Оптический журнал

Оптическое материаловедение и технология

УДК 535. 538.9. 546

Исследование люминесценции ниобата кальция, активированного неодимом

© 2020 г. Е. А. Москвитина, аспирант; В. А. Воробьев, доктор техн. наук

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

E-mail: Katy92l@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.11.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2020-87-03-75-79

В ходе исследований синтезированы образцы ниобата кальция, активированного неодимом, $CaNb_2O_6$:Nd. Синтез проводился твердофазным методом в воздушной атмосфере. Исследование оптических свойств осуществлялось при температуре 300 К. Оптическая ширина запрещенной зоны $CaNb_2O_6$:Nd составила 3,6 эВ. Проведен анализ люминесцентных свойств образцов в инфракрасной области спектра и определена оптимальная концентрация ионов неодима в соединении. Спектр люминесценции состоит из серии полос с максимумами на длинах волн 896, 1061 и 1341 нм. Кинетика затухания люминесценции характерна для внутрицентрового свечения. Среднее время жизни возбужденных состояний иона неодима в соединении $CaNb_2O_6$:Nd в зависимости от концентрации активатора колеблется в пределах 40–100 мкс.

Ключевые слова: *ниобат кальция, люминесценция, неодим, кинетика, ширина запрещенной зоны, внутрицентровое свечение.*

Коды OCIS: *160.2540, 160.5690*

ВВЕДЕНИЕ

Ниобат кальция ($CaNb_2O_6$) имеет хорошие показатели диэлектрических и механических свойств для использования в качестве подложек электронных микросхем, находит применение в лазерах и голографии. Также он обладает фотокаталитической активностью, которая применяется для получения водорода из воды при ультрафиолетовом облучении [1–7].

Ниобат кальция обладает низкосимметричной кристаллической структурой, кристаллизуется в орторомбическую структуру колумбитового типа с пространственной группой Pbcn (60). Параметры решетки $a = 14{,}926$ Å, $b = 5{,}752$ Å, $c = 5{,}204$ Å и $z = 4$ [2].

Ниобат кальция является люминесцентной матрицей [6], а ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) — распространенными активаторами люминофоров. Ионы Ca^{2+} и Nb^{5+} в кристалле находятся в центре октаэдров CaO_6 и NbO_6, окруженных шестью атомами кислорода. Ионы редкоземельных активаторов встраиваются в матрицу люминофора на место ионов кальция, так как обладают близкими по значению ионными радиусами. Для компенсации заряда и снижения уровня микронапряжений в систему вводятся такие элементы как Na^+, Li^+ и B^{3+} [6, 8–9]. В работах [1, 9–13] представлены результаты легирования $CaNb_2O_6$ ионами РЗЭ для получения эмиссии в видимой области спектра.

Легирование ионами РЗЭ также позволяет получить полосы излучения в инфракрасной (ИК) области спектра. Инфракрасные люминофоры представляют большой интерес, так как их излучения не видимы глазом, благодаря чему имеют широкий спектр применений [8–15]. Так, легирование ниобата кальция ионами неодима позволяет получить люминесценцию в длинноволновой области спектра [9].

Такие люминофоры могут применяться для контроля подлинности объектов и защитной маркировки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведен синтез образцов состава $CaNb_2O_6$:Nd. Концентрация Nd^{3+} изменялась от 0,01 до 20 мол %. В состав шихты входили $CaCO_3$ (ОСЧ), Nb_2O_5 (ОСЧ, ГОСТ 6-09-4047-86), Nd_2O_3 (ОСЧ), а также LiCl (ОСЧ) в качестве минерализатора в количестве 3 мол %. Реактивы смешивались в стехиометрическом соотношении и помещались в сушильный шкаф на 2 час при температуре 150 °С. Синтез проводился твердофазным методом при температуре 1200 °С в течение 12 час на воздухе. После чего образцы естественным образом охлаждались до комнатной температуры, измельчались и просеивались для улучшения однородности.

