данных [346].

Размытие стимулирующего лазерного излучения на экране передается апертурой сканирующего устройства и уменьшает резкость изображения. С другой стороны, рассеяние излучаемого света не влияет на резкость. Шум состоит из квантового шума поглощаемого ионизирующего излучения, квантового шума излучаемых фотонов и структурного шума самого изображения. Фединг вызывает увеличение только квантового шума фотонов. Сегодня размер пикселей достигнут от 25 x 25 мкм до 200 x 200 мкм, что позволяет выбрать соответствующую систему считывания. Изображение можно воспроизвести повторно, так как остающаяся после считывания энергия поглощенного ионизирующего излучения может быть стерта только большой дозой видимого света. Поскольку изображение чувствительно к ионизирующей радиации, на него влияют природные радиоактивные элементы и космические лучи. Если требуется получить изображение с высокой чувствительностью, пластину перед визуализацией изображения необходимо дезактивировать, чтобы стереть влияние предыдущего облучения, особенно если оно не выдерживалось в темноте в течение длительного времени. Свинцовый экран также эффективно улучшает отношение сигнал/шум при длительных экспозициях, которые часто имеют место при автордиографии.

Системы компьютерной радиографии и радиолюминографии имеют следующие преимущества:

1. Широкий динамический диапазон и прекрасная линейность обеспечивают большую количественную информацию.
2. Дозы облучения могут быть значительно снижены. Особенно в случае автордиографии и просвечивающей электронной микроскопии, где не пользуются усилением экрана для сохранения высокого разрешения, более. Можно достичь более высокой скорости и более низкого предела обнаружения по сравнению с обычным изображением на пленках.
3. Могут быть разработаны новые методики диагностики и измерений.
4. Данные получаются в цифровой форме и могут быть легко обработаны, проанализированы, сохранены, и переданы.

Компьютерная радиография и радиолюминография открывают новое поле применения ФСЛ, поэтому следует ожидать усиление внимания к этим люминофорам.

2.5. Способы изготовления люминофоров

2.5.1. Общая схема синтеза люминофоров

Почти все люминофоры синтезируют по твердотельным реакциям при высоких температурах. Общие стадии технологии синтеза таковы: сначала смешивают исходные материалы высокой чистоты, активаторы и плавни, помещают смесь в термо- и химически стойкий контейнер и прокаливают. Спеченный продукт размалывают, промывают, просеивают и сортируют, удаляя слишком грубые и слишком мелкие частицы. В некоторых случаях продукт подвергают поверхностной обработке.

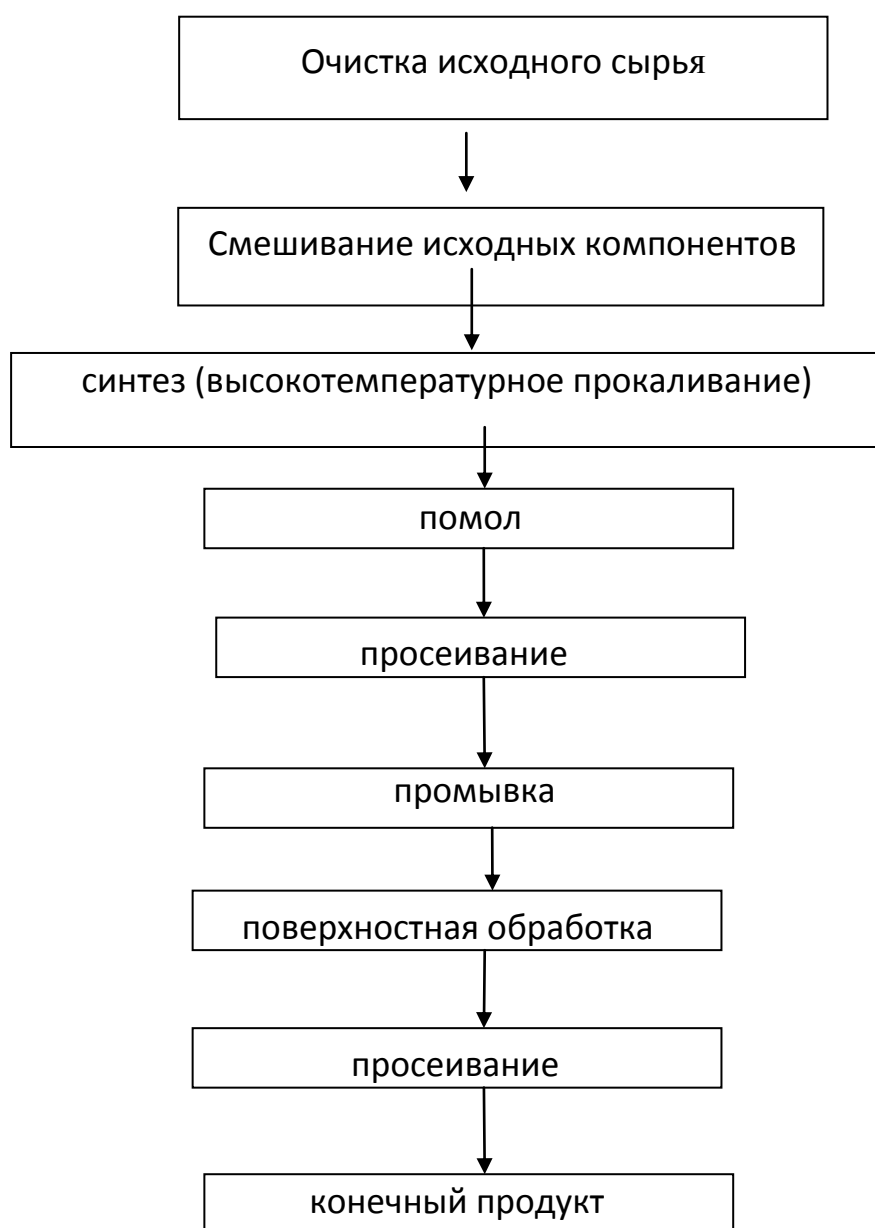


Рис. 65. Общая схема синтеза люминофоров

2.5.2. Очистка исходного сырья

Поскольку очень малые количества примеси иногда резко изменяют характеристики люминофора, исходные материалы должны подвергаться тщательной очистке.

Для цинксульфидных люминофоров, особенно тщательно следует удалять элементы группы железа. На первой стадии оксид цинка высокой чистоты растворяют в H_2SO_4 . Затем раствор приводят в контакт с металлическим цинком, чтобы перевести ионы железа и меди в металлическое состояние для удаления. Затем добавляют H_2O_2 для окисления остающихся ионов двухвалентного железа до трехвалентного состояния. Трехвалентное железо осаждают NH_4OH в виде $Fe(OH)_3$ и удаляют. Затем ионы цинка в растворе осаждают в виде ZnS обработкой раствором H_2S .

Один из наиболее важных ламповых люминофоров галофосфат кальция, $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+},Mn^{2+}$, обычно синтезируют из $CaHPO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , $CaCl_2$, Sb_2O_3 , и $MnCO_3$. Здесь $CaHPO_4$ и $CaCO_3$ составляют 90% по весу от смеси исходных компонентов. На эффективность люминесценции галофосфатного люминофора сильно влияет только присутствие тяжелых металлов, а также Na. В продажном материале содержание тяжелых металлов составляет несколько ppm, а Na в пределах от 5 до 10 ppm.

Антистоксовые и каскадные люминофоры получены на основе фторидов, окисульфидов, оксихлоридов и различных окисных систем редкоземельных элементов. Лучшими основами оказались: $\alpha-NaYF_4$, YF_3 и Y_2O_2S для зеленого, голубого и белого свечений, Y_3OCl_7 и $YbOCl$ для красного. Любая используемая основа должна содержать большие концентрации редкоземельных ионов (особенно сенсibilизаторов) так, чтобы ИК-поглощение и скорость переноса энергии от сенсibilизатора к активатору, зависящие от концентрации, могли быть оптимизированы.

Так как редкоземельные элементы имеют очень близкие химические свойства, очистка их друг от друга представляет собой сложный многоступенчатый процесс. История разделения редкоземельных элементов берет начало с открытия иттрия в 1794, и выделения церия в 1803; после чего к 1947 г. с трудом были выделены (различной степени чистоты) все РЗЭ (кроме Pm) а также Sc, Y, La, и Ac, с помощью относительно неэффективного метода фракционного осаждения. С разработкой в последние 30 лет более эффективных противоточных методов этот способ вышел из моды. В настоящее время для очистки и разделения индивидуальных редкоземельных элементов применяют хроматографические, экстракционные и электрохимические методы [355, 356].

В качестве активаторов используют Er (зеленое и красное свечение) и Tm (голубое и белое свечение). Концентрация активаторов составляет несколько тысячных долей в случае Tm и ~4 % для Er. Во всех случаях в качестве сенсibilизатора применяют Yb в концентрации 8—16 мол. %. Исходным сырьем служат оксиды редкоземельных элементов высокой степени чистоты (99,999%). Недопустимы примеси некоторых редкоземельных элементов. Рассмотрение диаграммы Дике показывает, что некоторые из РЗЭ имеют уровни близкие к уровню $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} , это 1G_4 у иона Pr^{3+} , $^6F_{11/2}$ и $^6F_{9/2}$ у иона Sm^{3+} , $^6H_{5/2}$ и $^6H_{7/2}$ у иона Dy^{3+} . В присутствии этих ионов возможна передача на них энергии от иттербия и последующее излучение инфракрасного излучения. Поэтому ионы Pr^{3+} , Sm^{3+} и Dy^{3+} являются активными тушителями антистоксовой и каскадной люминесценции. Заметно снижает люминесценцию также примесь железа в обычных для люминофоров концентрациях ($\sim 10^{-5}$ %).

В случае наиболее часто используемого редкоземельного соединения Y_2O_3 , содержание других редкоземельных элементов выдерживается ниже 10 ppm, а общее количество тяжелых металлов ниже 10 ppm.

Для получения АСВР мы применяли дополнительную многоступенчатую (50 ступеней) экстракционную очистку исходных оксидов иттрия, иттербия и эрбия от Pr^{3+} , Sm^{3+} , и Dy^{3+} . В качестве экстрагента использовали нейтральные фосфорорганические соединения. Наибольшей экстракционной способностью в ряду нейтральных фосфорорганических соединений обладают триалкилфосфиноксиды, которые нами использовались ранее при получении изотопа осмия-187 (см. гл.3.1.4.) [357]. Метод применялся также для выделения трансплутониевых элементов [358]

Опробовались триалкилфосфиноксиды (ТАФО с числом углеродов в цепи от 7 до 9) из азотнокислых растворов в присутствии комплексообразователей (комплексон). Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ и Y от кислотности раствора выражается кривой с максимумом. Наилучшее извлечение в органическую фазу элементов цериевой подгруппы получено при экстракции из 0,5 М HNO_3 , элементов иттриевой подгруппы— из 0,3 М HNO_3 [360]. Экстракция ТАФО осуществляется по сольватному механизму. РЗЭ экстрагируются в виде $Ln(NO_3)_3$ -ТАФО [361].

2.5.3. Смешивание исходных компонентов

Шихта для синтеза люминофоров содержит компоненты основного материала, активаторы и плавни. Целью прокаливания является не только обеспечить твердотельную реакцию, но и сформировать хорошо выкристаллизованные частицы с нужным средним диаметром. Вещества, добавляемые к смеси исходных материалов, чтобы помочь росту кристаллов и понизить температуру плавления смеси, называются плавнями. Обычно

плавни являются соединениями щелочных или щелочноземельных металлов с низкой температурой плавления. Чаще всего используют галогениды.

Другая важная функция плавня та, что он действует как соактиватор. В случае ZnS:Ag,Cl и ZnS:Cu,Cl , хлор, являющийся соактиватором, поставляется из плавня NaCl . Al - соактиватор в люминофорах ZnS:Cu,Au,Al [7] и ZnS:Cu,Al [8] также поставляется из плавней таких, как фториды, нитраты, сульфаты, и т.п. алюминия. В роли побочного плавня используют NH_4I .

В оксокислотных люминофорах плавень необходим не во всех случаях, поскольку исходные материалы имеют низкие температуры плавления или сублимации, что способствует росту кристаллов. Однако в некоторых случаях плавень сознательно добавляют.

Люминофор $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ обычно синтезируют прокаливанием соосажденных оксалатов иттрия и европия. В отсутствие плавней температура прокаливания очень высока (около 1400°C). При добавке галогенидов температура может быть снижена до 1200°C .

Люминофор $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ и ряд алюминатных люминофоров нуждаются в плавнях, поскольку компоненты сырья для получения этих люминофоров имеют высокую температуру плавления, и с трудом реагируют друг с другом. В первом случае роль плавня выполняет KF [369], в последнем случае - AlF_3 и MgF_2 [365].

В работе [366] люминофор $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ синтезировали сульфированием Y_2O_3 в присутствии плавня K_3PO_4 .

Обычно фосфаты и бораты не нуждаются в плавнях. В этой группе замечательный пример люминофор $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ($= 3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$). Стехиометрическое соотношение фосфата и хлорида стронция в этом люминофоре 3:1. Однако, высокая эффективность люминесценции получается только тогда, когда это отношение в исходной смеси лежит в диапазоне между 3:1,5 и 3:2; т.е. необходим большой избыток хлорида [367]. Чем больше добавлено хлорида, тем больше размер частиц. Очевидно, что хлорид действует в качестве плавня. После прокаливания непрореагировавший хлорид можно легко удалить промывкой.

Присутствие некоторых примесей снижает эффективность люминесценции, иногда очень сильно. Некоторые примеси действуют наоборот положительно; они улучшают эффективность или уменьшают ее снижение. Вид иона и его количество, влияющее на характеристики люминофора изменяются от одного люминофора к другому. В некоторых случаях небольшое количество добавляемых ионов увеличивает эффективность люминесценции. Типичный пример дает Tb^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [368]. Присутствие от 10^{-4} до 10^{-2} ат.% Tb^{3+} приводит к увеличению эффективности катодолюминесценции, иногда на несколько десятков процентов, как показано на рисунке 66. Такой же эффект дает празеодим.

Как показано на рисунке 67, эффект зависит от плотности тока при возбуждении. Истинная природа влияния Tb^{3+} определяется тем фактом, что насыщение катодолюминесценции при высокой плотности тока уменьшается при увеличении количества Tb^{3+} . Авторы предполагают, что добавленный Tb^{3+} подавляет тушение нелинейными центрами.

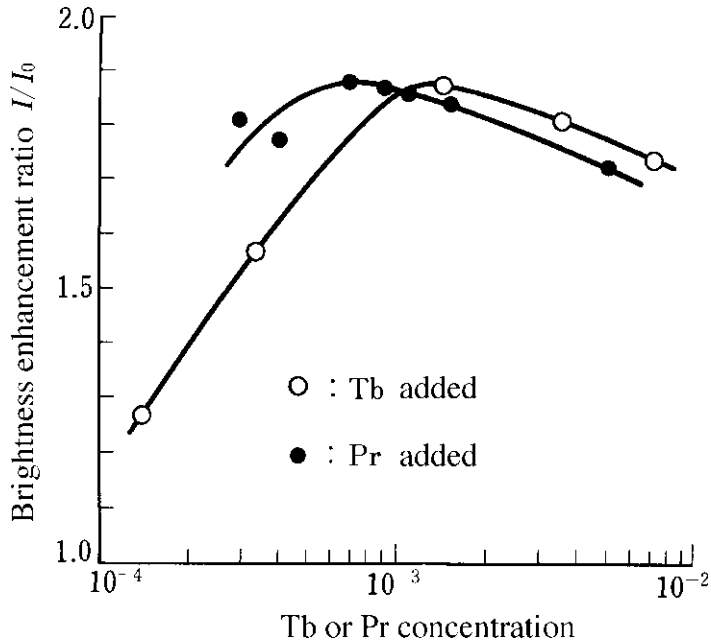


Рис. 66. Изменение интенсивности катодолюминесценции активированного Tb^{3+} и Pr^{3+} $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ (нормировано к интенсивности без добавок) [368]

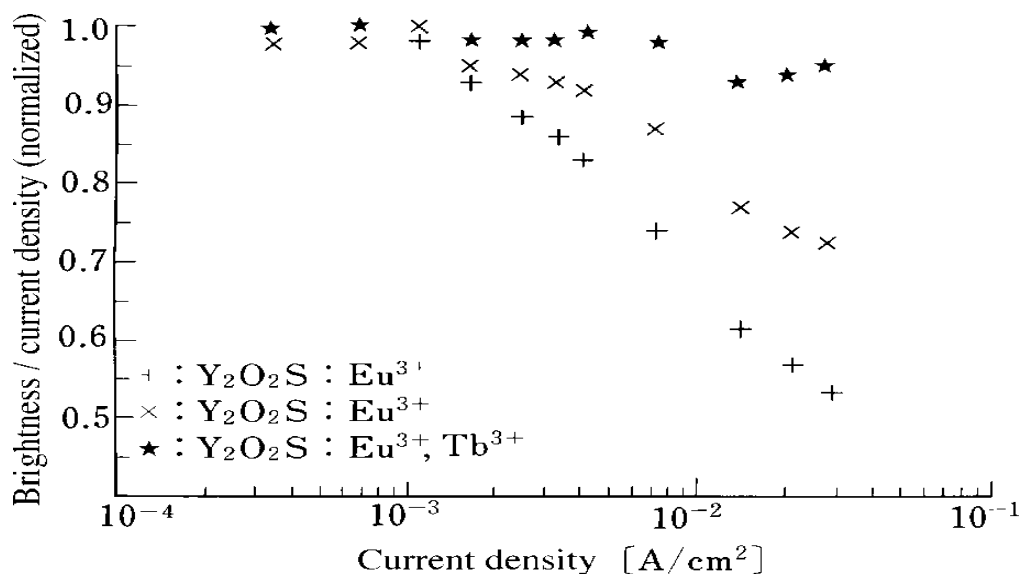


Рис. 67. Зависимость относительной эффективности катодолюминесценции полученного прокаливанием на воздухе люминофора $Y_2O_2S:Eu^{3+}, Tb^{3+}$ от плотности тока возбуждения.

+ - $Y_2O_2S:Eu^{3+}$; х - $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ отожжен на воздухе;
★ - $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ отожжен в атмосфере серы[368].

Смешивание шихты обычно производят в шаровых мельницах с фарфоровыми шарами для получения требуемой удельной поверхности. Как правило, соотношение основных компонентов соответствует стехиометрическому составу материала основы. В некоторых случаях отдельные компоненты берут в избытке. Так при синтезе окисульфидов сера в исходной шихте берется с 1,5 кратным избытком. В ходе высокотемпературного прокаливания избыток серы частично окисляется до диоксида, частично испаряется. При синтезе антистоксовых и каскадных люминофоров активаторы вводят в шихту в виде оксидов. При получении люминофоров с длительным послесвечением размолотую шихту пропитывают растворами активаторов: $Eu(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$.

Для люминофора красного свечения для цветных кинескопов, $Y_2O_3:Eu^{3+}$, синтез спеканием смеси Y_2O_3 и Eu_2O_3 не дает эффективного люминофора. В промышленности сначала растворяют Y_2O_3 и Eu_2O_3 в концентрированной азотной кислоте, и проводят соосаждение в виде оксалатов, и только затем прокаливают, получая $(Y, Eu)_2O_3$. Такую методику часто применяют также при синтезе других люминофоров.

2.5.4. Высокотемпературное прокаливание.

Синтез люминофоров производят прокаливанием исходной шихты в герметичных огнеупорных тиглях при высоких температурах 1000 – 1300 °С. Происходящие процессы исследуют методами дериватографии (ДТГ и ДТА) и рентгенографии.

Фториды редкоземельных элементов. Фториды редкоземельных элементов более чувствительны к влажности, и их труднее приготовить в виде однородного мелкодисперсного порошка, чем окисульфиды.

Типичная методика приготовления люминофоров [369] включает растворение оксидов редкоземельных элементов в азотной кислоте, осаждение фторидов в избытке плавиковой кислоты, дегидратацию в течение одной недели при 300 К, смешивание порошка с BeF_2 и NH_4F в закрытом свинцовом тигле и прокаливание при 1100 °С с последующим медленным охлаждением до 300 К. При температуре выше 800 °С BeF_2 действует как жидкий герметизатор и уплотнитель и, возможно, как флюс и геттер для кислорода. Присутствие кислорода, по-видимому, приводит к уменьшению отношения интенсивностей зеленой и красной люминесценции для комбинации ионов $Yb — Er$, по крайней мере, в некоторых фторидах.

Испаряющийся NH_4Cl вытесняет воздух из тигля. Стекловидный BeF_2 вымывается водой, а получившиеся кристаллические фториды измельчаются в порошок, который затем просеивается. Для получения фторида иттрия, активированного Er и Yb, применяют осаждение с помощью плавиковой кислоты из растворов хлоридов в азотнокислой среде. Образующиеся при этом фториды имеют вид коллоидного геля и их прокаливают сначала в инертной среде, а затем во фторирующей (HF , NH_4F , BeF_2) для удаления воды и кристаллизации аморфных частиц порошка. Иногда применяют дегидратацию в высоком вакууме при высоких температурах.

Шихту из фторидов готовят следующим образом. Смесь оксидов в требуемом молярном соотношении растворяют в горячей концентрированной соляной кислоте. Раствор разбавляют водой примерно в 2 раза, охлаждают и добавляют смесь (1:1) концентрированных HNO_3 и HF . Образовавшийся студенистый осадок выпаривают при 70° и постоянном перемешивании в течение суток, что способствует его кристаллизации. Затем осадок отделяют от маточного раствора и многократно промывают смесью 10%-ных HNO_3 и HF до полного удаления хлоридов. Окончательно осадок промывают метанолом и сушат при 110° . Полученный порошок затем медленно нагревают до 800° в потоке инертного газа в течение 2 ч, а затем в потоке безводного фтористого водорода при 900° в течение 4—8 ч. Прокаливание ведут в лодочке из стеклоуглерода или платины, помещенной в трубку из этих же материалов.

Несколько сложнее процесс приготовления эффективного люминофора $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ [369]. В этом случае важно использовать шихту, содержащую не более 32 мол.% YF_3 , чтобы температура ликвидуса поддерживалась ниже 691°C ; при этом NaYF_4 будет кристаллизоваться непосредственно в гексагональной форме. Чтобы облегчить получение однородных кристаллов при низкотемпературном прокаливании NaF с соответствующей смесью редкоземельных фторидов, авторы работы [369] использовали реакцию разложения Na_2SiF_6 с осажденным $(\text{Yb,Er})\text{F}_3$ при температуре $\sim 630^\circ\text{C}$ с последующим медленным охлаждением. Метод выращивания люминофоров YF_3 , предложенный в работе [370], лучше поддается контролю, однако существенного выигрыша в эффективности достигнуто не было. Режим прокаливании и соотношение компонентов подбирают таким образом, чтобы образовалась гексагональная фаза NaYF_4 , так как примесь кубической фазы резко снижает эффективность люминофоров.

Оксихлориды редкоземельных элементов. Аналогичным способом приготавливают оксихлориды, но с использованием HCl и прокаливанием в смеси хлора с воздухом при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ [370].

Иногда для получения оксихлоридов применяют гидролиз хлоридов редкоземельных элементов, плавяных в токе влажного азота (пропущенного через холодную воду) при $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Применяют также метод, основанный на прокаливании оксидов в газовой среде, содержащей хлорид аммония.

Оксисульфиды редкоземельных элементов.

Для превращения оксидов в оксисульфиды путем прокаливании в закрытом корундовом тигле при 1100°C применялась смесь Na_2CO_3 , S и K_3PO_4 [371]. Нежелательное окисление можно заметить по цвету прокаленной смеси.

Оксисульфиды редких земель, активированные иттербием, гольмием, эрбием и тулием мы синтезировали прокаливанием смеси соответствующих оксидов с содой, серой фторидом натрия и дигидрофосфатом калия при температуре до 1100° . Прокалывание ведут в закрытых тиглях на воздухе. Полученный спёк обрабатывают водой для удаления растворимых солей и полисульфидов. При синтезе очень существенным оказывается правильный подбор соотношения компонентов и отсутствие подсоса воздуха.

Y_2O_3 превращается в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ уже при 700°C , но реакция происходит слишком медленно. При 1180°C , сульфирование происходит полностью за очень короткое время, около 10 мин. Частицы $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, образующиеся на начальной стадии реакции, сохраняют первоначальную форму частиц Y_2O_3 . Это указывает на то, что $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ сначала образуется по реакции между паровой и твердой фазами, между газообразными Na_2S_x или S_x и твердым Y_2O_3 . Вслед за этим частицы укрупняются и выкристаллизовываются в расплаве плавня. Излучение Eu^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ наблюдается сразу после образования матрицы, что позволяет считать диффузию ионов Eu^{3+} в решетке основы быстрой.

Дериватограммы смесей отдельных компонентов шихты в инертной атмосфере приведены на рис. 68 на примере $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}\cdot\text{Yb}\cdot\text{Er}$. На кривых нагревания наблюдаются эндотермические эффекты обезвоживания и фазового превращения KH_2PO_4 , полиморфных превращений и плавления серы, эффекты образования фаз полисульфида натрия и их последующего плавления. Экзотермический эффект образования оксисульфида наблюдается при температуре 650°C

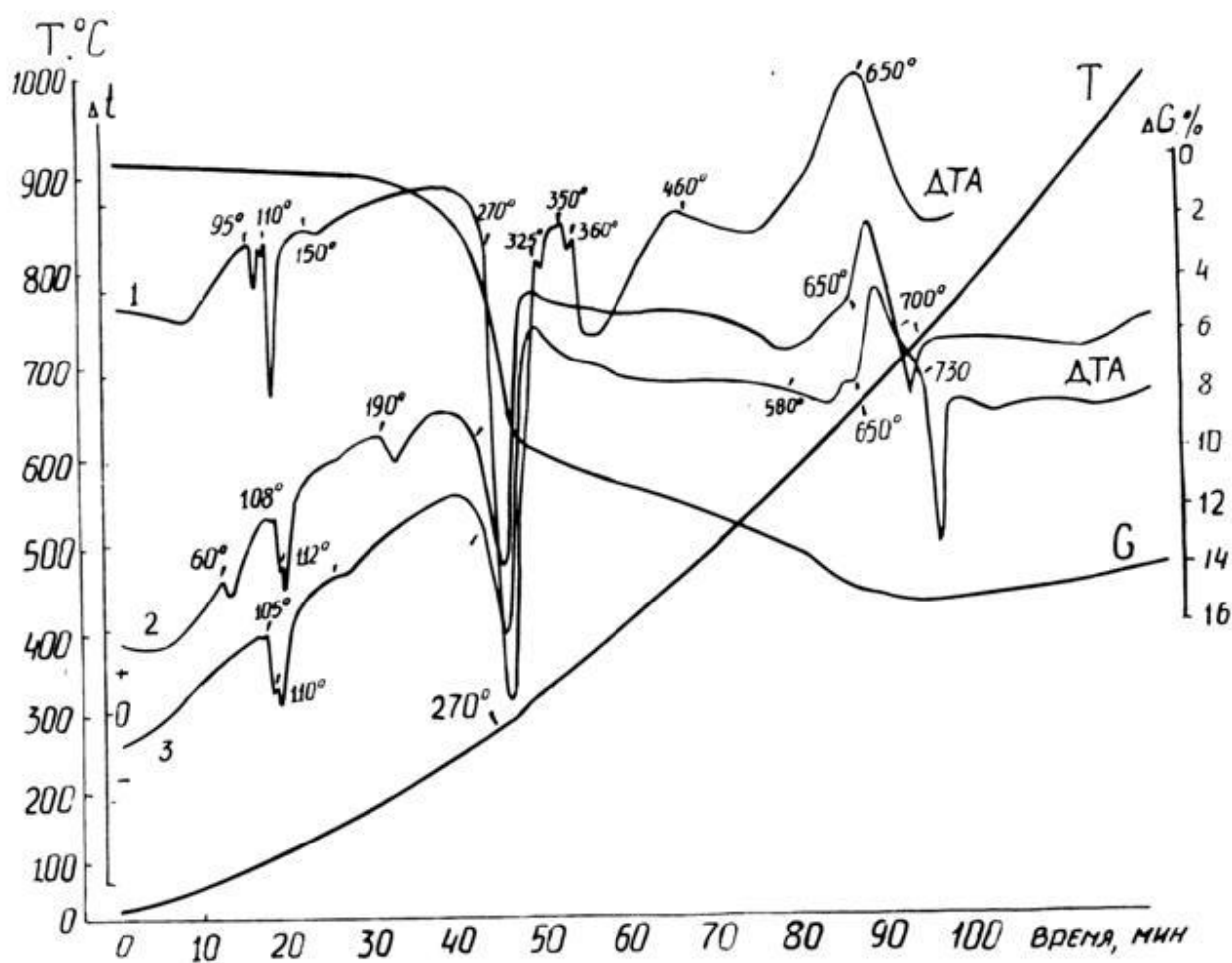


Рис. 68. Дериватограммы смесей компонентов шихты для получения оксисульфидного люминофора.

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{S}$
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{S} + \text{La}_2\text{O}_3$
4. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{S} + 0,1\text{KH}_2\text{PO}_4$

Присутствие в качестве плавня фторида натрия в количестве 2-3 % от массы шихты приводит к увеличению яркости за счет уменьшения мелкой фракции (частиц размером < 2 мкм).

Применяется низкотемпературный отжиг ($450 \pm 50^\circ\text{C}$) на воздухе готового люминофора. При этом наблюдается упорядочение структуры за счет окисления избыточной серы и увеличивается термостойкость люминофора.

Следует обратить внимание на то, что в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ при замене одного из атомов кислорода на серу происходит перераспределение излучения Er^{3+} от красного к зеленому. В чистом оксиде в излучении преобладает красная полоса, в оксисульфиде – зеленая.

Для синтеза используют оксиды, полученные разложением оксалатов, поскольку такие продукты имеют повышенную химическую активность.

Алюминаты стронция. В качестве примера получения алюминатных люминофоров длительного послесвечения приведем способ получения фотонакопительного люминофора на основе алюминатов стронция и магния [372].

Для получения люминофора производят первичный помол смеси из гидроксидов стронция, алюминия, оксида магния и карбоната марганца в стехиометрических соотношениях на вибромельнице в течение 0,5-1 ч. Пропитывают размолотую шихту растворами активаторов: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Производят второй помол в вибромельнице до удельной поверхности, превышающей $24,0 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ в течение 2-6 ч. Размолотую повторно шихту брикетируют в гранулы, кальцинируют при $800-900^\circ\text{C}$ в течение 0,5-2 ч. Производят промежуточное дробление в вибромельнице. Затем подвергают термообработке 7-10 часов в проходной многозонной печи с постепенным подъемом температуры от 20 до 1330°C в атмосфере диссоциирующего аммиака при $p=10-100 \text{ мм рт.ст.}$ и охлаждением в последней зоне до 220°C .

2.5.5. Получение люминофоров с помощью золь-гель технологии

Люминофоры для большинства применений изготавливают в виде порошков. Качество приборов зависит от природы этих порошков, размера их зерен и однородности.

Как правило, люминофоры для практических применений должны иметь хорошую кристалличность. Это особенно важно для низковольтной катодолюминесценции, используемой в широко распространенных сегодня дисплеях на полевой эмиссии. В этих приборах электроны низкой энергии не проникают глубоко в зерна люминофора, и для получения высокой эффективности размер зерен люминофора должен быть как можно меньше.

Размеры зерен люминофора, полученного по твердотельной химической реакции, зависят от температуры и длительности процесса спекания. Чем ниже температура и короче период спекания, тем более мелкие частицы люминофора, но одновременно при этом ухудшается кристалличность и однородность зерен.

Чтобы справиться с этой проблемой часто пользуются "мокрыми" способами с применением специфических водных растворов металлических солей. Добавление $\text{NH}_4(\text{OH})$ или щавелевой кислоты приводит к осаждению гидроксидов или оксалатов. В этом случае компоненты осадка находятся в тесном контакте друг с другом на молекулярном уровне, и химическая реакция происходит необычайно эффективно.

Золь-гель технология [273-277] синтеза люминофоров относится к мокрым методам. Металлорганическое соединение, гидроксид или

алкоксид металла, используется в роли прекурсора. Алкоксиды либо сами являются жидкими, либо растворимы в определенных органических растворителях. Подходящие реагенты индуцируют процессы гидролиза и гелеобразования, в результате чего получают гомогенные гели из смеси алкоксидов. Для получения порошкообразных или керамических образцов, гели надо обжечь и прокалить как и в традиционных методах. Золь-гель метод особенно привлекателен при получении тонких пленок, покрытий на подложках и образцов сплавляемых в желаемой форме.

«Золь-гель» метод основан на способности, хелатных комплексов с ионами металлов, образовывать низкомолекулярные олигомеры, при нагревании последних происходит дальнейшая полимеризация и образуется гель, при разложении которого получается оксидный порошок. С помощью золь-гель метода получают оксидные, гомогенные системы, а их дальнейшая модификация приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице.

Золь-гель метод был открыт еще в 19 веке, но не был достойно оценен, пока в 1980 г. он не был открыт заново, и было показано, что он очень полезен при синтезе различных материалов, имеющих практическую ценность. С этого момента метод стал привлекать большое внимание и интенсивно исследовался.

Золь – коллоидная суспензия твердых частиц, суспензированных в жидкости; частицы состоят из плотных оксидов или многомерных кластеров, образованных перкурсорами и реагентами.

Гель сложное вещество, состоящее из непрерывной твердой скелетообразной структуры, являющейся результатом желирования золя; гель образует ячейки, в которых капсулированы коллоидальные жидкости. При термообработке эта жидкость может вытекать из геля, таким образом получают твердые стекла или керамики.

Золь-гель процесс используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон и др.

На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора - золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} - 10^{-6} м. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования.

Коагуляционные структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку

дисперсионной среды, сила взаимодействия частиц составляет 10^{-11} - 10^{-10} Н/контакт, а расстояние между ними - 10^{-8} - 10^{-7} м. Такие структуры характеризуются полным самопроизвольным восстановлением после механического разрушения. Дальнейшее повышение объемной концентрации и поверхности дисперсной фазы приводит к постепенному исчезновению способности к тиксотропному восстановлению, а по мере снижения содержания дисперсионной среды теряются также эластичные и пластичные свойства. При фиксации частиц в структуре, соответствующей ближней коагуляции, прочность коагуляционных контактов возрастает до 10^{-9} - 10^{-8} Н, а расстояние между частицами снижается до 10^{-9} м. На этой стадии могут возникнуть и атомные (точечные) контакты, характеризующиеся прочностью 10^{-8} - 10^{-6} Н/контакт. На практике чаще встречаются коагуляционные структуры обоих типов. Для повышения стабильности структур, регулирования реологических свойств и управления процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации поверхности частиц добавками ПАВ. Такие системы обладают высокой пластичностью. Структура получаемых гелей сохраняется даже при таких больших размерах частиц дисперсной фазы, как 10^{-4} м. Это свойство используется при получении различных материалов, требующих введения в состав композиции более грубодисперсных частиц. Например, при производстве огнеупоров в качестве связующих грубых порошков применяют гели из того же материала, при этом температура спекания снижается. Коагуляционные силы способны не только сохранять форму геля, что важно при формовании изделий, но вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из пор геля, уменьшением его объема, повышением плотности и прочности. Этот эффект используется при формировании структуры геля с определенным содержанием дисперсионной среды и размером пор, что важно при производстве сорбентов, катализаторов.

При удалении дисперсионной среды появляются прочные фазовые контакты, при этом тиксотропные свойства теряются и механические разрушения структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело- ксерогель. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью. Благодаря высокой дисперсности ксерогелей (размер частиц 10^{-8} - 10^{-6} м) путем формования и спекания производят прочные, плотные изделия с определенной геометрической формой из тугоплавких материалов, например, из оксидов, карбидов и нитридов.

Для получения золь применяют диспергационные и конденсационные методы. Первые включают механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит при совершении внешней механической работы над системой. В лабораторных и промышленных условиях используют шаровые и вибромельницы. Более тонкое диспергирование осуществляют в дезинтеграторах. Используют также ультразвуковые и электродинамические методы. Затраты на работу на диспергирование в промышленных масштабах могут быть значительно уменьшены путем абсорбции понижения прочности диспергируемых тел.

Для получения золь труднорастворимых оксидов часто применяют метод пептизации, при этом золи стабилизируются анионами, например Cl^- , NO_3^- .

Конденсационные методы получения золь включают физические методы, основанные на конденсации пара, замене растворителя или изменении растворимости с температурой, и химические, основанные на конденсации новой фазы, возникающей при химической реакции. Для получения золь необходимо, чтобы одновременно возникло множество центров конденсации или зародышей новой фазы. При этом скорость образования зародышей должна намного превосходить скорость кристаллов. Разработаны методы, использующие экстракцию и ионный обмен, например, при получении золь ядерного топлива из исходных растворов соответствующих нитратов. Концентрирование полученных золь с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракцией разбавителями, например, воды спиртами. Однако эти процессы медленны и не очень удобны для крупнотоннажного производства.

Большое развитие получили методы производства гелевых или капиллярно-пористых материалов (силикагели, алюмогели и мн. др.), в которых получение золь и гелей осуществляют как единый процесс с использованием конденсации химического зарождения свободнодисперсных частиц с последующим структурированием в том же аппарате или объеме. Полученный гель отделяют от маточного раствора, промывают и подвергают термической обработке. Наиболее перспективные процессы, обеспечивающие получение гранулированных материалов в форме микросфер и осуществляемые для этого в капле раствора.

Исходные материалы для золь-гель синтеза представляют собой алкоксиды в твердой или жидкой форме.

Таблица 12. Некоторые использованные нами при синтезах люминофоров алкоксиды металлов и рекомендуемые растворители

Наименование	Химическая формула	Растворитель
Алюминия изопропилоксид	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	Изопропанол
Алюминия <i>n</i> -бутоксид	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	<i>n</i> -бутанол
Алюминия(<i>вторичный</i>) бутоксид	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	жидкий
Церия изопропаноксид	$\text{Ce}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	Изопропанол
Меди этоксид	$\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Этанол
Диспрозия изопропаноксид	$\text{Dy}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	толуол–изопропанол
Эрбия изопропаноксид	$\text{Er}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	толуол–изопропанол
Гадолия изопропаноксид	$\text{Gd}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	толуол–изопропанол
Гафния <i>n</i> -бутоксид	$\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	жидкий
Лантана изопропаноксид	$\text{La}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	Изопропанол
Лития изопропаноксид	$\text{Li}(\text{O C}_3\text{H}_7)$	Изопропанол
Лития метоксид	$\text{Li}(\text{OCH}_3)$	Метанол
Празеодима изопропаноксид	$\text{Pr}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	толуол–изопропанол
Изопропаноксиды редких земель	$\text{R}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	Изопропанол
тетраэтоксисилан (ТЭОС)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	жидкий
Тетраметоксисилан (ТМОС)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	жидкий
Стронция изопропаноксид	$\text{Sr}(\text{O C}_3\text{H}_7)_2$	Изопропанол
Иттрия изопропаноксид	$\text{Y}(\text{O C}_3\text{H}_7)_3$	Изопропанол
Цинка изопропаноксид	$\text{Zn}(\text{O C}_3\text{H}_7)_2$	Изопропанол

Алкоксиды являются металлорганическими соединениями, в которых атом водорода в ионе гидроксила или в ОН группе спирта замещается на атом металла. Некоторые растворы алкоксидов доступные в продаже приведены в таблице 1. Ионы активатора вводят либо с помощью раствора другого алкоксида, либо из водного раствора легирующего иона. Жидкая смесь алкоксидов металлов тщательно перемешивают. С целью

стимулирования гидролиза добавляют соляную кислоту до pH приблизительно 2–5.

Химические и физические процессы подобны для любых алкоксидов, поэтому для иллюстрации выбраны алкоксиды кремния.

Для этих матриц обычно используют ТМОС (тетраметоксисилан, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, жидкость) или ТЭОС (тетраэтоксисилан, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, жидкость). Они быстро реагируют, но нерастворимы в воде.

Для получения растворов прекурсора в качестве растворителя обычно используют метанол (MeOH) или этанол (EtOH).

Гидролиз. Смесь воды, спирта, и HCl составляют так, чтобы pH был от 2 до 5, при этом HCl действует в качестве катализатора процесса. Этот кислый раствор медленно по каплям добавляют в смесь алкоксидов прекурсора. Реакция алкоксида с водой является реакцией гидролиза. При гидролизе гидроксильная (OH) группа присоединяется к атому металла, замещая алкоксидную (OR) группу в ТМОС или ТЭОС. Типичная реакция происходит R становится на место алкильного радикала, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. R = CH_3 для ТМОС и R = C_2H_5 для ТЭОС. Гидролиз может происходить с одной из OR групп молекулы. Если по методу золь-гель производят легирование, водные растворы, содержащие легирующий ион/ионы, добавляют на стадии гидролиза.

Желирование. В соответствующих термодинамических условиях происходит желирование. Желирование – непрерывный процесс, в котором две частично гидролизованные молекулы соединяются и переплетаются друг с другом с освобождением воды или спирта.

«Золь-гель» метод основан на способности, хелатных комплексов с ионами металлов, образовывать низкомолекулярные олигомеры, при нагревании последних происходит дальнейшая полимеризация и образуется вязкая смола (гель), при разложении которой получается оксидный порошок. С помощью золь-гель метода получают оксидные, гомогенные системы, а их дальнейшая модификация приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице.

Технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя и последовательное перевод его в гель.

Золь-гель процесс используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон и др.

На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора - золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} - 10^{-6} м. Увеличение

концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования.

Коагуляционные структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды, сила взаимодействия частиц составляет 10^{-11} - 10^{-10} Н/контакт, а расстояние между ними - 10^{-8} - 10^{-7} м. Такие структуры характеризуются полным самопроизвольным восстановлением после механического разрушения. Дальнейшее повышение объемной концентрации и поверхности дисперсной фазы приводит к постепенному исчезновению способности к тиксотропному восстановлению, а по мере снижения содержания дисперсионной среды теряются также эластичные и пластичные свойства. При фиксации частиц в структуре, соответствующей ближней коагуляции, прочность коагуляционных контактов возрастает до 10^{-9} - 10^{-8} Н, а расстояние между частицами снижается до 10^{-9} м. На этой стадии могут возникнуть и атомные (точечные) контакты, характеризующиеся прочностью 10^{-8} - 10^{-6} Н/контакт. На практике чаще встречаются коагуляционные структуры обоих типов. Для повышения стабильности структур, регулирования реологических свойств и управления процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации поверхности частиц добавками ПАВ. Такие системы обладают высокой пластичностью. Структура получаемых гелей сохраняется даже при таких больших размерах частиц дисперсной фазы, как 10^{-4} м. Это свойство используется при получении различных материалов, требующих введения в состав композиции более грубодисперсных частиц. Например, при производстве огнеупоров в качестве связующих грубых порошков применяют гели из того же материала, при этом температура спекания снижается. Коагуляционные силы способны не только сохранять форму геля, что важно при формовании изделий, но вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из пор геля, уменьшением его объема, повышением плотности и прочности. Этот эффект используется при формировании структуры геля с определенным содержанием дисперсионной среды и размером пор, что важно при производстве сорбентов, катализаторов.

При удалении дисперсионной среды появляются прочные фазовые контакты, при этом тиксотропные свойства теряются и механические разрушения структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело- ксерогель. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью. Благодаря высокой дисперсности ксерогелей (размер частиц 10^{-8} - 10^{-6} м) путем формования и

спекания производят прочные, плотные изделия с определенной геометрической формой из тугоплавких материалов, например, из оксидов, карбидов и нитридов.

Для получения зольей применяют диспергационные и конденсационные методы. Первые включают механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит при совершении внешней механической работы над системой. В лабораторных и промышленных условиях используют шаровые и вибромельницы. Более тонкое диспергирование осуществляют в дезинтеграторах. Используют также ультразвуковые и электродинамические методы. Затраты на работу на диспергирование в промышленных масштабах могут быть значительно уменьшены путем абсорбции понижения прочности диспергируемых тел.

Для получения зольей труднорастворимых оксидов часто применяют метод пептизации, при этом золи стабилизируются анионами, например Cl^- , NO_3^- .

Конденсационные методы получения зольей включают физические методы, основанные на конденсации пара, замене растворителя или изменении растворимости с температурой, и химические, основанные на конденсации новой фазы, возникающей при химической реакции. Для получения зольей необходимо, чтобы одновременно возникло множество центров конденсации или зародышей новой фазы. При этом скорость образования зародышей должна намного превосходить скорость кристаллов. Разработаны методы, использующие экстракцию и ионный обмен, например, при получении зольей ядерного топлива из исходных растворов соответствующих нитратов. Концентрирование полученных зольей с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракцией разбавителями, например, воды спиртами. Однако эти процессы медленны и не очень удобны для крупнотоннажного производства.

Большое развитие получили методы производства гелевых или капиллярно-пористых материалов (силикагели, алюмогели и мн. др.), в которых получение зольей и гелей осуществляют как единый процесс с использованием конденсации химического зарождения свободнодисперсных частиц с последующим структурированием в том же аппарате или объеме. Полученный гель отделяют от маточного раствора, промывают и подвергают термической обработке. Наиболее перспективные процессы, обеспечивающие получение гранулированных материалов в форме микросфер и осуществляемые для этого в капле раствора.

Один из вариантов золь-гель процесса (метод внешнего гелеобразования) для получения гранулированного керамического

материала заключается в экстракционном удалении дисперсионной среды - воды из капли золя оксида металла, взвешенной или медленно движущейся в потоке органического экстрагента (длинноцепочечный алифатический спирт). После отверждения (гелеобразования) гель-сферы выводят из потока экстрагента, сушат и подвергают термической обработке.

Другой вариант метода внешнего гелеобразования - гель-поддерживающее осаждение - также включает массообмен на границе раздела двух фаз и отличается от описанного выше тем, что процессы получения золя и геля в объеме капли осуществляются без временного и пространственного их разделения. К раствору соли металла (например, нитрата) добавляют раствор полимера (например, поливинилового спирта) и формамид в качестве модификатора поверхности. Полученный раствор капельно диспергируется в ванну с раствором NH_3 , где происходит образование частиц твердой фазы высокой дисперсности в объеме капли. Прочность частиц обеспечивается структурой, состоящей из переплетенных молекул поливинилового спирта. После отверждения гель-сферы промывают водой, сушат и прокаливают до требуемой плотности. Разработано несколько вариантов этого процесса для получения оксидов элементов III-VI и VIII групп с использованием различных полимеров естественного и искусственного происхождения, а также различных ПАВ.

Разработан метод внутреннего гелеобразования, который заключается в капельном диспергировании охлажденного метастабильного водного раствора, содержащего гидролизующую соль и реагенты (мочевина и гексаметилентетрамин), в горячую (не выше 100°C) не смешивающуюся с водой дисперсионную среду. В объеме капель при их нагревании происходит гомогенный гидролиз, и образуются гель-сферы практически идеальной формы. После отделения гель-сфер от дисперсионной среды их промывают раствором NH_3 , сушат и подвергают термической обработке для получения микросфер с требуемыми характеристиками. Таким путем, например, получают оксидное ядерное топливо для виброуплотненных ТВЭЛОВ. Если в исходный раствор ввести коллоидный углерод, то в результате термической обработки в вакууме получают карбиды в форме микросфер, а при обработке в атмосфере N_2 - нитриды с плотностью, близкой к теоретической.

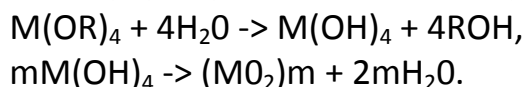
Цитратный золь-гель метод синтеза. Метод сам по себе не дорог, т.к. практически не требует аппаратуры (отсутствие операции центрифугирования, фильтрации, промывки и сушки), а в качестве исходных материалов чаще всего используются доступные нитраты. Препаративно-цитратный вариант золь-гель процесса осуществляется следующим образом. В смеси водного раствора нитратов и этиленгликоля (иногда добавляют аммиак для повышения pH до 3-5) добавляют раствор лимонной кислоты в соотношении 1 г-эквивалент кислоты на 1 г-эквивалент металла.

Этиленгликоль обычно берут в избытке, поскольку гидроксильные группы стабилизируют в растворе металл-цитратные комплексы и способствуют образованию низкомолекулярных олигомеров.

Другой метод, часто относимый к числу золь-гель процессов - так называемая алкоксотехнология. Она основана на получении порошков (или тонких пленок) при медленном гидролизе смеси растворов алкоголятов металлов. Метод перспективен для получения небольших количеств очень чистых и гомогенных порошков, а также волокон, пленок, керамики. Недостаток метода - малая доступность и дороговизна исходных для синтеза реактивов. Кроме того, специфическая для керамических материалов проблема алкоксидного метода заключается в трудности приготовления гомогенной смеси алкоксидов, поскольку практически не существует алкоголятов кальция, растворимых в распространенных растворителях.

Получение гибридных нанокомпозитов золь-гель-методом

С экологической точки зрения оптимальными являются бессточные способы получения композиционных материалов, в частности, золь-гель-метод. Золь-гель метод — удобный путь получения дисперсных материалов, он позволяет исключить многочисленные стадии промывки, так как в качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта. Этот метод основан на реакциях полимеризации неорганических соединений и включает следующие стадии: 1) приготовление раствора (в качестве растворителей служит алкоголь (Alk) — спирты разной природы); 2) образование геля; 3) сушка; 4) термообработка. Обычно исходными веществами служат алкоксиды металлов с общей формулой $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$, лантаниды и др., $R = Alk, Ar$), которые гидролизуются при добавлении воды; реакцию проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля. Например, при $n = 4$



Разумеется, реальный процесс намного сложнее и протекает одновременно по нескольким направлениям. При этом существенное значение имеют условия протекания: использование катализаторов или ингибиторов, природа металла и алкоксигруппы.

Таким образом, золь-гель-процесс включает гидролиз, полимеризацию (химически контролируемую конденсацию) гель-прекурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией. В качестве прекурсоров чаще всего используют тетраметилоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые формируют силикагелевую структуру («хозяин») вокруг допанта («гость») и тем самым создают как бы специфическую клетку-ловушку. Нуклеация протекает через образование поляядерного комплекса, концентрация которого увеличивается, пока не

достигается некоторое пересыщение, определяемое его растворимостью. С этого момента начинается рост образовавшихся ранее зародышей, а новые зародыши уже не образуются. На стадии образования геля (желатинизации) можно проводить пропитку гелей ионами различных металлов.

Образующиеся оксополимеры имеют структуру ультратонкой пористой сетки с размерами пор 1 ... 10 нм, подобную структуре цеолитов. Их удельная поверхность в зависимости от условий синтеза составляет 130 ... 1260 м²/г, насыпная плотность равна 0,05 ... 0,10 г/см³. Условия сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяют текстуру продукта. Образование структуры и текстуры продукта завершается на стадии термообработки.

Этим методом могут быть синтезированы нанокомпозиты на основе керамики гетерометаллического типа, например перовскита со структурой АВО₃. Такие материалы (в основном пленочные, эпитаксиально ориентированные) обладают специфическими ферро-, пьезо- и пироэлектрическими свойствами и широко применяются в электронике и оптоэлектронике. Перовскиты, например PbTiO₃, обычно получают, прокаливая при температурах выше 600 °С измельченную в вибромельнице смесь РbО и TiO₂. Однако РbО токсичен и присутствие его фазы в конечном продукте нежелательно. Золь-гель-технология получения перовскита PbTiO₃ свободна от этих недостатков. Смесь Ti(OH)₄, PbO₂• 3H₂O, этиленгликоля и лимонной кислоты в соотношении 1 : 1 : 40 : 10 перемешивают при 50 °С. Далее проводят полимеризацию полученных комплексов металлов при 130 °С и пиролиз при 300 °С. Образующийся порошкообразный прекурсор прокаливают на воздухе в течение 2 ч при 400 ... 600 °С и получают тонкие пленки PbTiO₃, сохраняющие свойства блочного материала.

Важной областью применения наноструктурированных полиметаллических материалов может стать получение мультикомпонентных сталей, например, сталей типа М50 (содержащих 4,0; 4,5; 1,0; 0,8 мас.% Cr, Mo, V, C соответственно, остальное — Fe), используемых главным образом в авиастроении для изготовления опорных подшипников, в газотурбинных двигателях и т. п. Обычно сталь М50 содержит значительное количество частиц углерода микронных размеров, которые инициируют образование усталостных трещин в материале подшипников. Ожидалось, что механические свойства таких структурированных материалов можно улучшить, уменьшив размер зерен, осаждаемых в местах дефектов (залечивание микротрещин). В качестве полимерного ПАВ используют поливинилпирролидон, прекурсорами для стали М50 служат Fe(CO)₅, Cr(Et;C₆H₆)₂, Mo(Et;C₆H₆-x)₂ (x = 0... 4) и V(CO)₆. Процесс проводят в сухом декалине при ультразвуковой обработке. После удаления растворителя и газовой фазы, образовавшиеся коллоидные частицы имеют средний диаметр 7 нм и представляют собой гомогенный

сплав. Возможно, такой подход окажется полезным и для создания магнитных материалов.

В технике нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20% более высокие прочность и твердость, на 50% более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Натурные испытания показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает, по меньшей мере, половину требуемого повышения свойств.

2.5.6. Синтез нанодисперсных люминофоров

Большое число исследований показывает, что АС люминесценция нанокристаллов, легированных редкоземельными ионами, очень чувствительна к их форме и размеру, что побудило новый всплеск синтезов фторидных нанокристаллов желательной морфологии [378, 379]. Например, были синтезированы нанокристаллы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ различной формы и исследована их антистоксовая люминесценция [380]; Ritcey и др. синтезировали наночастицы YF_3 с гексагональной и тетрагональной формой [381]; Li и др. синтезировали нанопластинки LaF_3 . Однако, в качестве матрицы для люминофоров BaSiF_6 исследовали редко за исключением порошков легированных Pr^{3+} и обладающих каскадной люминесценцией [383].

В работе [384] описан синтез антистоксовых люминофоров на основе наностержней фторсиликата бария, совместно легированного иттербием и тулием. Синтез проводили следующим образом: два идентичных раствора, обозначаемые микроэмульсии I и II, получали растворением 2,25 г СТАВ (цетилтриметиламмоний) в 50 мл циклогексана и 2,5 мл 1-пентанола. Обе микроэмульсии отдельно перемешивали в течение 30 мин, затем 2 мл 0.5 М водных растворов хлоридов (BaCl_2 , YbCl_3 , и TmCl_3) и 2 мл 10% водного раствора H_2SiF_6 по каплям добавляли к микроэмульсиям I и II, соответственно. После энергичного перемешивания в течение 1 часа, две прозрачные микроэмульсии смешивали и перемешивали еще 10 мин. Раствор микроэмульсий переносили в нержавеющей автоклав с тефлоновыми уплотнениями объёмом 25 мл и нагревали при 130 °С в течение 12 ч. Полученная суспензия быстро охлаждалась до комнатной температуры сразу после нагревания, а затем хранилась при постоянной температуре 30 °С. После выдержки в течение 24 ч образцы собирали и промывали несколько раз абсолютным спиртом и дистиллированной водой.

Окончательно наностержни BaSiF_6 получали центрифугированием и сушкой в вакууме при комнатной температуре.

Морфологию нанокристаллов характеризовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии ТЕМ, которая ясно показала, что наноструктура стержнеподобна.

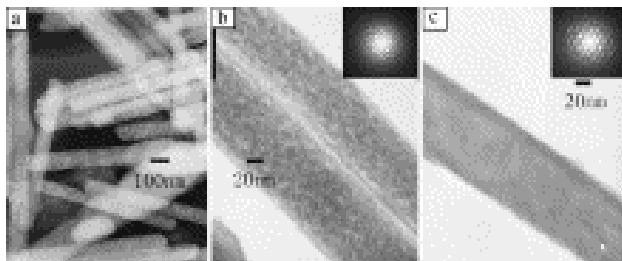


Рис. 69. (a) ТЕМ картинка наностержней BaSiF_6 до старения. (b) Увеличенная ТЕМ картинка до старения. (c) ТЕМ картинка и картина электронной дифракции наностержней BaSiF_6 после 7 дней старения [384].

Наностержни имели длину ~ 1 мкм и диаметр ~ 100 нм. Картины электронной дифракции (вставка на рис. 5b) показали, что наностержни являются однофазными, устойчивы к облучению сфокусированным высоко энергетичным электронным пучком.

В другой работе [385] те же авторы синтезировали наночешуйки $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Способ получения наночешуек был аналогичным предыдущему.

Порошкообразный LaF_3 получали центрифугированием и сушкой под вакуумом при комнатной температуре [382]. Порошок прокаливали при 500°C в течение 30 мин в инертной атмосфере.

Типичный синтез: 0,0005 моль Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$) растворяли в разбавленном растворе HCl , затем 0,001 моль ЭДТУ добавляли к раствору для образования хелатных комплексов Ln -ЭДТУ. После энергичного перемешивания в течение 1 ч, раствор помещали в тefлоновый сосуд (30 мл) с 0,008 моль раствора NaF до образования белой суспензии. Затем сосуд доводили дистиллированной водой до 80% общего объема. После этого автоклав герметизировали, и нагревали при 160°C в течение 6 ч, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Продукты несколько раз промывали по очереди дистиллированной водой и абсолютным спиртом, наконец, высушивали в вакууме при 80°C в течение 12 ч.

Наноразмерные кристаллы кубического $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (2 mol%)/ Yb^{3+} (1 mol%) были получены по методу горения раствора [383]. Стехиометрические количества $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ и глицина растворяли в дистиллированной воде и смешивали для получения исходного раствора. Раствор концентрировали нагреванием до полного удаления избыточной воды, затем происходило воспламенение остатка. После

сгорания оставались порошки Y_2O_3 : Ho/Yb. Реакции синтеза можно записать так:

$$6M(NO_3)_3 + 10NH_2CH_2COOH + 18O_2 \rightarrow 3M_2O_3 + 5N_2 + 18NO_2 + 20CO_2 + 25H_2O,$$

где $M=Y, Yb, Ho$.

Для улучшения кристалличности порошков и удаления остаточных нитратов их выдерживали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Размер частиц регулировали молярным отношением глицина к нитрату металла (G/N), что влияет на температуру сгорания в реакционном процессе.

Наночастицы $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ синтезировали по описанной ранее процедуре, описанной в [384] с небольшой модификацией. Водные растворы $Y(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$ и $Tm(NO_3)_3$ (молярное отношение ионов лантанидов составляло $Y/Yb/Tm = 74,7:25:0,3$) смешивали с водным раствором динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТУ) при энергичном перемешивании, с получением белого комплекса. В комплекс при помешивании в течение 1 ч добавляли водный раствор NaF. Молярное отношение лантаниды/ЭДТУ/NaF брали 1/1/12 и в исходном растворе концентрация ионов лантанидов составляла 0,02 моль/л. Исходный раствор переносили в автоклав объемом 50 мл. Автоклав помещали в печь с цифровым управлением и нагревали до $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем давали раствору охладиться до комнатной температуры. После охлаждения осадок наночастиц $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ отделяли от реакционной среды центрифугированием, несколько раз промывали деионизованной водой и спиртом. Окончательно наночастицы $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ (обозначены как образец NYF-1) сушили под вакуумом при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Для сравнения образец NYF-2 был синтезирован прокалкой образца NYF-1 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Для осуществления идеи введения люминофорной метки во внутрь объема сферической защитной оболочки во многих работах синтезировали микросферы кремнезема, содержащие в объёме антистоксовые люминофоры. Для примера приведем синтез, описанный в работе [381], являющийся типичным для синтеза композитных микросфер.

Композиционные наночастицы $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}@SiO_2$ (ядро/оболочка) получали по методу Штёбера. 30 мг наночастиц $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ диспергировали в 80 мл 2-пропанола при ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Затем к смеси добавляли 8,94 мл 28 % аммиака, 7,5 мл деионизованной воды и 0,1 мл TEOS. Смесь помещали в ультразвуковую ванну и выдерживали в ней в течение 2 ч. Продукт собирали, промывали и сушили так же, как и образец NYF-1. Полученный композиционный материал в дальнейшем обозначается NYF-SO-1. Образец NYF-SO-2 получен прокалкой образца NYF-SO-1 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

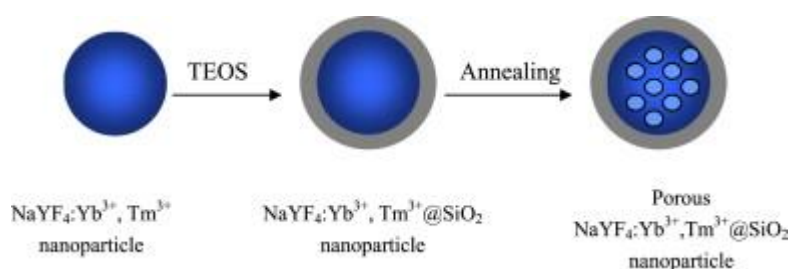


Рис. 70. Схематическая диаграмма процедуры синтеза нанокompозитов [386].

Разработаны и методы синтеза микросфер самих антистоксовых люминофоров [387]. 0,0005 моль Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$) растворяли в разбавленном растворе HCl , затем 0,001 моль ЭДТУ добавляли к раствору для образования хелатных комплексов Ln -ЭДТУ. После энергичного перемешивания в течение 1 ч, раствор помещали в тефлоновый сосуд (30 мл) с 0,008 моль раствора NaF до образования белой суспензии. Затем сосуд доводили дистиллированной водой до 80% общего объема. После этого автоклав герметизировали, и нагревали при $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Продукты несколько раз промывали по очереди дистиллированной водой и абсолютным спиртом, наконец, высушивали в вакууме при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч.

Картинка в просвечивающем электронном микроскопе показывает, что образцы имеют форму сферы средним диаметром около 200 нм.

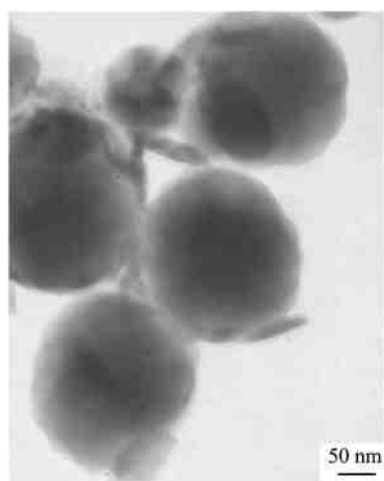


Рис.71. ТЕМ изображение микросфер $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{Er}^{3+}(1\%)$ [387].

Применение микроволнового воздействия в ходе традиционного гидротермального синтеза значительно ускоряет процесс. Впервые таким способом были получены эффективные антистоксовые люминофоры $\beta\text{-NaYF}_4$,

легированные совместно Yb^{3+} и Tm^{3+} [388]. Оказалось, что в этом случае по морфологии образцы представляли собой микротрубочки, которые могли образоваться при сворачивании чешуек. Микротрубочки $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ можно синтезировать по микроволновому гидротермальному способу за очень короткое время, по сравнению с обычным гидротермальным способом, а интенсивность антистоксовой люминесценции при возбуждении лазером 976 нм была очень высокой.

ГЛАВА 3. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

3.1. Защитные метки

3.1.1. Введение

Защита от подделки денег, ценных бумаг, товаросопроводительных документов, а также других объектов имеющих особое значение и находящихся в обороте, всегда являлась одной из главных проблем обеспечения экономической безопасности для любого государства. Подделки приносят не только огромный материальный ущерб, но и могут привести к дезорганизации кредитно финансовых систем и порядка управления. В этой связи президентом США Клинтонем в 1995 году на Международном форуме по вопросам международного терроризма была выделена проблема подделок денежных знаков, ценных бумаг и иных документов, обращающихся в сфере экономики, как составная часть международного терроризма – «финансовый терроризм».

Вместе с тем, качественный скачок в технологиях изготовления печатной продукции, относительная дешевизна необходимых для изготовления подделок технических и иных средств, при наличии значительного криминального капитала, использующего в своих интересах талантливых ученых и современную технологическую базу, позволяют, несмотря на применяемые меры, осуществлять подделки в обход большинства из используемых защитных методов.

Мировые валютные рынки, экономики государств, всемирные торговые и экономические объединения систематически вынуждены направлять огромные силы и средства на отражение волны преступных фальсификаций и мошенничества.

В связи этим в мировом сообществе возникла острая необходимость развития, усовершенствования, создания принципиально новых защитных технологий и методов контроля.

В России объем подделок составляет — по самым скромным оценкам — 12% рынка, или 400—500 миллионов долларов (при общем годовом обороте в 4,5—5 миллиардов долларов), тогда как в США и странах Европы этот показатель — всего 4—5%.

Хотя есть страны, где дела обстоят еще хуже, чем в России. Так, например, в Пакистане доля подделок составляет 40%, в Индии — 20%. Причем именно Пакистан, Индия, Китай, Болгария, Польша и Россия являются лидерами по производству фальсифицированных медикаментов.

В России 60% поддельных медикаментов производятся внутри страны, остальные 40% — «импортируются». Кстати, подделывают чаще всего медикаменты отечественного производства (60 процентов всех «левых» лекарств»). Сказывается, с одной стороны, боязнь преследований со стороны крупных зарубежных фармацевтических концернов, а с другой — импортные медикаменты лучше защищены, и имитация этой защиты требует дополнительных усилий и дополнительных средств. Фальсификации подвергаются наиболее востребованные на рынке препараты. В результате 35—47% всех фальшивок — это антибиотики, еще 18—20% — гормональные препараты, 7% — противогрибковые средства. Также фальсификаторы проявляют интерес к лечебной косметике и биологически активным добавкам.

Сегодня известны случаи фальсификации более 70 наименований лекарственных препаратов. Среди пострадавших такие лекарства, как кавинтон, но-шпа, трентал, сумамед, валокордин, клафоран, фестал, антиаллергические препараты, мази от радикулита и ревматизма и даже виагра от американской «Пфайзер Продакт Инк.». Это — то, о чем известно из открытых источников. Однако это лишь видимая часть айсберга. Очевидно, реальность значительно печальнее.

Использование отдельных форм и методов таможенного контроля (личного досмотра, проверки системы учета и отчетности и др.), досмотр некоторых видов товаров и транспортных средств (сырья, минералов, военной техники и т.д.), а также финансового контроля и контроля со стороны других правоохранительных органов, не возможны без специальных познаний в различных областях науки и техники.

В современных условиях, повлекших увеличение удельного веса экономических преступлений и более изощренные способы их сокрытия, возрастает значение в борьбе с преступностью материально-фиксированных источников доказательственной информации, в том числе объектов криминалистической экспертизы веществ, материалов, ценных бумаг, бланочной продукции и упаковок, позволяющих объективизировать доказывание на основе специальных познаний.

Для создания реальных предпосылок раскрытия и расследования абсолютного большинства преступлений требуется комплексное изучение и

внедрение новых защитных технологий, направленных на обеспечение экономической безопасности государства.

