

На правах рукописи

Потапов Александр Сергеевич

**РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В Pr³⁺-СОДЕРЖАЩИХ ЛЮМИНОФОРАХ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук**

Санкт-Петербург - 2004

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет”

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор Родный Петр Александрович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Арбузов Валерий Иванович

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник Соколов Николай Семенович

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Защита состоится 16 июня 2004 года в 16 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 212.229.05 при ГОУ ВПО “Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет” по адресу:
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, кор. 2, ауд. 265.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО
“Санкт-Петербургский государственный политехнический университет”.

Автореферат разослан 12 мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.05
доктор физико-математических наук
профессор



Ю.Ф. Титовец

Актуальность работы

Во многих газоразрядных приборах необходимо производить преобразование ультрафиолетового (УФ) излучения в свечение видимого диапазона. УФ излучение образуется в результате плазменного разряда какого-либо газа или газовой смеси. Примером наиболее широко распространенных приборов такого типа являются люминесцентные лампы, в которых излучение от ртутного разряда преобразуется в белый свет с помощью люминофора. Использование ртутных паров в газоразрядных приборах неэкологично ни с точки зрения производства этих приборов, ни с точки зрения их утилизации. Наметилась тенденция к замене ртути в люминесцентных лампах на благородные газы, что вызывает необходимость разработки новых эффективных люминофоров.

Одной из смесей, получившей наибольшее распространение на практике, является смесь благородных газов неона и ксенона. Излучение неон-ксеноновой плазмы лежит в более коротковолновой части спектра ($\lambda_m = 170$ нм) по сравнению с излучением ртутного разряда ($\lambda_m = 254$ нм). Энергетическое отношение определяется как $R = \lambda_{\text{воз}}/\lambda_{\text{изл}}$, что составляет ~ 0.34 для Ne-Xe плазмы и ~ 0.5 для ртутного разряда. Энергетическая эффективность $\eta = R \cdot Q$, где Q – квантовая эффективность люминофора. Энергетическая эффективность газоразрядных приборов на Ne-Xe смеси оказывается ниже, чем η для приборов на ртутном разряде. Квантовая эффективность современных ламповых люминофоров близка к единице, то есть к своему физическому пределу. Величину η можно увеличить, если создать люминофор с квантовой эффективностью выше единицы ($Q > 1$). В этом случае люминофор, возбуждаемый плазменным разрядом, излучает последовательно два фотона в видимой части спектра. Реализация подобной схемы получила название каскадной эмиссии фотонов (КЭФ). Среди различных механизмов, позволяющих получить КЭФ (внутрицентровое излучение, излучение с участием энергетических зон кристалла, излучение по рекомбинационному механизму) наибольший интерес с точки зрения практического применения для преобразования УФ излучения Ne-Xe плазмы в видимое представляет внутрицентровое излучение. Расчеты и эксперименты, проведенные для ряда редкоземельных элементов, показали, что наиболее подходящую систему уровней для каскадной эмиссии имеет празеодим. При релаксации возбуждения Pr^{3+} на один поглощенный фотон $\lambda_{\text{воз}} = 170$ нм от Ne-Xe плазменного разряда возможно образование двух фотонов видимой части спектра.

Впервые КЭФ наблюдалась четверть века назад на $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$. Затем интерес к этому эффекту снизился. Новый этап интенсивного изучения КЭФ начался во второй половине 90^х годов в связи с проблемой улучшения эффективности плазменных дисплейных панелей, в которых используется Ne-Xe смесь.

Изучение процесса КЭФ Pr^{3+} представляет интерес не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения. Отметим, что к моменту начала данной работы механизмы возбуждения, переноса энергии и релаксации в Pr-активированных матрицах были мало изучены.

Цель

Механизмы однофотонной и двухфотонной релаксации иона Pr^{3+} в различных матрицах, процессы возбуждения Pr-содержащих люминофоров и переноса энергии к центрам люминесценции, условия, при которых возможна каскадная эмиссия фотонов.

Основные задачи:

- изучение влияния кристаллического окружения на люминесцентные свойства иона Pr^{3+} ;
- исследование процессов однофотонной релаксации иона Pr^{3+} в различных матрицах;
- разработка условий (требований к матрице), при которых возможно наблюдение каскадной эмиссии Pr^{3+} ;
- подробное изучение свойств ряда КЭФ-люминофоров ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$, $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$, $\text{LaF}_3\text{-LiF}:\text{Pr}$), построение физической модели релаксации возбуждений в этих люминофорах, определение способов улучшения их свойств.

