

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$, ЛЕГИРОВАННЫХ Pr

© 2019 г. А. Н. Грузинцев*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6***e-mail: gran@iptm.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2018 г.

После доработки 24.12.2018 г.

Принята к публикации 10.01.2019 г.

Изучены спектры возбуждения и спонтанной фотолюминесценции кристаллов $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) при различной концентрации цезия ($x = 0.1; 0.2$ и 0.3) и температуре. Показано, что стоксовая люминесценция кристаллов, легированных празеодимом, имеет большую интенсивность в красной области спектра при большем содержании цезия. Определены энергии активации температурного тушения полос видимого свечения кристаллов при возбуждении синим светом 450 нм. Показаны соответствующие электронные переходы внутри центров свечения – ионов празеодима – для разных полос люминесценции.

Ключевые слова: стоксовая люминесценция, температурное тушение, ионы празеодима**DOI:** 10.1134/S0002337X19060058

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время много внимания уделяется развитию материалов для лазеров и люминофорных покрытий, преобразующих синее и фиолетовое свечения светодиодов в видимое [1–3]. Часто ионы церия используются в светодиодах белого цвета из-за их большого сечения поглощения в синей области спектра 450 нм и большой ширины полосы зелено-желтой люминесценции с максимумом 530 нм [4]. Возбуждение электронов $5d$ -оболочки происходит излучением нитрид-галлиевого светодиода. Далее идет их рекомбинация в основном состоянии безызлучательно или излучательно, давая видимую люминесценцию. Недостатком является малая интенсивность красной части спектра и большие тепловые потери в процессе стоксовой фотолюминесценции (ФЛ). Поэтому актуален поиск других центров поглощения среди редкоземельных ионов (РЗИ) и исследование механизмов их фотовозбуждения для получения более “теплого” источника освещения. Типичные трехвалентные РЗИ Er^{3+} , Dy^{3+} и Pr^{3+} вводятся как центры поглощения и стоксовой ФЛ, поскольку внутрицентровые переходы $4f$ -электронов хорошо экранированы от влияния кристаллического поля матрицы. Эти ионы имеют характерный набор узких полос свечения, энергетическое положение которых практически не зависит от типа кристалла [5]. Однако, как мы увидим ниже, возможно изменение относительной интенсивности разных полос (а значит, и цвета) люминесценции

от температуры и химического состава материала. Авторам [6, 7] за счет внедрения нескольких РЗИ одновременно удалось не только изменить спектр возбуждения, но и расширить цветовую гамму свечения стоксовых люминофоров. Были получены люминофоры белого цвета, необходимые для создания светодиодных источников.

Легированный РЗИ материал должен обладать целым рядом свойств: высокой оптической прозрачностью, теплопроводностью, стойкостью к окислению и небольшой энергией фононов для подавления безызлучательной рекомбинации. Кристаллы $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ [8, 9], обладающие этими свойствами, имеют гексагональную кристаллическую решетку с симметрией D_{6h}^4 . Большая растворимость РЗИ (например, Pr^{3+}) позволяет получать интенсивное видимое и ИК-свечение при возбуждении как элементарными частицами (нейтронами, электронами), так и квантами высоких энергий (ультрафиолетом, рентгеновским, гамма-излучением) в широком диапазоне рабочих температур. Празеодим является перспективным активатором, поскольку имеет полосы ФЛ в синем, зеленом и красном диапазонах оптического спектра. При этом из-за малой энергии фононов (около 100 см^{-1}) эффективность свечения столь высока, что удается получать высокий квантовый выход в разных областях спектра при резонансной оптической накачке. Получение же видимого свечения при возбуждении синим светом на данном материале не изучено. Характерной чертой

$Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ является большое количество полос люминесценции в видимой области спектра. При этом в кристаллах, легированных центрами свечения Pr^{3+} , соотношение интенсивности разных полос ФЛ зависит от состава матрицы и от температуры наблюдений. Длина волны фотовозбуждения стоксовой люминесценции обычно также влияет на спектр свечения. Процессы безызлучательного переноса энергии могут быть весьма эффективны при достаточно высокой температуре и концентрации празеодима в исследованных образцах.