Недопустимо разделять единое информационное пространство объекта-носителя на изолированные части, в зависимости от дифференциации криминалистических экспертиз на виды или специализации экспертов внутри них, изначально нацеливать криминалистическое исследование на использование какого-либо одного информационного поля, как это зачастую бывает в предполагаемых методиках экспертного исследования. Функциональная, морфологическая и субстанциональная по природе информация должна использоваться в полном объеме в рамках комплексных экспертиз для решения поставленных задач по выявлению фальсификации и контрафактов.

Выявление фальсификации и контрафактов в Российской Федерации возложено на правоохранительные органы, в частности, их Экспертно-криминалистические подразделения, т.е. специалистов, обладающих специальными познаниями, деятельность которых регламентируется следующими законодательными актами:

Федеральный закон о государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации от 31 мая 2001 года № 73-ФЗ.

Федеральный закон "О лицензировании отдельных видов деятельности".

Постановление Правительства РФ «Об утверждении «Положения о лицензировании деятельности по изготовлению защищенной от подделок полиграфической продукции, в том числе бланков ценных бумаг, а также торговли указанной продукцией и т.д.»

Уголовно-процессуальный кодекс РФ.

Кодекс РФ об административных правонарушениях.

Таможенный кодекс РФ (принят Государственной Думой 25.04.2003 г.).

С развитием общественных отношений возникла острая необходимость в использовании бланковой продукции. Это позволило легко осуществить разного рода подделки в криминальных целях. Возникла задача их защиты. В особо важные документы стали вводиться элементы защиты на основе использования: 1) специальной полиграфии; 2) особых красителей; 3) люминесценции в инфракрасных (ИК) и ультрафиолетовых (УФ) областях спектра; 4) голографии и др. Организации-изготовители ценных бумаг и документов постоянно совершенствуют средства защиты, пытаются сделать их сложными для подделки, но простыми и удобными для анализа подлинности.

Анализ подлинности ценных бумаг и документов представляет важную прикладную задачу. Это обусловлено тем, что появление любого нового вида документа, отражающего потребность в фиксации тех или иных моментов отношений в обществе, всегда притягивает внимание криминальных элементов и является в последующем объектом значительной части

соответствующих преступных деяний. Ежегодные потери развитых стран от использования поддельных документов составляют несколько миллиардов долларов. Решение указанной проблемы обычно обеспечивается путем реализации комплекса взаимосвязанных мероприятий. Среди последних следует особо выделить круг подлежащих решению технических задач: разработку критериев достаточности защищенности того или иного документа; разработку средств защиты соответствующих бланков и их непосредственное исполнение в документе; разработку методов и средств контроля подлинности этого рода документов в процессе их обращения и проведения необходимых экспертных исследований в рамках уголовного и гражданского судопроизводства. Следует отметить, что до настоящего времени задачи защиты документов, и разработки приборов контроля их подлинности не рассматривались как единая общая задача.

Вследствие этого возникает несогласованность действий изготовителей специальным образом защищенных документов и производителей приборов анализа подлинности, что приводит к неоправданным экономическим потерям.

Доминирующим в разрешении указанной проблемы как у нас в стране, так и за рубежом пока остается эвристический путь. Накопленный опыт в области защиты разного рода документов и их контроля подлинности реализован в форме рекомендаций, правил, инструкций, позволяющих осуществлять необходимое обучение. Однако развитие форм взаимоотношений в обществе, неизбежно требующее адекватного отражения этих отношений в том или ином документе, не позволяет в ряде случаев осуществить простой перенос имеющегося опыта. С целью исключения такого рода ситуаций на практике в бланк документа вводят скрытые дополнительные элементы защиты.

Остро проблема анализа подлинности документов проявилась на транспорте. В 1990-х годах Международным комитетом по авиации были разработаны требования к оформлению проездных машиносчитываемых документов (паспортов). Был установлен стандарт на размер паспорта, характер расположения информации в паспорте, требования к оттискам шрифтов. Применительно к машиносчитываемым паспортам общие требования были закреплены соответствующими законодательными актами Организации Объединенных Наций. На основе этих требований в каждой стране разработаны свои законодательные акты к оформлению соответствующих документов. Так, в Советском Союзе на основе международного стандарта ИСО 1831-80 был разработан Государственный стандарт к системам обработки информации, который действует до настоящего времени во всех странах СНГ.

Набор признаков, по которым устанавливается подлинность исследуемого объекта, формирует информационное поле. При этом используется большое

многообразии признаков подлинности. Это обусловлено тем, что многие признаки не могут быть измерены количественно либо трудно определить границы их изменения в процессе изготовления и длительной эксплуатации защищаемого объекта. Поэтому все признаки подлинности строятся по принципу «наличие» - «отсутствие». Это обстоятельство и обусловило необходимость введения в документ большого количества защитных признаков, а соответственно и аппаратура установления их подлинности должна работать по большому набору признаков подлинности.

Целью любой защиты от подделок является создание открытых и закрытых защитных признаков, несанкционированное воспроизводство которых невозможно или затруднено, а также методов их идентификации в полевых и стационарных условиях. Соответственно, все существующие защитные признаки по способу их идентификации следует разделить на органолептические, машиночитаемые и смешанные. Следует подчеркнуть, что в настоящее время уровень машиночитаемых защитных признаков разработан достаточно, чтобы в стационарных условиях стопроцентно идентифицировать подделку. Однако, зачастую, обнаруженная на базе фальшивки, уже выполнила свое предназначение и в результате идентификации может быть только исключена из оборота. В связи с этим, усилия разработчиков должны быть направлены на разработку органолептических методов защиты, которые бы позволяли исключать из оборота фальшивку на ранней стадии, то есть на стадии пользователя (продавца, инспектора и пр.). Следовательно, особое значение приобретают те формы защит, которые одновременно обладают и органолептическими и машиночитаемыми защитными признаками.

При этом следует считать бесспорной аксиомой – собственное качество изготовления защитной продукции является наивысшей ее собственной защитой.

Остановимся подробнее на методах защиты полиграфической продукции.

3.1.2. Основные методы защиты полиграфической продукции, используемые в настоящее время

Наиболее полно вопрос рассмотрен в монографиях [389, 390], однако в них не рассматриваются способы, разработанные автором, о которых речь пойдет ниже.

Технологическая защита

Технологическая защита — комплекс визуально обнаруживаемых признаков, вносимых в отдельные реквизиты банкнот и бланков ценных бумаг с помощью специальных технологических процессов. Обычно это применение специальных

бумажных или полимерных подложек (в том числе и бумажных с полимерным покрытием), водяных знаков или скрытых изображений, защитных нитей, композиционного состава бумаги, композиционного состава красок, голограмм и кинеграмм.

Рассмотрим основные степени защиты денежных знаков и бланков ценных бумаг от подделывания, основанные на особенностях технологии изготовления специальной бумаги:

- бумага банкноты и бланка ценной бумаги;
- водяные знаки;
- защитные волокна;
- защитная нить;
- ирисовые плашки;
- кинеграммы и голограммы.

Бумага для банкнот, документов и ценных бумаг

Подложка — бумажная основа, служащая для нанесения полиграфического оформления ценной бумаги.

В качестве подложки (основы) наиболее часто используют бумаги различных видов, изготовленные по специальной технологии. Бумаги отличаются друг от друга по основным технологическим показателям (плотность или масса 1 м², толщина, наличие поверхностного покрытия и отделка поверхности, «просветная» структура или характер маркировки от сетки и т. п.) и содержат, в свою очередь, различные защитные элементы.

Для изготовления ценных бумаг в основном используются неокрашенные бумаги. Вместе с тем в некоторых векселях применяется бумага, имеющая разные цветовые оттенки в результате введения соответствующих красителей.

Достаточно важной характеристикой является толщина бумаги. Это связано с тем, что многие практические работники часто используют этот показатель при определении подлинности ценных бумаг, хотя и оценивают его субъективно на ощупь.

В качестве специальных элементов защиты бумаги могут содержать водяные знаки, защитные нити, защитные волокна и другие элементы.

Для производства бумаги используют в основном целлюлозу (химически обработанную древесину) и древесную массу, полученную путем механического истирания древесины. Волокнистую массу получают из высококачественного сырья растительного происхождения. В некоторых видах банкнотной бумаги растительные волокна частично или полностью заменяют синтетическими волокнами: полиамидными, полиэфирными и другими.

Водяные знаки

Производители ценных бумаг, как правило, используют бумаги, изготовленные на специализированных предприятиях по их заказу. Такие бумаги характеризуются индивидуальными технологическими особенностями и используются для изготовления ценных бумаг большинства эмитентов. Вместе с тем некоторые эмитенты для своих ценных бумаг предпочитают использовать эксклюзивные бумаги, изготовленные для них по отдельным заказам. Такие бумаги определяются прежде всего по водяному знаку.

Водяной знак — элемент защиты бумаги, определяемый в проходящем свете в виде изображений, образованных за счет локальных различий в оптической плотности бумаги.

Водяной знак используется в оформлении денежных знаков, ценных бумаг и бланков, предназначенных для изготовления ценных бумаг, и различных рукописных документов уже несколько веков.

На месте расположения водяного знака бумага имеет заметную разнотолщинность. Такая структура образуется при изготовлении бумажного полотна на специальных сетках с рельефными (выпуклыми или углубленными) элементами. На участках сетки с выпуклыми элементами бумажное полотно имеет меньшую толщину, вследствие чего в готовой бумаге повышается светопропускание и на этих участках в проходящем свете наблюдаются светлые изображения. На сетках с углубленными элементами изготавливается бумага с локальными утолщенными участками, образующими темные изображения в проходящем свете. Такие рельефные элементы наблюдаются на поверхности бумаги при изучении ее в косопадающем свете.

Для изготовления бланков ценных бумаг в основном используют водяные знаки однотонные и двухтонные. Однотонные водяные знаки представляют собой только светлые или только темные изображения по отношению к фону. Бумаги с двухтонными водяными знаками одновременно содержат и светлые, и темные изображения в проходящем свете.

Водяные знаки являются обязательными элементами защиты. В этом качестве они достаточно эффективны, однако требуют навыков в определении подлинности. При изучении ценных бумаг в проходящем свете с применением лупы на их незапечатанных участках часто определяется сетчатая структура бумаги. Указанная структура является отображением оборудования, применяемого при ее изготовлении. В технической терминологии этот показатель бумаги называется «маркировкой от сетки», так как является отображением рисунка сетки бумагоделательной машины (рис. 72)



Рис. 72. Маркировка от сетки бумаги на долларовой банкноте

В бумагах, используемых изготовителями ценных бумаг, определяется маркировка от сеток с разными рисунками и размерными характеристиками.

Имитация защитных признаков

Имитация воспроизводится допечатыванием бледными красками (затененные участки), промасливанием (осветленные участки), травлением бумаги реактивами или уплотнением бумаги (продавливанием). Как правило, злоумышленниками используются первые два способа. За счет нанесения дополнительного слоя краски на данных участках увеличивается оптическая плотность носителя и на просвет нанесенный Рис. выглядит в более темных тонах. При пропитке бумаги маслами наоборот достигается ее большая прозрачность. Поэтому при рассмотрении подобной имитации на просвет итоговая картина выглядит многотоновой. Однако при детальном изучении на бумаге видны четкие границы рисунка краски в отличие от настоящего водяного знака, у которого границы изменения оптической плотности имеют плавный характер.

Технология определения подделки

Визуальный осмотр, сличение места нахождения водяного знака и его четкости с оригиналом. В подделках на месте водяного знака сетчатая структура бумаги выражена слабо. Однако в проходящем свете поддельный «водяной знак» отчасти похож на подлинный. В ультрафиолетовых лучах поддельные водяные знаки часто контрастны по отношению к ярко выраженной фоновой люминесценции бумаги. Нанесение красителя, с помощью которого предпринималась попытка увеличения оптической плотности бумаги, приводит к тушению выраженной люминесценции бумаги, поэтому в местах нанесения краски изображение выглядит существенно темнее.

Почти также часто для имитации водяного знака преступники используют различные вещества (например, «штрих» для замазывания ошибок в печатном тексте) от бледно-серого до белого цвета, которые наносят на бумагу при помощи специально изготовленного штампа, повторяющего изображение подлинного водяного знака, или рисуются от руки. Обычно купюру штампуют с оборотной стороны. Расчет, видимо, строится на том, что обычно человек, проверяя купюру на предмет подлинности, сначала смотрит на её лицевую сторону, а затем с лицевой же стороны на просвет ищет водяной знак. Если повернуть такую купюру оборотной стороной, то подделка становится явной, так как хорошо видна в косопадающих лучах света даже на расстоянии вытянутой руки.

Защитные волокна

Защитные волокна— отдельные волокна различной природы и окраски, введенные в бумагу при ее изготовлении дополнительно к основному волокнистому составу. Для этого преимущественно используют шелковые и вискозные волокна толщиной 0,05—0,15 мм и длиной 3—7 мм. Кроме шелковых и вискозных волокон применяют разнообразные полимерные волокна, которые, как правило, имеют большую толщину.

Цветовая гамма защитных волокон весьма разнообразна и практически охватывает весь видимый диапазон спектра. Значительно повышают уровень защиты бумаги волокна, обработанные люминофорами, светящимися при освещении ультрафиолетовым излучением (рис. 73). В последние годы широкое распространение получают защитные «узелковые» волокна, т. е. волокна с утолщениями, создающими иллюзию мельчайших узелков на волокнах, при этом люминесценция «узелков» значительно ярче и может быть отличного от основного волокна цвета.



Рис.73. Фрагмент банкноты евро с защитными волокнами, люминесцирующими при УФ-излучении

При этом используется возможность получения стабильных спектральных характеристик люминесценции (цвет, интенсивность свечения) в многообразии реализуемых вариантов. Этим, в частности, пользуются при введении в бумагу бесцветных люминесцирующих защитных волокон. Защитные волокна в бумаге определяются визуально или с применением специальных методов (микроскопии, люминесцентных методов).

Имитация степеней защиты

При подделке бланков защитные волокна обычно имитируют надпечаткой полиграфическим способом или вложением окрашенных волокон между склеенными листами подложки. Такие подделки чаще всего определяются при 7—10-кратном увеличении. Хорошая имитация защитных волокон в денежных знаках крайне редка. Обычно изображения защитных волокон переходят в сканированное изображение и воспроизводятся при печати вместе с общим мотивом денежного знака. Защитные волоски от их изображений легко отличить даже человеку с не очень хорошим зрением. Иногда волокна дорисовывают на бумаге при помощи специальных фломастеров, краситель которых имеет свечение в УФ-свете. При этом «волокна» получаются толстыми, редкими и располагаются на поверхности бумаги. В редких случаях волоски в небольших количествах извлекаются из подлинных денежных знаков, а затем приклеиваются к подделкам. Такие волокна легко отделяются от бумаги и их немного.

Технология определения подделки

С помощью иглы извлечь волокно, при этом полотно банкноты не разрушается.

Защитная нить

Защитные нити— узкие полоски тонких листовых (пленочных) материалов, введенные в структуру бумаги при ее изготовлении с использованием специального оборудования. Нити определяются при изучении ценных бумаг в проходящем свете в виде непрозрачной или полупрозрачной полосы (рис. 74).



Рис.74. Защитные нити в денежных знаках (банкнота Банка России 5000 рублей)

В качестве нитей используются металлические (фольга) или полимерные полоски шириной от 1 мм и более. В целях повышения защитных свойств на нитях специальными способами могут быть выполнены тексты или осуществлена какая-либо другая обработка, например обработка веществами, светящимися при освещении УФ-излучением (люминофорами), причем люминесцирует чаще всего пленочная основа нити (рис. 75).

Обычно в ценной бумаге используется одна защитная нить. Однако возможно одновременное использование двух нитей в одной ценной бумаге.

Для защиты ценных бумаг этот элемент защиты используется

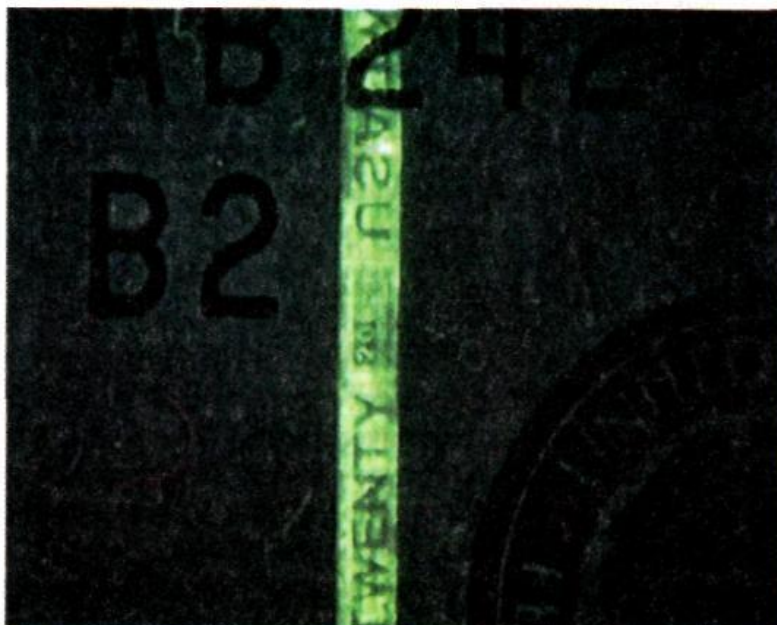


Рис.75. Люминесцирующая защитная нить

довольно редко. Из отечественных предприятий бумаги с защитными нитями используют в основном предприятия Гознака.

Имитация степеней защиты

Нанесение полоски из краски (серая краска, белила), наклейка полоски бумаги, надпечатка изображения нити. Плавающая («ныряющая») полоса надпечатывается или подрисовывается серебряной краской. Полимерная полоса может быть вшита в толщину бумаги или вклеена между тонкими листами лицевой и оборотной сторон.

Технология определения подделки

Выполнение белилами имеет темный цвет под УФ-излучением. Вклеенная нить может определиться по ширине и начертанию текста, надпечатанная обнаруживается по отсутствию должного утолщения в месте ее расположения. «Ныряющая» надпечатывается белой краской, с противоположной стороны наносится красочное изображение.

Конфетти

Конфетти — элемент технологической защиты документов, представляющий собой слоистые частицы неправильной многоугольной формы, закрепленные на поверхности бумажной подложки.

При изучении ценных бумаг в отраженном свете конфетти обнаруживаются в виде «бликующих» радужными цветами частичек.

При изменении ориентации документа по отношению к источнику освещения меняется цвет плашек. Основные наблюдаемые цвета — зеленый и красно-фиолетовый.

Имитация степеней защиты

Надпечатываются или дорисовываются.

Технологии определения подделки

Определяются визуально.

Кинеграммы и кинеграммы с голографическим эффектом

Кинеграммы — прочно скрепленные с подложкой металлизированные участки различной формы. Если на металлизированные розетки или полосы наносится специальное покрытие, послойно изменяющее коэффициент отражения света в различных его поддиапазонах, то их изображения приобретают объемный характер и выглядят радужными при определенных направлениях освещения. Такие защитные признаки получили название кинеграммы с голографическим эффектом или в обиходе — просто голограммы. Голограммы получили широкое распространение после изобретения в 1969 г. голограммы, видимых при обычном освещении и получивших известность, в том числе как радужные голограммы или «радужки».

Внешнее проявление указанных элементов заключается в «радужных» бликах на их поверхности. Цветовая гамма бликов также изменяется в

зависимости от направлений наблюдения и освещения. Основными изображениями на них являются различные художественные элементы, стилизованные рисунки и тексты. В отдельных изображениях могут быть нанесены микротексты, которые определяются при увеличении с помощью лупы. Кинеграммы и голограммы скрепляются с поверхностью подложки с помощью специальных клеящих веществ, обладающих высокими адгезионными свойствами. Попытки отделить эти элементы от подложки приводят к их разрушению.

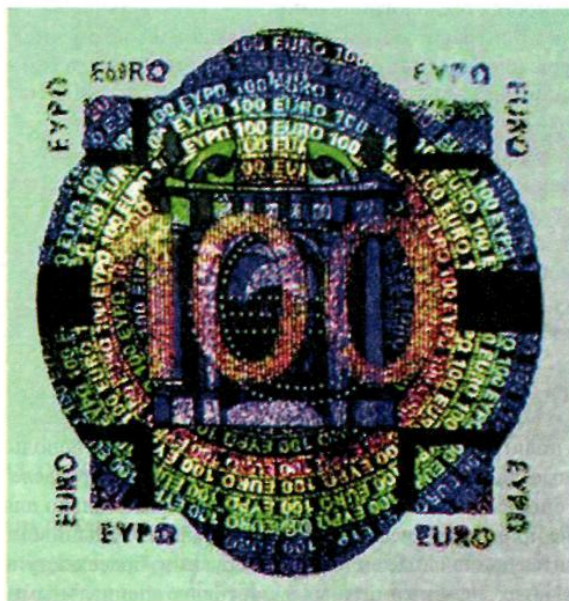


Рис. 76. Внешний вид кинеграммы с голографическим эффектом с лицевой стороны банкноты достоинством 100 евро

До недавнего времени кинеграммы и голограммы представляли наиболее надежные элементы защиты документов, так как обычными способами эти элементы не воспроизводятся. Однако в современных условиях такие элементы не могут обеспечивать надежную защиту документов от подделки, имеется большое количество организаций, изготавливающих такие изделия, в том числе имеющих возможность воспроизводить голограммы и кинеграммы по конкретному образцу. Вместе с тем пользователи документов с подобными элементами чаще всего доверяются внешнему эффекту и не имеют достаточной квалификации для определения подделок. Известен случай с фирмой Microsoft, широко разрекламировавшей свой новый программный продукт, защищенный новой, «не поддающейся копированию» тисненой голограммой. Уже через два месяца на рынке появились пиратские копии с голограммами, не отличимыми от оригиналов.

Полиграфическая защита

Полиграфическая защита выражается в использовании различных способов и приемов полиграфической печати, комбинация которых в совокупности с другими видами защиты существенно затрудняет подделку и облегчает ее обнаружение.

Основными из них являются: способы печати (высокая, плоская, глубокая печать, и их разновидности: ирисная, орловская, металлография и др.); комплект графических элементов (гилюширные пояса, розетки и орнаменты, виньетки и другие средства декора); фоновые сетки; микропечать и графические «ловушки»; совмещенные изображения; оптические эффекты; бесцветное тиснение и др.

Рассмотрим степени защиты денежных знаков и бланков ценных бумаг, основанные на особенностях технологии печатания.

- Способы полиграфической печати (высокая, в том числе орловская и типоофсет; плоская, в том числе офсетная; глубокая, в том числе металлографская, и т. п.);
 - Специальные виды печати;
 - Ирисные раскаты;
 - Графические элементы;
 - Фоновые сетки;
 - Микропечать;
 - Графические «ловушки»;
 - Графические метки;
 - Скрытые изображения.

Способы полиграфической печати ценных бумаг

Для исполнения полиграфического оформления ценных бумаг используются практически все основные способы печати. Кроме них применяются и специальные виды печати, используемые только для изготовления ценных бумаг и не применяющиеся в общей полиграфии. Фальшивомонетчики часто пытаются заменить специальные виды печати другими, более доступными, поэтому исполнение отдельных элементов ценных бумаг только специальными видами печати является элементом защиты, отличительные признаки которого мы кратко рассмотрим. Более высокий уровень защиты обеспечивают усложненные разновидности способов печати — многокрасочные способы орловской и металлографской печати, типоофсет и др.

Высокая печать

При печатании данным способом краска, предварительно нанесенная на печатающие элементы, перетаскивается под давлением на контактируемую с печатной формой бумажную подложку.

На оттисках способ высокой печати может быть определен по следующим основным признакам (рис. 77):

- по четкой границе оттисков;
- по сгусткам краски, выдавленной на края печатных знаков;
- по деформации подложки в местах нанесения печатных знаков.

Следует отметить, что деформация бумаги от натиска печатной формы наиболее заметна на оборотной стороне документа при исследовании в косопадающем свете.

Способом высокой печати на всех ценных бумагах печатаются серийные номера. Кроме того, данным способом могут быть отпечатаны факсимиле подписей должностных лиц и другие реквизиты. При этом обычно наносятся однокрасочные оттиски.



Рис. 77. Оттиск высокой печати (номер банкноты)

«Орловская» печать

При изготовлении многокрасочных оттисков в высокой печати для каждого цвета готовится отдельная печатная форма и каждая из них поочередно оттискивается на листе бумаги. Наложить краски с разных форм

таким образом, чтобы они точно совпали в штрихах, практически невозможно даже при самой совершенной технике. Однако это достигается в так называемой «орловской печати». Это специальный способ, при котором многокрасочный оттиск получают за один цикл. Для этого используют сложнейшую технологию печати и специальное высокоточное оборудование. В оттисках, полученных данным способом, помимо указанных выше признаков высокой печати определяется еще один очень устойчивый и наглядный признак — точное совмещение разноокрашенных элементов оттиска и отсутствие разрывов на таких локальных участках при переходе от одной краски к другой (рис. 77).

Такие оттиски обладают очень высоким уровнем защиты, так как воспроизвести их другими способами невозможно, а использование оборудования орловской печати предоставлено «исключительно Государственному производственному объединению «Гознак» без права перепродажи и передачи указанного оборудования другим предприятиям».

Данным способом обычно печатают многокрасочные фоновые сетки, различные орнаменты, виньетки и другие средства декора

Технология выявления подделки

Приборный контроль. В местах перехода от одного цвета к другому наблюдаются смещения или разрывы штрихов.

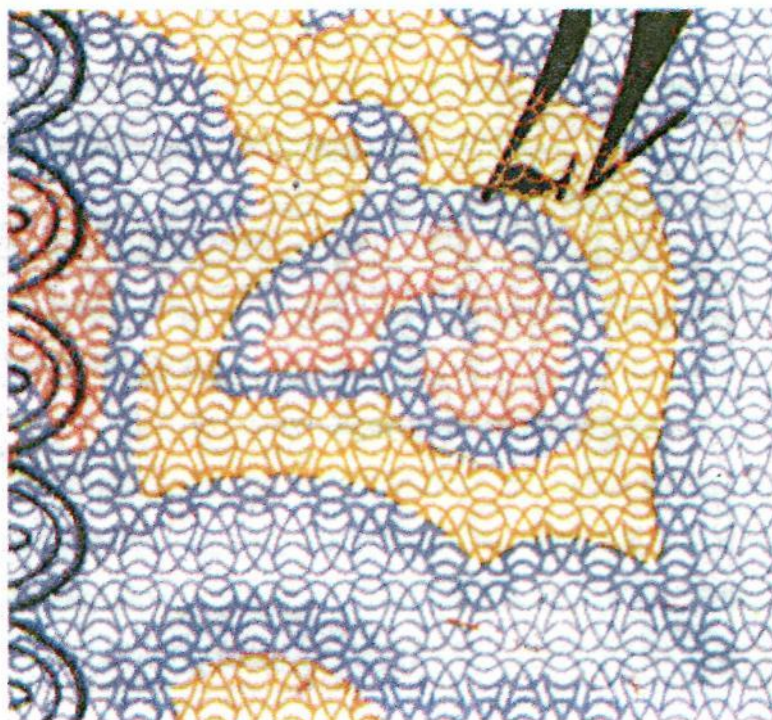


Рис. 78. Фрагмент оттиска орловской печати

Плоская печать

На формах плоской печати печатающие и пробельные элементы находятся в одной плоскости. Для того чтобы печатающие элементы избирательно удерживали наносимую краску, печатная форма подвергается специальной обработке, а при печатании, кроме того, должна еще и увлажняться.

Известно достаточно много разновидностей данного способа печати, однако при изготовлении отдельных элементов ценных бумаг (фоновые, подкладные сетки, микротекст, защитные сетки с ирисовыми раскатами и т. д.) наибольшее применение нашел способ офсетной печати.

При данном способе печати изображение на бумажную подложку наносится не непосредственно с печатной формы, а через промежуточный эластичный вал.

На оттисках, полученных способом офсетной печати, отсутствует какой-либо натиск, краска в элементах изображений распределена равномерно без сгустков (рис. 79). Вместе с тем границы отпечатанных элементов изображений менее четкие, чем в высокой печати. На большинстве отечественных предприятий офсетная печать является основным, а в ряде случаев и единственным способом исполнения полиграфического оформления ценных бумаг (кроме номеров).

В целях повышения уровня защиты оттисков офсетной печати, а также улучшения их художественного восприятия используется прием печати с ирисовыми раскатами (ирисная печать).



Рис. 79.Фрагмент оттиска офсетной печати

Способ офсетной печати часто используется при изготовлении поддельных ценных бумаг. Это обусловлено относительной доступностью и компактностью оборудования, относительной простотой технологии печати и возможностью получения качественных оттисков в большом количестве. Печать каждой из четырех красок осуществляется в разных местах печатной машины. Для осуществления точного совпадения яркости каждой из наносимых красок по краям запечатываемого листа имеются контрольные знаки, по которым определяется и настраивается яркость каждой из четырех красок (рис. 79).

Одной из разновидностей офсетной печати является типоофсет, технология которого реализована только на предприятиях Гознака. Данный способ сочетает в себе элементы и высокой, и офсетной печати; в качестве печатной формы используется форма высокой печати; а нанесение изображения на подложку с нее осуществляется, как и в офсетной печати, через промежуточный эластичный вал. Оттиски, полученные данным способом, характеризуются более четкими границами печатных элементов по сравнению с офсетными оттисками, в них определяются следы выдавливания краски (сгустки красок при этом отсутствуют). Вместе с тем натиск в местах нанесения печатных знаков отсутствует.

Типоофсетной печатью, как правило, печатаются многокрасочные фоновые (подкладные) сетки, совмещающиеся изображения (например, номинал банкноты на евро, напечатанный поэлементно на двух сторонах), сюжетные рисунки, гильоширные элементы, микроузоры и микротексты. Этот вид печати на современной специализированной печатной технике обеспечивает высокое качество и многокрасочность изображения за счёт идеального совмещения (приводки) штрихового изображения с различных печатных форм в единый Рис.. Подделки обычно обнаруживаются с помощью 7—10-кратной лупы.

Глубокая печать

Будучи нанесенной на печатную форму, краска заполняет углубления, образующие печатающие элементы. Печатание осуществляется под большим давлением, при этом бумага вдавливается в углубленные печатающие элементы, к ней прилипает находящаяся в них краска, образуя на бумаге рельефный слой, толщина которого зависит от величины углублений печатающих элементов.

При изготовлении ценных бумаг используется одна из разновидностей глубокой печати — металлографская печать. Технология металлографской печати отличается сложностью на всех ее стадиях, стабильностью и тонкой регулировкой режимов, применением особых материалов. Как и в случае с орловской печатью, использование металлографского оборудования также предоставлено

«исключительно Государственному производственному объединению Гознак без права перепродажи и передачи указанного оборудования другим предприятиям». Указанные обстоятельства создают условия высокой защищенности оттисков, исполненных данным способом.

Для них характерны следующие основные особенности:

- создание очень высокого давления на форму (до 1000 кг/см^2);
- рельефность изображений, легко определяемая при увеличении в коспадающем свете и на ощупь;
- четкость исполнения тонких элементов изображений.

Способом металлографской печати на ценных бумагах исполняют преимущественно элементы машинной графики — стилизованные рисунки, гильоширные рамки, розетки, орнаменты и другие оформительские элементы.

Значительно повышают уровень защиты ценных бумаг оттиски, полученные способом многоцветной металлографской печати (рис. 80). Они характеризуются локальным изменением цвета в рельефных линиях без их разрыва. Современная технология позволяет получать металлографские оттиски с двойными и тройными переходами цветов. Оттиски, полученные данным способом, характеризуются наличием рельефных линий с локальными изменениями цвета, и получить их другими способами печати невозможно.

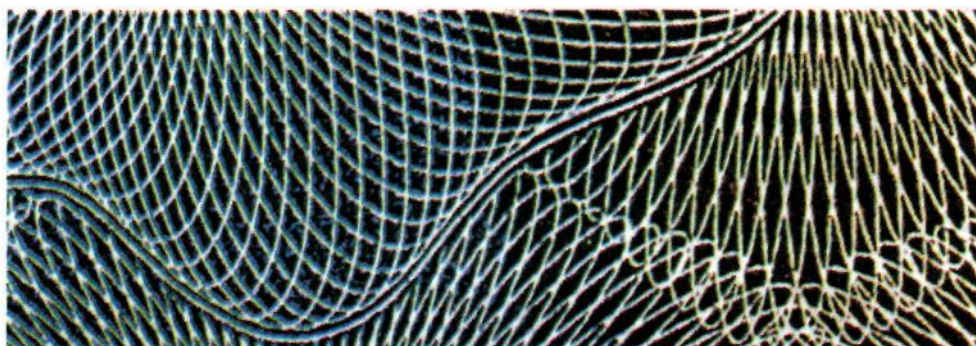


Рис. 80. Фрагмент оттиска многоцветной металлографской печати

На поддельных ценных бумагах такие элементы обычно печатают способом офсетной печати. В целях имитации рельефа оттисков в основном используют бесцветное тиснение изображений с оборотной стороны ценных бумаг.

Высота красочного слоя на металлографском оттиске в 30—40 раз больше, чем на оттисках офсетной печати.

К наиболее распространённым способам подделки металлографии относится выдавливание бумажной основы для создания эффекта рельефности печати или присыпка только что напечатанного офсетного

изображения мелкодисперсным порошковым красителем для создания эффекта приподнятости печатного текста или изображения.

Подделка рельефности выдавливанием обнаруживается в косопадающем свете при рассматривании изображения через 7—10-кратную лупу как несовпадение вдавленных контуров букв с их изображением или по упрощённым контурам (например, заменой напечатанных букв на вдавленные прямоугольники).

Необходимо учитывать, что при печати этим способом краска наносится на форму и её излишки удаляются специальным ножом — ракелем. При недостаточном удалении краски с пробельных элементов и происходит запечатка всей банкноты или её части краской, при излишнем удалении краски наоборот возможна полная или частичная непропечатка изображения, что является признаком печатного брака, а не подделки. Также к печатному браку относится такой дефект, как «отмарка» — частичное перенесение на одну сторону банкноты изображения другой стороны. Дело в том, что толстый слой краски, нанесённый металлографской печатью по технологии сушится до трёх суток, при этом бумага находится в стопках на специальных стапелях. При нарушении технологии, увеличенных размерах стоп, возможен самопроизвольный перенос краски с одного листа на другой. Однако эти виды полиграфического брака должны устраняться изготовителем ценной бумаги, и пропуск их в обращение недопустим. Поэтому наличие такого брака является сигналом для более детального изучения всех остальных защитных признаков. По положению Банка России такие банкноты должны сдаваться на уничтожение.

Специальные виды печати

Помимо указанных выше основных видов печати, для нанесения полиграфического оформления отдельных ценных бумаг используются специальные способы, принципы которых не раскрываются. Использование только офсетной печати на большинстве предприятий не позволяет в достаточной степени создать высококачественные ценные бумаги, имеющие современную защиту от подделок. Поэтому некоторые предприятия разрабатывают новые нетрадиционные способы печати, обеспечивающие оттискам высокие защитные свойства. В числе таких способов печати следует назвать «биинтаглио».

Оттиски, получаемые этим способом печати (рис. 81), во многом схожи с металлографскими оттисками, однако обладают и некоторыми особенностями, выявление которых доступно только специалистам.

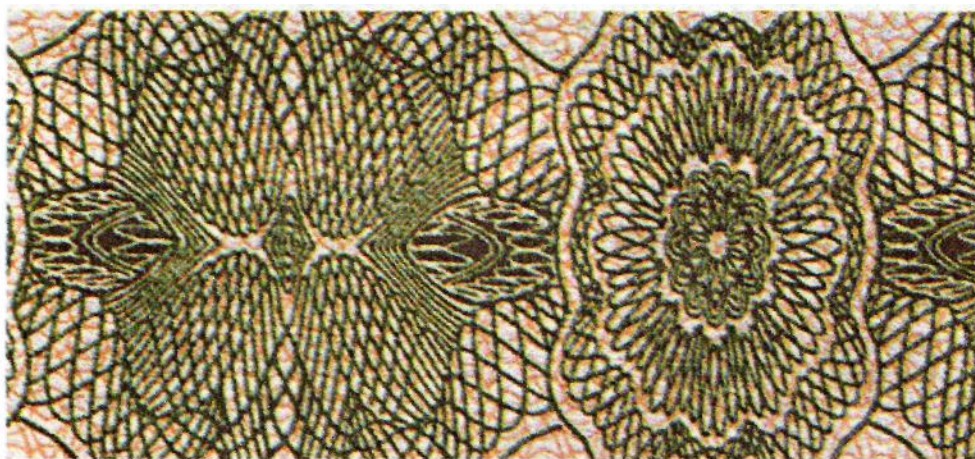


Рис. 81. Фрагмент оттиска печати «биинтаглио»

Ирисная печать

Ирисная печать— технологический прием исполнения многокрасочных изображений при однократном нанесении красок с единой печатной формы.

Оттиски, полученные по указанной технологии, характеризуются плавным переходом одного цвета в другой (ирисовый раскат) (рис. 82). Такой эффект достигается специальной конструкцией красочных аппаратов печатных машин, в которых краски попарно смешиваются с помощью так называемого «раскатного» валика.

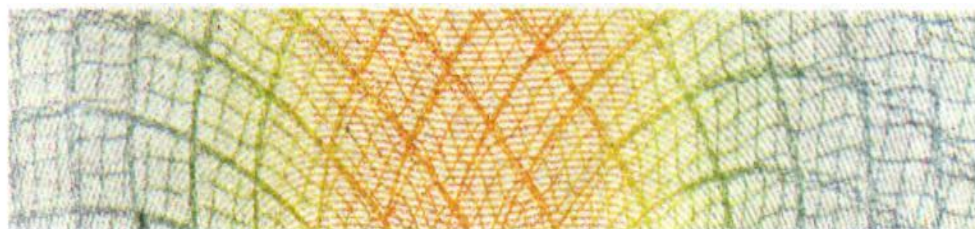


Рис. 82. Фрагмент фоновой сетки с ирисовым раскатом

Ирисная печать наиболее характерна для способа офсетной печати (плоской и высокой). При изготовлении ценных бумаг используется в основном для исполнения фоновых изображений и некоторых орнаментных элементов. Наиболее часто сетки печатают в две краски с двумя ирисовыми раскатами, при этом краевые полосы исполняют одной краской, а среднюю — другой краской. Используются и другие комбинации нанесения красок. С целью усложнения полиграфического оформления ценных бумаг осуществляется нанесение двух сеток с взаимно наложенными ирисовыми раскатами, в которых соединяются фрагменты, исполненные одной и той же краской в разных сетках. Таким образом, раскат какого-либо цвета одной

сетки расширяется раскатом такого же цвета другой сетки без видимой границы перехода ирисовых раскатов.

Технология выявления подделки

Приборный контроль. Подделки ценных бумаг печатают обычно на однокрасочных печатных машинах, которые не приспособлены для получения ирисовых раскатов, чем и обусловлены защитные особенности ирисной печати. В местах перехода от одного цвета в другой наблюдаются смещения или разрывы штрихов.

Графические элементы

Графические элементы — отдельные составные части полиграфического оформления ценных бумаг, обладающие какими-либо индивидуальными свойствами по графическому исполнению.

Таковыми элементами в ценных бумагах являются гильоширные наборные рамки, гильоширные орнаменты, гильоширные и орнаментные розетки, асьюре, корро, виньетки и другие средства декора (рис. 83—85).



Рис. 83. Розетка

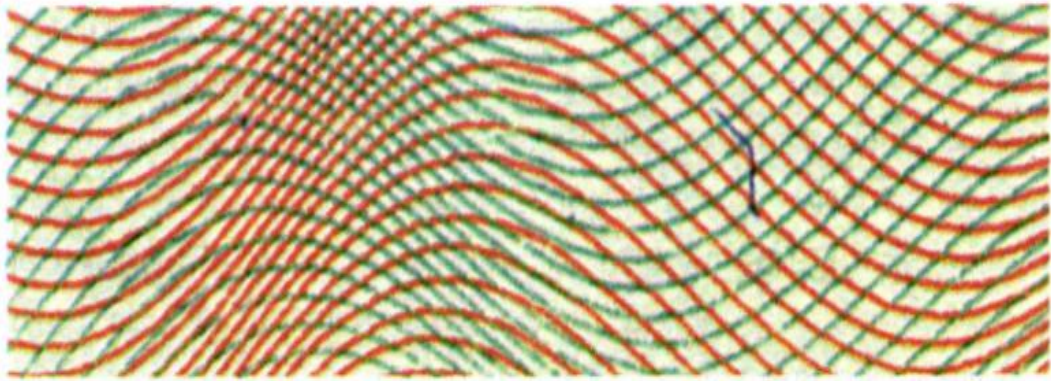


Рис. 84. Ассюре

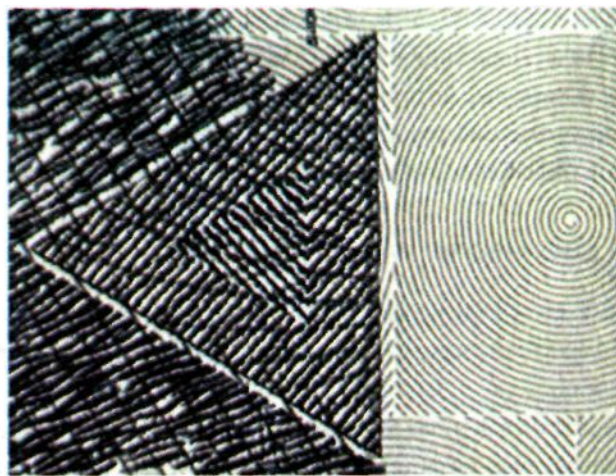


Рис. 85. Корро

В некоторых ценных бумагах, особенно в ценных бумагах одного изготовителя, используются одинаковые элементы графики, однако они применяются фрагментарно, видоизменяются в зеркальном изображении путем перемонтажа или с добавлением других элементов графики, в результате чего каждая конкретная ценная бумага содержит уникальную совокупность дифференцирующих графических особенностей. Для текстовых и цифровых реквизитов используются, как правило, оригинальные шрифты, не имеющие широкого применения для другой полиграфической продукции.

Гильоширный узор

Гильоширный узор — графические рисунки, образованные периодическими линиями, форма которых определяется математическими закономерностями. Использование гильоширных узоров в ценных бумагах весьма разнообразно. Они могут выполняться в виде контурных (позитивных) (рис. 86) или директных

(негативных) (рис. 87) изображений, а также комбинацией таких рисунков (рис. 2.38).



Рис. 86.Контурный гильош

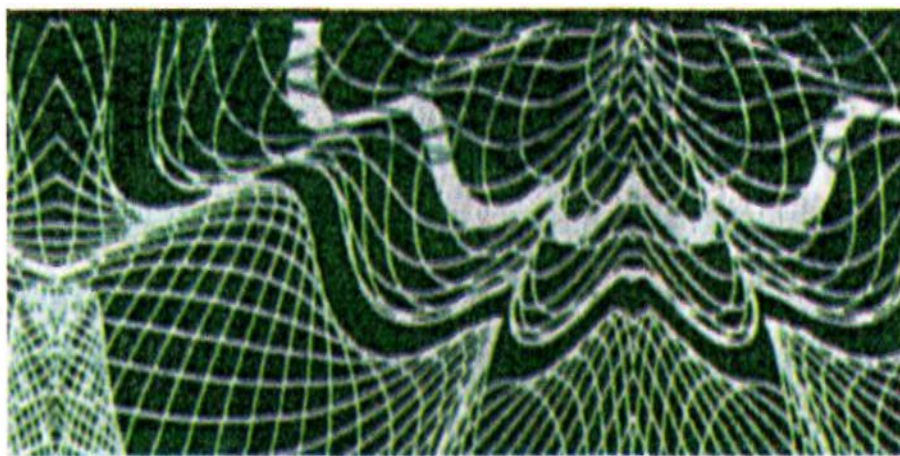


Рис.87. Директный гильош

Гильоширные узоры могут представлять собой элементы рамок, розеток, различного рода полос. Посредством нанесения серий гильоширных линий могут выполняться фоновые сетки. Гильоширные узоры могут использоваться для маскировки скрытых изображений.

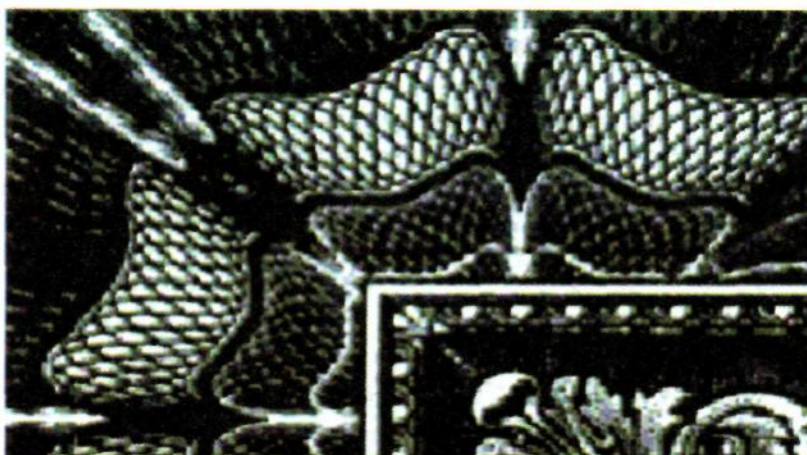


Рис. 88. Комбинированный гильош

Гильоширные рамки

Гильоширные рамки — средство декора, служащее для обрамления композиции ценной бумаги, создания, как правило, замкнутого поля, внутри которого расположены тексты и другие элементы оформления. Чаще всего рамки в ценных бумагах выполняются в виде повторяющихся гильоширных элементов. Наибольшую сложность для копирования или имитации представляют элементы с линиями переменной толщины. Весьма эффективны для защиты ценных бумаг двухцветные рамки (рис. 89) с точным позиционированием разноокрашенных фрагментов (так называемой приводкой красок).

На подделках такие элементы, как правило, передаются со значительными искажениями. В таких элементах оформления, как рамки, часто отображается уникальная совокупность микродефектов, которые



Рис. 89. Гильоширная рамка
используются для быстрой диагностики подлинных ценных бумаг.

Фоновые сетки

В ценных бумагах используются фоновые сетки с различным графическим оформлением: от простых сеток, образованных непрерывными линиями в виде асюре, до комбинированных сеток, включающих виньетки и другие орнаменты. Они могут включать логотип эмитента, стилистические фигуры и другие изображения. Сетки обычно наносят в несколько приемов с применением ирисовых раскатов. С целью усиления защиты от воспроизведения сеток с использованием средств вычислительной техники на некоторых ценных бумагах использован прием разбивки основных линий неравномерными круговыми и линейными растрами, а также применение так называемых нераппортных сеток — сеток, состоящих из сложных узоров в виде неповторяющихся по форме и рисунку элементов орнамента с неравномерной структурой (рис. 90).

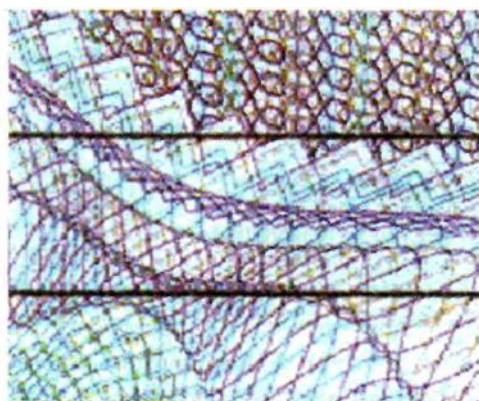


Рис. 90. Нераппортная фоновая сетка

Микропечать

Микропечать (или при печати цифробуквенной информации — микротекст) — элемент полиграфической защиты, представляющий собой изображения очень малых размеров (менее 0,3 мм). Микротекст представляет собой строку с высотой букв не более 0,2—0,3 мм без пробелов между словами. Поскольку строка из таких мелких букв выглядит как сплошная линия, микротекст чаще всего используется в качестве рамки, ограничивающей те или иные элементы композиции. Часто он используется как линия, подчеркивающая ту или иную надпись (рис. 91), образует рамку

вокруг портрета. Микротекст может печататься как офсетной печатью, так и металлографской. Микропечать обеспечивает защиту ценных бумаг от копирования из-за невозможности достижения при этом необходимого разрешения: при копировании с использованием разных способов сканирования или при растривании изображений микропечать не воспроизводится, а при использовании фотомеханических процессов она передается со значительными искажениями. В ценных бумагах данные элементы защиты используются достаточно широко и разнообразно.



Рис. 91. Микротекст, образующий линейку для записей

Обычно, если микротекст включен в рамку, ограничивающую гильоширный пояс, отпечатанный металлографским способом, он также печатается металлографией. Для усложнения работы фальшивомонетчиков в микротекст часто входят буквы с различным наклоном. Мелкие буквы плохо поддаются сканированию. Именно по этим причинам при проверке ценных бумаг на подлинность первым делом обращают внимание на читаемость микротекста. Если в том месте, где должен быть микротекст, вы видите набор точек и штрихов или просто сплошную линию — перед вами подделка. Конечно, микротекст может быть набран фальшивомонетчиками заново. Отсюда следует, что, если вы прочитали текст, это не означает, что перед вами подлинник.

Графические «ловушки»

«Ловушки» обычно представляют собой гильоширные розетки с очень тонкими линиями, имеющими плотную «упаковку» и растровую разбивку, и, как правило, вписаны в комбинированные рамки и другие элементы полиграфического оформления. На некоторых ценных бумагах они представляют собой фрагменты фоновых сеток с плотной «упаковкой линий» (рис. 92). В качестве «ловушек» используются также корешковые растры, имеющие паутинообразную структуру (рис. 93), а также точечные растры переменной плотности. Указанные элементы обеспечивают надежную защиту от ксерокопирования, данным способом не воспроизводятся, что

легко определяется при небольшом увеличении, или даже образуют муары — искажения изображений в виде периодических узоров, образующиеся при воспроизведении цветных оригиналов из-за нарушений в совмещении элементов изображений, образованных разными красками. Это явление наиболее характерно для участков, образованных концентрическими окружностями или их фрагментами (рис. 93) .

Графические метки

Графические метки — искусственно вносимые в элементы оформления микродефекты, предназначенные для быстрой диагностики подлинности ценной бумаги. В качестве таких элементов часто используют так называемые «чужие» буквы (рис. 94), т. е. буквы из шрифта, который отличается от основного. В штрихах текстов и других мелких элементах оформления могут исполняться специальные значки (рис. 95). Возможны и другие решения по созданию подобных меток.

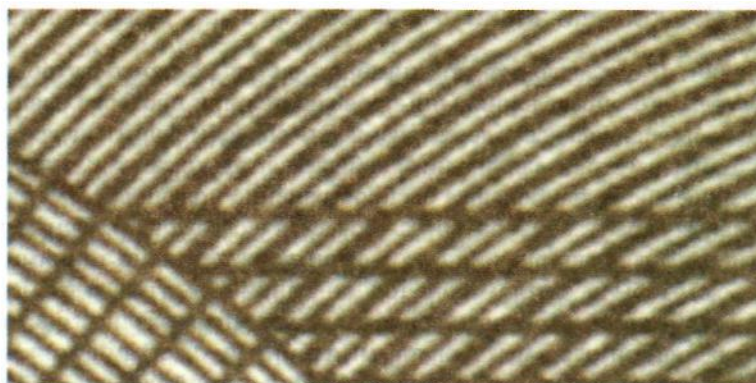


Рис.92. Графический элемент с плотной «упаковкой» линий



Рис.93. Растр с паутинообразной структурой в графической «ловушке»



Рис.94. Разные шрифты в наборе текста



Рис.95. Графические метки в штрихах букв

Скрытые знаки

Скрытые знаки, по определению, должны быть настолько скрыты, чтобы не допустить их визуального определения. Они проявляются при проверке бланка ценной бумаги и купюры специальными детекторами. Эти способы защиты являются обычно секретом фирмы-изготовителя, и о них сообщается только самому эмитенту.

В последнее время наибольшее распространение получил весьма несложный способ создания скрытых знаков. Он заключается в следующем. Орнаментальный или (негативный) гильоширный Рис. штрихуется темными тонкими линиями таким образом, чтобы на светлом фоне толщина линий была раза в два меньше, чем на темном. Такой способ штриховки приводит к тому, что в исходном рисунке происходит уменьшение контраста между светлыми и темными участками, хотя разница все еще остается. Штрихи за счет крайне малой толщины линий едва видны. Штриховка осуществляется в произвольном направлении. Затем исходный Рис. штрихуется таким же образом в направлении, перпендикулярном первоначальному. После такой предварительной подготовки на первый заштрихованный Рис. накладывается часть второго, вырезанного в соответствии с каким-либо символом или надписью. При этом основное внимание уделяется абсолютно точному совпадению рисунка орнамента при наложении второго рисунка на первый. Обычно используется достаточно темный Рис. (предпочтительнее оказываются светлые линии на темном фоне). При рассмотрении таких знаков под прямым углом к плоскости бумаги они практически не видны.

Однако при наблюдении под острым углом в направлении, параллельном штриховке скрываемого знака (символа, надписи), этот знак выглядит светлым на более темном фоне, при наблюдении в перпендикулярном направлении знак выглядит более темным на светлом фоне. При наблюдении в каком-либо промежуточном направлении знак не виден. Практически всегда скрытые знаки этого вида печатаются способом металлографской печати. Это позволяет уменьшить толщину штриха, повысить качество воспроизведения и улучшить читабельность знака. При копировании или воспроизведении таких знаков с недостаточным разрешением штрихи на темных участках рисунка сливаются, а на светлых — пропадают. В результате знак становится нечитаемым. Но этот способ защиты имитировать не так сложно. Поэтому иногда пытаются усложнить его, добавляя надпечатку темной краской поверх знака. В оригинале части знака, поверх которых нанесена краска, четко читаются при рассмотрении под острым углом за счет того, что темные штрихи выполнены металлографским способом и ощутимо выступают над плоскостью бумаги. При копировании эти участки становятся нечитаемыми.

Другой способ требует иногда и специального устройства для своего определения. На штриховой Рис. или Рис., выполненный тонкими линиями на светлом фоне и заштрихованный тонкими темными штрихами, накладывается изображение (надпись, символ), выполненное только штрихами такой же толщины и с таким же шагом (или шагом в два или три раза большим), что на исходном рисунке. Затем это изображение чуть-чуть сдвигается таким образом, чтобы в местах пересечения штриховки исходного рисунка и накладываемого знака штрихи немного утолщались. В оригинале отрезки штрихов, образующие утолщения, и сам заштрихованный Рис. выполнены несколькими отличающимися цветами, поэтому там надпись различима при визуальном наблюдении. Но надпись, выполненная по той же технологии, была бы видна и в случае штрихов одного цвета. Правда, в этом случае пришлось бы воспользоваться специальным, предназначенным для рассмотрения только выполненной именно таким образом надписи устройством. Подобное устройство представляет собой прозрачную прямоугольную пластиковую полосу, являющуюся набором цилиндрических луп, причем ширина каждой лупы в точности равна шагу штриха на рисунке.

Накладывая этот детектор на Рис. таким образом, чтобы эти мини-лупы были расположены параллельно штрихам рисунка, и медленно двигая его в направлении, перпендикулярном штрихам, можно найти такое положение, при котором еле видимые на самом рисунке утолщения штрихов под лупами станут ясно видны, и надпись будет легко читаемой.

Для защиты от подделки часто используются особым способом сконструированные фоны. Они представляют собой группу областей,

заштрихованных под разным углом тонкими темными штрихами с равным шагом. Это может быть что-то вроде шахматной доски, набором шестиугольников, «пчелиные соты», группы многоугольников неправильной формы. Иногда используют кресты разной конфигурации, также линии штрихов могут располагаться таким образом, что образуют замкнутые фигуры. Защитные свойства фона такого типа определяются тем, насколько тонкие линии используются для штриховки, какие выбираются углы. Хорошо исполненный фон при копировании и воспроизведении дает видимое утолщение штрихов в одном направлении, возникновение разрывов линий штрихов в другом. Все это приводит к тому, что фон, в оригинале выглядящий равномерно окрашенным полем, при таком копировании и воспроизведении оказывается окрашенным неравномерно — одни участки выглядят светлее, другие — темнее. Наиболее сложная для воспроизведения штриховка состоит из очень тонких линий с расстоянием между ними не более удвоенной толщины линии и с углом наклона в пределах либо 5—15 градусов, либо 75—85 градусов. Другой вариант фона строится более сложным образом. Область, заполняемая фоном, разбивается на довольно большие квадраты (со стороной 2—3 см), каждый из которых заполняется концентрическими окружностями из тончайших линий с диаметрами, увеличивающимися с постоянным шагом. Этот фон воспроизводится светлой краской.

Еще один нетрадиционный способ защиты от подделки может выглядеть так. Тонкой вертикальной штриховкой создан портрет, причем полутоновое изображение строится за счет изменения толщины штрихов. При этом весь Рис. выполнен очень бледными красками, так что создается впечатление водяного знака. Качество копирования подобного рисунка затруднено, но и его можно симитировать.

В последнее время для защиты часто используют метод надпечатки какого-нибудь рисунка краской с особыми свойствами поверх рисунка ценной бумаги. Для этого обычно используется краска серого цвета, имеющая довольно высокую отражательную способность. При рассмотрении под углом Рис. дает характерный отлив, чем-то напоминающий металлический. Сам по себе этот метод не дает существенной защиты от подделки, так как Рис. обычно очень прост, но он весьма затрудняет копирование. Места, покрытые этой специальной краской, при копировании просто затемняются.

Физико-химическая защита

Физико-химическая защита основана на использовании в составах материалов документов добавок химических веществ, наличие которых

может быть определено специальными методами. В качестве таких материалов в ценных бумагах используют:

- ферромагнитные компоненты;
- люминесцентные вещества (люминофоры);
- метамерные краски;
- оптически варьирующие (ОВИ) краски и т. п.

Все ценные бумаги обеспечиваются комбинированной защитой от подделок, включающей определенное сочетание названных элементов защиты разных видов. Конкретный набор указанных элементов определяется исходя из необходимости обеспечения соответствующего уровня защиты, экономической обоснованности их применения, а также с учетом дизайна ценных бумаг

Магнитная защита

Магнитная защита — элементы физико-химической защиты, основанные на введении в составные части ценных бумаг ферромагнитных компонентов, в результате чего они приобретают магнитные свойства. Диагностика наличия ферромагнитных компонентов и их топографии (распределения по ценной бумаге) осуществляется с помощью детекторов, встроенных в соответствующие устройства, или специальных визуализаторов типа «Магнитоскоп-2» (рис. 96) .

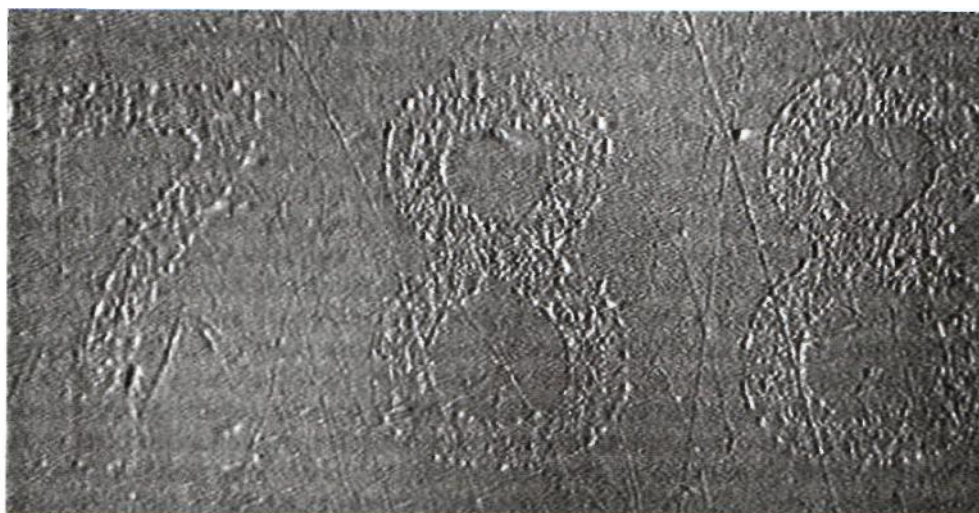


Рис. 96. Изображение «магнитного» номера, полученного с помощью телевизионного прибора «Магнитоскоп-2»

В отдельных случаях диагностика ферромагнитных частиц возможна с помощью постоянных магнитов небольшого размера. Ферромагнитные

частицы наиболее часто вводятся в полиграфические краски, и таким образом магнитные свойства приобретают соответствующие фрагменты изображений и отдельные реквизиты, например номера, выходные данные и т. п. Эффективность магнитной защиты может быть значительно повышена при локальном распределении ферромагнитных компонентов в оттисках.

Люминесценция

Различные люминофоры широко используются при изготовлении ценных бумаг для создания так называемой люминесцентной защиты, которая представляет собой совокупность люминесцирующих элементов, входящих в составные части документа.



Рис. 97. Фрагмент видимого изображения банкноты достоинством 10 евро



Рис. 98. Люминесценция того же фрагмента

Люминофорами могут быть обработаны окрашенные или бесцветные волокна, окрашенные бумажные диски (конфетти), защитные нити.

Люминофоры могут входить в составы отдельных красок, и в этом случае при освещении УФ-излучением наблюдаются светящиеся фрагменты видимых изображений. В отдельных случаях с помощью люминофоров наносятся невидимые изображения, которые визуализируются в ультрафиолетовых лучах (УФЛ).

Эффективную защиту этот элемент обеспечивает только в сочетании с применением специальных приемов нанесения. В противном случае люминесцирующие элементы оформления подделываются с высоким качеством. В качестве положительного примера данного вида защиты представлен элемент, реализуемый путем точного совмещения видимых и наблюдаемых в УФЛ фрагментов полиграфического оформления (рис. 97 и 98).

Метамерные краски

Метамерные краски — краски, воспринимающиеся одинаковыми под одним источником освещения (имеют одну окраску), но теряющие сходство при других условиях освещения (с другими спектральными характеристиками излучаемого света).

Для контроля метамерности красок используется специальное оборудование — стационарные видеоспектральные компараторы (типов VSC, «Эксперт» и др.), переносные датчики типа Pointer, а также приборы фирмы «Регула», например «Регула-4305».

На образце (рис. 99 и 100) показан фрагмент банкноты достоинством в 100 рублей наблюдаемый, при нормальном освещении (рис. 99), а также визуализированный в ИК-лучах (рис. 100).





Рис. 100.Фрагмент изображения банкноты в ИК-лучах

Этот элемент защиты относится к наиболее эффективным и до настоящего времени не воспроизведен в фальшивках.

Фотохромные и термохромные краски

Фотохромные и термохромные краски — краски, изменяющие свой цвет, а также бесцветные материалы, приобретающие соответствующую окраску под воздействием излучений определенного спектрального диапазона. Фотохромные краски чувствительны к ультрафиолетовому излучению, а термохромные — к инфракрасному (тепловому). Приобретенный цвет сохраняется в течение некоторого времени в зависимости от интенсивности воздействующих излучений, а затем восстанавливается первоначальный.

Эффективность защиты указанных материалов определяется не только фактом указанных преобразований, но и их спектральными характеристиками и технологией их нанесения на документы.

В качестве примера показан элемент защиты в виде бесцветного тиснения (конгрессная печать) (рис. 101) с использованием бесцветной фотохромной краски.



Рис. 101.Фрагмент ценной бумаги, выполненный конгревной печатью

OVI-краски

OVI-краски — краски, изменяющие цвет (*Optically Variable Ink*) в зависимости от расположения оттиска относительно глаза наблюдателя. Так, например, при наклоне поверхности документа цвет оттиска может меняться от золотистого к зеленому (рис. 102).



Рис. 102.Изменение цвета оттиска при наклоне банкноты

Эффект изменения цвета OVI-красок связан с интерференцией света в тонких пленках частиц, входящих в состав этих материалов. Качественной имитации OVI-красок в практике не отмечено, однако стоимость ценной бумаги с таким элементом защиты возрастает значительно.

Специальные защитные знаки

Специальные защитные знаки реализуются в виде рисунка, метки, материала, вещества, обложки, ламината, самоклеящейся ленты, отдельных наклеек, самоклеющихся пломб или другого продукта, созданного на основе

физико-химических технологий для контроля доступа к объектам защиты, а также для защиты документов от подделки.

Микромаркировка и защитные биотехнологии

Особым химическим защитным средством стало использование микроскопических пластиковых этикеток, которые были разработаны в свое время для маркировки взрывчатых веществ, — эти микроскопические частицы с записанной на них информацией добавляли в порох, и по ним можно установить происхождение взрывчатых веществ как до, так и после взрыва. Эти этикетки представляют собой прочные многослойные микрочастицы, содержащие до 10 цветных слоев. Именно цветовое сочетание слоев составляет уникальный код ярлыка, так как таких сочетаний может быть до 4,5 млрд. Ярлыки могут внедряться как в банкнотную бумагу, так и в краску.

Защитные биотехнологии основаны на уникальности биологических объектов, таких как антитела, энзимы, ДНК. Возможность определения их специфического строения и реакции на определённые химические реактивы в микродозах позволяет рассматривать их как очень перспективные средства для реализации новейших защитных технологий. При этом никто не может, не зная специфики и топографии нанесения биопрепаратов на ценные бумаги, их определить, так как концентрация их очень мала.

3.1.3. Антистоксовые соединения высокой разрешающей способности (АСВР)

Проблема несанкционированного производства и сбыта в экономически развитых странах товаров широкого потребления с каждым годом становится все более актуальной. При этом, вопросы несанкционированного производства, подделки, имитации, реэкспорта, продаж просроченной фармакологической продукции обосновано относятся к проблемам национальной безопасности. В настоящее время лекарственные препараты в руках террористов - это легко доступное средство массового поражения. В России же, в силу значительной протяженности таможенных коридоров, отсутствия экспресс методов определения подлинности товаров на таможенных постах, и ряда других причин, проблема ввоза, а также производства на территории России поддельных медицинских препаратов приобрела масштабы национального бедствия.

Решая вопрос защиты от подделки медицинских препаратов необходимо учитывать особую специфику этой темы. Так, например,

чрезвычайно сложно защитить от подделки аудио видео материалы, так как здесь, зачастую потребитель сам заинтересован в приобретении подделки в силу привлекательности цены с сохранением, в целом, качества товара. Однако в вопросе производства и сбыта поддельных медицинских препаратов страдает как производитель, так и потребитель.

Зарубежные специалисты предлагают несколько способов защиты лекарств от подделок, таких как использование штрих-кодов, которые наносятся не на упаковки лекарств, а на сами таблетки (для этого требуется сложнейшее оборудование, приобрести которое могут только крупные фармацевтические концерны), применение водяных знаков и многослойных защитных голограмм и т.п.

