

УДК 535.37:546.442

Марьина Ульяна Андреевна, Воробьев Виктор Андреевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СТАННАТА КАЛЬЦИЯ CaSnO_3 , АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Твердофазным методом синтезированы серии опытных образцов CaSnO_3 , активированного ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} . Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие фазы BaSnO_3 с параметрами элементарной ячейки, характерными для орторомбической сингонии кристалла. Исследованы спектры возбуждения и спектры люминесценции образцов. У всех образцов зафиксирована люминесценция в видимой области спектра при воздействии на вещество возбуждающим излучением в диапазонах от 260 до 650 нм. Кроме того, у образцов с Yb, Er и Tm обнаружена не известная ранее люминесценция в ближней ИК-области спектра при облучении лазерами с длиной волны 811 и 960 нм.

Ключевые слова: перовскитоподобные станнаты; CaSnO_3 ; твердофазный синтез; редкоземельные элементы; люминесценция.

Ul'ana Mar'ina, Viktor Vorob'ev

THE STUDY OF FLUORESCENT PROPERTIES OF CALCIUM STANNATE CaSnO_3 , ACTIVATED WITH RARE EARTH METALS

A series of prototypes CaSnO_3 , activated with Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} ions, synthesized by solid-phase method. X-ray diffraction analysis of the samples showed the presence of BaSnO_3 phase with unit cell parameters characteristic of the orthorhombic crystal. The spectra of the excitation and luminescence spectra of the samples were analyzed. All samples fixed luminescence in the visible spectrum when exposed to exciting radiation in the substance ranges between 260 and 650 nm. In addition, in Yb, Er and Tm samples in a short-range infrared laser irradiation at a wavelength of 811 and 960 nm was detected luminescence which hasn't been known before.

Key words: perovskite-like stannates; CaSnO_3 ; solid-phase synthesis; rare-earth elements; luminescence.

В последние годы в отечественных и особенно зарубежных публикациях появилось много сообщений о создании новых люминесцентных материалов для различных областей современной электронной техники: осветительные приборы, телевизионные экраны, дисплеи, люминесцентные рентгеновские экраны, термолюминесцентные детекторы ионизирующих излучений, люминесцентные фотодатчики и многое другое. Люминофоры находят применение в декоративном оформлении интерьера зданий, предметов быта, транспортных средств. Особую значимость приобретают люминесцентные составы, используемые в биомедицине в качестве «люминесцентных меток» для обнаружения злокачественных образований и исследования клеток.

В большинстве случаев применение люминофоров обусловлено необходимостью получения состава, который после предварительного возбуждения люминесцирует в видимой области спектра (380–740 нм). Однако в некоторых случаях возникает необходимость применения скрытого, не видимого глазу излучения ближней ИК-области (740–1500 нм). Так, понятие «люминесцентной метки» встречается при маркировке документов и ценных бумаг с целью их защиты от подделки. ИК-люминофоры могут использоваться также в качестве активных сред для лазеров, генерирующих в ИК-диапазоне, в различных фотопреобразователях, в военной технике, использующей приборы ночного видения, а также в медицинской технике [1, 5, 7]. Подбирая соответственный состав люминофора и технологию его изготовления, можно получить вещества, удовлетворяющие различным техническим требованиям, дающие свечение в нужной области спектра.

В нашей работе мы исследуем структуру $\text{CaSnO}_3:\text{M}^{3+}$ (где M^{3+} – ион редкоземельного металла (РЗМ)). В ходе литературного обзора материалов по этой теме было найдено большое количество статей о люминесцентных свойствах $\text{CaSnO}_3:\text{M}^{3+}$, излучающего в видимой области спектра после воз-

буждения излучением УФ-диапазона [3, 4, 6]. Изменяя параметры синтеза и исходные компоненты шихт, нам удалось получить составы $\text{CaSnO}_3:\text{Yb}^{3+}$, $\text{CaSnO}_3:\text{Er}^{3+}$, $\text{CaSnO}_3:\text{Tm}^{3+}$, люминесцирующие в ближней ИК-области при возбуждении ИК-лазером большей частоты. Изучение свойств таких структур интересно как в теоретическом, так и прикладном плане.