Цель настоящей работы – исследование спектров ФЛ и возбуждения видимого свечения кристаллов $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) для определения всевозможных резонансных частот электронных переходов празеодима при поглощении “синих” фотонов. Достижение результата по температурному тушению ФЛ потребовало использования методики возбуждения люминесценции образца в диапазоне температур 300–650 К. Интересно также увеличение интенсивности красной стоксовой люминесценции ионов празеодима в кристаллах с большими концентрациями цезия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Легированные ионами празеодима твердые растворы на основе галогенидов свинца $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) получали по комплексной технологии, предложенной нами ранее: закалкой расплава смесей исходных компонентов соответствующего состава в инертной атмосфере по методике [8, 9]. Фазовый состав закаленных смесей стехиометрического состава контролировали по данным ДТА с помощью дериватографа Q-1500 D (Венгрия). Полученные смеси использовали в качестве шихты для выращивания кристаллов твердых растворов и смешанных солей. Для легирования в шихту вводили безводные галогениды празеодима фирмы Aldrich. Дифрактограммы кристаллов были получены на дифрактометре Bruker D8 discover ($CuK\alpha$ -излучение). Запись рентгенограмм выполнена по точкам с шагом $2\theta = 0.02^\circ$ в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ-90^\circ$. Для определения концентраций цезия и примеси празеодима в полученных кристаллах использовался метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на установке X-7 (Thermo Electron, USA). Были получены кристаллические булы $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) оптического качества диаметром 8 и длиной до 100 мм. Концентрация Pr^{3+} в кристаллах указана по результатам масс-спектрометрии. Образцы для исследований представляли собой шайбы толщиной 5 мм и имели три различных состава: $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

Спектры пропускания кристаллов регистрировались (в диапазоне 300–800 нм) в видимой об-

ласти спектра с помощью светосильного монохроматора МДР-12 и фотоприемника ФЭУ-106. Спектры ФЛ регистрировались при возбуждении светом лампы накаливания, пропущенным через монохроматор. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом 45° к его поверхности на расстоянии 10 мм от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6 и усилителя переменного сигнала Unipan-232, сопряженного с компьютером. При регистрации спектров возбуждения люминесценции длина волны на спектрометре МДР-6 фиксировалась на соответствующей полосе ФЛ, а длина волны возбуждения на монохроматоре МДР-12 варьировалась в области видимых или фиолетовых длин волн. Измерения осуществлялись при температуре образцов от 300 до 650 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции в видимой области кристаллов $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) для разных концентраций цезия $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 . Для регистрации полос видимого свечения кристаллов мы использовали возбуждение в одну из обнаруженных ранее полос поглощения синим светом, пропущенным через монохроматор, с длиной волны 450 нм (рис. 2). Наличие трех пиков ФЛ – 481, 495 и 535 нм – характерно для ионов празеодима в кристаллах $Cs_{0.1}Rb_{0.9}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %). Увеличение содержания цезия в материале приводит к появлению дополнительных полос свечения в красной области спектра с максимумами 604, 625, 655 и 686 нм (рис. 1, кривая 3). Согласно данным [3, 10], последние три особенности красного свечения могут быть связаны с излучательными переходами электронов с возбужденного уровня 3P_1 на расщепленные кристаллическим полем нижние уровни энергии $^3H_6, ^3F_2$ и 3F_3 ионов празеодима соответственно (рис. 3), в то время как полоса 604 нм обусловлена переходами электронов с уровня 1D_2 на основной уровень 3H_4 празеодима. Интенсивный пик зеленого свечения с максимумом 535 нм соответствует переходам электронов с возбужденного уровня 3P_1 на нижний уровень 3H_5 , в то время как полосы 481 и 495 нм обусловлены переходами с уровней 3P_1 и 3P_0 на основной уровень 3H_4 ионов празеодима соответственно.

Выше речь идет о стоксовой ФЛ, поскольку энергия фотонов возбуждения была выше, чем энергия регистрируемых фотонов видимого спектра. Отметим сильную зависимость относительных интенсивностей полос РЗИ от типа матрицы внедрения. Так, интенсивность линий 481, 535, 604, 625, 655 и 686 нм существенно меньше у кристаллов $Cs_{0.1}Rb_{0.9}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) по сравнению с

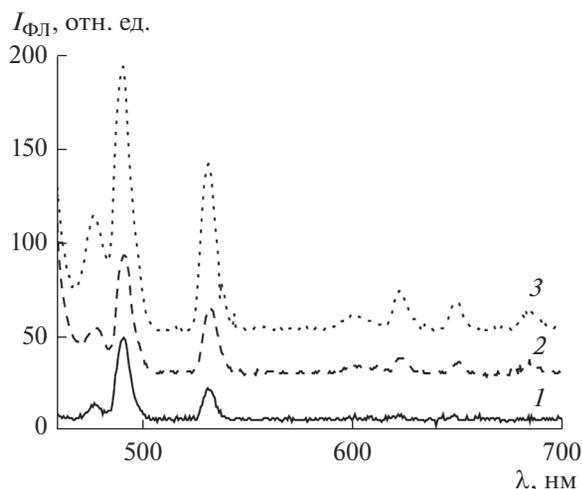


Рис. 1. Спектры стоксовой ФЛ в видимой области кристаллов $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) при возбуждении излучением 450 нм ($T = 300$ К).