Однако есть серьезная проблема: дополнительные средства защиты увеличивают стоимость изготовления продукции на 15—25%, а значит — и саму цену лекарств, тем самым по цепочке способствуя росту привлекательности нелегального фармацевтического бизнеса, который от этого становится еще более прибыльным. Кроме того, имитация защитных признаков обходится значительно дешевле.

И, наконец, не решается основная проблема защиты рынка от поддельных медицинских препаратов - выявлять фальшивку необходимо не инспектирующими органами, зачастую не эффективными, а наиболее заинтересованным в этой системе субъектом - самим потребителем. Для этой цели производитель обязан защитить свой товар такими способами, которые могут быть легко идентифицированы в полевых условиях.

В частности, это метки, основанные на антистоксовых соединениях высокой разрешающей способности (АСВР).

По-видимому, впервые использование антистоксовых люминофоров для защиты документов предложили Т. Malmberg и др. [391]. В России способы защиты с помощью антистоксовых люминофоров впервые были разработаны, предложены и запатентованы автором [392-394].

Автором было разработано несколько типов АСВР различного цвета свечения, в том числе однокомпонентный антистоксовый люминофор белого цвета свечения [393-395]. Все разработки запатентованы в России, США и Европе. АСВР обеспечивает повышенную степень защиты от подделки изображения и проявления изображения за счет использования простых способов физического воздействия на объект с помощью малогабаритных приборов.

Защитный материал - антистоксовое соединение, состоящее из нескольких редкоземельных металлов, наносимое на защищаемый предмет полиграфическим или иным способом (в составе краски, клея, чернил и т.п.).

Экспертно - консультативный совет Государственной Думы России по проблемам национальной безопасности высоко оценил результаты работы и рекомендовал скорейшее практическое использование высокозащищенной

метки на основе антистоксовых соединений для защиты акцизных, идентификационных и иных федеральных и региональных марок, применяемых в сфере товарооборота.

Уникальные свойства АСВР предопределили широкий спектр его применения. Этот материал является нечувствительным к воздействию давления и температуры в очень широком диапазоне, в достаточной степени химически инертен, не ядовит, не горюч и невзрывоопасен. Это позволяет использовать его для защиты полиграфической продукции, включая защиту банкнот, причем он может быть использован как отдельной меткой, так и внедряться в защищаемый объект любым из известных полиграфических способов.

В 2007 г. люминофоры с конверсией частоты вверх были предложены фирмой SRI International (Menlo Park, CA) для простой, дешевой маркировки взрывчатых веществ с целью борьбы с терроризмом. Различные комбинации пар редкоземельных элементов могли бы обеспечивать уникальные спектральные подписи для метки взрывчатых веществ, содержащих маркировку.

Вследствие того, что люминофоры испускают видимый свет, они легко обнаруживаются невооруженным глазом. Для низких концентраций субмикронных частиц, ручной спектральный анализатор может идентифицировать спектральное излучение. Эти частицы особенно полезны, потому что, если нет освещения ИК-лазером, их фоновое излучение нулевое. Кроме того, люминофоры нечувствительны к воздействию давления и температуры, так что они работоспособны как до, так и после взрыва. Но, как сообщил представитель SRI Дэвид Голден, окончательная цель состоит в том, чтобы использовать люминофоры для медицинской диагностики, антител, при DNA исследованиях, и возможно при обнаружении биологических отравляющих веществ.

Приборы для обнаружения меток АСВР

Для обнаружения меток АСВР используются лазерные излучатели с длиной волны 940 – 1080 нм и выходной мощностью 10-200 мВт. Отечественные приборы созданы на базе **лазерного диода** DL100M-980, производимого ОАО «Полюс», г. Москва. И хотя их стоимость достаточно велика, массовое производство позволит снизить ее до приемлемого уровня.

Аналогичные изделия производят ряд зарубежных фирм, одна из которых - австрийская фирма *RoithnerLaserTechnik*

Лазерные излучатели фирмы RoithnerLaserTechnik

PIL-VI-1064



Рис. 103 1064 нм инфракрасный лазерный излучатель

длина волны: 1064 нм

мощность лазерного излучения: 1, 3, 5, 10, 20, 50 and 100 мВт

кнопка включения на лазере ON/OFF

диаметр: 13 мм

длина: 160 мм

масса: 90 г (включая 2 батарейки AAA)

лазер класса 3В

RLT-302UC



Рис. 104 980 нм инфракрасный лазерный излучатель

длина волны: 980 нм

мощность лазерного излучения: 10мВт

приспособление для защиты глаз

кнопка включения на лазере ON/OFF

диаметр: 15 мм

длина: 86 мм

источник питания: 3 батарейки LR44

лазер класса 3В

RLT-303UC



Рис.105 980 нм инфракрасный лазерный излучатель
длина волны: 980 нм
мощность лазерного излучения: 10мВт
приспособление для защиты глаз
кнопка включения на лазере ON/OFF
диаметр: 15 мм
длина: 160 мм
источник питания: 2 батарейки AAA
лазер класса 3В

DA-9810



Рис.106 980 нм инфракрасный лазерный излучатель небольшого размера
длина волны: 980 нм
мощность лазерного излучения: 10..20 мВт
красный светодиод индикации ON
диаметр: 13,3 мм
длина: 70 мм
масса 37 г.
лазер класса 3В

OEM-980-10



Рис.107 980 нм инфракрасный лазерный излучатель
длина волны: 980 нм мощность лазерного излучения: 10,20,50,100 мВт
красный светодиод индикации Кнопка включения на лазере ON/OFF
источник питания: 2 батарейки ААА лазер класса 3.

3.1.4. Метка с поляризационным покрытием

Кроме меток АСВР автором была разработана технология создания невидимого (латентного) изображения, обладающего поляризационными свойствами. В результате радиационного воздействия в полимерной пленке происходят необратимые структурные изменения, не определяемые визуально, но проявляющиеся при наблюдении через поляризационный фильтр.



Рис. 108 а - метка со скрытым изображением
б - поляризационный фильтр



Рис. 109 Наблюдение скрытого изображения через поляризационный фильтр

Кроме этого, данная метка может содержать также АСВР, что существенно повышает уровень защиты от подделок.

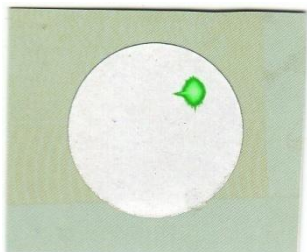


Рис. 109 Обнаружение АСВР зеленого цвета свечения на поляризационном фильтре при помощи инфракрасного лазерного излучателя

Следует отметить, что поляризационный фильтр - дешевый и универсальный идентификатор. По весу и размеру фильтр меньше пластиковой карты. При массовом производстве его стоимость вряд ли превысит 10–15 рублей, то есть он будет доступен всем заинтересованным лицам.

3.1.5. Использование изотопа ^{187}Os для создания уникальных защитных технологий.

Идея использования изотопов для защиты не нова. Радиоактивный изотоп углерода (C-14) неоднократно предлагался для этой цели в особых случаях, когда защищаемые предметы не имеют массового применения. Излучение этого радионуклида достаточно слабое, чтобы не создавать угрозы здоровью людей, а период полураспада 5720 лет достаточно большой. Однако, недоверие к радиоактивности, особенно сильное после Чернобыльской аварии, не позволило этой идее найти практическое применение.

Автор обратился к стабильным изотопам. Исходные установки таковы:

- Стабильное ядро должно быть редким, а его наработка достаточно сложной для воспроизведения в кустарных условиях.
- Регистрация наличия метки должна быть доступна даже индивидуальному покупателю.

Внимание автора привлек изотоп осмия ^{187}Os .

^{187}Os является дочерним элементом при радиоактивном распаде ^{187}Re . Рений – чрезвычайно редкий и очень рассеянный элемент. В земной коре золота, например, содержится в пять раз больше, чем рения, серебра — в сто раз, вольфрама — в тысячу, марганца — почти в миллион, а железа — в 50 миллионов раз больше. О чрезвычайной рассеянности рения говорит тот факт, что этот элемент не имеет собственных месторождений. Практически единственный минерал, который можно назвать рениевым, — джезказганит (он найден вблизи казахского города Джезказган). Обычно же рений встречается в качестве примеси, например, в молибдените (до 1,88%), колумбите, колчедане и других минералах. Рения в них очень мало—всего от миллиграммов до нескольких граммов на тонну. Стоит ли удивляться, что супругам Ноддак, чтобы получить первый грамм сравнительно чистого металлического рения, пришлось переработать более 600 килограммов норвежского молибденита. По подсчетам специалистов, рениевые запасы всех месторождений капиталистических стран оцениваются всего в тысячу тонн. Рений обнаружен в десятках минералов: от повсеместно распространенного пирита до редких платиновых руд. Следы его находят даже в бурых углях.

В Джезказганских медных и медно-свинцово-цинковых рудах найден в виде тонких прожилок длиной не больше 0,1 мм минерал джезказганит, единственный пока изученный собственно рениевый минерал. Средний состав этого минерала: рения - 55%, молибдена - 10%, меди - 16% и свинца – 5, ориентировочная формула $\text{Pb}_4\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_{16}$;

Известно 34 изотопа рения от ^{160}Re до ^{193}Re . Природный рений состоит из двух изотопов — ^{185}Re (37,40%) и ^{187}Re (62,60%). ^{187}Re радиоактивен.

Испуская бета-лучи, рений-187 превращается в осмий-187, период полураспада - $5 \cdot 10^{10}$ лет. Чем больше процентное содержание осмия, тем больше возраст данного минерала. На этом основан рений-осмиевый метод определения возраста минералов. С помощью этого метода был определен возраст молибденитов из месторождений Норвегии и Чили. Оказалось, что норвежские молибдениты в большинстве случаев образовались примерно 700-900 миллионов лет назад. Молибдениты Чили (из месторождения Сан-Антонио) намного моложе: их возраст всего 25 миллионов лет. Особые свойства Джекказганского месторождения связаны как раз с его возрастом. Оно на 250 миллионов лет старше одного из самых древних — Чилийского.

Первая задача, которая стояла перед автором: выделить осмий из крайне бедных по интересующему изотопу руд и кислотных растворов, получаемых при их переработке. Были разработаны соответствующие методы. Исходную руду подвергают щелочной плавке. Полученный сплав после охлаждения подвергают обработке окислительной смесью при одновременном наложении ультразвукового поля. Выделяющийся газообразный оксид осмия улавливают сульфидно-щелочным раствором. Полученный сульфид осмия восстанавливают до металла. (1)

Из разбавленных бедных и ультрабедных сбросных технологических растворов осмий извлекают с помощью экстракции. В качестве экстрагента был использован твердый экстрагент на полистирольной основе с фосфиноксидами различного строения. (2)

Фосфиноксиды и фосфинсульфиды (фосфинов оксиды и тиооксиды), соединения общей формулы $R_nP(X)_{n-3}$, где R – органический радикал; X = O, S; n = 1-3. Различают первичные (n = 1), вторичные (n = 2) и третичные (n = 3) фосфиноксиды и фосфинсульфиды.

Наиболее изучены третичные фосфиноксиды и фосфинсульфиды $R_3P(X)$.

Фосфиноксиды являются прекурсорами фосфинов и имеют самостоятельное значение. Эти соединения сочетают высокую стабильность с уникальными комплексообразующими свойствами. Известно, что с позиций теории Льюиса фосфорильная группа фосфиноксидов является основанием, сила которого зависит от электронной ситуации на атоме фосфора, т.е. от природы его заместителей. Меняя природу заместителей, можно тем самым изменять основность фосфиноксидов. Подобные свойства обуславливают широкий спектр их применения в различных областях химической науки, например, в органокализе, как лигандов в металлокомплексном катализе и как прекурсоров для получения фосфинов. Сами фосфиноксиды используются как каталитические добавки при катализе и самими комплексами фосфинов, повышая выход продуктов реакций, и селективность. Во многих случаях катализ без добавки фосфиноксидов не осуществляется.

Наиболее перспективны гетерополидентантные фосфиноксиды, в частности фосфиноксиды хелатного типа, эффективность которых значительно выше таковой обычных монодентантных лигандов. В последние годы подобные лиганды с успехом используются в одной из наиболее востребованных и актуальных областей органической химии – асимметрическом синтезе. Велико значение комплексов гетерополидентантных фосфиноксидов с алюминием и металлами группы лантана для бурно развивающегося в последние годы направления – бифункционального катализа. Не менее важна роль фосфиноксидов, как эффективных лигандов для комплексообразования со щелочноземельными, цветными и редкоземельными металлами, что позволяет получать комплексы с уникальными свойствами, а также проводить высокоэффективную экстракцию различных металлов, в том числе и радиоактивных, и селективное разделение смесей металлов. Флуоресцентные комплексы фосфиноксидов с металлами группы лантана имеют огромное значение для развития современной техники, выступая светоизлучающими компонентами в составе органических светоизлучающих диодов (OLED) и устройств на их основе.

Для создания реальной защиты на основе осмия-187 требовалось решить и вторую задачу - создать метод регистрации стабильных изотопов в чрезвычайно малых количествах.

Известно, что сигнал ЯМР может наблюдаться в магнитоупорядоченных веществах без наложения внешнего магнитного поля. Этот факт был известен для многих ядер, таких, как железо-57, кобальт-59, никель-61 и др. Однако, на ядре осмия такой сигнал ранее не наблюдался. Это связано с тем, что металлический осмий, также как и его химические соединения, при обычных температурах является парамагнитным, то есть не обладает магнитоупорядоченным состоянием, что делает невозможным наблюдение сигнала ЯМР без наложения внешнего магнитного поля.

Оказалось, что если ввести изотоп ^{187}Os в магнитоупорядоченную матрицу, в качестве которой был выбран перборат железа - FeBO_3 , на ядре осмия возникает локальное магнитное поле. При этом ферромагнитное состояние матрицы не разрушается и это обеспечивает возможность регистрации ^{187}Os методом ядерного магнитного резонанса без приложения внешнего магнитного поля. В соединении FeBO_3 коэффициент усиления достигает рекордных значений порядка сотен тысяч, что позволяет регистрировать наименьшие количества изотопа осмия по сравнению с другими известными матрицами.

Автор разработал также экспрессную методику неразрушающего контроля и прибор, в котором при воздействии электромагнитного излучения с частотой $107,5 \pm 0,5$ МГц реализовано наблюдение сигнала двухимпульсного спинового эха, по наличию которого судят о присутствии

регистрируемого изотопа ^{187}Os в образце. Устройство для регистрации изотопа осмия-187 состоит из передатчика, включающего генератор высокой частоты с частотой $107 \pm 0,5$ МГц и формирователь импульсов, катушки индуктивности и приемного контура, включающего гетеродин, смеситель, детектор, выходной усилитель-формирователь и индикаторное устройство. Устройство содержит также синхронизатор, соединенный с формирователем импульсов и выходным усилителем-формирователем. Благодаря отсутствию громоздких магнитов прибор помещается в небольшом чемоданчике, наподобие ноутбука, что позволяет проводить оперативный контроль подлинности предметов и документов, имеющих метку, в виде полоски или нити, содержащей ^{187}Os или его соединения.

На методы получения и очистки ^{187}Os , а также на метод определения и прибор получено несколько патентов [396-403].

3.2 Лантаниды в наноматериалах

Мода на приставку "нано", обусловленная в большой степени стремлением получить финансирование конкретной работы, как инновационной, не обошла стороной и предмет нашего рассмотрения. Исследованию нанолюминофоров, легированных редкоземельными ионами посвящено огромное количество работ.

3.2.1. Введение

Люминесцентные материалы, активированные лантанидами, широко используются в твердотельных лазерах, люминесцентных лампах, плоских дисплеях, оптоволоконных коммуникационных системах, и других устройствах фотоники. Это связано с уникальными для твердотельной электроники свойствами ионов лантанидов, позволяющими им излучать свет, как в видимой области, так и в области ближнего ИК. После пионерских работ Дике, Джадда, Вэйборна, и других по теоретическому и экспериментальному изучению электронной структуры $4f^n$ большинство спектроскопических свойств лантанидов стали хорошо понятны. С быстрым прогрессом в области нанотехнологий, особенно, с разработкой новых методов синтеза материалов, появился растущий интерес к спектроскопии и динамике люминесценции ионов лантанидов в наноматериалах. Перспективные применения, такие как нанолюминофоры для приборов высокого разрешения, стимулировали исследовательскую активность. Несколько обзорных статей [404, 405] и книг было посвящено оптическим

свойствам ионов лантанидов, легирующих изолирующие наноматериалы. Большое число исследований сфокусировано на полупроводниковых наноматериалах с внедренными лантанидными ионами.

Физические свойства материалов нанометровых размеров могут значительно отличаться от свойств объемных материалов, что в свою очередь может влиять на люминесцентные свойства оптически активных примесей.

Понимание спектроскопических свойств этих материалов важно для оптимизации их излучательной способности для технологических применений. В легированных лантанидами наночастицах размер частицы может влиять на время жизни излучения, квантовый выход люминесценции и концентрационное тушение. Многие из наблюдаемых явлений, являющихся результатом уменьшения размеров, вызваны искажением структуры и поверхностными дефектами, которые влияют на локальное окружение активирующего лантанидного иона.

В результате кристаллографическая симметрия, сила кристаллического поля и показатель преломления могут значительно отличаться от соответствующих свойств объемных материалов. Хотя сдвиг уровней энергии и изменение времени жизни возбужденных состояний зависят от размера частиц, в действительности, многие из этих эффектов не считаются следствием влияния нано-ограничений на электронные состояния.

Хорошо известно, что в твердой фазе электроны локализованы на $4f^n$ орбиталях лантанидов, поэтому квантовые ограничения не проявляются даже в нанокристаллах. Согласно теории кристаллического поля, уровни энергии электронов ионов лантанидов в наночастицах могут изменяться из-за изменения силы локального электростатического поля и кристаллографической симметрии. В нанокристаллах неизбежны разупорядочивание структуры и поверхностные дефекты, что ведет к более значительному негомогенному уширению линий в сравнении с объемными кристаллами. Однако в литературе небольшие наблюдаемые изменения уровней энергии приписывают эффекту квантовых ограничений при размере частицы менее 5 нм [406]. Для наночастиц, легированных ионами переходных металлов, $Mn^{2+}:ZnS$, время жизни люминесценции становится короче на несколько порядков по величине. Подобный эффект получен для ионов лантанидов в нанополупроводниках. Эффект зависимости от размеров постулируется как результат смешивания $s-p$ электронов в основах с $d-f$ валентными электронами активатора из-за квантовых ограничений, вызываемых тем, что обычно запрещенные $d-d$ или $f-f$ переходы становятся разрешенными [407]. Хотя исследования наноструктурных полупроводников далеки от построения ясной теоретической картины этих материалов, слишком мало теоретических работ посвящено зависимости от размеров излучения ионов в наноструктурных матрицах.

Наноявления за счет размерных ограничений в наночастицах лантанидов могут происходить из-за ион-фононной связи, которая прямо влияет на время жизни возбужденных состояний и передачу энергии. А именно, размерные ограничения относятся не к электронным состояниям, а к колебаниям решетки. В нанокристалле плотность фононных состояний становится дискретной и Дебаевское приближение описывающее плотность непрерывной функцией не применимо. Более того, низкочастотные акустические колебания отрезаются. Наночастицы не только становятся термоизолированными, но имеют ограниченное ион-фононное взаимодействие. В основном ожидается, что эффекты размерных ограничений могут влиять на спектроскопию и динамику люминесценции через межйонные электронные и колебательные взаимодействия. Значительная зависимость от размеров динамики возбужденных состояний и люминесцентных свойств являются наиболее общими наноявлениями для ионов лантанидов в наноматериалах. Учитывая локализованную природу $4f$ орбиталей лантанидов в комплексах, очевидно, что изменение локального окружения будет влиять, главным образом через ион-фононное взаимодействие, на динамику $4f-4f$ переходов, в то время как статические уровни энергии $4f$ состояний мало изменяются. Влияние размеров на электрон-фононное взаимодействие происходит главным образом в результате изменения плотности фононных состояний в нанокристалле. Дискретность спектра фононов и отсечение низкоэнергетических акустических фононов является следствием уменьшения размеров. В результате ожидается, что динамика люминесценции ионов лантанидов в нанокристаллах, особенно безызлучательная релаксация и эффективность передачи энергии, должны отличаться от соответствующих свойств объемных материалов.

В этой главе дан обзор недавних исследований структуры уровней энергии и динамики возбужденных состояний ионов лантанидов в наноструктурах, которые включают легированные лантанидами нанокристаллы диэлектриков, имплантированных полупроводников и покрытые наноструктуры ядро-оболочка, нанотрубки и наносферы, заполненные атомами лантанидов. Новые наноявления, такие как ограничение ион-фононного взаимодействия и его влияние на электронные переходы, передача энергии и фазовые переходы, обсуждаются на основе литературных теоретических и экспериментальных работ. Хотя обзор достаточно всесторонний, и перекрывает все важные аспекты, мы делаем упор на идентификацию и теоретический анализ различных механизмов усиления (или тушения) люминесценции и на аномальные зависимости от размера и температуры. В то время как энергия $4f^n$ состояний слабо зависит от размера частиц, энергетические уровни $4f^{n-1}5d$ зависят от размера частиц существенно. Мы не пытаемся охватить все аспекты в этой области, внимание

сфокусировано на оптической спектроскопии. В последнее десятилетие предметом многочисленных исследований являлись нанокристаллы полупроводников, легированные ионами лантанидов. Хотя квантовые размерные эффекты на структуру уровней энергии у ионов лантанидов не ожидаются, влияние квантовых ограничений в полупроводниках должно влиять на их люминесцентные свойства. Одним из преимуществ полупроводниковых нанокристаллов, легированных ионами лантанидов является то, что их люминесценция может быть сенсibilизирована рекомбинацией экситонов. Потенциальные применения таких нанокристаллов включают монохромные и белые светодиоды. Хотя некоторые неясности в этой области еще остаются, многие важные результаты для фундаментального понимания основных физических и химических свойств полупроводниковых нанокристаллов, легированных лантанидами, получены.

Прогресс в нанотехнологиях и методах синтеза сделал доступными наноматериалы различных форм и структур. Одним из таких достижений в области разработки новых люминофоров является нанесение люминесцентных слоев, активированных редкоземельными ионами, на наночастицы SiO_2 или Al_2O_3 .

3.2.2. Влияние размеров на структуру электронных уровней

В $4f^n$ конфигурации электроны, частично занимающие $4f$ орбиталь, экранированы $5s^2$ и $5p^6$ оболочками и защищены от взаимодействия с лигандами; поэтому они принимают небольшое участие в химической связи. При помещении иона лантанида в кристалл диэлектрика, уровни энергии расщепляются под влиянием электрического поля, созданного кристаллическим окружением. f -электроны имеют сильно локализованные состояния, которые обычно описываются в рамках теории кристаллического поля [408]. В основном квантовые ограничения структуры энергетических уровней для локализованных электронных состояний ионов лантанидов в изолирующих нанокристаллах не ожидаются. Электростатическое кристаллическое поле, которое расщепляет мультиплеты $^{2S+1}L_J$ иона лантанида на несколько сотен см^{-1} , может быть разделено на короткодействующую компоненту и дальнедействующие электрические дипольные взаимодействия.

Взаимодействие с кристаллическим полем может приблизительно рассматриваться как возмущение, которое оказывает точечный заряд на энергетические состояния свободного иона, чьи собственные функции конструируются из сферических гармонических функций, поэтому эффективные операторы взаимодействия с кристаллическим полем

определяются тензорами операторов сферических гармоник $C^{(k)}$. Потенциал кристаллического поля можно определить как:

$$H_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (64)$$

Где суммирование по i выполняется по всем эквивалентным электронам открытых оболочек рассматриваем, B_q^k – параметры кристаллического поля, $C_q^{(k)}$ – компоненты тензорного оператора $C^{(k)}$, которые преобразуются как сферические гармоники для f-электронов, k имеет значения от 0 до 7, а q от 0 до $\pm k$. Параметры кристаллического поля B_q^k зависят от расстояния ион-лиганд и симметрии. В противоположность теории кристаллического поля Ньюмен [409] предложил использовать параметры $B_k(RL)$, зависящие от расстояния и относящиеся к собственному кристаллическому полю, которое по определению зависит только от радиального расстояния между f-ионом и лигандом - L. На основании предположения модель точечного заряда состоит в том, что электростатическое взаимодействие ион-лиганд имеет специфическую энергетическую зависимость, собственные параметры:

$$B_k(R) = B_k(R_0) \left[\frac{R_0}{R} \right]^{\tau_k} \quad (65)$$

где R_0 – расстояние между f-ионом и лигандом, локализованным по оси z кристаллической решетки, τ_k – показатель экспоненты, отражающий зависимость от расстояния ион-лигандного взаимодействия. $B_k(R_0)$ и τ_k могут быть определены эмпирически как феноменологические параметры. Следует отметить, что параметры τ_k обычно не согласуются с компонентами электростатической степенной зависимости $\tau_2 = 3$, $\tau_4 = 5$, $\tau_6 = 7$. Очевидно, что величины параметров кристаллического поля для $k = 4, 6$ компонент короткодействующего взаимодействия быстро уменьшаются с увеличением расстояния ион-лиганд. С другой стороны, величина параметра $B_2(R)$ для $k = 2$ уменьшается с R много слабее. Вклад различных оболочек лигандов в $B_k(R)$ рассчитан в работе [410]. В решетке $LaCl_3$ величина вклада в $B_2(R)$ уменьшается только на 25% от первой до третьей оболочки лигандов и отражает изменения между различными оболочками. Такой результат указывает на то, что для нанокристаллов с диаметром меньшим 20 постоянных решетки (или приблизительно 5 нм), величина $B_2(R)$ становится зависимой от размера. Учитывая изменения размеров частиц и образование поверхностных дефектов следует ожидать, что у этих мелких нанокристаллов будет иметь место сдвиг линий и их уширение. Из-за того, что 5d орбитали имеют большее радиальное протяжение, влияние размера на расщепление в кристаллическом поле ожидается более значительным для возбужденных состояний $4f^{n-1}5d$, чем для состояний $4f^n$. Поэтому считается, что переходы $4f^7$ –

$4f^65d$ в ионе Eu^{2+} проявят много более сильную зависимость от размеров, чем переходы $4f^6-4f^6$ ионов Eu^{3+} .

В спектроскопии энергия возбуждения между основным состоянием примеси и ее возбужденным состоянием зависит от окружения на наномасштабном расстоянии. Энергетический зазор может изменяться при изменении нанокружения. Кроме того влияние размера, структуры решетки и симметрии окружения примесного центра также приводят к дополнительному расщеплению f и d уровней энергии. Сдвиг уровня энергии по отношению к электронной структуре системы ион-лиганд не может быть значительным. Однако такой сдвиг может оказать сильное влияние на динамику возбужденных состояний и люминесцентные свойства. Например, в случае Pr^{3+} , сила воздействия кристаллического поля определяется тем, выше или ниже уровня S_04f^2 конфигурации находится интенсивный переход $4f^2-4f5d$. Из-за того, что d орбиталь взаимодействует с окружающими лигандами более сильно, уровни энергии $4f5d$ состояний более чувствительны к кристаллическому полю, чем уровни $4f$ состояний. Это оказывает сильное влияние на динамику возбужденных состояний, особенно на эффективность каскадной люминесценции [411, 413].

Для конфигурации $4f^7$ иона Eu^{2+} , чувствительные к основе уровни энергии $4f^65d$ состояний не далеки от метастабильного мультиплета $4f^7P_{7/2}$ вблизи $27\,000\text{ см}^{-1}$. Сила воздействия кристаллического поля определяется тем, выше или ниже возбужденного мультиплета $4f^7$, который не чувствителен к кристаллической матрице, расположено самое нижнее из $4f^65d$ состояний. Из-за того, что ниже уровня ${}^6P_{7/2}$ никаких $4f$ состояний нет, сильная голубая люминесценция возникает за счет разрешенных по четности $4f^65d-4f^7$ переходов. Интенсивность люминесценции $4f^65d-4f^7$ может существенно изменяться, если излучающее состояние $4f^65d$ сдвигается выше мультиплета $4f^7\ {}^6P_{7/2}$. В случае $\text{Eu}^{2+}:\text{BaFCl}$ [436], люминесценция Eu^{2+} сильно зависит от температуры, так как люминесценция $4f^65d-4f^7$ с уровня $4f^65d$ активируется термически с метастабильного состояния ${}^6P_{7/2}$. Без термического заселения люминесценция $4f^65d-4f^7$ тушится мультиплетом $4f^7P_{7/2}$.

Из-за того, что переходы с переносом заряда в комплексах лантанидов включают электроны лиганда, они участвуют в химической связи на молекулярном уровне, уровни энергии состояний с переносом заряда более чувствительны к окружению и к размером частиц, чем уровни $4f$ и $5d$ состояний. Интенсивность и энергия переходов с переносом заряда в нанокристаллах изменяются с изменением размера частиц. Этот вопрос рассмотрен в обзоре Таннера [413].

3.2.3. Ограничения динамики возбужденных состояний

В наноструктурах зависимость динамики возбужденных состояний может быть выведена из взаимодействия электронных возбуждений с окружением и фононными колебаниями. Разнообразие наноявлений, особенно, время жизни возбужденных состояний ионов лантанидов в наноструктурах может обнаруживать сильную зависимость от размеров [414]. Скорость передачи энергии и эффективность люминесценции в люминофорах активированных лантанидами также чувствительны к размерам частиц и окружению.

3.2.4. Излучательная и безызлучательная релаксация

Согласно теории Джадда-Офельта можно оценить излучательное время жизни любого излучательного времени жизни возбужденного состояния с помощью коэффициентов спонтанного излучения Эйнштейна. Скорость релаксации, A , из начального состояния $|\psi J\rangle$ в конечное состояние $|\psi' J'\rangle$ путем излучательного процесса дается выражением :

$$A(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^2 \sigma^3}{3h(2J+1)} (\chi \bar{F}^2 + n^3 \bar{M}^2) \quad (66)$$

где F^2 и M^2 матричные элементы электрических дипольных и магнитных дипольных моментов, σ (см⁻¹) представляет энергетический зазор между состояниями $|\psi J\rangle$ и $|\psi' J'\rangle$, $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ поправка Лоренца на локальное поле с показателем преломления основного материала n . Наблюдаемое время жизни отдельного возбужденного состояния, τ_T , определяется суммированием обратных величин излучательного и безызлучательного времен жизни.

$$(\tau_T)^{-1} = A(\psi J) + W_T(\psi J), \quad (67)$$

где $A(\psi J)$ общая скорость излучательной релаксации из состояния $|\psi J\rangle$, а именно, сумма скоростей излучательных распадов во все состояния с энергией меньше, чем $|\psi J\rangle$. Если τ_R общее излучательное время жизни $|\psi J\rangle$, то $\tau_R = [A(\psi J)]^{-1}$. Аналогично, $\tau_{NR} = [W_T(\psi J)]^{-1}$ общее безызлучательное время жизни, суммированное по всем безызлучательным процессам релаксации. Величина энергетического зазора между люминесцентным состоянием и следующим ниже лежащим состоянием играет главную роль в определении безызлучательного времени жизни этого состояния.

В результате ион-фононного взаимодействия заселение возбужденного состояния уменьшается за счет безызлучательных переходов из

возбужденного состояния в нижнее электронное состояние. Энергетический зазор между двумя электронными состояниями превращается в энергию фонона. Такой процесс заселения характеризуется временем релаксации, τ_T , которое зависит от величины энергетического зазора между двумя электронными состояниями, частоты колебательных мод и температуры. При комнатной температуре во времени жизни возбужденного состояния доминирует безызлучательная релаксация за исключением нескольких случаев, таких как 5D_0 уровень Eu^{3+} или $^6P_{7/2}$ уровень Gd^{3+} , для которых энергетический зазор много больше наибольшей частоты фононных колебаний решетки.

В предположении, что фононы имеют одинаковую энергию, для описания зависимости скорости мультифононной релаксации от температуры используется выражение

$$W(T) = W(0) \left[\frac{\exp(\hbar\omega_m/kT)}{\exp(\hbar\omega_m/kT) - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega_m} \quad (68)$$

где $\hbar\omega_m$ максимальная энергия фононов колебаний решетки, связанная с электронными переходами в ионе металла, ΔE энергетический зазор между заселенным состоянием и следующим ниже лежащим состоянием, $W(0)$ скорость спонтанных переходов при $T = 0$, когда фононные моды находятся первоначально в своем основном состоянии. При низких температурах, когда $\hbar\omega_m \gg kT$, скорость безызлучательной релаксации доминирует $W(0)$, которая выражается в виде простой экспоненциальной функции, зависимости от энергетического зазора, ΔE :

$$W(0) = C \exp(-\alpha \Delta E / \hbar\omega_m) \quad (69)$$

где C и α эмпирические параметры, которые характеризуют данный кристалл. Это выражение известно, как закон энергетического зазора, эта экспоненциальная зависимость используется для описания зависимости от ширины энергетического зазора скорости мультифононных переходов 4f состояний.

3.2.5. Уширение и сдвиг линий

Одним из прямых следствий ион-фононного взаимодействия является уширение линий электронных переходов. Этот процесс, зависящий от температуры, называют гомогенным уширением линий, когда же структурные дефекты и кристаллические напряжения вызывают статическое изменение уровней энергии, то имеющее при этом место уширение линий называется негомогенным уширением. В интервале времени область гомогенного уширения линий измеряется дефазированием когерентности в возбужденных

состояниях, которая характеризуется временем дефазирования τ_2 ; $\tau_2 = (\pi\Gamma)^{-1}$ где Γ — гомогенная ширина линий. Наряду с уширением линий динамика решетки характеризуется электрон-фононным взаимодействием, которое ведет к температурной зависимости сдвига линий электронных переходов. Вклад гомогенного уширения линий и сдвиг обычно являются следствием прямых однофононных и многофононных процессов, включая Рамановское рассеяние фононов. Теоретически температурная зависимость ширины линии Γ и сдвиг линии (δE) связаны с двух уровневыми электронными переходами в соответствии с уравнениями Мак Кумбера-Стурге [415]:

$$\Gamma(\text{см}^{-1}) = \Gamma_0 + \tilde{\alpha} \left(\frac{T}{T_D}\right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (70)$$

$$\delta E(\text{см}^{-1}) = \alpha \left(\frac{T}{T_D}\right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (71)$$

Где остаточная ширина Γ_0 независит от температуры из-за случайных кристаллических напряжений; $\tilde{\alpha}$ и α коэффициенты связи электрон-фононного взаимодействия; T_D эффективная температура Дебая фононного распределения. $\tilde{\alpha}$ и T_D обрабатывают как подгоночные параметры, чтобы получить наилучшее соответствие экспериментальным данным. Остаточная ширина и положение линий при $T = 0$ К оцениваются экстраполяцией экспериментальных данных к нулевой температуре.

В кристаллах, для которых преобладает вызванное дефектами негомогенное уширение линий, гомогенное уширение, вызванное электрон-фононным взаимодействием может быть определено с помощью нелинейных спектроскопических методов, таких как образование провала на резонансной кривой в частотном диапазоне или фононное эхо во временном интервале. Очень узкополосный источник возбуждения (например, лазер) используется при измерении провала на резонансной кривой для возбуждения выбранной области, вызывая насыщение или обесцвечивание, так что в этой области не происходит поглощения. Следовательно, провал проявляется в негомогенном уширении формы линии перехода. Ширина провала ограничена гомогенным уширением. Из-за процессов накачки и зондирования ширина провала равна двойной ширине гомогенной линии [416]. В настоящее время принципы и теоретические модели, которые мы обсудили для динамики возбужденных состояний, включая сдвиг и уширение линий, были разработаны впервые для ионов в твердых телах. Хотя 4f электронные состояния локализованы и имеют небольшие квантовые ограничения, динамика электронных переходов может быть подвержена квантовым ограничениям, возникающим из-за электрон-фононного взаимодействия. Для применени этой теории к лантанидам в наноматериалах требуется уточнение теоретической модели.

3.2.6. Изменение излучательного времени жизни

Излучательное время жизни спонтанного излучения возбужденных лантанидов в конденсированной фазе определяется электромагнитным полем и показателем преломления, как показано в ур. (66). В нанокристаллах, на спонтанное излучение фотонов влияют два механизма [417]: (1) не твердая среда, окружающая наночастицу, которая изменяет эффективный показатель преломления и тем самым влияет на излучательное время жизни, (2) скорость спонтанного излучения, зависящая от размеров вследствие интерференции. Зависимость излучательного времени жизни от показателя преломления, n , возникает в результате изменения плотности состояний фотонов в среде с уменьшенной скоростью света и изменением поляризуемости окружающей среды. Так как наночастицы занимают только малую часть общего объема, чтобы сравнить экспериментальные результаты с ур. (64) необходимо ввести эффективный показатель преломления среды, n_{eff} , состоящей из наночастиц, окруженных средой с показателем преломления n_{med} . Эффективный показатель преломления можно оценить по уравнению

$$n_{eff}(\chi) = \chi n N p + (1 - \chi) n_{med} \quad (72)$$

где χ - “коэффициент заполнения”, показывающий какую долю занимают наночастицы. В случае наночастиц показатель преломления, n в ур. (66) заменяют на $n_{eff}(x)$. Использование n_{eff} справедливо, если средний размер частиц меньше длины волны света.

Интерференция поля излучения и электростатического поля вдоль радиуса излучающего иона в сферической наночастице приводит к когерентному эффекту, приводящему к спонтанному распаду. Можно ожидать, что присутствие материала нанометровых размеров приведет к рассеянию поля вакуума и изменению скорости спонтанного излучения. Некоторые теоретические работы предсказывают это явление для атомов вблизи поля наноразмерных сфероидов, острых концов и подложек с поперечными наноструктурами [418]. Изменение скорости спонтанного распада вдоль радиуса наночастицы может быть измерено путем детектирования времени жизни люминесценции излучателя, вкрапленного в изолирующие диэлектрические наносферы, с помощью оптического спектрометра ближнего поля. Варьируя диаметр сфер от 100 нм до 2 мкм, и изменяя их диэлектрическое окружение, авторы работы⁽¹⁴⁾ продемонстрировали систематические изменения скорости спонтанного излучения. Экспериментальные результаты показывают подавление

спонтанного излучения до трех раз и блестяще согласуются с результатами аналитических расчетов. Скорость спонтанного излучения ионов, помещенных в диэлектрическую сферу, может существенно снижаться при переходе режима колебаний в область Рэлеевского рассеяния на наночастицах.

Скорость спонтанного излучения электрического диполя, локализованного в произвольном положении в сфере данного диаметра была рассчитана аналитически [419]. Автор показал, что сильные осцилляции излучателя вблизи поверхности больших сфер, связаны с естественными колебаниями диэлектрических сфер, тогда как центральные изменения вызваны интерференцией радиальных колебаний. При переходе от режима супердлинноволновых размеров к субдлинноволновым, осцилляции пропадают, и скорость спонтанного излучения приближается к предельному значению ниже скорости в объемных материалах и не зависит от ориентации и положения диполя.

3.2.7. Изменение плотности фононных состояний и ограничение электрон-фононного взаимодействия

Хотя никакие квантовые ограничения в структуре электронных уровней энергии лантанидов в наночастицах из-за локализации 4f состояний не должны происходить, оптический спектр и динамика люминесценции примесного иона в диэлектрических наночастицах могут значительно измениться за счет электрон-фононного взаимодействия. Эффекты ограничения электрон-фононного взаимодействия вызваны главным образом тем, что плотность фононных состояний в нанокристалле дискретна и поэтому низкоэнергетические акустические колебания обрезаны. Вследствие изменения плотности фононных состояний динамика люминесценции оптических центров в наночастицах, особенно безызлучательная релаксация иона из возбужденного состояния, должна вести себя отличным от объемного материала образом.

Наиболее существенным свойством акустических колебаний в наночастицах является существование среди квантованных частот минимальной частоты, соответствующей акустическому резонансу частиц. В нанокристаллах диэлектриков при оценке плотности фононных состояний модель Дебая не справедлива, если радиус нанокристалла меньше 10 нм. Форма колебаний конечной сферы была проанализирована ранее [420]. Предполагаются условия ненагруженности границы на поверхности и конечность упругих смещений и центральных напряжений. При таких граничных условиях сфероидальные и торсионные колебания определяются следующими уравнениями для собственных значений:

$$2 \left\{ \eta^2 + (l-1)(l-2) \left[\eta \frac{j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} - (l-1) \right] \right\} \xi \frac{j_{l+1}(\xi)}{j_l(\xi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + [\eta^2 - 2l(l-1)(l+2)] \eta \frac{j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} \quad (73)$$

$$\frac{d}{d\eta} \frac{j_l(\eta)}{\eta} = c \quad (74)$$

Где приведенные частоты сфероидальных и торсионных колебаний, $\xi = \omega R/v_l$ и $\eta = \omega R/v_t$, при частоте фононов ω и радиусе наночастиц R ; j_l сферическая функция Бесселя порядка l ; v_l и v_t – скорости продольных и поперечных звуковых колебаний. На рис. 110 сравниваются фононные спектры нанокристаллов Y_2O_3S с радиусами 5, 10, 20 нм, соответственно. Ясно видно, что низкочастотные колебания фононов значительно уменьшаются с уменьшением размера частиц. Более того, имеется предельная частота (ω_{min}) на низкочастотной стороне фононного спектра, ниже которой все фононные колебания исключены. При этом динамика люминесценции, особенно процессы передачи энергии с участием фононов в нанокристаллах, отличается от таковой в объемном аналоге. Зависимость v_{min} от размера наночастицы можно выразить как:

$$v_{min} = \frac{v}{\eta_{min}} \quad (75)$$

где $\eta_{min} = 2,05$ ($\xi_{min} = 2,45 > \eta_{min}$) минимальная приведенная частота, определяемая численным решением уравнений (72) и (74). Можно вычислить, что частоты (энергии) фононов для наночастиц Y_2O_3S с радиусами 5, 10 и 20 нм, соответственно, равны приблизительно 8, 4 и 2 cm^{-1} (рис. 110).

3.2.8. Передача энергии и преобразование энергии вверх

В результате межзонного взаимодействия электронные возбуждения ионов лантанидов в изоляторах претерпевают миграцию путем резонансной передачи энергии и передачи энергии с участием фононов [422, 423]. Последний путь более важен, поскольку ионы, вкрапленные в решетку другого материала, не могут иметь точно такие же уровни энергии в возбужденном состоянии из-за напряжений решетки и дефектов. В результате ширина линий электронных переходов неомогенно уширяется, и резонансная передача энергии становится невозможной. Для миграции возбуждения среди ионов с различными энергетическими уровнями из-за вызванного дефектами неомогенного уширения, разность энергий между донором и акцептором компенсируется фононами решетки. Участие фононов требуется также при возбуждении через кросс-релаксацию и в процессах АСЛ, где разница энергий электронных уровней также компенсируется решеточными фононами. Изменения уровней энергии или неомогенное

уширение обычно более значимы в наноструктурах, по сравнению с объемными кристаллами.

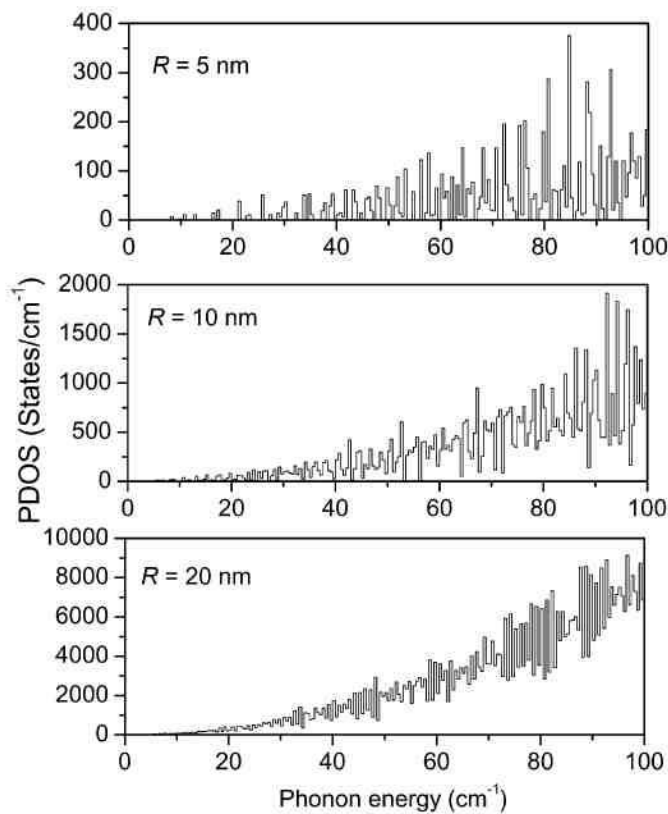


Рис. 110. Расчетные плотности фоновых состояний в нанокристаллах Y_2O_2S с радиусами 5 нм, 10 нм, и 20 нм, соответственно [421].

Как обсуждалось в предыдущем разделе, плотность фоновых состояний становится дискретной и низкочастотные фоновые колебания ниже энергии отсечки отсутствуют, E_{cut} . Передача энергии не происходит, если разница энергий донора и акцептора ниже величины E_{cut} . Из-за ограничений плотности фоновых состояний в нанокристаллах следует ожидать, что время жизни люминесценции и эффективность передачи энергии изменяются по сравнению с объемными кристаллами. Эффективность кросс-релаксации и АС процессов в нанокристаллах может быть занижена.

На основании классической модели Декстера-Форстера [423] для передачи энергии, вызванной межйонным взаимодействием, вероятность возбуждения иона i можно варазить как:

$$\frac{dp_i}{dt} = -kP_i - \sum_{j \neq i} [W_{ij}^{Res} + W_{ij}^{PA}] P_j \quad (76)$$

Первый член описывает спонтанную излучательную релаксацию и безызлучательную фоновую релаксацию, как это описывает ур.(74), где P_i -

вероятность нахождения иона / в возбужденном состоянии. Второй член относится к передаче энергии, вызванной межйонным взаимодействием, где v и скорости передачи энергии в резонансном процессе и в процессе с участием фононов, которые зависят от расстояния между донором и акцептором R_{ij} . Для резонансной передачи энергии

$$W_{ij}^{Res} = \alpha_0 \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^s \quad (77)$$

Где показатель $s = 6, 8, 10$, для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий, соответственно. Для передачи энергии с участием фононов

$$W_{ij}^{PA} = \frac{b}{\bar{v}_s^2} \omega_{ij} \rho(\omega_{ij}) \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^{s-2} \begin{Bmatrix} N(\omega_{ij}) + 1 \\ N(\omega_{ij}) \end{Bmatrix} \quad (78)$$

где ρ плотность фононных состояний, ω частота фононов. Коэффициент заполнения фононных состояний

$$N(\omega_{ij}) = [e^{\hbar\omega_{ij}/kT} - 1]^{-1} \quad (79)$$

Из ур.(78) ясно, что изменение плотности фононных состояний в нанокристаллах влияет на эффективность передачи энергии. Из-за того, что скорость передачи энергии зависит также от расстояния между донором и акцептором, передача в очень малых нанокристаллах ограничена. Эти ограничения можно понять на основании того факта, что длина переноса и вероятность передачи, ограниченные для доноров, согласованных с акцептором в соседних наночастицах.

Аналитическое решение ур. (76) обычно невозможно, особенно для ионов в нанокристаллах. Можно применить метод Монте-Карло для описания миграции оптических центров в неомогенно расширяющихся системах [413]. Этот простой, но полезный способ описания динамики люминесценции оптических центров случайно распределенных в кристаллической решетке. Использование метода Монте-Карло способно описать виртуальный нанокристалл любого размера и любой концентрации люминесцентных центров. Кроме размерных ограничений на фононную релаксацию и процессы передачи энергии с участием фононов сильно влияет динамика люминесцентных центров в нанокристаллах. Учитывая дискретность плотности фононных состояний и предельную энергию в нанокристаллах, процессы передачи энергии с участием фононов могут значительно влиять на спад люминесценции при комнатной температуре, тогда как при температуре жидкого гелия ими можно пренебречь. Если учесть процессы передачи энергии с участием фононов, спад

люминесценции будет иметь неэкспоненциальный характер, и имеют место размерные ограничения.

3.2.9. Спектроскопия ионов лантанидов, легирующих нанокристаллы изоляторов

После представленного в предыдущем разделе обзора явлений зависимости от размеров, мы сфокусируем свое внимание на люминесцентных свойствах ионов лантанидов в дополнительных местах или в разупорядоченных структурах, имеющихся в нанофазах. Будут обсуждены явления увеличенного времени жизни люминесценции, аномальной термализации, антистоксовской люминесценции, динамика дальнего взаимодействия в двухуровневой системе, и квантовый выход.

3.2.10. Спектры люминесценции с разрешением по месту

Как было показано ранее квантовые ограничения имеют малое влияние на локализованные энергетические уровни ионов лантанидов, легирующих нанокристаллы изоляторов. Но если размеры частицы становятся очень малыми, приближаясь к нескольким нанометрам, могут наблюдаться некоторые исключения. Изменение структуры уровней энергии лантанидов в очень малых нанокристаллах (1–10 нм) вызвано различным локальным окружением иона лантанида, которое ведет к резкому изменению связи и координационного числа. Люминесценция лантанидов из новых мест, создаваемых в наночастицах, может быть обнаружена экспериментально. Наиболее типичный случай наблюдается в нанопленках $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ толщиной 1 нм, которые проявляют поведение излучения полностью отличное от такового в толстых пленках (100–500 нм) [424].

На рис. 2, интенсивность пика 611 нм ионов Eu^{3+} в регулярных местах решетки уменьшается с уменьшением толщины пленки и полностью исчезает у пленок толщиной 1 нм. Пик 612,6 нм, который виден на спаде пика 611 нм в пленках толщиной 500 нм и 100 нм, можно различить, и его интенсивность увеличивается. Появляется дополнительно новый пик 615,5 нм. Около 580 нм наблюдается такая картина: переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ в положении C_2 при 579,4 нм, и переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ в положении C_3 при 581,2 нм полностью исчезают при толщине пленки менее 100 нм. Такая же картина изменения спектров люминесценции наблюдается у нанопленок $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_3$ толщиной 1 нм, выращенных на сапфире. Эволюция спектра состоит в появлении новых полос излучения из новых положений ионов из-за пространственных ограничений в двумерных нанопленках. Для пленки толщиной 20 нм при рентгеновских

измерениях найдено, что единичная ячейка иттрия сильно сжата вдоль поверхности [425], что подтверждает предположение о том, что изменение локального окружения ведет к появлению новых мест.

Заслуживает внимания, что такие резкие линии излучения ионов лантанидов в аномальных местах в нанокристаллах ранее не наблюдались, и заслуживают дальнейшего изучения с применением пространственно селективной лазерной спектроскопии с временным разрешением, чтобы глубже понять причины появления этих новых мест и энергетическую структуру их уровней. В отдельной работе [425] авторы привели спектры возбуждения в УФ области (50–350 нм), используя синхротронное излучение, однако результаты этой работы не содержат никакой дополнительной информации о природе новых мест по следующим причинам: (1) возбуждение ограничивалось областью ВУФ. Мы полагаем, что его следовало распространить на видимую область, особенно 510–580 нм, соответствующую возбуждению на 5D_1 и 5D_0 . (2) Спектр возбуждения был получен при мониторинге линии 611 нм, которая не применима к пленкам 5–20 нм. Вместо этого следовало мониторировать аномальную линию 615,5 нм, характерную для пленок 1–5-нм толщиной.

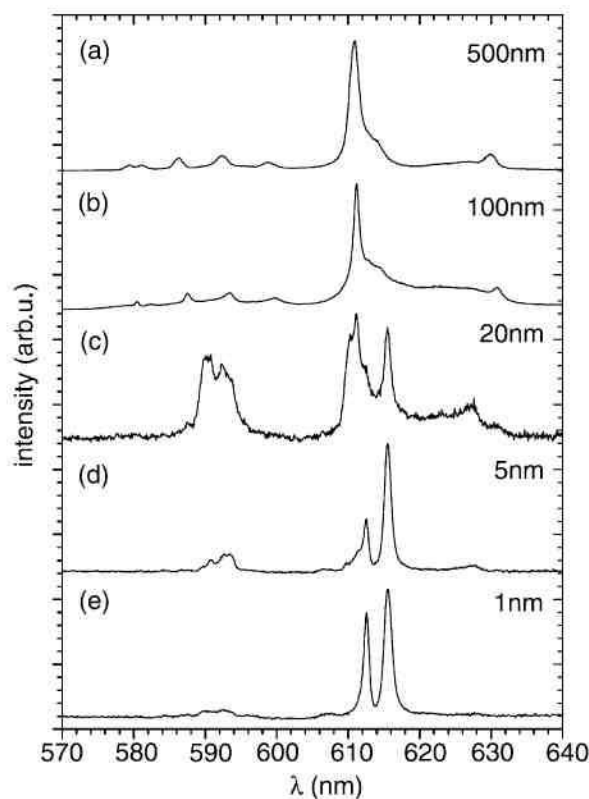


Рис. 111. Спектры излучения пленок $\text{Eu}(4\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ различной толщины. Длина волны возбуждения 243 нм [424].

Для нанокристаллов $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ с радиусом в области 1–10 нм, люминесценция новых мест отличается от показанной на рис. 111 (e). Она

зависит от метода синтеза. В основном, новые полосы в нанокристаллах много более широкие по сравнению с тонкими пленками, что вероятно связано с возникновением поверхностных мест или мест с нарушением решетки вблизи поверхности. Например, две широкие полосы при 615 и 622 нм преобладают в спектрах излучения нанокристаллов $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ размером 9 нм, полученных методом сжигания раствора [426]. EXAFS спектры показывают, что локальная структура вокруг ионов Eu^{3+} кардинально изменяется при уменьшении размера частиц от 40 до 9 нм. А именно, средняя длина связи $\text{Eu}-\text{O}$ увеличивается от 0,235 до 0,244 нм и координационное число увеличивается от 6 до 8, что вызывает на разупорядочение структуры локального окружения иона Eu^{3+} . Подобные результаты были получены для нанокристаллов $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ размером 5 нм, полученных тем же методом [427]. Оба вида излучения, из нормальных мест и из разупорядоченных мест накладывались друг на друга. Другая картина излучения наблюдалась в мелко дисперсных нанокристаллах $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (~6 нм) [428], где два широких пика 614 и 628 нм с равными интенсивностями были идентифицированы как переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

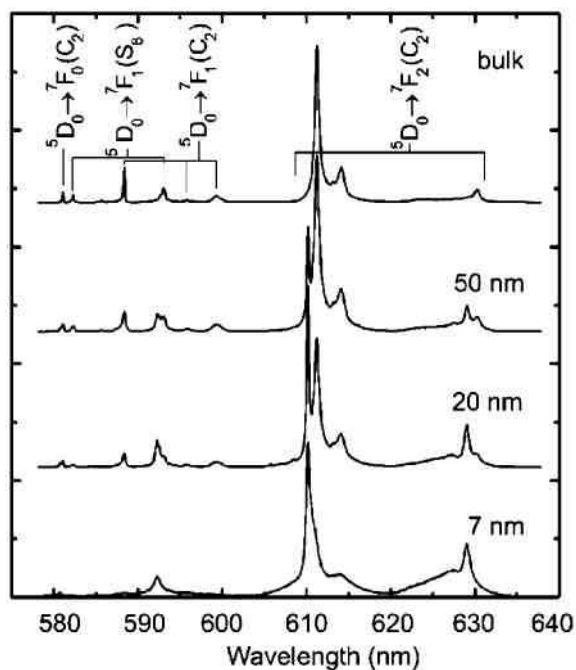


Рис. 112. Спектры излучения нанокристаллов $\text{Eu}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ (2.5%) различного среднего диаметра при возбуждении 250 нм [429].

Исследована люминесценция Eu^{3+} в новых местах в нанокристаллах кубического Gd_2O_3 , полученных методом лиофилизации геля. Рис. 3 ясно показывает изменения линий излучения при уменьшении размера частиц от

объемного до 7 нм. Как показано нарис. 3, в спектре доминируют линии излучения, характерные для Eu^{3+} в положении C_2 и слабые пики, соответствующие положению S_6 при переходе ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, наблюдаемые обычно в объемном материале при УФ возбуждении 250 нм. Хотя уровни энергии электронов Eu^{3+} в Gd_2O_3 почти те же самые, что в Y_2O_3 , картина люминесценции Eu^{3+} в новых местах в Gd_2O_3 совершенно иная. Люминесценция нанокристаллов размером 7 нм полностью отличается от люминесценции объемного материала. Основной пик 611 нм, характерный для регулярных мест постепенно исчезает и проявляется в виде плеча на основном пике при 610 нм, типичном для новых мест расположения Eu^{3+} . Положение и интенсивности линий кардинально изменяются, что указывает на совершенно отличное кристаллическое поле окружения ионов Eu^{3+} в новых местах. Линии, относящиеся к новым местам, резкие и сравнимы по величине с обычными местами, отражая изменения упорядоченности кристалла. Заметим, что линия 593 нм на рис. 112 согласно анализу энергетических уровней должна быть приписана переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1(\text{C}_2)$ вместо переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1(\text{S}_6)$.

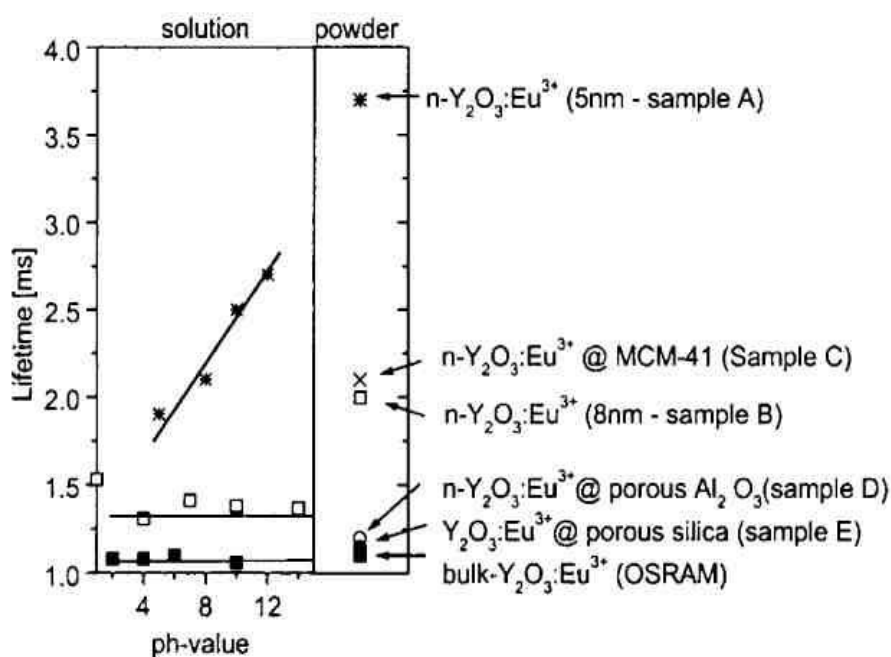


Рис. 113. Время жизни состояния ${}^5\text{D}_0$ объемного $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и различных нанокристаллических образцов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в виде сухого порошка и в водных растворах при различной величине pH[430].

3.2.11. О природе изменения времени жизни

Люминесцентное время жизни зависит от скоростей излучательного и безызлучательного процессов. В наноразмерных системах имеется много факторов, которые могут влиять на люминесцентное время жизни. Обычно люминесцентное время жизни ионов лантанидов в нанокристаллах укорачивается за счет увеличения скорости безызлучательной релаксации на поверхностных дефектах или на центрах тушения. С другой стороны, большее излучательное время жизни состояний лантанидов (таких как 5D_0 иона Eu^{3+}) в нанокристаллах можно наблюдать из-за (1) не твердой среды, окружающей наночастицы, которая изменяет эффективный показатель преломления, что приводит к изменению излучательного времени жизни [417]; (2) увеличение втрое зависящей от размеров скорости спонтанного излучения [417]; (3) увеличение постоянной решетки, которое снижает нечетную компоненту кристаллического поля [430].

Чтобы исследовать влияние окружения на динамику люминесценции лантанидов в нанокристаллических частицах, в работе [430] авторы определили и сравнили люминесцентное время жизни Eu^{3+} (5D_0) в нанокристаллах различного размера на воздухе, в водном растворе, и в пористых основах, таких как силикатный материал MCM-41, пористый кварц и пористый глинозем. На рис. 113 сравнивается наблюдаемое время жизни в различном окружении. Заметим, что размер частиц или диаметр пор образцов А–Е и объемного образца были 5 нм, 8 нм, 2,7 нм, 80 нм, 15 нм, и 5 мкм, соответственно. Время жизни всех наночастиц в основном больше, чем у аналогичных объемных образцов (1,1 мс). По этому рисунку можно отметить общую тенденцию, а именно, более маленькие нанокристаллы или поры имеют большее время жизни. Особенно для 5-нм нанокристаллов на воздухе, время жизни оказывается в 3 раза больше, чем у объемного образца и достигает величины 3,8 мс. Более того, временная зависимость времени жизни описывается одним экспоненциальным процессом спада, что исключает возможность наложения различных путей из-за мультиплетности состояний. Комбинируя структурные характеристики, авторы предположили, что вынужденные электрические дипольные переходы в нанокристаллах для Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) сверхчувствительны к изменению кристаллического поля, и излучательное время жизни увеличивается из-за увеличения постоянной решетки в нанокристаллических образцах, тем самым уменьшая неспаренные компоненты кристаллического поля. Сильное уменьшение времени жизни в водных растворах по сравнению с нанокристаллами на воздухе вызвано усилением безызлучательных процессов, включающих колебательные моды молекул воды на поверхности. В отличие от 8-нм нанокристаллов и объемных образцов, время жизни в нанокристаллах 5-нм обнаруживает зависимость от pH окружающей среды, которое может отражаться в изменении кристаллического поля в месте расположения Eu^{3+} при изменении pH.

Очевидно, авторы не учли другой важный вклад в укорочение времени жизни, а именно, они не принимали во внимание поправку на эффективный коэффициент преломления, что учтено в работе [431]. Действительно приведенное выше поведение времени жизни может быть объяснено введением “коэффициента заполнения”. Более маленькие нанокристаллы приводят к более низкому коэффициенту заполнения на воздухе и к большему времени жизни. То, что показатель преломления воды (кислой или щелочной) больше, чем у воздуха, но меньше, чем у основного материала Y_2O_3 , может привести к укорачиванию времени жизни в водных растворах по сравнению с воздухом, и к его увеличению в объемном материале.

В отношении поведения времени жизни лантанидов в нанокристаллах имеется и другой вопрос. Удлиняется ли или укорачивается время жизни всех возбужденных состояний? Ответ очевиден “нет”, так как наблюдаемое время жизни зависит как от излучательной, так и от безызлучательной скоростей релаксации. Хотя поправка на эффективный показатель преломления (ур. (8)) применима ко всем возбужденным состояниям, влияет она только на излучательное время жизни.

В работе [432] измерено время жизни люминесценции ионов Eu^{3+} в нанокристаллах ядро-оболочка $Y_2O_3-Al_2O_3$ (с толщиной нанослоя покрытия кубического Y_2O_3 на $Al_2O_3 \sim 7$ нм, со средним размером 60–70 нм при 3,5 К, 77 К и комнатной температуре. Время жизни Eu^{3+} в зависимости от температуры сравнивается со временем жизни в объемных образцах на рис. 5. Очевидно, что время жизни 5D_0 не зависит от температуры как для нанокристаллов, так и для объемных образцов, потому что между уровнями 5D_0 и 7F_6 очень большой энергетический зазор. Подобно предыдущему случаю, время жизни 5D_0 в нанослое кубического- Y_2O_3 (1,42 мс) необычно большое, по сравнению с объемным образцом (0,86 мс). Большее время жизни 5D_0 в нанослое $Eu:Y_2O_3$ вероятно вызвано нетвердой средой, окружающей наночастицы, которая изменяет эффективный показатель преломления и влияет на излучательное время жизни. Коэффициент заполнения показывает, какую долю пространства занимает $Eu:Y_2O_3$ в частицах с нанопокрывтием, при использовании в ур. (8) он оценивается приблизительно в 72%. С другой стороны, время жизни 5D_1 очень чувствительно к температуре, поскольку оно напрямую связано с мультифононным процессом релаксации с 5D_1 на 5D_0 . Когда температура изменяется от 3,5 до 295 К, время жизни 5D_1 для нанокристаллов значительно укорачивается от 68 до 13 мкс. Как показано на рис. 5, время жизни 5D_1 при определенной температуре много короче у нанокристаллов по сравнению с объемными образцами, что может быть приписано поверхностному эффекту или кроссрелаксации. Поверхностные дефекты частиц нанопокрывтия действуют как каналы безызлучательных переходов, что приводит к увеличению скорости безызлучательной релаксации ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$.

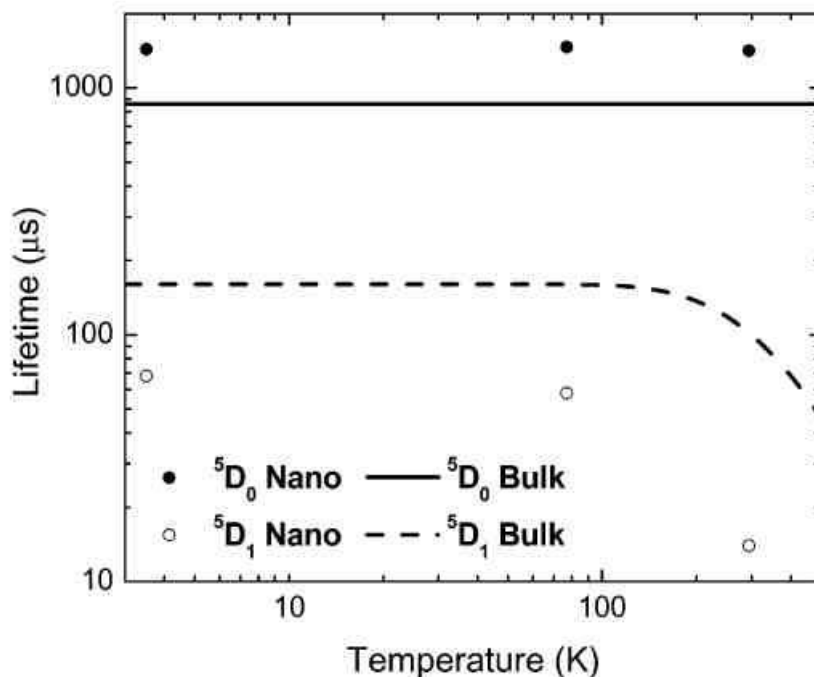


Рис. 114. Сравнение времени жизни D_0 и D_1 состояний Eu^{3+} для нанокристаллов $Eu:Y_2O_3@Al_2O_3$ и объемных кристаллов $Eu:Y_2O_3$ [432].