Объектами исследования стали 5 серий опытных образцов. Образцы первой серии готовились твердофазным методом [2] при различных технологических условиях без добавления ионов РЗМ. Основной целью было получение чистой целевой фазы CaSnO_3 с наименьшим содержанием посторонних фаз. В качестве исходных компонентов шихты для первого и второго образца использовали CaCO_3 и $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в стехиометрическом соотношении 1:1,05 соответственно. Как правило, твердофазный синтез станната кальция CaSnO_3 осуществляют при довольно высоких температурах около 1350–1450 °С [6]. С целью снижения температуры в нашей работе использовался плавень SnCl_2 в количестве 3 % от массы шихты. Все компоненты тщательно перемешивали и размельчали в фарфоровой ступке, после чего просеивали и помещали в алундовые тигли. Далее образцы подвергали тепловому воздействию на воздухе при температуре 1250 °С: первый образец в течение 10 часов, второй – 12 часов. Третий образец этой серии был подготовлен также, но с соотношением компонентов смеси CaCO_3 и $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 1:1 соответственно время прокалики составило 18 часов. После прокалики все образцы измелчили до порошкообразного состояния, просеивали через сито № 100 и промаркировали.

Рентгенофазовый анализ производили на дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» (Cu K α -излучение Ni-фильтр), параметры элементарных ячеек рассчитывали с использованием программы «Diffract».

Образцы следующих четырех серий синтезировали по примеру наиболее удачного третьего образца, но с добавлением активаторов. Их вводили в шихту перед прокаликой в виде оксидов. Химический состав образцов каждой серии соответствует формуле: $(\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x)\text{SnO}_3$, где $\text{M} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$. Концентрация активаторов: вторая серия с Yb ($x = 0,05; 0,1; 0,15$), третья серия с Er ($x = 0,05; 0,1; 0,15$), четвертая серия с Ho ($x = 0,01; 0,05; 0,005$), пятая серия с Tm ($x = 0,01; 0,05; 0,005$).

Спектры люминесценции и возбуждения снимались с использованием монохроматора МДР-41, ФЭУ-62, ФЭУ-100 и спектрофотометра Hitachi 850.

Обсуждение результатов. По результатам рентгенофазового анализа количество целевой фазы CaSnO_3 в образцах первой серии составило: первый образец – 20 %, второй образец – 82 %, третий образец – более 90 % (рис. 1). К посторонним фазам относится в основном фаза SnO_2 , что связано с нехваткой времени для полного взаимодействия компонентов при прокалике, высокой температурой плавления оксида (около 1630 °С), а также избытком $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в первых двух образцах. Наличие посторонних фаз может быть вызвано также нестехиометричностью состава шихты, вследствие неоднородного смешения ее компонентов.

На дифрактограмме образца № 3 присутствуют четкие дифракционные максимумы фазы CaSnO_3 , что говорит о завершении формирования структуры станната кальция. Поскольку структура третьего образца больше всего соответствует предъявленным к люминофору требованиям чистоты фазового состава, методика синтеза третьего образца легла в основу приготовления образцов 2–5 серий.

Параметры кристаллической решетки CaSnO_3 соответствуют структурному типу «перовскит». Введение ионов-активаторов в структуру основания CaSnO_3 люминофора должно привести к вытеснению ионов Ca^{2+} ионами редкоземельного металла M^{3+} . Однако, несмотря на схожесть радиусов этих частиц, пришедший на место Ca^{2+} ион M^{3+} имеет другую валентность и вызывает искажение кристаллической решетки, вследствие чего образуется локализованный дефект, который в дальнейшем может участвовать в процессах возбуждения и люминесценции кристаллофосфора. Таким образом, ионы активаторов исполняют роль энергетических ловушек, способных поглощать энергию, накапливать ее, а при возбуждении вещества светом определенной частоты излучать энергию в виде фотонов.