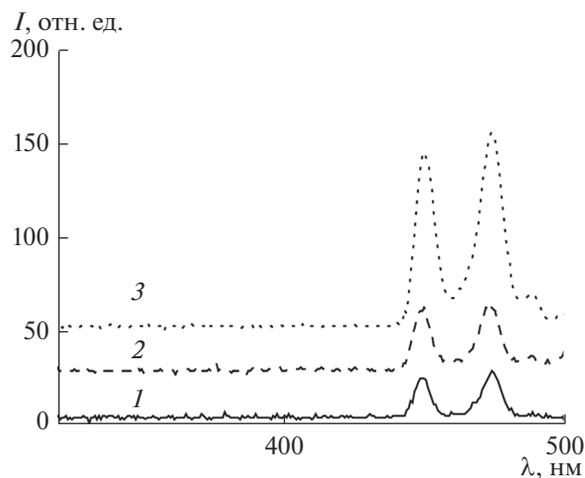


Рис. 2. Спектры возбуждения в синей области ФЛ 535 нм кристаллов $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) ($T = 300$ К).

$\text{Cs}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %). При этом полосы ФЛ с максимумами 481 и 495 нм соответствуют переходам электронов с соседних уровней 3P_1 и 3P_0 на один и тот же основной уровень 3H_4 праэодима. Из этих данных можно определить энергетическое расстояние между уровнями 3P_1 и 3P_0 , равное 566 см^{-1} . Столь малое расстояние тем не менее не позволяет электронам релаксировать из

3P_1 -состояния в 3P_0 в исследуемых материалах с малой энергией фононов порядка 100 см^{-1} [10, 11]. В других соединениях типа стекол или гранатов с энергией фонона порядка 500 см^{-1} все электроны перейдут безызлучательно на уровень 3P_0 и в спектрах ФЛ останется лишь зеленая полоса с максимумом 495 нм. Когда энергия фононов еще больше, начнутся многофононные переходы на уровень

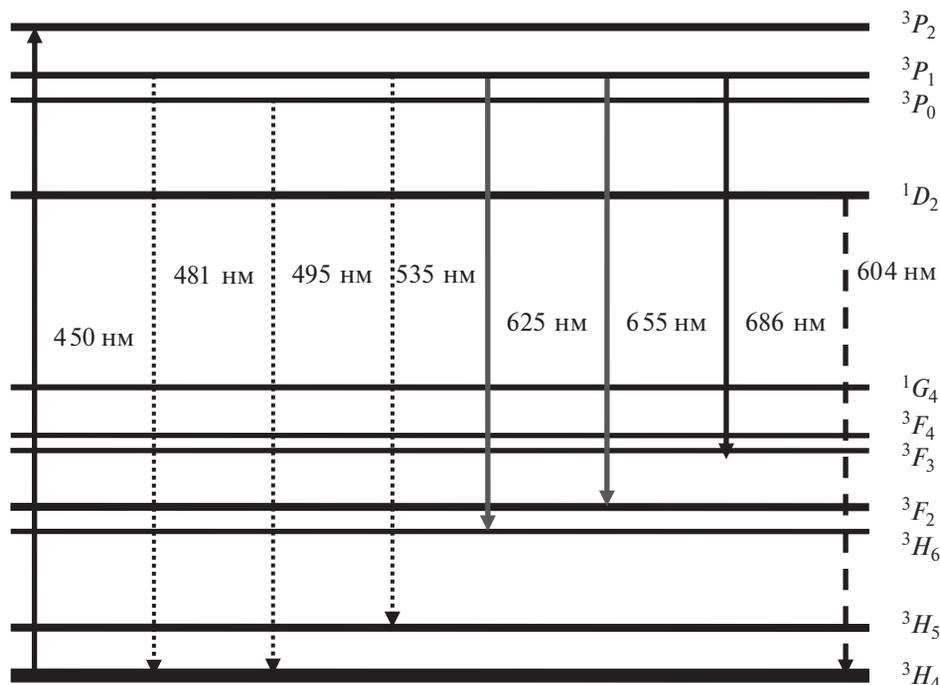


Рис. 3. Схема энергетических уровней иона Pr^{3+} и соответствующих электронных переходов в процессе возбуждения и излучательной рекомбинации кристаллов $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %).

