

Люминесцентные свойства празеодима в некоторых фторидах

© А.С. Потапов, П.А. Родный, С.Б. Михрин, И.Р. Магунов*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-химический институт Национальной академии наук Украины,
65080 Одесса, Украина

E-mail: potapov@tuexph.stu.neva.ru

Работа является продолжением исследования каскадной эмиссии ионов Pr^{3+} в различных матрицах. В ней рассмотрены некоторые вопросы влияния окружения центров люминесценции на взаимное положение нижнего $5d$ -уровня и $^1S_0, 4f$ -уровня иона Pr^{3+} , обнаружен эффект кластеризации PrF_3 в BaF_2 при высокой концентрации празеодима, показана перспективность использования магния в качестве зарядового компенсатора празеодима в SrAlF_5 .

1. Введение

В последнее время уделяется большое внимание вопросам экологии и энергосберегающим технологиям: производится разработка новых экологически чистых материалов и новых технологий, позволяющих понизить энергопотребление бытовых приборов. В связи с этим возрос интерес к люминофорам, обладающим каскадной эмиссией фотонов (КЭФ). Такие люминофоры позволяют получить более одного (в идеальном случае — два) фотона в видимом диапазоне на каждый поглощенный квант вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения. Во многих современных газоразрядных приборах (безртутных люминесцентных лампах, плазменных дисплейных панелях) ВУФ генерируется за счет разряда Ne-Xe плазмы. Максимум излучения этой плазмы наблюдается при 170 nm. Спектр возбуждения (поглощения) иона Pr^{3+} в ряде соединений имеет хорошее перекрытие со спектром излучения Ne-Xe плазмы [1], а система уровней Pr^{3+} удобна для получения КЭФ. В случае Pr^{3+} каскадная эмиссия представляет два последовательных излучательных перехода: $^1S_0 \rightarrow ^1I_0$ — первая ступень и $^3P_0 \rightarrow ^3F_2, ^3H_2$ — вторая ступень каскада. За последнее время обнаружено порядка двадцати люминофоров, обладающих каскадной эмиссией, например [2–4]. Для упрощения поиска новых люминофоров КЭФ была предложена система требований к матрице, гарантирующих наличие каскадной эмиссии [5]. Главным требованием к матрице для регистрации 1S_0 -люминесценции является слабое кристаллическое поле, обеспечивающее более высокое положение нижнего $5d$ -уровня по сравнению с $^1S_0, 4f$ -уровнем празеодима. Для выполнения этого требования матрица должна обладать следующими свойствами: большой ионный радиус замещаемого катиона, большое расстояние Pr^{3+} -анион, высокое координационное число для замещаемого катиона, низкая анизотропия излучающего центра, высокая электроотрицательность аниона, большой заряд и малый радиус катиона второй координационной сферы. Указанные правила не являются строгими. Например, радиус иона Ba^{2+} больше радиуса иона Sr^{2+} . Однако стронций оказывается более предпочтительным для замещения празеодимом, чем барий. Это связано

с тем, что ионный радиус стронция ближе к ионному радиусу Pr^{3+} . Вторая ступень КЭФ наблюдается, если выполнены дополнительные условия: низкая энергия фононов в матрице по сравнению с расстоянием между $4f$ -уровнями празеодима и относительно невысокая концентрация активатора.

В настоящей работе на примерах $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ и $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ рассмотрено влияние различных факторов на эффективность КЭФ.

2. Условия проведения эксперимента

Кристаллы $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ выращены в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова методом Стокбаргера. Были изучены монокристаллы чистого фторида бария и фторида бария, активированного 0.3 и 3% празеодима.

Образцы $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ были получены твердофазным синтезом в Физико-химическом институте НАН Украины путем прокалывания тщательно подготовленных смесей фторидов стронция и алюминия. Полученные поликристаллические образцы подвергались рентгено-структурному анализу. В дальнейших измерениях использовались однофазные образцы.