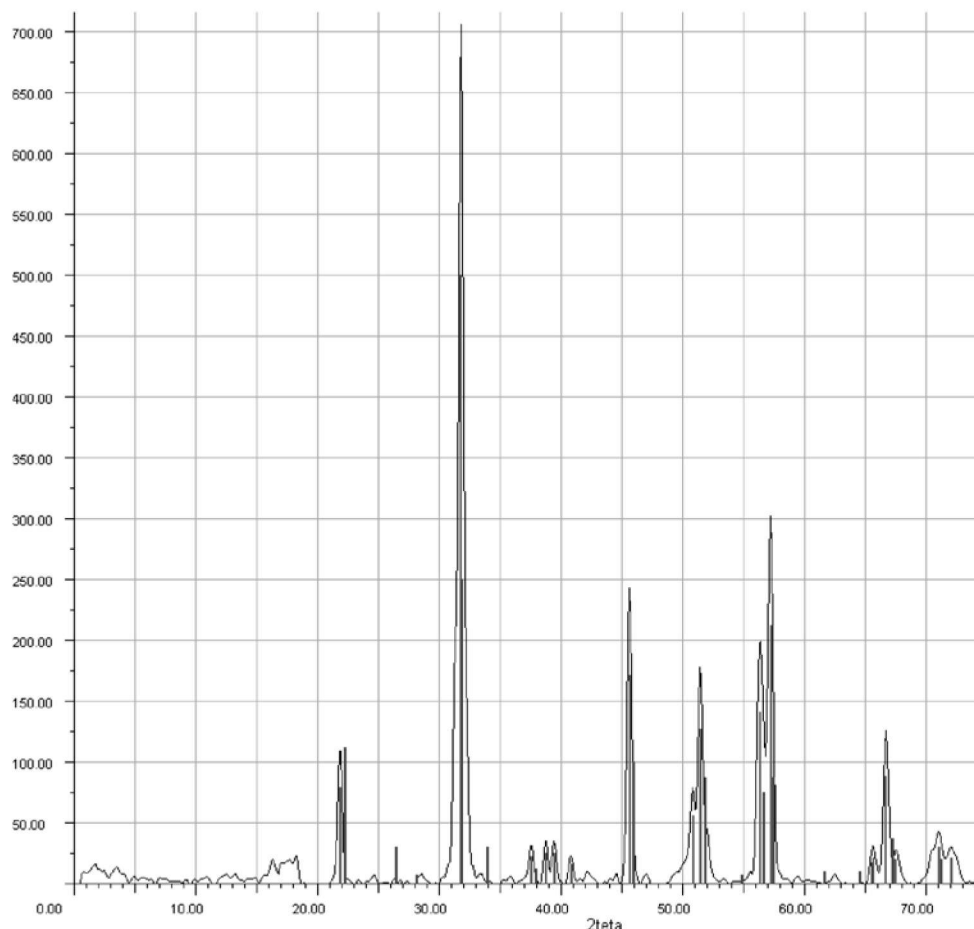


Рис. 1. Дифрактограмма образца № 3 серии 1. Основная фаза CaSnO_3 .
Температура 1250 °С, время синтеза $t = 18$ ч.

У образцов второй серии со структурой $\text{CaSnO}_3:\text{Yb}^{3+}$ при воздействии на них излучения с длиной волны 444 нм наблюдается люминесценция с максимумами 566 нм и 964 нм, а также один максимум 653 нм при возбуждении светом с длиной волны 622 нм. Кроме того, при воздействии на вещество возбуждающего излучения с длиной волны 960 нм в ИК-области наблюдается люминесценция с максимумом около 995 нм (рис. 2).

