УДК 621.387.464 *МРНТИ 31.15.25*

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

В. М. Юров, к.ф.-м.н.

Карагандинский государственный университет
им. Е. А. Букетова

Бершген касие-rrepi бар жаца люминофорларды синтездеудщ (ылыми-эдгстемелж непздер1 жасалган. Жаца эффектив^ люминофорлар алу ушж кристалды непз таидаудыц ережелер1 усынылган.
Туйшд1 сездер: люминофорлар, люминофорларды синтездеу, люминофорлардын кристалды Heri3i.

The scientific and methodical bases of new luminophors with designed properties are developed. The rules of choice of a crystalline basis for obtaining of new effective luminophors are proposed.
Key words: luminophors, synthesis of luminophors, crystalline basis of luminophors.

Люминофоры находят широкое применение в светотехнике («лампы дневного света»), в экранах телевизоров и дисплеев, в качестве детекторов и дозиметров ядерных излучений, различного рода датчиков и др. Однако синтез люминофоров до сих пор осуществляется интуитивно, методом проб и ошибок. На основе теоретических и экспериментальных исследований нами предлагаются два правила для синтеза эффективных люминофоров.

Ранее нами был рассмотрен вопрос отклика подсистемы дефектов в твердых телах на внешнее воздействие (температура, давление, свет и т. д.) с позиций неравновесной статистической термодинамики [1-4]. Дефекты кристалла (примесные ионы, центры окраски и т. д.) рассматривались как система невзаимодействующих частиц, погруженная в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного, вызывающего образование дефектов.

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль будет каноническим. В этом случае выражение для вероятности диссипативных процессов имеет вид [4]:

$$P = \frac{2AS'}{кх} exp\left(-\frac{E_m - G°/N}{кT}\right) \quad (1)$$

где AS изменение энтропии в диссипативном процессе;
среднее значение энергии основного состояния дефектов;
т - время релаксации.

Для функции отклика *Ф* системы на внешнее поле имеем:

$$Ф = \frac{}{F + P'} \quad (2)$$

где P - вероятность диссипативного процесса и определяется (1);
F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем F=1/т
где т - время жизни возбужденного состояния.

С учетом (1), (2) примет вид:

$$0 : \frac{1}{! , \quad 2AS_{exp} \quad \frac{Em-G°/N}{кT}} \quad (3)$$

Обозначая предэкспоненциальный множитель в (3) через С, получим

$$Ф = \frac{}{1 + Cexp' \quad \frac{E_m - G°/N}{кT}} \quad (4)$$

Зависимость */(т)* для внутрицентровых процессов описывается формулой Мотта:

$$1\{T) - \frac{h}{\backslash + A\ exp\{-q/кT)\ '} \quad (5)$$

где q - энергия активации тушения.

Аналогичная зависимость наблюдается и при фотовозбуждении из области переходов «зона - зона». Формула (5) по форме со-

впадает с полученной нами (4), где функция отклика $\Phi = 1/1_0$. Преимуществом соотношения (4) является то, что энергия активации q приобретает более прозрачный смысл и является функцией концентрации дефектов, что не вытекает непосредственно из формулы Мотта.

На рис. 1 показаны кривые температурного тушения кристаллов галоидов аммония с примесью ионов иттербия. В пределах одной кристаллической модификации эти кривые хорошо описываются формулами (4) и (5). Однако формула Мотта не объясняет возникновение скачка интенсивности люминесценции при температуре фазового перехода. В противоположность этому в формуле *(4) G° = H-TS + PV* и при фазовом переходе изменение *Д<7° =AH-TAS* приводит к изменению интенсивности свечения.

Для проверки выполненных предположений при выводе соотношения (4) сделано сравнение с экспериментом, с использованием

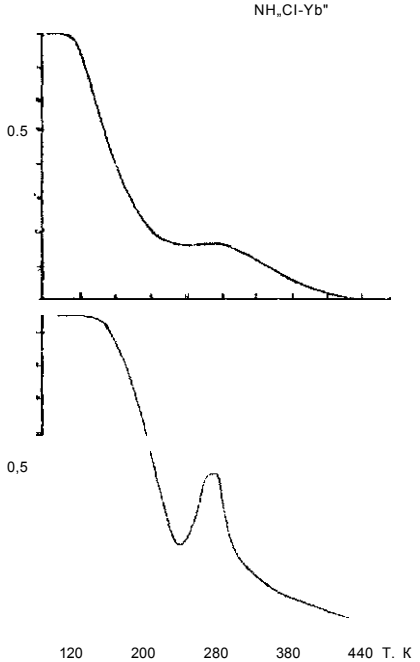

Рис. 1. Температурная зависимость квантового выхода люминесценции УЬ^{2*}-центра в кристаллах галоидов эммония