Качественная оценка спектров поглощения проводилась анализом спектров отражения и пропускания образцов. Спектральные характеристики получены при использовании двух монохроматоров МД-24 с параллельной разверткой. Образцы и оксид магния облучались лампой ОИ-9 для регистрации с помощью ФЭУ-100 спектров отражения и пропускания в области 200–500 нм, обработка результатов проводилась при использовании программного обеспечения FluorWin.

Спектры возбуждения и люминесценции образцов исследовались с применением монохроматора МДР-204. Возбуждение люминесценции образцов осуществлялось излучением лазерного диода с длиной волны 815 нм мощностью 50 мВт. В состав спектрального комплекса входят также лампа, зеркальный конденсор, дифракционные решетки и светофильтры для срезания высших порядков дифракции, кюветное отделение и держатель образцов, микропроцессорный блок для связи с компьютером, обработки информации и управления спектрометрической системой. Все части спектрального комплекса смонтированы на единую оптическую скамью. В качестве фотоприемника использовалось фотоприемное устройство — ФС (PbS).

Кинетика люминесценции в ИК области (850–1500 нм) исследовалась с использованием монохроматора МДР-204 и лазерного диода (815 нм мощностью 50 мВт) с блоком управления ЛДД-10. Для измерения зависимости интенсивности люминесценции от времени затухания образцы затирались в кюветы и помещались в светонепроницаемую камеру. На шкале монохроматора МДР-204 устанавливалась требуемая длина волны, на которой и измерялась кинетика затухания. Возбуждение люминесценции осуществлялось импульсным излучением с длительностью 20 мс. Оптический сигнал регистрировался фотоприемным устройством ФПУ-2, состоящим из фоточувствительного элемента и операционного усилителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования оптической ширины запрещенной зоны проведена качественная оценка спектров поглощения $CaNb_2O_6$ и $(Ca_{0,93}Nd_{0,07})Nb_2O_6$ (рис. 1) в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм при комнатной температуре. Из графика видно, что в исследуемом диапазоне длин волн ионы неодима в матрице $CaNb_2O_6$ не имеют полос поглощения. Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) определялась линеаризацией края поглощения на ось абсцисс. Легирование $CaNb_2O_6$ ионами неодима в исследуемых концентрациях не влияет на E_g, которая составила 3,6 эВ.

Спектры люминесценции в ИК области образцов активированного ниобата кальция состава $(Ca_{0,93}Nd_{0,07})Nb_2O_6$ представлены на рис. 2.

При возбуждении в ближней ИК области образцы, активированные неодимом, имеют

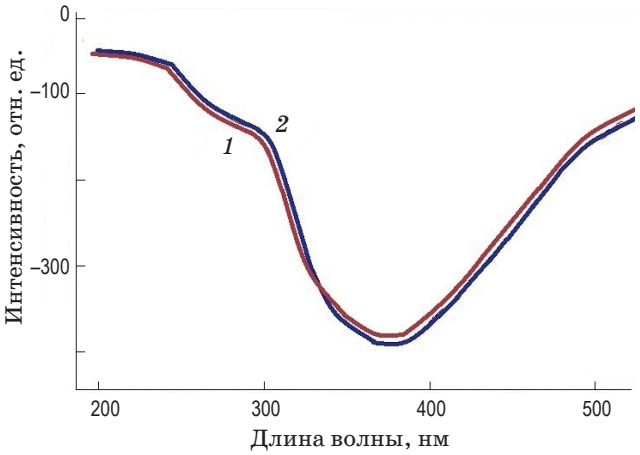

Рис. 1. Спектры поглощения $CaNb_2O_6$ (*1*), $(Ca_{0,93}Nd_{0,07})Nb_2O_6$ (*2*) при температуре 300 К.

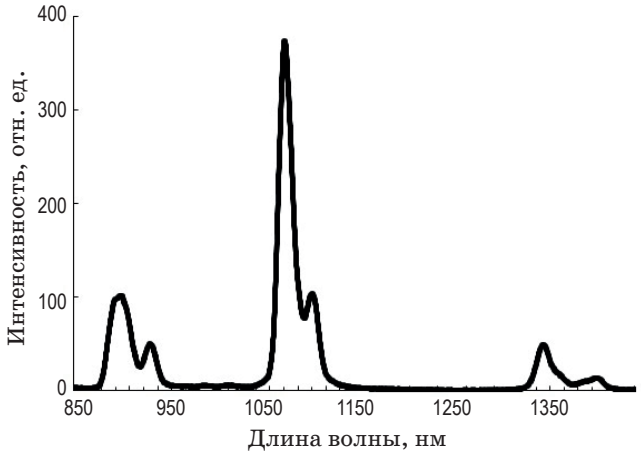

Рис. 2. Спектр люминесценции $(Ca_{0,93}Nd_{0,07})Nb_2O_6$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 815 нм.

