

08,09

Люминесценция примесных Pr^{3+} -центров и дефектов в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7 : \text{Pr}^{3+}$

© В.А. Пустоваров¹, К.В. Ивановских^{1,¶}, Ю.Е. Хатченко¹, В.Ю. Иванов¹,
M. Bettinelli², Q. Shi³

¹ Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

² University of Verona and INSTM,
Verona, Italy

³ Taiyuan University of Technology,
Taiyuan, China

¶ E-mail: k.v.ivanovskikh@urfu.ru

С применением синхротронного излучения ультрафиолетового (УФ), вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) и рентгеновского диапазонов, а также методов импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) при температурах 10, 90 и 295 К исследованы спектрально-кинетические характеристики $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7 : \text{Pr}^{3+}$ (1%). Спектры люминесценции содержат три группы полос и линий. В УФ-диапазоне наблюдаются полосы, соответствующие межконфигурационным $5d \rightarrow 4f$ -переходам в ионах Pr^{3+} . В видимом диапазоне спектра доминирует широкая полоса люминесценции дефектов, а также узкие линии, связанные с внутрiconфигурационными $4f \rightarrow 4f$ -переходами в ионах Pr^{3+} .

При возбуждении электронным пучком (5 Hz) в кинетике затухания $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции доминирует основной компонент со временем затухания $\tau \sim 17$ ns. Кинетика затухания $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции при возбуждении высокочастотным ($\tau \sim 8$ MHz) синхротронным излучением рентгеновского диапазона содержит быстрый компонент ($\tau \sim 15$ ns) на фоне медленной составляющей μs -диапазона. Наблюдается эффективный безызлучательный перенос энергии от примесных центров к дефектам, а также от матрицы к ионам Pr^{3+} и дефектам.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть госзадания, проект № 3.8302.2017/8.9), постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.A03.21.0006), COST Action TD1401 „FAST“ и проекта № RFMEFI62117X0012.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47582.12F

1. Введение

Хорошо известно, что широкощелевые соединения, в частности, комплексные силикаты, фосфаты, бинарные галогениды РЗЭ, легированные ионами Ce^{3+} или Pr^{3+} , находят применение в качестве быстрых сцинтилляционных детекторов благодаря высокому световыходу и быстрой наносекундной кинетике затухания люминесценции [1–5]. В комплексных фосфатах $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ $d-f$ -люминесценцию примесных ионов Ce^{3+} или Eu^{2+} предложено использовать для повышения эффективности транспорта энергии между примесными центрами с целью получения эффективных „белых“ светоизлучающих диодов [6]. В настоящей же работе с применением комплекса различных методик в широком спектральном диапазоне исследованы процессы возбуждения примесной и связанной с дефектами люминесценции комплексного фосфата $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7 : \text{Pr}^{3+}$. Изучена возможность использования наблюдаемой быстрой УФ $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции для задач конверсии энергии, в частности, для сцинтилляционных приложений.

2. Объекты и методика эксперимента

2.1. Объекты исследования

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, легированные ионами Pr^{3+} (1%), были синтезированы твердофазным методом в Лаборатории люминесцентных материалов (University of Verona, Italy). Контроль чистоты фазы осуществлялся методом рентгеновской дифракции (XRD). Все наблюдаемые пики в спектре XRD согласуются со стандартными данными для соединения $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ (JPCDS card no. 54-1186). Это подтверждает, что синтезированные образцы содержат одну кристаллическую фазу.

2.2. Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ в УФ и ВУФ-диапазоне (3.5–9.5 eV) регистрировались при возбуждении синхротронным излучением на канале 4B8 Пекинского центра синхротронного излучения (Beijing Synchrotron Radiation Facility, Китай). Для записи люминесценции был использован монохроматор Acton SP308 (спектральное разрешение 0.2 nm) и

устройство счета фотонов Hamamatsu H6241. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ в УФ диапазоне (3.5–5.8 eV) измерялись на кафедре Экспериментальной физики Уральского федерального университета. Установка включала 400 W дейтериевую лампу, два двойных призмных монохроматора типа ДМР-4 и фотоумножитель Hamamatsu R6358-10 [7].