Таким образом, мы видим, что в зависимости от энергии возбуждающего излучения у данной структуры возможна люминесценция в определенной полосе оптического диапазона. Такая селективность люминесценции обусловлена глубиной залегания энергетических ловушек, участвующих в люминесценции кристаллофосфора. В нашем случае мы видим, что при возбуждении структуры светом с малой энергией фотонов ($\lambda = 960$ нм) наблюдается лишь излучение в ИК-области, характерное для неглубоких уровней локализации электронов. При возбуждении светом с большей энергией фотонов ($\lambda = 444$ нм) наблюдается также люминесценция в видимой области спектра, характерная для более глубоких уровней локализации электронов.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации активатора Yb^{3+} в образце интенсивность ИК-люминесценции снижается. Это может быть вызвано тем, что избыточные ионы активатора, которые не встроились в решетку CaSnO_3 , образуют так называемые ассоциированные центры, снижающие люминесцентный выход кристаллофосфора. Такое явление называют концентрационным тушением люминофора.

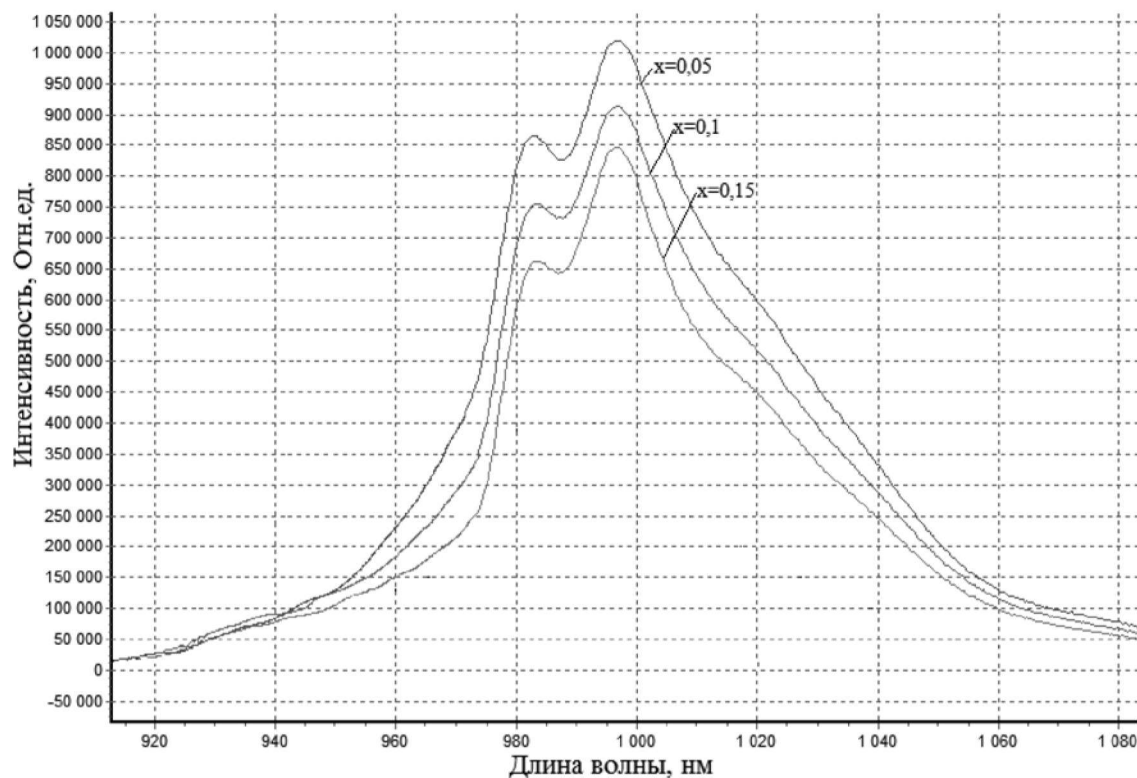


Рис. 2. Спектр люминесценции образцов люминофора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$) при возбуждении лазером длиной волны 960 нм

Спектры возбуждения снимали для полосы 989 нм, максимум наблюдается в диапазоне от 955 до 980 нм (рис. 3).

