

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

$\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al}$ ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ*

Б.М. Синельников, Н.И. Каргин, Л.В. Михнев, В.А. Воробьев,

Е.А. Бондаренко, Ю.В. Кузнецов, А.С. Гусев, В.А. Тарала

Исследованы свойства люминесцентной структуры $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al}$, при фотовозбуждении. Получены спектры возбуждения люминесценции и фотопроводимости. Изучены спектры люминесценции при различных режимах возбуждения. Исследована зависимость интенсивности люминесценции от концентрации коактиватора (Al). Показано, что в титанате стронция образуется два вида центров люминесценции, что связано с различным расположением ионов празеодима в кристаллической решетке SrTiO_3 (Pr^{3+} на месте Sr^{2+} и Pr^{3+} на месте Ti^{4+}).

The properties of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al}$ luminescent structure under the photoexcitation are investigated. The excitation spectrums of luminescence and photoconductivity are obtained. The luminescent spectrums are investigated under the various conditions of initiation. The relationship between the luminescence intensity and concentration of coactivator (Al) is explored. It is shown, that two centers of luminescence in the titanate of strontium are formed. It can be explained by a different location of praseodymium ions in the SrTiO_3 host lattice (Pr^{3+} substitute Sr^{2+} and Pr^{3+} substitute Ti^{4+}).

Введение

Фосфоры на основе окислов активированных редкими землями обладают высокой эффективностью люминесценции и привлекают всё большее внимание в связи с перспективами использования их для производства плоских вакуумных люминесцентных дисплеев (VFD) и дисплеев с автоэлектронной (полевой) эмиссией (FED), которые имеют значительные преимущества по сравнению с катодолучевыми и плоскими жидкокристаллическими дисплеями (LCD). Известно, что в сравнении с обычными катодлюминофорами, люминофоры для дисплеев с полевой эмиссией должны работать при более низких напряжениях и более высоких плотностях анодного тока [1]. К тому же ожидается, что потребление энергии FED может быть снижено до уровня сравнимого с LCD.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования по гранту № 05.4 – 1823

Вестник СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая», №1 (8), 2004

© Северо-Кавказский государственный технический университет, <http://www.ncstu.ru>

Используемый в настоящее время для этих целей самоактивированный оксид цинка ZnO-Zn хотя и удовлетворяет требованиям для изготовления полевых и вакуумных дисплеев, однако является монохромным. А люминофоры красного цвета свечения, такие как $Y_2O_3:Eu^{3+}$ в смеси с In_2O_3 и $SnO_2:Eu^{3+}$, не удовлетворяют разработчиков дисплеев, так как первый при использовании больших анодных токов необходимых для возбуждения люминесценции сильно деградирует, у второго наблюдаются дополнительные полосы люминесценции и её сильное насыщение [2].

Люминесцентный материал $SrTiO_3$, активированный празеодимом Pr, имеет красный цвет свечения, но обладает малой эффективностью люминесценции и поэтому не находит практического применения. В тоже время, если в качестве добавки в этот фосфор вводить ионы III-b группы, такие, например, как Al или Ga, то эффективность люминесценции при фото- и электронном (низковольтным катодном) возбуждении в значительной степени повышается [1, 3]. Считается, что такие эффективные фосфоры $SrTiO_3:Pr^{3+}:Ga$, $SrTiO_3:Pr^{3+}:Al$ и $SrTiO_3:Pr^{3+}:Al,Ga$, обладающие красным цветом свечения, являются весьма перспективными материалами для использования их в качестве люминесцентных слоёв для вакуумных люминесцентных дисплеев и дисплеев с автоэлектронной (полевой) эмиссией. А так как эти фосфоры при возбуждении в фундаментальную область являются и весьма эффективными фотолюминофорами красного цвета свечения, то они могут найти применение при производстве миниатюрных люминесцентных ламп и других устройств, основанных на фотовозбуждении, поэтому исследования их фотолюминесцентных свойств представляют и самостоятельный интерес.

Полученные в работе [4] данные, свидетельствуют о наличии электролюминесценции у этих кристаллофосфоров. Высокая временная стабильность свечения электролюминофоров на основе $SrTiO_3$ по сравнению с наиболее эффективными цинксulfидными люминофорами, малое энергопотребление и приемлемая яркость электролюминесценции при

возбуждении как постоянным, так и переменными полями, указывает на перспективность использования фосфоров $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Ga}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al}$ и $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al,Ga}$ для производства электролюминесцентных приборов.

Ясно, что введение в SrTiO_3 других редкоземельных активаторов может привести к созданию необходимой цветовой гаммы, а следовательно, и номенклатуры материалов, удовлетворяющих разработчиков полноцветных плоских дисплеев. Однако для решения такой проблемы прежде всего необходимо выяснить роль коактиватора и причины, приводящие к значительному усилению люминесценции при возбуждении основания кристаллофосфора прежде всего для ставшего уже классическим $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al}$.

1. Экспериментальные методы

Обычно значительную информацию о состоянии центров свечения и механизмах передачи энергии возбуждения, можно получить при детальном исследовании спектров фотовозбуждения и явлений фотопроводимости (фоточувствительности). Более того, так как ионы коактиватора могут влиять на ближайшее окружение Pr^{3+} или даже входить в состав самих центров люминесценции, то одновременное исследование зависимости яркости полос люминесценции и фотопроводимости от концентрации коактиватора может приблизить к пониманию причины увеличения интенсивности люминесценции $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ при введении ионов Al^{3+} или Ga^{3+} .