2.3. Время разрешенная люминесцентная спектроскопия при возбуждении рентгеновским излучением и электронным пучком

Измерения кинетики затухания и спектров рентгенолюминесценции (РЛ) при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением ($E = 3–60$ keV) выполнены на станции люминесцентной спектроскопии с временным разрешением на канале № 6 накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (Новосибирск, Россия). Для записи РЛ использовался стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с субнаносекундным временным разрешением. Система детектирования включала монохроматор SOL Instruments MS2004 и диссектор LI-602 [8]. Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) и кинетика затухания ИКЛ измерялись с применением импульсного электронного ускорителя типа Radan-330A (максимальная энергия электронов $E = 120$ keV, FWHM = 200 ps, частота 5 Hz) в Институте физики, Университет Тарту (Эстония). Для регистрации использовался монохроматор 0.3 m Andor Shamrock 303i, оснащенный детектором MCP-PMT или охлаждаемой CCD-камерой [9].

Все спектры ФЛ, РЛ, ИКЛ приведены с учетом спектральной чувствительности систем регистрации. Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением салицилата натрия или желтого люмогена, имеющих постоянный квантовый выход в исследуемом спектральном диапазоне.

3. Результаты эксперимента

3.1. Фотолуминесцентная спектроскопия

На рис. 1 представлен спектр ФЛ, измеренный при возбуждении ВУФ–УФ-излучением разной длины волны. При ВУФ-возбуждении в спектрах доминирует широкая полоса 360 nm, наблюдается плечо 270 nm, линия 485 nm и группа неразрешенных линий в области 610 nm. При УФ-возбуждении (266 nm) наблюдается неэлементарная широкая полоса с максимумом 470 nm. Нормированные спектры возбуждения ФЛ при разных температурах для различных полос эмиссии представлены на рис. 2. Широкая полоса 360 nm возбуждается в области 225 nm и значительно более эффективно в ВУФ области 160–180 nm ($\sim 7–8$ eV). При охлаждении до $T = 10$ K эта ВУФ полоса в спектре возбуждения сдвигается в коротковолновую область (кривая 2). Спектр

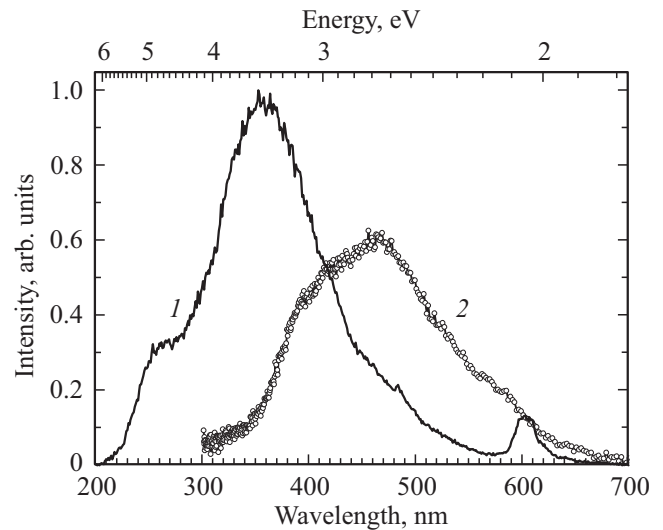


Рис. 1. Спектры ФЛ при возбуждении в ВУФ–УФ-диапазоне: $\lambda_{exc} = 168$ (1), 266 nm (2), $T = 295$ K.

возбуждения полосы эмиссии 270 nm, измеренный в УФ-области, также имеет плечо в области 240 nm (обозначено d_1) и выраженную полосу d_2 225 nm (кривая 4). Спектр возбуждения линии излучения 605 nm содержит ту же полосу 225 nm, но эффективность возбуждения этой линии резко возрастает в области коротких длин волн 170–180 nm. Спектр возбуждения широкой полосы 470 nm содержит ту же полосу 225 nm и низкоэнергетическую полосу 266 nm.