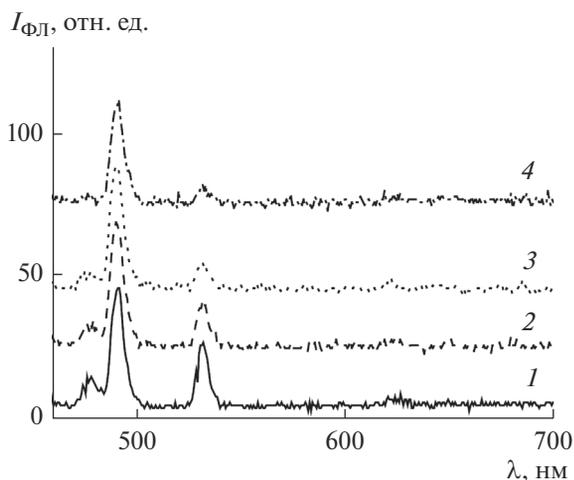


Рис. 4. Спектры ФЛ в видимой области кристаллов $Cs_{0.1}Rb_{0.9}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) для разных температур измерения: 40 (1), 85 (2), 150 (3) и 220°C (4) при возбуждении излучением 450 нм.

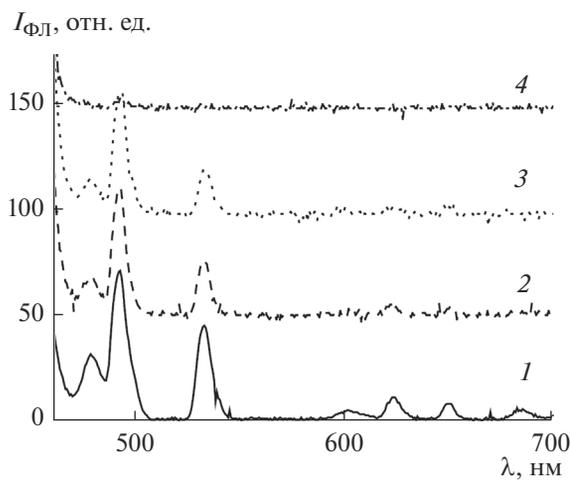


Рис. 5. Спектры ФЛ в видимой области кристаллов $Cs_{0.3}Rb_{0.7}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) для разных температур измерения: 40 (1), 85 (2), 150 (3) и 220°C (4) при возбуждении излучением 450 нм.

1D_2 , что приведет к появлению красной составляющей спектра с максимумом 604 нм. Таким образом, цвет люминесценции примеси празеодима зависит от кристаллической матрицы (энергии оптического фонона), в которую она вводится. Происходит изменение относительной интенсивности полос свечения РЗИ без существенного изменения их ширины или спектрального положения.

Несмотря на сильное отличие спектров свечения изучаемых материалов, спектры возбуждения их ФЛ имеют схожий вид (рис. 2) с преобладанием одних и тех же максимумов: 450, 472 и 486 нм. Ниже указаны положения максимумов возбуждения и соответствующие им возбужденные уровни иона Pr^{3+} , при переходах на которые из основного состояния 3H_4 возникает поглощение света: 450 нм – 3P_2 , 472 нм – 3P_1 , 486 нм – 3P_0 (рис. 3). Указано центральное положение нескольких узких линий, которые обусловлены расщеплением возбужденных состояний кристаллическим полем образца. В спектрах пропускания света кристаллов с большим содержанием празеодима все характерные пики имеют большую интенсивность, что говорит об их связи именно с внедренным РЗИ. Интенсивность пиков возбуждения полосы ФЛ 535 нм существенно возрастает с ростом содержания цезия в образцах (рис. 2, кривая 3).