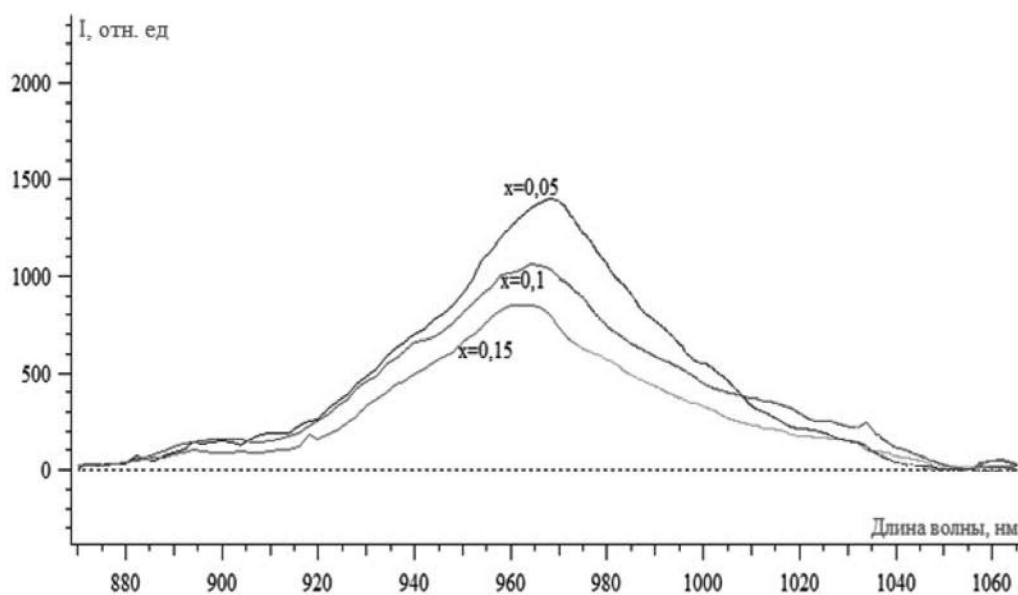


Рис. 3. Спектры возбуждения образцов люминофора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{SnO}_3$ с концентрациями активатора Yb^{3+} $x = 0,05; 0,1; 0,15$ для полосы 989 нм

Из рис. 3 видно, что по мере увеличения концентрации ионов активатора в образце интенсивность возбуждения люминесценции снижается. При этом «лишние» ионы активатора, по всей видимости, увеличивают количество безызлучательных переходов и снижают тем самым люминесцентный выход люминофора.

Образцы третьей серии со структурой $\text{CaSnO}_3:\text{Er}^{3+}$ дают ярко-зеленое свечение при возбуждении светом с длиной волны 265 нм и 340 нм. Люминесценция носит кратковременный характер и при удалении образца от источника возбуждения тут же исчезает. Люминесценция такого рода в структуре $\text{CaSnO}_3:\text{Er}^{3+}$ наблюдалась и ранее. Однако при возбуждении образцов лазером с длиной волны 811 нм зафиксированы пики в полосах 660, 990, 1550 нм (рис. 4). Изучение их природы, как и в случае с $\text{CaSnO}_3:\text{Yb}^{3+}$, позволит пролить свет на механизмы люминесценции в этих структурах.