3.2. Время разрешенная люминесцентная спектроскопия при возбуждении рентгеновским излучением и электронным пучком

Рис. 3 показывает спектры РЛ, измеренные в одинаковых условиях при разных температурах. Положение полос и линий в спектре РЛ согласуется с таковыми в спектрах ФЛ, измеренных при ВУФ-возбуждении. Однако, их относительная интенсивность отличается, кроме того отметим, что интенсивность широкой полосы 360 nm в ~ 3 раза возрастает при понижении температуры от 300 до 90 K.

На рис. 4 приведены время разрешенные спектры ИКЛ, измеренные в двух независимых временных окнах: „быстром“ и „медленном“, собирающих сигнал в течение 32 ns и $2 \mu s$ после возбуждающего импульса. УФ-полосы эмиссии 270, 300 nm и широкая полоса 370 nm доминируют в „быстром“ временном окне, в то время как в спектре, измеренном в „медленном“ временном окне, преобладают линии в области 605 nm. Эти ИКЛ-спектры показывают, что УФ-полосы имеют быстрое время затухания, что подтверждается измерениями кинетики затухания ИКЛ и РЛ.

Кинетика затухания УФ-люминесценции в полосе 270 nm при возбуждении импульсным электронным

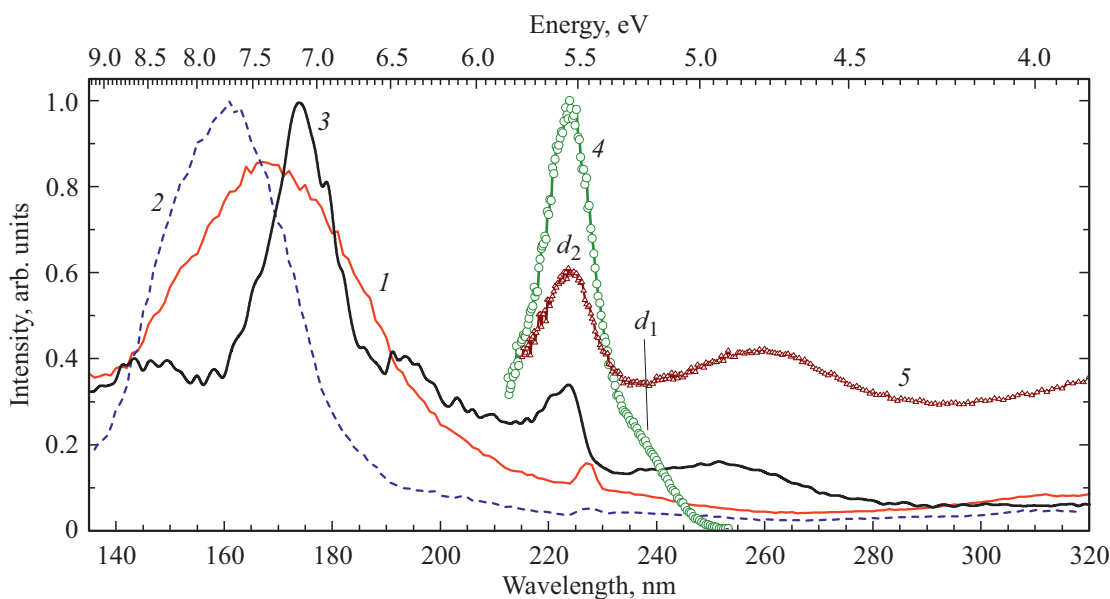


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ в УФ-ВУФ-области: $\lambda_{emis} = 360$ nm, $T = 295$ (1) и 10 К (2); $\lambda_{emis} = 605$ nm, $T = 10$ К (3); $\lambda_{emis} = 270$ (4) и 470 nm (5), $T = 295$ К.