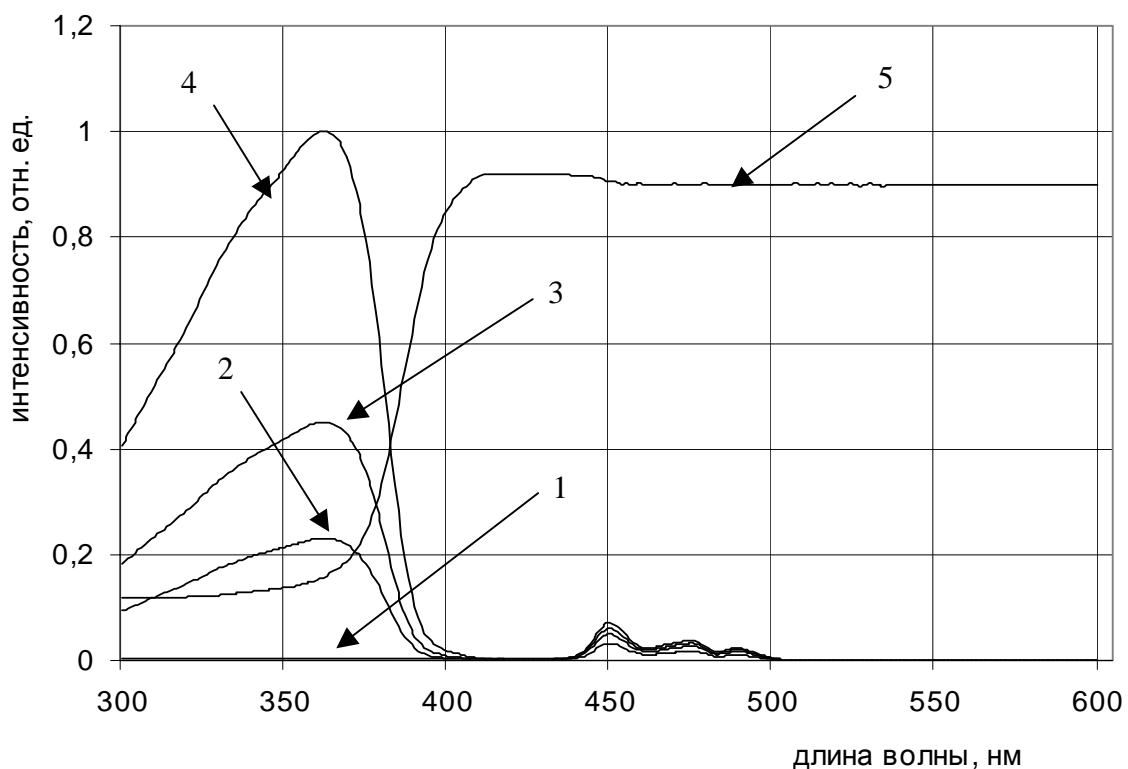
Ясно, что при таком подходе к изучению новых люминесцентных материалов необходимы комплексные спектральные методы исследования распределения указанных выше свойств кристаллофосфоров. Которые позволяют одновременно или, во всяком случае, в одном эксперименте получать необходимые спектральные характеристики [5]. Наиболее приемлемым для этих целей является автоматизированный измерительный комплекс для исследования широкозонных материалов [6].

С помощью этого комплекса были получены спектральные характеристики люминесценции, диффузного отражения, фотовозбуждения и фотопроводимости порошкового $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al.

2. Приготовление образцов

Для получения $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al в качестве исходных материалов использовались SrCO_3 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и SrCl_2 . Концентрация $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ составляла 0,2 моль %. Добавка SrCl_2 вводилась из расчета 2 вес %. Для исследования влияния алюминия на люминесцентные свойства $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Al}$ были синтезированы серии кристаллофосфоров с различным содержанием алюминия. Синтез осуществлялся в слабовосстановительной атмосфере, так как в результате разложения $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ могут быть получены соединения, содержащие Pr^{4+} , которые, как известно, способностью к свечению не обладают.

Предварительные измерения спектров фотовозбуждения показали, что наряду с фундаментальной полосой, практически во всех сериях



исследуемого кристаллофосфора, проявляется полоса люминесценции, обусловленная активаторным поглощением, однако интенсивность этой полосы от серии к серии изменяется. Поэтому для исследований был выбран ряд, у которого наблюдается самое интенсивное активаторное возбуждение.

Рисунок 1 – Спектры фотовозбуждения люминесценции (617нм) кристаллофосфора $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ с содержанием алюминия: 1 – 0 моль %, 2 – 5 моль %, 3 – 15 моль %, 4 – 25 моль %, 5 – спектр отражения

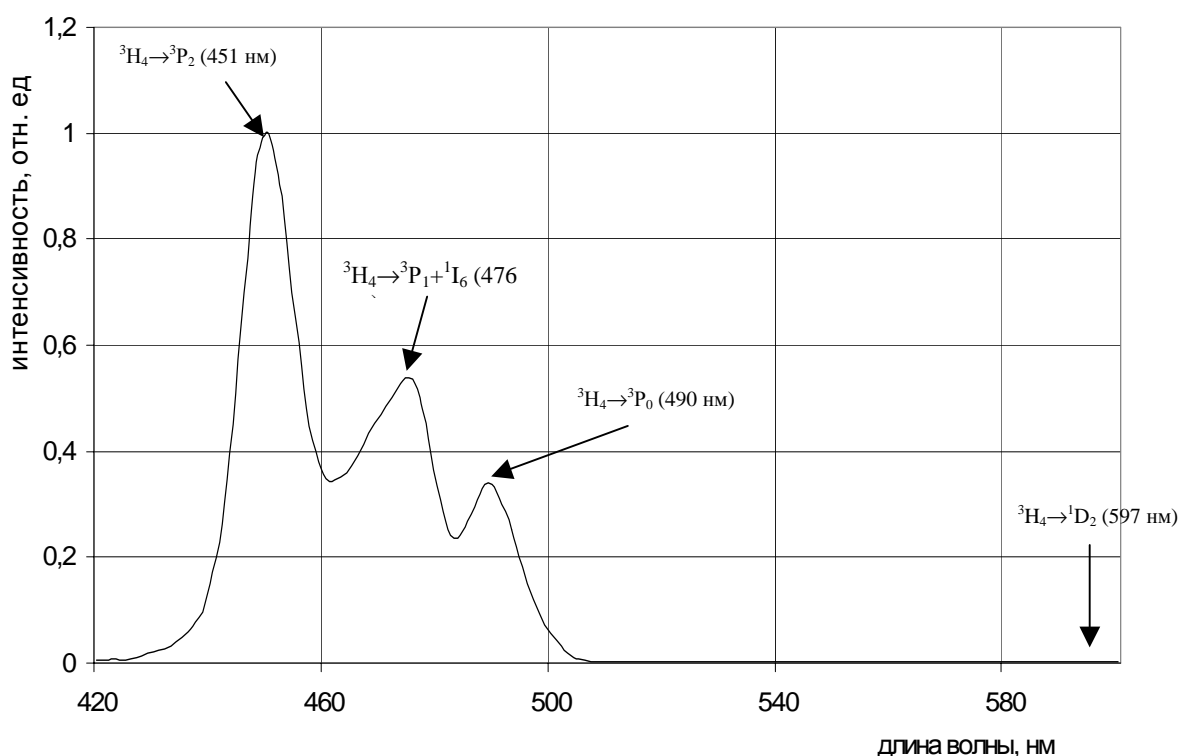
3. Экспериментальные результаты

Обычно спектры фотовозбуждения образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}; \text{Al}$ кристаллофосфоров, измеряются при регистрации люминесценции с квантами энергии соответствующих длинам волн 617 нм. Предполагается, что основной вклад в люминесценцию вносит внутренний $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переход

с максимумом 617 нм, к которому подмешивается люминесценция переходов ${}^3P_0 - {}^3H_6$ с максимумами при 607 и 622 нм [1].