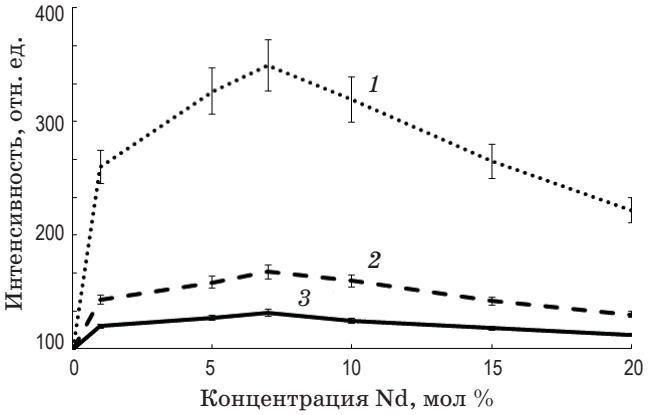

Рис. 3. Зависимости интенсивности полос люминесценции с максимумами на длинах волн 1061 (*1*), 896 (*2*) и 1341 (*3*) нм от концентрации Nd.

3 характерные для $4f$–$4f$-переходов ионов неодима полосы люминесценции. При взаимодействии $4f$-электронов с кристаллическим полем матрицы происходит штарковское расщепление уровней. Оптические переходы между штарковскими подуровнями обуславливают наличие двух максимумов в полосах люминесценции. Группа полос в области от 860 до 950 нм с главным максимумом на 896 нм соответствует переходу с возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ на $^4I_{9/2}$. Переход $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ обуславливает широкую полосу люминесценции 1046–1131 нм с наибольшей интенсивностью на длине волны 1061 нм. При возбуждении лазерным излучением с длиной волны 815 нм $CaNb_2O_6$ также имеет полосу люминесценции в области от 1327 до 1418 нм, соответствующую переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, с наиболее интенсивным пиком на 1341 нм.

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности люминесценции от концентрации неодима в ниобате кальция. Рост интенсивности люминесценции по полосам наблюдается при увеличении концентрации неодима до 7 мол %, затем при росте концентрации наблюдается ее спад. Снижение интенсивности происходит в результате концентрационного гашения.

Наличие общего концентрационного максимума интенсивности излучения является следствием переходов с одного возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ на расположенные ниже уровни.

Оптические характеристики ниобата кальция, активированного неодимом, также представлены спектром возбуждения люминесценции в области от 400 до 1500 нм (рис. 4). Он обладает линейчатой структурой, характеризующей переходы между различными состояниями $4f$-электронов.

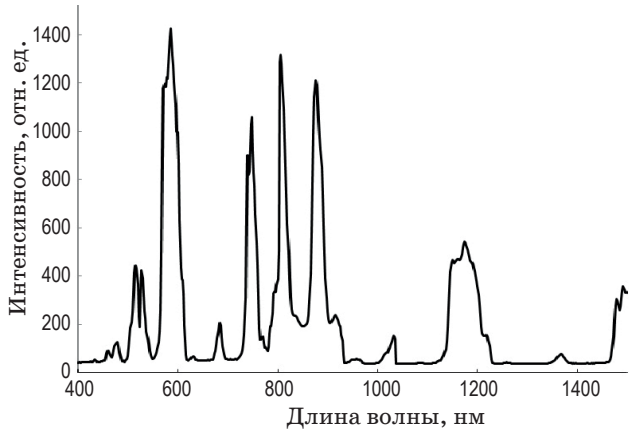

Рис. 4. Спектр возбуждения полосы люминесценции $(Ca_{0,93}Nd_{0,07})Nb_2O_6$ с максимумом на 1061 нм в области длин волн 400–1500 нм.