Поскольку вероятность многофононной безызлучательной рекомбинации электронов сильно зависит от температуры [10], цвет свечения люминофоров с РЗИ также должен меняться с температурой. Мы исследовали свечение образцов $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) в широком диапазоне температур – от 300 до 650 К, нагревая их вплоть до температуры плавления (рис. 4 и 5). На

рис. 4 показаны спектры люминесценции кристаллов $Cs_{0.1}Rb_{0.9}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) при возбуждении линией 450 нм для разных температур образца в видимой области спектра. Хорошо различимы три пика свечения празеодима с максимумами 481, 495 и 535 нм для температур, близких к комнатной. Для максимальной температуры 220°C в спектре остается практически один максимум 495 нм (рис. 4, кривая 4). Аналогичные зависимости спектров ФЛ от температуры для кристаллов $Cs_{0.3}Rb_{0.7}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) показаны на рис. 5. Кроме полос 481, 495 и 535 нм при комнатной температуре, здесь хорошо видны красные полосы с максимумами 604, 625, 655 и 686 нм (кривая 1), интенсивность которых резко падает с увеличением температуры образца. Для максимальной температуры 220°C в люминесценции не остается ни одного максимума (рис. 5, кривая 4). Дело в том, что после отжига на воздухе внешний вид образца сильно меняется. Он становится не прозрачным, а мутно-желтым с нарушенной шершавой поверхностью. Очевидно, происходит испарение летучего компонента (брома) из состава кристаллов $Cs_{0.3}Rb_{0.7}Pb_2Br_5:Pr$ (0.8 ат. %) с последующим их окислением.

То, что в указанных излучательных фотонных переходах задействованы два близких верхних уровня 3P_1 и 3P_0 празеодима, а не один из них более низкий, подтверждают температурные зависимости интенсивностей полос люминесценции кристаллов (рис. 6) при возбуждении излучением 450 нм. Если зеленая 535 нм и красные полосы 625, 655 и 686 нм начинают затухать при 80°C, то сине-зеленая полоса 495 нм более стабильна вплоть до 150°C (рис. 6, кривая 2). Это связано с тем, что вероятность безызлучательных перехо-

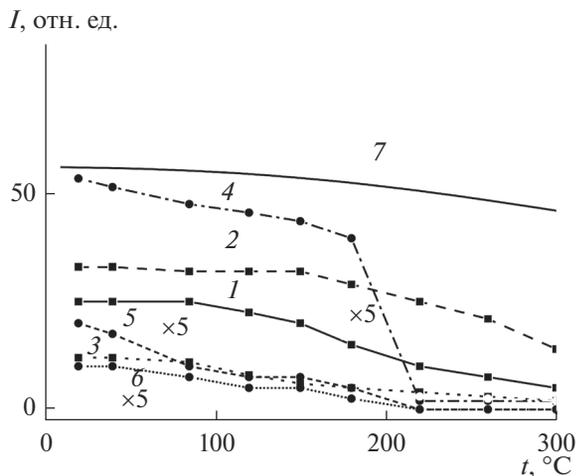


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности полос ФЛ кристаллов $\text{Cs}_{0.1}\text{Rb}_{0.9}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) с максимумами: 1 – 481, 2 – 495, 3 – 535 нм и кристаллов $\text{Cs}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) с максимумами: 4 – 495, 5 – 625, 6 – 655 нм; 7 – теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (1).

дов с уровня 3P_0 не так резко растет с ростом температуры, как с уровня 3P_1 . Полоса 481 нм также возникает при переходах с уровней 3P_1 на основной нижний уровень ионов празеодима (рис. 3). Об этом свидетельствует ее схожая температурная зависимость с красной и зеленой люминесценцией РЗИ.

Таким образом, от температуры зависит заселенность уровня 3P_1 празеодима при неизменном уровне оптической накачки. Отметим сильное тушение линии 495 нм кристаллов $\text{Cs}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) по сравнению с кристаллами $\text{Cs}_{0.1}\text{Rb}_{0.9}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) (рис. 6, кривые 4 и 2). Данный эффект, как мы уже говорили, можно объяснить термическим разрушением кристаллов первого типа. С другой стороны, меньшая энергия фонона в этих образцах уменьшает вероятность многофононной безызлучательной рекомбинации электронов с уровня 3P_1 на уровень 3P_0 и дает множество красных и зеленых полос ФЛ в кристаллах $\text{Cs}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) Вероятность многофононного процесса резко возрастает с температурой, что и определяют форму кривых затухания этих полос свечения. Процесс безызлучательной рекомбинации с нижнего уровня 3P_0 идет за счет кросс-релаксации на глубокие уровни празеодима. Поэтому кривые температурного тушения наиболее интенсивных линий ФЛ с максимумом 495 нм отличны от кривых других полос (рис. 6, кривые 2 и 4). Зависимости интенсивности полос 495 нм от температуры хорошо описываются формулой Мота