На рис. 1 представлены спектры возбуждения для образцов с концентрацией алюминия 0, 5, 15, и 25 моль%, измеренные таким способом. На этом же рисунке представлен спектр диффузного отражения (кривая 5), из которого определена ширина запрещенной зоны основания кристаллофосфора 3,27 эВ.

Из рисунка видно, что фотовозбуждение люминесценции



осуществляется в двух неперекрывающихся областях. В области до 400 нм энергия возбуждающего излучения практически полностью поглощается основанием кристаллофосфора. Непосредственное фотовозбуждение центров свечения для этой области маловероятно [7]. В то же время для доступной непосредственному фотовозбуждению иона Pr^{3+} более длинноволновой области наблюдаются полосы с максимумами при 451, 476 и 490 нм.

Рисунок 2 – Спектр активаторного фотовозбуждения $SrTiO_3: Pr^{3+}, Al$

Полосы возбуждения (на рис.2 они показаны в увеличенном масштабе) с максимумами 451, 476, и 490нм соответствуют активаторному поглощению ионов Pr^{3+} при переходах из основного состояния $^3\text{H}_4$ в состояния $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$, т.е. реализуются переходы $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$.

Интересно отметить, что коротковолновое крыло полосы $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ искажено, по-видимому, на неё накладываётся широкая полоса, соответствующая переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$. Так как все эти полосы в значительной степени перекрываются, то мы имеем дело с частично расщеплённым состоянием $^3\text{P}_0 + ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$, соответствующим 4f-4f внутренним переходам иона Pr^{3+} [8].

Влияние Al на спектры фотовозбуждения как видно из рис. 1 выражено в изменении интенсивности люминесценции как при возбуждении в область основного поглощения, так и активаторного.

Зависимость эффективности возбуждения на длине волны 365 нм от концентрации вводимого Al представлена на рис. 3. Эффективность линейно возрастает до 25 моль % Al. Далее эффективность люминесценции падает, что, возможно, связано с образованием новых фаз (алюминаты стронция SrAl_2O_4 и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и др. оксиды [9]). Характер этой зависимости не изменяется во всей области фундаментального возбуждения. Здесь следует отметить, что помимо главной полосы в спектре люминесценции наблюдается полоса с максимумом при 712 нм, а так как интенсивность этой полосы значительно меньше основного пика люминесценции то её вкладом, как правило, пренебрегают. Наши исследования показали, что характер зависимости эффективности фотовозбуждения от концентрации в полосе люминесценции 712 нм такой же, как и в полосе 617 нм.

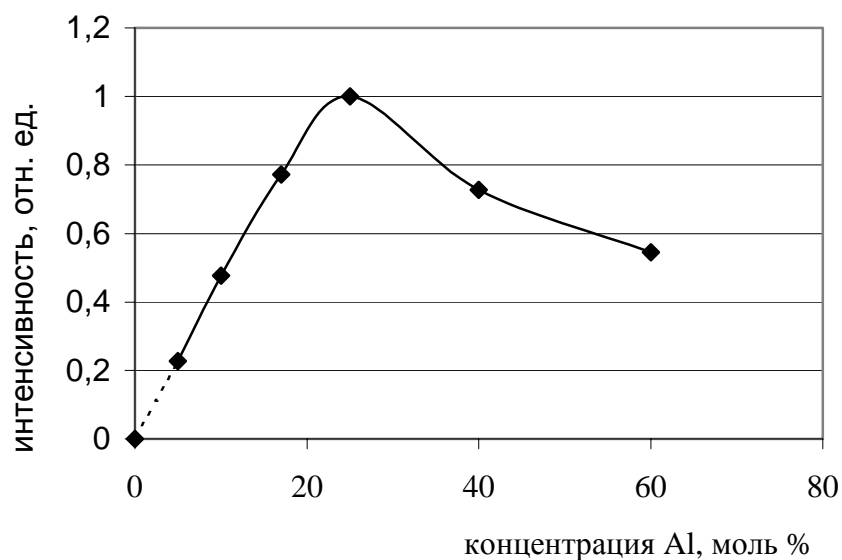


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности люминесценции $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ в полосе 617нм от концентрации вводимого алюминия

В случае активаторного возбуждения в пределах его существования наблюдается тенденция к уменьшению интенсивности люминесценции при возрастании концентрации Al (рис. 4).

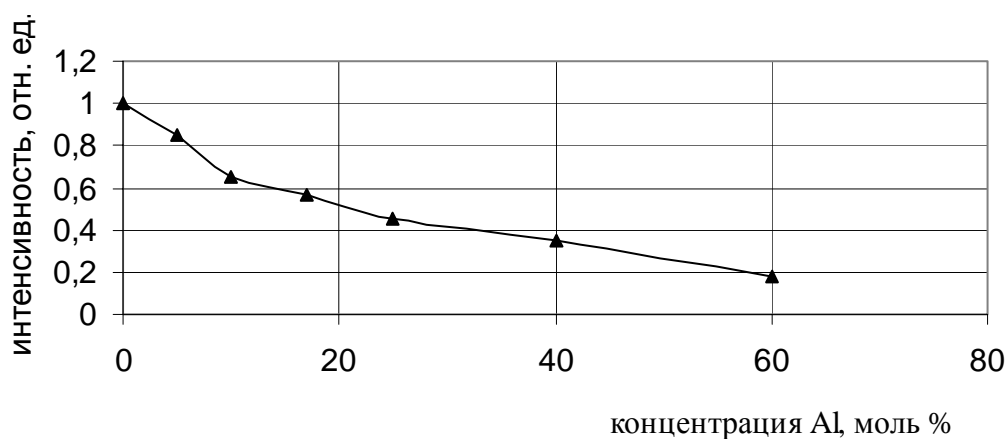


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности люминесценции в полосе 617 нм при возбуждении в полосу активаторного поглощения 450 нм от содержания коактиватора в $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}$

Различия, наблюдаемые в характере зависимостей интенсивности люминесценции от концентрации Al при возбуждении в фундаментальной и

активаторной области, появление или отсутствие активаторной полосы (в работе [1] она не была обнаружена), можно связать с наличием двух центров свечения. Один из этих центров эффективно возбуждается в области фундаментального поглощения, другой – в активаторной области.