пучком (5 Hz) и высокочастотным (~ 8 MHz) рентгеновским синхротронным излучением представлена на рис. 5. При высокочастотном рентгеновском возбуждении кинетика РЛ содержит быстрый компонент ($\tau \sim 15$ ns) и медленную составляющую μ s-диапазона, вклад которой достигает 18%. При возбуждении электронным пучком кинетика ИКЛ содержит быстрый компонент ($\tau < 1$ ns), который обусловлен внутризонной люминесценцией, типичной для ИКЛ широкозонных оксидов [9], а также компонент с временем затухания $\tau \sim 17$ ns, при этом следует отметить, что вклад медленной составляющей μ s-диапазона не превышает 0.5%. Кинетики

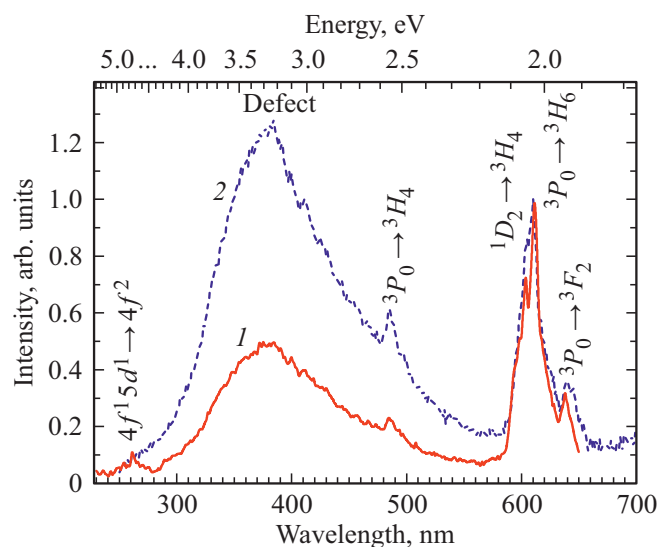


Рис. 3. Спектры РЛ при $T = 295$ (1) и 90 К (2). Указана идентификация полос и линий эмиссии.

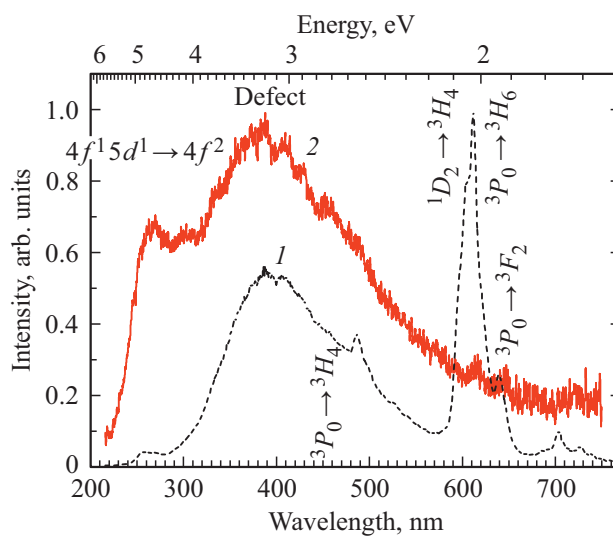


Рис. 4. Времяразрешенные спектры ИКЛ при $T = 295$ К, измеренные в медленном 0–2 μ s (1) и быстром 0–32 ns (2) временных окнах.

ИКЛ для широкой полосы 370 nm помимо короткого компонента внутризонной люминесценции содержит практически моноэкспоненциальное затухание со временем 1.6 μ s.

4. Обсуждение экспериментальных данных

Таким образом, спектры ФЛ при ВУФ-возбуждении, спектры РЛ и ИКЛ содержат три группы полос и

