

УДК 538:958

Михнев Леонид Васильевич, Бондаренко Евгений Алексеевич,
Валюхов Дмитрий Петрович, Скоморохов Алексей Александрович,
Чапура Олег Михайлович

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРА $BaTiO_3:Pr;Al$

Проведено исследование люминесцентных свойств кристаллофосфора $BaTiO_3:Pr^{3+};Al$. Установлено, что форма спектров люминесценции $BaTiO_3:Pr^{3+};Al$ в значительной степени зависит от спектра фотовозбуждения. При фотовозбуждении в фундаментальную полосу (300–400 нм) наблюдается слабая малоструктурированная полоса люминесценции с максимумом при 614 нм. При фотовозбуждении в активаторную область наблюдается мощная сильноструктурированная полоса с максимумами 604, 620 и 652 нм. Эти спектральные различия позволили определить центры свечения $(Pr_{Ba} \cdot Al_{Ti})^{\times}$ и Pr_{Ba} , а также предложить механизмы передачи энергии в процессе их фотовозбуждения люминесценции.

Ключевые слова: кристаллофосфор, люминофор, $BaTiO_3:Pr^{3+};Al$, алюминий, празеодим, активатор, соактиватор, люминесценция, твердофазный синтез.

Leonid Mikhnev, Evgheny Bondarenko, Dmitry Valyukhov,
Alexey Skomorokhov, Oleg Chapura
INVESTIGATION OF THE PHOTOLUMINESCENCE $BaTiO_3:Pr;Al$
PHOSPHORS

The photoluminescence properties of $BaTiO_3:Pr;Al$ phosphor were investigated. We determined that photoexcitation spectra extremely influence on the shape of photoluminescence spectra in $BaTiO_3:Pr;Al$. Photoexcitation in the range from 300 to 400 nm lead to weak single peak of luminescence with maximum nearby 614 nm. Photoexcitation in the activator range lead to appear of strong photoluminescence band with three maximums at 604, 620 and 652 nm. Difference of this spectra allowed to determine a existence of two kind of photoluminescence centers $(Pr_{Ba} \cdot Al_{Ti})^{\times}$ and Pr_{Ba} and to offer mechanism of transfer energy during processes of luminescence photoexcitation.

Key words: phosphorous; luminescence; $BaTiO_3:Pr^{3+};Al$; aluminum; praseodymium; activator, coactivator, solid-state synthesis.

Введение / Introduction. Интенсивное развитие телекоммуникационных и компьютерных технологий в последние годы стимулирует поиск новых люминесцентных материалов для применения их в качестве цветных компонент устройств отображения информации. Благодаря высокой эффективности люминесценции, и постоянству спектрального состава [1] кристаллофосфор $BaTiO_3:Pr^{3+};Al$ является одним из перспективных материалов для применения в этой области.

В работе [2] сообщается, что при введении в матрицу титаната бария – $BaTiO_3$ в качестве активатора ионов празеодима – Pr^{3+} полученные образцы люминофора $BaTiO_3:Pr^{3+}$ обладают люминесценцией красного цвета, кроме того, в случае нестехиометрии состава $BaTiO_3:Pr^{3+}$ возникает синяя полоса люминесценции при возбуждении в область поглощения активатора. Известно, что введение алюминия в $SrTiO_3:Pr^{3+}$ способствует значительному усилению интенсивности красной полосы излучения [3, 4], по аналогии можно ожидать, что введение этого соактиватора в кристаллофосфор $BaTiO_3:Pr^{3+}$ может привести к усилению его яркости свечения. Для того чтобы понять процессы, приводящие к усилению свечения, необходимо исследовать влияние на люминесцентные свойства как собственных дефектов в самой матрице $BaTiO_3$, образующихся при высокотемпературном синтезе кристаллофосфора, так и вводимых в нее примесных дефектов, образующих центры свечения. Таким образом, исследование люминесцентных свойств $BaTiO_3:Pr^{3+};Al$ и влияние на них вводимых примесей, может являться базовой моделью исследования процессов такого рода в перовскитных материалах, включая механизмы передачи энергии возбуждения центрам люминесценции.

Материалы и методы / Materials and methods. Процесс приготовления люминофора $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ методом твердофазного синтеза показан на рис. 1.