Существование разных центров свечения, возбуждение которых осуществляется в неперекрывающихся областях, должно сказываться на спектральном распределении люминесценции структуры в целом. При фотовозбуждении образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al в максимум активаторной полосы $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (450 нм) наблюдается люминесценция, обладающая достаточно сложным спектральным контуром (рис. 5). При этом характер спектра люминесценции не изменяется в пределах всего спектрального распределения активаторного возбуждения.

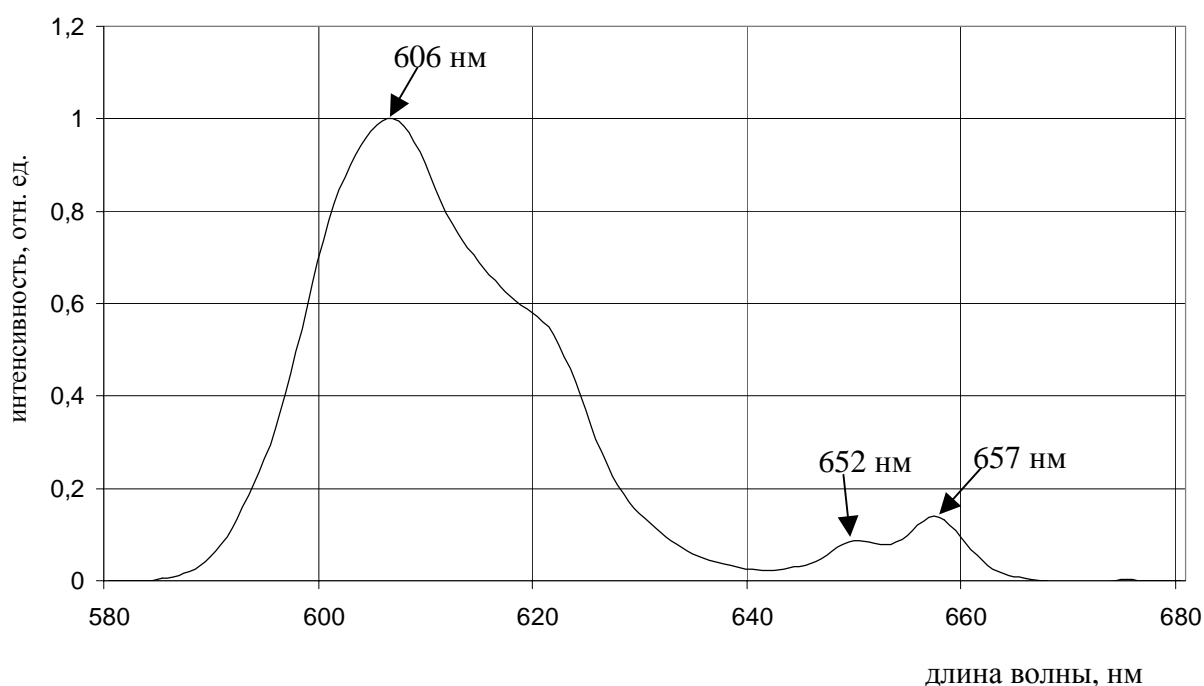


Рисунок 5 – Форма спектра люминесценции образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$; Al при фотовозбуждении в максимум активаторной полосы $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$

Разложение спектра по методике, описанной в работе [5], выявило четыре элементарных полосы с максимумами на длинах волн 606 нм, 622 нм, 650 нм и 657 нм. Учитывая тот факт, что редкоземельные активаторы в основании кристаллофосфора дают характерные полосы люминесценции,

положение которых мало меняется при изменении основания люминофора [10], идентификацию возможных люминесцентных переходов можно проводить методом сопоставления энергии соответствующих максимумам полос люминесценции Pr^{3+} к данным для состояний, полученных в других основаниях кристаллофосфоров. Используя результаты разложения спектра люминесценции и данные спектральной зависимости поглощения энергии возбуждения ионами Pr^{3+} [11], схему энергетических переходов, участвующих в люминесценции, можно изобразить в виде рис. 6.

Наиболее интенсивную полосу с максимумом 606 нм по своему спектральному положению можно отнести к переходу ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_3$. Полоса в области 622 нм по своим энергетическим характеристикам соответствует переходу ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. Полосы с максимумами 650 и 657 нм являются суперпозицией полос связанных с переходами ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$.

Форма спектров люминесценции при фотовозбуждении в область основания кристаллофосфора (фундаментальная область) совпадает со спектрами, полученными при других видах возбуждения, а именно при катодном, и электровозбуждении [12].

Разложение основной полосы люминесценции выявило три элементарные составляющие с максимальными значениями интенсивности на длинах волн 606, 617 и 624 нм. Разложение второстепенной полосы, дало четыре составляющих с максимумами при 697 нм, 702 нм, 712 нм и 727 нм.

Идентификация люминесцентных переходов, как и при активаторном возбуждении проводилась методом сопоставления энергии соответствующих максимумов разложения к данным по переходам представленным в работе [11].

Можно предположить, что за наиболее интенсивную люминесценцию (пик при 617 нм в спектре основной полосы) может быть ответствен переход ${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$. Не исключено также, что за него ответствен и переход ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, при условии, конечно, что основное состояние ${}^3\text{H}_4$ имеет достаточно большое расщепление. На левое крыло основной полосы накладывается

полоса люминесценции с максимумом при 606 нм, которая соответствует переходу ${}^3P_2 \rightarrow {}^3F_3$, а на правое накладывается ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ с максимумом 624 нм.

Что касается второстепенной полосы люминесценции, которая реализуется одновременно с главной полосой, то за неё, по-видимому, ответственны следующие переходы: ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ с максимумом 712 нм, за коротковолновый вклад переход ${}^3P_1+{}^1I_6 \rightarrow {}^3F_4$ с максимумом 697 нм и 702 нм, за длинноволновый переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ с максимумом 728 нм.