Анализ спектра возбуждения показал, что люминесценция в области 850–1450 нм возбуждается в видимой (518, 596, 690, 750 нм) и ближней ИК (810, 887, 1180, 1500 нм) областях. Структура спектра отражает архитектуру возбужденных состояний ионов неодима.

На рис. 5 представлены кривые послесвечения люминесценции образцов $(Ca_{1-x}Nd_x)Nb_2O_6$ (где x = 0,0001, 0,001, 0,01, 0,1) при комнатной температуре. Длина волны наблюдения — 1341 нм. Кривые затухания описываются экспоненциальной функцией первого порядка

$$I(t) = I(0)\exp(-t/\tau), \qquad (1)$$

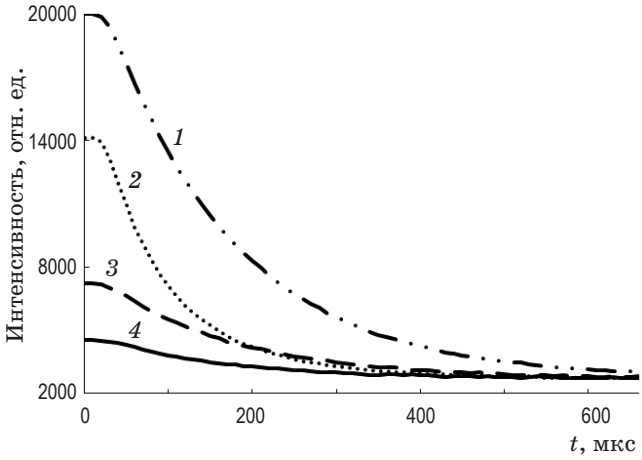

Рис. 5. Кривые затухания полосы люминесценции с максимумом на 1341 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 815 нм $(Ca_{1-x}Nd_x)Nb_2O_6$, где *1* — $x = 0{,}001$, *2* — $x = 0{,}0001$, *3* — $x = 0{,}01$, *4* — $x = 0{,}1$.

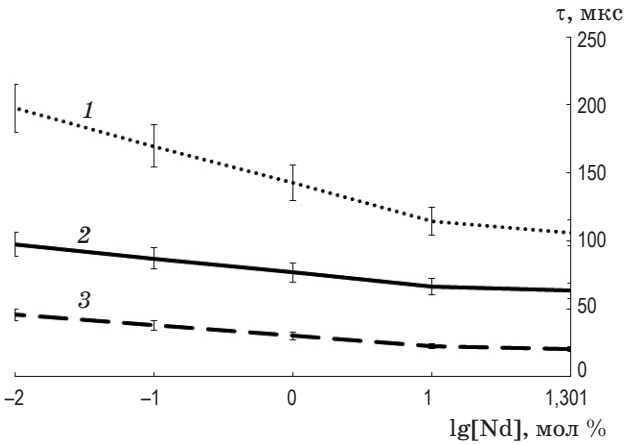

Рис. 6. Зависимости среднего времени жизни центра свечения полос люминесценции на длинах волн 1341 нм (значения увеличены вдвое) — *1*, 896 нм — *2*, 1061 нм (значения увеличены в 0,5 раз) — *3* от концентрации Nd.

где $I(t)$ — интенсивность люминесценции в момент времени t, $I(0)$ — начальная интенсивность люминесценции, t — время, τ — среднее время жизни.

Кривые затухания люминесценции при излучении наблюдения с длинами волн 896 и 1061 нм также имеют экспоненциальную зависимость, что характерно для внутрицентрового свечения.