Он состоит из следующих технологических стадий:

- приготовление шихты люминофора. Состав шихты: основа BaCO_3 , TiO_2 , соль активатора – PrCl_3 , соактиватор $\text{Al}(\text{OH})_3$, минерализатор SrCl_2 . Из исходных реактивов были приготовлены водные суспензии и путем первичного перемешивания сформирована шихта. В дальнейшем шихту сушили и еще раз перемешивали для придания компонентам шихты однородности;
- прокаливание шихты. Высокотемпературный синтез люминофоров $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ проводился при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. Возможность окисления люминофора кислородом воздуха была устранена засыпкой в большой (первичный) тигель угля БАУ;
- измельчение спека люминофора. После прокалики полученный люминофорный спек измельчался и просеивался через сито.

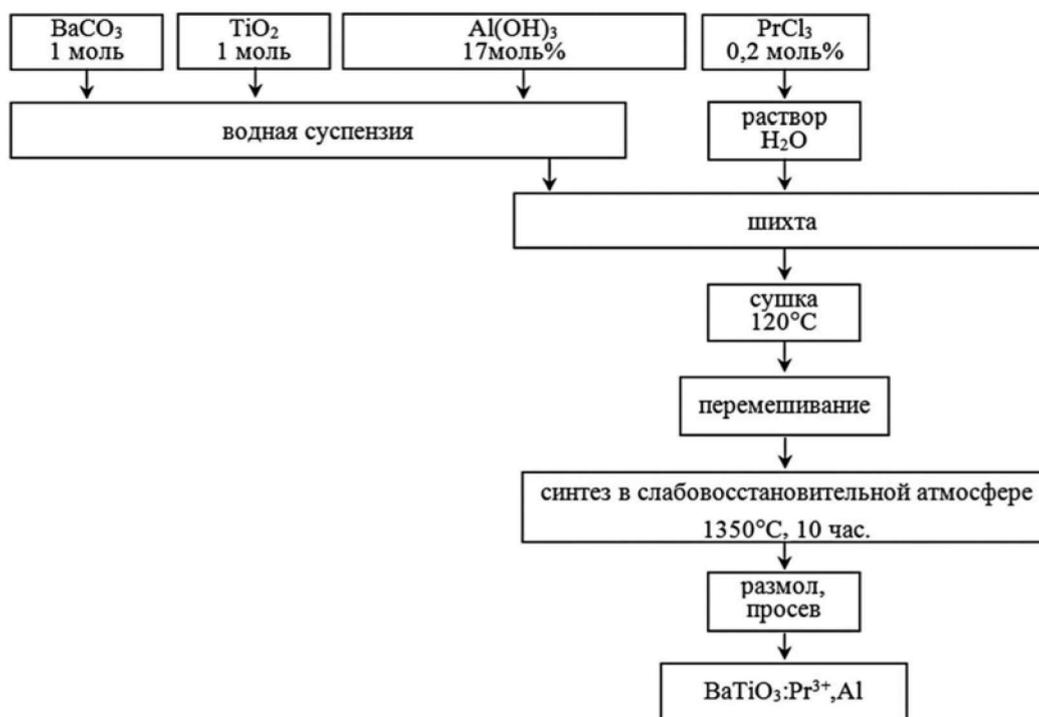


Рис. 1. Схема приготовления кристаллофосфора $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$

Измерения спектральных характеристик диффузного отражения, люминесценции и фотовозбуждения проводились с помощью установки для исследования оптических и люминесцентных свойств широкозонных дисперсных материалов [5].

Как показали предварительные результаты исследования при возбуждении ртутной лампой низкого давления у образца наблюдалась интенсивная фотолюминесценция в красной области спектра.

Предварительные исследования показали, что из всех полученных образцов $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ наибольшей люминесценцией обладал только образец, в котором концентрация Pr^{3+} составляла 0,2 моль % и в который вводилось 25 моль % Al. Поэтому были проведены исследования только этого образца.

Результаты и обсуждение / Results and discussion. На рис. 2, представлены спектры поглощения и фотовозбуждения $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$.