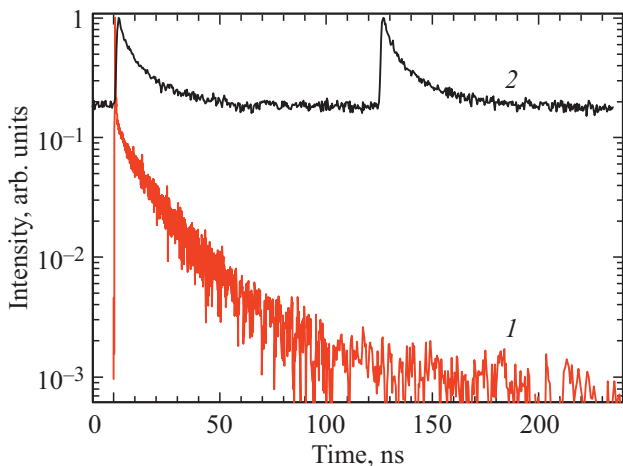


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции $\lambda_{emis} = 270$ nm при возбуждении электронным пучком (1) и высокочастотным рентгеновским излучением (2), $T = 295$ К.

линий, спектральное положение которых совпадает, но их относительная интенсивность различна. УФ-полосы в области 270–300 nm имеют *ns*-кинетику затухания РЛ и ИКЛ, характерную для межконфигурационных $5d \rightarrow 4f$ -переходов в ионах Pr^{3+} [1–4]. Поэтому они связаны с внутриконтрационными переходами с нижайшего возбужденного $4f^1 5d^1$ -состояния на 3H_J и 3F_J мультиплеты основной $4f^2$ -электронной конфигурации ($4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$) ионов Pr^{3+} . Эмиссия в видимом диапазоне представлена внутриконтрационными $4f^2 \rightarrow 4f^2$ -переходами (линии 485, 605–611, 704 nm) на фоне широкой неэлементарной полосы с максимумом 360–370 nm. Идентификация наблюдаемых $4f^2 \rightarrow 4f^2$ -переходов проведена на основе известной диаграммы Дике и показана на рис. 3 и 4. Следует отметить низкий выход излучения с уровня 3P_0 (485 nm), относительно излучательных переходов с уровня 1D_2 (600 nm), что вероятно, связано с процессами многофононной релаксации на мультиплет 1D_2 . Такая же ситуация наблюдается, например, в фосфатах LaPO_4 [10]. Стоксов сдвиг ФУ полосы, рассчитанный из спектров *d*-*f*-люминесценции и спектра возбуждения этой ФЛ (рис. 2, кривая 4, позиция d_1), составляет не менее 0.56 eV ($\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$). Согласно модели, развитой в работе [11], чтобы обеспечить полностью доминирующий вклад $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ -эмиссии над внутриконтрационными $4f^2 \rightarrow 4f^2$ -излучательными переходами в ионе Pr^{3+} , Стоксов сдвиг не должен превышать 3200 cm^{-1} ($\sim 0.4 \text{ eV}$). Поэтому именно большой Стоксов сдвиг является одной из причин того, что в спектрах люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7 : \text{Pr}^{3+}$ наблюдаются оба вида излучательных переходов.

Широкая полоса с максимумом 360–370 nm во всех спектрах люминесценции при различных видах возбуждения не характерна для примесного Pr^{3+} -иона. Она возбуждается в области прозрачности кристалла (полоса 230–270 nm), в области края фундаментального

поглощения и межзонных переходов ($\lambda_{exc} < 180$ nm, рис. 2), поэтому должна ассоциироваться с проявлением дефектов кристаллической структуры. Выход люминесценции дефектов растет при понижении температуры, поэтому в спектре возбуждения этой эмиссии, измеренном при $T = 90$ К, появляется новая полоса в области 230–270 nm. Вторая широкая полоса 470 nm возбуждается еще при больших длинах волн, поэтому однозначно также связана со свечением дефектов.