На рис. 6 представлены зависимости среднего времени жизни центра свечения в возбужденном состоянии (τ) от логарифма концентрации неодима в соединении $CaNb_2O_6$:Nd. Представленные зависимости соответствуют переходам с возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ на уровни $^4I_{9/2}$ (896 нм), $^4I_{11/2}$ (1061 нм) и $^4I_{13/2}$ (1341 нм). Среднее время жизни центра свечения в возбужденном состоянии уменьшается с ростом концентрации примеси неодима в системе. Среднее время жизни центра свечения в возбужденном состоянии в матрице $CaNb_2O_6$ (80 мкс) перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ меньше чем в матрицах K_2YF_3 (400 мкс), YPO_4 (150 мкс). Значение τ перехода $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в $CaNb_2O_6$:Nd (20 мкс) меньше, чем у промышленного люминофора на основе ортофосфата иттрия, активированного неодимом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ниобат кальция, активированный неодимом, $CaNb_2O_6$:Nd, синтезирован твердофазным методом на воздухе. Спектры поглощения беспримесного ниобата кальция и $(Ca_{0,93}Nd_{0,07})Nb_2O_6$ в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм не обладают полосами, соответствующими примесным фазам. Оптическая ширина запрещенной зоны определена по краю поглощения, у исследуемых образцов она составила 3,6 эВ. Полученные образцы обладают люминесценцией в ИК области спектра, спектр люминесценции состоит из серии полос с максимумами на 896, 1061 и 1341 нм. В ходе исследований определена оптимальная концентрация ионов неодима в соединении $CaNb_2O_6$:Nd, которая составила 7 мол %. Экспоненциальная зависимость кривых затухания ИК люминесценции $CaNb_2O_6$:Nd характерна для внутрицентрового свечения. Время жизни возбужденных центров иона неодима составляет 40–100 мкс. Полученные свойства позволяют рассматривать применение данного материала в качестве защитных люминесцентных меток.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Li N., Wanga W., Pingping D.* Up conversion luminescence of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped $CaNb_2O_6$ thin films // Chemical Physics Lett. 2016. V. 644. P. 152–156.

2. *Cummings J.P., Simonsen S.H.* The crystal structure of calcium niobate ($CaNb_2O_6$) // American Mineralogist. 1970. V. 55. P. 90–97.
3. *An H.-Z., Wang C., Wang T.-M., et al.* Photocatalytic activity of M (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ni)Nb_2O_6 // J. Inorganic Materials. 2007. V. 22. P. 922–926.
4. *Mathai K.C., Vidya S., John A., et al.* Structural, optical, and compactness characteristics of nanocrystalline $CaNb_2O_6$ synthesized through an autoigniting combustion method // Advances in Condensed Matter Physics. 2014. V. 2014. P. 6.
5. *Kim H.G., Hwang D.W., Bae S.W., et al.* Synthesis and characterization of ANb_2O_6 (A = Ba, Ca, Co, Mg, Ni, Zn, Sr) photocatalysts // Theories and Applications of Chemical Engineering. 2002. V. 8. P. 108.
6. *Zhang Y., Liu C., Pang G.* Hydrothermal synthesis of a $CaNb_2O_6$ hierarchical micro/nanostructure and its enhanced photocatalytic activity // European J. Inorganic Chem. 2010. V. 8. P. 1275–1282.
7. *Cho I.-S., Bae S.T., Kim D.H., et al.* Effects of crystal and electronic structures of ANb_2O_6 (A = Ca, Sr, Ba) metaniobate compounds on their photocatalytic H_2 evolution from pure water // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 12954–12960.
8. *Wachtel A.* Self-activated luminescence of M^{2+} niobates and tantalates // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 534–538.
9. *Thornton J.R., Fountain W.D., Flint G.W., et al.* Properties of neodymium laser materials // Appl. Opt. 1969. V. 8. P. 1087–1120.
10. *Ballman A.A., Yariv A.* Calcium niobate $Ca(NbO_3)_2$ — a new laser host crystal // Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 3155–3156.
11. *Haugsrud R., Norby T.* Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 193–196.
12. *Blasse G., Leur M.G.J.* Luminescence and energy transfer in the columbite structure // Mater. Research Bull. 1985. V. 20. P 1037–1045.
13. *Cao R., Qin Z., Jiang S., et al.* Enhanced emission of $CaNb_2O_6$:Sm^{3+} phosphor by co-doping Na^+/B^{3+} and the emission properties // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. P. 187–193.
14. *Павлов Л.П.* Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М., 1975. 202 с.
15. *Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г.* Экспериментальные методы химической кинетики. М.: изд. Московского университета, 1985. С. 182–186.