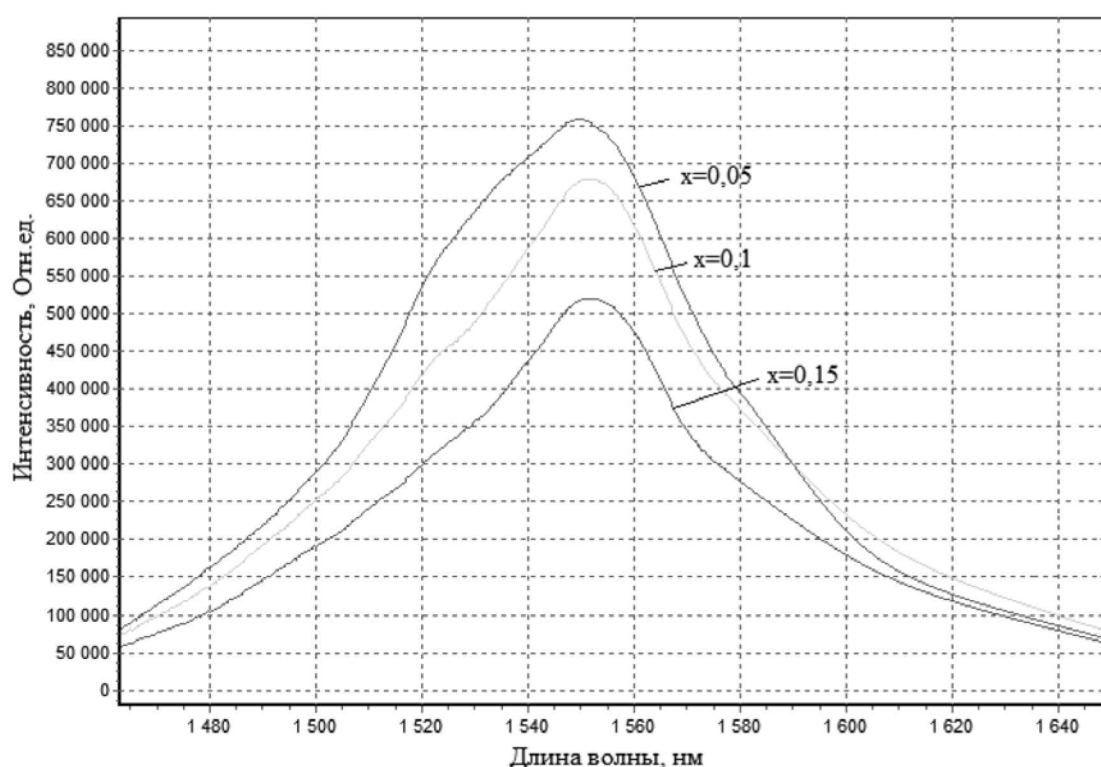


Рис. 4. Спектр люминесценции образцов люминофора $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$) при возбуждении лазером длиной волны 811 нм

Четвертая серия была выполнена с добавлением активатора Ho_2O_3 . У образцов № 1 ($x = 0,01$) и № 3 ($x = 0,005$) этой серии наблюдается слабое светло-зеленое свечение длительностью 4-5 секунд после возбуждении светом с длиной волны 265 нм.

В образцах пятой серии со структурой $\text{CaSnO}_3:\text{Tm}^{3+}$ обнаружена ИК-люминесценция с максимумом в полосе 1780 нм при воздействии лазером с длиной волны 811 нм (рис. 5). Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается у образца с наибольшей концентрацией тулия $x = 0,05$ молей. При возбуждении вещества лазером той же длины волны в видимом диапазоне спектра люминесценция не наблюдается.

Исходя из полученных результатов наблюдаемая нами в некоторых образцах люминесценция в ИК-области спектра требует дальнейшего изучения. Кроме того, вызывает интерес поведение нескольких активаторов (ионы РЗМ), которые можно внедрить в решетку CaSnO_3 .