Укорачивание времени жизни 5D_1 наблюдалось также в нанокристаллах $Eu:YAlO_3$. Время жизни 5D_0 при 3,5 К (1,64 мс) больше, чем у объемного образца (1,5 мс), что соответствует коэффициенту заполнения $\sim 94\%$, а время жизни 5D_1 (45 мкс) много короче, чем величина объемного аналога (65 мкс) несмотря на более низкую температуру измерения.

Для других ионов лантанидов в нанокристаллах поведение времени жизни более сложное. Например, для Er^{3+} в нанокристаллах Lu_2O_3 размером ~ 50 нм было найдено, что время распада уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ много больше, чем у объемного образца после возбуждения АСЛ при 980 нм, но короче, чем у объемного образца при прямом возбуждении 488 нм [432]. Такая усложненная динамика люминесценции является результатом конкуренции двух процессов: многофононной релаксации в нанокристаллах обусловленной присутствием загрязнений (таких как CO_2 и H_2O) на поверхности, увеличивающей скорость безызлучательного распада; и вышеупомянутого изменения эффективного показателя преломления в нанокристаллах плюс подпитка от долгоживущих состояний при АС возбуждении, которые снижают скорость излучательных переходов. Для

прямой накачки первый процесс превалирует над вторым, а при АС накачке доминирует второй процесс.

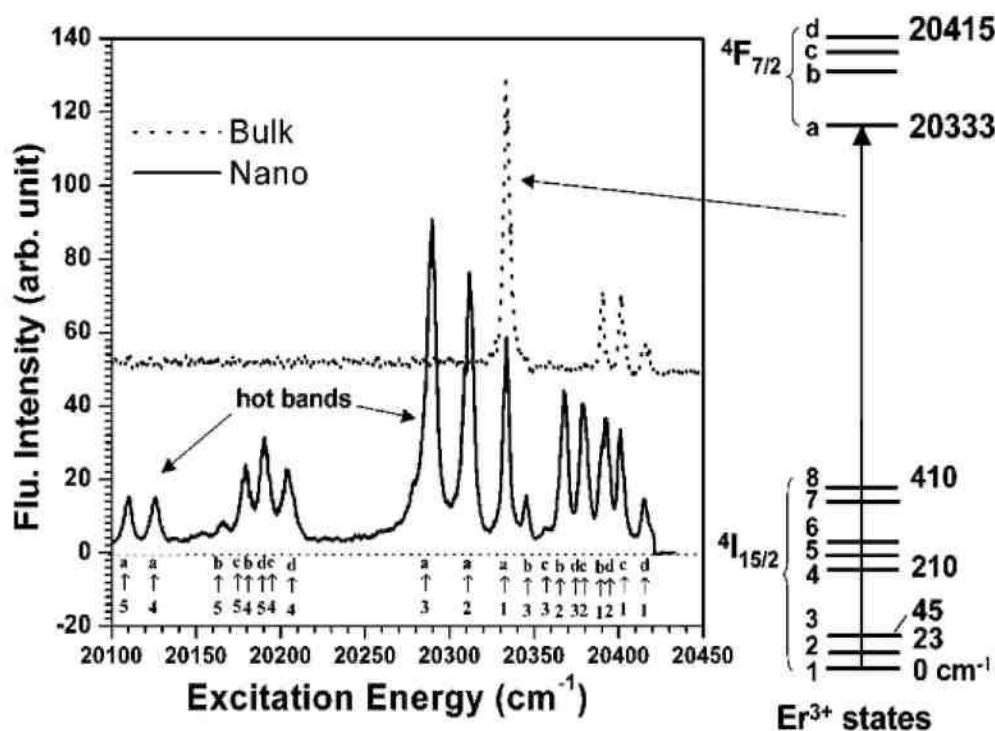


Рис. 115. Спектры возбуждения Er^{3+} в нанокристаллах $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ при 2,6 К диаметром 10–40 нм (—) и 400 нм (- - -). Оптические переходы из основного состояния $^4I_{15/2}$ на возбужденное состояние $^4F_{7/2}$, тогда как излучение регистрируется из возбужденного состояния $^4S_{3/2}$ при $18,248 \text{ cm}^{-1}$. Вертикальные линии указывают электронные переходы с подуровней кристаллического поля из основного состояния на возбужденное [434].

Передача энергии, особенно, процессы передачи энергии с участием фононов, должны учитываться при оценке люминесцентного распада лантанидов, поскольку эти процессы во многих случаях составляют основную часть наблюдаемого времени жизни. На основании теоретической модели, рассмотренной в разделе 3, проведены расчеты по методу Монте-Карло передачи энергии и ее влияния на спад люминесценции ионов лантанидов в нанокристаллах и сравнение результатов с экспериментальными данными для $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ [421]. Оказалось, что ограничение размеров и дискретная плотность фононов в наночастицах совместно модифицируют спад люминесценции локализованных электронных состояний Er^{3+} . Влияние эффектов ограничения на процессы передачи энергии в зависимости от размера частиц точно предсказывается. Одновременно было показано, что эффект размерных ограничений на передачу энергии с участием фононов может значительно снизить скорость передачи и эффективность АСЛ из-за

отсутствия в нанокристаллах низкочастотных фононных колебаний. В то же время резонансная передача энергии в наночастицах также ограничена.

3.2.12. Аномальная термализация

Как обсуждалось ранее в этой главе, оптический спектр и динамика люминесценции примесных ионов в диэлектрических наночастицах могут значительно изменяться за счет электрон-фононного взаимодействия, результатом чего является ограничение плотности фононных состояний, изменение динамики люминесценции оптических центров, особенно, безызлучательной релаксации ионов из возбужденных электронных состояний.

Аномальное явление термализации наблюдалось в легированных Er^{3+} нанокристаллах Y_2O_3 диаметром 20 нм при низкой температуре [434]. Хорошо известно, что заселение энергетических уровней легирующих ионов лантанидов, обычно удовлетворяет распределению Больцмана, характеризуемому фактором Больцмана. Для i -го уровня,

$$b_i = g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) / \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \quad (80)$$

где k_B постоянная Больцмана; g_j вырождение уровня i с энергией E_j .

Следовательно, при низких температурах (особенно при температуре ниже температуры жидкого гелия, $T < 4.2$ К), должны наблюдаться обычно линии поглощения и излучения с самого нижнего уровня начального мультиплета, на который заселяется большинство ионов, в предположении, что разница энергий между самым нижним уровнем и ближайшим верхним уровнем много больше $k_B T$. Однако при исследовании оптических свойств легированных Er^{3+} нанокристаллов Y_2O_3 было обнаружено аномальное поведение. Рис. 6 показывает низкотемпературный спектр возбуждения Er^{3+} в объемных кристаллах и в нанокристаллах, полученный с помощью импульсного 5 нм лазера и мониторингом люминесценции Er^{3+} с уровня $^4\text{S}_{3/2}$ (18248 см^{-1}). В спектре возбуждения при 2,6 К наблюдаются полосы с верхнего Штарковского уровня $^4\text{I}_{15/2}$ с энергетическим зазором до 224 см^{-1} .

Рис. 116 показывает эволюцию переходов $^4\text{I}_{15/2}$ (1), (2) и (3) \rightarrow $^4\text{F}_{7/2}(a)$ в нанокристаллах в диапазоне температур от 2,2 до 66 К, при накачке лазерными импульсами 5 нс 10 Гц. Рис. 116 показывает отсутствие непрерывности при 7,6 К, когда интенсивность горячих полос (492,3 и 492,9 нм) достигает минимума, а интенсивность нормальной линии достигает максимума. Интенсивность горячей полосы резко увеличивается и достигает насыщения при уменьшении температуры от 7,6 до 2,2 К. Эти аномальные явления, очевидно, исключают возможность того, что образец находится при повышенной температуре. Заметим, что аномальная термализация не наблюдается в объемных аналогах (кристаллы $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ диаметром 400 нм).

Необычная термализация наблюдается не только в спектрах возбуждения переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, но и в спектрах излучения из состояния ${}^4S_{3/2}$ при низких температурах. Рис. 117 показывает переходы ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в нанокристаллах и в объемных образцах $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ при 3 К. Длина волны возбуждения 491,8 нм. Для сравнения были измерены только линии излучения в области 546,5 до 550,0 нм, соответствующие переходам ${}^4S_{3/2}(a, b) \rightarrow {}^4I_{15/2}(1, 2, 3)$, показаны стрелками на рис. 117. Подобная ситуация для основного состояния ${}^4I_{15/2}$, большая часть возбужденных ионов Er^{3+} должна находиться на нижнем Штарковском уровне ${}^4S_{3/2}$ при 3 К, так как расчетный коэффициент Больцмана верхнего Штарковского уровня (выше на 15 см^{-1}) составляет только 0,08%. Поэтому нормальные линии излучения нанокристаллов подобны таковым в объемных образцах с тремя пиками, возникающими при переходах ${}^4S_{3/2}(a) \rightarrow {}^4I_{15/2}(1, 2, 3)$. Действительно, как показано на рис. 116, горячие полосы, соответствующие излучению с верхнего уровня ${}^4S_{3/2}(b)$ также наблюдаются в спектрах излучения нанокристаллов при 3 К.

Спад люминесценции с верхнего уровня ${}^4S_{3/2}(b)$, измеренный при температуре 4К, оказался более 3,29 мкс, почти такой же, как спад люминесценции с нижнего уровня, ${}^4S_{3/2}(a)$. Спад с уровня ${}^4S_{3/2}(b)$ не наблюдается в объемных образцах из-за быстрого процесса прямой фононной релаксации. Необычно длительное время жизни ${}^4S_{3/2}(b)$ в нанокристаллах указывает на то, что ионы, возбужденные лазером могут эффективно удерживаться на верхнем уровне ${}^4S_{3/2}(b)$ даже при низкой температуре, в соответствии с горячими полосами в спектре излучения. Эти результаты согласуются со сделанным ранее заключением о том, что скорость спада люминесценции в наночастицах резко уменьшается по сравнению с объемными материалами из-за отсутствия низкоэнергетических акустических фононов [435].

Дополнительное доказательство аномальной термализации было найдено в спектрах возбуждения ${}^2H_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ спектрах излучения и спектре возбуждения АСЛ (мониторинг осуществляли в полосе 414 нм или 565 нм), для всех наблюдались похожие горячие полосы при низкой температуре.

Для лучшего понимания механизма аномальной термализации в нанокристаллах $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ были количественно изучены зависимости интенсивности люминесценции от температуры и мощности накачки. Интегральная интенсивность спектров возбуждения 491,8 и 492,9 нм в зависимости от температуры (от 2,2 до 66 К) показаны на рис. 118, где каждая экспериментальная точка представляет интегральную интенсивность каждого из основных пиков. Интенсивность насыщения горячих полос в нанокристаллах быстро уменьшается до нуля при увеличении температуры от 6 до 8 К, а затем увеличивается с температурой в соответствии с Больцмановской термализацией. При температурах выше 12 К нанокристаллы

и объемные кристаллы проявляют одинаковую термодинамику. При очень низкой интенсивности накачки (5 кВт/см^2) аномалия все еще наблюдается, указывая на то, что заселение основного состояния Er^{3+} существенно опустошается импульсом лазера с пиковой интенсивностью меньшей 5 кВт/см^2 .

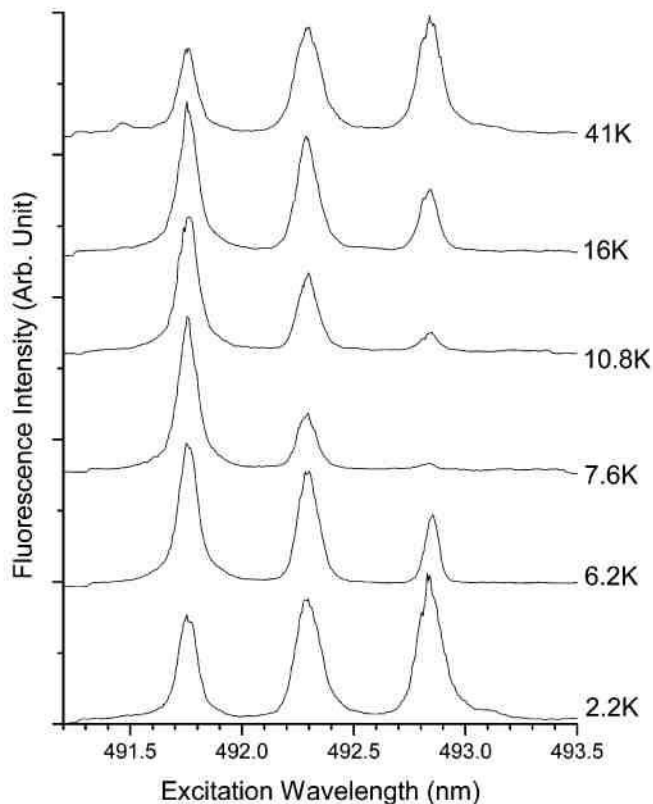


Рис. 116. Спектр возбуждения переходов $F_{7/2}(a) \leftarrow I_{15/2}(1, 2, 3)$ в нанокристаллах $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ при различных температурах от 2,2 до 66 К, интенсивность накачки 60 кВт/см^2 .

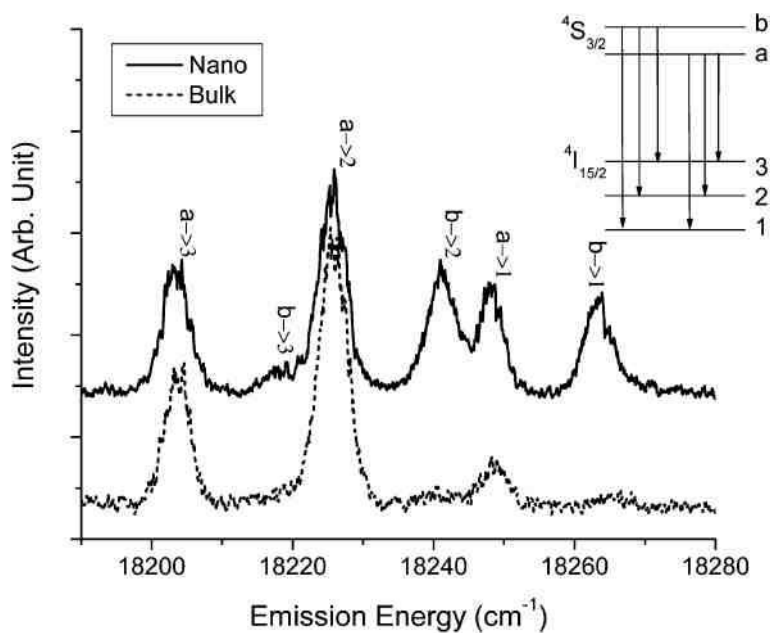


Рис. 117. Сравнение спектров излучения переходов $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ в нанокристаллах и в объемном образце $Er^{3+}:Y_2O_3$ при 3 К [436].

Была определена зависимость от интенсивности накачки интегральной интенсивности излучения для трех пиков возбуждения ${}^4F_{7/2}(a) \leftarrow {}^4I_{15/2}(1,2,3)$ (491,8, 492,3, и 492,9 нм) в нанокристаллах $Er^{3+}:Y_2O_3$ при 3 и 20 К [436]. При 20 К наблюдается нормально ожидаемая пропорциональность интегральной интенсивности каждого пика от интенсивности накачки 20 К. При 3 К ситуация совершенно другая. Горячие полосы 492,3 и 492,9 нм имеют нелинейную зависимость интенсивности накачки. При интенсивности накачки ниже 11 кВт/см, экспонента зависимости приблизительно равна 1,4 для возбуждения 492,9 нм и 1,2 для возбуждения 492,3 нм. Интенсивность люминесценции при лазерном возбуждении 491,8 нм стремится к насыщению с увеличением мощности накачки, показатель экспоненты 0,88.

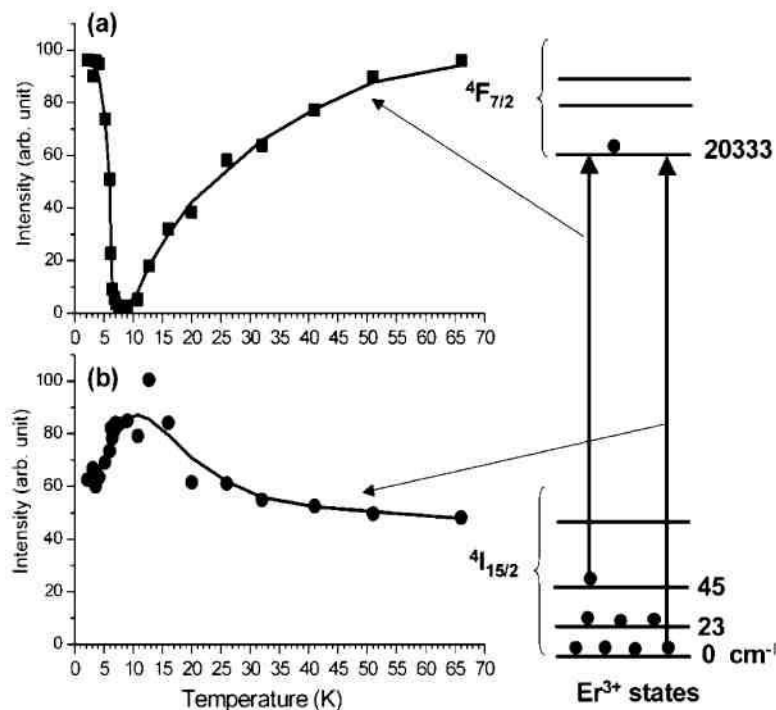


Рис. 118. Температурная зависимость интенсивности возбуждения Er^{3+} в нанокристаллах Y_2O_3 : (a) горячая зона создается кристаллическим полем подуровня на 45 см^{-1} выше основного уровня (b) обычное возбуждение основного уровня [436].

Один вопрос, касающийся влияния дефектов поверхности, остается нерешенным, каким образом первоначально пустой верхний уровень кристаллического поля ${}^4I_{15/2}$ можно заселить при термической энергии много более низкой по сравнению с энергетическим зазором между электронными состояниями (до 200 см^{-1}). В нанокристаллах влиянием дефектов решетки и загрязнениями на большой площади поверхности нельзя пренебречь. Они

вызывают неомогенное уширение линий в стеклах. В отсутствие селективного возбуждения и сужения линий люминесценции 4f спектры нанокристаллов содержат вклады от ионов в поверхностном слое и внутри частицы. Последнее следует из невозмущенного окружения кристаллического поля решетки. Спектры на рис. 117 показывают, что горячие полосы обязаны верхним уровням кристаллического поля, случайным образом перекрывающимися с полосой возбуждения некоторых дефектных мест из нижнего уровня основного состояния. Следовательно, если лазер настроен на резонансный переход с верхнего уровня основного состояния, которое изначально пусто при температуре жидкого гелия, он накачивает ионы Er^{3+} в дефектных местах с основного уровня. Путем передачи энергии и каскадного излучения фононов, которое происходит менее чем через 5 нс после лазерного импульса, релаксация возбужденных ионов Er^{3+} в дефектных местах приводит к заселению более одного иона Er^{3+} на верхний уровень основного состояния. Таким образом, происходит заселение пустого уровня при низкой температуре. Затем ионы Er^{3+} на своих верхних уровнях могут возбуждаться теми же импульсами лазера, и в зависимости от скорости безызлучательной фононной релаксации ионов с верхнего уровня, возможно появление горячих полос. Этот эффект подобен фононной лавине, за исключением наличия порога.

В работе предложен возможный механизм термализации и простая модель этого явления, основанная на приближении кинетических уравнений. Равновесное заселение верхнего уровня основного состояния $^4I_{15/2}$ достигается при конкуренции между индуцированной лазером термализации через безызлучательную релаксацию в возбужденном состоянии (заселение) и двухфононном Рамановском процессе (опустошение). Расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментом. Кратко, эффект аномальной термализации в нанокристаллах, который отсутствует в объемных кристаллах, можно интерпретировать в рамках существующей теории, принимая во внимание дефицит низкочастотных фононов и эффективное заселение электронных уровней горячих полос через индуцированную лазером многофононную релаксацию из возбужденных состояний.

Эффект аномальной термализации из-за отсутствия низкочастотных фононов в нанокристаллах, обсужденный выше, должен происходить и в других системах. Наблюдение этого эффекта зависит от структуры энергетических уровней центров люминесценции, а также от температуры образца и размеров кристаллов. В соответствии с температурной зависимостью скорости многофононной релаксации и соотношением между граничной частотой и размером кристалла, аномальные горячие полосы из возбужденных состояний с более высокой энергией будут наблюдаться в кристаллах меньших размеров. Очевидно, аномальная термализация в нанокристаллах Eu_2O_3 подобна таковой в $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. В нанокристаллах Eu_2O_3 ,

интенсивные горячие полосы, наблюдающиеся в спектре возбуждения при 12 К, вызваны возбуждением Eu^{3+} с трех уровней кристаллического поля возбужденного состояния 7F_1 (основное состояние Eu^{3+} - синглет 7F_0). Из-за этого если возбужденные состояния расположены при 300 см^{-1} и выше от основного состояния, то уменьшение многофононной релаксации требует, чтобы кристаллы были много более мелкими, чтобы исключить или снизить фононные колебания до 150 см^{-1} . В опытах Тиссо, горячие полосы с уровнями 7F_1 очень сильные в нанокристаллах размером 4–6 нм, становятся почти незаметными в нанокристаллах 12 нм. Эти результаты согласуются с нашей интерпретацией Er^{3+} систем. Эта гипотеза также предсказывает, что горячие полосы 7F_1 в нанокристаллах Eu_2O_3 размером 4-6 нм исчезают, когда температура увеличивается до 80 К, когда преобладают однофононная прямая релаксация и двухфононный Рамановский процесс.

Однако явление аномальной термализации наблюдается в нанокристаллах $\text{Er}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ (1ат.%) диаметром 40–50 нм. В спектре возбуждения при 2,9 К наблюдаются горячие полосы с верхнего Штарковского уровня ${}^4I_{15/2}$ (38 см^{-1}). Эти горячие полосы пропадают, когда температура достигает 5 К. По-видимому, явление аномальной термализации в этой системе более сложно, так как оно зависит от мощности лазера и температуры. Прежде, чем делать окончательные выводы, необходимо исключить влияние лазерного нагрева или флуктуаций температуры в нанокристаллах.

3.2.13. Антистоксовые нанолюминофоры

Антистоксовые нанолюминофоры, содержащие лантаниды, которые излучают фотоны с высокой энергией при возбуждении низкоэнергетическими фотонами, в последнее время привлекают повышенный интерес. Преобладающие механизмы антистоксовой люминесценции в нанолюминофорах - поглощение в возбужденном состоянии (ESA), передача энергии при конверсии частоты вверх (ETU) и фотонные лавины (РА) [437, 438]. В процессе ESA последовательно поглощаются два фотона одним и тем же ионом, тогда как в процессе ETU энергия возбуждения передается от одного иона другому, находящемуся уже в возбужденном состоянии. Механизм РА характеризуется порогом накачки и полностью отличается от предыдущих двух процессов тем, что накачка не резонансна с поглощением в основном состоянии, а находится в резонансе с промежуточным возбужденным состоянием. В настоящее время имеется большое число исследований механизмов АСЛ в нанолюминофорах, основанных на процессах ESA или ETU. Преимущество этого типа АСЛ состоит в том, что они могут быть стимулированы лазерными диодами низкой мощности не требуя мощных импульсных лазерных источников (например,

титан-сапфировых), используемых для двухфотонной АСЛ в органолюминофорах [437]. АСЛ нанолуминофоры с размером частиц менее 35 нм могут быть диспергированы в стекле или пластмассе в качестве прозрачной среды в АСЛ дисплеях, или ими можно покрыть GaAs диоды, с целью получения высокоэффективных светодиодов различного цвета. Они могут быть поверхностно функционализированы или диспергированы в водной среде для двухфотонного конфокального микроскопа для получения биологических изображений или высоко чувствительных люминесцентных биометок. Например, с помощью использования в качестве метки люминофора $Y_2O_2S:Yb, Er$ с излучением 400 нм было обнаружено 1 нг/мкл ДНК, что в 4 раза чувствительнее теста с меткой традиционным цианиновым красителем $Cy5$ [439]. Ожидается, что чувствительность обнаружения может быть увеличена при использовании монодисперсного нанолуминофора с высокой эффективностью люминесценции.

Основная проблема в этой области синтез маленьких гомогенных нанолуминофоров в желаемой области размеров меньше 50 нм с высокой эффективностью АСЛ. Большинство исследований выполнено с системами, содержащими Er (Yb), или Tm в основах с низкой частотой фононного спектра, такие как фториды, в попытках улучшить эффективность за счет уменьшения безызлучательной релаксации с возбужденного метастабильного уровня. Ян и Ли продемонстрировали трехцветное (красное, зеленое и голубое) АСЛ излучение в совместно легированных теми же Yb/Er нанокристаллах YF_3 (20 нм шириной и 40–60 нм длиной) при возбуждении маломощным лазерным ИК диодом (980 нм) ⁽³⁷⁾. Нанолуминофоры были синтезированы простым гидротермальным методом с применением ультразвука. Уровни энергии и предлагаемые схемы АСЛ показаны на рис.10.

Высокоэффективная многоцветная АСЛ наблюдалась в прозрачном коллоиде из наночастиц легированного лантанидами $NaYF_4$ [441]. Очень сильные красная и зеленая полосы, вызванные двухфотонным процессом, и слабая голубая полоса, получаемая по трехфотонному процессу, наблюдались одновременно в спектре излучения коллоидного раствора нанокристаллов $NaYF_4:20\% Yb^{3+}, 2\% Er^{3+}$ (10–17 нм) при накачке лазером 974 нм. В нанокристаллах $NaYF_4:20\% Yb^{3+}, 2\% Tm^{3+}$, кроме сильных красной и голубой полос наблюдалась УФ полоса при 357 нм объясняемая необычным четырехфотонным процессом. АС нанолуминофоры $NaYF_4:Er, Yb$ использовались в качестве биологических меток [442]. Наночастицы получали соосаждением Y^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} с NaF в присутствии ЭДТУ, с размерами от 37 до 166 нм путем варьирования количества ЭДТУ. Эксперимент по биометкам выполняли на мышинных антителах к иммуноглобулину IgG/овцы в качестве модельной системы. Антитела присоединяли к наночастицам, а IgG иммобилизовали на химически модифицированной стеклянной пластинке.

Перед опытом наночастицы, чтобы придать им водорастворимость, покрывали оболочкой из двуокиси кремния, получаемой гидролизом тетраэтил ортосиликата. Затем оболочка силанизировалась для введения функциональных групп, помогающих присоединению антител к частице. Реакция взаимодействия мышиного IgG и мышиных антител приводит к аккумуляции поверхностно ограниченных наночастиц, которые могут детектироваться по АС люминесценции. Предварительные результаты показали, что АСЛ наночастицы могут быть выдающейся люминесцентной меткой для чувствительного определения биомолекул. Аналогично, флуоресцентная резонансная передача энергии (FRET) биосенсору была разработана на основе гексагональных АС нанолюминофоров $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6 \cdot \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [443]. FRET системы состоят из АСЛ наночастиц в качестве донора и наночастичек золота в качестве акцептора энергии. После поверхностной модификации наночастиц, авторы успешно применили этот сенсор для обнаружения следовых количеств авидина, чувствительного и простого метода биологического иммуноанализа.

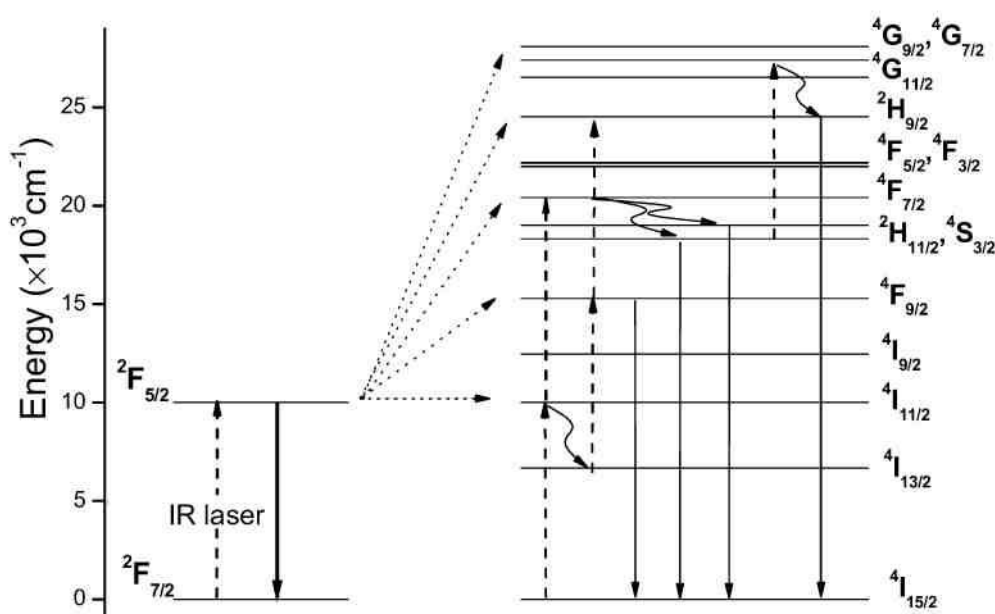


Рис. 119. Уровни энергии и схема преобразования для системы легированной совместно Er^{3+} и Yb^{3+} . Сплошные, пунктирные и кривые стрелки указывают излучательные переходы, перенос энергии и безызлучательные процессы релаксации, соответственно

Зависимость АСЛ от интенсивности накачки имеет сложный характер, отражающий динамику возбужденных состояний Er^{3+} . Эффективность АСЛ для совместно легированного Er^{3+} и Yb^{3+} порошкообразного NaYF_4 была исследована [447] с целью понять зависимость от интенсивности накачки красной и зеленой полос. При обычной каскадной релаксации после УФ

возбуждения, полосы зеленой и красной люминесценции имеют приблизительно одинаковую интенсивность. Однако, в АСЛ, красная полоса много слабее зеленой из-за ограничений каналов релаксации, заселяющих красное излучающее состояние $^4F_{9/2}$. Отношение интенсивностей зеленой и красной люминесценции при УФ и ИК возбуждении различно. Интенсивности обеих полос АСЛ, зеленой и красной, при высокой интенсивности накачки находятся под влиянием низко лежащих состояний. На рис. 11 показано, что зависимости от интенсивности накачки для зеленой и красной полос различны. Зеленая и красная полосы имеют различные наклоны в одной и той же области высокой мощности накачки, 1,55 для зеленой полосы и 1,78 для красной полосы. Влияние на АСЛ для красной полосы значительно меньше, чем для зеленой. Это явление приписывают кросс-релаксации и вторичным АС процессам, которые заселяют только уровни $^4F_{9/2}$. Эффект, известный как лавинный процесс, происходит при энергии накачки, превышающей некоторый порог [438]. Ожидается, что для нанолюминофоров отклонения от квадратичной зависимости от мощности накачки более значительны из-за изменения фононного спектра и поверхностных состояний.

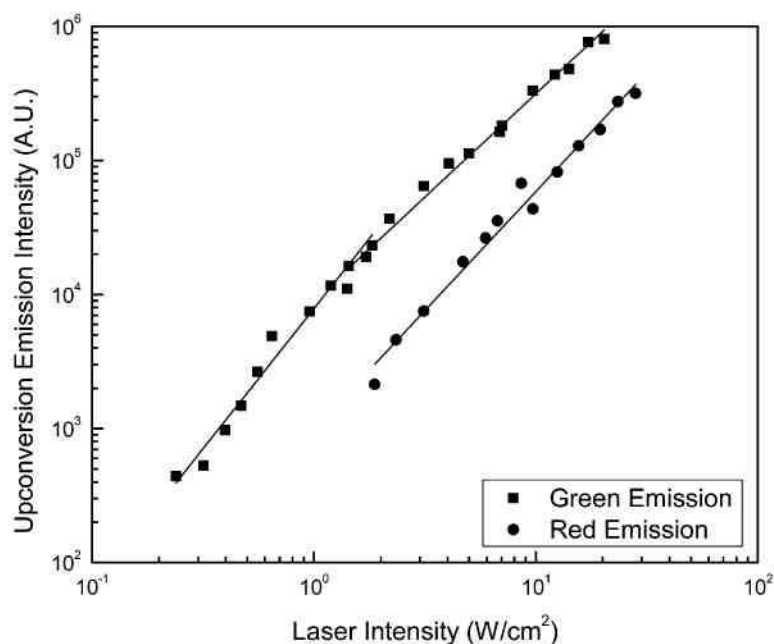


Рис. 120.. Log–log графики для интенсивности зеленого и красного АС излучения $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0.2}/\text{Er}_{0.015}$ в зависимости от интенсивности лазерной накачки [444].

Механизмы АСЛ в нанолюминофорах оказываются более сложными по сравнению с объемными кристаллами. Влияние концентрации Yb^{3+} на механизм АСЛ в совместно легированных нанокристаллах $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ было детально исследовано [445]. Наблюдались зеленое и красное излучение при

возбуждении 978 нм Yb^{3+} в состоянии $^2F_{5/2}$ и последовательной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} . Наблюдалось также значительное усиление красного излучения, величина которого связана с концентрацией ионов Yb^{3+} . Высокой концентрации Yb^{3+} , зеленое излучение почти полностью подавлялось. Авторы предположили, что за это усиление красного излучения отвечают процессы кросс-релаксации между уровнями $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. Однако этим механизмом нельзя объяснить резкое отличие отношений зеленого и красного излучений для идентично легированных объемного и нанокристаллического образцов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$, а именно в нанокристаллах усиление красного излучения много более выражено, как это показано на рис.121. На основании того экспериментального факта, что поверхность нанокристаллических образцов поглощает примеси, такие как CO_3^{2-} и OH^- , которые имеют колебательные частоты в области энергии 1500 и 3350 cm^{-1} , соответственно, они предположили другой механизм (уровни энергии см. рис. 10): поглощение в основном состоянии фотонов 978 нм Yb^{3+} переводит ион на уровень $^2F_{5/2}$, который передает энергию иону Er^{3+} , находящемуся в непосредственной близости, и возбуждая его на уровень $^4I_{11/2}$.

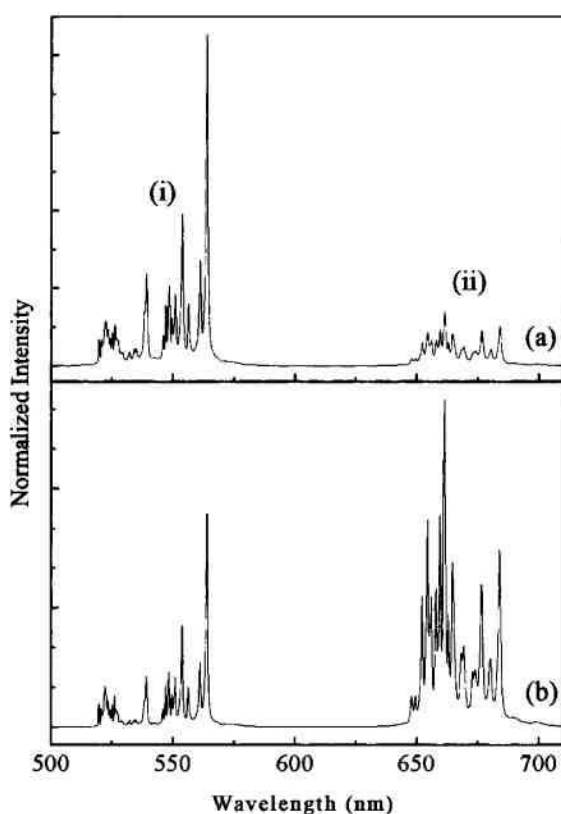


Рис. 121. Сравнение спектров АСЛ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ (1 ат.%), Yb^{3+} (1 ат.%) при комнатной температуре (а) объемные кристаллы (б) нанокристаллы, полосы излучения соответствуют переходам (i) $^4I_{11/2}, ^3S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; (ii) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Длина волны возбуждения 978 нм [445].

Быстрый безызлучательный распад из этого состояния заселяет уровень $^4I_{13/2}$ так как энергетический зазор между $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ (3600 см^{-1}) может быть легко преодолен высокоэнергетическим фононом примеси в нанокристалле. Последовательная передача энергии с участием фононов от другого возбужденного иона Yb^{3+} заселяет напрямую уровень $F_{9/2}$ и приводит к усилению красного излучения. Вслед за этим происходит другая передача энергии с участием фононов от иона Yb^{3+} на ион Er^{3+} , возбуждая его до уровня $^2H_{9/2}$. Очевидно, что увеличение концентрации ионов Yb^{3+} приведет к соответствующему увеличению красного излучения. При высокой концентрации Yb^{3+} механизм $\text{AC}^4F_{9/2} \leftarrow ^4I_{13/2}$ может быть очень эффективным и идти в обход $^4S_{3/2}$ состояния. Например, полоса зеленого излучения в нанокристаллах $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}(1\%),\text{Yb}^{3+}(10\%)$ очень слабая в сравнении с красной полосой. В действительности уровень $^4S_{3/2}$ наиболее вероятно заселяется через безызлучательный распад с верхних уровней, например, $^2H_{9/2}$. Этот механизм подтверждает зависимость от мощности возбуждения для излучения с уровня $^4S_{3/2}$ в нанокристаллах $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}(1\%),\text{Yb}^{3+}(10\%)$, из которого следует, что состояние $^4S_{3/2}$ заселяется по трех фотонному процессу, а не по двухфотонному, как это наблюдается при низкой концентрации Yb^{3+} .

Аналогично значительное усиление красного АС излучения наблюдается при увеличении концентрации Yb^{3+} в совместно легированных нанокристаллах $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}(1 \text{ ат}\%),\text{Yb}^{3+}$ [447]. В спектрах АСЛ, полученных Мацуурой, при достижении концентрации Yb^{3+} значения 20 ат% зеленая полоса исчезает, а красная все еще присутствует. Другое поведение было получено для спектров АСЛ нанокристаллов $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb},\text{Er}$ размером 50 нм [44], где наблюдалось резкое увеличение зеленого излучения в нанокристаллах в противоположность объемным аналогам. Это изменение интенсивности приписывается поверхностным эффектам в нанокристаллах. Зеленое излучение приписывается главным образом поверхностным ионам Er^{3+} , тогда как красное излучают внутренние ионы Er^{3+} . Слабое взаимодействие между поверхностными ионами Er^{3+} и их окружением в нанокристаллах приводит к большому времени жизни $^4I_{11/2}$ и тем самым к большей эффективности АСЛ.

Были опубликованы и другие интересные работы по АС нанолюминофорам. Например, авторы [448] нашли, что интенсивность АСЛ зависит от кристаллической структуры и размера нанокристаллов ZrO_2 . Наночастицы, отожженные при различных температурах, показывают различную яркость АСЛ, при этом значительное усиление яркости имеет место для моноклинной фазы по сравнению с тетрагональной. Авторы приписывают это усиление низкой симметрии места расположения Er^{3+} в моноклинной фазе, в которой увеличивается вероятность оптических переходов. Сравнение спектров люминесценции нанокристаллов $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ показывает, что интенсивность АСЛ нанокристаллов $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ приблизительно в 100 раз выше, чем для $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ хотя ионы Er^{3+} имеют в обоих

структурах похожую структуру энергетических уровней. Кроме того, в отличие от $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ в нанокристаллах $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ наблюдается заметная голубая люминесценция. Предложен перераспределительный механизм усиления, который побуждает к смешиванию 4f и 5d орбитали ионов Er^{3+} через валентную зону решетки приведенного выше соединения лютеция [433]. Для нанолюминофоров $\text{Na}(\text{Y}_{1,5}\text{Na}_{0,5})\text{F}_6:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (50 нм) зеленая АСЛ усиливается больше и становится доминирующей при переходе кубических наночастиц в гексагональные [447]. Общая люминесценция наночастиц гексагональной фазы выше, чем у кубических наночастиц. Это делает гексагональные наночастицы идеальным объектом для биологических меток. Янг с соавт. [449] сообщили о странной зависимости от интенсивности и от времени АСЛ нанокристаллов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ при возбуждении лазером 978 нм. Они установили, что интенсивность АСЛ увеличивается с увеличением мощности возбуждения при низкой плотности возбуждения, а в случае высокой плотности возбуждения уменьшается. Причины этой аномалии в настоящее время не ясны.

3.2.14. Легированные лантанидами нанокристаллы, вкрапленные в аморфные матрицы

Хотя оптические спектры легированных лантанидами нанокристаллов изоляторов, вкрапленных в аморфные матрицы, очень похожи на спектры свободных нанокристаллических аналогов, динамика их возбужденных состояний ведет себя отлично от простых нанокристаллов. Недавно для нанокристаллов в полимерах и стеклах было найдено различие поведения динамических свойств. Предложена простая модель взаимодействия между ионами лантанидов и матрицей, которая количественно объясняет наблюдаемую зависимость от размеров и механизм динамики.

Хорошо известно, что динамические свойства ионов лантанидов введенных в стекла или другие разупорядоченные материалы сильно отличаются от аналогичных свойств в монокристаллах. В стеклах динамические свойства управляются взаимодействием между двухуровневой системой и локализованными колебаниями стеклянной матрицы [450]. Для свободных наночастиц электрон-фононное взаимодействие сильно изменяется в сравнении с объемными аналогами. Например, как ранее обсуждалось, скорость электронной релаксации среди близких по энергиям уровней в маленьких нанокристаллах в результате прямого однофононного процесса может значительно снизиться из-за зазора в спектре акустических фононов и снижения плотности фононных состояний. Оптическое дефазирование может значительно усиливаться за счет двухфононного Рамановского рассеяния, а температурная зависимость изменяется от T^7 до

T^3 из-за изменения плотности фононных состояний в нанокристаллах [451]. Оптические спектры нанокристаллов, легированных лантанидами, вкрапленными в аморфные матрицы резкие и почти идентичны спектрам ионов лантанидов в монокристаллах того же состава и структуры из-за короткодействующего локального окружения места расположения лантанидного иона, что указывает на то, что электронная структура остается невозмущенной. Исследованию динамических свойств легированных лантанидами вкрапленных нанокристаллов посвящено небольшое число работ. Очень интересно определить, отделены ли ионы лантанидов от двухуровневой системы стекла кристаллическими наночастицами, в которых они содержатся, или проявляется взаимодействие с двухуровневой системой, где нанокристаллы вкраплены в аморфную матрицу. Действительно, было показано, что легированные лантанидами наночастицы могут служить эффективной пробой многих динамических процессов в полимерах или стеклах, что не может быть, если ионы лантанидов вкраплены напрямую в разупорядоченную стеклянную матрицу [452].

В работе [450] дано прямое доказательство дальнедействующих взаимодействий между примесными ионами лантанидов во вкрапленных нанокристаллах с двухуровневой системой матрицы на основании данных по образованию провала на резонансной кривой. Образцы получали следующим образом: моноклинные нанокристаллы $Y_2O_3:0,1\% Eu^{3+}$ размером 23 нм, получали конденсацией после лазерного испарения, затем диспергировали в силоксановом полимере. Рис. 13 показывает температурную зависимость ширины спектрального провала ($\gamma_{нв}$), который вызван ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ переходом ионов Eu^{3+} , локализованных на спозициях (582,8 нм) в нанокристаллах, вкрапленных в полимер, в сравнении со случаем свободных только что полученных нанокристаллов, имеющих те же размеры. Вкрапленные нанокристаллы проявляют резкое увеличение ширины провала и сильно отличающуюся температурную зависимость по сравнению с изолированными наночастицами. Температурная зависимость ширины провала для свободных наночастиц соответствует формуле T^3 , а для вкрапленных нанокристаллов она приблизительно пропорциональна T . Такое почти линейное температурное поведение $\gamma_{нв}$ в нанокристаллах, окруженных полимерной матрицей, не может быть объяснено ни прямым процессом, ни двухфононным Рамановским процессом, ни другими электрон-фононными взаимодействиями, известными для объемных образцов и наблюдаемыми в изолированных нанокристаллах Y_2O_3 , но очень напоминает зависимость, наблюдаемую в легированных Eu^{3+} стеклах. Поэтому авторы предположили, что доминирующий механизм неомогенного уширения перехода $D_0 \leftarrow {}^7F_0 Eu^{3+}$ в нанокристаллах Y_2O_3 , вкрапленных в полимер, идентичен взаимодействию двухуровневая система – ион лантанида, ответственному за гомогенное уширение, найденное для ионов в стеклах. Взаимодействие

система – ион лантанида обычно имеет упругую диполь-дипольную природу и имеет дальнедействующий характер, с эффективным масштабом воздействия большим, чем размер нанокристаллов. Подобные результаты обнаружены для легированных Eu- (или Pr-) нанокристаллов LaF_3 , вкрапленных в оксифторидную стеклокерамику, температурная зависимость ширины провала почти линейная [450]. Кроме того наблюдалось усиленное оптическое дефазирование при уменьшении размера вкрапленных нанокристаллов. Такую зависимость от размера можно хорошо объяснить в простой модели, в которой исключают объем нанокристалла, не содержащий двухуровневой системы.

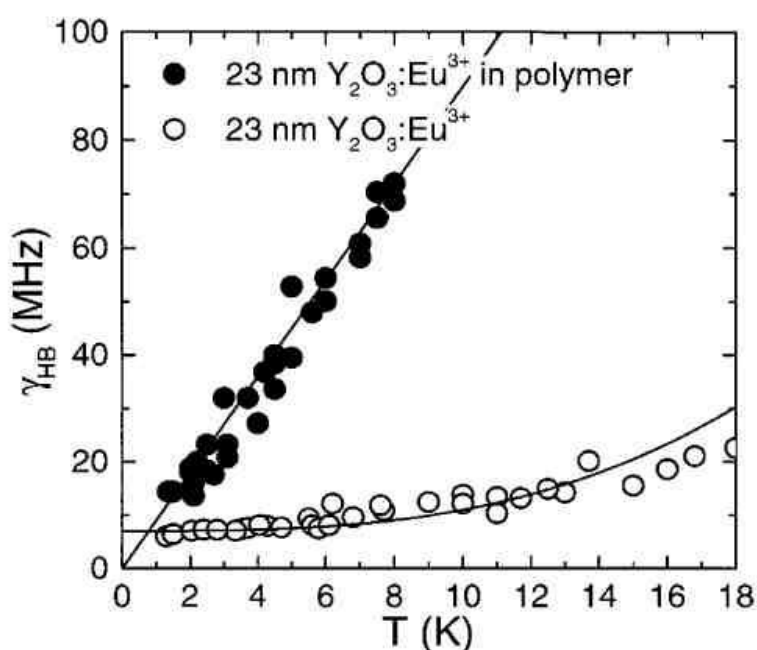


Рис. 122. Температурная зависимость ширины провала Eu^{3+} в нанокристаллах Y_2O_3 . Сплошные линии: $\gamma_{\text{HB}} \sim T$ (вкрапленные в полимер) и $\gamma_{\text{HB}} \sim T$ (изолированные, после получения) [450].

Другим эффектом взаимодействия с окружающей разупорядоченной матрицей является увеличение прямой однофононной релаксации Ho^{3+} в оксифторидной стеклокерамике из-за более высокой плотности низкочастотных фононных колебаний в стекле по сравнению с кристаллом [451]... Время прямой релаксации между двумя нижними подуровнями F_5 (расстояние между ними $14,5 \text{ см}^{-1}$) Ho^{3+} в нанокристаллах различной величины, вкрапленными в оксифторидную стеклокерамику было измерено (см. рис. 123) при возбуждении второго нижнего подуровня при

640,5 нм. Переходы с обеих подуровней на один из подуровней основного состояния 5I_8 наблюдаются в виде люминесценции 642,6 и 643,2 нм, которая служит для определения заселения подуровней. Время релаксации определено для распада с обеих верхнего и нижнего подуровней (см. вставку на рис. 14). Время релаксации между этими двумя близко расположенными подуровнями уменьшается с уменьшением размера нанокристаллов, для крупных нанокристаллов (25 нм) оно приближается к величине, соответствующей монокристаллу.

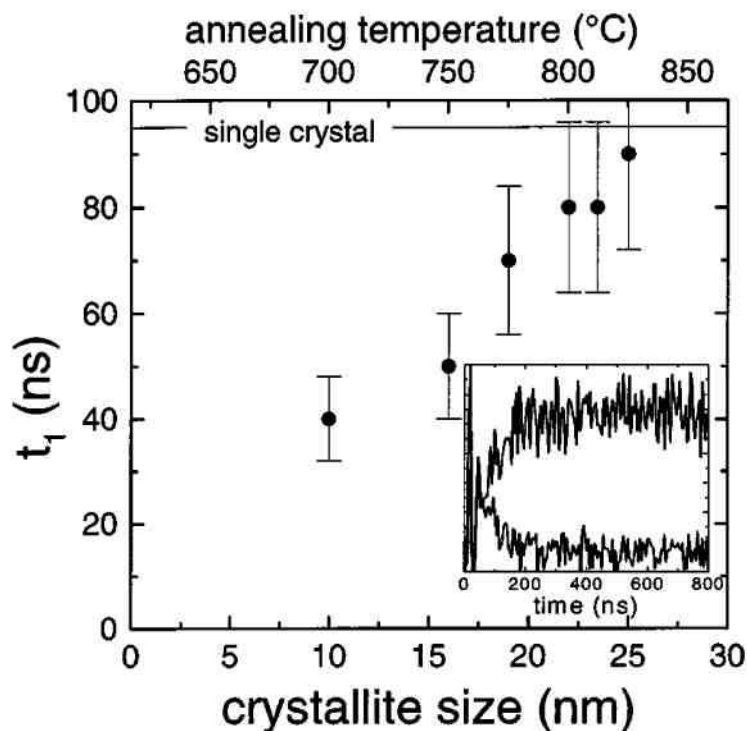


Рис. 123. Время релаксации между двумя нижними подуровнями 5F_5 состояния (зазор $14,5 \text{ см}^{-1}$) Ho^{3+} в нанокристаллах различного размера, вкрапленных в оксифторидную стеклокерамику. Сплошная линия: величина времени релаксации в монокристалле. Вставка: типичные кривые спада и нарастания с временным разрешением от второго нижнего и нижнего подуровней 5F_5 , соответственно [452].

Очевидно, что изменение фононного спектра в нанокристаллах из-за эффектов размерных ограничений, которое проявляется в замедлении прямой однофононной релаксации в свободных нанокристаллах, во вкрапленных нанокристаллах не играет значительной роли. Наблюдаемая зависимость времени релаксации от размера нанокристаллов объясняется взаимодействием электронных состояний ионов лантанидов с нижележащими колебательными модами неакустической природы, присутствующими в стеклянных матрицах. При частоте $14,5 \text{ см}^{-1}$ согласно модели Дебая плотность колебательных состояний в стеклах

значительно больше плотности состояний в кристаллах. Колебательные моды стекол вместе с фоннными колебаниями нанокристалла могут образовывать новые смешанные колебательные состояния, что ведет к усилению скорости однофоннной релаксации.

Согласно предположению Мельцера с соавторами быстрая релаксация в маленьких нанокристаллах вкрапленных в стекло возможно вызвана более сильным взаимодействием электронных состояний ионов лантанидов с низкочастотными колебательными состояниями большей плотности в стекле, которые могут обойти тенденцию к замедлению релаксации, индуцированную фоннными ограничениями.

Антистоксовская люминесценция нанокристаллов, легированных ионами лантанидов и вкрапленных в стекло также подвержено влиянию смешанных колебательных мод нанокристаллов и стекла. В спектре АСЛ нанокристаллов $\text{Er}:\text{LaF}_3$, вкрапленных в оксифторидную стеклокерамику, при накачке лазером 980 нм с уменьшением размера нанокристаллов происходит значительное усиление красной полосы излучения 660 нм по сравнению с зеленой полосой 540 нм [453]. Причина этого заключается в быстрой многофоннной релаксации между состояниями $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$, возможно вызванной сильным взаимодействием электронных состояний Er^{3+} с колебательными возбуждениями окружающего стекла и смешанными колебательными модами нанокристаллов и стекла в системах с маленькими размерами нанокристаллов.

Заслуживает внимания, что для ионов, локализованных непосредственно в стекле, измерение прямого релаксационного процесса между близко расположенными уровнями затруднено из-за большого негомogeneous уширения энергетических уровней. Однако, применяя узкое распределение уровней по энергии и резкость оптических переходов ионов лантанидов в нанокристаллах, возможно подогнать размер нанокристаллов так, чтобы варьировать расстояние между пробным ионом и ионами стекла, с которым связаны ионы лантанидов [452]. Поэтому вкрапленные нанокристаллы с контролируемым размером могут служить очень хорошей пробой для исследования локализованных колебательных возбуждений в аморфных матрицах.

3.2.15. Квантовый выход люминесценции

Квантовый выход люминесценции определяется как отношение числа излучаемых квантов к числу поглощенных квантов. В отсутствие конкурирующих безызлучательных переходов его величина составляет 1 (или 100%). Имеется необходимость в разработке нанолюминофоров, легированных ионами лантанидов с эффективностью люминесценции,

сравнимой с эффективностью объемных аналогов (или полупроводниковых квантовых точек) для таких применений, как плоские панели дисплеев, оптических усилителей и биометок. Однако, квантовый выход легированных нанокристаллов изоляторов обычно ниже, чем выход объемного материала в результате передачи энергии тушащим центрам на поверхности. Для значительного увеличения квантового выхода наночастиц путем подавления энергозатратных процессов на поверхности частиц существует простой путь, состоящий в наращивании оболочки вокруг каждой легированной наночастицы из нелегированного материала с совпадающей постоянной решетки. Действительно, такая модификация поверхности (ядро–оболочка) уже успешно был применен для увеличения выхода в полупроводниковых квантовых точках.

Хаазе с соавторами интенсивно изучали синтез нанолюминофоров с высоким квантовым выходом на основе фосфатов, легированных Eu, Tb или Er [454-456]. Например, квантовый выход фотолюминесценции ядер нанокристаллов $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ (4–6 нм) разведенных в метаноле для излучения тербия составляет 43% (53% если учитывать излучение Ce). После наращивания оболочки из LaPO_4 на частицы ядер квантовый выход наночастиц ядро-оболочка (8–10 нм) можно быть значительно увеличен, достигает 70% для излучения тербия (80% для общего излучения), значения, близкого к величине выхода для объемного материала (86% для излучения тербия, 93% для общего излучения) [459]. Квантовый выход нанокристаллов, диспергированных в коллоидном растворе, зависит от растворителя, вероятно вследствие изменения безызлучательного пути через локальные колебательные моды органических молекул. Для сравнения квантовый выход фотолюминесценции нанокристаллов $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ (5 нм) диспергированных в 2-пропаноле составил 11% для излучения тербия (16% для общего излучения) [454]. Для нанокристаллов $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ (5–6 нм), было обнаружено, что квантовый выход излучения Ce или Tb при УФ возбуждении в полосе поглощения Ce оба излучения снижаются на 40% если нанокристаллы были диспергированы в метаноле, содержащем некоторое количество гидроксида тетра-*n*-бутиламмония вместо обычной смеси 1:50 *N,N*-диметилформаида и метанола [458]. Ожидается, что квантовая эффективность наночастиц ядро-оболочка почти не зависит от растворителя, поскольку ионы лантанидов в ядре защищены от контакта с органическими функциональными группами в растворе.

Оптическая спектроскопия нанокристаллов $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ из-за разнообразия их применений наиболее изучена. Однако сообщаемые значения квантовой эффективности имеют различные значения, потому что синтезированные различными методами нанокристаллы имеют различные структуру, морфологию и поверхностные свойства. Шмехель и др. [460] сообщили, что квантовый выход $^5\text{D}_0$ излучения $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ уменьшается от 92% в продажном

объемном образце до менее 10% в нанокристаллах 5–10 нм, полученные методом химической реакции в парах. В работе [461] наблюдали уменьшение квантового выхода до 30% от выхода объемных образцов для нанокристаллов, полученных по золь-гель методу. С другой стороны, сообщалось также, что квантовая эффективность увеличивается с уменьшением размера частиц. Вейкфельд и др. [462] показали, что эффективность люминесценции нанокристаллов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (70–100 нм), синтезированных по методам основанным на коллоидах на 10–20% и на 50% выше, чем эффективность продажного объемного материала, при УФ оптическом возбуждении и при возбуждении электронным пучком переменного тока 1 кВ, соответственно, предположительно в результате улучшения качества кристаллов в нанокристаллах. Гольдбарт и др. [463] сообщили, что эффективность люминесценции $Y_2O_3:Tb^{3+}$ увеличивается с уменьшением размера частиц от 10 до 4 нм, и изменяется обратнопропорционально квадрату размера частицы. В работе Шарма и др. [464] сообщалось, что интенсивность излучения при переходе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ увеличивается примерно в пять раз при уменьшении размера частиц от 6 мкм до 10 нм. В обеих работах это приписывается изменению механизма квантовых размерных ограничений, что сомнительно. По утверждению авторов [465] квантовые размерные ограничения не должны иметь места в частицах Y_2O_3 размером 10 нм из-за того, что радиус Бора для экситона в изоляторах много меньше 10 нм. Более того, квантовый выход продажных частиц $Y_2O_3:Eu^{3+}$ с типичным размером 5 мкм, равен почти 100%. Невозможно увеличить эту эффективность в пять раз при уменьшении размера от 6 мкм до 10 нм. Наблюдаемое увеличение эффективности в зависимости от размера частиц относится к частицам микронных размеров плохого качества.

3.2.16. Новые оптические свойства

Некоторые новые оптические свойства нанолюминофоров, легированных ионами лантанидов, такие как одноионная люминесценция, требуют подтверждения и теоретического объяснения. Например, в работе [466] сообщается о люминесценции при лазерном возбуждении нанокристаллов Y_2O_3 (5–15 нм), легированных только ионами Eu^{3+} . Наблюдались интересные динамические эффекты, такие как мерцание, и разнообразные дискретные уровни с интенсивной люминесценцией (яркие состояния), которые напоминают свойства одиночных молекул или квантовых точек. Подобная картина одноионной люминесценции наблюдалась для больших частиц с разнообразными хромофорами. Сначала авторы предположили, что эти эффекты имеют место из-за флуктуаций, индуцированных лазерной накачкой, между двух различных квазистабильных мест Eu^{3+} , которые эффективно

модулируют момент электрических дипольных переходов. Наблюдение биполярной люминесценции изолированных нанокристаллов $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ (3–12 нм), по-видимому противоречит их же собственным прежним предположениям [467]. Такая картина характерна для одноквантовых излучателей, чья ориентация фиксирована во временной шкале измерения. Биполярное излучение дает строгое доказательство одноквантовости люминесценции, поскольку такая картина ослабляется в присутствии различных хромофоров с различными ориентациями. Его изучение показывает, что для частиц, обладающих биполярной люминесценцией, люминесценция линейно поляризована, что характерно также для поведения одноквантовых систем. Однако, авторы отмечают, что ориентация переходного момента инвариантна для ярких состояний, что указывает на то, что флуктуация локальной симметрии не ответственна за различные яркие состояния. На этом основании они предположили, что новая динамика люминесценции связана с фононным взаимодействием, усиливающих обе скорости термического возбуждения и излучения. Причины биполярного излучения до сих пор не ясны.

3.2.17. Спектроскопия лантанидов в нанокристаллах полупроводников

В последнее десятилетие легированные лантанидами нанокристаллы полупроводников являлись предметом многочисленных исследований. Если размер полупроводниковой частицы меньше радиуса Бора для экситона, имеют место так называемые квантовые ограничения. В результате ширина зоны полупроводника увеличивается и у края валентной зоны и зоны проводимости образуются дискретные уровни энергии [468, 469]. Эти квантовые размерные эффекты стимулировали интенсивные как фундаментальные, так и прикладные исследования.

Как правило, квантовые размерные эффекты не имеют места в наноизоляторах, легированных лантанидами, так как радиус Бора для экситона в таких изолирующих оксидах, как Y_2O_3 и Gd_2O_3 , очень мал. В противоположность этому радиус Бора для экситона в полупроводниках большой (так например для CdS он составляет 2,5 нм), что способствует заметному эффекту квантовых ограничений для наночастиц размером около 2,5 нм или меньше [468]. Поэтому в полупроводниковых нанокристаллах возможно влияние квантовых размерных ограничений на люминесцентные свойства ионов лантанидов.

Одним из преимуществ полупроводниковых нанокристаллов, легированных лантанидами является то, что люминесценция лантанидов может эффективно сенсibilizироваться при рекомбинации экситона в

нанокристаллах. Эффективность фотолюминесценции Er^{3+} в нанокристаллах Si в SiO_2 увеличивается более чем на пять порядков по величине, что позволяет надеяться на создание световодного усилителя на основе нанокристаллов, легированных эрбием, при накачке белым излучением [470].

Примеси лантанидов в полупроводниковых квантовых точках рассматриваются как перспективный кандидат для создания нового класса светодиодов. Например, квантовые точки в GaN, легированном Eu, Sm или Pr (красное излучение), Tm (голубое), и Er, Ho, или Tb (зеленое) могут иметь потенциальное применение в многоцветных дисплеях [472]. Ожидается, что сильные ограничения носителей в квантовых точках усиливает их рекомбинацию в окрестности ионов лантанидов, увеличивая эффективность люминесценции в видимой области.

Многие исследователи обращали внимание на оптические свойства легированных лантанидами нанокристаллов полупроводников III–V и II–VI, получаемых имплантацией, молекулярно-лучевой эпитаксией или мокрым химическим синтезом. Хотя некоторые противоречия еще остаются, многие важные результаты достигнуты, что может быть полезным для понимания основных физических или химических свойств легированных лантанидами полупроводниковых нанокристаллов.

Укорачивание времени жизни

В отношении динамики возбужденных состояний лантанидов в наночастицах полупроводников, одним из наиболее дискуссионных является вопрос может ли время жизни переходных металлов или лантанидов при легировании нанокристаллов полупроводников укорачиваться на несколько порядков по величине или нет. Бхарагва и др. [472] сообщили о неожиданном оптическом свойстве легированных полупроводниковых наночастиц. Они показали, что в результате квантовых размерных ограничений время жизни излучения Mn^{2+} в нанокристаллах ZnS укорачивается от миллисекунд до наносекунд. Кроме того квантовый выход люминесценции с уменьшением размера частиц увеличивался. Они предложили для объяснения теорию индуцированной квантовыми ограничениями гибридизации связи лиганд-переходный металл (или смешивание $sp-d$ орбиталей). Однако эти экспериментальные результаты были поставлены под сомнение несколькими авторами [473-475], таким образом, теория гибридизации связей лиганд-переходный металл не имеет надежного экспериментального подтверждения. Позднее было показано, что укорачивания времени жизни в нанокристаллическом $\text{ZnS}/\text{Mn}^{2+}$ не происходит. Излучение Mn^{2+} в нанокристаллическом $\text{ZnS}/\text{Mn}^{2+}$ имело “нормальное” миллисекундное время жизни [468]. Быстрая компонента

спада действительно имеет место, но связана с собственным излучением или с дефектами в сульфидном соединении [432]. Танака и др. [475] опровергли предположение Бхарагва путем сравнения уровней энергии Mn^{2+} в наноразмерном и объемном кристаллах ZnS. Они показали, что энергетические уровни Mn^{2+} почти не зависят от размеров основного кристалла ZnS.

Подобно найденному для нанокристаллов $Mn^{2+}:ZnS$, Бхарагва также сообщил, что время жизни Tb^{3+} значительно укорачивается от ~ 3 мс в объемном образце люминофоре до 7 нс в нанокристаллах ZnS размером 2–5 нм, что также объяснил гибридизацией связи лиганд-лантаноид [476]. К сожалению, в статье интенсивность и положение линий люминесценции 5D_4 изменялись незначительно, что делает предположение авторов неубедительным. Необычно короткое время жизни Mn^{2+} или Tb^{3+} в нанокристаллах ZnS, сообщенное Бхарагва и др. очевидно ошибочно, и имеет свою причину в излучении, связанном с матрицей или с дефектами. В результате сомнительна и сама теоретическая модель.

Где расположены лантаниды—внутри или снаружи?

Механизм люминесценции лантанидов в легированных нанокристаллах зависит от их расположения в основной решетке. Если ионы лантанидов похожи по своим химическим свойствам (по своим состояниям окисления и ионным радиусам), они легко внедряются в решетку основы, замещая ион металла. Такое положение справедливо для большинства изолирующих нанокристаллов - оксидов (Y_2O_3 и Gd_2O_3), фосфатов ($LaPO_4$), или фторидов (LaF_3 , $NaYF_4$). Однако, важным для полупроводниковых нанокристаллов является действительно ли ион лантанида внедряется в позицию катиона основной решетки, так как его химические свойства обычно отличаются от свойств катиона основы, которым служат катионы II–VI групп. Например, для нанокристаллов ZnS, легированных лантанидами, трехвалентное зарядовое состояние иона лантанида отличается от двухвалентного катиона Zn^{2+} , что должно компенсироваться в решетке основы. Кроме того и ионные радиусы ионов лантанидов много больше ионного радиуса Zn^{2+} (при координационном числе 6, $r(Eu^{3+}) = 0,95 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0,75 \text{ \AA}$), что не способствует замещению Zn^{2+} . Бол с соавторами предложили тест для проверки внедрения в позицию основной решетки, который состоит в присутствии полосы поглощения основы в спектре возбуждения [468]. Они применили этот тест для нанокристаллов $Eu^{3+}:ZnS$, $Eu^{3+}:CdS$, $Tb^{3+}:ZnS$, и $Er^{3+}:ZnS$, синтезированных различными методами (осаждением в водных растворах, в метаноле, в толуоле и по технологии обращенного мицеллообразования). При возбуждении в полосе поглощения основного полупроводника

излучение ионов лантанидов отсутствует или очень слабое. Поэтому авторы сделали вывод, что ионы лантанида не внедрены в нанокристаллические частицы полупроводника а, вероятно, абсорбированы на его поверхности. С другой стороны, Лю и др. [478] обнаружили, что возбуждение основы ZnO доминирует в спектре возбуждения излучения Tb^{3+} в нанокристаллах $Tb^{3+}:ZnO$, что указывает на передачу энергии между Tb^{3+} и нанокристаллами ZnO, а также на вхождение Tb^{3+} в решетку ZnO. Они нашли также, что возбуждение основы ZnS частично дает вклад в спектр возбуждения образцов $ZnS:Tb^{3+}$ [476]. Чен и др. [479] обсуждают существование эффективной передачи энергии от основы к легирующей примеси в нанокристаллах $ZnS:Mn^{2+}$, Eu^{3+} . При этом оба иона и Mn^{2+} и Eu^{3+} входят в решетку ZnS.