данных по тепловому тушению люминесценции примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) и данных термодинамических свойств кристалла-матрицы (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение люминесцентной и теплофизической методики определения энергии Гиббса

Кристалл	E:, ЭВ	Q, эВ	(3_ кДж / N моль	AG.^{0} кдж - / моль	5,%
KCl - T1	5,02	1,30	353,3	409,05	12,4
KCl-Cu	5,25	1,60	350,0	409,05	14,1
KBr - Cu	5,20	1,00	404,5	380,7	6,3
KI-TI	4,34	0,90	341,2	323,24	5,6
NaCl- Cu	4,85	1,20	351,6	356,2	1,2
NaI-TI	4,22	0,75	334,2.	384,26	17,6

Здесь 5, % означает относительные отклонения G^0, полученные в результате люминесцентных измерений, от значений, полученных при теплофизических измерениях. Результаты сравнения показывают хорошее совпадение обеих величин (табл. 1). Если экстраполировать температурную зависимость AS из (4), то обнаруживается следующая особеность: AS стремится к AS (изменению энтропии при фазовом переходе). Таким образом, развиваемый нами подход позволяет связать выход люминесценции примесных центров с еще одной термодинамической величиной основанного вещества - температурой плавления. Приведены результаты расчета AS и X для некоторых фосфоров с использованием экспериментально наблюдаемых величин AE_{CT} и температура плавления T_{RA} кристалла (табл. 2).

Таблица 2

Связь стоксовых потерь с температурой плавления основного вещества

Кристалл	AE_{CT}, эВ	T, K	AS-?10^{22}, Дж/К	X, 10", Дж;	т „, , к
NaCl - ТГ	0,62	300	6,61	1,98	1074
KC1-TГ	0,96	300	10,2	3,07	1044
KBr-T1$^+$	1,35	300	14,4	4,32	1001
KI - TI *	1,41	300	15,0	4,51	958

Определены правила выбора кристаллической основы для получения новых эффективных люминофоров [5-7]:

- *кристаллическая основа люминофора должна обладать как можно большим по абсолютной величине термодинамическим потенциалом Гиббса.* Этого можно добиться, синтезируя люминофоры из веществ с большим значением энергии Гиббса, поскольку эта величина является аддитивной, либо вводя неактивные добавки с большим значением энергии Гиббса в уже известные люминофоры;

- *кристаллическая основа люминофора должна обладать как можно большей температурой плавления,* что достигается путем синтеза люминофоров на основе оксидов, силикатов и ряда других.

Литература

1. *Юров В. М., Кукетаев Т. А.* Критерии выбора матрицы для люминофоров // Фундаментальные и прикладные проблемы физики. - Саранск, 2001. - С. 36-39.

2. *Юров В. М., Сидореня Ю. С., Кукетаев Т. А.* Термодинамический анализ процесса радиолиза в твердых телах // Докл. 9-й Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». - Кемерово, 2004, Т. 2. - С. 93-95.

3. *Юров В. М., Портнов В. С.* Термодинамический анализ взаимодействия гамма-излучения с гетерогенной средой // Матер. Междунар. шк.-семинара по физ. конденс. состояния. - Усть-Каменогорск, 2004. - С. 41-43.

4. *Юров В. М.* Термодинамика люминесцирующих систем // Вестн. КарГУ, Сер. «Физика». - 2005 . - № 3 (39). - С. 13-15.

5. *Юров В. М., Кукетаев Т. А., Шкурапет В. Г.* и др. Люминесцентный состав: А. с. 1428757 СССР, С 09 К 11/00 11/73 // Бюл. - 1988. - № 37 - 2 с.

6. *Юров В. М, Кукетаев Т. А., Рахимжанова Г. Р.* Люминофор: А. с. 1640142 СССР, С 09 К 11/59//Бюл. № 13. - 1991. - 2 с.

7. *Юров В. М., Кукетаев Т. А., Жетписбаев С. К., Тегза О. В.* Термолюминофор на основе сульфата кальция: А. с. 1598494 СССР, С 09 К 11/56, С 30 В 29/10. // Бюл. - 1990. - 2 с.