Для измерения спектров люминесценции использовалась установка с непрерывным рентгеновским возбуждением ($U = 40 \text{ kV}$, $I = 14 \text{ mA}$) [6]. Кривые кинетики люминесценции были получены на установке с импульсным рентгеновским возбуждением (длительность импульса $\tau \approx 1 \text{ ns}$, $U = 30 \text{ kV}$) [7].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры люминесценции фторида бария: чистого кристалла (кривая 1), кристалла, активированного 0.3% празеодима (кривая 2), и кристалла, активированного 3% празеодима (кривая 3). Во всех спектрах присутствует широкая полоса с максимумом около 300 nm. Кроме того, в спектре люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(0.3\%)$ наблюдается интенсивная линия с максимумом при 480 nm, а в спектре люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ присутствует интенсивная линия с максимумом при 392 nm.

Кинетика люминесценции образца $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ во временном окне 800 ns приведена на рис. 2. В кинетике люминесценции можно выделить два компонента: быстрый с постоянной спада 39 ns и медленный с постоянной спада 690 ns.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции образцов $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}(0.5\%)$ при использовании различных зарядовых компенсаторов: магния (рис. 3 *a*) и натрия (рис. 3, *b*). Видно, что линия излучения, связанная с переходом ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, остается интенсивной в обоих случаях, в то время как эффективность первой ступени каскада оказывается существенно выше в случае использования магния в качестве зарядового компенсатора.

4. Анализ полученных данных

Широкая полоса с максимумом около 300 nm во всех трех спектрах люминесценции фторида бария (рис. 1) связана с собственной экситонной люминесценцией. По-

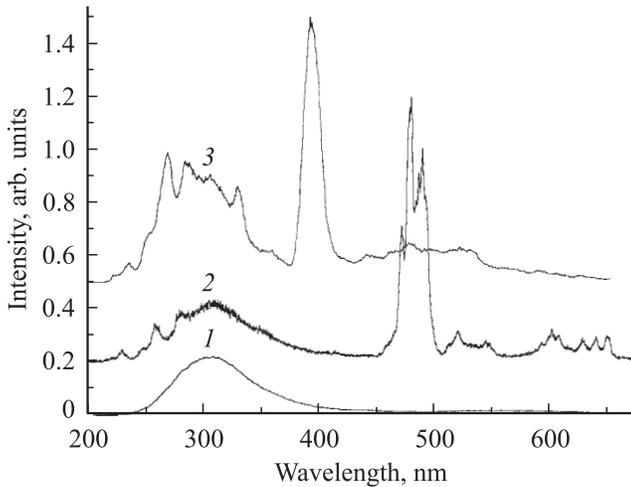


Рис. 1. Спектр люминесценции фторида бария: 1 — чистого, 2 — $\text{BaF}_2:\text{Pr}(0.3\%)$, 3 — $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$.

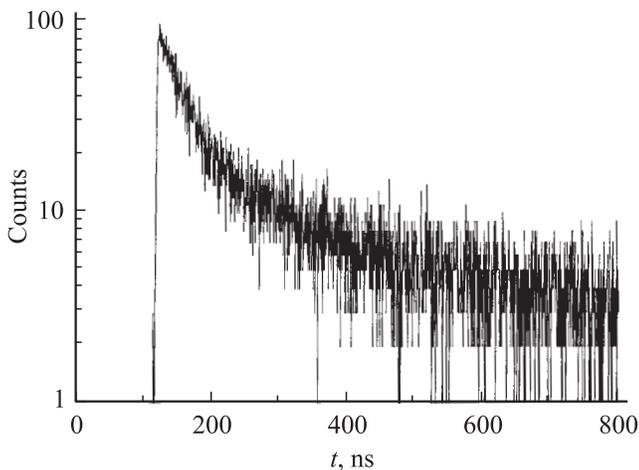


Рис. 2. Кинетика люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$.