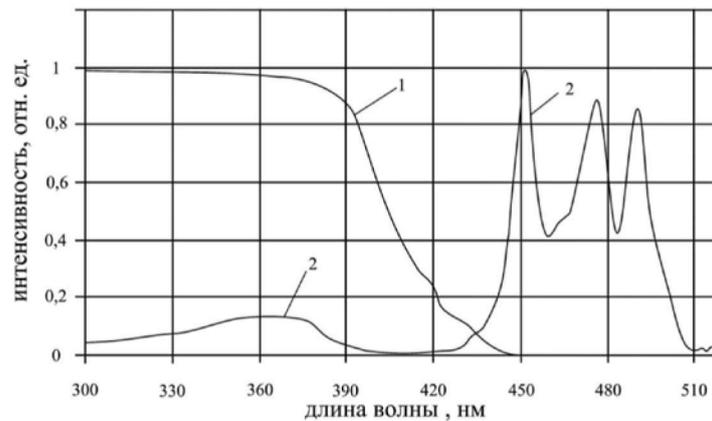


Рис. 2. Оптические характеристики $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$:
 1 – спектр поглощения, полученный из спектра диффузного отражения, 2 – спектр фотовозбуждения
 (для полосы люминесценции 610 нм) кристаллофосфора $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$
 с содержанием алюминия 25 моль %

Измерения спектров фотовозбуждения проводилось в полосе люминесценции 610 нм, т. к., по данным работы [2], на длине волны 610 нм наблюдается максимум интенсивности люминесценции $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Ширина запрещенной зоны $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ оценена из измерений спектра поглощения, представленном на рис. 2, и составила приблизительно 3,21 эВ. Фотовозбуждение $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ осуществляется в двух неперекрывающихся областях. В области от 300 до 400 нм это фундаментальное поглощение возбуждающего излучения. В области от 420 до 510 нм наблюдаются полосы с максимумами 451, 476 и 490 нм, которые связаны с активаторным поглощением ионами Pr^{3+} (переходы ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_{0,1,2}$ $4f$ -электронов в ионе Pr^{3+}).

Как видно из спектров фотовозбуждения, её эффективность в области активаторного поглощения в разы больше, чем в область фундаментального поглощения. Тем не менее это свидетельствует в пользу того, что у $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ образуются два центра свечения, которые возбуждаются в двух неперекрывающихся областях поглощения. На это также указывают различия, наблюдаемые в форме спектров фотолюминесценции $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$, измеренных при возбуждении в область фундаментального и активаторного поглощения (рис. 3).

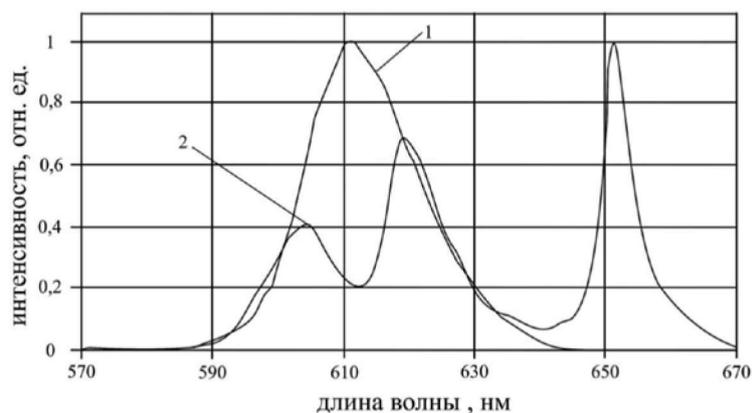


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$, полученные при фотовозбуждении в область фундаментального $\lambda_{\text{воз}} = 365$ нм (кривая 1) и активаторного поглощения $\lambda_{\text{воз}} = 490$ нм (кривая 2)

Форма спектра люминесценции, полученного при возбуждении в область фундаментального поглощения неэлементарна. Для определения вклада элементарных полос в спектр люминесценции (следовательно, и люминесцентных переходов $4f$ -электрона в ионе Pr^{3+}) было проведено разложение этого спектра на Гауссовы составляющие. Разложение показало, что он состоит из трех элементарных полос с максимумами при 604, 614 и 620 нм. Полосы с максимумом 604 и 620 нм можно связать с переходом ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (I) и ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (II), а полоса 614 нм, по-видимому, реализуется при переходе ${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$.

Длины волн, при которых наблюдаются максимумы полос люминесценции $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ при возбуждении в область фундаментального поглощения, а также переходы в ионе Pr^{3+} им соответствующие, представлены в таблице.