Поэтому спектр люминесценции, реализующийся при возбуждении кристаллофосфора в области до 400 нм, соответствует в основном переходам, представленным на рис. 7.

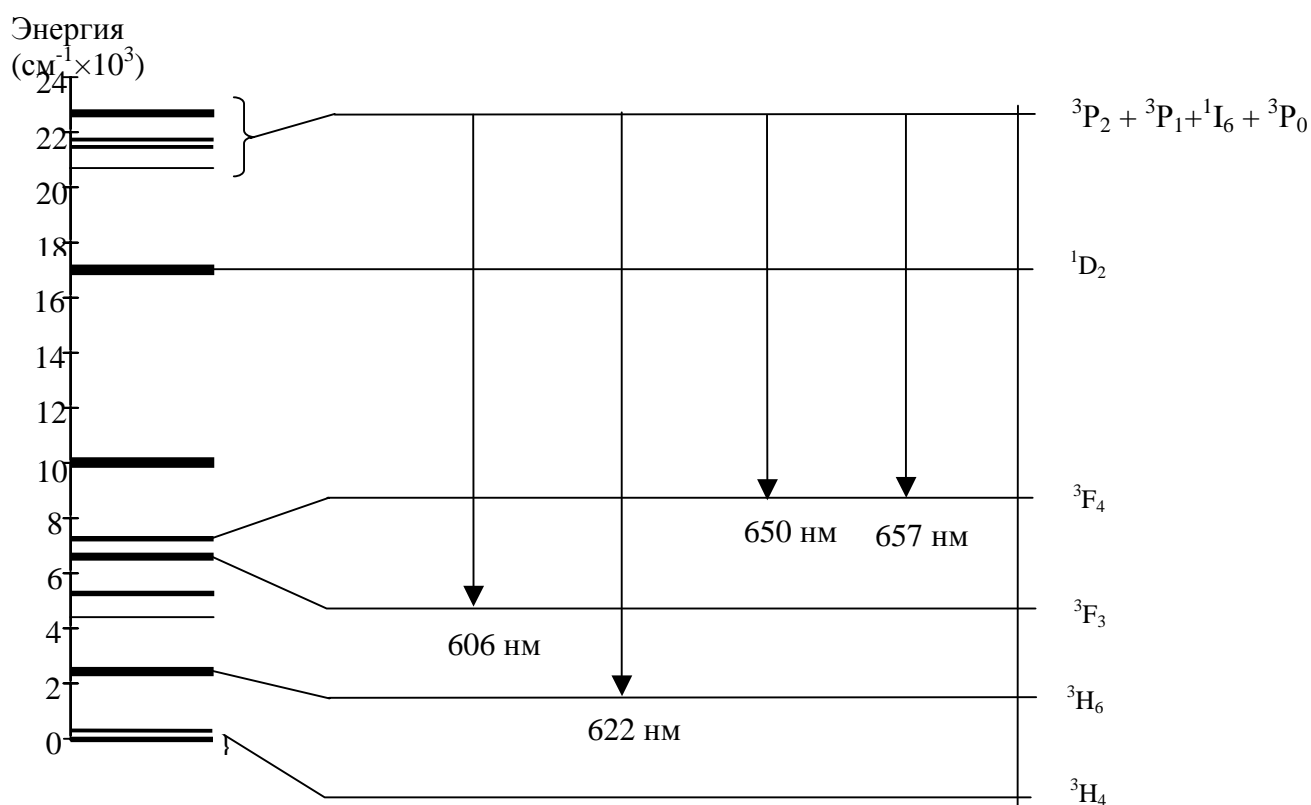


Рисунок 6 – Энергетическая схема переходов люминесценции ионов Pr^{3+} при активаторном фотовозбуждении $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}; \text{Al}$

При фотовозбуждении в область до 400 нм наблюдается совершенно иное (по сравнению с активаторным) спектральное распределение люминесценции (рис 7.), максимальное значение интенсивности которого лежит в области 617 нм. На этот главный пик люминесценции накладываются неявно выраженные коротковолновая и длинноволновая полосы люминесценции, суперпозиция этих полос представляет собой основную полосу. Еще одна сложная полоса люминесценции гораздо меньшей интенсивности, расположена в области 712 нм, поэтому её можно назвать второстепенной.

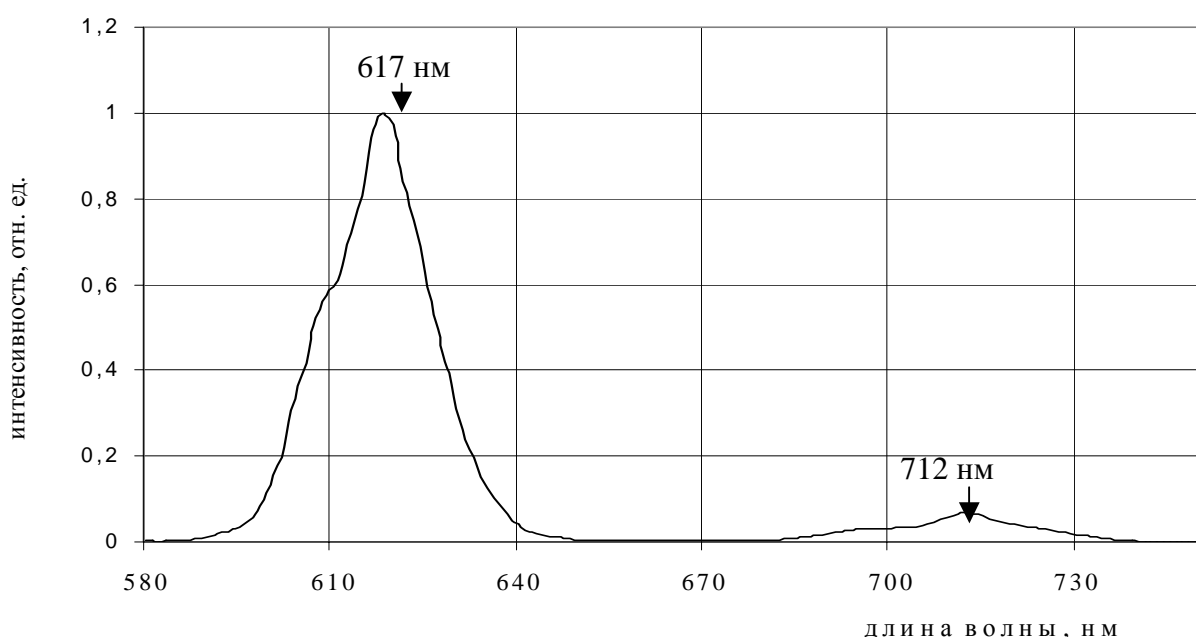


Рисунок 7 – Форма спектра люминесценции образцов SrTiO₃:Pr³⁺; Al при возбуждении в область фундаментального поглощения (до 400 нм)