Заметим, что тест, предложенный в работе [468] не всегда справедлив, так как он не учитывает разницу в энергиях при процессе передачи энергии от основы к примесному лантанидному иону. Особенно в том случае, когда эта разница велика, а энергия фононов в нанокристаллах мала (350 см^{-1} , максимальная энергия фононов в ZnS), малой будет и вероятность передачи энергии с участием фононов. Следовательно, процесс передачи энергии не происходит даже в том случае, когда ион лантанида входит в решетку основы. Например, в области энергий от 28800 до 30900 см^{-1} , соответствующих длинам волн возбуждения от 323 до 347 нм , энергетические уровни Eu^{3+} отсутствуют. Соответствующее поглощение объемного ZnS центрировано при 29400 см^{-1} (ширина запрещенной зоны = $3,65\text{ эВ}$). Хотя квантовые размерные эффекты еще более сдвигают в голубую область возбуждения основы в нанокристаллах, положение основной полосы возбуждения основы все еще остается выше энергетического зазора для Eu^{3+} , пока размер нанокристалла очень мал. Тем самым ожидается, что передаче энергии от возбужденной основы ZnS на ионы Eu^{3+} не благоприятствует разница в энергиях. Однако, передача может сопровождаться участием фононов. Передача энергии с участием фононов не очень эффективна, если разница энергий велика, а энергия фононов в нанокристалле мала. Такое имеет место в случае нанокристаллов $Eu^{3+}:ZnS$. Для сравнения, у ионов Tb^{3+} , также нет никаких уровней энергии локализованных в интервале энергий $29600\text{--}30700\text{ см}^{-1}$, что соответствует длинам волн возбуждения в области $326\text{--}340\text{ нм}$. Очевидно, что для нанокристаллов $Tb^{3+}:ZnS$ возможна резонансная передача энергии с высокой эффективностью от возбужденной основы ZnS на ионы Tb^{3+} . Это объясняет результаты [477]. Также как для легированных лантанидами нанокристаллов ZnO, поглощение основы смещается в голубую сторону по сравнению с величиной для объемного материала 27018 см^{-1} ($3,35\text{ эВ}$). По сравнению с основой ZnS, передача энергии от возбуждений основы ZnO на Eu^{3+} или Tb^{3+} будет более предпочтительна, так как соответствующие уровни имеются в наличии.

Следовательно, предложенным в работе [468] тестом для определения, внедрен ли ион лантанида в решетку полупроводника или нет, следует пользоваться с осторожностью. Детальный анализ энергетических уровней и фононного спектра может дать дополнительную информацию. По нашему мнению, внедрить ионы лантанидов в решеточный узел полупроводниковых нанокристаллов (например, II–VI) возможно, если метод синтеза хорошо отработан и дисбаланс зарядов компенсируется.

Передача энергии от основы на ионы лантанидов

Поперечное сечение возбуждения Er^{3+} с использованием нанокристаллов Si в роли сенсбилизатора в 10^5 – 10^6 больше, чем поперечное сечение прямой оптической накачки легированного Er^{3+} стекла SiO_2 [470]. Для разработки оптических усилителей и лазеров на основе нанокристаллов кремния важно понимать механизм возбуждения ионов лантанидов. Францо и др. [480] показали, что возбужденные ионы лантанидов не внедряются в нанокристаллы и энергия передается на расстоянии, когда они внедрены в SiO_2 . Интенсивность полосы люминесценции 850 нм, связанной с нанокристаллами, уменьшается с увеличением концентрации лантанида, и энергия предпочтительно передается от экситонов в нанокристаллах на ионы лантанидов с последующим излучением. Интересно, что на время спада люминесценции нанокристаллов не влияет присутствие Er. Чтобы объяснить этот временной "парадокс", Францо и др. предложили феноменологическую модель, в которой ограниченный нанокристаллом экситон, образующийся при накачке лазером, передает свою энергию либо на собственные центры люминесценции (излучение при 850 нм), либо на ион лантанида; эти два процесса конкурируют. Однако, Кик и Польшман не согласились с этой моделью и предложили другую схему возбуждения Er [470]. Они показали, что модель рис. 124а не согласуется с поведением времени жизни в нанокристаллах, поскольку в случае эрбия добавляется безызлучательный канал рекомбинации экситона, что приводит к уменьшению времени жизни люминесценции, связанной с нанокристаллами. Они заметили также, что передача энергии на Er происходит со временем жизни в нанокристаллах при 300 К, что означает очень быструю передачу энергии от основы на ион лантанида со скоростью до 10^6 с^{-1} (так называемая сильная связь). Как показано на рис. 124b, из-за сильной связи между нанокристаллом и ионом лантанида вся наблюдаемая экситонная люминесценция происходит в нанокристаллах, не связанных с Er, тогда как нанокристаллы, связанные с Er не обладают люминесценцией. "Парадокс" наблюдаемого времени жизни становится полностью понятным.

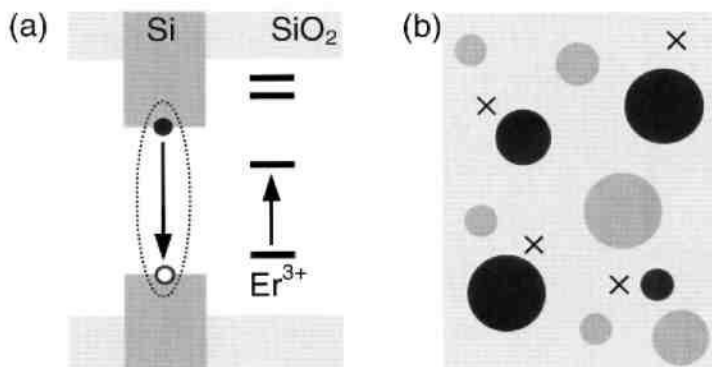


Рис. 124. (a) Схематическая модель возбуждения Er, показана электронная структура зон нанокристалла SiO_2 , легированного Si и уровни энергии 4f электронной оболочки Er. Оптически созданный экситон (пунктир) ограниченный в нанокристалле может рекомбинировать и возбуждать Er^{3+} . (b) Схематическое представление SiO_2 содержащего Er (крестики) и нанокристаллы (кружочки). Нанокристаллы сцепленные с Er (пустые кружочки) показывают неэкситонную люминесценцию [470].

Легирование лантанидами нанокристаллов II–VI полупроводников

Хотя Бхарагва ошибся в определении укорачивания времени жизни легированного переходными металлами или лантанидами ZnS, он обратил на этот факт внимание других исследователей. Многие ученые все еще полагают, что нанокристаллы полупроводников II–VI могут образовать новый класс люминесцентных материалов. Некоторые работы по нанокристаллам II–VI полупроводников, легированных переходными металлами или лантанидами представляли попытки достичь высокоэффективной люминесценции за счет передачи энергии от основы II–VI на ионы лантанида.

Ln:ZnS (Ln = Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+})

Обычно нанокристаллический ZnS, синтезированный при низкой температуре имеет кубическую структуру цинковой обманки (тип сфалерита) в отличие от гексагональной структуры вюртцита. Легированные нанокристаллы ZnS имеют оптические свойства, отличающиеся от свойств обычного объемного материала. Для нанокристаллов ZnS, содержащих ионы Eu^{2+} , наблюдается зависимость пика излучения от размеров, в том числе и для перехода 5d–4f в Eu^{2+} [481]. Было показано, что квантовые ограничения могут изменить энергетическую структуру основы нанокристалла и относительное расположение уровней энергии легирующей примеси. А именно, квантовые ограничения сдвигают возбужденные состояния Eu^{2+} в

запрещенную зону нанокристаллов ZnS, обеспечивая возможность внутриионных переходов в Eu^{2+} в нанокристаллах ZnS. По контрасту, никакого внутриионного перехода при фотоионизации в объемном $\text{Eu}^{2+}:\text{ZnS}$ не наблюдается. Полосы излучения наночастиц $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ размером 4,2, 3,2, и 2,6 нм имеют максимумы при 670, 580, и 520 нм, как это показано на рис. 16. Чен и др.[481] показали, что уменьшение электрон-фононной связи (или параметра Хуана-Рисса S) и силы кристаллического поля являются главными факторами, ответственными за сдвиг излучения $\text{Eu}^{2+} 4f^6 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7$ в сторону больших значений энергии для более мелких нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$.

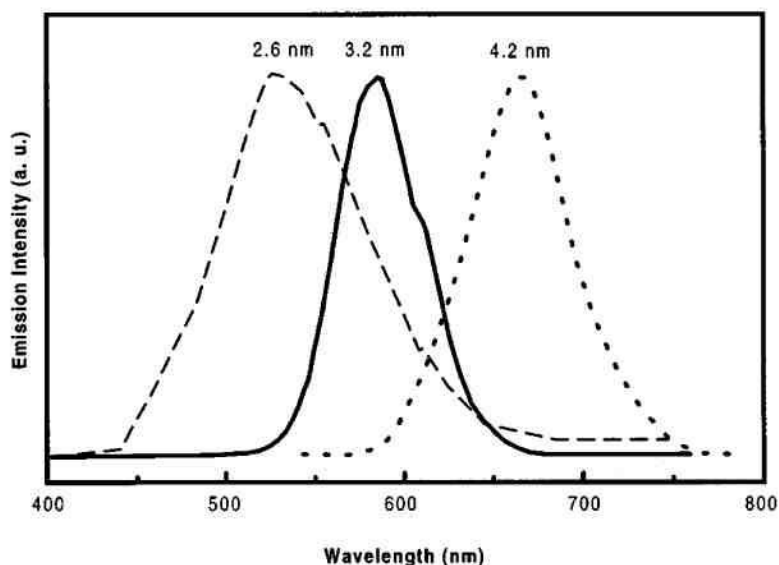


Рис. 125. Спектры излучения нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ со средним размером зерна 4,2, 3,2, и 2,6 нм, соответственно. Длина волны возбуждения 260 нм [481].

Типичные спектры излучения и возбуждения нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$, полученных микроэмульсионным способом показаны на рис. 126. В спектре излучения, характеристические линии перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} накладываются на широкую полосу излучения (с максимумом при ~ 465 нм). В спектре возбуждения доминируют внутриконфигурационные $4f-4f$ переходы (отмечены на рис. 17b), самой сильной является обычная для Eu линия ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ на 395 нм. Широкая полоса возбуждения с резкой линией 375 нм вероятно вызвана переходом с переносом заряда $\text{Eu}^{3+}-\text{S}^{2-}$ или на дефекты нанокристалла. Поглощение основы ZnS (<340 нм) в спектре возбуждения отсутствует. Поэтому Бол и др. сделали вывод, что ионы Eu^{3+} не внедрены в нанокристаллы ZnS, как это предполагалось раньше. В работе [477] наблюдали очень слабое излучение нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$, полученных разными способами. Однако, кроме резких линий $f-f$ переходов, в спектре возбуждения наблюдается также слабая полоса возбуждения при 310 нм. Они приписали это низкоэффективной передаче энергии при несовпадении энергий между $f-f$ переходами Eu^{3+} и поглощением в полосе основы. Время

жизни люминесценции Eu^{3+} в нанокристаллах $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{3+} было определено путем подгонки под две экспоненты и оказалось равным 0,2 и 0,75 мс при возбуждении ионов Eu^{3+} излучением 468 нм [479]. Время жизни люминесценции Eu^{3+} в нанокристаллах ZnS , полученных аналогичным способом составляет около 0,33 мс. Следует обратить внимание на то, что Ихара и др. [482] наблюдали очень "четкие" спектры излучения и возбуждения для нанокристаллов $\text{Eu}:\text{ZnS}$, в которых широкая полоса, указанная Болом и др. [468] отсутствовала. Спектры хорошо согласуются со спектрами, полученными в работе [482], если вычесть широкое фоновое поглощение рис. 126а и 126б.

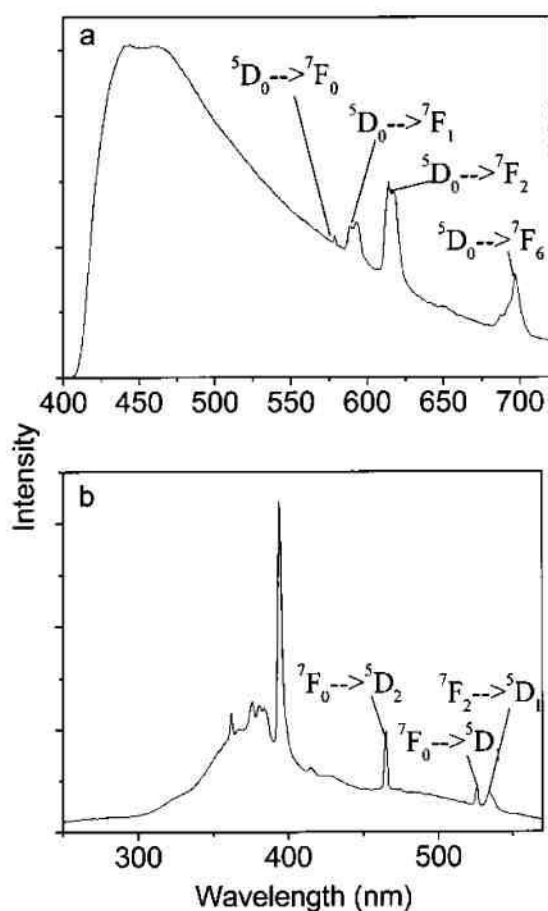


Рис. 126. (а) спектр излучения ($\lambda_{\text{exc}} = 375$ нм) и (б) спектр возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 612$ нм) нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$, полученных микроэмульсионным методом, измерен при комнатной температуре [468].

Сильная АСЛ Eu^{3+} наблюдалась в нанокристаллах $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$ при лазерном возбуждении 929 нм [479]. На рис. 127 в спектре АСЛ Eu ясно виден двухфотонный резонанс при двукратном поглощении 465 нм Eu , соответствующем возбуждению $\text{D}_2 \leftarrow \text{F}_0$. Сдвиг излучения лазера всего на один-два нанометра в сторону от резонанса приводит к резкому изменению интенсивности АСЛ. Заметим, что в резонансе с однофотонным поглощением

929 нм у Eu^{3+} нет никаких энергетических уровней. Антистоксовский процесс может происходить только через виртуальное промежуточное состояние. АСЛ имеет квадратичную зависимость от мощности возбуждения, что указывает на механизм возбуждения через двухфотонное кооперативное поглощение.

Оптические спектры нанокристаллов $\text{Tb}^{3+}:\text{ZnS}$ также хорошо изучены с 1994. При возбуждении основы нанокристаллического ZnS хорошо известно излучение $D_4 \rightarrow {}^7F_1$ иона Tb^{3+} около 550 нм [432, 476, 478]. Бол и др. [468] а также Ихара и др. [482] сообщили, что излучение Tb^{3+} может возбуждаться путем прямого возбуждения иона Tb^{3+} , а не через возбуждение в запрещенной зоне ZnS . Ихара сообщил также, что интенсивность фотolumинесценции нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$ была в 2,5 и 2,8 раз выше, чем у объемных образцов люминофора. Эффективность люминесценции нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$ следует увеличить в 2,5 и 2,2 раза, соответственно, при учете зарядовой компенсации. Наблюдалась также катодolumинесценция нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$, что говорит о потенциальном применении этих нанокристаллов для дисплеев. Что касается времени жизни Tb^{3+} в нанокристаллах ZnS , необычное укорачивание времени жизни от 3 мс в объемном образце до 7 нс в нанокристаллах [476] указывает на неправильную интерпретацию результатов эксперимента. Ихара с соавторами наблюдали значительное укорачивание времени жизни от 1,15 мс для объемного $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ до 0,10 мс для нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$. Работ о деталях динамики люминесценции нанокристаллов ZnS , легированных Tb^{3+} или Eu^{3+} не опубликовано.

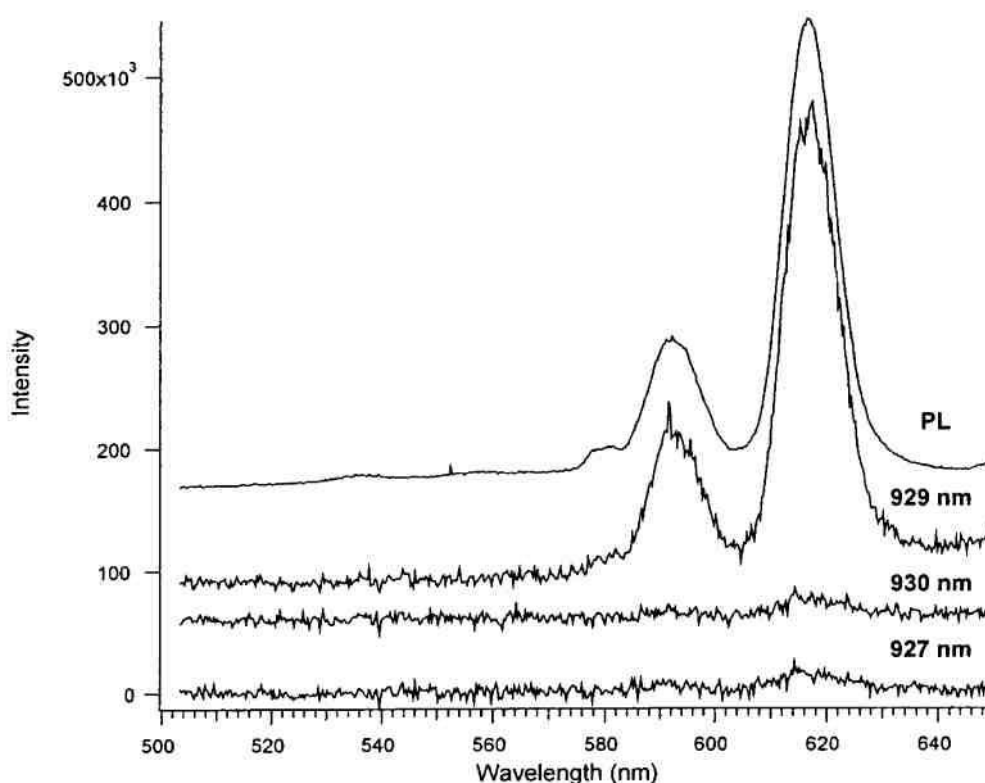


Рис. 127. АСЛ нанокристаллов ZnS:Eu^{3+} . Излучение при возбуждении 929 нм значительно сильнее излучения при возбуждении всего на несколько нанометров в сторону от этого значения. Для сравнения показан также спектр фотолюминесценции [479].

Кроме Eu^{3+} и Tb^{3+} , немногие исследования посвящены оптическим свойствам легированных лантанидами нанокристаллов ZnS . Бол и др. [468] попытались внедрить Er^{3+} в нанокристаллы ZnS ионной имплантацией. Они отжигали образцы при температуре до 800 °С для восстановления кристаллической структуры вокруг Er^{3+} , но никакой люминесценции Er^{3+} не наблюдалось. Шмидт и др. [483] разработали новую стратегию синтеза для внедрения до 20 ат.% Er^{3+} в растворы кластеров ZnS (1,5-2 нм), стабилизированных амилопропилтриэтоксисиланом (АМЕО). Кластеры Er:ZnS , стабилизированные этанольным АМЕО, имели люминесценцию в 200 раз сильнее при 1540 нм, чем люминесценция этанольных комплексов АМЕО- Er . Этот факт объясняется очень низкой энергией фононов в квантовых точках ZnS , и говорит о том, что ионы Er^{3+} захватываются халькогенидными кластерами. Однако точное положение Er^{3+} в кластерах ZnS остается неизвестным. Для получения более подробной информации требуются спектроскопический и структурный анализ.

Ln:ZnO (Ln = Er +, Eu, Tb +)

В отличие от ZnS , нанокристаллический ZnO , синтезированный в мягких условиях, обычно получается с гексагональной структурой типа вюртцита. Ионы лантанидов успешно внедряются в эту решетку.

Er³⁺

Были исследованы оптическое поглощение и люминесценция в ближнем ИК спектре этанольных коллоидов $\text{Er}^{3+}:\text{ZnO}$ (3,5-5 нм) [483]. В спектре поглощения наблюдаются значительное уширение полосы и гиперхромный эффект для сверхчувствительных переходов на ${}^4\text{G}_{11/2}$ и ${}^2\text{H}_{11/2}$. Для коллоидов с высоким отношением ZnO/Er гиперхромный терм расщепления ${}^2\text{H}_{11/2}$ очевиден, что вероятно связано с более сильным перекрытием орбиталей Er-O с полем лигандов ZnO . У коллоидов Er:ZnS , сильное увеличение люминесценции Er^{3+} при 1540 нм достигается при высокой концентрации нанокристаллов ZnO ($\text{ZnO/Er} = 40$). Ванг и др. [484] также сообщили о люминесценции и АСЛ свойствах Er^{3+} в нанокристаллах ZnO . На рис. 19 показаны спектры излучения при комнатной температуре Er^{3+} в нанокристаллах ZnO при возбуждении непосредственно на уровень ${}^4\text{F}_{7/2}$ (488 нм), в котором три полосы излучения в зеленой, красной, и ближней ИК областях соответствуют переходам (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow ${}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$ ${}^4\text{I}_{15/2}$, и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{13/2}$. Более высокая температура отжига приводит к увеличению интенсивности излучения и лучшей кристалличности. В спектре излучения образцов, отожженных до 700 °С, наблюдаются хорошо разрешенные узкие линии за счет расщепления в кристаллическом поле. Это очень сильное доказательство того, что ионы Er^{3+} внедрены в решетку нанокристаллического ZnO. С другой стороны линии излучения уширяются и становятся не разрешенными, если ионы Er^{3+} занимают поверхностные места (рис. 128а, также как в случае легированных лантанидами стекол). Среднее время жизни $^4S_{3/2}$ равно 4,14 мкс [484], очень близко к теоретическому значению (4,3 мкс) для легированных Er^{3+} фракталов нанорешетки ZnO [485]. Голубое ($^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), зеленое ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), и красное ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) АС излучение ионов Er^{3+} в нанокристаллах ZnO наблюдалось при лазерном возбуждении 808 нм [81]. Спектры АСЛ имеют плохо разрешенные по сравнению с рис. 128d линии. В спектре доминирует зеленое излучение, гораздо более сильное, чем голубое и красное. Особенно у образца, отожженного при 700 °С, голубое и красное АС излучение в сравнении с зеленым исчезает почти полностью. Такое же поведение наблюдается в нанокристаллах $Y_2O_3:Er^{3+}$ (<2 моль%) при возбуждении 815 нм [486]. Для сравнения Ксяо и др. [487] наблюдали сильно отличающуюся картину АСЛ в объемных порошках $Er:ZnO$, полученных разложением фторидов, которые при лазерном возбуждении 980 нм имели преобладание красной полосы над голубой и зеленой. Оба образца ZnO и объемный и нанокристаллический показывают похожую зависимость от мощности накачки интенсивностей красной и зеленой АСЛ (наклоны = 1,4-1,5 для красного излучения, и 1,6-1,7 для зеленого). Хотя предполагается, что за АСЛ ответственен двухфотонный процесс, основной путь передачи энергии состоит в усиленном заселении уровней $F_{9/2}$ или $H_{11/2}, S_{3/2}$, в чем очень различаются нанокристаллы и объемные образцы ZnO.

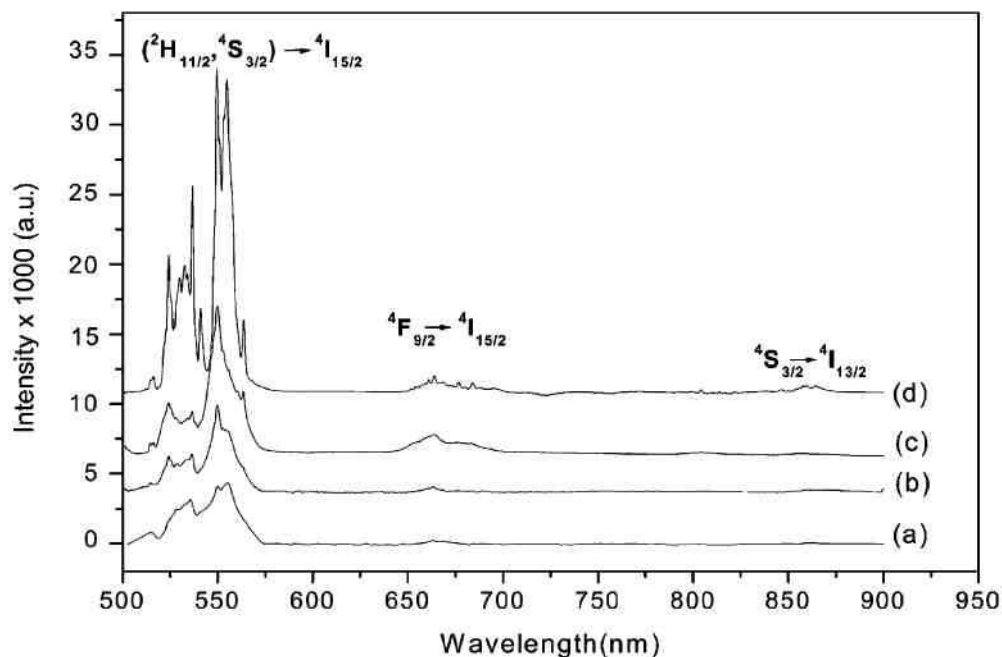


Рис. 128. Стоксовское излучение Er^{3+} в нанокристаллах ZnO при комнатной температуре, отожженных при (a) 400, (b) 500, (c) 600, и (d) 700 °C при возбуждении 488 нм [484].

Eu^{3+}

Жанг и др. [487] наблюдали передачу энергии от основы на Eu^{3+} в легированном Eu^{3+} нанокристаллах ZnO, синтезированных методом высокотемпературной кальцинации. Спектр возбуждения состоит из сильной полосы основы ZnO (385 нм) и характеристического линейчатого спектра возбуждения Eu^{3+} , если мониторируется люминесценция Eu^{3+} на 616 или 708 нм. Последняя из длин волн используется, чтобы избежать перекрытия с излучением основы. Более того, при возбуждении в зоне основы на 385 нм наблюдается только излучение Eu^{3+} , без широкой полосы основного излучения ZnO. Немного странно, что наблюдаемое поглощение имеет красный сдвиг по отношению к основе в объемном образце (~370 нм). Подобное наблюдается редко, так как ожидается квантовый размерный эффект, состоящий в голубом сдвиге возбуждения в запрещенной зоне.

Ишизуми и Канемицу [489] изучили фотолюминесценцию легированных Eu^{3+} наностержней ZnO, полученных микроэмульсионным методом. При возбуждении 325 нм наблюдается люминесценция при рекомбинации связанного экситона и дефектов ZnO около 370 и 650 нм, излучение Eu^{3+} отсутствовало. С другой стороны, резкие пики фотолюминесценции при переходах внутри 4f оболочки ионов Eu^{3+} происходят при нерезонансном возбуждении ниже энергии ширины запрещенной зоны ZnO (454 и 457,9 нм) в дополнение к прямому возбуждению на уровень $^5\text{D}_2$ (465,8 нм). Авторы сделали вывод, что происходит передача энергии от наностержней ZnO на

ионы Eu^{3+} через дефектные состояния ZnO . Этот механизм передачи энергии, по-видимому, сильно отличается от приведенного ранее и для своего подтверждения требует дальнейших спектроскопических доказательств.

Tb^{3+}

Влияние концентрации легирования на оптические спектры Tb^{3+} в нанокристаллах ZnO (5 нм) были подробно исследованы в работе⁽⁷⁵⁾. Интенсивность фотолюминесценции центров Tb^{3+} увеличивается с увеличением концентрации Tb за счет излучения возбужденных состояний нанокристаллов ZnO . Характеристическое излучение Tb^{3+} при 544 нм более сильное при возбуждении основы ZnO при 345 нм, что отражает эффективную релаксацию носителей от основы ZnO на центры Tb^{3+} . Для образцов ZnO размером 3 нм, возбуждение в запрещенной зоне сдвигается в коротковолновую область до 315 нм из-за квантовых размерных ограничений. Наличие значительной передачи энергии от нанокристаллов основы ZnO на центры Tb^{3+} подтверждает, что ионы Tb^{3+} могут в некоторой степени эффективно внедряться в нанокристаллы ZnO .

3.2.18. Легирование лантанидами квантовых точек III-V полупроводников

Квантовые точки представляют собой трехмерные образования в полупроводниковых материалах, содержащие электроны проводимости, ограниченные по всем трем пространственным координатам, размеры которых настолько малы, что имеют место квантовые эффекты. Оптическая спектроскопия легированных лантанидами квантовых точек полупроводников AIII-BV проводилась на разнообразных объектах от объемного материала до тонких пленок. Например, ограничение носителей в квантовых точках может сильно увеличить излучательный квантовый выход излучения лантанидов, что делает квантовые точки в легированных лантанидами полупроводниках III-V кандидатами в материалы для многоцветных светодиодов. Известно, что нанокристаллы полупроводников III-V очень трудно легировать лантанидами методами мокрой химии. В настоящее время большинство этих образцов получены молекулярно-лучевой эпитаксией, ионной имплантацией или магнетронным распылением.

Оптические свойства лантанидов легированных (Eu , Tb , Tm) квантовых точек GaN , вкрапленных в AlN или в квантовых точках GaN , вкрапленных в GaN , выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией в плазме, были детально исследованы [473, 490-492]. Очень важной задачей является установить расположение лантанида в этих материалах и получить информацию о

механизмах фото и катодолюминесценции, а также установить динамику процессов. В InGaN, легированном Eu/GaN, ионы Eu^{3+} могут занимать места в решетке или в квантовых точках InGaN или в барьерном слое GaN[90]. Рис. 20 показывает спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции квантовых точек InGaN:Eu при 5 К. На основании анализа характеристик излучения перехода $D_0 \rightarrow {}^7F_2$, линии 620 и 633,5 нм приписываются ионам Eu^{3+} локализованным в барьерных слоях GaN, и линии 621,6 и 622,3 (отмечено стрелками) на рис. 20а, объединенные в одну линию 622 нм при комнатной температуре на ионах Eu^{3+} внутри квантовых точек InGaN. Как показано на рис. 20а, линии 620 и 633,5 нм сильно выделяются при возбуждении выше края запрещенной зоны барьерного слоя GaN, возможно, по той причине, что носители создаются в барьерном слое таким образом, что передача энергии на ионы Eu^{3+} без участия промежуточных носителей более эффективна для ионов, локализованных в барьерном слое, чем в квантовых точках. Если образец возбуждают ниже порога запрещенной зоны GaN при 390 нм, наблюдаются только линии 621,6 и 622,3.

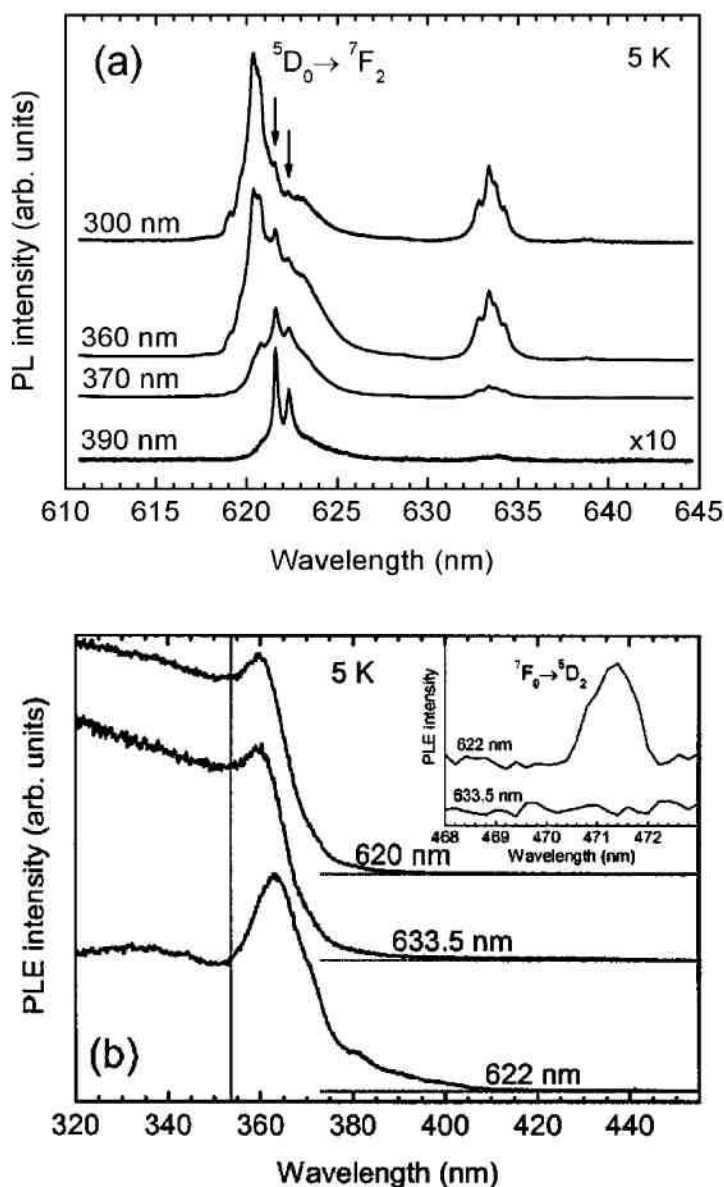


Рис. 129. (а) Спектры фотолюминесценции квантовых точек InGaN:Eu при различных длинах волн возбуждения. Стрелками показаны линии 622 нм, приписываемые ионам Eu внутри квантовых точек InGaN. (б) Спектр возбуждения фотолюминесценции для линий излучения Eu 620,0, 622,3, и 633,5 нм в квантовых точках InGaN:Eu. Горизонтальные пунктирные линии являются базовыми линиями спектра возбуждения. Вертикальные пунктирные линии показывают энергию запрещенной зоны пленки GaN (3,505 эВ). На вставке показаны спектры возбуждения при переходах ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ в ионе Eu^{3+} для излучений 622 и 633,5 нм. (а) и (б) измерены при 5 K [491].

Это интересное наблюдение находится в хорошем согласии со спектрами возбуждения фотолюминесценции, что подтверждает высказанное выше предположение о локализации Eu^{3+} . На рис. 129b можно заметить, что возбуждение пика на краю запрещенной зоны для линии 622 нм распространяется дальше в зону (за 400 нм), что отражает распределение

возбужденных состояний в неомогенных ансамблях квантовых точек. Противоположен этому вклад излучения Eu^{3+} при 620 и 633,5 нм при возбуждении 390 нм. Спектры возбуждения фотолюминесценции для линий 620 и 633,5 нм очень похожи. В спектре возбуждения линии 622 нм наблюдается только прямое возбуждение на уровень $^5\text{D}_2$, как показано на вставке в рис. 129b. Все это сильно говорит о том, что линии 620 и 633,5 нм происходят от ионов Eu^{3+} , локализованных в том же слое GaN. Пик на краю зоны в спектре возбуждения наиболее ярко выражен для линии 622 нм, отражая большую эффективность передачи энергии от основы на ионы Eu^{3+} . Это также доказывает локализацию Eu^{3+} в квантовых точках, так как ожидается, что передача энергии промежуточными носителями на ионы лантанида много более эффективна для ионов лантанидов, локализованных в квантовых точках InGaN, чем в слоях GaN.

Между квантовыми точками GaN:Eu и слоями GaN:Eu наблюдается значительное различие оптических характеристик ионов Eu^{3+} : (1) по неизвестной причине линия излучения 633,5 не наблюдается в квантовых точках GaN:Eu; (2) в квантовых точках относительно образцов слоя переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ имеет красный сдвиг на 1,7 нм, который может быть вызван сильным внутренним электрическим полем в квантовых точках (квантовые ограничения эффекта Штарка); (3) интенсивность фотолюминесценции, почти независимая от температуры для квантовых точек GaN:Eu, для слоев GaN:Eu, чувствительна к температуре.

С помощью структурной характеристики методами EXAFS спектроскопии и спектроскопии Резерфордского обратного рассеяния было также показано, что легирующие квантовые точки GaN ионы Tm^{3+} , вкрапленные в слои AlN, частично локализованы в квантовых точках GaN, а частично на границе GaN/AlN⁽⁸⁷⁾. Спектры катодолюминесценции (рис. 130) могут быть интерпретированы при предположении, что Tm^{3+} локализован внутри квантовых точек, а также в окружающих слоях AlN. (1) Интенсивные резкие линии излучения с уровней $^1\text{I}_6$, $^1\text{D}_2$, и $^1\text{G}_4\text{Tm}^{3+}$ в голубой и зеленой областях спектра (450–550 нм), отсутствующие в легированных Tm толстых слоях GaN, наблюдаются в спектре фотолюминесценции (рис. 130b). Это доказывает локализацию ионов Tm^{3+} в квантовых точках. (2) В сравнении со спектром фотолюминесценции спектр катодолюминесценции того же образца квантовой точки GaN:Tm (рис. 130c) обнаруживает дополнительные резкие линии, которые согласуются с линиями спектра катодолюминесценции AlN (рис. 130d). Тем самым подтверждено, что ионы Tm^{3+} присутствуют также в барьерном слое AlN.

Также как в квантовых точках GaN:Eu, переходы Tm^{3+} внутри квантовых точек показывают постоянную температурную зависимость, красный сдвиг, и увеличенную ширину линий, что вызвано большим внутренним электрическим полем и напряжениями в квантовых точках [490].

Многоцветная катодолюминесценция в области от УФ до видимой была успешно реализована комбинацией трех ионов лантанидов в многослойном образце из плоскостей квантовых точек GaN [492]. Образец состоял из 3 слоев квантовых точек GaN, легированных Eu, 4 слоев, легированных Tm и 10 слоев, легированных Tb (все повторялось 5 раз). Наблюдалось интенсивное белое излучение при комнатной температуре при возбуждении образца лазером 266 нм. Таким образом, квантовые точки легированных лантанидами полупроводников представляют потенциальный интерес, как материалы для светодиодов.

При внедрении в решетку GaN идеально ионы лантанидов занимают места с симметрией C_{3v} , замещая ионы Ga^{3+} . Однако действительная симметрия часто бывает ниже, чем C_{3v} из-за наличия напряжений и дефектов. До настоящего времени не был проведен анализ кристаллического поля квантовых точек полупроводников III–V, легированных лантанидами, по причине сосуществования множества мест, которые усложняют структуру энергетических уровней и делают анализ кристаллического поля очень трудным. Очень полезным инструментом для исследования различных кристаллических полей, окружающих ионы лантанидов в квантовых точках полупроводников III–V, является пространственно-селективная спектроскопия.

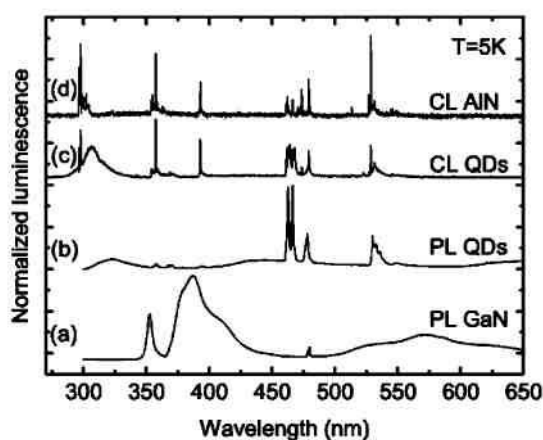


Рис. 130. (a) Фотолюминесценция слоя GaN:Tm; (b) Фотолюминесценция квантовых точек GaN:Tm; (c) Катодолюминесценция квантовых точек GaN:Tm; (d) Катодолюминесценция AlN:Tm при 5 K [490].

3.2.19. Легирование лантанидами других полупроводниковых нанокристаллов

По сравнению с нанокристаллами полупроводников III–V и II–VI, полупроводниковые нанокристаллы полупроводников III–VI (In_2S_3) или IV–VI (TiO_2 , SnO_2), легированных лантанидами, исследованы много меньше. Одним

из преимуществ этих матриц над полупроводниками III–V является возможность синтеза простыми методами мокрой химии, а не такими сложными, как молекулярно-лучевая эпитаксия, которые требуются для синтеза GaN.

In_2S_3

Чен и др. [90] наблюдали многоцветное излучение кубических нанокристаллов 2–3 нм $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{3+}$. Как показано на рис. 22, положение резких линий излучения Eu^{3+} не имеет сдвига, тогда как полоса голубого излучения 425 нм, обусловленная экситонной рекомбинацией основы, сдвигается в сторону больших длин волн при более высокой температуре. Красный сдвиг полосы голубого излучения с увеличением температуры согласуется с температурным поведением экситонного излучения в полупроводниках. Интенсивность голубой полосы имеет тенденцию уменьшаться от комнатной температуры до 20 К, затем увеличивается до 10 К, благодаря конкуренции между вызванного фононами тушения и передачей энергии на Eu^{3+} . Интенсивность люминесценции Eu^{3+} увеличивается с уменьшением температуры. Спектр возбуждения излучения Eu^{3+} при 610 нм имеет доминирующую полосу зонного возбуждения, а также относительно слабый переход $f\text{-}f\text{Eu}^{3+}$, который указывает на то, что ионы Eu^{3+} **входят в** решетку In_2S_3 . Присутствие перехода $D_0 \rightarrow {}^7F_0$ при 579,5 нм отображает симметрию места для Eu^{3+} в решетке In_2S_3 не выше C_{3v} . Заслуживает внимание, что размер наночастиц In_2S_3 значительно меньше рассчитанного радиуса экситона Бора 33,8 нм. Следовательно, наблюдаемый очень большой голубой сдвиг края поглощения (150–220 нм) происходит за счет квантовых размерных ограничений. Такой большой сдвиг никогда не наблюдался в других системах.

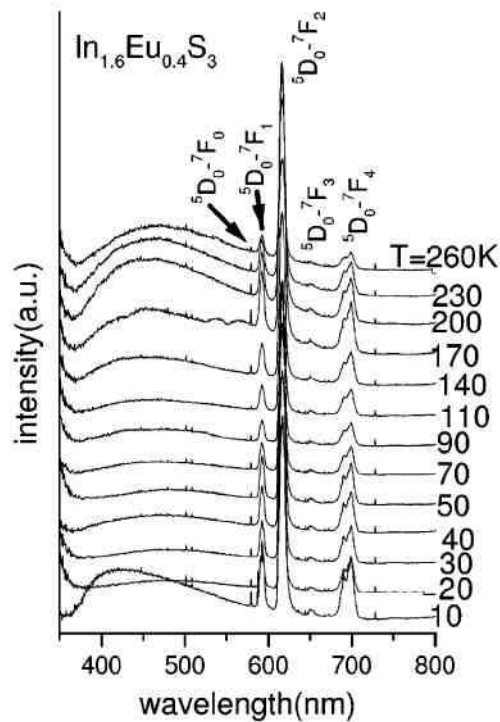


Рис. 131. Спектры излучения тонких пленок нанокристаллов $\text{In}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}\text{S}_3$ при различных температурах ниже комнатной. Длина волны возбуждения 325 нм [493].

SnO₂

Джейнс и др. [494] наблюдали очень любопытные пространственно селективные спектры в нанокристаллах 0,4 моль.% $\text{Eu}:\text{SnO}_2$ (~4 нм), вкрапленные в стекла SiO_2 , полученные термообработкой золь-гель стекл. Средний размер нанокристаллов SnO_2 сравним с радиусом экситона Бора объемных образцов (4,8 нм). Энергия возбуждения зона-зона зависит от размеров нанокристаллов.

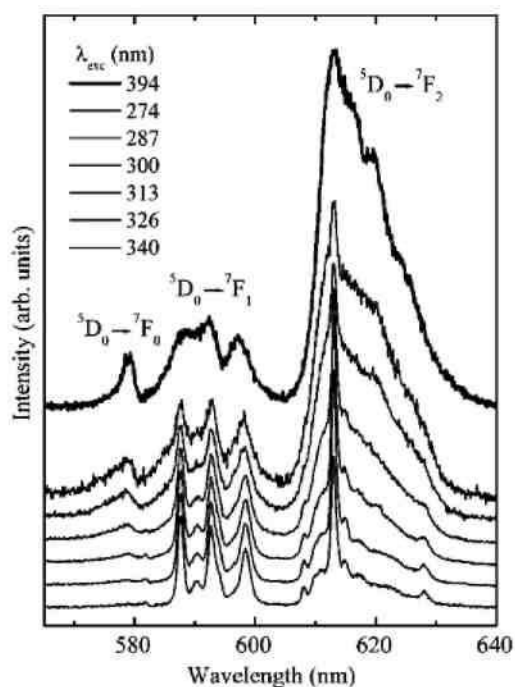


Рис. 132. Спектры излучения нанокристаллов $\text{Eu}^{3+}:\text{SnO}_2$, вкрапленных в стекло SiO_2 при различных длинах волн возбуждения при 13 К [494].

Для нанокристаллов размером 4 нм пик зонного экситона для излучения 613 нм Eu^{3+} сдвигается от 344 нм (в объемном образце) до 320 нм. Заметим, что излучение Eu^{3+} можно значительно увеличить за счет передачи энергии от нанокристаллов SnO_2 [495], что подтверждают спектры возбуждения с разрешением по времени [496]. Учитывая преимущества квантовых размерных ограничений, можно селективно возбудить ионы Eu^{3+} внутри нанокристаллов SnO_2 через передачу энергии от основы. На рис. 23 показан спектр излучения при возбуждении 394 нм (переход ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$) типичный для ионов Eu^{3+} в стеклах SiO_2 , который доказывает, что только малое количество Eu^{3+} внедрено в нанокристаллы. С другой стороны, возбуждение с длинноволновой стороны пика зонного возбуждения (313–340 нм) дает увеличение спектра в виде узких линий кристаллического поля, указывающих на то, что ионы Eu^{3+} входят в решетку основы. Если длину волны возбуждения уменьшать, линии переходов кристаллического поля значительно уширяются. Для возбуждения с коротковолновой стороны 287 и 274 нм, спектры излучения становятся подобными спектрам Eu^{3+} в стеклах [494]. Приведенная выше оценка может быть легко интерпретирована при рассмотрении распределения нанокристаллов по размерам. При более длинноволновом возбуждении (например, 340 нм) относительно большие нанокристаллы (>10 нм) возбуждаются селективно, следовательно, происходит эффективная передача энергии от основы на ионы Eu^{3+} , и преимущественное окружение ионов Eu^{3+} кристаллическое. Если длина волны излучения уменьшается от 340 до 274 нм, размеры возбуждаемых

нанокристаллов также уменьшается. Например, нанокристаллы размером 2 нм соответствуют длине волны возбуждения 274 нм. Не является неожиданным, что в столь малых нанокристаллах ионы Eu^{3+} имеют стеклоподобное окружение, поскольку большинство ионов Eu^{3+} близки к поверхности и негомогенное уширение усиливается за счет разупорядочения локального окружения и взаимодействия со стеклообразным окружением нанокристаллов SiO_2 . Измеренное время жизни состояния $^5\text{D}_0$ уменьшается от 2,4 до 1,8 мс, если длина волны возбуждения уменьшается от 340 до 274 нм, в соответствии с уменьшением размера нанокристаллов от >10 до 1 нм [91]. Это уменьшение времени жизни для более мелких нанокристаллов возможно за счет конкуренции между увеличением времени жизни при коррекции эффективного показателя преломления в нанокристаллах, с одной стороны, и его уменьшением при снижении симметрии или разупорядочении окружения, и присутствием связанных с дефектами центров тушения в более мелких нанокристаллах, с другой стороны.

TiO₂

Джеон и Браун [497] разработали новый путь синтеза люминесцирующих наночастиц (~50 нм) легированного Er^{3+} TiO_2 со структурой анатаза простым гидротермальным синтезом стартуя с золь-гель предшественника. Они наблюдали значительное усиление люминесценции от тонких пленок наночастиц, проводя отжиг при 500 °С, чтобы удалить поверхностные гидроксильные группы, тогда как осажденные пленки без отжига имели слабую люминесценцию. Наблюдался резкий пик излучения при 1532 нм с полушириной на полумаксимуме (FWHM) 5 нм, который исключает возможность существования Er^{3+} в свободной оксидной форме в матрице TiO_2 , так как полоса нанокластеров оксида эрбия, синтезированных микроэмульсионным методом центрирована при 1540 нм с FWHM 22 нм [498]. Дополнительные доказательства дают рентгеноструктурный анализ, и энергодисперсионные рентгеновские спектры, подтверждающие внедрение Er^{3+} в наночастицы и отсутствие свободного оксида эрбия [497]. Патра и др. [499] изучили свойства АСЛ Er^{3+} в нанокристаллах TiO_2 . При возбуждении 975 нм наблюдались зеленое и красное АС излучения при 550 и 670 нм. Исследовано влияние концентрации эрбия и различных температур обработки на АСЛ. Максимальная интенсивность АСЛ найдена для $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$ (0,25 моль%) отожженных при 800 °С (~40 нм). В образце присутствовали обе фазы анатаз и рутил.

Разнородные материалы

В работе [500] сообщается об усиленной люминесценции $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ при передаче энергии от нанокристаллов ZnO (3 нм). Связанное с дефектами

зеленое излучение нанокристаллов ZnO полностью тушится, если они вкраплены в легированный $\text{Eu}^{3+}\text{SiO}_2$, указывая на очень эффективную передачу энергии от вкрапленного ZnO на Eu^{3+} . В результате $f-f$ излучение Eu^{3+} усиливается в 5-10 раз.

Наблюдалось характеристическое излучение Er^{3+} 1540 нм за счет передачи энергии от промежуточного экситона на нанокристаллы Si:Er^{3+} (12 нм), полученные из амидината эрбия в качестве предшественника [501]. Спектр излучения фотолюминесценции имплантированных Er^{3+} нанокристаллов Si имеет две линии 1535 и 1546 нм много большей интенсивности, чем имплантированные Er^{3+} нанокристаллы SiO_2 или Si [502].

3.2.20. Спектроскопия легированных лантанидами наноструктур ядро-оболочка, нанопроволочек и новых наноструктур

В предыдущих разделах наше внимание было сфокусировано в первую очередь на структурных и оптических свойствах наночастиц, легированных лантанидами, таким как сферические квантовые точки. Некоторые другие легированные лантанидами новые низкоразмерные наноструктуры, включающие структуры ядро-оболочка, одномерные (1D) нанопроволочки и нанотрубки, двумерные (2D) нанопленки, полые наносферы, 2D наночешуйки и нанодиски также привлекают интенсивное внимание [522]. Ожидается, что их уникальная структура приведет к необычным механическим, электронным, оптическим и магнитным свойствам. В настоящее время опубликовано мало работ по другим ионам кроме Eu^{3+} в этих материалах. Большое внимание сфокусировано на оптических свойствах ионов Eu^{3+} в связи с очень хорошими спектроскопическими свойствами этих материалов.

Структуры ядро-оболочка или нанослои

В настоящее время техника ядро-оболочка (или нанопокрывтия) интенсивно применяется для синтеза полупроводниковых и изолирующих наноструктур для различных целей. Путем модификации наноструктур или поверхности, можно улучшить квантовый выход лантанидных оптических центров, и разработать биометки. Кроме того, частицы типа ядро-оболочка могут служить предшественниками при изготовлении полых наносфер.

С помощью химических нанопокрывтий можно изменить важные свойства материала, чего нельзя достичь обычными методами. Как правило, наноструктуры ядро-оболочка подразделяют на две категории: (1) ядро, легированное лантанидами; (2) оболочка, легированная лантанидами. Первая синтезируется с целью увеличения квантового выхода ионов лантанидов или для получения биологической метки, вторая применяется

для изучения поверхностной модификации люминесценции лантанидов или для синтеза наносфер, легированных лантанидами.

Нанокристаллы Eu_2O_3 (Tb_2O_3), на микрокристаллах Al_2O_3

Нанесение покрытия из наночастиц Eu_2O_3 (или Tb_2O_3) на микро- или субмикрометровые частицы SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 или ZrO_2 проводили методом сонохимического синтеза [504-506]. Спектры люминесценции с временным разрешением были измерены и сравниваются для микронных сфер Al_2O_3 , покрытых Eu_2O_3 - (Tb_2O_3 -) и легированных наночастиц Al_2O_3 [405]. Интенсивность люминесценции Eu^{3+} (или Tb^{3+}) почти на порядок по величине сильнее для легированного оксида алюминия, чем для покрытых наносфер. Такое поведение приписали концентрационному тушению Eu^{3+} в нанесенных слоях. Время спада люминесценции Eu^{3+} в покрытых образцах имело две компоненты (0,34 мс, 1,55 мс). Более длительная компонента была такой же, что и время спада люминесценции Al_2O_3 , легированного Eu^{3+} . Концентрационное тушение может также быть ответственно и за короткую компоненту спада покрытых образцов. Короткоживущая (десятки наносекунд) полоса излучения в области 380–500 нм наблюдалась также в покрытых образцах, которая принадлежала излучению подложки Al_2O_3 .

Нанослои $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ на различных диэлектрических наночастицах

Недавно, структурные и оптические свойства пленок $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, покрывающих различные диэлектрические наночастицы, были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM), рентгеновской дифракции (XRD) и селективных пространственно лазерных спектроскопических методов^(29, 101). В качестве пробы для изучения кристаллизации, структуры и центров люминесценции в нанослоях использовали ионы Eu^{3+} . Найдено, что люминесцентные нанослои проявляют различные термодинамические и люминесцентные свойства.

Нанослои легированного $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ осаждали на наночастицы Al_2O_3 , SiO_2 и ZnO методом химического осаждения. Проведено сравнение микроскопической структуры пленок $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$, нанесенных на наночастицы Al_2O_3 , полученные тремя различными методами (гидролизом в аммонийной среде, гидролизом в среде мочевины и прямым испарением). Нанослои $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ на наночастицах глинозема, синтезированные гидролизом в аммонийной среде, имели в основном кубическую структуру Y_2O_3 , и были более гомогенными, чем образцы, синтезированные по двум другим методам [432].

Наночастицы Al_2O_3 в качестве ядер нанослоев

Нанослои $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ (6–8 нм) нанесенные на наночастицы оксида алюминия синтезировали методом гидролиза с добавлением аммиака и последующего отжига при 750°C в течение 12 ч. При изоморфном замещении ионы Eu^{3+} занимают в кубическом Y_2O_3 два типа мест, места C_2 с низкой симметрией и места S_6 с высокой симметрией. В местах C_2 размещаются в три раза больше ионов, чем в местах S_6 . Кроме того, из-за большого отношения поверхности к объему и поверхностных дефектов ожидаются структурные искажения. На рис. 25 проводится сравнение пространственно селективных спектров излучения. Спектры возбуждения и поглощения Eu^{3+} в объемном Y_2O_3 показывают, что в объемном кристалле не происходит поглощение излучения 355 нм. Однако, если образцы с покрытием возбуждаются лазером 355 нм, типичный острый пик излучения переходов с $^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} в позициях C_2 накладывается на спектр других позиций, таких как поверхностные дефекты, как это видно на рис. 25а. Это возможно потому что (1) имеет место передача энергии от других позиций в позицию C_2 ; или (2) изменение структуры энергетических уровней нанослоев $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ вызывает структурные искажения. Последнее, по-видимому, менее вероятно из-за локализации электронной структуры Eu^{3+} в нанокристаллах. Некоторые энергетические уровни ионов Eu^{3+} в позициях с симметрией C_2 в нанослоях были идентифицированы по спектрам люминесценции с уровнями $^5\text{D}_0$ и $^5\text{D}_1$ при 77 К, и показаны в таблице 1. Кристаллическое поле уровней $^5\text{D}_1$ определяли мониторингом спектра возбуждения переходов с $^5\text{D}_0$ на $^7\text{F}_2$. Большинство наблюдаемых энергетических уровней в нанокристаллах находится в хорошем согласии со сделанной ранее на объемных кристаллах интерперетацией Y_2O_3 [407], что указывает на то, что локализованные электронные состояния остаются почти неизменными. Однако, в нанослоях обнаруживаются некоторые уровни кристаллического поля, отсутствующие у объемных кристаллов, а некоторые идентифицированные уровни отличаются от приведенных ранее величин, что можно объяснить влиянием кристаллического поля окружения Eu^{3+} , которое по сравнению с монокристаллами в нанослоях может быть в определенной степени изменено за счет поверхностных дефектов и размерных ограничений.

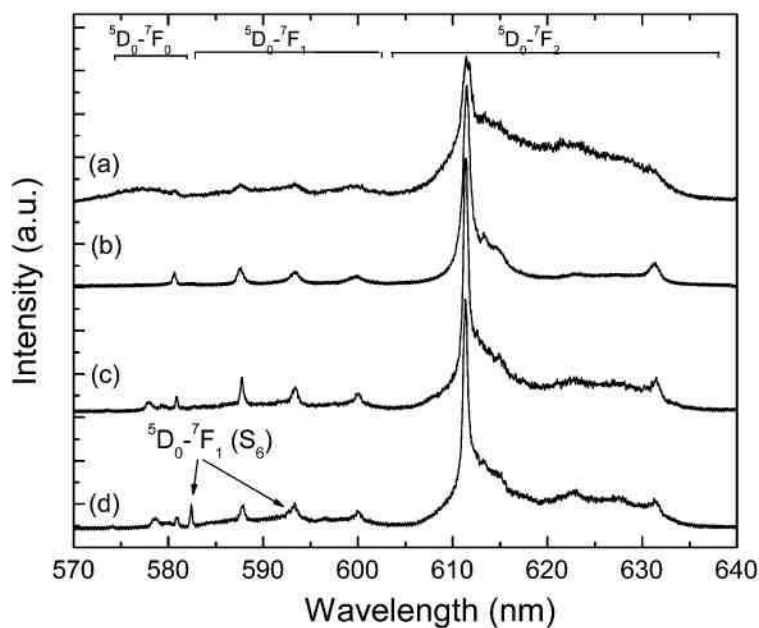


Рис. 133. Спектры излучения при комнатной температуре структур ядро-оболочка $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при пространственно селективном возбуждении $\lambda_{\text{exc}} =$ (a) 355, (b) 533,55, (c) 525,97, (d) 526,41 нм. Излучение регистрировали с помощью интегратора с узкополосным фильтром, который усреднял сигналы от охлаждаемого фотоумножителя в интервале 15 мкс со временем задержки 0,3 мс от импульса лазерной накачки [432].

Таблица 13. Уровни энергии Eu^{3+} в симметрии C_2 в нанослоях Y_2O_3 при 77 К

Мультиплет	энергия (cm^{-1})								
7F_0	0								
7F_1	202	361	548						
7F_2	859	890	908	950	1378				
7F_3	1848	1866	1907	1939	2022	2129	2160		
4F_4	2590	2669	2801	2853	3016	3062	3080	3121	3182
7F_5	3647	3757	3827	3902	3941	4014	4126	4294	
7F_6	4791	5041							
5D_0	17216								
5D_1	18936	18960	19013						

Примечание: Уровни кристаллического поля для 7F_5 и 7F_6 определялись только частично, потому что интенсивность соответствующих линий излучения очень слабая.

Длина волны возбуждения 533,55 нм на рис. 133 b соответствует переходам с первого подуровня кристаллического поля 7F_1 на 5D_1 для ионов

Eu^{3+} , занимающих позиции C_2 в кубическом Y_2O_3 . На рис. 133с показан типичный спектр в случае значительного преобладания позиций C_2 и незначительного числа позиций, отличных от C_2 даже в том случае, когда длина волны лазера настроена далеко от пика поглощения позиций C_2 . Длина волны возбуждения 526,41 нм резонансна с переходом с 7F_0 на 5D_1 в ионах Eu^{3+} в позициях S_6 той же кубической структуры. Для позиций S_6 , разрешены только магнитные дипольные переходы, как например ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Из-за совпадения перекрытия пика возбуждения позиций C_2 и других позиций, или вследствие передачи энергии, спектр возбуждения образуется главным образом позициями C_2 , хотя лазер настроен на возбуждение ионов Eu^{3+} в позициях S_6 . Несмотря на слабую интенсивность два пика от позиций S_6 различимы, как это отмечено стрелками на рис. 133d. Спектр люминесценции Eu^{3+} служит пробой, однозначно демонстрирующей, что нанослои имеют кристаллическую структуру кубического Y_2O_3 , в хорошем согласии с данными рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Такая структура со многими позициями указывает на гомогенность нанесенных слоев в данном образце.

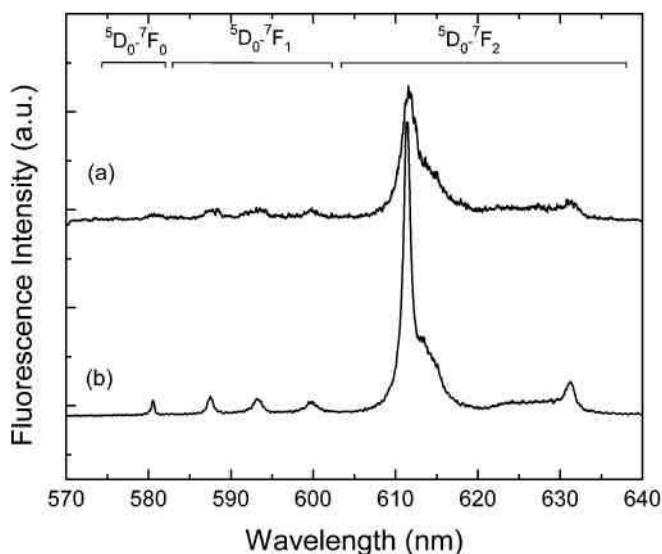


Рис. 134. Спектры излучения при комнатной температуре образцов ядро-оболочка $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при селективном возбуждении $\lambda_{\text{exc}} =$ (a) 355 (b) 533,55 нм [432].

наночастицы ZnO в качестве ядер гомогенных нанослоев

Покрытие $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (12-14 нм) на наночастицах ZnO может быть получено гидролизом с добавлением мочевины при температуре отжига 600 °C [432].

Пространственно селективные спектры излучения показаны на рис. 25. Они подтверждают, что нанослои гомогенны и имеют преимущественно кубическую кристаллическую структуру Y_2O_3 . Резкий пик излучения Eu^{3+} в этом

образце точно такой же, как и у слоя $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ на ядрах Al_2O_3 когда ионы Eu^{3+} в позициях C_2 селективно возбуждаются 533,55 нм. Спектр излучения, полученный при накачке УФ лазером (рис. 133a) подобен спектру на рис. 133 b, но крайне слабый. Такое подобие говорит о прекрасной гомогенности нанесенного слоя, уменьшение интенсивности линий возможно связано с передачей энергии между ядром ZnO и соседними ионами Eu^{3+} в более высоких возбужденных состояниях.

Распад $^5\text{D}_0$ в $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ хорошо описывается одной экспонентой, указывая на гомогенность окружения ионов Eu^{3+} как это наблюдалось у наноконпозитов типа ядро-оболочка $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

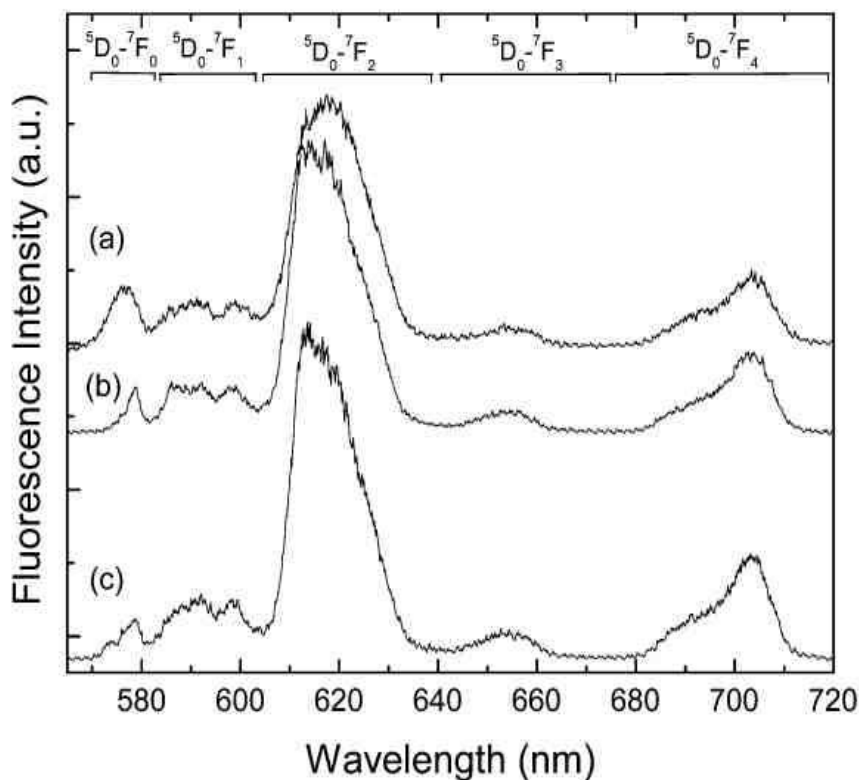


Рис. 135. Спектр излучения ядро-оболочка $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ при селективном возбуждении λ_{exc} = (a) 355; (b) 531,78; (c) 525,88 нм [432].

Большее время жизни (1,84 мс) D_0 в $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ вероятно определяется нетвердой средой, окружающей наночастицы, которая изменяет эффективный показатель преломления. Коэффициент заполнения оценивается приблизительно в 58%, это меньше, чем у $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (72%). Много короче время жизни D_1 (27 мкс при комнатной температуре) по

сравнению с объемными аналогами (90-120 мкс) вероятно связано с безызлучательной многофононной релаксацией, вызванной поверхностными эффектами в нанокристаллах. Заслуживает внимания, что на оптические свойства ядер ZnO не влияет процесс нанесения нанопокртия. Их спектр излучения в УФ области такой же, как у наночастиц без покрытия.

Наночастицы SiO₂ в качестве ядер нанослоев

Нанослои Eu:Y₂O₃, нанесенные на наночастицы SiO₂, получали по методу принудительного гидролиза. По данным TEM, XRD и спектрам люминесценции они оставались аморфными даже после отжига при 800 °С в течение 12 ч. На рис. 135а-с показано, что при накачке лазером 355 нм, линии люминесценции Eu³⁺ были бесструктурными и широкими, как это имеет место в случае ионов Eu³⁺ в стеклах. Такая картина остается неизменной даже при пространственно селективном возбуждении 531,78 и 525,88 нм, что подтверждает высокую разупорядоченность кристаллического окружения Eu³⁺ в нанослоях. Большая часть ионов Eu³⁺ остается вблизи или на поверхности нанокристаллов. Люминесцентный распад D₀ происходит по двойному экспоненциальному закону, и согласуется с поведением Eu³⁺ в стеклах. Время жизни при комнатной температуре 0,54 мс для короткоживущей компоненты и 2,12 мс для долгоживущей компоненты. На старте кривой спада не обнаружено нарастающего края. В соответствии с методикой измерения спада время жизни ⁵D₁ оценивается меньше 5 мкс. Это необычно короткое время жизни ⁵D₁ указывает на очень быструю безызлучательную релаксацию с ⁵D₁ на ⁵D₀ в аморфных наноструктурах типа ядро-оболочка.

Наблюдалось значительное уширение пиков излучения в наночастицах ядро-оболочка Eu:M₂O₃/SiO₂ (M = Y, Gd), являющееся следствием размерных эффектов для нанокристаллов в оболочке [408, 409].