Таблица

Переходы в $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$

Переход	Соединение	$\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (I)		604 нм
${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$		614 нм
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (II)		620 нм

Спектр фотолюминесценции $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ при возбуждении в каждую из трех активаторных полос (полосы с максимумами на длинах волн 451 нм, 476 нм и 490 нм) имеют одинаковую форму (рис. 3, кривая 2). Полосы фотолюминесценции с максимумами на длинах волн 604, 620 и 652 нм можно связать с двумя переходами $4f$ -электронов в ионе Pr^{3+} , ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (II) и ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$.

Люминесценцию $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ при возбуждении в область фундаментального поглощения), можно связать с ассоциированным центром $(\text{Pr}_{\text{Ba}} \cdot \text{Al}_{\text{Ti}})^{\times}$, а люминесценцию при примесном (активаторном) возбуждении в полосы иона Pr^{3+} с центром $\text{Pr}_{\text{Ba}} \cdot$. Фотовозбуждение центра $\text{Pr}_{\text{Ba}} \cdot$ осуществляется в результате непосредственного поглощения кванта энергии $4f$ -электроном иона Pr^{3+} . У $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+};\text{Al}$ эффективность фотовозбуждения в активаторную область больше, чем в фундаментальную. Это можно связать с низкой концентрацией ассоциированных центров свечения у титаната бария [6, 7].

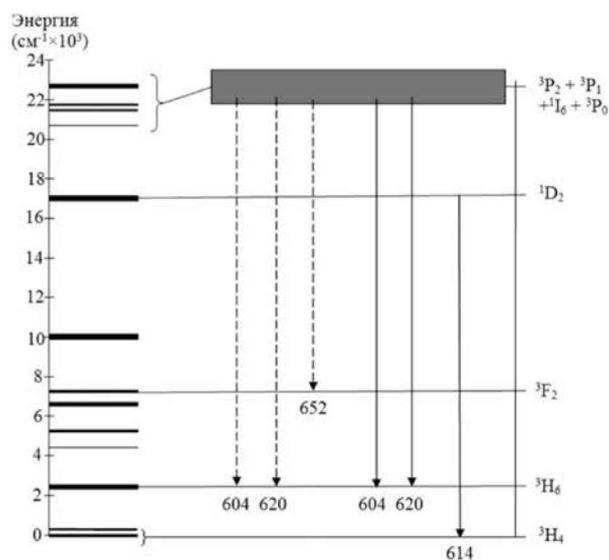


Рис. 4. Энергетическая диаграмма люминесцентных переходов в ионе Pr^{3+} при примесном (пунктирная линия) и фундаментальном фотовозбуждении (сплошная линия)

Что касается процесса передачи энергии ассоциированному центру, то он связан с миграцией образовавшихся при фундаментальном фотовозбуждении носителей заряда.

В работе [8] было показано, что в титанате стронция валентная зона образована $2p$ -уровнями O, а зона проводимости $3d$ -уровнями Ti, аналогичная ситуация реализуется и в титанате бария.

Основываясь на этом, можно представить процесс возникновения люминесценции в $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ при фундаментальном возбуждении следующим образом (рис. 5).