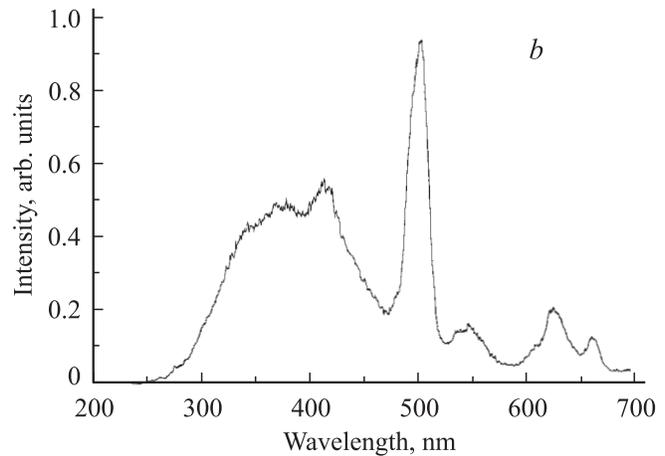
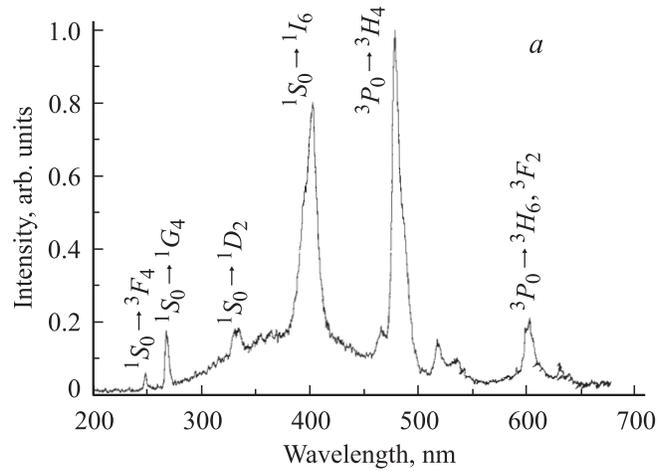


Рис. 3. Спектр люминесценции образца $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}(0.5\%)$: *a* — с зарядовым компенсатором Mg^{2+} , *b* — с зарядовым компенсатором Na^+ .

стоянная спада этой люминесценции составляет 680 ns (медленная компонента рис. 2), что хорошо согласуется с полученными ранее данными [8].

Оценка взаимного положения нижнего $5d$ -уровня и $1S_0$, $4f$ -уровня иона Pr^{3+} во фториде бария показала, что в этом материале происходит перекрытие $1S_0$ -уровня и $5d$ -подзоны. Таким образом, во фториде бария, активированном празеодимом, $1S_0$ -люминесценция должна быть потушена. Это подтверждается видом спектра люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(0.3\%)$ (кривая 2 на рис. 1). Аналогичная кривая была получена ранее [9]. Для объяснения наличия в спектре $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ линии, связанной с $1S_0 \rightarrow 1I_0$ -переходами (кривая 2 на рис. 1), заметим, что свечение празеодима в этом материале сходно с таковым в чистом PrF_3 [10].

Во фториде бария празеодим, замещающий барий, оказывается окруженным восемью ионами фтора. При столь низком координационном числе для празеодима КЭФ не наблюдается [5]. Для регистрации КЭФ во фторидах необходимо, чтобы координационное число для празеодима было не меньше 9. Вхождение трехвалентного празеодима на место двухвалентного бария приводит

к необходимости зарядовой компенсации. Подобным зарядовым компенсатором может выступать межузельный фтор. Во фториде празеодима катион окружен девятью анионами. На основании схожести спектров люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ и PrF_3 полагаем, что во фториде бария при высокой концентрации празеодима происходит локальная перестройка решетки с образованием кластеров PrF_3 . Образование подобных кластеров в системах $\text{Me}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Me} - \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{Ln} - \text{лантаноид}$) подробно разобрано в [11]. Указанное предположение позволяет объяснить отсутствие в $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ 3P_0 -люминесценции: в PrF_3 она потушена за счет эффекта кросс-релаксации. Наличие быстрого компонента с $\tau = 39 \text{ ns}$ в кинетике люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ можно объяснить частичным подмешиванием $5d$ -состояний к 1S_0 -состоянию иона Pr^{3+} [12].