Кристаллизация и нанофазовые переходы

Очень интересно происходят процессы кристаллизации и фазовых переходов в нанолюминофорах типа ядро-оболочка Eu:Y₂O₃/Al₂O₃, полученных методом гидролиза с добавлением аммиака [107]. Было показано, что нанесенные пленки нанолюминофоров кристаллизуются при температурах выше 600 °С и могут быть полностью превращены в нанокристаллические слои кубического Y₂O₃ при 750 °С. При 900 °С, фазовый переход происходит вдоль границы внешнего слоя покрытия и его ядром. Все

возможные кристаллографические фазы, включая две керамики для твердотельных лазеров, $YAlO_3$ (YAP), и $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), могут образовываться в псевдобинарной наносистеме Al_2O_3 – Y_2O_3 путем управления процедурой термического отжига от 600 до 900 °С, области температур значительно более низких, чем требуются для обычных твердотельных реакций. Очевидно, что химическая динамика в наночастицах с покрытием достаточно сложная, и термодинамика объемных систем в наноразмерных системах не применима.

Измерены рентгенограммы и спектры люминесценции образцов, отожженных при различных температурах. Как показано на рис. 136а, рентгеновский спектр образца сразу после выращивания имеет характеристические линии фазы Al_2O_3 , фаза Y_2O_3 отсутствует. Это означает, что слои покрытия Y_2O_3 аморфны по природе, большая их часть действительно имеет форму оксихлорида иттрия (Y_3O_4Cl) [109]. Рентгеновский спектр 600 °С образца, рис. 136b, обнаруживает четкую промежуточную между кристаллической и аморфной фазу. Он содержит большую долю кристаллической фазы оксида алюминия, малое количество кристаллических фаз кубического Y_2O_3 и Y_3O_4Cl . Примесная фаза Y_3O_4Cl вероятно образуется случайно во время процесса соосаждения, и существует вплоть до отжига 750 °С. Если образец после выращивания нагревать при 750 °С в течение 12 ч, кристаллизация завершается почти полностью. Как показано на рис. 136с, рентгеновский спектр отображает исключительно кристаллическую фазу кубического Y_2O_3 , исключая возможное образование фазы из остаточных частиц оксида алюминия. Более любопытно, когда образец после выращивания отжигают при 900 °С, происходит не только кристаллизация, но и образование новых фаз вследствие эффективного переноса фаз $Eu:Y_2O_3$ и Al_2O_3 через границу между оболочкой и ядром частицы.

Как видно на рис. 136d, на рентгеновском спектре отожженных при 900 °С образцов идентифицируются приблизительно 62% YAP, 38% кубического YAG, и остаточной фазы Al_2O_3 . Отношение между YAP и YAG оценивали путем подгонки к стандартной рентгенограмме по методу наименьших квадратов. Если образец после выращивания отжигать при тех же температурах по ступенчатой процедуре (600 °С в течение 10 ч, затем 900 °С в течение 10 ч), как это показано на рис. 136е, в конечном продукте преобладает иная кристаллическая структура системы Y_2O_3 – Al_2O_3 , нанокристаллический моноклинный $Y_4Al_2O_9$ (YAM).

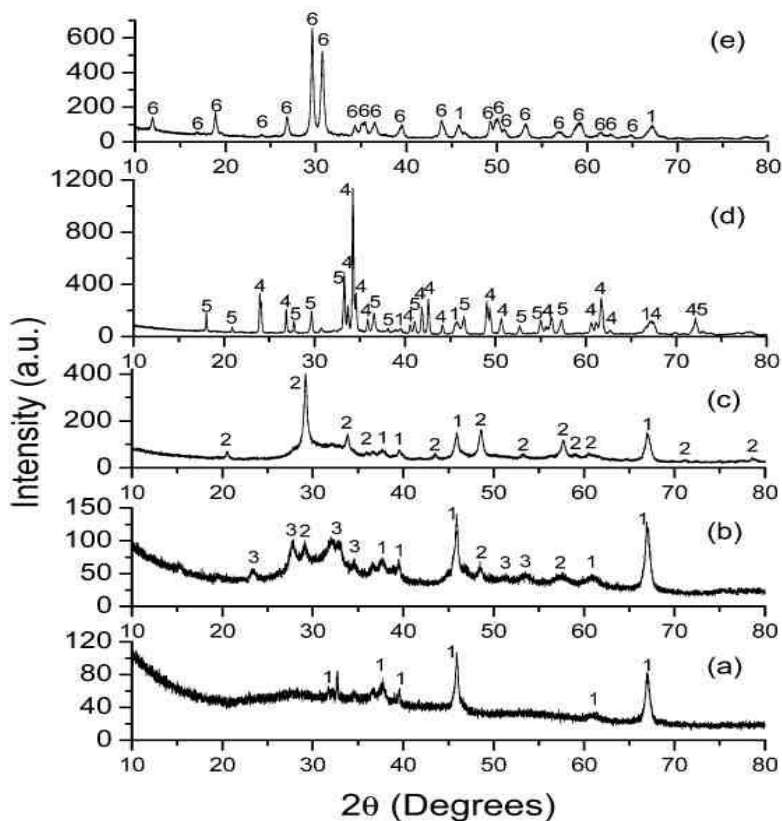


Рис. 136. XRD спектры образцов $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) сразу после выращивания; (b) отожженных при $600\text{ }^\circ\text{C}$; (c) отожженных при $750\text{ }^\circ\text{C}$; (d) отожженных при $900\text{ }^\circ\text{C}$; (e) отожженных ступенчато ($600 \rightarrow 900\text{ }^\circ\text{C}$). Все фазы хорошо идентифицируются согласно стандартным данным, опубликованным ICDD. (a) Al_2O_3 (#77-0403); (b) Al_2O_3 (#77-0403) + Y_2O_3 (#74-0553) + $\text{Y}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (#21-1451); (c) Y_2O_3 (#74-0553) + Al_2O_3 (#77-0403); (d) YAP (#70-1677) + YAG (#79-1891) + Al_2O_3 (#77-0403); (e) YAM (#34-0368) + Al_2O_3 (#77-0403). Величины в скобках номера ICDD. Фазы перечислены в порядке уменьшения интенсивности. Линии, маркированные на рисунке номерами 1, 2, 3, 4, 5, и 6, соответствуют кристаллическим фазам Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{O}_4\text{Cl}$, YAP, YAG и YAM[410].

Кристаллизация и нанофазовые переходы были исследованы с помощью лазерной спектроскопии при $3,5\text{ K}$. Как показано на рис. 136 а, для только что выращенных образцов не замечено люминесценции Eu^{3+} , возможно, из-за безызлучательного тушения поверхностными дефектами. В отожженных при $600\text{ }^\circ\text{C}$ образцах (рис. 136 б), линии люминесценции наблюдаются, но ширина линий много больше ширины линий кристаллической фазы Eu^{3+} , это позволяет предположить, что ионы Eu^{3+} имеют аморфное окружение. В противоположность этому, узкие пики в спектре излучения образцов, отожженных при $750\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 136с), типичны для ионов Eu^{3+} в нанокристаллах кубического Y_2O_3 . Для образцов, отожженных при $900\text{ }^\circ\text{C}$, спектр показывает, что ионы Eu^{3+} занимают различные места в кристаллической решетке (YAP и

YAG), которые можно детектировать отдельно с помощью пространственно селективного лазерного возбуждения. Если лазер настроен на возбуждение ионов Eu^{3+} ($D_1 \leftarrow {}^7F_0$, 528,43 нм) в решетке YAP (рис. 136d), происходит излучение только с Eu^{3+} в местах YAP. Если же лазер настроен на возбуждение ионов Eu^{3+} ($D_1 \leftarrow {}^7F_0$, 527,60 нм) в местах YAG (рис. 136e), он возбуждает одновременно некоторое количество ионов Eu^{3+} в местах YAP из-за перекрытия с пиком возбуждения Eu:YAP при 527,93 нм. Поэтому спектр излучения (рис. 136 e) состоит из вкладов обоих типов мест Eu^{3+} (подавляющего числа мест Eu:YAG и незначительного числа мест Eu:YAP). Для примера проводили отжиг в две ступени (600 и 900 °C, в течение 10 ч каждая), спектр излучения при 3,5 К показан на рис. 136 f, он указывает, что ионы Eu^{3+} занимают в решетке YAM по крайней мере три различные места. Эти результаты оптической спектроскопии независимо идентифицируют кристаллические фазы, образующиеся при отжиге наночастиц со структурой ядро-оболочка, находятся в согласии с рентгеновскими данными. Кроме того, спектроскопические данные подтверждают, что каждая кристаллическая нанофаза содержит ионы Eu^{3+} в качестве центров люминесценции.

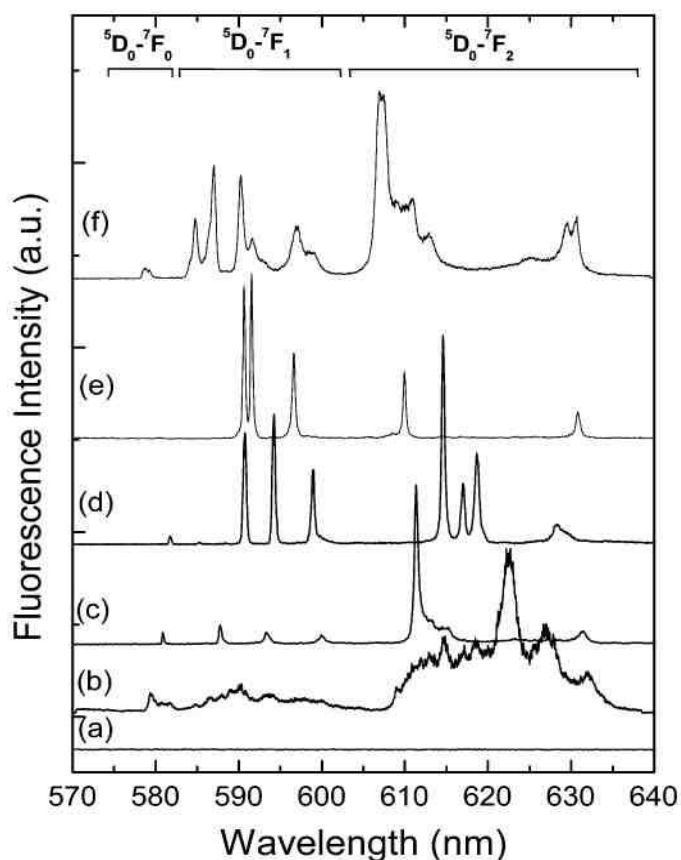


Рис. 137. Спектры излучения (a) образцов $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ непосредственно после выращивания, $\lambda_{\text{exc}} = 355$ нм; (b) образцов, отожженных при 600 °C, $\lambda_{\text{exc}} = 526,98$ нм; (c) образцов, отожженных при 750 °C

(Eu:Y₂O₃), λ_{exc} = 528,09 нм; (d) образцов, отожженных при 900 °С (Eu:YAP), λ_{exc} = 528,43 нм; (e) образцов, отожженных при 900 °С (Eu:YAG), λ_{exc} = 527,60 нм; (f) образцов, отожженных ступенчато (600 → 900 °С, Eu:YAM), λ_{exc} = 526,61 нм. Все спектры измерены при 3,5 К [410].

С кристаллографической точки зрения, 900 °С слишком низкая температура для роста бинарных кристаллов в системе Y₂O₃–Al₂O₃, особенно для кристаллической фазы YAP. Очевидно, что обычная фазовая диаграмма системы Y₂O₃–Al₂O₃, согласно которой объемный YAP плавится инконгруэнтно и не стабилен ниже 1600 °С [412], не применима в наномасштабной термодинамике. Заметим, что только что выращенные нанопокртия Eu:Y₂O₃ на ядрах из оксида алюминия могут иметь довольно высокую поверхностную энергию, которая существенно ниже активационного барьера для реакции между ядром и оболочкой. Это может привести к неравновесному фазовому переходу при процессе диффузии твердое-твердое. Обычно коэффициент диффузии *D* выражают уравнением:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (81)$$

где Δ*E* энергия активации. Эта величина тесно связана с энергией решетки, размером частиц и морфологией (влияние поверхности). Однако фундаментальное понимание процессов химических реакций и диффузии твердое-твердое в наноразмерных масштабах все еще не достигнуто, поэтому необходимы дальнейшие исследования. Приведенное выше утверждение имеет подтверждение в некоторых других экспериментах. Особенно у образцов, отожженных при 600 °С, при дальнейшем отжиге при 900 °С в течение 12 ч, не образуется никаких кристаллических фаз YAP или YAG. Если заменить наночастицы оксида алюминия на оксид алюминия покрытый SiO₂, получаемый гидролизом тетраэтил ортосиликата в ходе того же процесса гидролиза с добавлением аммиака, оказывается, что нанослои Eu:Y₂O₃ изолированы слоями SiO₂ и не найдено фаз YAP или YAG ни у свежеразращенных образцов, ни у образцов после прогрева при 900 °С. Причина первого состоит в том, что поверхностные слои образцов 600 °С не “активны” а причина последнего в том, что реакция между наружным слоем Y₂O₃ и внутренним ядром прерывается.

Управляя составом исходных материалов, и процессами осаждения и нагревания можно получить более гомогенные и чистые фазы кристаллических пленок YAP (или YAG), нанесенных на ядро из оксида алюминия при более низких температурах отжига, что позволяет избежать образование кластеров или коалесценцию.

Места расположения легирующей примеси в ядрах наночастиц и в наноструктурах ядро-оболочка

Получено прямое спектроскопическое доказательство идентичности мест расположения легирующей примеси на поверхности и в объеме наночастиц $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4$, которые получали в высоко кипящей одинаковой смеси растворителей [456]. Наночастицы ядро-оболочка принадлежали к вышеупомянутой категории (1). Сравнив пространственно селективные спектроскопические данные нанокристаллов $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4$ и наночастиц ядро-оболочка $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4/\text{LaPO}_4$, они сделали вывод, что поверхностные состояния могут полностью превращаться в объемные состояния при наращивании на наночастицы оболочки из чистого LaPO_4 .

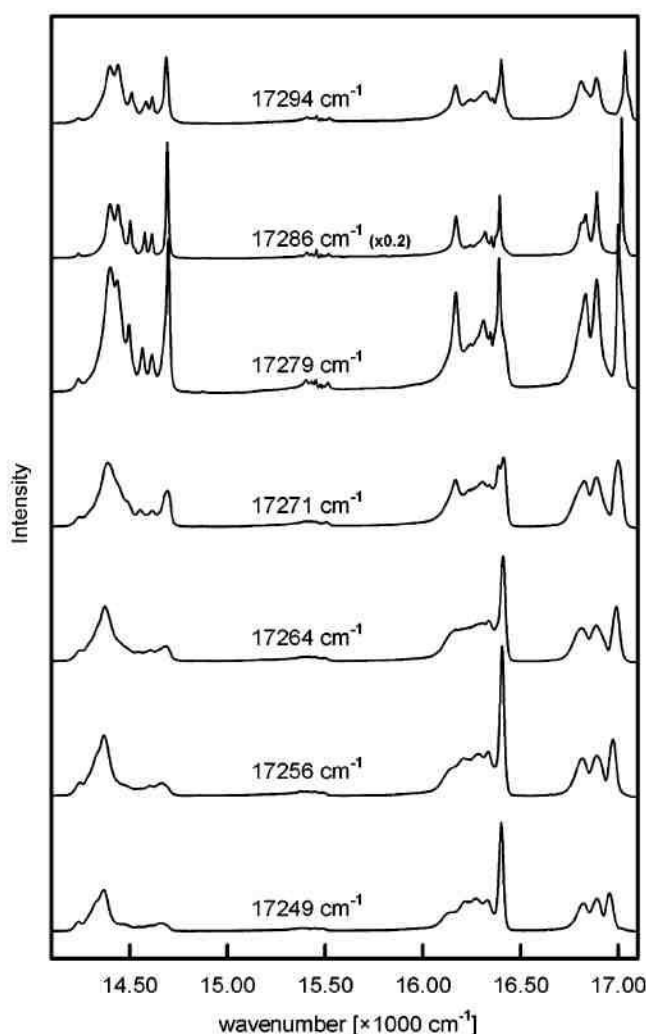


Рис. 137. Пространственно селективные спектры люминесценции наночастиц $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) с оболочкой, при возбуждении при 30 К и указанных волновых числах. С оболочкой из LaPO_4 наночастицы $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) имеют спектр дополнительных мест Eu^{3+} по всей области возбуждения [456].

На рис. 137 показаны спектры ядер наночастиц $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) до того, как на них наращивается оболочка LaPO_4 . Пространственно селективные спектры излучения при возбуждении 17294, 17286, и 17279 см^{-1} соответствуют L-, M-, и H-местам в объемном аналоге. Для сравнения никаких других мест, кроме L-, M-, и H-мест не было идентифицировано на пространственно селективных спектрах излучения наночастиц ядро-оболочка $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4/\text{LaPO}_4$ во всей области возбуждения (17249–17294 см^{-1}), что указывает на то, что эти три места локализованы внутри наночастиц. Люминесценция от дополнительных мест со сравнительно широкими линиями наблюдается во всей области возбуждения и имеет максимальную интенсивность излучения при возбуждении 17256 см^{-1} для легированных Eu^{3+} ядер наночастиц, эта картина не наблюдается в наночастицах ядро-оболочка. Исчезновение этого дополнительного излучения при наращенной на наночастице оболочке ясно указывает на то, что она относится к Eu^{3+} , расположенным в поверхностных местах. Чтобы проверить причину образования поверхностных мест, Леман с соавт. получили наночастицы LaPO_4 с локализованными на их поверхности ионами Eu^{3+} , путем реакции Eu^{3+} и фосфат ионов с поверхностью частиц чистого LaPO_4 способом, подобным способу, разработанному для выращивания оболочки LaPO_4 . Они нашли, что поверхностные места в наночастицах $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4$ без оболочки идентичны таковым для наночастиц LaPO_4 с ионами Eu^{3+} на их поверхности, имеющими такие же пространственно селективные спектры. Они также подтвердили, что дополнительные места Eu^{3+} в ядрах наночастиц $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ отличаются от мест Eu^{3+} в частицах EuPO_4 , которые зарождаются в растворе отдельно от легированных наночастиц LaPO_4 , что доказывают спектры пространственно селективной люминесценции мелких и крупных частиц EuPO_4 , значительно отличающиеся от спектров поверхностного Eu^{3+} на LaPO_4 и наночастиц $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Люминесцентное время жизни основных M-мест и поверхностных мест Eu^{3+} (5%) в наночастицах LaPO_4 без оболочки были измерены и оказались равными 3,7 мс и 1,6-2,3 мс при 30 К, соответственно. Не является неожиданным, что более короткое время жизни наблюдается для поверхностных мест, потому что близость высокоэнергетических колебаний органических лигандов может тушить люминесценцию Eu^{3+} . Люминесцентное время жизни M-мест в наночастицах ядро-оболочка $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4/\text{LaPO}_4$ равно 4,2 мс, что несколько больше, чем у образцов без оболочки, и объясняет увеличение квантовой эффективности.

Кратко, техника ядро-оболочка позволяет получить легированные наночастицы, не содержащие никаких других мест расположения легирующей примеси, кроме тех, которые есть у объемного материала, несмотря на их малые размеры, ниже 15 нм. Квантовая эффективность ионов

лантанидов может также быть улучшена путем модификации поверхности наночастиц.

Структуры ядро-оболочка с туннелируемой толщиной оболочки

Чтобы получить монодисперсные сферические люминофоры со структурой ядро-оболочка для дисплеев на полевой эмиссии, были синтезированы частицы $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ типа ядро-оболочка по золь-гель процессу [444]. Толщину оболочки $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ можно легко изменять числом циклов осаждения, например, при 3 циклах толщина получается 60 нм. При трехкратном покрытии частицы имеют сильное красное излучение, типичное для Eu^{3+} при УФ возбуждении 250 нм или низковольтным электронным пучком (2-6 кВ). Интенсивность фото и катодолюминесценции этого люминофора может регулироваться и зависит от числа покрытий или толщину оболочки $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ на ядрах SiO_2 (500 нм). Увеличение толщины оболочки приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции. Интенсивность фотолюминесценции люминофора ядро-оболочка из четырех слоев $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ на SiO_2 достигает около 80% от интенсивности чистого $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$, полученного таким же способом [523]. Аналогично, толщина оболочки $\text{Eu}:\text{YVO}_4$ на ядрах SiO_2 также может регулироваться варьированием числа циклов осаждением слоев [513]. Для частиц ядро-оболочка $\text{SiO}_2/\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (при двух циклах осаждения 60 нм), доминирует сильное красное излучение ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ при 617 нм, за счет эффективной передачи энергии от ванадатной группы ионам Eu^{3+} . Интенсивность фотолюминесценции четырехслойных люминофоров типа ядро-оболочка, $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$, покрытый SiO_2 , достигает 70% от люминесценции соответствующего чистого порошкообразного люминофора.

Техника получения структур ядро-оболочка делает конечный продукт значительно дешевле, потому что в нем частично дорогой редкоземельный материал заменяет дешевый кремнезем.

3.2.21. Полые наносферы

Монодисперсные полые наносферы, содержащие ионы лантанидов благодаря большой площади поверхности и пористым характеристикам имеют различные потенциальные применения, такие как изображения и дисплеи с высоким разрешением и биометки. Интенсивность люминесценции может быть такой же, как у твердых наночастиц, при этом экономится сырьевой материал. Были синтезированы легированные Eu^{3+} полые наносферы Y_2O_3 , YOF , La_2O_3 , LaOF осаждением на подложку с применением ультразвуковой обработки [444]. Размер сфер регулировался выбором

различных по размеру подложек углеродных сфер. В спектрах излучения полых наносфер Y_2O_3 , YOF , La_2O_3 , $LaOF$, легированных Eu^{3+} , преобладает красное излучение ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, также как и в объемных образцах. Однако, никаких подробностей спектроскопии, например, данных о времени жизни, для этого типа материалов не сообщается. Заметим, что используемые подложки - углеродные сферы - имели субмикронные размеры. Динамика люминесценции полых наносфер с размером 1-10 нм сильно отличается от объемных материалов или от твердых наночастиц и заслуживает дальнейшего изучения.

Полые наносферы $Eu:Y_2O_3$ (толщиной оболочки 20 нм) синтезировали травлением наночастиц типа ядро-оболочка $SiO_2/Y_2O_3 :Eu$ раствором $NaOH$ [508]. Значительных отличий спектров излучения для обоих типов - полых наносфер и их аналогов типа ядро-оболочка не обнаружено.

Гидротермальным синтезом при низкой температуре (80-180°C) были получены серии фуллерено-подобных наночастиц LnF_3 ($Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm$) и $Ln(OH)_3$ ($Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). [514]. Оказалось, что фуллерено-подобные наночастицы близко родственны соответствующим образцам гексагональной структуры, так как сравнительно малое количество фуллерено-подобных наночастиц наблюдалось в орторомбических образцах YF_3 а в образцах LnF_3 ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) они не наблюдаются вовсе. Фуллерено-подобные наночастицы гидроксидов в конечном продукте обычно сосуществуют совместно с нанотрубками. То, что эти образцы имеют форму полых наносфер, было подтверждено измерением поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ), эти образцы имеют значительно большую поверхность, по сравнению с объемными кристаллами. Размер полых наносфер может управляться температурой гидротермального синтеза. Например, средний диаметр фуллерено-подобных наночастиц PrF_3 синтезированных при 120 °C был 10 нм, те же образцы, синтезированные при 180 °C, были 30-50 нм. Пока об оптических свойствах этих материалах не сообщалось.

3.2.22. Нанотрубки и нанопроволочки

Оптические свойства ионов лантанидов в некоторых 1D наноматериалах могут отличаться от аналогичных свойств изотропных наночастиц и объемных материалов. Нанопроволочки люминофоров $Eu:LaPO_4$ диаметром 10-20 нм и длиной в несколько сотен нанометров были синтезированы обычным гидротермальным методом [515]. Пространственно селективные спектры излучения указывают, что ионы Eu^{3+} кроме основных мест, наблюдаемых в наночастицах и микрокристаллах, занимают дополнительные места. Квантовый выход люминесценции при ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ переходах, достигает 59%, и

заметно больше по сравнению с выходом соответствующих наночастиц (38%), микрометровых частиц (47%) и микрометровых стержней (49%). Любопытно, что скорость излучательных переходов с уровня 5D_1 (или 5D_0) в нанопроволочках увеличивается, по меньшей мере, в 1,5 раза по сравнению с наночастицами и микрокристаллами. Очевидно, что укороченное время жизни в нанопроволочках не может быть объяснено поправкой на эффективный показатель преломления, как это обсуждается в разделе 4.2, что ведет к удлинению излучательного времени жизни. Увеличение скорости излучательных переходов в нанопроволочках приписывают поэтому изменению электрических или магнитных дипольных полей, вызванных анизотропией формы образца [515]. В последующем сообщении те же авторы наблюдали укорачивание времени жизни 5D_0 с увеличением отношения длины к диаметру для нанопроволочек Eu:LaPO_4 . А именно, время жизни 5D_0 уменьшается от 2,41 мс до 1,70 мс, если отношение длины к диаметру нанопроволочек увеличивается от 10 до 30 [516]. Такая тенденция находится в соответствии со сделанным выше предположением, так как большее отношение длины к диаметру соответствует большей анизотропией формы. Для нанотрубок и нанопроволочек кубического $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ синтезированных гидротермальным методом при различных температурах подобная тенденция не наблюдается [517]. Нанокристаллы, полученные при 130 °С, образуют нанотрубки с толщиной стенки 5-10 нм и наружным диаметром 20–40 нм. Нанокристаллы полученные при 170 и 180 °С образуют нанопроволочки с диаметром ~100 и ~300 нм, соответственно. Наблюдаемое время жизни 5D_0 равно 1,36 мс в нанотрубках, 1,91 мс в 100-нм нанопроволочках, и 1,65 мс в 300-нм нанопроволочках, что значительно больше, чем в объемных образцах (0,9 мс). Поэтому для большей наглядности теоретической модели требуется подтвердить соотношение между анизотропией формы и наблюдаемым временем жизни. В работах [515, 516] пренебрегают безызлучательным переходом с уровня 5D_0 и предполагают, что наблюдаемое время жизни 5D_0 является излучательным временем жизни, так как оно строго изменяется с температурой. Однако со сделанным выше предположением следует быть осторожным, поскольку наблюдаемое постоянство времени жизни с температурой может отражать только то, что безызлучательные процессы девозбуждения не зависят от температуры. Например, многофононная релаксация из-за абсорбированных на поверхности наночастиц примесей (таких как вода или ОН- с высокими частотами фононных колебаний) может тушить люминесценцию с уровня 5D_0 , однако, из-за высокой энергии участвующих в этом процессе тушения фононов, результирующее наблюдаемое время жизни обнаруживает слабую зависимость от температуры. Присутствие таких примесей в наночастицах обычно обнаруживают с помощью ИК спектра поглощения.

В спектре возбуждения нанотрубочек и нанопроволочек $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ при 77 К наблюдалась нуль-фононная линия ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ с частотным сдвигом 40-50 cm^{-1} , локализованной на стороне низкой энергии [517]. Однако, колебательная боковая полоса обычно появляется на стороне высокой энергии в низкотемпературных спектрах возбуждения ZPL, так как колебательные частоты, участвующие в создании фононов при аннигиляции фотонов много больше, чем аннигиляция фононов при низкой температуре. Причина этой аномальной боковой полосы остается неизвестной.

Обнаружено, что нанотрубки гидроксидных соединений более легких лантанидов с малым диаметром могут быть синтезированы гидротермальным методом, тогда как нанотрубки гидроксидов более тяжелых лантанидов в тех же условиях эксперимента имеют большие диаметры [518]. Например, нанотрубки $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$) имеют диаметры от около десятков нанометров до более сотни нанометров, а более легкие лантаниды ($\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$) образуют нанотрубки с диаметром менее 20 нм. Авторы приписали это различие постепенному изменению ионного радиуса ионов Ln и изменению кристаллического поля. Интересно, что эти нанотрубки имеют открытые концы с прекрасными гидрофильными свойствами, что открывает возможности для процессов смачивания внутренней части движущей силы капиллярного эффекта. Нанотрубки могут быть также химически модифицированы, чтобы образовать окисульфидные нанотрубки, легированные лантанидами. Спектры возбуждения и излучения нанотрубок $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют типичную полосу с переносом заряда $\text{S}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ и линии излучения Eu^{3+} , соответственно. Однако приписывание полос излучения Er^{3+} в спектрах конверсии вверх и вниз для нанотрубок $\text{Er}, \text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ сомнительно, так как ни один из спектров не проявляет типичных линий излучения Er^{3+} как это наблюдается в других подобных нанокристаллах [518].

3.2.23. Наночешуйки, нанодиски и другие образования

Изредка публикуются сообщения о легировании РЗ других наноструктур, таких как наночешуйки и нанодиски. Однородные образцы в форме колец $\text{YVO}_3:\text{Eu}^{3+}$ были получены простым гидротермальным методом без использования каких-нибудь ПАВ или подложек [519]. Эти наночастицы фактически были собраны из агрегированных наночешуек и имели улучшенную цветность по сравнению с объемными образцами или образцами, прокаленными при высокой температуре. Это улучшение цветности (более высокое отношение красного к оранжевому в излучении) приписывается различной микроструктуре сборки, образованию блоков наночешуек, имеющих большую площадь поверхности и высокую поверхностную энергию. Это проявляется в высокой степени

разупорядоченности и в низкой симметрии кристаллического поля вокруг ионов Eu^{3+} . Как ранее упоминалось, хорошо диспергированные нанокристаллы $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ можно получить не гидролитическим путем при низкой температуре (230 °C) [520]. Аналогично нанодиски $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ можно синтезировать при высокой температуре реакции ($>270^\circ\text{C}$) и без добавления триоктил фосфин оксида. Нанодиски самоорганизуются, образуя (1–3)-мерные структуры при разных временах реакции.

Была разработана общая стратегия получения серии функциональных нанокристаллов с включением благородных металлов, магнитных/диэлектрических, полупроводящих, люминесцентных, биомедицинских, органических оптоэлектрических полупроводящих и проводящих полимерных наночастиц [521]. Методика, названная LSS (жидкость-твердое-раствор), основана на обычных фазовых переходах и разделении, происходящем на границах раздела фаз, присутствующих во время синтеза. В частности переходы фаз и разделение были применены в синтезе почти монодисперсных люминесцирующих лантанидных нанокристаллов. Наночастицы NaYF_4 , YF_3 , LaF_3 и YbF_3 имели сферическую форму с диаметром 4-12 нм. Наночастицы YF_3 имеют форму, подобную рисовому зерну с диаметром 100 нм и длиной 500 нм (состоящие из однородных нанокристаллов диаметром 5 нм). Наночастицы $\text{Ln}(\text{OH})_3$ составлены из однородных наностержней диаметром 3-15 нм. При легировании различными лантанидными ионами эти нанокристаллы становятся люминесцирующими. Зеленая АСЛ совместно легированных Yb/Er нанокристаллов NaYF_4 была продемонстрирована при возбуждении лазером 980-нм. Поэтому стратегия LSS дает простой и удобный путь получения большого количества новых наноструктур, содержащих ионы лантанидов для различных применений.

3.2.24. Резюме

Исследования и разработки наноразмерных люминесцентных материалов являются частью быстро развивающихся нанонауки и нанотехнологии. Лантаноиды, особенно двухвалентный европий, Eu^{2+} , и многие из трехвалентных ионов, такие как Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , и Yb^{3+} , способны излучать в области спектра ближнего ИК, видимой и ближнего УФ. Электронные свойства этих ионов в объемных материалах интенсивно исследовались в последние полстолетия. Их спектроскопические свойства и динамика люминесценции хорошо понятны. Из-за локализованных электронных состояний и относительно слабых ион-фононных взаимодействий спектроскопические свойства двух- и трехвалентных ионов лантанидов в нанокристаллах не отличаются

существенно от таковых для объемных материалов. Поэтому, легированные ионами лантанидов наноструктуры (наночастицы, тонкие пленки, или нанопроволочки), являются идеальным способом разработки нанолюминофоров для различных применений. Покрyтия из лантанидных нанолюминофоров на голубых светодиодах с целью получения белого излучения в настоящее время рассматриваются как перспективные материалы для энергосберегающих ламп взамен люминесцентных ламп. Исследования легирования ионами лантанидов нанополупроводников приведет к созданию новой серии высокоэффективных электро- и фотолюминесцентных материалов.

Суммированы теоретические принципы и модели, дающие количественную интерпретацию оптических спектров ионов лантанидов в твердых телах в рамках модели кристаллического поля. Для иона лантанида в нанокристалле размером меньше 5 нм за счет расщепления в кристаллическом поле электронные уровни энергии становятся зависимыми от размеров из-за модификации дальнедействующего электростатического взаимодействия. Поскольку 5d орбиталь простирается на более далекое расстояние по сравнению с 4f орбиталями, ионы лантанидов в состоянии $4f^n5d$ проявляют более сильную зависимость от размера. Этот эффект наблюдается при электронных переходах $4f^65d-4f^7$ для Eu^{2+} в различных наноструктурах. Возможно, что в очень малых наноструктурах, ион-решеточное взаимодействие индуцирует более сильное смешивание 4f/5d, чем в объемных кристаллах, тем самым увеличивается поперечное сечение электронных переходов и эффективность люминесценции. Такой механизм нуждается в дальнейшем исследовании. Хотя влияние поверхностных дефектов не может быть детально теоретически описано, неомогенное уширение линий обычно ожидается в оптических спектрах ионов лантанидов в наночастицах.

Многочисленные исследования показали, что наномасштабные изменения размеров имеют значительное влияние на динамику возбужденных состояний, включая излучательное и безызлучательное время жизни, передачу энергии, явление термализации. Многие из этих эффектов могут быть идентифицированы как последовательность модифицированных ион-фононных взаимодействий. Мы показали, что в нанокристаллах плотность фононных состояний не остается постоянной, большая часть низкоэнергетических фононов (колебания решетки) отсутствует. В результате ион-фононное взаимодействие ограничено. Иными словами, размерные ограничения применимы к электрон-фононному взаимодействию в ионах лантанидов в нанокристаллах. Такое ограничение по размеру прямо воздействует на безызлучательную фононную релаксацию и процессы передачи энергии с участием фононов. Поэтому можно ожидать изменения времени спада люминесценции, эффективности передачи энергии, и

эффективности антистоксовской люминесценции. При низких температурах из-за отрезания низкоэнергетических фононных состояний, в люминесценции и в спектрах возбуждения ионов лантанидов в нанокристаллах наблюдается аномальная горячая полоса.

Кроме наноявлений, индуцированных ограничениями плотности фононных состояний, время спада люминесценции и эффективность ионов лантанидов в наноматериалах, играет роль также изменение локального окружения, которое влияет на спонтанное излучение фотонов. Показано, что изменение показателя преломления и когерентная интерференция локального электрического поля на границе наночастицы должно учитываться при оценке интенсивности люминесценции и излучательного времени жизни.

Вследствие размерных ограничений электронных взаимодействий и плотности фононных состояний, наноструктурные материалы проявляют различные оптические, магнитные и тепловые свойства по сравнению с их объемными аналогами. В настоящее время имеется растущий интерес к пониманию того, как ограничения и другие наномасштабные механизмы электронного взаимодействия в нанолюминофорах влияют на эффективность люминесценции и фотодинамику для таких применений, как трехмерные дисплеи, светоизлучающие приборы с высокими характеристиками и высокочувствительный иммуноанализ.

3.3 Биологические метки

3.3.1. Иммуноанализ и антистоксовые люминофоры

Эра иммуноанализа началась в 1959, когда Нобелевская премия была присуждена Розалин Ялоу и ее коллеге Соломону Берсону, за разработку радиоиммунологического анализа инсулина в плазме живых клеток [522]. Впоследствии иммуноанализ был развит в различных формах с широким спектром методик обнаружения и стал основой быстрой диагностики на месте наблюдения за пациентом. Примеры меченых анализируемых веществ включают: антитела для ВИЧ [523], хеликобактер при гастрите желудка [524], [525], натрийуретические пептиды В-типа при застойной сердечной недостаточности [526-528], паратиреоидные гормоны при гиперпаратиреозе [529], [530], сердечный тропонин Т при инфарктах миокарда у пациентов с активным коронарным синдромом [531-533], С-реактивный белок при аутоиммунных [534], инфекционных [534], и сердечно-сосудистых заболеваниях [535], [536], а также при злоупотреблениях марихуаной, кокаином, амфетамином и продуктами их метаболизма [537-540]. Среди множества схем, разработанных в последние годы, наиболее часто

употребляются методики, основанные на генерировании электрохимического или оптического сигнала. В последнем случае используют поглощение, или флюоресценцию, если предел обнаружения лимитирован.

Однако при использовании методики, основанной на флюоресценции, имеется принципиальное ограничение: собственная флюоресценция биологических образцов и материалов прибора, которая повышает неспецифический фоновый сигнал [541-543]. По этой причине процесс излучения высокоэнергетических фотонов при возбуждении низкоэнергетическими фотонами, АСЛ, предоставляет уникальную возможность. Использование этих частичек в биологических исследованиях по месту в качестве люминесцентной метки по существу полностью исключает фоновую засветку (исключением является неспецифическое связывание) [544]. В результате АСЛ потенциально может увеличить чувствительность иммуноанализа и усилить контраст иммуногистохимических и иммуноцитохимических красителей.

АСЛ представляют собой субмикронные кристаллические частицы с большим антистоксовым сдвигом и узкими спектральными линиями, определяемыми редкоземельными лигандами [544-547]. К преимуществам АСЛ относится: квадратичная зависимость излучения от интенсивности возбуждения (в определенном диапазоне интенсивностей), что отличает их от обычных люминофоров, имеющих линейную зависимость, фотохимическая устойчивость в течение длительного периода времени хранения и проведения измерений, и при повторных анализах [544], [548]. Хотя двухфотонная микроскопия обеспечивает сравнимое усиление сигнала, система с АСЛ представляет более простую, более компактную и более дешевую альтернативу.

Преыдушие работы, выполненные с АСЛ, включают обнаружение кардио тропонина Т [547], количественное определение различных объектов анализа, таких как хорионический гонадотропин человека (hCG) [549], неправильное применение лекарств [550], ДНК [551-555], а также ДНК полимераза [550] и другие бактерии [544], иммунное окрашивание клеток и тканей [556], а более недавно, отображение *in-vivo* нематод [557]. Хотя теоретически АСЛ может обеспечить значительное снижение предела обнаружения, реально чувствительность метода часто бывает ограничена неспецифическим связыванием [544], [552], [556], [558], которое включает неспецифическое взаимодействие на связанной поверхности мишени, а также любые формы связывание на других местах.

3.3.2. Разработка методики иммунного анализа с помощью АСЛ

Первоначальным попыткам разработать иммунный анализ на микрожидкостной платформе с применением АСЛ препятствовало неспецифическое связывание частиц вследствие недостаточно отработанной методики. Даже если методика будет усовершенствована, чтобы ослабить влияние неспецифического связывания, специфическое связывание меченого АСЛ объекта с антителом клетки приведет к тому, что область связывания остается относительно негомогенной. В свою очередь это приводит к непостоянству результатов иммуноанализа, получаемых при одномерном оптическом сканировании – методика сбора данных была разработана ранее для иммуноанализа в растекающейся капле на тестовых полосках из нитроцеллюлозы [549], [550]. Разработана 2-D система отображения не только визуализирующая путь неспецифического связывания в ходе иммуноанализа, но также усиливающая характеристики иммуноанализа, обеспечивая измерение и усреднение негомогенного сигнала в области связывания, чтобы минимизировать ошибку. Важными характеристиками таких систем являются чувствительность, динамический диапазон, разрешение и скорость. Система детектирования должна иметь достаточные чувствительность и динамический диапазон, чтобы количественно определить клинически необходимые уровни аналитических объектов при иммуноанализе с применением АСЛ; разрешение должно обеспечивать адекватное количество точек, чтобы позволить скорректировать неоднородности, а также давать пространственную информацию относительно неспецифического связывания; скорость сканирования должна быть достаточно быстрой при относительно коротком времени экспозиции.

Системы детектирования флуоресцентных или фосфоресцентных меток в 2-D изображении могут быть разделены на два класса: (1) несканирующие системы, которые захватывают моментальный снимок всего образца при широком освещении и дают его на матричный детектор, обычно прибор с зарядовой связью (ПЗС), и (2) сканирующие системы или сканирующие устройства с бегущим лучом, в которых детектор, обычно фотоумножитель, собирает сигнал в результате растрового сканирования вдоль образца. Вследствие низкой квантовой эффективности АСЛ, система детектирования должна выделять малый сигнал излучения АСЛ на фоне возбуждения высокой интенсивности. Кремниевые детекторы, такие как фотодиоды и ПЗС, более чувствительны к максимуму возбуждения АСЛ 980 нм, по сравнению с ФЭУ, фотокатоды которых обычно фильтруют ближний ИК, по меньшей мере, на три порядка по величине в сравнении с видимым излучением АСЛ [559]; С

другой стороны ПЗС, имеют спектральную чувствительность, которая при длинах волн возбуждения лишь на порядок меньше чем чувствительность при длинах волн излучения АСЛ [560]. Таким образом, сканирующие системы с ФЭУ и лазерным диодом более предпочтительны для устройств, использующих АСЛ, чем несканирующие системы с ПЗС и источником света с широким пучком, типа ксеноновой лампы, поскольку первые имеют лучшее отношение сигнал/шум и значительно более низкие требования к мощности. Системы, используемые для микрожидкостного иммуноанализа, имеют время захвата изображения порядка секунд и разрешение приблизительно 25-50 мкм, но пользуются источниками света высокой мощности 10- или 100 Вт и достигают наномолярного предела обнаружения, даже для модельных объектов (17 нМ для овечьего иммуноглобулина класса М [561] и 25 нМ для бычьего анти иммуноглобулина класса G [562]).

Оптический сканер для иммуноанализа с антистоксовой люминесцентной меткой

БЛОК-СХЕМА СКАНЕРА ПРИВЕДЕНА НА РИС. 138.

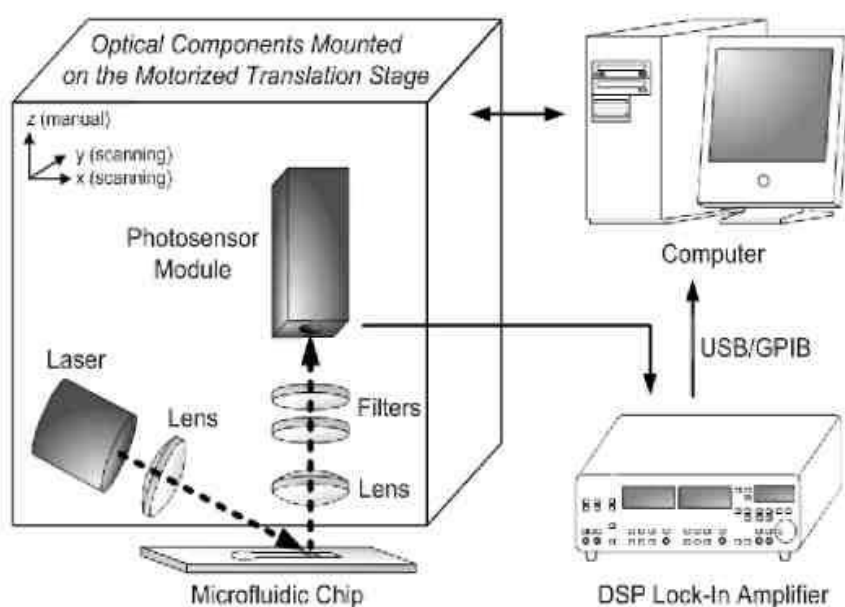


Рис.. 138. Блок-схема оптической системы сканера (нарисовано без соблюдения масштаба) [563].

Для возбуждения частиц АСЛ через прозрачную крышку микрожидкостного чипа использовали 1,2 Вт 980-нм волоконнооптический лазерный диод, работающий с электрической модуляцией на частоте 250 Гц.

Бифокальная линза фокусирует расходящийся пучок лазера в пятно размером 200 мкм, наклоненное относительно поверхности прибора, и поэтому имеющее вид эллипса с главной осью 440 мкм. Видимый свет излучаемый АСЛ изотропно с максимумами при 550 и 650 нм, собирают линзой с апертурой 0,68, передают через 2 светофильтра, отсекающих возбуждающий свет, и детектируют фоточувствительным модулем. Фоточувствительный модуль представляет собой фотоумножитель с усилителем, сигнал на выходе которого пропорционален интенсивности света, достигающей фотокатода ФЭУ, и служит входным сигналом блока цифровой обработки синхронного усилителя. Оптические детали смонтированы в корпусе из анодированного алюминия на нержавеющей стержне, имеющем двигателя с перемещением по двум осям. Сканирование и обработка изображения управляются компьютером.

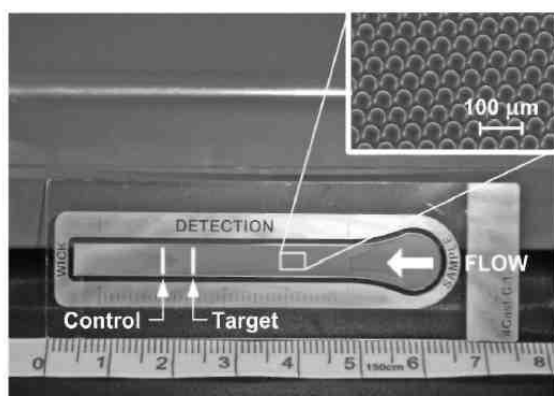


Рис.. 139. Микрожидкостный чип с циклоолефиновым полимером в капиллярном потоке. Исследуемое и контрольное антитело располагались на расстоянии от точки старта 25 мм и 30 мм, соответственно. На вставке приведено увеличенное изображение микростолбика в зоне детектирования микрожидкостного чипа.

3.3.3. Примеры применения антистоксовых люминофоров в биологии.

АСЛ в иммуногистохимии

АСЛ использовали для обнаружения простатического специфического антигена (ПСА) в кусочках ткани простаты человека, вкрапленных в парафин по стандартным гистологическим и иммунохимическим методикам [564].

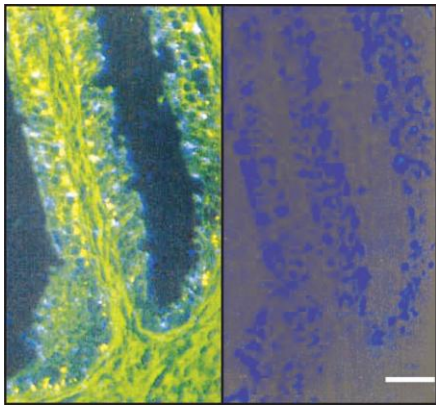


Рис. 140. Слева – кусочек ткани после возбуждения одновременно голубым и ИК излучениями. Справа – возбуждение только ИК [564].

АСЛ в иммуноанализе

Многоканальный тест с помощью двух АСЛ голубого и зеленого цвета свечения был разработан для детектирования специфических антител IgM и IgG цитомегаловируса в сыворотке крови. [565] Известно, что биотин и нейтравидин взаимодействуют друг с другом по принципу "ключ-скважина".

АСЛ в молекулярной диагностике

Метки АСЛ использовали для детектирования амплифицирующихся и не амплифицирующихся нуклеиновых кислот. АСЛ на основе оксисульфида иттрия применялись в иммуноферментном анализе. Частицы люминофора размером 0,2 – 0,4 мкм присоединяли к авидину или к антителам, которые связывались с антигеном неповрежденных клеток или кусочков ткани [566]. Методика может быть использована в диагностике патологий, при определении протеинов или нуклеиновых кислот, в генетических исследованиях, в вирусологии и микробиологии.

3.4. Солнечная энергетика

Солнечная энергетика, одно из наиболее динамично развивающихся направлений в мире. В Европе исследования и разработки устройств возобновляемой энергетики: солнечной-, гидро-, био-, геотермальной и ветроэнергетики координируются EREC (European Renewable Energy Council). Самое крупное в мире объединение на рынке солнечной энергетики EPIA (European Photovoltaic Industry Association) Европейская Ассоциация Фотовольтаики со штаб-квартирой в Брюсселе. Организация занимается также прогнозированием рынка. В марте 2010 года по материалам ежегодного семинара по солнечной энергетике опубликован прогноз на период от 2010 до 2014 [567].

Если принять, что средний КПД солнечных батарей составляет около 15% (это соответствует современному состоянию), и предположить, что такими батареями покрыто 0,7% земной поверхности, то полученная энергия обеспечит значительное превышение потребности всего человечества в электроэнергии: 30ТВт против потребляемых 14ТВт пиковой мощности.

Мировыми лидерами по развитию солнечной энергетики являются США и Япония. Япония поставила перед собой задачу - достичь к 2020 году 28 ГВт установленных солнечных батарей и к 2030 году - 53 ГВт установленных PV. По мнению экспертов более реалистичной цифрой является 7 - 12 ГВт к 2014 году. Трагедия на Фукусиме вероятно ускорит этот прогноз. Обещающими выглядят планы США и Индии. Кроме того в списке стран энергично развивающих солнечную энергетику входят Канада, Австралия, ЮАР, Бразилия, Мексика, Египет, Израиль и Марокко. Вряд ли в стороне окажется Китай, хотя он и не перечислен.

Именно в этой области оба типа рассмотренных нами люминофоров, и антистоксовые и каскадные рассматриваются многими исследователями с точки зрения перспектив их применения для увеличения коэффициента преобразования солнечной энергии в электрическую.

3.4.1. Параметры солнечного излучения

Прежде всего, необходимо оценить потенциальные энергетические возможности солнечного излучения. Здесь наибольшее значение имеет его общая удельная мощность у поверхности Земли и распределение этой мощности по разным диапазонам излучения.

Мощность солнечного излучения

Мощность излучения Солнца, находящегося в зените, у поверхности Земли оценивается примерно в 1350 Вт/м². Простой расчёт показывает, что для получения мощности 10 кВт необходимо собрать солнечное излучение с

площади всего лишь $7,5 \text{ м}^2$. Но это — в ясный полдень и в тропической зоне. Как только Солнце начинает склоняться к горизонту, путь его лучей сквозь атмосферу увеличивается, соответственно, возрастают и потери на этом пути. Однако и в средней полосе в летний полдень на каждый квадратный метр, ориентированный перпендикулярно солнечным лучам, приходится более 1 кВт солнечной энергии.

Конечно, даже небольшая облачность резко уменьшает энергию, достигающую поверхности, особенно в инфракрасном (тепловом) диапазоне. Тем не менее, часть энергии всё равно проникает сквозь тучи. В средней полосе при сильной облачности в полдень мощность солнечного излучения, дошедшего до поверхности Земли, оценивается примерно в 100 Вт/м^2 и лишь в крайне редких случаях при особо плотной облачности может опускаться ниже этой величины. Очевидно, что в таких условиях для получения 10 кВт необходимо полностью, без потерь и отражения, собрать солнечное излучение уже не с $7,5 \text{ м}^2$ земной поверхности, а с целой сотки (100 м^2).

На 1 квадратный метр обращенной к Солнцу поверхности площадки в окрестностях Земли ежесекундно поступает 1400 Дж энергии, переносимой солнечным электромагнитным излучением. Эта величина называется *солнечной постоянной*. Иными словами, плотность потока энергии солнечного излучения составляет $1,4 \text{ кВт/м}^2$.

Спектральные характеристики солнечного излучения.

Наибольшую интенсивность непрерывный спектр имеет в области длин волн 430–500 нм. В видимой и инфракрасной областях спектр электромагнитного излучения Солнца близок к спектру излучения абсолютно черного тела с температурой 6000 К. Эта температура соответствует температуре видимой поверхности Солнца – фотосферы. В видимой области спектра Солнца наиболее интенсивны линии H и K ионизованного кальция, линии бальмеровской серии водорода H α , H β и H γ .

Солнце – мощный источник радиоизлучения. В межпланетное пространство проникают радиоволны, которые излучает хромосфера (сантиметровые волны) и корона (дециметровые и метровые волны). Радиоизлучение Солнца имеет две составляющие – постоянную и переменную. Постоянная составляющая характеризует радиоизлучение спокойного Солнца. Солнечная корона излучает радиоволны как абсолютно черное тело с температурой $T = 10^6 \text{ К}$. Переменная составляющая радиоизлучения Солнца проявляется в виде всплесков, шумовых бурь. Шумовые бури длятся от нескольких часов до нескольких дней. Через 10 минут после сильной солнечной вспышки радиоизлучение Солнца

возрастает в тысячи и даже миллионы раз по сравнению с радиоизлучением спокойного Солнца; это состояние длится от нескольких минут до нескольких часов. Это радиоизлучение имеет нетепловую природу.

Спектр солнечного излучения приведен на рисунке 141.

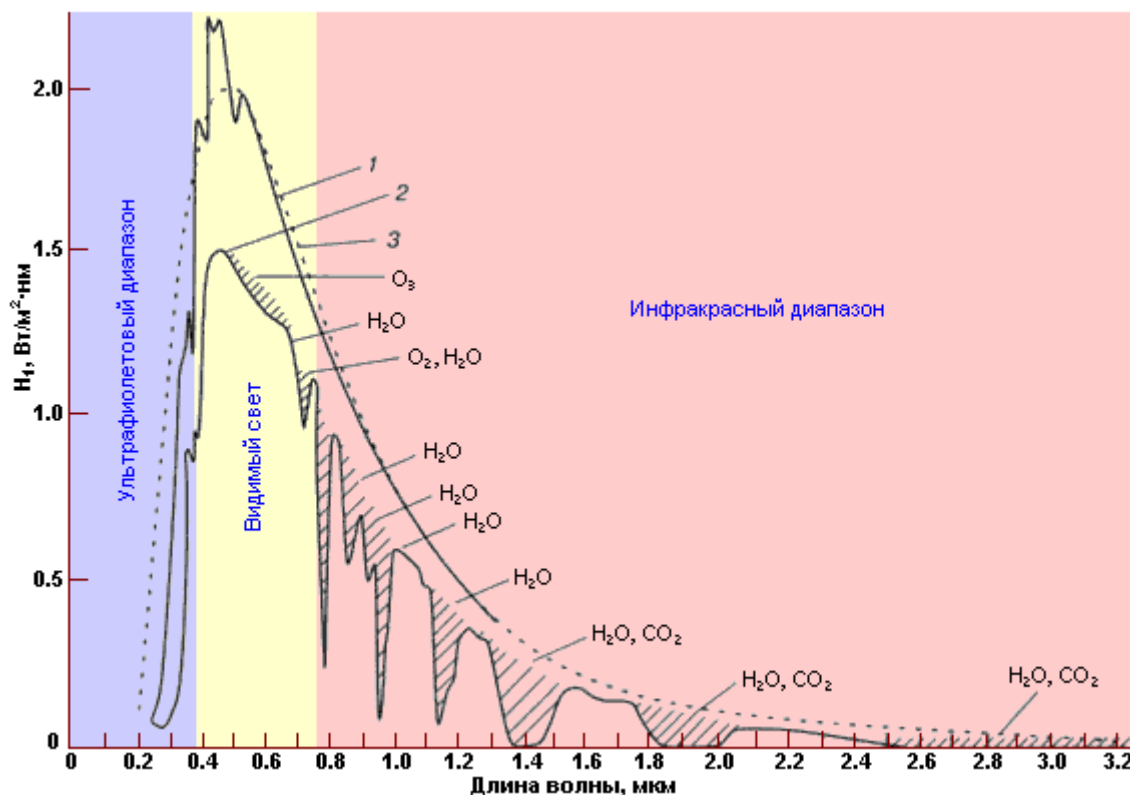


Рис. 141. Интенсивность падающего на Землю солнечного излучения (H_1) в зависимости от длины волны [568]. Заштрихованные области соответствуют участкам спектра, ненаблюдаемым на уровне моря из-за их поглощения указанными компонентами атмосферы.

- 1 — солнечное излучение за границей атмосферы,
- 2 — солнечное излучение на уровне моря,
- 3 — излучение абсолютно черного тела при 5900 К.

Плотность потока излучения Солнца в рентгеновской области (0,1–10 нм) весьма мала ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/м}^2$) и сильно меняется с изменением уровня солнечной активности. В ультрафиолетовой области на длинах волн от 200 до 400 нм спектр Солнца также описывается законами излучения абсолютно черного тела.

В ультрафиолетовой области спектра с длинами волн короче 200 нм интенсивность непрерывного спектра резко падает, и появляются эмиссионные линии. Наиболее интенсивна из них водородная линия лаймановской серии ($\lambda = 121,5$ нм). При ширине этой линии около 0,1 нм ей соответствует плотность потока излучения около $5 \cdot 10^{-3}$ Вт/м². Интенсивность излучения в линии приблизительно в 100 раз меньше. Заметны также яркие эмиссионные линии различных атомов, важнейшие линии принадлежат Si I ($\lambda = 181$ нм), Mg II и Mg I, O II, O III, C III и другие.

Коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца возникает вблизи фотосферы. Рентгеновское излучение исходит из хромосферы ($T \sim 10^4$ К), расположенной над фотосферой, и короны ($T \sim 10^6$ К) – внешней оболочки Солнца. Радиоизлучение на метровых волнах возникает в короне, на сантиметровых – в хромосфере.

Около 9 % энергии в солнечном спектре приходится на ультрафиолетовое излучение с длинами волн от 100 до 400 нм. Остальная энергия разделена приблизительно поровну между видимой (400–760 нм) и инфракрасной (760–5000 нм) областями спектра.

3.4.2. Солнечные батареи

Преобразование солнечной энергии в электроэнергию может происходить различными способами. В контексте данной книги нас интересует преобразование оптического излучения в электроэнергию в кремниевых солнечных батареях.

Большинство элементов солнечных батарей создаются сегодня на основе кристаллического кремния. Этому есть несколько причин. Кремний является вторым по распространенности в земной коре элементом 20,4% (после кислорода - 60.4%), он не токсичен и благодаря широкому применению в микроэлектронике технология его хорошо разработана. Кроме того по сравнению с органическими и аморфными материалами на кремнии получены более высокие эффективности. Главное преимущество кремния для солнечной энергетики связано с его шириной запрещенной зоны. Верхний предел эффективности солнечного элемента определяется шириной его запрещенной зоны, так как она определяет возможное в принципе число фотонов. Только фотоны с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны, могут генерировать электронно-дырочную пару и тем самым вносить свой вклад в эффективность солнечного элемента. Требование узкой запрещенной зоны для обеспечения максимального числа фотонов компенсируется благоприятным снижением рекомбинационных потерь в широкозонных материалах. Эти два

противоположных эффекта приводят к существованию оптимума ширины запрещенной зоны.

3.4.3. Применение люминофоров для повышения эффективности солнечных кремниевых элементов.

На рисунке 142 спектр поглощения кремния наложен на спектр солнечного излучения.

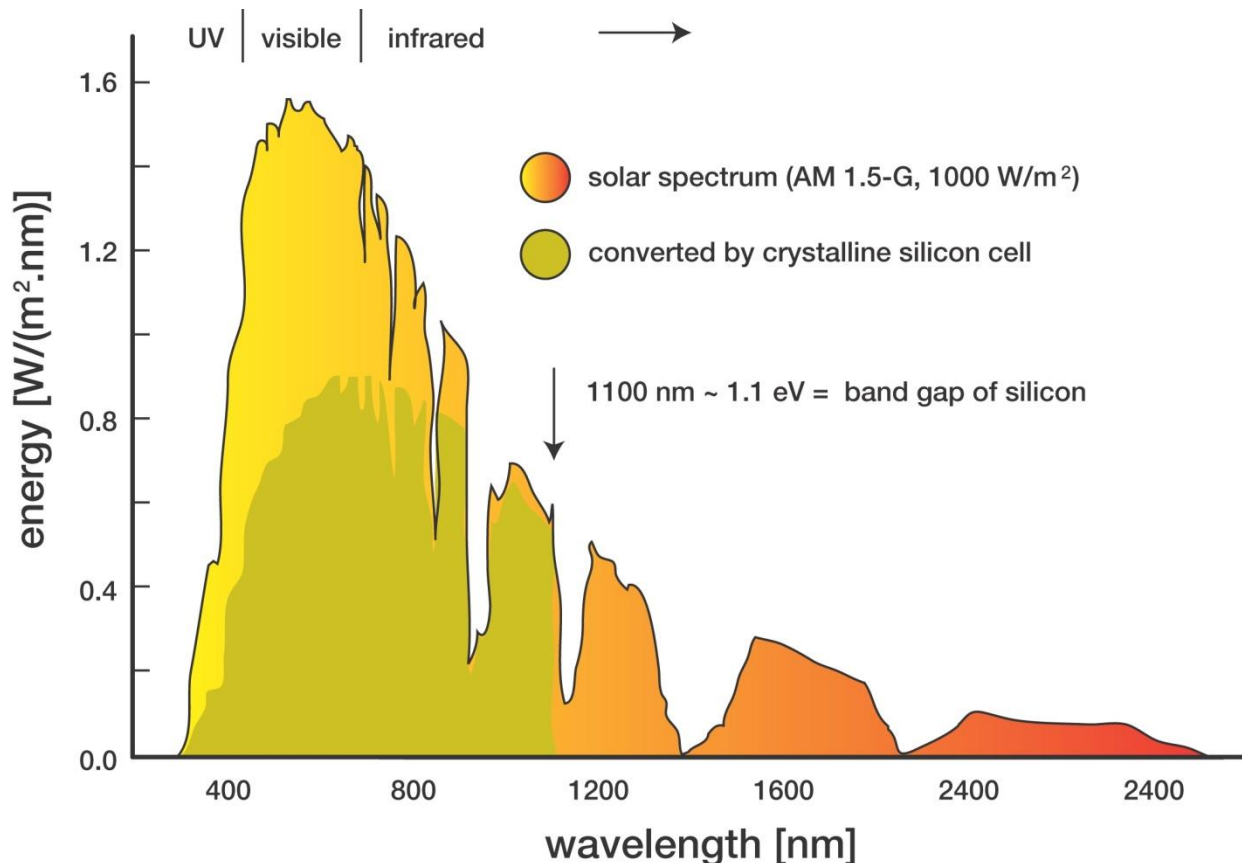


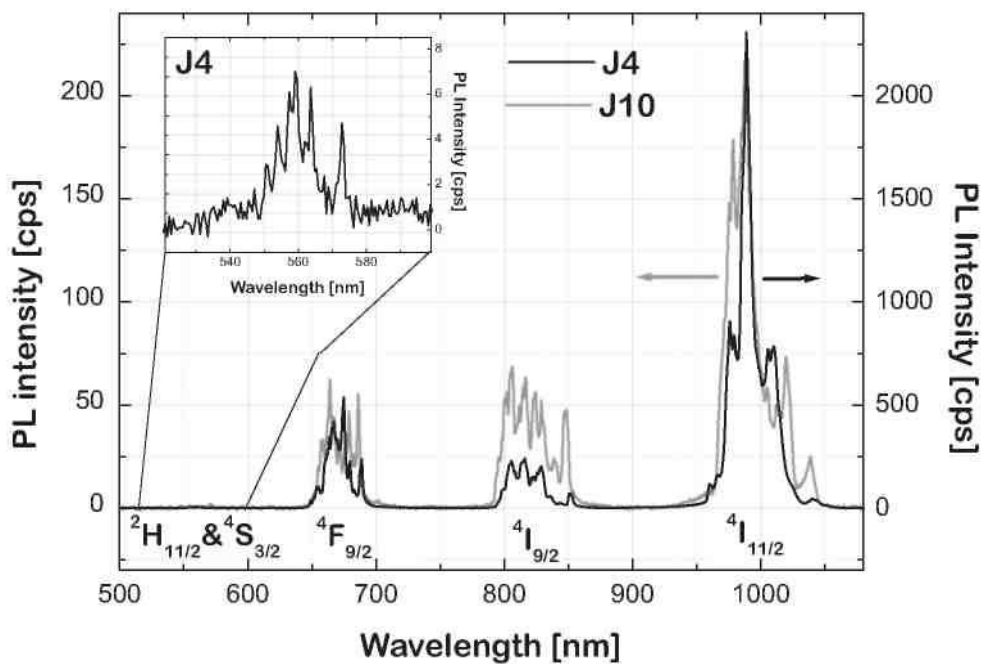
Рис. 142. Сопоставление спектра солнечного излучения и спектра поглощения кремния [569].

Этот Рис. наглядно иллюстрирует основную идею – использовать дополнительную часть солнечного спектра. В обзорной статье [570] рассматриваются 3 возможных способа увеличения эффективности кремниевых солнечных элементов путем наилучшего использования солнечного спектра: "даун-конверсия" (дробление кванта с высокой энергией на два фотона с энергией, попадающей в диапазон поглощения кремния), фотолюминесценция (сдвиг энергии фотонов до величины более приспособленной к кремниевому элементу) и "ап-конверсия" (суммирование энергии низкоэнергетических фотонов с образованием одного фотона, желаемой энергии).

С помощью антистоксовых люминофоров инфракрасное излучение за краем поглощения кремния (~1100 нм) преобразуется в излучение,

приходящееся на область поглощения. То же самое выполняется в отношении коротковолнового голубого и ультрафиолетового излучений, с помощью классических и каскадных люминофоров.

Оваки и Вангом было показано, что активированные эрбием антистоксовые люминофоры, преобразуют излучение из области длин волн ~1520-1560 нм в видимое и ближнее ИК излучения [570]. На рис. 143. Видно, что эрбиевые антистоксовые люминофоры имеют полосы при 550, 660, 840 и 1050 нм. Все эти полосы излучения попадают в область поглощения кремниевого элемента.



Нанесение такого люминофора на тыльную поверхность кремниевого солнечного элемента приводит к увеличению его эффективности.

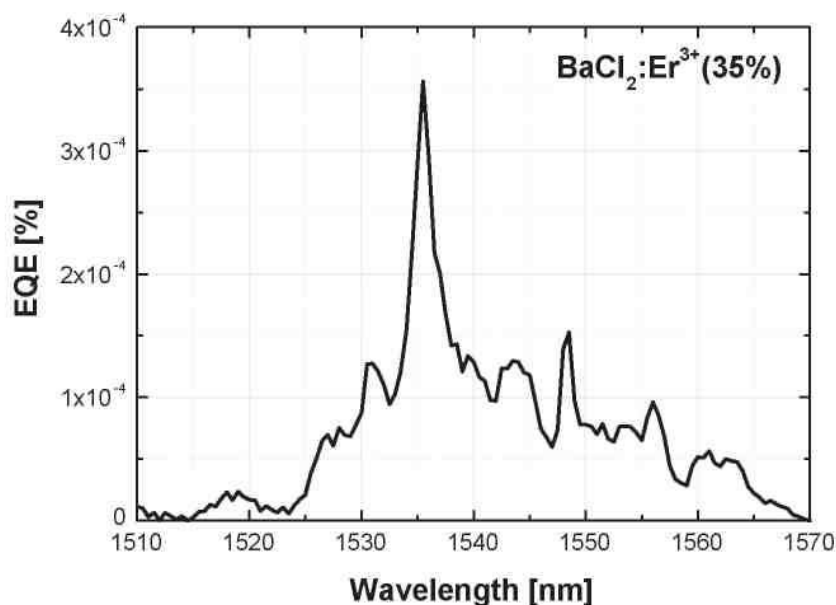


Рис. 144. Внешняя квантовая эффективность кремниевого фотоэлемента с нанесенным на тыльную сторону хлоридом бария, легированным эрбием. Мощность возбуждения около 3 мВт.