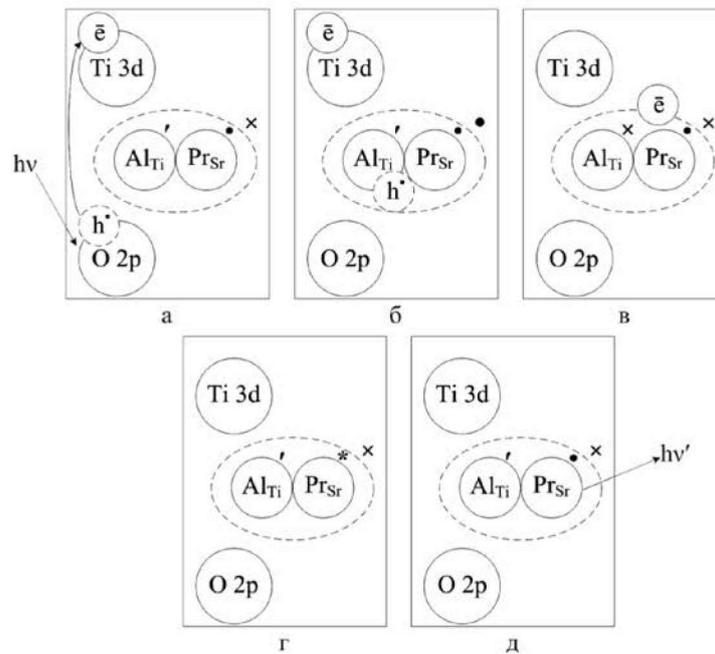


Рис. 5. Схема возникновения люминесценции в $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ при фундаментальном возбуждении:
 а – образование свободных электронов и дырок в результате поглощения возбуждающих квантов,
 б – ионизация центра, в – рекомбинация свободного электрона с центром,
 г – переход центра в возбужденное состояние, д – люминесцентное излучение

Поглощение возбуждающих квантов можно представить как электронный переход $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ti } 3d$, при котором образуются свободные электроны и дырки (а). Затем Al_{Ti}' , входящий в ассоциированный центр свечения $(\text{Al}_{\text{Ti}}'\text{Pr}_{\text{Ba}})^*$, захватывает дырку из валентной зоны, иными словами, происходит ионизация центра (б). Электрон из зоны проводимости рекомбинирует с дыркой (в), а энергия, выделившаяся в ходе акта рекомбинации, передается иону Pr^{3+} в результате ближнего взаимодействия [9], и центр из ионизированного состояния переходит в возбужденное, т. е. Pr_{Ba}^* переводится в состояние Pr_{Ba}^* (г). Затем происходит переход из состояния Pr_{Ba}^* в основное состояние $\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}$, сопровождающийся люминесцентным излучением (д). Следовательно, для возникновения люминесценции в $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ необходимо лишь достаточное количество свободных носителей заряда (электронов и дырок), которые могут участвовать в такого рода «рекомбинационной» люминесценции.

Заключение / Conclusion. Различие спектров фотолюминесценции при фундаментальном и активаторном режимах возбуждения связано с существованием двух центров свечения, в качестве которых выступают дефекты $(\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}\text{Al}_{\text{Ti}}')^*$ и $\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}$.

Дефект $(\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}\text{Al}_{\text{Ti}}')^*$ является центром слабой люминесценции при возбуждении в область фундаментального поглощения, а за сильную люминесценцию, возбуждаемую в области активаторного поглощения, ответственен дефект $\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}$.

В $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ реализуется два механизма фотовозбуждения: непосредственное внутрицентровое возбуждение $\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}$ и косвенное сенсбилизационное возбуждение $(\text{Pr}_{\text{Ba}}^{\cdot}\text{Al}_{\text{Ti}}^{\cdot})^{\times}$ с участием фотогенерированных носителей заряда.

Благодаря мощной люминесценции при активаторном фотовозбуждении (в диапазоне от 420 до 510 нм) кристаллофосфор может быть использован в качестве преобразователя синего в красный компонент свечения для различного рода электролюминесцентных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синельников Б. М. Электролюминесценция порошков титанатов бария, стронция, кальция / Б. М. Синельников, А. Т. Гуреев, С. В. Снытко, А. П. Лапин // *Материалы V Всесоюзного совещания по электролюминесценции: сб. науч. тр. Вып. 10. Ставрополь: ВНИИ люминофоров, 1974. С. 125–127*
2. Синельников Б. М., Власьянц Г. Р. Изучение особенностей синтеза и механизма электролюминесценции люминофора $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}$ // *Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. 1976. Вып. 14. С. 120–123.*
3. Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications // *J. Lum. 2002. Vol. 100. Pp. 325–332.*
4. Okamoto S., Kobayashi H., Yamamoto H. Effects of Al addition on photoluminescence properties in rare-earth ion-doped SrTiO_3 // *J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. № 6. Pp. 2389–2393.*
5. Вакалов Д. С., Крандиевский С. О., Михнев Л. В. Разработка установки для исследования люминесцентных и фотоэлектрических характеристик мелкодисперсных порошковых кристаллофосфоров // *Вестник СевКавГТУ. 2011. № 4(29). С. 6–11.*
6. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. 416 с.
7. Корниенко С. М. Примесные центры в керамике титаната бария, легированной редкоземельными элементами / С. М. Корниенко, И. П. Быков, М. Д. Глинчук, В. В. Лагута, А. Г. Белоус, Л. Ястрабик // *ФТТ. 1999. Т. 41. № 10. С. 1838–1842.*
8. Вакалов Д. С. Механизм передачи энергии центрам свечения в кристаллофосфоре $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ при фотовозбуждении / Д. С. Вакалов, С. О. Крандиевский, А. П. Марьин, Л. В. Михнев // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 3. С. 38–41.*
9. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 324 с.