Ширина линий в спектрах люминесценции $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ оказывается большей, чем в других материалах, активированных празеодимом, что связано с наличием в этом материале четырех неэквивалентных положений для празеодима, замещающего стронций [13]. Кроме того, наблюдается уширение линии люминесценции в спектре $\text{SrAlF}_5:\text{Pr,Na}$ (рис. 3, *b*) по сравнению со спектром $\text{SrAlF}_5:\text{Pr,Mg}$ (рис. 3, *a*), а также падение интенсивности 1S_0 -люминесценции в образце, содержащем натриевый компенсатор. Это указывает на сильное влияние зарядового компенсатора на вид спектра люминесценции. Полагаем, что в случае использования магния имеет место локальная компенсация заряда. Ион Na^+ , обладающий большим ионным радиусом (1.30 \AA), замещает стронций (1.46 \AA), в то время как ион Mg^{2+} с ионным радиусом 0.86 \AA замещает алюминий (0.67 \AA). В кристаллической решетке SrAlF_5 расстояние Sr-Al меньше, чем расстояние Sr-Sr . Таким образом, компенсация заряда происходит на меньшем расстоянии при использовании магния. Локальная компенсация заряда приводит к меньшему искажению люминесцирующего центра и как следствие к лучшим условиям для 1S_0 -люминесценции. При использовании натрия зарядовая компенсация выполняется на большом расстоянии, что приводит к высокой анизотропии центра люминесценции. Следствием этого является низкая интенсивность первой ступени каскада в случае $\text{SrAlF}_5:\text{Pr,Na}$. Дипольный момент системы компенсатор–излучающий центр в случае использования магния оказывается меньше, чем при использовании натрия, что может приводить к большему уширению линий в случае $\text{SrAlF}_5:\text{Pr,Na}$.

5. Заключение

В большинстве люминофоров КЭФ расстояние между нижним уровнем $5d$ -конфигурации и 1S_0 , $4f$ -уровнем оказывается очень маленьким ($0.1-0.2 \text{ eV}$). Из-за этого малейшее изменение в окружении центра люминесценции сказывается на эффективности первой ступени каскада (переходе $^1S_0 \rightarrow ^1I_0$).

Список литературы

- [1] I. de Boer. Stratech Report IRI-ISO-990035. Delft. (1999). 74 p.
- [2] E. Van der Kolk, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.P. Vink, C. Fouassier, F. Cuillen. *J. Lumin.* **97**, 212 (2002).
- [3] П.А. Родный, А.Н. Мишин, А.С. Потапов. *Оптика и спектроскопия* **93**, 5, 775 (2002).
- [4] P.A. Rodnyi, S.B. Mikhrin, P. Dorenbos, E. van der Kolk, C.W.E. van Eijk, A.P. Vink, A.G. Avanesov. *Optics Commun.* **204**, 237 (2002).
- [5] П.А. Родный. *Оптика и спектроскопия* **89**, 4, 609 (2000).
- [6] A.S. Potapov, P.A. Rodnyi, S.B. Mikhrin. *Radiation Measurements* **38**, 839 (2004).
- [7] П.А. Родный, С.Б. Михрин, А.Н. Мишин. *Письма в ЖТФ* **26**, 15, 72 (2000).
- [8] П.А. Родный, А.Н. Мишин, А.С. Потапов. *Научно-технические ведомости СПбГТУ* **4**, 95 (2001).
- [9] W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz. *J. Alloys and Compounds* **300-301**, 261 (2000).
- [10] S. Kuck, I. Sokolska. *Appl. Phys. A* **77**, 469 (2003).
- [11] B.P. Sobolev, A.M. Golubev, P. Herrero. *Crystallography Rep.* **48**, 1, 141 (2003).
- [12] S. Huang, X.-J. Wang, R.S. Meltzer, W.M. Yen. *J. Lumin.* **94-95**, 119 (2001).
- [13] F. Kubel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1481 (1998).