Основные недостатки такого способа увеличения эффективности представляют узость полос поглощения в ИК области и нелинейная зависимость от интенсивности возбуждения.

В работе [571] исследовано нанесение на кремниевый солнечный элемент люминофора $\beta\text{-NaYF}_4:20\% \text{Er}^{3+}$, который имел среднюю эффективность антистоксового преобразования $1,07 \pm 0,13\%$ в области спектра от 1460 до 1600 нм. При использовании солнечного элемента с внешней эффективностью 16,7% результирующее увеличение эффективности составило только 0,014%.

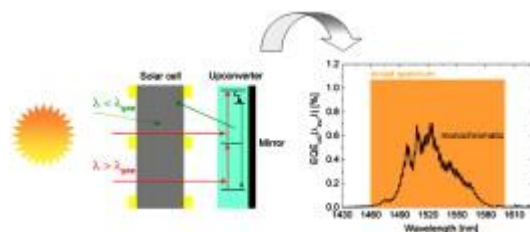


Рис. 145. Иллюстрация предложенного варианта авторами работы [571]

Оригинальная идея использования дополнительных участков солнечного спектра предложена в работе [572]. Материалом основы были фторидные индиевые стекла, легированные парой редкоземельных ионов Ho^{3+} - Yb^{3+} . Поглощение ионов Ho^{3+} лежит за краем поглощения кремния в области 1150 нм. За счет передачи энергии с Ho^{3+} на Yb^{3+} происходит антистоксовая люминесценция в видимой области и в области ближнего ИК, которая

попадает в зону поглощения и приводит к генерации электронно-дырочных пар, дающих вклад в повышение эффективности кремниевого элемента.

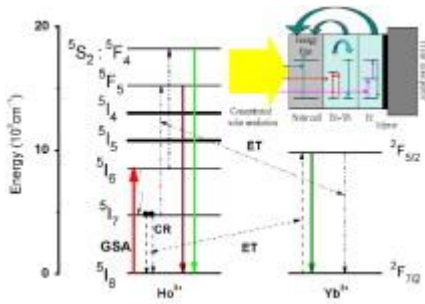


Рис. 146. Иллюстрация использования антистоксовой люминесценции пары $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ в кремниевых солнечных элементах [572].

Одновременно на той же ячейке использовали антистоксовые люминофоры, легированные Er^{3+} . Благодаря тому, что стекло прозрачно в области 1540 нм, где происходит возбуждение антистоксовой люминесценции на ионах эрбия, спектральная область использования солнечной энергии расширяется.

Аналогично каскадные люминофоры преобразуют энергию жесткого ультрафиолетового излучения в видимую или ближнюю ИК области, удовлетворяющие условию поглощения кремнием.

В этих люминофорах часто используют легирование ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} . Пример применения люминофора с дроблением кванта дает работа [573]

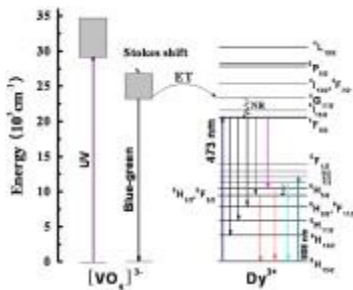


Рис. 147. Дробление кванта в люминофоре $\text{GdVO}_4: \text{Dy}^{3+}$ [573].

Матрица (вольфрамат гадолиния) участвует в процессе передачи энергии. Люминофор эффективно расщепляет один УФ фотон на два фотона в ближнем ИК. Достигнут внешний квантовый выход 111%. Данный люминофор перспективен для усиления спектрального ответа кремниевого солнечного элемента в области 200–500 нм.

Дробление ультрафиолетового кванта на два красных фотона происходит в тонких пленках обогащенного оксида кремния (SRO), получаемого методом LPCVD (химическое вакуумное осаждение в жидкой фазе) и содержащего наночастицы кремния.

Схематическое представление происходящих процессов иллюстрирует следующий Рис..

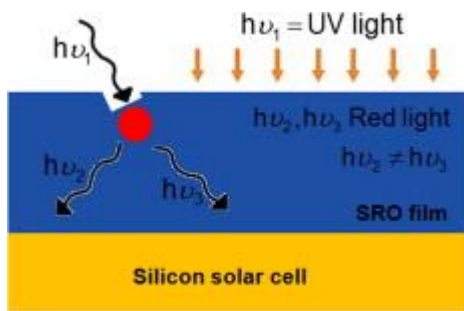


Рис. 148. Кремниевый солнечный элемент с пленкой SRO[574].

Измерение фото ЭДС и тока короткого замыкания при УФ освещении кремниевого солнечного элемента показало, что красная люминесценция пленок, отожженных при 1100 °С, заметно улучшает характеристики элемента.

Слой каскадного люминофора с расположенный на фронтальной стороне кремниевого солнечного элемента потенциально может генерировать больше одного низкоэнергетического фотона на каждый падающий фотон высокой энергии. Расчеты показывают, что возможно получить выход фототока 38,6% [575].

3.4.4. Теоретический предел эффективности

Предельную эффективность солнечных элементов определяли различными путями в зависимости от сделанных предположений. В первом приближении верхний предел эффективности солнечного элемента может быть определен как термодинамический предел, когда солнечная батарея рассматривается как тепловая машина [576]. В этом случае предел эффективности составляет 85% для максимальной концентрации солнечного излучения в предположении, что температура солнца 6000 К а температура солнечного элемента 300 К.

Далее следует учесть ширину запрещенной зоны солнечного элемента, которая ограничивает фотоны по энергии. При определенных предположениях соответствующий предел может быть выведен в зависимости от этой границы, из чего следует наличие оптимального значения ширины запрещенной зоны.

В самом общем случае так называемый верхний предел эффективности был получен Шокли и Квиссером [577].

Они предположили, что солнечное излучение имеет спектр черного тела при температуре 6000 К а эффективность преобразования равна

единице для всех фотонов с энергией большей ширины запрещенной зоны солнечного элемента (при температуре $T_{cell} = 0K$). Для оптимальной ширины запрещенной зоны 1,1 эВ максимальная эффективность солнечного элемента оказалась равной 43,8%.

Следующий шаг был сделан Трупке и др. [578], которые провели расчет материального баланса подобно Шокли и Квайссеру, но в предположении, что для расширения области преобразования используется АСЛ. Из расчетов Шокли и Кайссера можно определить оптимальную ширину запрещенной зоны, а из расчетов Трупке установить оптимальные свойства АСЛ.

Полученные ими результаты приведены в таблице 13.

концентрирование	ширина зоны	Шокли - Квайссер черное тело	Трупке с АСЛ		
			Нет релаксации	Релаксация разрешена	
				черное тело	AM1.5G
Нет	оптимум	30%[577] $E_G = 1,32$ эВ		47,6% [578] $E_G = 2$ эВ $E_{g4} = 0,9393$ эВ	50,7% [579] $E_G = 2$ эВ $E_{g4} = 0.94$ эВ
	1,1 эВ			37% [572]	40,2%[579]
Максимум	оптимум 1,1 эВ	40,7%[577] $E_G = 1,1$ эВ 40,7%[577]	61,40%[578] $E_G = 1,86$ эВ $E_{g4} = 0,667$ эВ	62,18%[572] $E_G = 1,9$ эВ $E_{g4} = 0,7206$ эВ $E_{g3} = 1,2294$ эВ	
минимумизлучения	оптимум 1,1 эВ		63,17%[58] $E_G = 1,95$ эВ $E_{g4} = 0.713$ эВ		

3.4.5. Технология элементов солнечных батарей

Применение АСЛ на тыльной стороне солнечного элемента требует такой структуры солнечного элемента, которая пропускает свет с длиной волны в области возбуждения АСЛ. Кроме того элемент должен быть чувствителен к излучению АСЛ, расположенного на тыльной стороне

элемента. Обоим требованиям удовлетворяет двусторонний солнечный элемент.

Двусторонний солнечный элемент первоначально привлек интерес для широкого применения из-за возможности собрать свет отраженный Землей. Кроме того, преимуществом является низкое поглощение ИК света, благодаря чему такой элемент имеет более низкие рабочие температуры и более высокое отношение мощности к весу [580]. Двусторонние элементы имеют то преимущество, что можно установить неподвижные концентраторы [581] или отражатели с высоким отражением [582].

Прежние двусторонние варианты имели эмиттер на обеих сторонах двустороннего элемента (n^+pn^+ -структуры) [580]. Высокая эффективность с одним только эмиттером и полем на тыльной поверхности (BSF- *Back surface field*) была достигнута на кремнии n-типа, полученном методом зонной плавки [573] при 18,1% и 19,1% и на кремнии, полученным методом Чохральского [584] с 18,0% и 18,3% при освещении со стороны n^+p и n^+n , соответственно (в обоих случаях площадь была 4 см^2). На кремнии p-типа с тыльным контактом Глунц и др. Достигли эффективности 20,6% и 19,3% на площади 4 см^2 при освещении неметаллизированной и металлизированной сторон, соответственно [585]. В структурах n^+pn^+ , где металлизированная тыльная сторона не имеет контакта с n^+ -областью (плавающий эмиттер) были достигнуты эффективности 21,3% и 19,8% на площади 1 см^2 при освещении с фронтальной и тыльной сторон, соответственно [590, 591]. Прямое решение заменить полную металлизацию тыльной стороны обычной ячейки (n^+p) сеткой было предложено впервые в 1977 г. Чемберленом и Шевалье [591]. Нанесением SiN_x с помощью метода PECVD (плазменно-химическое осаждение из газовой фазы) в роли пассиватора на обе стороны элемента в 1987 г. были достигнуты эффективности 20,1% и 17,2% на площади 4 см^2 [593]. В данной работе была разработана конструкция n^+pp^+ , позволяющая применить на тыльной стороне АСЛ. Как обсуждалось выше, оптические свойства солнечного элемента можно адаптировать к применению АСЛ путем выбора соответствующей толщины просветляющего покрытия. На деле это связано с потерями характеристик в обычной ячейке. Обычная конструкция высокоэффективной ячейки не подходит для применения АСЛ, поскольку текстура фронтальной поверхности снижает пропускание света с длиной волны в области возбуждения АСЛ до неприемлемо низкого уровня. Поэтому нужно найти компромисс между обычной ячейкой и ячейкой, адаптированной для применения АСЛ, чтобы сохранить обычные высокие характеристики и удовлетворить требованиям, предъявляемым к АСЛ. Вследствие этого, предлагаемые для этой цели ячейки не имели текстурирования, а только лишь нанесение обычного просветляющего покрытия. Отсутствие текстуры на

фронтальной поверхности приводит к потерям тока короткого замыкания, но обеспечивает достаточное пропускание в области возбуждения АСЛ.

Принципы устройства и детали технологии

Идея изготовления двусторонней ячейки показана на рисунке.

60 Ом/см² диффузия бора BSF(спина к спине)

Выращивание маскирующей пленки оксида

травление оксида на фронтальной поверхности

85 Ом/см² диффузия фосфора в эмиттер

110 нм пассивация и дуговое наращивание

диоксида кремния

металлизация Ti/Pd/Ag фронтальной и тыльной

поверхности

отжиг/пост-металлизационный отжиг & скрайбирование

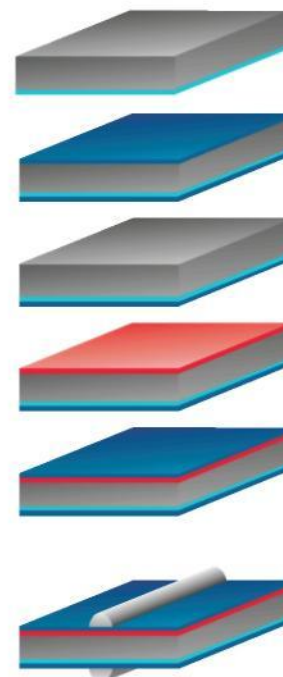


Рис. 149. Схематическое изображение процесса изготовления элемента. Этот процесс применяется на плоской пластинке кремния р-типа 0,5 Омсм.

Исходный материал представляет собой тонкий диск кремния, полученного зонной плавкой, р-типа 0,5 Омсм, толщиной 250 мкм диаметром 100 мм, так что из каждой исходной пластины получается 8 ячеек размером 2×2 см². После очистки по методу предложенному в работе [587] образец имел удельное сопротивление 60 Ом/см². Диффузию бора проводили, используя трибромид бора (BBr₃). В процесс диффузии включена стадия окисления in-situ для превращения слоя, богатого бором, в борное стекло [588], которое впоследствии удаляется HF (10%). Термически образованный оксид имел толщину около 90 нм (толщина определялась эллипсометрически). Сторона с

продиффундировавшим бором защищалась оксидом, в то время как со стороны, не подвергавшейся диффузии бора, оксид удаляли литографически, чтобы сделать возможным диффузию в эмиттер. Эмиттер создавали газофазной диффузией фосфора из POCl_3 до поверхностного сопротивления около 85 Ом/см^2 . Фосфатное стекло и маскирующий оксид удаляли травлением в разбавленной HF . Повторно термический оксид толщиной около 110 нм выращивали в качестве пассиватора и просветляющего покрытия.

Обе стороны металлизировали испарением слоев титан-палладий-серебро толщиной 50 нм каждый после расчерчивания сетки контактов фотолитографическим способом на обеих сторонах. Достаточная толщина металлизации достигается при комбинировании автокаталитического нанесения серебра и гальванического упрочнения. В процессе металлизации толщину слоя увеличивают гальванически, чтобы обеспечить электрический контакт на тыльной стороне солнечного элемента. Металлизацию выполняют химическим осаждением серебра. Гальваническое нанесение серебра выполняется так, чтобы обеспечить и достаточную толщину слоя и гомогенность. Контакты создаются так, чтобы они имели высоту $5 - 8 \text{ мкм}$, ширину около $30 - 40 \text{ мкм}$ и площадь контакта 800 мкм^2 , с учетом шины площадь контакта занимает $5 - 6,5\%$.

Проводят прокалку ячейки в течение 30 мин при 380°C в атмосфере Ar/H_2 , эту операцию проводят также отжигом в "формир-газе" (смеси азота и водорода) [590], в результате происходит хорошая пассивация поверхности. Пассивирующие свойства усиливаются далее пост-металлизационным отжигом, который включает напыление слоя алюминия 1 мкм толщиной на обе стороны и прокалку при 380°C в атмосфере Ar/H_2 . После термообработки алюминий удаляют с помощью фосфорной кислоты.

Так как покрытие эмиттера на тыльной поверхности покрывает всю поверхность. Каждая пластина контактирует с параллельной пластиной. рп переход разделяют скрайбированием пластинки на ячейки размером $2 \times 2 \text{ см}^2$. [592]. Слой серебра должен быть относительно тонким (путем испарения возможно получить толщину около микрона). Это необходимо, так как во время нанесения слоя лака, который нужен для сетки на второй стороне, проводится термообработка (обжиг и испарение), которая приводит к расплыванию слоя лака на другой стороне.

Вольт-амперные (I-V) характеристики

В таблице 14 приведены результаты измерений I-V-характеристик для двух наилучших элементов $7ab$ и $7ac$, изготовленных как описано выше. Установка для измерений I-V-характеристик и для спектральных измерений позволяла проводить измерения только на солнечном элементе, укрепленном в

латунном держателе. Это искажает результаты по двум причинам: (1) так как фотоны с длиной волны больше 900 нм могут проходить через элемент и отражаться от держателя назад в элемент, результаты измерений искажаются в сторону увеличения эффективности, (2) держатель имеет контакт не только с шиной, но со всей сеткой, так что линейное сопротивление обеих, сетки и шины на освещенной стороне элемента не включается в результат измерения. Такое положение имеет место и у односторонних элементов, но поскольку металлизация тыльной стороны одностороннего элемента обычно покрывает всю площадь элемента, искажение много меньше, чем у двустороннего элемента, имеющего сетку на тыльной стороне.

Таблица 14. Результаты измерения вольт-амперных характеристик элемента, использовавшегося позднее для нанесения АСЛ. При проведении измерений элемент укрепляли в латунном держателе.

Элемент	Освещение	V_{oc}	J_{sc}	FF	η	текущая симметрия
		[мВ]	[мА/см ²]	[%]	[%]	множитель
7ab	фронтальное	663	33,4	75,8	17,1	0,78
	тыльное	657	25,9	77,5	16,8	
7ac	фронтальное	665	33,8	76,0	14,1	0,81
	тыльное	662	27,5	70,8	12,1	

Эффективность двух лучших ячеек, изготовленных указанным способом, составила 16,8 и 17,1% при освещении с фронтальной стороны и 12,1 и 14,1% при тыльном освещении. В последующем освещение с фронтальной и тыльной сторон означает освещение эмиттера и BSF, соответственно.

Токи короткого замыкания получены 33,4 и 33,8 мА/см² при фронтальном освещении 25,9 и 27,5 мА/см² при тыльном освещении. Отношение токов короткого замыкания при освещении с тыльной и фронтальной сторон называется фактором симметрии токов[593] и для ячеек 7ab и 7ac составляет 0,78 и 0,81. Чем больше эффективная длина диффузии (определяется временем жизни в объеме и в приповерхностной области), тем больше отношение между токами, генерируемыми при освещении разных сторон. Ток короткого замыкания при освещении фронтальной стороны можно увеличить текстурированием фронтальной поверхности. Более низкие значения J_{sc} при освещении тыльной стороны, вероятно, связаны с внутренними потерями, так

как оптические свойства обеих сторон сопоставимы. Напряжения в открытой цепи были получены между 656,9 и 665,2 мВ. Это определяется высокой чистотой материала и хорошей пассивацией поверхности, которая достигается диффузией бора в поле на тыльной поверхности ячейки и термoxidом пост-металлизационного отжига на обеих сторонах.

Общая эффективность ячейки ограничивается фактором заполнения, который был между 70,8 и 77,5%. Коэффициент заполнения относительно низкий из-за не оптимальной металлизации, что приводит к высокому последовательному сопротивлению. Подгонка I-V-характеристик под две модели диодов дает последовательное сопротивление 0,9 Омсм. Принимая размеры контактов по данным измерений на профилометре, линейное сопротивление для одной из сторон было получено от 0,3 до 0,4 Омсм². Более высокое последовательное сопротивление при измерениях I-V-характеристик вызвано прерыванием контактов на освещенной стороне и/или не однородностью контактов между сеткой на тыльной стороне и латунным держателем.

3.4.6. Оптические свойства

Оптические свойства солнечного элемента определяют возможную выгоду от применения АСЛ. Ключевым является высокое пропускание в области длин волн возбуждения АСЛ (около 1500 нм). Для оптимизации обычной ячейки пропускание при этих длинах волн не имеет значения. Действительно, улучшение характеристик обычной ячейки прямо противоположны - увеличение длины оптического пути и более низкое пропускание при более длинных волнах (>950 нм). Поэтому должен быть найден компромисс между высоким пропусканием при 1500 нм, при сохранении высокими общих характеристик обычной ячейки и при поддержании низкого отражения в области длин волн обычной ячейки. Предложенная ячейка удовлетворяет обоим требованиям - высокому пропусканию в области возбуждения и сохранению характеристик обычной ячейки.

Обсуждение разобьем на две части. Во-первых, обсудим оптические свойства ячеек в области длин волн от 300 до 1200 нм и соответствующие измерения внутренней квантовой эффективности (IQE). Во-вторых, объясним влияние оптических свойств на эффективность применения АСЛ, включая пропускание в области возбуждения АСЛ и поглощение преобразованных фотонов(в основном излучение 980 нм) с тыльной стороны.

Спектры пропускания и отражения типичного двустороннего элемента показаны на рисунке 150 в области длин волн от 300 до 1700 нм. Измерения

проводили с помощью спектрофотометра и интегрирующей сферы, чтобы учесть прямой и диффузно рассеянный свет. Поглощение рассчитывали из измерений отражения и пропускания. Разрыв в области 860 нм связан со сменой детектора.

Влияние оптических свойств на характеристики обычного элемента

Отражение ячейки измеряли при открытой тыльной стороне с приложенной латунной пластинкой (подобной латунному держателю, используемому при измерении I-V характеристик и при спектральных измерениях). Для длин волн больших 980 нм это влияет на отражение. Для сравнения показано также отражение от латунной пластинки.

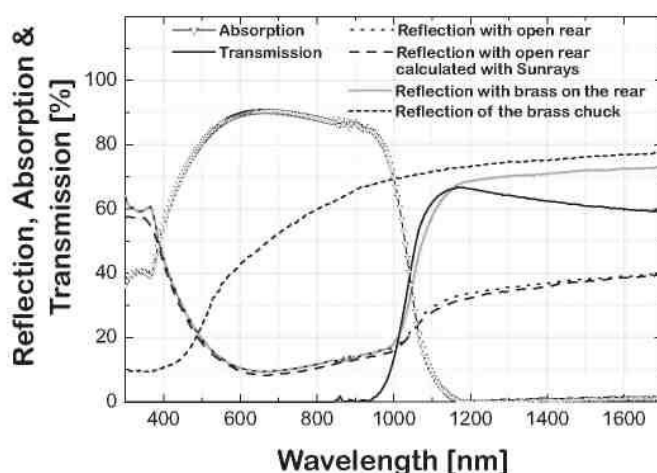


Рис. 150. Оптические свойства (отражение, поглощение и пропускание) элемента, используемого для нанесения АСЛ. Для сравнения показано также теоретически ожидаемое отражение 107 нм SiO₂ на обе поверхности пластинки кремния 250 мкм (длинные штрихи). Поскольку спектры и I-V-характеристики измеряли на элементе, помещенном в латунный держатель, показано также отражение держателя и солнечного элемента с латунным держателем, прикрепленным к тыльной стороне пластинки.

Для оценки вклада оптических потерь при обычной работе ячейки, измеренное в области длин волн от 300 до 1200 нм отражение обрабатывали на компьютере по специальной программе. Из-за отсутствия текстуры поверхности отражение при 660 нм было достаточно высоким (около 8%). Принимая затенение площади ячейки 5% (вследствие покрытия испаренным серебром) рассчитано средневзвешенное значение отражения, в диапазоне от 300 до 1200 нм оно было около 18%. Отражение обычной текстурированной ячейки может быть ниже 5%, включая металлизацию (а также из-за

небольшого затенения за счет ширины контакта). Оптические потери обычных характеристик вследствие подгонки конструкции ячейки к использованию АСЛ могут быть оценены в 13%.

При учете отражения, и поглощения на тыльной стороне (в латунном держателе) и поглощения на свободных носителях суммарно оптические потери достигают около $11,9 \text{ мА/см}^2$ (26%). Поглощение в слое SiO_2 и поглощение на свободных носителях пренебрежимо малы, в области 300-1200 нм они составляют только $0,2 \text{ мА/см}^2$ (0,4%). Подгонка отражения достигает внутреннего обратного отражения около 30 и 69% для фронтального и тыльного освещений, соответственно, принимая зеркальным внешнее и внутреннее отражения и учитывая поглощение на свободных носителях при 85 Ом/см^2 для эмиттера и 60 Ом/см^2 для BSF.

Влияние оптических свойств на солнечный кремниевый элемент с нанесенным АС люминофором.

Для обсуждения результатов спектральных измерений солнечного элемента с АСЛ на тыльной стороне существенно отражение и пропускание в области длин волн возбуждения и излучения АСЛ. Чтобы показать различие в оптических свойствах концепции предложенной ячейки и конструкции обычной двусторонней ячейки, на рисунке 5 приведены спектры пропускания и отражения обоих вариантов. Данные для обычной высокоэффективной ячейки заимствованы у Каниджо и др.[594]. Основное различие с описываемой ячейкой - случайно расположенная пирамидальная текстура, получаемая травлением в КОН. Дополнительно эти ячейки покрыты антиотражающим покрытием диоксидом кремния 100 нм с обеих сторон. Пропускание и отражение для ячеек обоих типов при длинах волн, удовлетворяющих требованиям АСЛ, перечислены в таблице 2. Перечислены также все теоретически возможные характеристики с антиотражающим покрытием, оптимизированным только для применения АСЛ (с учетом высоких потерь в обычной ячейке), как это рассчитано в разделе 1.3.3. При 1522 и 1535 нм, где легированные эрбием АСЛ имеют максимумы возбуждения, пропускание должно быть как можно более высоким. Для разработанных авторами работы ячеек было достигнуто довольно высокое пропускание около 61%. Пропускание обычной ячейки менее 2%. При наличии просветляющего покрытия из SiO_2 и оптимизированной к АСЛ толщине теоретически достижимое пропускание 78%.

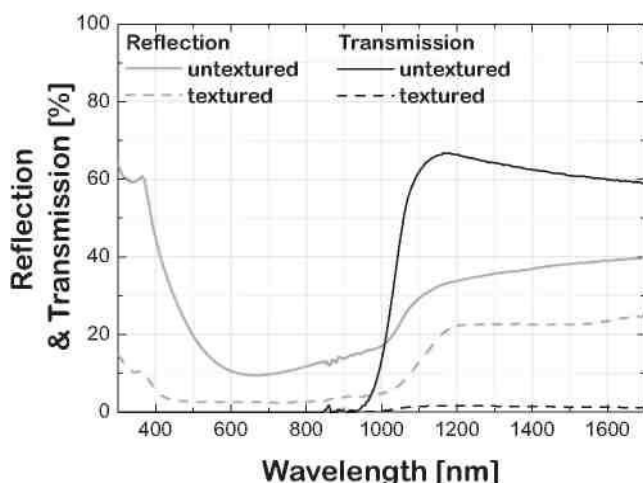


Рис. 151. Сравнение свойств отражения и пропускания ячейки, предложенной в данной работе (и пригодной для использования АСЛ), и обычного (текстурированного) высокоэффективного солнечного элемента. Главное отличие этих ячеек - наличие текстуры на обычной ячейке, что ведет к тому, что в области возбуждения АСЛ (около 1500 нм) пропускается только меньше 2% фотонов.

Таблица 15. Свойства отражения и пропускания и внешняя квантовая эффективность при освещении с тыльной стороны при длинах волн подходящих для АСЛ и различных конструкциях ячейки.

Длина волны нм	Отражение, %			Пропускание, %			EQE при тыльном освещении
	данная работа	обычный элемент	Оптимизирован к АСЛ	данная работа	обычный элемент	оптимизирован к АСЛ	
1522-1535	38	23	5	61	<2	95	
1030	20	6	19	31	<1	33	0,55
980	16	<5	22	6	<1	5	0,71
950	15	4	24	2	<1	0.8	0,72
806	12	<3	32				0,73
660	10	<3	27				0,75
550	13	<3	3				0,73

АСЛ излучает главным образом между 950 и 1030 нм с максимумом пика излучения около 980 нм. Кроме того имеются пики при 806, 660 и 550 нм. При этих длинах волн отражение при освещении тыльной стороны ячейки должно быть как можно меньше, чтобы обеспечить такую ситуацию, чтобы высокая доля этих фотонов входила в солнечный элемент. Для предложенных ячеек отражение увеличивается между 950 и 1030 нм от 15 до 20% при отражении 16% на максимуме излучения АСЛ. Текстурированная ячейка показывает более чем в 3 раза меньшее отражение при 980 нм. Но это перевешивает в 30 раз более высокое пропускание фотонов, возбуждающих процесс АСЛ. При длинах волн АСЛ между 550 и 806 нм обнаружено отражение между 10% и 13%. Чтобы обеспечить максимальную выгоду от АСЛ в области длин волн от 950 до 1030 нм должно быть как можно ниже (для более коротких длин волн поглощение достаточно высоко, чтобы считать пропускание пренебрежимо малым). Разработанные ячейки имеют пропускание сильно увеличивающееся от менее 2% при 950 нм до 31% при 1030 нм. В максимуме пика излучения АСЛ при 980 нм пропускается около 6% фотонов. Поглощение на свободных носителях в высоколегированных областях ячейки, слегка увеличивается при более длинных волнах (>1300 нм), и не имеет измеримого эффекта по пропусканию в области длин волн, удовлетворяющих характеристикам АСЛ.

3.4.7. Технологии производства кремния

Поликристаллический кремний

Производственная цепочка поликристаллического кремния начинается с диоксида кремния (кремнезема). Кремнезем широко распространен в природе в виде песка, кварца и глины. В результате карботермического восстановления диоксида кремния в дуговой печи при температуре 1800°C получается технический (металлургический) кремний, который затем проходит очистку химическими (через хлорсиланы) или физическими (прямыми) методами.

В настоящее время наиболее распространен метод производства поликристаллического кремния с использованием процесса и реактора фирмы Сименс. Сименс-процесс – это процесс химического осаждения поликристаллического кремния из газовой фазы (CVD) который протекает следующим образом. Нагретые до высокой температуры кремниевые стержни-затравки помещаются в Сименс-реактор, имеющий охлаждаемый куполообразный корпус. В реактор подается газообразный трихлорсилан (ТХС). При прохождении через реактор ТХС разлагается на поверхности нагретых стержней-затравок с образованием поликристаллического

кремния. Когда стержни достигают нужного размера, они извлекаются из реактора и затем могут подвергаться дроблению.

В 2009 г. Сименс-процесс использовался на 80% действующих мощностей по производству поликристаллического кремния.

Процесс включает следующие основные технологические стадии:

- Синтез хлористого водорода из хлора и водорода
- Синтез трихлорсилана (SiHCl_3) гидрохлорированием технического кремния
- Выделение и очистка трихлорсилана
- Очистка газообразных отходов
- Переработка кубовых остатков
- Очистка водорода
- Восстановление трихлорсилана до кремния

В производстве ППК согласно данной технологии используются высокотоксичные и взрывоопасные вещества: хлор, водород, хлористый водород, трихлорсилан. В качестве побочных продуктов образуется также значительное число отходов, подлежащих утилизации: полисиланы, кремниевая пыль, хлориды металлоидов и т.д. Это делает производство ППК по данной технологии экологически чрезвычайно опасным. Кроме того, получение ППК этим методом связано с высокими энергозатратами: ≈ 360 кВт·час/кг

Поэтому, организация новых мощностей по Сименс-технологии возможна только в случае наличия и доступности в непосредственной близости:

1. Сырья – хлора, водорода
2. Дешевой электроэнергии
3. Значительной санитарной зоны
4. Хвостохранилищ

По этой причине в настоящее время основные производители ППК, несмотря на миллиардные инвестиции в уже созданные производства, развивают альтернативные технологии, и, в первую очередь, силановую. В основе этой технологии лежит использование в качестве рабочего вещества силана – SiH_4 , получаемого различными способами. Это позволяет исключить из технологического цикла хлор и хлористый водород и снизить в 3-4 раза энергозатраты. В частности, такие фирмы как Union Carbide, Ethyl Corp (США), Комацу (Япония) увеличили производство ППК по моносилановой технологии за последние годы в 3- 5 раз.

Нами разработана передовая, как с точки зрения экономических показателей, так и с точки зрения экологической безопасности фторсилановая технология.

Технология газофазного фторсиланового осаждения (VFSD) представляет собой процесс получения высокочистого кремния с использованием в качестве промежуточного продукта моносилана – SiH₄. Ее главные преимущества по сравнению с остальными перспективными технологиями получения кремния электронного и солнечного качества – это низкая энергоемкость и высокий промышленный потенциал благодаря использованию в качестве сырья крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Важным качеством технологии является отсутствие отходов, подлежащих захоронению или утилизации.

Технология VFSD, разработанная под руководством ООО «Холдинг «Золотая формула», включает следующие основные технологические стадии:

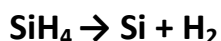
- получения тетрафторида кремния из фторсиликата натрия (или кальция): по схеме:



- конверсия тетрафторида кремния в моносилан в условиях каталитического гидрирования по схеме:



- на заключительной стадии процесса моносилан после адсорбционной и ректификационной очистки путем пиролиза перерабатывается в высокочистый кремний:



В условиях опытного производства эта технология отработана при получении поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты. Энергозатраты в разработанной фторсилановой технологии значительно меньше, чем в стандартных хлоридных методах, и составляют около 90 кВт·час/кг. Поэтому себестоимость полупроводникового кремния

солнечного качества в виде стандартных пластин для ФЭП по этой технологии существенно ниже и составляет около 24 Евро/кг.

Решение проблемы промышленного производства «солнечного» кремния было защищено патентом [595]. Согласно техническому решению сверхчистый кремний производится из продуктов производства минеральных удобрений, накопленное количество которых неисчерпаемо.

Сегодня также ведутся разработки различных альтернативных технологий, основными потенциальными преимуществами которых является экономия времени и энергии, а, следовательно, и снижение себестоимости конечного продукта. Процесс производства поликристаллического кремния в альтернативных реакторах осаждения (например, в реакторе кипящего слоя) постепенно наращивает свою долю рынка, поскольку ожидается, что это позволит снизить себестоимость поликристаллического кремния на 15-25% по сравнению с классическим Сименс-методом.

Еще одно развивающееся направление – прямая очистка технического (металлургического) кремния с получением улучшенного металлургического кремния, отвечающего требованиям "солнечного качества". Эти технологии приобрели особую популярность в период острого дефицита поликристаллического кремния и связанного с этим взлета цен. Более 20 компаний разрабатывали собственные технологии прямой очистки. Хотя детали процесса в каждом случае могут отличаться, как правило, такие технологии подразумевают удаление примесей металлов и снижение содержания бора и фосфора. Чистота конечного продукта – свыше 99,99%. Но рыночный потенциал технологий прямой очистки сегодня существенно упал, поскольку они так и не смогли добиться желаемого качества продукта, а цены на Поликристаллический кремний снизились.

С другой стороны, производители поликристаллического кремния по технологии Сименс также работают над совершенствованием процесса и снижением производственных затрат, прежде всего за счет сокращения энергопотребления и масштабирования производства. По мнению специалистов отрасли, ведущие производители, использующие Сименс-процесс, могут снизить себестоимость конечного продукта на 20-30% в течение ближайших 3-5 лет. Таким образом, маловероятно, что альтернативные технологии производства поликристаллического кремния добьются серьезного преимущества над Сименс-методом с точки зрения себестоимости.

Кроме того, поскольку порядка 70% развивающихся проектов также планируют использовать технологию Сименс, ожидается, что она сохранит свои доминирующие позиции в течение ближайших пяти лет.

Пластины/Фотоэлементы

В настоящее время более 80% производимых в мире солнечных фотоэлементов (ФЭП) изготавливается на основе кристаллического кремния. В 2009 г. 34% ФЭП были изготовлены на основе монокристаллического кремния, 47% - на основе поли- или мульткристаллического кремния, 1,5% - в виде микрокристаллических кремниевых лент. Около 17% мирового рынка солнечных фотоэлементов сегодня составляют ФЭП, производимые в виде тонких пленок таких материалов, как аморфный кремний, теллурид кадмия, диселенид меди и индия (CIS) и других, нанесенных на различные подложки.

Технологии производства фотоэлектрических пластин (ФЭП).

В основу технологий производства монокристаллического кремния и фотоэлектрических пластин на его основе положены два метода:

1. Метод Чохральского – выращивание монокристалла кремния из расплава поликристаллического кремния, с последующим его распилом на пластины и их полировкой;

2. Метод бестигельной зонной плавки – выращивание монокристалла в направлении перемещения узкой зоны его расплава, созданной индукционным нагревом, с последующим распилом на пластины и их полировкой.

Производство поликристаллического кремния и фотоэлектрических пластин основано на методе направленной кристаллизации с последующим распилом поликристалла кремния на прямоугольные блоки и далее – на пластины.

Большинство производимых в настоящее время кремниевых фотоэлектрических пластин (ФЭП) имеют толщину 210-240 мкм (лучшие показатели получены при 180 мкм) и размер пластин 100X100 мм, 125X125 мм, 150X150 мм, 210X210 мм.

Для производства фотоэлементов в виде тонких пленок используются различные модификации метода химического осаждения из газовой фазы (CVD). Основные виды тонкопленочных ФЭП изготавливаются на основе таких материалов, как аморфный кремний (α -Si), теллурид кадмия (CdTe) и диселенид меди и индия (CIS).

3.4.8. Рыночный потенциал различных технологий производства ФЭП

Раздел написан по материалам сайта компании Nitol Solar [596], одного из ведущих российских производителей в области солнечной энергетики в системе "Роснано".

При сравнении различных технологий учитываются, прежде всего, такие факторы, как стоимость и эффективность. Эффективность фотоэлектрического преобразования солнечной энергии в электрическую в помощью полупроводниковых фотоэлементов оценивается коэффициентом полезного действия фотоэлемента (КПД).

Технологии производства ФЭП, использующие кристаллический кремний, в настоящее время преобладают; ожидается, что они сохранят свои доминирующие позиции и в ближайшее десятилетие. Эти технологии обеспечивают максимальные КПД фотоэлементов, производимых в промышленных масштабах (в среднем, 16%, лучшие образцы достигают КПД 25%; средний КПД должен подняться до 17.5% к 2010 г.):

В настоящее время ФЭП на основе поли- или мультикристаллического кремния занимают ведущие позиции на рынке. Хотя доля ФЭП на основе монокристаллического кремния продолжает снижаться, достигнув 34% в 2009 г., многие компании сегодня планируют начать производство высокопроизводительных ФЭП с селективными эмиттерами, спрос на монокристаллические кремниевые пластины может возрасти.

Тонкопленочные технологии позволяют снизить стоимость конечного продукта благодаря тому, что они используют небольшое количество кремния, либо используют вместо него другие материалы. В то же время, хотя лучшие образцы тонкопленочных модулей на некремниевой основе достигают КПД 26%, в среднем они уступают по эффективности (порядка 9%). С падением цен на Поликристаллический кремний, рыночный потенциал тонкопленочных технологий был существенно подорван, и, по прогнозам, в ближайшей перспективе они не смогут серьезно конкурировать с кристаллическими кремниевыми технологиями.

Хотя в настоящее время порядка 170 компаний развивают производство тонкопленочных модулей, только единицы смогли довести годовой объем производства до 100МВт. Кроме того, с точки зрения соотношения себестоимости и КПД, большинство производителей модулей на основе аморфного кремния не могут конкурировать с кристаллическими кремниевыми технологиями, а производители модулей CIGS испытывают

серьезные технические трудности с наращиванием объемов производства. К тому же, в условиях мирового финансового кризиса банки и компании, занимающиеся строительством "солнечных электростанций", отдавали предпочтение более испытанным и доступным на рынке модулям на основе кристаллического кремния.

По данным EPIA мировой объем мощностей по производству ФЭП в 2009 г. составлял порядка 24ГВт. По прогнозам EPIA мировой объем производственных мощностей в 2014г. достигнет 65ГВт. Мощности по производству модулей на основе кристаллического кремния будут расти со среднегодовыми темпами 22%, а мощности по производству тонкопленочных модулей — с на уровне 25%, но доля последних так и не превысит 25% к 2014 г.

Прогноз роста производственных мощностей: кристаллические кремниевые и тонкопленочные технологии (технологии с долей рынка менее 0,5% не представлены).

Что касается конкретных тонкопленочных технологий, по мнению аналитиков, модули на основе аморфного кремния (a-Si) сохранят лидирующие позиции в секторе тонких пленок и останутся наиболее вероятным выбором новых участников сектора по причине доступности сырья и производственного оборудования. Динамичный рост ожидает и другие тонкопленочные технологии, особенно CIGS:

В региональном плане Азия сохраняет свои позиции мирового лидера по производству фотоэлементов и модулей, заложенные еще с развитием отрасли в Японии. Сегодня на первое место в регионе вышли Китай, Тайвань, Корея, Малайзия, Филиппины и Индия. В 2009 г. 75% мирового производства фотоэлементов пришлось на страны азиатского региона (только в Китае было произведено около трети всех ФЭП), 17% — в Европе и 8% — в США. По прогнозам, в ближайшем будущем этот расклад сил существенно не изменится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В заключение рассмотрим общие закономерности развития исследований в рассматриваемых областях в рамках модели, предложенной в моей предыдущей монографии [598]. Можно видеть, что объем публикаций в интересующей нас области изменяется в соответствии с S-образной логистической кривой и в настоящее время максимум еще не достигнут.

В интернете есть несколько сайтов (ingenta.com., sciencedirect.com, scirus.com, elibrary.ru и др.), позволяющих провести расширенный поиск по последним научно-техническим публикациям.

Библиография англоязычных работ получена нами с помощью сайта <http://www.sciencedirect.com>, на котором содержится база данных из 6000 книг и более 2500 журналов в различных областях науки и техники. Сайт предоставляет широкие возможности поиска, краткие содержания найденных статей и книг, и (как правило, на коммерческой основе) полные тексты в формате pdf.

Поиск проводился по ключевым словам:

upconversion luminescence - для антистоксовой люминесценции

quantum cutting luminescence – для каскадной люминесценции

longpersistent luminescence – для люминесценции длительного послесвечения

photostimulated luminescence – для фотостимулированной люминесценции

На графике приведена статистика публикаций по годам.
(по состоянию на 8.10.2012).

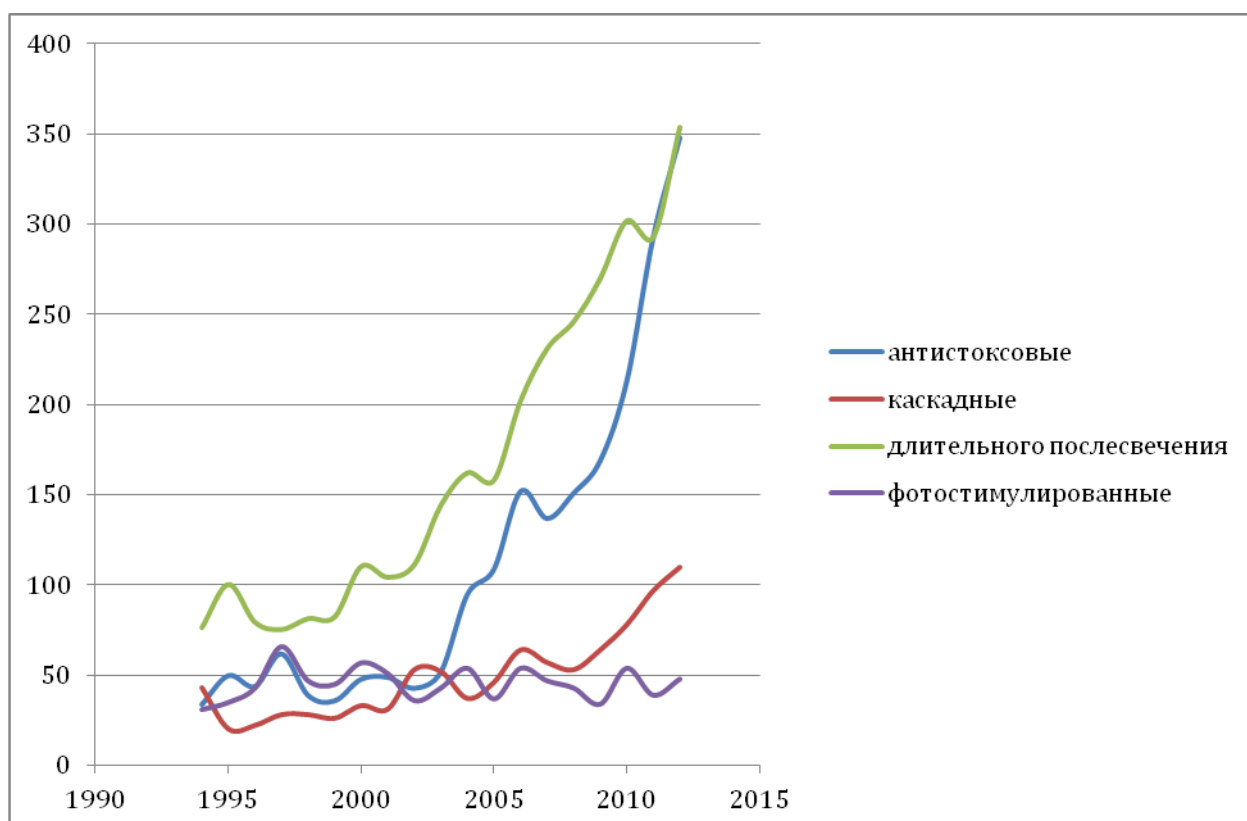


Рис. 152 Статистика публикаций по обсужденным в данной книге вопросам.

Ряд 1 антистоксовая люминесценция;

Ряд 2 каскадная люминесценция;

Ряд 3 люминесценция с длительным послесвечением.

Ряд 4 фотостимулированная люминесценция

Из этих данных следует, что интерес к люминофорам с длительным послесвечением постоянно высок. Наблюдается резкое увеличение публикаций после открытия нового класса алюминатных люминофоров. Интерес к антистоксовым люминофорам после некоторого затишья начал возрастать и в 2010-2012 гг. количество публикаций в ведущих научных изданиях мира резко увеличилось. Не вызывает сомнения, что в ближайшее время расширится практическое применение данного эффекта. Фотостимуляция (вспышечные люминофоры и тушение люминесценции) большого внимания не привлекают.

На основании этих данных можно попытаться спрогнозировать направление дальнейших исследований. По нашему мнению перспективы разнообразных применений люминофоров, легированных редкоземельными элементами далеко не исчерпываются рассмотренными в данной книге вариантами.

Обращает на себя внимание, что в области антистоксовой люминесценции наибольшее число публикаций относится к области

нанотехнологий. Получены образцы всевозможных наноразмерных объектов, обладающих антистоксовой люминесценцией: наночастицы, нанопроволочки, наностержни, наночешуйки и т.п. Для получения используются разнообразные способы, известные в области нанотехнологий.

Что касается нанолюминофоров, то создается впечатление, что основная причина этого – мода. Вернее, желание получить финансирование на проводимые работы в виду того, что они находятся на переднем крае науки. Все же яркость свечения крупнокристаллических люминофоров выше. Мелкозернистые образцы имеют большую поверхность и связанное с этим сильное рассеяние. Нанотехнологии используются только на начальной стадии.

Также вряд ли будет получен значительный эффект при использовании указанных люминофоров в солнечной энергетике. Нелинейная зависимость от интенсивности возбуждения и узость линий поглощения определяют невысокую эффективность преобразований и, следовательно, незначительный эффект от применения люминофоров. Однако, поскольку этот эффект всё же положительный, его решение переходит в сферу экономики. Количество публикаций в этой области превышает все остальные и в настоящее время имеет место крутой подъём. Опубликован обзор использования для этой цели люминофоров с дроблением кванта [599].

Из рассмотренных применений следует обратить особое внимание на использование антистоксовых люминофоров в качестве метки при биологических исследованиях.

Это направление, по-видимому, достаточно перспективно. Новые инструментальные методы медицинской диагностики, основанные на использовании ИК облучения, в сравнении с конкурентными широко применяемыми рентгеновскими и томографическими методиками имеют то преимущество, что отсутствует облучение пациента рентгеновскими лучами. При обычном рентгеновском исследовании поглощенная доза составляет порядка десятых долей, а при спиральной томографии – до 10 мЗв. Уже нашли применение эти методы в медико-биологических исследовательских работах.

В сфере борьбы со всевозможными подделками идет постоянное противостояние "Щита и меча". Поэтому открытие новых свойств и разработка новых многофункциональных люминофоров, никогда не потеряет актуальности для этой цели. В последнее время появились сообщения о новых многофункциональных люминофорах, обладающих комплексом разнообразных свойств [600, 601, 602]. На основе этих люминофоров можно осуществить защиту различных объектов.

Остается только сожалеть, что работ российских ученых очень мало. Поиск русскоязычных статей по антистоксовой люминесценции был проведён с помощью электронной библиотеки (<http://www.elibrary.ru>).

По ключевому слову «антистоксовая люминесценция» найдено всего 19 работ. Сегодня для антистоксовой люминесценции применяют неуклюжий термин – «апконверсионная». Поиск по этому ключевому слову в электронной библиотеке дал ещё 7 результатов.

Для этих работ также характерны отмеченные ранее особенности – особое внимание уделяется нанотехнологиям и применению в области меток биологических объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

Предисловие

1 Чукова Ю.П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения, М.: Сов. Радио, 1980, 193 с.;

2 Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры Л.: Химия 1975, стр. 96-103;

3 Берг А., Дин П., Светодиоды М. Мир 1979, стр. 418-464;

4 Казарян А.К., Тимофеев Ю.П., Фок М.В. Антистоксово преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами, Труды ФИАН им. П.Н. Лебедева т. 175 М.: Наука, 1986, стр. 4-65;

5 William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, Practical applications of phosphors, N-Y.: CRC Press, 2007;

Глава 1.1.

6 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier,
Edited by: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bunzli, V. K. Pecharsky;

7 И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, П.И. Фёдоров, С.С. Коровин, "Химия и технология редких и рассеянных элементов", ч.2, М. "Высшая школа" 1976, стр. 46-154;

8 В. В. Станцо, М. Б. Черненко, отв. Ред. И.В. Петрянов-Соколов "Популярная библиотека химических элементов" Москва, издательство "Наука" 1983, книга 2;

Глава 1.2.

9 . Blasse, G., and Grabmaier, B.C., Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

10 Weber, M.J., J. Lumin., 100, 35, 2002;

11 van der Kolk, E., et al., Phys. Rev., B64, 195129, 2001;

12 Chakrabarti, K., Mathur, V.K., Rhodes, J.F., Abbundi, R.J., Stimulated luminescence in rare-earth-doped MgS, J. Appl. Phys., 64, 1362, 1988;

- 13 Meijerink, A., Schipper, W.J., Blasse, G., Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{-Ce,Sm}$, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 997, 1991;
- 14 Sidorenko, A.V., et al., Storage effect in $\text{LiLnSiO}_4\text{:Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+},\text{Ln} = \text{Y,Lu}$ phosphor, *Nucl. Instrum. Methods*, 537, 81, 2005.
- 15 Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., Murayama, Y., A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2670, 1996;
- 16 Dorenbos, P., Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} co-doped aluminate and silicate compounds, *J. Electrochem. Soc.*, 152, H107, 2005;
- 17 Wegh, R.T., Meijerink, A., Lamminmäki, R.-J., Huisd, J., *J. Lumin.*, 87–89, 1002, 2000;
- 18 Dorenbos, P., The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds, *J. Lumin.*, 91, 155, 2000;
- 19 Dorenbos, P., Energy of the first $4f^7g4f^65d$ transition in Eu^{2+} -doped compounds, *J. Lumin.*, 104, 239, 2003;
- 20 McClure, D.S. Pedrini, C., Excitons trapped at impurity centers in highly ionic crystals, *Phys. Rev.*, B32, 8465, 1985;
- 21 Dorenbos, P., Anomalous luminescence of Eu^{2+} and Yb^{2+} in inorganic compounds, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 2645, 2003;
- 22 Lyu, L.-J. Hamilton, D.S., Radiative and nonradiative relaxation measurements in Ce^{3+} -doped crystals, *J. Lumin.*, 48&49, 251, 1991;
- 23 Dorenbos, P., Thermal quenching of Eu^{2+} 5d–4f luminescence in inorganic compounds, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 8103, 2005;
- 24 Bessière, A., et al., Spectroscopy and lanthanide impurity level locations in $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Tb, Er, Sm}$), *J. Electrochem. Soc.*, 151, H254, 2004;
- 25 Boutinaud, P., et al., Making red emitting phosphors with Pr^{3+} , *Opt. Mater.*, 28, 9, 2006;
- 26 Guerassimova, N., et al., X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets. *Chem. Phys. Lett.*, 339, 197, 2001;
- 27 Brewer, L., Systematics and the Properties of the Lanthanides, edited by S.P. Sinha, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands, 1983, 17;
- 28 Martin, W.C., Energy differences between two spectroscopic systems in neutral, singly ionized, and doubly ionized lanthanide atoms, *J. Opt. Soc. Am.*, 61, 1682, 1971;
- 29 Jørgensen, C.K., Energy transfer spectra of lanthanide complexes, *Mol. Phys.*, 5, 271, 1962;
- 30 Dorenbos, P., The $4f_{n-1}4f_n-5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides, *J. Lumin.*, 91, 91, 2000;
- 31 Andriessen, J., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., Ab initio calculation of the contribution from anion dipole polarization and dynamic correlation to 4f–5d excitations of Ce^{3+} in ionic compounds, *Phys. Rev.*, B72, 045129, 2005;
- 32 Dorenbos, P., 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. I. Fluoride compounds, *Phys. Rev.*, B62, 15640, 2000;
- 33 Dorenbos, P., 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. IV.

Aluminates and simple oxides, *J. Lumin.*, 99, 283, 2002;

34 Dorenbos, P., 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds, *Phys. Rev.*, B62, 15650, 2000;

35 Dorenbos, P., Relation between Eu^{2+} and Ce^{3+} fd transition energies in inorganic compounds, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 4797, 2003;

36 van Pieterse, L., et al., 4f_n4f_n-15d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory, *Phys. Rev.*, B6, 045113, 2002;

37 van Pieterse, L., Reid, M.F., Burdick, G.W., Meijerink, A., 4f_n4f_n-15d transitions of the heavy lanthanides: Experiment and theory, *Phys. Rev.*, B65, 045114, 2002;

38 Dorenbos, P., Exchange and crystal field effects on the 4f_n-15d levels of Tb^{3+} , *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 6249, 2003;

39 Wong, W.C., McClure, D.S., Basun, S.A., Kokta, M.R., Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons, *Phys. Rev.*, B51, 5682, 1995;

40 Happek, U., Choi, J., Srivastava, A.M., Observation of cross-ionization in $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}:Ce^{3+}$, *J. Lumin.*, 94–95, 7, 2001;

41 Dorenbos, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 8417, 2003;

42 Sato, S., Optical absorption and X-ray photoemission spectra of lanthanum and cerium halides, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 41, 913, 1976;

43 Lizzo, S., Meijerink, A., Blasse, G., Luminescence of divalent ytterbium in alkaline earth sulphates, *J. Lumin.*, 59, 185, 1994;

44 Jia, D., Meltzer, R.S., Yen, W.M., Location of the ground state of Er^{3+} in doped Y_2O_3 from two-step photoconductivity, *Phys. Rev.*, B65, 235116, 2002;

45 van der Kolk, E., et al., 5d electron delocalization of Ce^{3+} and Pr^{3+} in Y_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 , *Phys. Rev.*, B71, 165120, 2005;

46 Pedrini, C., Rogemond, F., McClure, D.S., Photoionization thresholds of rare-earth impurity ions. $Eu^{2+}:CaF_2$, $Ce^{3+}:YAG$, and $Sm^{3+}:CaF_2$, *J. Appl. Phys.*, 59, 1196, 1986;

47 Fuller, R.L. McClure, D.S., Photoionization yields in the doubly doped $SrF_2:Eu,Sm$ system, *Phys. Rev.*, B43, 27, 1991;

48 Joubert, M.F., et al., A new microwave resonant technique for studying rare earth photoionization thresholds in dielectric crystals under laser irradiation, *Opt. Mater.*, 24, 137, 2003;

49 Thiel, C.W., Systematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminum garnets, *Phys. Rev.*, B64, 085107, 2001;

50 Thiel, C.W., Sun, Y., Cone, R.L., Progress in relating rare-earth ion 4f and 5d energy levels to host bands in optical materials for hole burning, quantum information and phosphors, *J. Mod. Opt.*, 49, 2399, 2002;

51 Pícol, L., Viana, B., Galtayries, A., Dorenbos, P., Energy levels of lanthanide ions in a $Lu_2Si_2O_7:Ln^{3+}$ host, *Phys. Rev.*, B72, 125110, 2005;

52 Poole, R.T., Leckey, R.C.G., Jenkin, J.G., Liesegang, J., Electronic structure of the alkaline-earth fluorides studied by photoelectron spectroscopy,

- Phys. Rev., B12, 5872, 1975;
- 53 Barnes, J.C. Pincott, H., Electron transfer spectra of some lanthanide (III) complexes, *J. Chem. Soc. (a)*, 842, 1966;
 - 54 Blasse, G. Brill, A., Broad-band UV excitation of Sm^{3+} -activated phosphors, *Phys. Lett.*, 23, 440, 1966;
 - 55 Krupa, J.C., Optical excitations in lanthanide and actinide compounds, *J. of Alloys and Compounds*, 225, 1, 1995;
 - 56 Nakazawa, E., The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO_4 hosts, *J. Lumin.*, 100, 89, 2002;
 - 57 Krupa, J.C., High-energy optical absorption in f-compounds, *J. Solid State Chem.*, 178, 483, 2005;
 - 58 Dorenbos, P., The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *J. Lumin.*, 111, 89, 2004;
 - 59 Jørgensen, C.K., *Modern Aspects of ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1971;
 - 60 Dorenbos, P., Valence stability of lanthanide ions in inorganic compounds, *Chem. Mater.*, 17, 2005, 6452;
 - 61 Howe, B., Diaz, A.L., Characterization of host-lattice emission and energy transfer in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, *J. Lumin.*, 109, 51, 2004;
 - 62 Dieke, G.H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience 1968, Handbook, 3rd edition, McGraw-Hill, 1972, 7-25., New York;
 - 63 Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S., *J. Chem. Phys.* 5, 3443, 1989;
 - 64 Dorenbos, P., *Phys. Rev. B* 65, 235110, 2002;
 - 65 Reid M.F., van Pieterse L., Meijerink A., *J. Alloys Compd.* 344, 240, 2002;
 - 66 Ogasawara K., Watanabe S., Ishii T., Brik M.G., *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 7488, 2005;
 - 67 Watanabe S., Kamimura H., *Mater. Sci. Eng. B* 3, 313, 1989;
 - 68 Meijerink A., Wegh R.T., *Mater. Sci. Forum* 315–317, 11, 1999;
 - 69 Wegh R.T., Meijerink A., Lamminmäki R. J., Hölsä J., *J. Lumin.* 87–89, 1002, 2000;
 - 70 Ogasawara K., Iwata T., Koyama Y., Ishii T., Tanaka I., Adachi H., *Phys. Rev. B* 64, 115413, 2001;
 - 71 Conroy H., *J. Chem. Phys.* 47, 5307, 1967;
 - 72 Peijzel P.S., Meijerink A., Wegh R.T., Reid M.F., Burdick G.W., 2005. *J. Solid State Chem.* 178, 448;
 - 73 Slater J.C., *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 4. McGraw–Hill, New York 1974;
 - 74 Daul C.A., *Int. J. Quantum Chem.* 52, 867, 1994;
 - 75 Wissing K., Aramburu J.A., Barriuso M.T., Moreno M., *Solid State Commun.* 108, 1001, 1998;
 - 76 Dirac P.A.M., *The Principles of Quantum Mechanics*, fourth edition. Oxford Univ. Press, Berkeley, CA, 1958;
 - 77 Satoko C., Tsukada M., Adachi H., *J. Phys. Soc. Jpn.* 45, 1333, 1978;
 - 78 Conroy H., *J. Chem. Phys.* 47, 5307, 1967;

- 79 Ellis D.E., Painter G.S., Phys. Rev. B 2, 2887, 1970;
- 80 Moraza S.L., Seijo L., Barandiarán Z., Phys. Rev. 57, 11974, 1998;
- 81 Seijo L., Barandiarán Z., J. Chem. Phys. 118, 5335, 2003;
- 82 Rosén, A., Ellis, D.E., 1974. Chem. Phys. Lett. 27, 595;
- 83 Mulliken R.S., J. Chem. Phys. 23, 1833, 1955;

Глава 1.3

- 84 Thomas J. HALEY "Toxicity " Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth" edited by K.A. Gschneider, Jr and L. Eyring, 1979, Volume 4 Chapter 40, 553-585;
- 85 Hodge, H.C.; Sterner J.H. Am. Ind. Hyg. Assjc. Quart. 10, 93, 1943;
- 86 ГОСТ 12.1.007-76 "Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности";
- 87 Haley T.J. J Pharm. Sci. 54, 663, 1965;

Глава 1.4.

- 88 А.В. Наумов "Обзор мирового рынка редкоземельных металлов" Известия вузов. Цветная металлургия № 1 22-31, 2008;
- 89 <http://www.metalresearch.ru/>;
- 90 <http://www.akpr.ru/>;
- 91 <http://www.amtc.ru/>;

Глава 2.1.

- 92 Halsted R. E., Apple E. F., Prener J. S. Phys. Rev. Lett., 2, 420, 1959;
- 93 Potter R. M., Aven M. Bull. Am. Phys. Soc, 4, 227, 1959;
- 94 Bloembergen N., Phys. Rev. Lett., v. 2, p. 84.92, 1959;
- 95 Овсянкин В. В., Феофилов П. П., Письма в ЖЭТФ, т. 4, с. 317—318, 1966; 471-474;
- 96 Овсянкин В. В., Феофилов П. П., Письма в ЖЭТФ, том 14, 548-551, 1971;
- 97 Auzel F., Compt. rend., v. 262, p. 1016—1019; v. 263, p. 819—821, 1966;
- 98 "Practical applications of phosphors" Edited by W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, pp. 435-444, 2007;
- 99 Riseberg L.A., Moos H.W., Phys. Rev., 174, 429, 1968;
- 100 Weber M.J., Phys. Rev., 157, 262, 1967;
- 101 Miyakawa T., Dexter, D.L., Phys. Rev. B, 1, 70, 1970;
- 102 Jourbert M.B., Guy S., Jacquier B., Phys. Rev. B, 48, 10031, 1993;
- 103 Colling B.C. Silversmith A.J., J. Luminesc., 62, 271, 1994;
- 104 А. К. Казарян, Ю.П. Тимофеев, М.В. Фок, Труды ФИАН им. П. Н. Лебедева, Том 175, 1986;

- 105 Докторская диссертация, Claudia Strümpel "Application of erbium-doped up-converters to silicon solar cells", Universität Konstanz Fachbereich Physik, 2007;
- 106 J. Solre, L. Bausra, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons, Ltd, 2005;
- 107 Эйнштейн А., "Испускание и поглощение излучения по квантовой теории," Собр. науч. трудов, т. 3, М., 1966, с. 386;
- 108 M. Dignonet, Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker Inc., New York, 2001;
- 109 B.R. Judd. Phys. Rev. 127, 750 (1961);
- 110 G.S. Ofelt. J. Chem. Phys. 37, 511 (1962);
- 111 W. Carnall, P. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (10) (1968) 4412;
- 112 W. Carnall, P. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (10) (1968) 4424;
- 113 L. Riseberg, M. Weber, Relaxation Phenomena in Rare-Earth Luminescence, in: E. Wolf (Ed.), Progress in Optics, Vol. XIV, North-Holland, 1976
- 114 W. Fonger, C. Struck, Phys. Rev. B 11 (1975) 3251;
- 115 J. Suyver, J. Grimm, M. van Veen, D. Biner, K. Krämer, H. Güdel, J. Lumin. 117 (2006) 1;
- 116 T. Miyakawa, D. Dexter, Phonon Sidebands, Phys. Rev. B 1 (7) (1970) 2961;
- 117 J. Ohwaki, Y. Wang, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (2) (1994) L334–337;
- 118 F. Auzel, Chem. Rev. 104 (2004) 139;
- 119 M. Pollnau, D. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel, Phys. Rev. B 61 (5) (2000) 3337;
- 120 D. Gamelin, H. Güdel, Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems, Topics in Current Chemistry 214 (2001) 1–56;
- 121 Seki Y., Furukawa Y. Japan J. Appl. Phys., 1971, v. 10, p. 1294;
- 122 Wright J. C, Fond F. K., Miller M. M. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 10, pp. 3806—3811;
- 123 Johnson L. F., Guggenheim H. J. Appl. Phys. Lett., 1971, v. 19, № 2, p. 44-47;
- 124 Mita, Y., J. Appl. Phys., 43, 1772, 1972;
- 125 Mita Y., Appl. Phys. Lett., 39, 587, 1981;

Глава 2.2.

- 126 Wegh, R.T., Meijerink, A., Lamminmaki, R.-J., Holsa, J., J. Lumin., 87–89, 1002, 2000;
- 127 Peijzel, P.S., Meijerink, A., Wegh, R.T., Reid, M.F., Burdick, G.W., J. Solid. State Chem., 178, 448, 2005;
132. Dexter, D.L., Phys. Rev., 108, 630, 1957;
133. Piper, W. W., De Luca, J. A., Ham, F. S., J. Lumin, 8, 344, 1974.
134. Sommerdijk, J.L., Bril, A., de Jager, A.W., J. Lumin., 8, 341, 1974.