REFERENCES

1. Sinel'nikov B. M., Gureev A. T., Snytko S. V., Lapin A. P. Elektrolyuminesstsiya poroshkov titanatov bariya, strontsiya, kal'tsiya (Electroluminescence of barium, calcium and strontium titanate powders) // *Materialy VVsosoyuznogo soveshchaniya po elektrolyuminesstsiy: sb. nauch. tr. Vol. 10. Stavropol': VNII lyuminoforov, 1974. Pp. 125–127.*
2. Sinel'nikov B. M., Vlas'yants G. R. Izuchenie osobennostei sinteza i mekhanizma elektrolyuminesstsiy lyuminofora $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}$ (Study the features of synthesis and mechanism of electroluminescence of $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}$) // *Lyuminesstentnye materialy i osobo chistye veshchestva. 1976. Vol. 14, P. 120–123.*
3. Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications // *J. Lum. 2002 Vol. 100. Pp. 325–332.*
4. Okamoto S., Kobayashi H., Yamamoto H. Effects of Al addition on photoluminescence properties in rare-earth ion-doped SrTiO_3 // *J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. No 6. Pp. 2389–2393.*
5. Vakalov D. S., Krandievskii S. O., Mikhnev L. V. Razrabotka ustanovki dlya issledovaniya lyuminesstentnykh i fotoelektricheskikh kharakteristik melkodispersnykh poroshkovykh kristallofosforov (Development of an installation for the investigation of luminescent and photoelectric characteristics of finely dispersed powder crystal phosphors) // *Vestnik SevKavGTU. 2011. № 4(29). P. 6–11.*
6. Kardona M. Modulyatsionnaya spektroskopiya (modulation spectroscopy), M.: Mir, 1972. Pp. 416 .
7. Kornienko S. M. Primesnye tsentry v keramike titanata bariya, legirovannoi redkozemel'nymi elementami (The impurity centers in ceramic of barium titanate doped by rare earth) / S. M. Kornienko, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, V. V. Laguta, A. G. Belous, L. Yastrabik // *Physics of the Solid State. 1999. Vol. 41, № 10. Pp. 1838–1842.*

8. Vakalov D. S. Mekhanizm peredachi energii tsentram svecheniya v kristallofosfore $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ pri fotovozbuzhdenii (Mechanism of energy transfer to luminescence centers in the $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}$ phosphor under photoexcitation) / D. S. Vakalov, S. O. Krandievskii, A. P. Mar'in, L. V. Mikhnev // Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Estestvennye nauki. 2012. No 3. Pp. 38–41.
9. Antonov-Romanovskii V. V. Kinetika fotolyuminestsentsii kristallofosforov (Kinetics of phosphor photoluminescence). M.: Nauka, 1966, 324 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Михнев Леонид Васильевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Бондаренко Евгений Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: johnbond@yandex.ru

Валухов Дмитрий Петрович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: valyuhov45@mail.ru

Чапуря Олег Михайлович, ассистент кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: chapuro1-7@mail.ru

Скоморохов Алексей Александрович, инженер кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: askomorohov@mail.ru

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Mikhnev Leonid Vasilievich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Assistant Professor, Professor of chair of physics, electrical engineering and electronics, Institute of engineering, NCFU. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Bondarenko Evgheny Alekseevich, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, associate Professor of chair of physics, electrical and electronics engineering, Institute of engineering, NCFU. E-mail: johnbond@yandex.ru

Valyukhov Dmitry Petrovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of chair of physics, electrical engineering and electronics, Institute of engineering, NCFU. E-mail: valyuhov45@mail.ru

Chapura Oleg Mikhailovich, assistant of chair of physics, electrical and electronics engineering, Institute of engineering, NCFU. E-mail: chapuro1-7@mail.ru

Skomorokhov Alexey Alexandrovich, engineer of chair of physics, electrical engineering and electronics, Institute of engineering, NCFU. E-mail: askomorohov@mail.ru