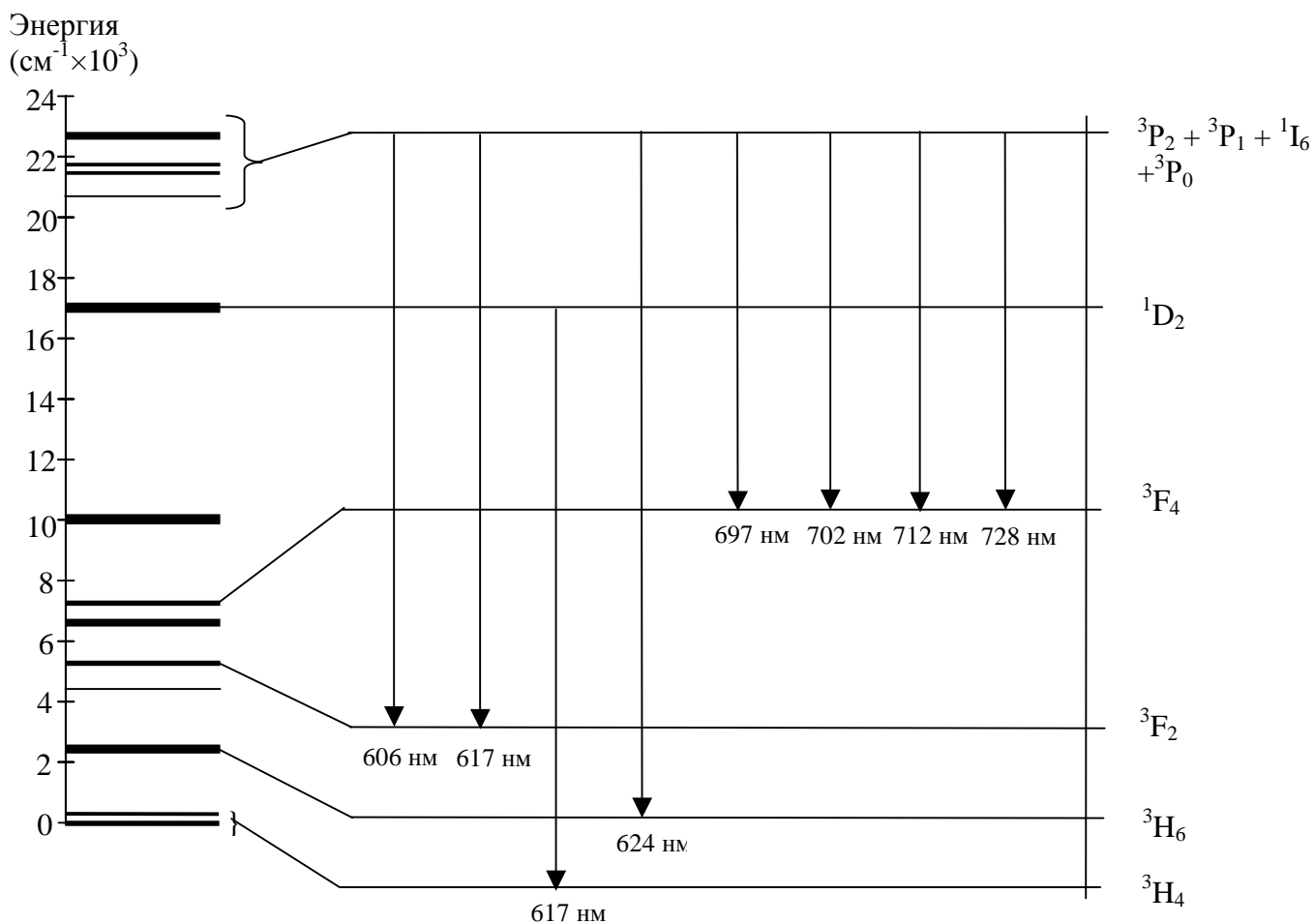


Рисунок 8 – Энергетическая схема переходов люминесценции ионов Pr^{3+} при фундаментальном фотовозбуждении $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}; \text{Al}$

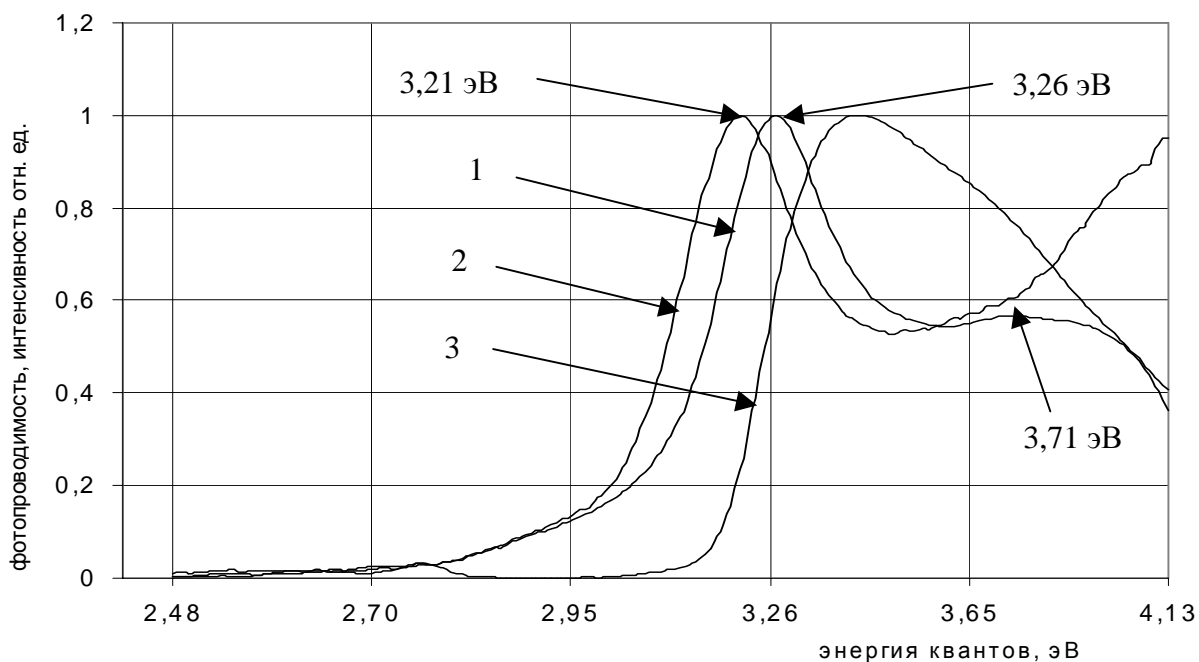


Рисунок 9 – Спектры возбуждения фотопроводимости SrTiO_3 , $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (кривая 1) и $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al (кривая 2) и спектр фотовозбуждения $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al (кривая 3)