135. Kuck, S., Sokolska, I., Henke, M., Scheffler, T., Osiac, E., *Phys. Rev. B*, 71, 165112, 2005
136. Wegh, R.T., Donker, H., Oskam, K., Meijerink, A., *Science*, 283, 663, 1999.
137. Elias, L.R., Heaps, W.S., Yen, W.M., *Phys. Rev.*, 88, 4989, 1973.
138. van der Kolk E., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., Vink, A.P., Fouassier, C., Guillen, F., *J. Lumin.*, 97, 212 2002.
139. Kuck, S., Sokolska, I., Henke, M., Osiac, E., *Chem. Phys.*, 310, 139, 2005.
140. Kuck, S. Sokolska, I., *Chem. Phys. Lett.* 364, 273, 2002.
141. Sokolska, I. Kuck, S., *Chem. Phys.* 270, 355, 2001.
142. van der Kolk, E., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., *Opt. Commun.*, 197, 317, 2001.
143. Vink, A.P., Dorenbos, P., de Haas, J.T.B., Donker, H., Rodnyi, P.A., Avanesov, A.G., van Eijk, C.W.E., *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 8889, 2002.
144. Rodnyi, P.A., Mishin, A.N., Potapov, A.S., *Opt. Spectrosc.*, 93, 714, 2002.
145. Vink, A.P., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., *J. Solid. State Chem.*, 171, 308, 2003.
146. Le Masson, N.J.M., Vink, A.P., Dorenbos, P., Bos, A.J., van Eijk, C.W.E., Chaminade J.P., *J. Lumin.*, 101, 175, 2003.
147. Solarz, P., Dominiak-Dzik, G., Lisiecki, R., Ryba-Romanowski, W., *Radiat. Meas.*, 38, 603, 2004.
148. Pappalardo, R., *J. Lumin.*, 14, 159, 1976.
149. Rodnyi, P.A., Potapov, A.S., Voloshinovskii, A.A., *Opt. Spectrosc.*, 96, 862, 2004.
150. Kuck, S., Sokolska, I., Henke, M., Doring, M., Scheffler, T., *J. Lumin.*, 102–103, 176, 2003.
151. Kuck, S., Sokolska, I., Henke, M., Scheffler, T., Osiac, E., *Phys. Rev. B*, 71, 165112, 2005.
152. Zachau, M., Zwaschka, F., Kummer, F., *Proc. Electrochem. Soc.*, 97–29, 314, 1998.
153. Vergeer, P., Babin, V., Meijerink, A. *J. Lumin.*, 114, 267, 2005.
154. van der Kolk, E., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., Vink, A.P., Weil, M., Chaminade, J.P., *J. Appl. Phys.*, 95, 7867, 2004.
155. Srivastava, A.M. Beers, W.W., *J. Lumin.*, 71, 285, 1997.
156. Srivastava, A.M., Doughty, D.A., Beers, W.W., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 4113, 1996.
157. Srivastava, A.M., Doughty, D.A., Beers, W.W., *J. Electrochem. Soc.*, 144, L190, 1997.
158. van der Kolk, E., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, 5471, 2001.
159. Rodnyi, P.A., Berezovskaya, I.V., Voloshinovskii, A.S., Stryganyuk, G.B., Potapov, A.S., *Opt. Spectrosc.*, 94, 550, 2003.
160. van der Kolk, E., Dorenbos, P., Vink, A.P., Perego, R.C., van Eijk,

- C.W.E., *Phys. Rev. B*, 64, 195129, 2001.
161. Vink, A.P., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., *Phys. Rev. B*, 66, 075118, 2002.
 162. Vink, A.P., van der Kolk, E., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., *J. Alloy Compd.*, 341, 338, 2002.
 163. Huang, S.H., Wang, S.J., Meltzer, R.S., Srivastava, A.M., Setlur, A.A., Yen, W.M., *J. Lumin.*, 94–95, 119, 2001.
 164. Huang, S.H., Lu, L., Jia, W., Wang, S.J., Yen, W.M., Srivastava, A.M., Setlur, A.A., *Chem. Phys. Lett.*, 348, 11, 2001.
 165. Huang, S.H., Wang, S.J., Chen, B.J., Jia, D., Yen, W.M., *J. Lumin.*, 102–103, 344, 2003.
 166. Wang, J.W., Turos-Matysiak, R., Grinberg, M., Yen, W.M., Meltzer, R.S., *J. Lumin.*, in press, 2006.
 167. Wegh, R.T., Donker, H., Meijerink, A., *Phys. Rev. B*, 56, 13841, 1997.
 168. Peijzel, P.S., Schrama, W.J.M., Meijerink, A., *Mol. Phys.*, 102, 1285, 2004.
 169. Yang, Z., Lin, J.H., Su, M.Z., Tao, Y., Wang, W., *J. Alloy Compd.*, 308, 94, 2000.
 170. Peizel, P.S., Wegh, R.T., Meijerink, A., Holsa, J., Lamminmaki, R.-J., *Opt. Commun.*, 204, 195, 2002.
 171. Peijzel, P.S., Meijerink, A., *Chem. Phys. Lett.*, 401, 241, 2005.
 172. Dexter, D.L., *J. Chem. Phys.*, 21, 836, 1953.
 173. Kushida, T., *J. Phys. Soc. (Japan)*, 34, 1334, 1973.
 174. Wegh, R.T., van Loef, E.V.D., Meijerink, A., *J. Lumin.*, 90, 111, 2000.
 175. Wegh, R.T., Donker, H., Oskam, K., Meijerink, A., *J. Lumin.*, 82, 93, 1999.
 176. Feldmann, C., Justel, T., Ronda, C.R., Wiechert, D.U., *J. Lumin.*, 92, 245, 2001.
 177. Liu, B., Chen, Y., Shi, C., Tang, H., Tao, Y., *J. Lumin.*, 101, 155, 2003.
 178. You, F.T., Wang, Y.X., Lin, J.H., Tao, Y., *J. Alloy Compd.*, 343, 151, 2002.
 179. Kodama, N., Watanabe, Y., *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4141, 2004.
 180. You, F.T., Huang, S.H., Liu, S.M., Tao, Y., *J. Solid. State Chem.*, 177, 2777, 2004.
 181. You, F.T., Huang, S.H., Liu, S.M., Tao, Y., *J. Lumin.*, 110, 95, 2004.
 182. Karbowiak, M., Mech, A., Ryba-Romanowski, W., *J. Lumin.*, 114, 65, 2005.
 183. Dorenbos, P., *J. Lumin.*, 91, 155, 2000.
 184. Jia, W., Zhou, Y., Feofilov, S.P., Meltzer, R.S., Jeong, J.Y., Keszler, D., *Phys. Rev. B*, 72, 075114, 2005.
 185. Zhou, Y., Feofilov, S.P., Jeong, J.Y., Keszler, D.A., Meltzer, R.S., *J.*

Lumin., 264, 119, 2006.

186. Babin, V., Oskam, K.D., Vergeer, P., Meijerink, A., Radiat. Meas., 38, 767, 2004.

187. Fukuda, A., J. Phys. Soc. (Japan), 27, 96, 1969.

188. van der Steen, A.C. Dijcks, L.T.F., Phys. Status Solidi B, 104, 283, 1981.

189. Oomen, E.W.J.L. Blasse, G., J. Solid State Chem., 75, 201, 1988.

190. Justel, T., Huppertz, P., Mayr, W., Wiechert, D.U., J. Lumin., 106, 225, 2004.

191. Ranfagni, A., Mugnai, D., Bacci, M., Adv. Phys., 32, 823, 1983.

192. Aminov, I.K., Nikitin, S.I., Silkin, N.I., Shakhov, A.A., Yusupov, R.V., J. Phys.: Condens. Matter, 14, 13835, 2002.

193. Beaumont, J.H., Hayes, W., Kirk, D., Summers, G.P., Proc. Roy. Soc., Ser. A, 315, 1970.

194. van Pieterse, L., Heeroma, M., de Heer, E., Meijerink, A., J. Lumin., 91, 177, 2000.

195. Jia, W., Zhou, Y., Keszler, D.A., Jeong, J.Y., Jang, K.W., Meltzer, R.S., Phys. Status Solidi C 2, 48, 2005;

196. Berkowitz, J.K. и Olsen, J.A., J. Lumin., 50, 111, 1991;

197. Peijzel, P.S., Vergeer, P., Meijerink, A., Reid, M.F., Boatner, L.A., and Burdick, G.W., Phys. Rev., 71, 045116, 2005.

198. Becker, J., Gesland, J.Y., Yu, N., Kirikova, Krupa, J.C., Makhov, V.N., Runne, M., Queffelec, M., Uvarova, T.V., and Zimmerer, G., J. Alloy Compd., 275–277, 205, 1998;

199. Ilmas, E.R. and Savikhina, T.I., J. Lumin., 1/2, 702, 1970.

200. Ronda, C.R., J. Alloy Compd., 225, 534, 1995.

201. Ronda, C.R., J. Lumin., 100, 301, 2002.

Глава 2.3

202. Yen, W.M. Weber, M.J., Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation, and Optical Properties, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004;

203. de Groot, W., Luminescence decay and related phenomena, Physica, 6, 275, 1939;

204. Gasting, N.L., The decay of the afterglow of ZnS–Cu and ZnS–Cu, Co phosphors in the region of temperature quenching and near it, Optika i Spektroskopiya, 3, 624, 1957;

205. Fonda, G.R., Preparation and characteristics of zinc sulfide phosphors sensitive to infrared, J. Opt. Soc. Am., 36, 352, 1946;

206. Kroger, F.A., Some Aspects of Luminescence of Solids, Elsevier, Amsterdam, 1948;

207. Leverenz, H.W., An Introduction to Luminescence of Solids, John Wiley & Sons, New York, 1949;

208. Lenard, P.E.A., Schmidt, F., Tomaschek, R., Phosphoreszenz und

Fluoreszenz, in Handbuch der Experimentalphysik, Vol. 23, Akademie Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1928;

209. Lehmann, W., Activators and coactivators in calcium sulfide phosphors, *J. Lumin.*, 5, 87, 1972;

210. Lehmann, W. Ryan, F.M., Fast cathodoluminescent calcium sulfide phosphors, *J. Electro-chem. Soc.*, 119, 275, 1972;

206. Lehmann, W. Ryan, F.M., Cathodoluminescence of CaS-Ce^{3+} and CaS-Eu^{2+} phosphors, *J. Electrochem Soc.*, 118, 447, 1971;

207. Lehmann, W., Optimum efficiency of cathodoluminescence of inorganic phosphors, *J. Elec-trochem. Soc.*, 118, 1164, 1971;

208. Garlick, G.F.J. Mason, D.E., Electron traps and infrared stimulation of phosphors, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 90, 1949;

209. Matsuzawa, T., et al., A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2670, 1996;

210. Abbruscato, V., Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 930, 1971;

211. Yamamoto, H. Matsuzawa, T., Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$, *J. Lumin.*, 72, 287, 1997;

212. Nakazawa, E. Mochida, T., Traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with rare-earth ion doping, *J. Lumin.*, 72–74, 236, 1997;

213. Katsumata, T., et al., Effects of composition on the long phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor crystals, *J. Electrochem. Soc.*, 144, L243, 1997;

214. Katsumata, T., et al., Growth and characteristics of long duration phosphor crystals, *J. Cryst. Growth.*, 198/199, 869, 1999;

215. Jia, W., et al., Phosphorescent dynamics in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ single crystal fibers, *J. Lumin.*, 76/77, 424, 1998;

216. Thiel, C.W., et al., Systematic of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth-doped optical materials, *J. Lumin.*, 94/95, 1, 2001;

217. Jia, D., Meltzer, R.S., Yen, W.M., Ce^{3+} energy levels relative to the band structure in CaS : Evidence from photoionization and electron trapping, *J. Lumin.*, 99, 1, 2002;

218. Jia, D. Yen, W.M., Trapping mechanism associated with electron delocalization and tunneling of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, a persistent phosphor, *J. Electrochem. Soc.*, 150, H61, 2003;

219. Jia, D., et al., Temperature-dependent photoconductivity of Ce^{3+} doped SrAl_2O_4 , *J. Lumin.*, 119/120, 55, 2006;

220. Jia, D., Wang, X.J., Yen, W.M., Electron traps in Tb^{3+} -doped CaAl_2O_4 , *Chem. Phys. Lett.*, 363, 241, 2002;

221. Jia, D., Wang, X.J., Yen, W.M., Delocalization, thermal ionization, and energy transfer in singly doped and codoped CaAl_4O_7 and Y_2O_3 , *Phys. Rev. B*, 69, 235113, 2004;

222. Jia, D., et al., Site-dependent thermoluminescence of long persistent phosphorescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, *Opt. Commun.*, 204, 247, 2002;

223. Wang, X.J., et al., Mn²⁺-activated green, yellow, and red long persistent phosphors, *J. Lumin.*, 102/103, 34, 2003;
224. Fei, Q., Chang, C, Mao, D., Luminescence properties of Sr₂MgSi₂O₇ and Ca₂MgSi₂O₇ long lasting phosphors activated by Eu²⁺, Dy³⁺, *J. Alloy. Comp.*, 390, 133, 2005.
225. Zhang, G.B., et al., Photoluminescence of (Eu²⁺Dy³⁺) co-doped silicate long lasting phosphors, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 144-147, 861, 2005.
226. Fu, J., Orange- and red-emitting long-lasting phosphorescence MO:Eu³⁺ (M = Ca,Sr,Ba), *Electrochem. Solid State Lett.*, 3, 350, 2000.
227. Zhang, P., et al., Luminescence characterization of a new long afterglow phosphor of single Ti-doped Y₂O₂S, *J. Lumin.*, 113, 89, 2005;
228. Wang, X., et al., Characterization and properties of a red and orange Y₂O₂S-based long afterglow phosphor, *Mater. Chem. Phys.*, 80, 1, 2003;
- Lin, Y., et al., Anomalous afterglow from Y₂O₃-based phosphor, *J. Alloy. Comp.*, 361, 92, 2003;
229. Lei, B., et al., Spectra and long-lasting properties of Sm³⁺-doped yttrium oxysulfide phosphor, *Mater. Chem. Phys.*, 87, 227, 2004;
230. Wang, J., Wang S., Su, Q., The role of excess Zn²⁺ ions in improvement of red long lasting phosphorescence (LLP) performance of B-Zn₃(PO₄)₂:Mn phosphor, *J. Solid State Chem.*, 177, 895, 2004;
231. Wang, J., Su, Q., Wang, S., A novel red long lasting phosphorescent (LLP) material B-Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺,Sm³⁺, *Mater. Res. Bull.*, 40, 590, 2005;
232. Hosono, H., et al., Long lasting phosphorescence properties of Tb³⁺-activated reduced calcium aluminate glasses, *J. Phys.*, C10, 9541, 1998;
233. Jain, V.K., Charge carrier trapping and thermoluminescence in calcium fluoride-based phosphors, *Radiat. Phys. Chem.*, 36, 47, 1990;
234. Jia, D., Zhu, J., Wu, B., Trapping centers in CaS:Bi³⁺ and CaS:Eu²⁺,Tm³⁺, *J. Electrochem. Soc*, 147, 386, 2000;
235. Jia, D., Zhu, J., Wu, B., Influence of co-doping with Cl⁻ on the luminescence of CaS:Eu²⁺, *J. Electrochem. Soc*, 147, 3948, 2000;
236. Jia, D., et al., Trapping processes in CaS:Eu²⁺,Tm³⁺, *J. Appl. Phys.*, 88, 3402, 2000;
237. Азаров А.Д., Большухин В.А., Евдокимова Т.В., Социн Н.П.Светозапасающие люминофоры сверхдлительного послесвечения, "Электронная промышленность 2006, №1, 24-28;
238. "Фотолюминофор с длительным послесвечением" Кириллов Е.А.,Гусынин Б.А.,Большухин В.А.,Азаров А.Д. Патент РФ № 2192444;
239. "Фотолюминофор со сверхдлительным послесвечением" Социн Н.П.,Сысуева Н.М.,Личманова В.Н.,Кириллов Е.А.,Гусынин Б.А.,Большухин В.А.,Азаров А.Д. Патент РФ № 2194736;
240. "Стабильный фотолюминофор с длительным послесвечением"Азаров А.Д., Большухин В.А.,Левонovich Б.Н.,Личманова В.Н. Патент РФ № 2217467;
241. ТУ 2661-015-75272259-2007;

242. <http://www.phosphors.ru/>;
243. Aitasalo, T., et al., Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} - and R^{3+} -doped CaAl_2O_4 , *J. Alloy. Comp.*, 380, 4, 2004;
244. Aitasalo, T., et al., Effect of temperature on the luminescence processes of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, *Radiat. Meas.*, 38, 727, 2004;
245. Liu, Y, Lei, B., Shi, C, Luminescent properties of a white afterglow phosphor $\text{CdSiO}_3:\text{Dy}^{3+}$, *Chem. Mater.*, 17, 2113, 2005;
246. Jiang, L., et al., Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -based phosphors co-doped with different rare-earth ions, *J. Alloy. Comp.*, 377, 211, 2004;
247. Dorenbos, P., Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} co-doped aluminate and silicate compounds, *J. Electrochem. Soc.*, 152, H107, 2005;
248. Yamaga, M., et al., Radiative and nonradiative decay processes responsible for long-lasting phosphorescence of Eu^{2+} -doped barium silicates, *Phys. Rev. B*, 71, 205102, 2005;
249. Clabau, F., et al., Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} , *Chem. Mater.*, 17, 3904, 2005;
250. Li, C.Y Su, Q., Action of co-dopant in electron-trapping materials: The case of Sm^{3+} in Mn^{2+} -activated zinc borosilicate glasses, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2190, 2004;
251. Aitasalo, T., et al., Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare-earth ions, *J. Solid State Chem.*, 171, 114, 2003;
252. Lin, Y.H., et al., Influence of co-doping different rare-earth ions on the luminescence of CaAl_2O_4 -based phosphors, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 23, 175, 2003;
253. Yamaga, M., et al., Mechanism of long-lasting phosphorescence process of Ce^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ melilite crystals, *Phys. Rev. B*, 65, 235108, 2002;
254. Lin, Y.H., et al., The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline-earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 , *Mater. Chem. Phys.*, 70, 156, 2001;
250. Kamada, M., Murakami, J., Ohno, N., Excitation spectra of a long-persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy in vacuum ultraviolet region, *J. Lumin.*, 87–9, 1042, 2000;
251. Basun, S.A., et al., Optical and photoelectrical studies of charge-transfer processes in $\text{YAlO}_3:\text{Ti}$ crystals, *Phys. Rev. B*, 54, 6141, 1996;
252. Peskin, U., Analysis of a dissipative resonant tunneling trap by temperature-dependent Langevin–Schrodinger equations, *J. Chem. Phys.*, 113, 1, 2000;
253. Nakazawa, E., Fundamentals of Luminescence, in *Phosphor Handbook*, Shionoya, S. Yen, W.M., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 1999, chap. 2, sec. 6;
254. Curie, D., *Luminescence in Crystals*, Methuen & Company Ltd., London,

1963, pp. 195;

255. McKeever, S.W.S., Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1985;

256. Chen, R. McKeever, S.W.S., Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore, 1997;

257. Jia, D. Yen, W.M., Enhanced V^{3+} center afterglow in $MgAl_2O_4$ by doping with Ce^{3+} , J. Lumin., 101, 115, 2003;

258. Jia, D., et al., Green phosphorescence of $CaAl_2O_4:Tb^{3+}, Ce^{3+}$ through persistent energy transfer, Appl. Phys. Lett., 80, 1535, 2002;

259. Jia, D., et al., Persistent energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} in $CaAl_2O_4$, J. Appl. Phys., 93, 148, 2003;

260. Jia, D., Wu, B., Zhu, J., Luminescence of Bi^{3+} and Eu^{2+} double centers doped in CaS host, Acta Phys. Sin., 8, 813, 1999;

261. Jia, D., Zhu, J., Wu, B., Correction of excitation spectra of long persistent phosphors, J. Lumin., 90, 33, 2000;

262. de Groot, W., Saturation effects in the short-duration photoluminescence of zinc sulfide phosphors, Physica, 6, 393, 1939;

263. Basun, S., et al., The analysis of thermoluminescence glow curves, J. Lumin., 104, 283, 2003;

264. Yuan, H., et al., The long-persistent photoconductivity of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ single crystal, J. Electrochem. Soc., 147, 3154, 2000;

265. Kumar, V.R., et al., EPR, luminescence, and IR studies of Mn-activated $ZnGa_2O_4$ phosphor, J. Phys. Chem. Solids, 65, 1367, 2004;

266. Nakamura, T., et al., High frequency EPR of Eu^{2+} -doped strontium aluminate phosphors, J. Mater. Chem., 10, 2566, 2000;

267. Nakamura, T., et al., EPR investigations on Eu^{2+} -doped barium aluminate, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 4011, 1999;

268. Xu, C., et al., Enhancement of adhesion and triboluminescence of $ZnS:Mn$ films by annealing technique, Thin Solid Films, 352, 273, 1999;

269. Li, X., Silica encapsulation study on $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphors, Mater. Chem. Phys., 93, 526, 2005;

270. Xiao, Z. Xiao, Z., Long afterglow silicate luminescent material and its manufacturing method, US Patent 6093346, 2000.

271. Sánchez-Benítez, J., et al., Optical study of $SrAl_{1.7}B_{0.3}O_4:Eu$, R (R = Nd, Dy) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses, J. Solid State Chem., 171, 273, 2003.

272. Qiu, J. Hirao, K., Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped calcium aluminoborate glasses, Solid State Commun., 106, 795, 1998;

273. Qiu, J., et al., Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped aluminosilicate glasses, J. Phys. Chem. Solids, 59, 1521, 1998;

274. Chang, C., et al., Preparation of long persistent $SrO_2Al_2O_3$ ceramics and their luminescent properties, J. Alloy. Comp., 348, 224, 2003;

275. Lin, Y., Tang, Z., Zhang, Z., Preparation of long-afterglow $Sr_4Al_{14}O_{25}$ -based luminescent material and its optical properties, Mater. Lett. 51,

14, 2001;

276. Nag, A. Kutty, T.R.N., The mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.2$) and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14-x}\text{B}_x\text{O}_{25}$ ($0.1 < x < 0.4$) co-doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} , *Mater. Res. Bull.*, 39, 331, 2004;

277. Jiang, L., et al., A new long persistent blue-emitting $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ prepared by sol-gel method, *Mater. Lett.*, 58, 1825, 2004;

278. Lin, Y., et al., Preparation and characterization of long afterglow $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based (M:Ca,Sr, Ba) photoluminescent phosphors, *Mater. Chem. Phys.*, 82, 860, 2003;

279. Jiang, L., Chang, C., and Mao, D., Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors activated by $\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ and Nd^{3+} , *J. Alloy. Comp.*, 360, 193, 2003;

280. Alvani, A.A.S., Moztaarzadeh, F., and Sarabi, A.A., Preparation and properties of long afterglow in alkaline-earth silicate phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 , *J. Lumin.*, 115, 147, 2005;

281. Alvani, A.A.S., Moztaarzadeh, F., and Sarabi, A.A., Effects of dopant concentrations on phosphorescence properties of Eu/Dy-doped $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, *J. Lumin.*, 114, 131, 2005;

282. Chen, Y., et al., Luminescent properties of blue-emitting long afterglow phosphors $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ($x = 0,1$), *J. Lumin.*, 118, 70, 2006;

283. Wang, Y.H., et al., Synthesis of long afterglow phosphor $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ via sol-gel technique and its optical properties, *J. Rare Earth*, 23, 625, 2005;

284. Lin, Y., et al., Luminescent properties of a new long afterglow Eu^{2+} - and Dy^{3+} -activated $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, 683, 2001;

285. Kuang, J.Y., et al., Blue-emitting long-lasting phosphor, $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{2+},\text{Ho}^{3+}$, *Solid State Commun.*, 136, 6, 2005;

286. Guo, C., et al., Luminescent properties of Eu^{2+} and Ho^{3+} co-doped CaGa_2S_4 phosphor, *Phys. State Sol. (a)*, 201, 1588, 2004;

287. Yao, G.Q., et al., Luminescent properties of $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, *J. Mater. Chem.*, 8, 585, 1998;

288. Zhang, J., et al., Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Nd}:\text{Eu}$, *Mater. Lett.*, 57, 4315, 2003;

289. Lei, B., et al., Luminescence properties of $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ phosphors, *J. Lumin.*, 109, 215, 2004;

290. Li, C., et al., Photostimulated long lasting phosphorescence in Mn^{2+} -doped zinc borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 321, 191, 2003;

291. Qiu, J., Igarashi, H., and Makishima, A., Long-lasting phosphorescence in $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ crystallites precipitated in transparent $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass ceramics, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 6, 431, 2005;

292. Matsui, H., et al., Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl_2O_4 : Triboelectricity-induced electroluminescence, *Phys. Rev. B*, 69, 235109, 2004;

293. Uheda, K., et al., Synthesis and long-period phosphorescence of

- ZnGa₂O₄:Mn²⁺ spinel, *J. Alloy. Comp.*, 262/263, 60, 1997;
294. Lei, B., et al., Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of Mg₂SnO₄:Mn²⁺ phosphor, *J. Lumin.*, 118, 173, 2006;
295. Wang, J., Wang, S., and Su, Q., Synthesis, photoluminescence, and thermostimulated-luminescence properties of novel red long-lasting phosphorescent materials β-Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺, M³⁺ (M = Al and Ga), *J. Mater. Chem.*, 14, 2569, 2004;
296. Wang, J., Su, Q., and Wang, S., Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in β-Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺, Zr⁴⁺, *J. Phys. Chem. Solids*, 66, 1171, 2005;
297. Kuang, J.Y., et al., Long-lasting phosphorescence of Tb³⁺-doped MO (M = Ca, Sr), *Chin. J. Inorg. Chem.*, 21, 1383, 2005;
298. Liu, Z. and Liu, Y., Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO₃:Tb³⁺, *Mater. Chem. Phys.*, 93, 129, 2005;
299. Takayama, T., et al., Growth and characteristics of a new long afterglow phosphorescent yttrium tantalite crystal, *J. Cryst. Growth*, 275, e2013, 2005;
300. Jia, D., Zhu, J., and Wu, B.Q., Luminescence and energy transfer in CaAl₄O₇:Tb³⁺, Ce³⁺, *J. Lumin.*, 93, 107, 2001;
301. Ito, Y., et al., Luminescence properties of long-persistence silicate phosphors, *J. Alloy. Comp.*, 408–412, 907, 2006;
302. Yamazaki, M. and Kojima, K., Long-lasting afterglow in Tb³⁺-doped SiO₂–Ga₂O₃–CaO–Na₂O glasses and its sensitization by Yb³⁺, *Solid State Commun.*, 130, 637, 2004;
303. Kodama, N., et al., Long-lasting phosphorescence in Ce³⁺-doped Ca₂Al₂SiO₇ and CaYAl₃O₇ crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1715, 1999;
304. Jia, W., et al., UV excitation and trapping centers in CaTiO₃:Pr³⁺, *J. Lumin.*, 119/120, 13, 2006;
306. Liu, Z., et al., Long afterglow in Pr³⁺ and Li⁺ co-doped CaZrO₃, *Opt. Commun.*, 251, 388, 2005;
307. Kuang, J. Liu, Y., White-emitting long-lasting phosphor Sr₂SiO₄:Dy³⁺, *Chem. Lett.*, 34, 598, 2005;
308. Kuang, J., Liu, Y., Zhang, J., White-light-emitting long-lasting phosphorescence in Dy³⁺-doped SrSiO₃, *J. Solid State Chem.*, 179, 266, 2006;
309. Zhang, J., Liu, Y., Man, S., Afterglow phenomenon in erbium and titanium codoped Gd₂O₂S phosphors, *J. Lumin.*, 117, 141, 2006;
310. Kang, C.C., et al., Synthesis and luminescent properties of a new yellowish-orange afterglow phosphor Y₂O₂S:Ti, Mg, *Chem. Mater.*, 15, 3966, 2003;
311. Jia, D., Zhu, J., Wu, B., Improvement of persistent phosphorescence of Ca_{0.9}Sr_{0.1}S:Bi³⁺ by codoping Tm³⁺, *J. Lumin.*, 91, 59, 2000;
312. Murayama, Y., Other phosphors, *Phosphor Handbook*, Shionoya, S. Yen, W.M., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 1999, chap. 12;
313. Kuang, J. Liu, Y., Luminescence properties of a Pb²⁺-activated long-afterglow phosphor, *J. Electrochem. Soc.*, 153, G245, 2006;

314. Fu, J., Orange- and violet-emitting long-lasting phosphors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 255, 2002;
315. Lei, B., et al., Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm³⁺-doped CdSiO₃, *J. Solid State Chem.*, 177, 1333, 2004;
316. Qiu, J. Makishima, A., Ultraviolet radiation-induced structure and long-lasting phosphorescence in Sn²⁺-Cu²⁺ co-doped silicate glass, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 4, 35, 2003;
317. Lei, B., Liu, Y., Tang, G., Unusual afterglow properties of Tm³⁺-doped yttrium oxysulfide, *Chem. J. Chin. Univ.*, 24, 782, 2003;
318. Kuang, J. Liu, Y., Trapping effects in CdSiO₃:In³⁺ long afterglow phosphor, *Chin. Phys. Lett.*, 23, 204, 2006;

Глава 2.4.

319. Винокуров Л. А., Фок М.В. *Опт. и спектр.*, 1956, т. 1, № 2, с. 248—254;
320. Левшин В. Л., Орлов Б. М. Там же, 1959, т. 7, № 4, с. 530—536;
321. Goldstein B., Drogkin J. *J. Phys. Rev.*, 1962, v. 126, p. 966—970;
322. Ребане К.-С. Я., Ритгас В. И. *Ж. прикл. спектр.*, 1965, т. 2, с. 350—355;
323. Baur G., Knobloch J., Riehl N. e. a. *Proceedings of the International Conference on Luminescence. Budapest, Academia Klado, 1968, pp. 1012—1014;*
324. M. Tabei, S. Shionoya, *Journal of Luminescence, Volume 15, Issue 2, June 1977, pp. 201-215;*
325. Seymour P. Keller, *Phys. Rev.* 113, 1415—1416 1959;
326. R. Lawrence, J. A. Tuchman, *Phys. Rev. B* 57, 12094—12103 (1998);
327. Nanto, H. Hirai, Y. Ikeda, M. Kadota, M. Nishishita, J. Nasu, S. Douguchi, Y. The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, 1995 V. 2, 175 - 177;
328. Berg, O.E. Kaiser, H.F., *J. Appl. Phys.*, 18, 343, 1947;
329. Kotera, N., Eguchi, S., Miyahara, J., Matsumoto, S., Kato, H., Japanese Patent Disclosure (Kokai) 55-12145 (1980);
330. Sonoda, M., Takano, M., Miyahara, J., Kato, H., *Radiology*, 148, 833, 1983;
331. Niimura, N., Karasawa, Y., Tanaka, I., Miyahara, J., Takahashi, K., Saito, H., Koizumu, S., Hidaka, K., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 349, 521, 1994;
332. Iwase, N., Tadaki, S., Hidaka, S., Koshino, N., *J. Luminesc.*, 60&61, 618, 1994;
333. Hosoi, Y., Saito, H., Kojima, Y., Arakawa, S., Takahashi, K., *Proc. SPIE 1651: Medical Imaging: Instrumentation*, The Soc. Photo-opt. Instr. Engineers, Washington, 1992, 236;
334. Meijerink, A. Blasse, G., *Proc. Lumin. Sci. and Techn. (ECS'88-24)*, Srtruck, C.W., DiBartolo, B. Yen, W.M., Eds., Electrochem. Soc., Pennington, 1989, 279;
335. Meijerink, A. Blasse, G., *Mater. Chem. Phys.*, 21, 261, 1989;

336. Sato, M., Tanaka, T., Ohta, M., *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1851, 1994;
337. Nanto, H., Murayama, K., Usuda, T., Taniguchi, S., Takeuchi, N., *Proc. SPIE 1736: X-ray Detector Physics and Applications*, Hoover, R.B., Ed., The Soc. Photo-opt. Instr. Engineers, Washington, 1993, 10;
338. Amitani, K. Honda, S., Properties of RbX:Tl(X = Br,I) photostimulable phosphors, presented at the *174th Electrochem. Soc. Meeting*, Chicago, Oct. 9 to 14, 1988;
339. Kano, T., Takahashi, T., Okajima, K., Umetani, K., Ataka, S., Yokouchi, H., Suuki, R., *Appl. Phys. Lett.*, 48, 1117, 1986;
340. Rabatin, J.G. Brines, M., *170th Electrochem. Soc. Meeting*, San Diego, Oct. 19 to 24, 1986;
341. Gasiot, J., Braunlich, P., Fillard, J.P., *Appl. Phys. Lett.*, 40, 376, 1982;
342. Meijerink, A., Schipper, W.J., Blasse, G., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 997, 1991;
343. Takahashi, K., Kohda, K., Miyahara, J., Kanemitsu, Y., Amitani, K., Shionoya, S., *J. Luminesc.* 31&32, 266, 1984;
344. Iwabuchi, Y., Mori, N., Takahashi, K., Matsuda, T., Shionoya, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 178, 1994;
345. Takahashi, K., Miyahara, J., Shibahara, Y., *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1492, 1985;
346. Kato, H., *Computed Radiography*, Tateno, Y., Iimuma, T., Takano, M., Eds., Springer-Verlag, Tokyo, 1987, chap. 3;
347. Rey, J.M. Bill, H., *J. Lumin*, 97, 224, 2002;
348. Knitel, M.J., Hommels, B., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., Berezovskaya, I., Dotsenko V., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 449, 595, 2000;
349. Leblans, P.J.R., Struye, L., Williams, P., *Proc. SPIE 4320*, 2001, 59;
350. Jia, W., Yuan, H., Holmstrom, S., Liu, H., Yen, W.M., *J. Lumin*, 83-84, 465, 1999;
351. Karthikeyani, A. Jagannathan, R., *J. Lumin.*, 86, 79, 2000;
352. Takahashi, K., *J. Lumin*, 100, 307, 2002;
353. Rowlands, J.A., *Phys. Med. Biol.* 47, R123, 2002;
354. Schweizer, S., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 187, 335, 2001;

Глава 2.5.

355. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 21 edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring 1995 R. G. Bautista "Separation chemistry" Chapter 139
356. И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, П.И. Федоров, С.С. Коровин "Химия и технология редких и рассеянных элементов" под ред. К.А. Большакова, М. Высшая школа, 1976, т. 2 стр. 106-140
357. . Патент РФ №2061769, Петрик В.И. "Способ извлечения осмия из кислых растворов" 1996

358. Е.А.Брин, В.М.Витютнев, В.Н.Косяков, Использование триоктилфосфин-оксида для экстракционного выделения и очистки ТПЭ, препринт НИИАР, Димитровград, 1979, 11 с.
359. И.Н. Попков, И.Н. Целик, Т.А. Пентковская, И.Д. Сох, Укр. хим. журнал, 34, № 10 1066 (1968).
360. И.Н. Попков, И.Н. Целик, Л.П. Черник, Т.А. Пентковская, Т.И. Бурова. ДАН СССР, 173, № 6, 1351 (1967).
361. Oikawa, M., Matsuura, S., Japanese Patent Disclosure (Kokai) 53-94281 (1978).
362. Martin, J.S., U.S. Patent 3,595,804, 1971.
363. Watanabe, M., Nishimura, T., Omi, T., Kohmoto, K., Kobuya, A., and Shimizu, K., Japanese Patent Disclosure (Kokai) 53-127384.
364. Verstegen, J.M.P.J., Verlijdsdonk, J.G., De Meester, E.P.J., Van de Spijker, W.M.M., U.S. Patent 4,216,408, 1978.
365. Royce, M.R., Smith, A.L., Thomsen, S.M., and Yocom, P.N., Electrochem. Soc. Spring Meeting Abstr., 1969, 86.
366. Pallila, F.C., O'Reilly, B.E., J. Electrochem. Soc., 115, 1076, 1968.
367. Yamamoto, H. and Kano, T., J. Electrochem. Soc., 126, 305, 1979
368. Parker S. G., Johnson R. E. J. Electrochem. Soc, 1972, v. 119, p. 610— 614.
369. Matsubara T. Mater. Res. Bull., 1972, v. 7, № 9, p. 963— 970.
370. Yocom P. N., Wittke J. P., Ladany I., Met. Trans., 2, 763-757, 1971;
371. Вишняков А.В., Социн Н.П., Фотонакопительный люминофор и способ его получения, Патент РФ № 2236434, 2004
372. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
373. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
374. Levy, S., J. Electrochem Soc., 101, 99, 1954.
375. Nonogaki, S., Abstr. Electrochem. Soc., 1982 Meeting, 812.
376. Brinker, C.J., and Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
377. M. Wang, Q. Huang, H. Zhong, X. Chen, Z. Xue and X. You, Cryst. Growth Des. 7 (2007), pp. 2106–2111.
378. . F. Tao, Z. Wang, L. Yao, W. Cai and X. Li, Growth Des. 7 (2007), pp. 854–858.
379. Y. Sun, Y. Chen, L. Tian, Y. Yu, X. Kong, J. Zhao and H. Zhang, Nanotechnology 18 (2007), pp. 275609/1–275609/9.
380. J. Lemyre, A. Ritcey, Chem. Mater. 17 (2005), pp. 3040–3043.
381. C. Li, X. Liu, P. Yang, C. Zhang, H. Lian and J. Lin, J. Phys. Chem. C 112 (2008), pp. 2904–2910.
382. E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. van Eijk, A. Vink, C. Fouassier and F. Guillen, J. Lumin. 97 (2002), pp. 212–223.
383. C. Li, X. Liu, P. Yang, C. Zhang, H. Lian and J. Lin, J. Phys. Chem. C112 (2008), pp. 2904–2910.

384. G. Wang, W. Qin, D. Zhang, G. Wei, K. Zheng, L. Wang, F. Ding, *Journal of Fluorine Chemistry*, V 130, 8, 2009, pp. 755-758
385. L. Yang, H. Song, L. Yu, Z. Liu, S. Lu, *Journal of Luminescence* V 116, 1-2, 2006, pp. 101-106
386. L. Liu, B. Li, R. Qin, H. Zhao, X. Ren, Z. Su *Solid State Sciences* V. 12, 3, 2010, pp. 345-349
387. Wang G., Qin W., Wang L., Wei G., Zhu P., Zhang D., Ding F., *Journal of rare earths*, V. 27, 3, 2009, p. 394
388. X. Chen, W. Wang, X. Chen, J. Bi, L. Wu, Z. Li, X. Fu, *Materials Letters*, V. 63, 12, 2009, pp. 1023-1026

Глава 3.1.

389. Коншин А.А. Защита полиграфической продукции от фальсификации. М.:ООО «Синус», 1999. - 160 с.
390. И.Павлов, А.Потапов "Контроль подлинности документов, ценных бумаг и денежных знаков. Учебно-справочное пособие". - М.: Техносфера, 2006. - 472 с.
391. Патент США № 4047033 Malmberg T.A.H "Checking an identity, authority or check document or the like" 21.10.1975;
392. Патент РФ № 2137612, Петрик В.И. "Способ идентификации и защиты акцизных марок, банкнот, ценных бумаг, документов и изделий и носитель скрытого изображения в качестве идентификационной и защитной метки", 18.09.1998;
393. Патент РФ №2333108, Петрик В.И. "Способ идентификации и защиты акцизных марок, банкнот, ценных бумаг, документов и изделий и носитель скрытого изображения в качестве идентификационной защитной метки" 18.09.1998;
394. Заявка на патент США 20070044679 A1, Petrik; Viktor I. "White-fluorescent anti-stokes compositions and methods" 01.03.2007;
395. Petrik V.I., "White-fluorescent anti-stokes composition and methods, WO 2008/004015 A2, 10.01.2008
396. Патент № 2039104. Петрик В.И. "Способ выделения металлического радиогенного осмия 187 из ренийсодержащих бедных и ультрабедных руд". 27.12.1993;
397. Патент №2061769. Петрик В.И. "Способ извлечения осмия из кислых растворов". 28.09.1994;
398. Патент № 2074420 Петрик В.И. "Способ защиты от подделки банкнот, ценных бумаг и документов".17.06.1996;
399. Международная заявка РСТ WO 97/46981 A1 Петрик В.И. "Способ защиты от подделки банкнот, ценных бумаг и документов" 06.06.1996;
400. Международная заявка РСТ WO 98/12671 A1 Петрик В.И. "Способ и средство защиты от подделки ценных бумаг и документов"

23.09.1996;

401. Патент №2077072 Петрик В.И. "Способ и средство защиты от подделки ценных бумаг и документов". 26.09.1996;

402. Петрик В.И. "Способ регистрации изотопа осмия – 187". Патент № 2086969. 20.01.1997;

403. Патент № 2086968 Петрик В.И. "Устройство для регистрации изотопа осмий– 187". 20.01.1997;

Глава 3.2.

404. Tissue, B.M., Chem. Mater. 10, 2837, 1998;

405. Lebbou K., Perriat P., Tillement O., J. Nanosci. Nanotech. 5, 1448, 2005;

406. Bhargava R.N., J. Lumin. 72 (4), 46, 1997;

407. Reid M.F., In: Newman D.J., Ng B. (Eds.), Crystal Field Handbook. Cambridge Univ. Press, Cambridge, p. 190, 2000;

408. Wybourne B.G., Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience, New York, 1965;

409. Newman D.J., Proc. Rare Earth Res. Conf., 10th 2, 1135, 1973;

410. Zhorin V.V., Liu G.K., J. Alloys Compd. 275–277, 137, 1998;

411. Chen W., Malm J.O., Zwiller V., Huang Y.N., Liu S.M., Wallenberg R., Bovin J.O., Samuelson L., Phys. Rev. B 61, 11021, 2000;

412. Chen W., Joly A.G., Malm J.O., Bovin J.O., J. Appl. Phys. 95, 667, 2004;

413. Tanner P.A., J. Nanosci. Nanotech. 5, 1455, 2005;

414. Prasad P.N., Nanophotonics. Wiley, New York, 2004;

415. McCumber D.E., Sturge M.D., J. Appl. Phys. 34, 1682, 1963;

416. Mac Farlane R.M., Shelby R.M., In: Kaplyanskii A.A., Mac Farlane R.M. (Eds.), Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. North-Holland, Amsterdam, p. 51, 1987;

417. Schniepp H., Sandoghdar V., Phys. Rev. Lett. 89, 257403, 2002;

418. Gersten, J., Nitzan, A., J. Chem. Phys. 75, 1139, 1981;

419. Chew H., Phys. Rev. A 38, 3410, 1988;

420. Tamura A., Phys. Rev. B 52, 2688, 1995;

421. Chen X.Y., Zhuang H.Z., Liu G.K., Li S., Niedbala R.S., J. Appl. Phys. 94, 5559, 2003;

422. Huber D.L., In: Yen, W.M., Selzer, P.M. (Eds.), Laser Spectroscopy of Solids. Springer, New York, p. 83, 1981;

423. Miyakawa T., Dexter D.L., Phys. Rev. B 1, 2961, 1970;

424. Bar S., Huber G., Gonzalo J., Perea A., Climent A., Paszti F., Mater. Sci. Eng. B Solid 105, 30, 2003;

425. Bar S., Huber G., Gonzalo J., Perea A., Munz M., Appl. Phys. A Matter 80, 209, 2005;

426. Qi Z.M., Shi C.S., Zhang W.W., Zhang W.P., Hu T.D., Appl. Phys.

- Lett. 81, 2857, 2002;
427. Zhang W.W., Mei X., Zhang W.P., Min Y., Qi Z.M., Xia S.D., Garapon C., *Chem. Phys. Lett.* 376, 318, 2003;
428. Wang H.Z., Uehara M., Nakamura H., Miyazaki M., Maeda H., *Adv. Mater.* 17, 2506, 2005;
429. Mercier B., Dujardin C., Ledoux G., Louis C., Tillement O., Perriat P., *J. Appl. Phys.* 96, 650, 2004;
430. Schmechel R., Kennedy M., Von Seggern H., Winkler H., Kolbe M., Fischer R.A., Li X.M., Benker A., Winterer M., Hahn H., *J. Appl. Phys.* 89, 1679, 2001;
431. Meltzer R.S., Feofilov S.P., Tissue B., Yuan H.B., *Phys. Rev. B* 60, R14012, 1999;
432. Chen X.Y., Skanthakumar S., Liu G.K., Yang L., Shi D., Lian J., Wang L.M., Cook R.E., In: Dirote E.V. (Ed.), *Nanotechnology Focus*. Nova Science Publishers, New York, pp. 141–173, 2005;
433. Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A., Speghini A., Bettinelli M., *J. Phys. Chem. B* 106, 5622, 2002;
434. Liu G.K., Zhuang H.Z., Chen X.Y., *Nano Lett.* 2, 535, 2002;
435. Yang H.S., Hong K.S., Feofilov S.P., Tissue B.M., Meltzer R.S., Dennis W.M., *J. Lumin.* 83–84, 139, 1999;
436. Liu G.K., Chen X.Y., Zhuang H.Z., Li S., Niedbala R.S., *J. Appl. Phys.* 94, 5559, 2003;
437. Prasad P.N., *Nanophotonics*. Wiley, New York, 2004;
438. Auzel F., In: Liu G.K., Jacquier B. (Eds.), *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, Berlin, p. 266, 2005;
439. Van De Rijke F., Zijlmans H., Li S., Vail T., Raap A.K., Niedbala R.S., Tanke H.J., *Nat. Biotechnol.* 19, 273, 2001;
440. Yan R.X., Li Y.D., *Adv. Funct. Mater.* 15, 763, 2005;
441. Heer S., Kompe K., Gudel H.U., Haase M., *Adv. Mater.* 16, 2102, 2004;
442. Yi G.S., Lu H.C., Zhao S.Y., Yue G., Yang W.J., Chen D.P., Guo L.H., *Nano Lett.* 4, 2191, 2004;
443. Wang L.Y., Yan R.X., Hao Z.Y., Wang L., Zeng J.H., Bao H., Wang X., Peng Q., Li Y.D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 6054, 2005;
444. Wang W., Wu M., Liu G.K., *Spectrosc. Lett.* 40, 1, 2007;
445. Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A., Speghini A., Bettinelli M., *J. Appl. Phys.* 96, 661, 2004;
446. Matsuura D., *Appl. Phys. Lett.* 81, 4526, 2002;
447. Yi G.S., Sun B.Q., Yang F.Z., Chen D.P., Zhou Y.X., Cheng J., *Chem. Mater.* 14, 2910, 2002;
448. Patra A., Friend C.S., Kapoor R., Prasad P.N., *Appl. Phys. Lett.* 83, 284, 2003;
449. Yang L., Song H., Yu L., Liu Z., Lu S., *J. Lumin.* 116, 101, 2006;
450. Meltzer R.S., Yen W.M., Zheng H.R., Feofilov S.P., Dejneka M.J., Tissue B.M., Yuan H.B., *Phys. Rev. B* 64, 100201, 2001;

451. Meltzer R.S., Hong K.S., Phys. Rev. B 61, 3396, 2000;
452. Meltzer R.S., Yen W.M., Zheng H.R., Feofilov S.P., Dejneka M.J., Phys. Rev. B 66, 224202, 2002;
453. Ma E., Hu Z., Wang Y., Bao F., J. Lumin. 118, 131, 2006;
454. Riwozki K., Meyssamy H., Kornowski A., Haase M., J. Phys. Chem. B 104, 2824, 2000;
455. Lehmann O., Kompe K., Haase M., J. Am. Chem. Soc. 126, 14935, 2004;
456. Lehmann O., Meyssamy H., Kompe K., Schnablegger H., Haase M., J. Phys. Chem. B 107, 7449, 2003;
457. Riwozki K., Meyssamy H., Schnablegger H., Kornowski A., Haase M., Angew. Chem. Int. Ed. 40, 573, 2001;
458. Kompe K., Borchert H., Storz J., Lobo A., Adam S., Moller T., Haase M., Angew. Chem. Int. Ed. 42, 5513, 2003;
459. Schmechel R., Kennedy M., Von Seggern H., Winkler H., Kolbe M., Fischer R.A., Li X.M., Benker A., Winterer M., Hahn H., J. Appl. Phys. 89, 1679, 2001;
460. Dhanaraj J., Jagannathan R., Kutty T.R.N., Lu C.H., J. Phys. Chem. B 105, 11098, 2001;
461. Wakefield, G., Holland, E., Dobson P.J., Hutchison J.L., Adv. Mater. 13, 1557, 2001;
462. Goldburt E.T., Kulkarni B., Bhargava R.N., Taylor J., Libera M., J. Lumin. 72–74, 190, 1997;
463. Sharma P.K., Jilavi M.H., Nass R., Schmidt H., J. Lumin. 82, 187, 1999;
464. van Dijken A., Makkinje J., Meijerink A., J. Lumin. 92, 323, 2001;
465. Barnes M.D., Mehta A., Thundat T., Bhargava R.N., Chhabra V., Kulkarni B., J. Phys. Chem. B 104, 6099, 2000;
466. Bartko A.P., Peyser L.A., Dickson R.M., Mehta A., Thundat T., Bhargava R., Barnes M.D., Chem. Phys. Lett. 358, 459, 2002;
467. Bol A.A., Van Beek R., Meijerink A., Chem. Mater. 14, 1121, 2002;
468. Brus L.E., J. Phys. Chem. 90, 2555, 1986;
469. Kik P.G., Polman A., Mater. Sci. Eng. B Solid 81, 3, 2001;
470. Hori Y., Biquard X., Monroy E., Jalabert D., Enjalbert F., Dang L.S., Tanaka M., Oda O., Daudin B., Appl. Phys. Lett. 84, 206, 2004;
471. Bol A.A., Meijerink A., Phys. Rev. B 58, R15997, 1998;
472. Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A., Phys. Rev. Lett. 72, 416, 1994;
473. Smith B.A., Zhang J.Z., Joly A., Liu J., Phys. Rev. B 62, 2021, 2001;
474. Tanaka M., Qi J., Masumoto Y., J. Lumin. 87–89, 472, 2000;
475. Bhargava R.N., J. Lumin. 70, 85, 1996;
476. Liu S.M., Xu Z., Liu F.Q., Xu X.R., J. Chin. Rare Earth Soc. 19, 566, 2001;
477. Liu S.M., Liu F.Q., Wang Z.G., Chem. Phys. Lett. 343, 489, 2001;
478. Chen W., Joly A.G., Malm J.O., Bovin J.O., J. Appl. Phys. 95, 667,

2004;

479. Franzo G., Vinciguerra V., Priolo F., Appl. Phys. A 69, 3, 1999;
480. Chen W., Malm J.O., Zwiller V., Wallenberg R., Bovin J.O., J. Appl. Phys. 89, 2671, 2001;
481. Ihara M., Igarashi T., Kusunoki T., Ohno K., J. Electrochem. Soc. 147, 2355, 2000;
482. Schmidt T., Muller G., Spanhel L., Kerkel K., Forchel A., Chem. Mater. 10, 65, 1998;
483. Wang X., Kong X.G., Shan G.Y., Yu Y., Sun Y.J., Feng L.Y., Chao K.F., Lu S.Z., Li Y.J., J. Phys. Chem. B 108, 18408, 2004;
484. Kohls M., Bonanni M., Spanhel L., Su D., Giersig M., Appl. Phys. Lett. 81, 3858, 2002;
485. Capobianco J.A., Vetrone F., Boyer J.C., Speghini A., Bettinelli M., J. Phys. Chem. B 106, 1181, 2002;
486. Xiao S., Yang X., Liu Z., Yan X.H., Opt. Mater. 28, 285, 2006;
487. Zhang L.L., Guo C.X., Zhao J.J., Hu J.T., Chin. Phys. Lett. 22, 1225, 2005;
488. Ishizumi A., Kanemitsu Y., Appl. Phys. Lett. 86, 253106, 2005;
489. Andreev T., Hori Y., Biquard X., Monroy E., Jalabert D., Farchi A., Tanaka M., Oda O., Dang L.S., Daudin B., Phys. Rev. B 71, 115310, 2005;
490. Andreev T., Monroy E., Gayral B., Daudin B., Liem N.Q., Hori Y., Tanaka M., Oda O., Dang D.L.S., Appl. Phys. Lett. 87, 021906, 2005;
491. Hori Y., Andreev T., Biquard X., Monroy E., Jalabert D., Dang L.S., Tanaka M., Oda O., Daudin B., Phys. Status Solidi C 2, 2373, 2005;
492. Chen W., Bovin J.O., Joly A.G., Wang S.P., Su F.H., Li G.H., J. Phys. Chem. B 108, 11927, 2004;
493. Yanes A.C., Del Castillo J., Torres M., Peraza J., Rodriguez V.D., Mendez-Ramos J., Appl. Phys. Lett. 85, 2343, 2004;
494. Nogami M., Enomoto T., Hayakawa T., J. Lumin. 97, 147, 2002;
495. Del Castillo J., Rodriguez V.D., Yanes A.C., Mendez-Ramos J., Torres M.E., Nanotechnology 16, S300, 2005;
496. Jeon S., Braun P.V., Chem. Mater. 15, 1256, 2003;
497. Qi Z.M., Shi C.S., Zhang W.W., Zhang W.P., Hu T.D., Appl. Phys. Lett. 81, 2857, 2002;
498. Patra A., Friend C.S., Kapoor R., Prasad P.N., Chem. Mater. 15, 3650, 2003;
499. Bang J., Yang H., Holloway P.H., J. Chem. Phys. 123, 084709, 2005;
500. Ji J.M., Senter R.A., Tessler L.R., Back D., Winter C.H., Coffey J.L., Nanotechnology 15, 643, 2004;
501. Priolo F., Franzo G., Iacona F., Pacifici D., Vinciguerra V., Mater. Sci. Eng. B 81, 9, 2001;
502. Lina Liu, Bin Li, Ruifei Qin, Haifeng Zhao, Xinguang Ren Zhongmin Su, Solid State Sciences 12, 3, 345, 2010;
503. Gedanken A., Reisfeld R., Sominski E., Palchik O., Koltypin Y., Panczer G., Gaft M., Minti H., J. Phys. Chem. B 104, 7057, 2000;

504. Gedanken A., Reisfeld R., Sominski L., Zhong Z., Koltypin Y., Panczer G., Gaft M., Minti H., *Appl. Phys. Lett.* 77, 945, 2000;
505. Pol V.G., Reisfeld R., Gedanken A., *Chem. Mater.* 14, 3920, 2002;
506. Chang N.C., Gruber J.B., *J. Chem. Phys.* 41, 3227, 1964;
507. Liu G.X., Hong G.Y., *J. Solid State Chem.* 178, 1647, 2005;
508. Liu G.X., Hong G.Y., Sun D.X., *J. Colloid Interface Sci.* 278, 133, 2004;
509. Chen X.Y., Yang L., Cook R.E., Skanthakumar S., Shi D., Liu G.K., *Nanotechnology* 14, 670, 2003;
510. Rao R.P., *J. Electrochem. Soc.* 143, 189, 1996;
511. Бондарь И.А., Королева Л.Н., Безрук Е.Т., *Неорганические материалы*, 20, 214, 1984;
512. Yu M., Lin J., Fang J., *Chem. Mater.* 17, 1783, 2005;
513. Wang X., Li Y.D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 3497, 2003;
514. Yu L.X., Song H.W., Lu S.Z., Liu Z.X., Yang L.M., Kong X.G., *J. Phys. Chem. B* 108, 16697, 2004;
515. Yu L.X., Song H.W., Lu S.Z., Liu Z.X., Yang L.M., *Chem. Phys. Lett.* 399, 384, 2004;
516. Bai X., Song H.W., Yu L.X., Yang L.M., Liu Z.X., Pan G.H., Lu S.Z., Ren X.G., Lei Y.Q., Fan L.B., *J. Phys. Chem. B* 109, 15236, 2005;
517. Wang X., Sun X.M., Yu D.P., Zou B.S., Li Y.D., *Adv. Mater.* 15, 1442, 2003;
518. Jiang X.C., Sun L.D., Yan C.H., *J. Phys. Chem. B* 108, 3387, 2004;
519. Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y.D., *Nature* 437, 121, 2005;
520. Wang H., Lin C.K., Liu X.M., Lin J., Yu M., *Appl. Phys. Lett.* 87, 18190, 2005;
521. De G., Qin W., Wang W., Gui B., *Optics Communications* 282, 14, 2950, 2009;

Глава 3.3.

522. R. S. Yalow, S. A. Berson, *Nature*, vol. 184 (Suppl 21), pp. 1648-1649, 1959;
523. S. D. Shafran, B. Conway, E. Prasad, J. Greer, J. Vincelette, C. E. Ellis, D. A. Haase, S. L. Walmsley, R. G. Lalonde, D. w. Cameron, *Clin. Infect. Dis.*, vol. 34, pp. 658-661, 2002;
524. T. Fujisawa, T. Kaneko, T. Kumagai, T. Akamatsu, T. Katsuyama, K. Kiyosawa, T. Tachikawa, O. Kosaka, F. Machikawa, *J. Clin. Lab. Anal.*, vol. 15, pp. 154-159, 2001;
525. A. R. Opekun, P. Luu, A. B. Gotschall, N. Abdalla, E. Torres, S. B. Rudd, D. Y. Graham, Z. Z. Nurgaliev, K. Tsuchiya, *Transl. Res.*, vol. 148, pp. 13-18, 2006;
526. P. A. Flynn, R. L. da Graca, P. A. Auld, M. Nesin, C. S. Kleinman, *J. Pediatr.*, vol. 147, pp. 38-42, 2005;
527. A. S. Maisel, J. McCord, R. M. Nowak, и др., *J. Am. Coll. Cardiol.*,

- vol. 41, pp. 2010-2017, 2003;
528. C. Prontera, S. Storti, M. Emdin, C. Passino, L. Zyw, G. C. Zucchelli, A. Clerico, *Clin Chem*, vol. 51, pp. 1274-1276, 2005;
529. L. R. Johnson, G. Doherty, T. Lairmore, J. F. Moley, L. M. Brunt, J. Koenig, M. G. Scott, *Clin. Chem.*, vol. 47, pp. 919-925, 2001;
530. L. J. Sokoll, F. H. Wians, Jr., A. T. Remaley, *Clin. Chem.*, vol. 50, pp. 1126-1135, 2004;
531. H. Hallani, D. Y. Leung, E. Newland, C. P. Juergens, *Intern. Med. J.*, vol. 35, pp. 560-562, 2005;
532. S. Saadeddin, M. Habbab, H. Siddieg, M. Fayomi, R. Dafterdar, *Med. Sci. Monit.*, vol. 10, pp. 43-46, 2004;
533. R. T. van Domburg, C. Cobbaert, G. J. Kimman, R. Zerback, M. L. Simoons, *Am. J. Cardiol.*, vol. 86, pp. 623-627, 2000;
534. W. L. Roberts, L. Moulton, T. C. Law, G. Farrow, M. Cooper-Anderson, J. Savory, N. Rifai, *Clin. Chem.*, vol. 47, pp. 418-425, 2001;
535. N. Christodoulides, S. Mohanty, C. S. Miller, идр., *Lab. Chip.*, vol. 5, pp. 261-269, 2005;
536. S. W. Oh, J. D. Moon, S. Y. Park, H. J. Jang, J. H. Kim, K. B. Nahm, E. Y. Choi, *Clin. Chim. Acta*, vol. 356, pp. 172-177, 2005;
537. D. E. Moody, W. B. Fang, D. M. Andrenyak, K. M. Monti, C. Jones, *J. Anal. Toxicol.*, vol. 30, pp. 50-56, 2006;
538. A. Poklis, J. L. Poklis, L. D. Tarnai, R. C. Backer, *J. Anal. Toxicol.*, vol. 28, pp. 485-488, 2004;
539. C. Tomaszewski, J. Runge, M. Gibbs, S. Colucciello, M. Price, *J. Emerg. Med.*, vol. 28, pp. 389-394, 2005;
540. J. E. Phillips, S. Bogema, P. Fu, W. Furmaga, A. H. Wu, V. Zic, C. Hammett-Stabler, *Clin. Chim. Acta*, vol. 328, pp. 31-38, 2003;
541. W. Baschong, R. Suetterlin, R. H. Laeng, *J. Histochem. Cytochem.*, vol. 49, pp. 1565-1572, 2001;
542. M. K. Powell, W. Whitfield, D. Redelman, L. O. Henderson, R. F. Vogt, Jr., *Cytometry*, vol. 33, pp. 219-224, 1998;
543. A. Piruska, I. Nikcevic, S. H. Lee, C. Ahn, W. R. Heineman, P. A. Limbach, C. J. Seliskar, *Lab. Chip.*, vol. 5, pp. 1348-1354, 2005;
544. D. E. Cooper, A. D'Andrea, G. W. Faris, *Immunoassay and Other Bioanalytical Techniques*, J. M. van Emon, Ed. Boca Raton: CRC Press, 2006;
545. F. Wang, W. B. Tan, Y. Zhang, X. P. Fan, M. Q. Wang, *Nanotechnology*, vol. 17, pp. R1-R13, 2006;
546. T. Soukka, K. Kuningas, T. Rantanen, V. Haaslahti, T. Lovgren, *J. Fluoresc.*, vol. 15, pp. 513-528, 2005;
547. R. S. Niedbala, T. L. Vail, H. Feindt, S. Li, J. L. Burton, *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*, vol. 3913, pp. 193-203, 2000;
548. P. L. Corstjens, S. Li, M. Zuiderwijk, K. Kardos, W. R. Abrams, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *IEE Proc. Nanobiotechnol.*, vol. 152, pp. 64-72, 2005;
549. J. Hampl, M. Hall, N. A. Mufti, Y. M. Yao, D. B. MacQueen, W. H. Wright, D. E. Cooper, *Anal. Biochem.*, vol. 288, pp. 176-187, 2001;

550. R. S. Niedbala, H. Feindt, K. Kardos, T. Vail, J. Burton, B. Bielska, S. Li, D. Milunic, P. Bourdelle, R. Vallejo, *Anal. Biochem.*, vol. 293, pp. 22-30, 2001;
551. P. Corstjens, M. Zuiderwijk, A. Brink, S. Li, H. Feindt, R. S. Niedbala, H. Tanke, *Clin. Chem.*, vol. 47, pp. 1885-1893, 2001;
552. F. van De Rijke, H. Zijlmans, S. Li, T. Vail, A. K. Raap, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *Nat. Biotechnol.*, vol. 19, pp. 273-276, 2001;
553. P. L. Corstjens, M. Zuiderwijk, M. Nilsson, H. Feindt, R. Sam Niedbala, H. J. Tanke, *Anal. Biochem.*, vol. 312, pp. 191-200, 2003;
554. M. Zuiderwijk, H. J. Tanke, R. Sam Niedbala, P. L. Corstjens, *Clin. Biochem.*, vol. 36, pp. 401-403, 2003;
555. J. Wang, Z. Chen, P. L. Corstjens, M. G. Mauk, H. H. Bau, *Lab. Chip.*, vol. 6, pp. 46-53, 2006;
556. H. J. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *Anal. Biochem.*, vol. 267, pp. 30-36, 1999;
557. S. F. Lim, R. Riehn, W. S. Ryu, N. Khanarian, C. K. Tung, D. Tank, R. H. Austin, *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 169-174, 2006;
558. K. Kuningas, T. Rantanen, U. Karhunen, T. Lovgren, T. Soukka, *Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 2826-2834, 2005;
559. Hamamatsu Photonics. (2006) *Photomultiplier Tubes: Basics and Applications* (3rd. ed.), p. 48;
560. <http://www.photomet.com>;
561. E. Eteshola, M. Balberg, *Biomed Microdevices*, vol. 6, pp. 7-9, 2004;
562. V. Kanda, J. K. Kariuki, D. J. Harrison, M. T. McDermott, *Anal Chem*, vol. 76, pp. 7257-7262, 2004;
563. J. J. Li, A. L. Ouellette, L. Giovangrandi, D. E. Cooper, A. J. Ricco, G. T. A. Kovacs, *IEEE Trans. in Biomedical Eng.*, 55(5), 1560-1571, 2008;
564. Zijlmans, H.J., Bonnet, J., Burton, J., Kardos, K., Vail, T., и др., *Anal. Biochem.*, 1999, 267, (1), pp. 30-36;
565. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 2000, 3913, pp. 193-203;
566. *IEE Proc.-Nanobiotechnol.*, Vol. 152, № 2, 2005, pp. 64-72;

Глава 3.4.

567. <http://www.erec.org/renewable-energy/photovoltaics.html>;
568. Справочник по геофизике и космическому пространству. Под ред. С.Л.Валлея и Мак Гроу-Хилла, Нью-Йорк, 1965;
569. <http://www.nanometer.ru/>;
570. C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 91, 4, 2007, pp. 238-249;
571. C. Strümpel "Application of erbium-doped up-converters to silicon solar cells" *Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften an der Universität Konstanz Fachbereich Physik*, 2008;

572. J. Ohwaki, Y. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (2) (1994) L334–337;
573. F. Lahoz, C. Pérez-Rodríguez, S.E. Hernandez, I.R. Martin, V. Lavin, U.R. Rodriguez-Mendoza, *V.95, 7, 2011*, pp. 1671-1677;
574. D.C. Yu, S. Ye, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, J.R. Qiu, J. Wang, L. Wondraczek, *Solar Energy Materials and Solar Cells, V.95, 7, 2011*, pp. 1590-1593;
575. J. Carrillo-López, J.A. Luna-López, I. Vivaldo-De la Cruz, M. Aceves-Mijares, A. Morales-Sánchez, G. García-Salgado, *Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011*;
576. B.S. Richards *Solar Energy Materials and Solar Cells, V.90, 9, 2006*, pp. 1189-1207;
577. P. Landsberg, P. Baruch, *J. Phys. A: Math. Gen.* 22 (1989) 1911;
578. W. Shockley, H. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32 (3) (1961) 510;
579. T. Trupke, M. Green, P. Würfel, *J. Appl. Phys.* 92 (7) (2002) 4117–4122;
580. T. Trupke, A. Shalav, B. Richards, P. Würfel, M. Green, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 90 (2006) 3327;
581. A. Cuevas, The Early History of Bifacial Solar Cells, in: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005, p. 801;
582. A. Luque, A. Cuevas, J. Ruiz, Double-sided n⁺-p-n⁺ Solar Cell for Bifacial Concentration, *Solar Cells* 2 (1980) 151–165;
583. R. Hezel, Novel Applications of Bifacial Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003) 549;
584. A. Moehlecke, I. Zanesco, A. Luque, Practical High Efficiency Bifacial Solar Cells, *IEEE 1st World Conference Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 1994*, p. 1663;
585. C. del Canizo, A. Moehlecke, I. Zanesco, A. Luque, *2nd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998*, p. 1844;
586. S. Glunz, J. Knobloch, D. Biro, W. Wettling, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1997*, p. 392;
587. H. Ohtsuka, M. Sakamoto, M. Koyama, K. Tsutsui, T. Uematsu, Y. Yazawa, *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, UK, 2000*;
588. H. Ohtsuka, M. Sakamoto, M. Koyama, S. Muramatsu, Y. Yazawa, T. Warabisako, T. Abe, T. Saitoh, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 66 (2001) 51;
589. I. Chambouleyron, Y. Chevalier, *1st European Commission Conference on Photovoltaic Solar Energy, Luxembourg, 1978*, p. 269;
590. A. Hübner, A. G. Aberle, R. Hezel, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1997*, p.92;
591. A. Aberle, *Advanced Surface Passivation and Analysis, Centre for Photovoltaic Engineering, UNSW, Sydney, 1999*;
592. W. Kern, D. Puotinen, *RCA Review* (1970) 187;

593. J. Libal, Materialcharakterisierung und Solarzellenprozessierung, Phd thesis, University of Konstanz (2006) ;
594. J. Chelikowsky, M. Cohen, Phys. Rev. B 14 (2) (1976) 556;
595. American Society for Testing and Materials (ASTM), Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation;
596. Патент РФ № 2390494 Петрик В.И., Грызлов Б.В. "Способ получения моносилана"
597. <http://www.nitolsolar.com/rusolarenergy/>;

Заключение

598. Петрик В.И. Броневые оптические материалы. Шпинель, Иркутск, 524 с., 2011 г.;
599. J. Zhou, Y. Teng, S. Ye, G. Lin, J. Qiu "A discussion on spectral modification from visible to near-infrared based on energy transfer for silicon solar cells" Optical Materials, 2012.
600. Петрик В.И. "Способ идентификации и защиты акцизных марок, банкнот, ценных бумаг, документов и изделий и носитель скрытого изображения в качестве идентификационной и защитной метки", евразийские патенты № 005901 и № 005903 2005 г.
601. А.Н. Георгобиани, А.А. Богатырева, В.М. Ищенко, О.Я. Манаширов, В.Б. Гутан, С.В. Семендяев. "Новый многофункциональный люминофор на основе оксосульфида иттрия" Неорганические материалы, 2007, т.43 №10, стр. 1198-1205;
602. Манаширов О.Я., Синельников Б.М., Воробьев В.А. "Многофункциональный антистоксовый люминофор с длительным послесвечением на основе оксисульфида иттрия", патент РФ № 2 401 860, 2009 г.