$$I = I_0 / (1 + b \exp(-E_a / (kT))), \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции при комнатной температуре, E_a – энергия активации тушения, b – коэффициент пропорциональности. С применением этой формулы была получена теоретическая кривая (кривая 7, рис. 6) и вычислены энергии активации процессов тушения (0.2 эВ) для кристаллов $\text{Cs}_{0.1}\text{Rb}_{0.9}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) при наилучшем совпадении экспериментальных и теоретических данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Бриджмена в двухзонной печи из расплава получены кристаллы $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) для разных концентраций цезия ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3) с концентрацией примеси празеодима 0.8 ат. %. Изучена люминесценция данного соединения, проведен анализ спектров люминесценции и возбуждения ФЛ при однофотонном механизме возбуждения ионов Pr^{3+} . Обнаружено появление стоксовой синие-зеленой люминесценции и существенное увеличение видимого красного свечения кристаллов $\text{Cs}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) при облучении “синими” фотонами с длиной волны 450 нм.

Основной эффект в изменении спектров ФЛ с увеличением концентрации цезия дают последовательность резонансных переходов между энергетическими уровнями ионов празеодима и увеличение относительного вклада высоколежащих уровней энергии 3P_1 по сравнению с нижними 3P_0 . Если рассматривать последовательность переходов при стоксовой люминесценции: поглощение первого “синего” фотона, безызлучательная многофононная релаксация на верхних уровнях и излучательный переход вниз, то вероятность второго процесса в люминофорах с меньшей энергией оптического фотона ниже. Энергия фонона в кристаллах $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5:\text{Pr}$ (0.8 ат. %) уменьшается с ростом концентрации более массивного цезия в составе материала, что и определяет наблюдаемые изменения в спектрах ФЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chawla S., Roy T., Majumder K., Yadav A. Red Enhanced YAG:Ce,Pr Nanophosphor for White LEDs // J. Exp. Nanosci. 2014. V. 9. № 8. P. 776–784.
2. Yun J., Hirayama H. Investigation of Light-Extraction Efficiency in 280 nm AlGaN – Based Light-Emitting Diodes // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 013105-1–013105-9.
3. Zhang F., Bi Z., Huang A., Xiao Z. Luminescence and Judd-Ofelt Analysis of the Pr^{3+} Doped Fluorotellurite Glass // J. Luminescence. 2015. V. 160. P. 85–89.
4. Грузинцев А.Н. Красные, зеленые и синие светоизлучающие тонкопленочные электролюминесцентные структуры с эффектом оптической памяти на основе сульфидов щелочноземельных металлов,

- легированных редкоземельными элементами // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. № 5. С. 354–361.
5. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 122 с.
 6. Георгобидани А.Н., Бартоу К., Беналоул П., Бахтиярлы И.Б., Тагиев К.О. Люминесценция кристаллов BaSiO_3 , активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1110–1113.
 7. Манаширов О.Я., Георгобидани А.Н., Гутан В.Б., Зверев Е.М., Лобанов А.Н. Полифункциональные антистоксовы люминофоры белого цвета свечения на основе $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 825–831.
 8. Личкова Н.В., Загороднев В.Н., Охримчук А.Г., Бутвина Л.Н., Иржак Д.В., Карандашев В.К. Получение кристаллов $\text{Rb}_{1-x}\text{M}_x\text{Pb}_2\text{Cl}_{5-y}\text{Br}_y$, легированных Pr и Dy // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 2. С. 215–222.
 9. Личкова Н.В., Загороднев В.Н., Бутвина Л.Н. Получение и оптические свойства бромидов свинца-щелочных металлов, легированных ионами РЗЭ // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 81–88.
 10. Байбеков Э.И. Многофононная релаксация оптических возбуждений в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ // ФТТ. 2010. Т. 52. № 2. С. 230–236.
 11. Грузинцев А.Н. Спектральные характеристики и температурное тушение люминесценции в кристаллах $\text{Rb}_{0.993}\text{Pr}_{0.007}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ и $\text{Rb}_{0.993}\text{Pr}_{0.007}\text{Pb}_2\text{Cl}_{2.5}\text{Br}_{2.5}$ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 688–693.