Известно, что при возбуждении в полосу основания кристаллофосфора энергия центрам свечения передается токовыми способами [7]. Об этих процессах можно судить при совместном анализе спектральных распределений эффективности люминесценции и токовой чувствительности исследуемых структур [13].

На рис. 9 показаны спектры фотопроводимости и фотовозбуждения образцов SrTiO_3 , $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al.

Как видно из рис. 9, фотопроводимость нелегированного алюминием титаната стронция имеет два экстремальных значения при возбуждении квантами с энергией 3,71 эВ и 3,26 эВ. Эти значения энергий совпадают с шириной энергетического зазора для прямозонных и непрямозонных переходов зона – зона, характерных для SrTiO_3 [14]. Для легированного алюминием титаната максимум в области 3,71 эВ не наблюдается. Однако, как видно из рисунка, при добавлении 17 моль % Al максимум фотопроводимости смещается на 0,05 эВ. Можно предположить, что при введении больших количеств алюминия в титанате стронция образуются

электронные ловушки с эффективной глубиной залегания уровней, порядка 0,05 эВ. Исследование японских специалистов методом ТСЛ показало, что при введении в кристаллофосфор 17 моль % алюминия максимум ТСЛ смещается на 0,055 эВ, что находится в хорошем согласии с данными, полученными при измерении спектров фотопроводимости [9].

Из рис. 9 очевидно, что при возбуждении в фундаментальную область поглощения кристаллофосфора наблюдается эффект фотопроводимости как и люминесценция, что указывает на токовый механизм передачи энергии. Однако полос фотопроводимости в области активаторного фотовозбуждения зарегистрировано не было, что характерно для процессов, при которых энергия возбуждения поглощается непосредственно самими центрами свечения.

4. Обсуждение полученных результатов

Изложенные выше результаты показывают, что фотовозбуждение люминесценции $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al осуществляется в двух неперекрывающихся областях. При возбуждении в область 440 – 500 нм наблюдаются три полосы активаторного поглощения с максимумами на длинах волн 450, 475 и 490 нм.

Им соответствуют переходы 4f-электронов в ионе Pr^{3+} $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1+^1\text{I}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ и $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. Расщепление ^3P – подуровня, возникающее в результате взаимодействия иона активатора с внутрикристаллическим полем, приводит к частичному перекрытию компонент $^3\text{P}_1+^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_0$ и $^3\text{P}_2$, результатом чего является обобществление возбуждённого электрона. В пользу этого говорит тот факт, что спектры фотолюминесценции при возбуждении в частично расщеплённое $^3\text{P}_0+^3\text{P}_1+^1\text{I}_6+^3\text{P}_2$ состояние одинаковы. За люминесценцию, возбуждаемую в полосы активаторного поглощения, по видимому, ответственны переходы $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ и $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$.

При возбуждении в область фундаментального поглощения $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al (до 400 нм), наблюдается другой спектр люминесценции, состоящий из двух полос. Люминесценция в области 617 нм может быть связана с переходами $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_1+^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$, а также возможен переход $^1\text{D}_2$

→ ${}^3\text{H}_4$, с которым связывается люминесценция $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al, например, в работе [3]. А в области 712 нм люминесценцию можно связать с переходами ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{P}_1+{}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ и ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$.

Тот факт, что спектры фотолюминесценции при возбуждении в область фундаментального и активаторного поглощения неодинаковы, а также отсутствие активаторной полосы возбуждения, которое наблюдалось в [1], говорит о различии типов центров свечения, принимающих участие в люминесценции при возбуждении соответствующих областей.

Как видно из полученных экспериментальных результатов вклад различных излучательных переходов в спектр люминесценции при возбуждении в основную и активаторную области различный. Причиной этому может служить различная вероятность внутренних 4f-переходов, которая зависит от локальной симметрии центра, то есть от ближайшего окружения иона активатора. В этом случае мы имеем дело с многоцентровой системой. Подобная ситуация рассматривалась в работе [15] при исследовании электролюминесценции $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. В этой работе показано, что ион празеодима в BaTiO_3 может замещать как двухвалентный ион бария, так и четырехвалентный ион титана. Причем при температуре синтеза ниже 1400°C в воздушной среде ион Pr^{3+} замещает преимущественно ион Ti^{4+} . В этой работе люминесценцию с максимумом в области 617 нм связывают с центром, ядром которого является ион Pr^{3+} на месте Ti^{4+} . По-видимому аналогичная ситуация реализуется и в $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al. Так как при фотовозбуждении в область фундаментального поглощения этого кристаллофосфора реализуется люминесценция с максимумом именно в области 617 нм, ее можно связать с центром, ядром которого является ион Pr^{3+} на месте Ti^{4+} . Учитывая тот факт, что интенсивность люминесценции при фундаментальном возбуждении, а следовательно концентрация центров Pr^{3+} на месте Ti^{4+} растет с увеличением концентрации вводимого Al в концентрационном диапазоне 5 – 25 моль %, можно предположить, что роль коактиватора сводится к облегчению замещения ионов титана ионами

празеодима. В этом случае ион Al^{3+} замещает ион Sr^{2+} , результатом чего является образование ловушек для электронов, обнаруженных нами по смещению максимума спектра фотопроводимости. Что касается активаторного возбуждения и связанной с ним люминесценции, то в этом случае работает центр, ядром которого, очевидно, является ион Pr^{3+} на месте Sr^{2+} .