В то же время, спектры возбуждения $4f \rightarrow 4f$ и $5d \rightarrow 4f$ -переходов (рис. 2, кривые 3 и 4 соответственно) имеют явно выраженный максимум в области 225 nm. Далее, с уменьшением λ_{exc} эффективность возбуждения обоих этих излучений падает, и при $\lambda_{exc} < 190$ nm вновь наблюдается рост в спектре возбуждения ФЛ. Из этого следует несколько выводов. Во-первых, зона состояний смешанной $4f^1 5d^1$ -конфигурации иона Pr^{3+} в исследуемых материалах охватывает диапазон энергий 5.0–6.0 eV. Во-вторых, спектры возбуждения $4f \rightarrow 4f$ эмиссии не показывают особенность в области $\sim 5.74 \text{ eV}$ (216 nm), рис. 2 и 4, что указывало бы на заселение верхнего возбужденного 1S_0 -уровня иона Pr^{3+} и проявление излучательных $f \rightarrow f$ -переходов с этого состояния. Кроме того, в представленных спектрах ФЛ не наблюдаются $4f \rightarrow 4f$ -линии, энергия которых превышала бы энергию ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ -переходов. Таким образом, можно утверждать, что 1S_0 -состояние перекрывается с полосой состояний смешанной $4f^1 5d^1$ -конфигурации, и каскадное излучение в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7 : \text{Pr}^{3+}$ не наблюдается. И наконец, в-третьих, эффективность возбуждения ФЛ дефектов и $4f \rightarrow 4f$ -линий возрастает при возбуждении в области края фундаментального поглощения и начала межзонных переходов в матрице $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ (рис. 2). Причем полоса в спектре возбуждения $4f \rightarrow 4f$ -линии в этой области испытывает коротковолновый сдвиг при охлаждении до $T = 10$ К, характерный для температурного сдвига длинноволнового края фундаментального поглощения. Литературные данные по значению минимальной энергии межзонных переходов E_g в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ отсутствуют. Однако, в комплексных двойных фосфатах, содержащих ионы лантанидов, таких как REPO_4 , $\text{A}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ (RE — редкоземельный ион, А — ион щелочного металла) [12] или в $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ [13] минимальная энергия межзонных переходов оценивается как $E_g = 7.3\text{--}9.5 \text{ eV}$. Из этого следует, что при селективном создании экситонных состояний или зонных носителей заряда в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7 : \text{Pr}^{3+}$ наблюдается эффективный перенос энергии электронных возбуждений к примесным Pr^{3+} -центрам, контролируемый по выходу $f \rightarrow f$ -люминесценции, а также и перенос энергии к дефектам, контролируемый по эмиссии в полосе 380 nm. Таким образом, реализуется эффективный рекомбинационный механизм возбуждения примесной рентгено-, катодолуминесценции, но с присутствием конкурирующего канала захвата носителей заряда на дефекты кристаллической структуры. Подобная картина наблю-

дается в кристаллах $Sr_9Lu(PO_4)_7 : Pr^{3+}$, где канал захвата собственных электронных возбуждений на дефекты практически полностью подавляет передачу их энергии на возбужденные $4f^15d^1$ -состояния иона Pr^{3+} .

Из спектров ФЛ следует, что при разных энергиях возбуждающих фотонов проявляются два типа дефектов (рис. 1). Спектры возбуждения ФЛ этих дефектов (полосы эмиссии 360 и 470 nm) содержат полосу 225 nm, позиция которой совпадает с полосой возбуждения $d \rightarrow f$ - и $f \rightarrow f$ -переходов в ионах Pr^{3+} . Из этого следует, что энергии $4f \rightarrow 5d$ -переходов и возбужденного состояния дефектов очень близки; это приводит к безызлучательному переносу энергии от примесного центра к дефектам. Природа таких дефектов в исследуемых образцах пока дискуссионна и может быть связана с неупорядоченным характером расположения атомов, приводящим к локальным искажениям кристаллической решетки.

5. Заключение

Поликристаллические образцы $Sr_9Sc(PO_4)_7 : Pr^{3+}$ (1%) были синтезированы твердофазным методом и аттестованы методом рентгеновской дифракции. Исследованы люминесцентные характеристики с использованием комплекса методик, включающих применение синхротронного излучения УФ/ВУФ и рентгеновского диапазонов, а также методов люминесцентной спектроскопии с временным разрешением. В спектрах ФЛ, РЛ, ИКЛ в УФ-области ярко проявляется излучение ионов Pr^{3+} , связанное с межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$ -переходами. Внутриконтинуальные $4f \rightarrow 4f$ -переходы формируют группу линий в видимом диапазоне (485, 611, 704 nm) на фоне широкой неэлементарной полосы свечения дефектов. В зависимости от энергии возбуждения выделяется две полосы свечения дефектов 360 и 470 nm. Кинетика $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции при возбуждении высокочастотным (~ 8 MHz) синхротронным излучением рентгеновского диапазона содержит быстрый компонент ($\tau \sim 15$ ns) и медленную составляющую μs -диапазона. При возбуждении электронным пучком (5 Hz) в кинетике затухания $5d \rightarrow 4f$ ИКЛ преобладает быстрая составляющая ($\tau \sim 17$ ns).