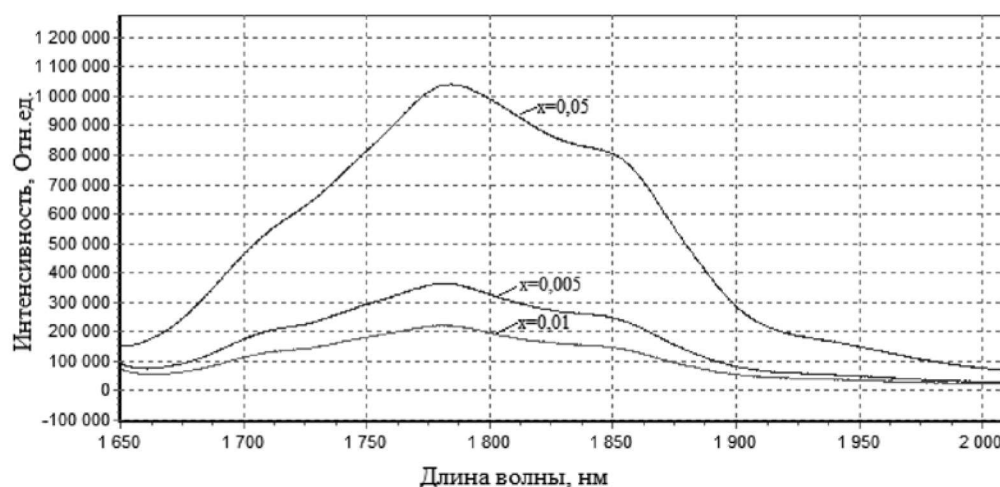


Рис. 5. Спектр люминесценции образцов люминофора $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0,01; 0,05; 0,005$) при возбуждении лазером длиной волны 811 нм

Итак, для синтеза люминофора $\text{CaSnO}_3:\text{M}^{3+}$ был использован твердофазный метод. Метод прост в выполнении и довольно экологичен, однако не позволяет достичь достаточно высокой стехиометричности состава шихты, занимает продолжительное время (до 18 ч) и энергозатратен (работа высокотемпературной печи при $T = 1250^\circ\text{C}$). В литературных источниках твердофазный синтез станната кальция, активированного ионами РЗМ, производится при температурах $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$ [6]. Снизить температуру синтеза в нашем случае удалось благодаря введению плавня SnCl_2 в шихту люминофора. Наиболее чистую фазу CaSnO_3 удалось получить при температуре синтеза 1250°C и времени прокаливания не менее 18 часов.

Помимо люминесценции в видимой области спектра (380–740 нм), у структур, легированных Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , обнаружена люминесценция в ближней ИК-области при облучении лазером в диапазоне (811–960 нм). Информации о существовании в описанных выше структурах ИК-люминесценции при возбуждении вещества ИК-излучением ранее не поступало. Между тем, изучение данного явления может внести большой вклад в исследовании механизмов люминесценции структуры CaSnO_3 , активированной ионами РЗМ. Полученные люминесцентные структуры могут излучать в не видимом глазу диапазоне оптического спектра, что делает их перспективными для практического использования в качестве «люминесцентных меток» для защиты ценных бумаг от подделки и т. д., о чем говорилось вначале статьи.

Литература

1. Быстрокинетизирующий инфракрасный люминофор на основе ортофосфата иттрия со структурой ксенотипа: пат. 2429272 С2 РФ. Заявка: 2010114408/05, 12.04.2010; опубл. 20.09.2011. Бюл. № 26, 3 с.
2. Марьина У. А., Воробьев В. А. Особенности синтеза перовскито-подобных структур типа MSnO_3 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) и исследование их люминесцентных свойств // Вестник СКФУ. 2016. № 1 (52). С. 7–13.
3. Марьина У. А., Воробьев В. А., Леденева Е. А. Люминесценция ВТСП и родственных им перовскито-подобных соединений // Актуальные проблемы современной науки. 2016. Вып. 5. Том 2. С. 306–308.
4. Lei B. Preparation and luminescence properties of $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor emitting in the reddish orange region / B. Lei, B. Li, H. Zhang, W. Li // Journal of Optical Materials. 2007. Vol. 29. P. 1491–1494.
5. Liu F., Liang Y., Pan Z. Detection of Up-converted Persistent Luminescence in the Near Infrared Emitted by the $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Phosphor // Journal of Physical Review Letters. 2014. Vol. 113 (17). P. 177401-1.
6. Liu Z., Liu Y. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}$ // Journal of Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 93. P. 129–132.
7. Liu F. Phonon-assisted upconversion charging in $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared persistent phosphor / F. Liu, Y. Chen, Y. Liang, Z. Pan // Journal of Optics Letters. 2016. Vol. 41. № 5. P. 954–957.