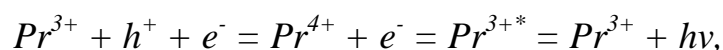
Как отмечалось ранее, фотовозбуждение исследуемого кристаллофосфора осуществляется в двух неперекрывающихся областях фундаментальной и активаторной. При этом центры свечения Pr^{3+} на месте Ti^{4+} работает в фундаментальной области а Pr^{3+} на месте Sr^{2+} возбуждаются в активаторной. Естественно, что и механизмы передачи энергии этим центрам различны. При возбуждении в область активаторного поглощения происходит непосредственное фотовозбуждение центров свечения. При возбуждении в область основного поглощения энергия центрам свечения передается токовым путем.

Для токового механизма передачи энергии характерно то, что возбуждающее излучение ионизует основное вещество, создавая одновременно свободные электроны и дырки, которые, мигрируя по решетке, могут ионизовать центры свечения, а также вступать в рекомбинацию с уже ранее ионизованными центрами. Остальные виды возбуждения все бестоковой природы. Это экситонная и резонансная передача энергии.

Для того чтобы один из несвязанных носителей мог эффективно захватываться центрами свечения, последние должны быть заряжены по отношению к окружающей решетке или в состав центра должны входить атомы, способные изменять свою валентность. Ион Pr^{3+} , замещая в SrTiO_3 ионы титана, имеет валентность, отличающуюся на единицу от валентности замещаемого им иона, поэтому праеодим в титанате стронция может являться эффективным центром захвата дырок. Следует отметить, что последующий акт рекомбинации свободного носителя заряда с захваченным, даже на центре свечения, не всегда приводит к испусканию фотона. Часто

выделяющаяся при рекомбинации энергия вначале перехватывается ионом активатора, переводя его в возбужденное состояние, и лишь после этого происходит излучательный переход. Так возбуждаются многие люминофоры с активаторами из РЗЭ, излучение энергии у которых связано с процессами, проходящими внутри активатора. В этом случае имеют место нерекombинационные процессы в рекомбинационной люминесценции [7].

Исходя из выше сказанного, а также учитывая склонность иона Pr^{3+} переходить в состояние Pr^{4+} процесс передачи энергии от кристаллической решетки к центрам свечения можно представить схемой [16]:



где h^+ – дырка в валентной зоне; e^- – электрон в зоне проводимости; $h\nu$ – квант испускаемого света; звездочкой обозначено возбужденное состояние центра.

Квант возбуждающего излучения поглощается решеткой основного вещества $SrTiO_3$, при этом образуются несвязанные электрон и дырка. Дырка, мигрируя по кристаллу, захватывается ионом Pr^{3+} , переводя его в состояние Pr^{4+} . Электрон из зоны проводимости рекомбинирует с дыркой, захваченной на центре свечения, переводя ион празеодима в возбужденное состояние. Переход празеодима из возбужденного в основное состояние сопровождается излучением квантов света.

Литература

1. Itoh S., Toki H., Tamura K., Kataoka F. A New Red-Emitting Phosphor $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, for Low –Voltage Electron Excitation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.:38, № 11. P. 6387 – 6391 (1999).
2. Study on the Degradation of Cathodoluminescence of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al, Ga phosphors Tailored for low Voltage Display Applicattions. Kim J.Y., You Y.C., Jeon D.Y., Yu I. and Yang H.-G. A // *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2) H44-H48 (2002).
3. Okamoto S., Kobayashi H., Yamamoto H. Enhancement of characteristic red emission from $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by Al addition. *J. of Applied Physics*, v.:86, №10. P. 5594 – 5597.
4. Новый электролюминофор $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al красного цвета свечения / Синельников Б.М., Каргин Н.И., Михнев Л.В., Гусев А.С., Бондаренко Е.А. // *Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тез. докл. Международн. научн. конф.* 13 – 18 октября 2002 г. – Кисловодск, 2002. – С. 183.
5. Каргин Н.И., Михнев Л.В., Гусев А.С. Методы исследования спектральных и кинетических характеристик люминесцентных структур на основе соединений A^2B^6 // *Научные школы и научные направления СевКавГТУ*. Ставрополь: СевКавГТУ, 2000. № 4. С.101 – 104.
6. Автоматизированный измерительный комплекс для исследования фото- и электролюминесцентных свойств кристаллофосфоров динамическими методами / Б.М. Синельников, Н.И. Каргин, Л.В. Михнев, А.Ю. Немешаев, В.И. Воробьев, А.С. Гусев // *Сборник научных трудов. Серия «Физико-химическая»*. Ставрополь: СевКавГТУ, 2000. № 4. С. 9.
7. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966. – 324 с.
8. Synthesis of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ phosphor from a complex precursor polimer and their luminescent properties. Park J.K., Ryu H., Park H. D, Choi S. – Y. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2001. – №21. – P. 535 – 543.
9. Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications // *Journal of Luminescence* – 2002. – № 100. – P. 325 – 332.
10. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. Герлих П., Каррас Х., Кетитц Г., Лемман Р. – М.: Наука, 1966. – 356 с.
11. Bowlby В.Е., Di Bartolo В. Application of Judd – Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids // *Journal of Luminescence*. – 2002. – № 100. – P. 131 – 139.
12. Исследование спектральных и кинетических характеристик электролюминесценции $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al / Синельников Б.М., Каргин Н.И., Михнев Л.В., Бондаренко Е.А., Воробьев В.И., Бублик Н.В., Демчук А.В., Михитарьян Б.В. // *Вестник СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая»*. – 2003. – № 1 (7). – С. 13 – 19.
13. Фотопроводимость в системе SnO_2 – поликристаллический люминофор - SnO_2 / Каргин Н.И., Михнев Л.В., Гусев А.С., Немешаев А.Ю., Бондаренко Е.А., Воробьев В.И. // *Известия высших учебных заведений. «Материалы электронной техники»*. 2002. № 3. С. 32 – 36.
14. K. van Benthem and C. Elsasser Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory // *Journal of applied physics*. 90 12 (6156).
15. Синельников Б.М., Власьянц Г.Р. Изучение особенностей синтеза и механизма электролюминесценции люминофора $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}$ // *Сб. тр. ВНИИ люминофоров «Люминесцентные материалы и особо чистые вещества»*. Вып. 14. Ставрополь, 1976. С. 120.
16. Температурное изменение интенсивности полос излучения $\text{SrAl}_2\text{O}_9:\text{Pr}$ / Родный П.А., Мишин А.Н., Михрин С.Б., Потапов А.С. // *Письма в ЖТФ*. Т. 28. Вып. 23. 2002. С. 39.