Зона возбужденных состояний смешанной $4f^15d^1$ -конфигурации, определенная из спектров возбуждения ФЛ, находится в диапазоне от 5.0 до 6.0 eV. Рост выхода $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии при энергии возбуждающих фотонов выше 6.5 eV показывает, что при возбуждении в области фундаментального поглощения наблюдается эффективный перенос энергии электронных возбуждений на возбужденные $4f^15d^1$ -состояния иона Pr^{3+} . Кроме того, так как энергии $4f \rightarrow 5d$ -переходов и возбужденного состояния дефектов близки, наблюдается безызлучательный перенос энергии от примесного центра к дефектам. В результате эффективность рекомбинационного механизма возбуждения примесной рентгено-, катодолюминесценции лимитируется наличием конкурирующего канала

захвата носителей заряда на дефекты кристаллической структуры.

Эксперименты с применением синхротронного излучения ВУФ-диапазона выполнены на канале синхротронного излучения 4В8 Пекинского центра синхротронного излучения (Китай). Эксперименты с применением синхротронного излучения рентгеновского диапазона выполнены в Центре коллективного пользования „Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения“ на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/NovoFEL ИЯФ СО РАН. Авторы благодарят Sergey Omelkov (University of Tartu, Estonia) за помощь в ИКЛ измерениях и Erica Viviani (University of Verona, Italy) за помощь в синтезе образцов.

Список литературы

- [1] M. Nikl, H. Ogino, A. Yoshikawa, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Beitlerova, A. Novoselov, T. Fukuda. *Chem. Phys. Lett.* **410**, 218 (2005).
- [2] A.M. Srivastava. *J. Lumin.* **169**, 445 (2016).
- [3] A. Zych, M. de Lange, C.d.M. Donega, A. Meijerink. *J. Appl. Phys.* **112**, 013536 (2012).
- [4] K.V. Ivanovskikh, Q. Shi, M. Bettinelli, V.A. Pustovarov. *Opt. Mater.* **79**, 108 (2018).
- [5] В.А. Пустоваров, А.Н. Разумов, Д.И. Выпринцев. *ФТТ* **56**, 343 (2014).
- [6] X. Dong, J. Zhang, X. Zhang, Zh. Hao, Y. Luo. *J. Lumin.* **148**, 60 (2014).
- [7] В.А. Пустоваров. Люминесценция твердых тел. Екатеринбург, Изд-во Уральского ун-та (2017). 128 с. <http://elar.urfu.ru/handle/10995/48987>
- [8] V.A. Pustovarov, E.I. Zinin, A.L. Krymov, B.V. Shulgin. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3521 (1992).
- [9] S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, E. Feldbach, R. Martinez Turtos, E. Auffray, M. Kirm, P. Lecoq. *J. Lumin.* **191**, 61 (2017).
- [10] A.M. Srivastava, A.A. Setlur, H.A. Comanzo, W.W. Beers, U. Happek, P. Schmidt. *Opt. Mater.* **33**, 292 (2011).
- [11] A.M. Srivastava, M. Jennings, J. Collins. *Opt. Mater.* **34**, 1347 (2012).
- [12] L. Schwarz, B. Finke, M. Kloss, A. Rohmann, U. Sasum, D. Haberland. *J. Lumin.* **72–74**, 257 (1997).
- [13] M. Trevisani, K.V. Ivanovskikh, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Bettinelli. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 385502 (2012).

Редактор Т.Н. Василевская