Научная новизна работы

- Проведено систематическое изучение спектроскопических свойств широкого круга люминофоров, активированных празеодимом, и определены спектрально-кинетические характеристики изучаемых объектов.
- Определены характеристики кристаллов, в которых возможна регистрация каскадной эмиссии Pr^{3+} .
- Обнаружена люминесценция Pr^{3+} , связанная с переходами с $^1\text{S}_0,4\text{f}$ -уровня (в дальнейшем для краткости $^1\text{S}_0$ -люминесценция), и исследованы спектры ее ВУФ возбуждения в боратах $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$, $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$.
- Исследованы спектрально-кинетические свойства алюмината стронция $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ в широком интервале температур, при различных видах возбуждения и для различных концентраций активатора. Построена физическая модель процессов, протекающих при релаксации возбуждений в этом люминофоре.
- Обнаружена каскадная эмиссия фотонов в $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ и изучены ее особенности.

- На примере $\text{LaF}_3\text{-LiF:Pr}$ продемонстрировано положительное влияние введения дополнительного катиона малого радиуса на $^1\text{S}_0$ -люминесценцию Pr^{3+} .

Научная и практическая значимость

Люминофоры с каскадной эмиссией фотонов могут найти применение в качестве преобразователей ВУФ излучения в видимое в различных газоразрядных приборах, в первую очередь в безртутных люминесцентных лампах и плазменных дисплейных панелях.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) В случае перекрытия $^1\text{S}_0,4\text{f}$ -уровня и смешанной $4\text{f}5\text{d}$ -конфигурации Pr^{3+} $E(^1\text{S}_0,4\text{f}) > E(5\text{d}_{\text{min}})$ регистрируется однофотонное излучение разной природы: межконфигурационные $4\text{f}^15\text{d} \rightarrow 4\text{f}^2$ переходы, $^3\text{P}_0$ -люминесценция и собственная люминесценция в зависимости от свойств матрицы.
- 2) Регистрация $^1\text{S}_0$ -люминесценции Pr^{3+} возможна при выполнении условия $E(^1\text{S}_0,4\text{f}) < E(5\text{d}_{\text{min}})$. Для этого матрица должна удовлетворять следующим требованиям: большой ионный радиус замещаемого катиона, большое расстояние Pr^{3+} -анион, высокое координационное число для замещаемого катиона, низкая анизотропия излучающего центра, высокая электроотрицательность аниона, большой заряд и малый радиус катиона второй координационной сферы.
- 3) Каскадная эмиссия празеодима возможна при выполнении требований для регистрации $^1\text{S}_0$ -люминесценции и дополнительного условия: низкой энергии фононов по сравнению с энергетическим зазором между 4f -уровнями $\hbar\omega_m \ll \Delta E$.
- 4) При межзонном возбуждении $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ ($h\nu > 7.5$ эВ) эффективность первой ступени каскада ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ переходы) контролируется конкурирующими процессами захвата дырок Pr^{3+} -центрами непосредственно из валентной зоны и локализацией дырок с последующей их миграцией к центрам люминесценции; вторая ступень каскада (переходы с $^3\text{P}_0$ -уровня) связана с безызлучательной релаксацией с $^1\text{I}_6$ -уровня и с диффузионно-резонансным переносом энергии от экситонов.
- 5) Улучшение характеристик люминофоров, обладающих каскадной эмиссией, достигается
 - 1) подбором оптимальной концентрации активатора, при которой происходит тушение собственной люминесценции;
 - 2) дополнительным введением в матрицу ионов малого радиуса.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: международном семинаре “Results of Fundamental Research for Investment” (Санкт-Петербург, 2001), XI Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных редкоземельными и переходными металлами (Казань, 2001), конференции компании Samsung (Санкт-Петербург, 2003), итоговом семинаре по физике и астрономии по результатам конкурса грантов 2002 года для молодых ученых Санкт-Петербурга (Санкт-Петербург, 2003), восьмой Санкт-Петербургской ассамблее молодых ученых и специалистов (Санкт-Петербург, 2003), пятой европейской конференции по люминесцентным детекторам и преобразователям ионизирующего излучения LumDeTr-2003 (Прага, 2003), итоговом семинаре по физике и астрономии по результатам конкурса грантов 2003 года для молодых ученых Санкт-Петербурга (Санкт-Петербург, 2004).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 научных статей, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Она содержит 141 страницу машинописного текста, 53 рисунка и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 125 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы и сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность работы. Представлены основные результаты и положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание разделов диссертации.

Первая глава диссертации носит обзорный характер. В ней рассмотрена проблема повышения квантовой эффективности люминофоров, преобразующих УФ излучение в видимый свет в безртутных люминесцентных лампах и плазменных дисплейных панелях. В начале главы обосновывается необходимость повышения квантовой эффективности современных люминофоров. Далее рассмотрены различные модели и механизмы каскадной эмиссии фотонов (КЭФ), ведущей к повышению квантовой эффективности люминофоров: внутрицентровое излучение, излучение с участием энергетических зон, захватная рекомбинационная люминесценция. Для внутрицентрального излучения рассмотрена КЭФ

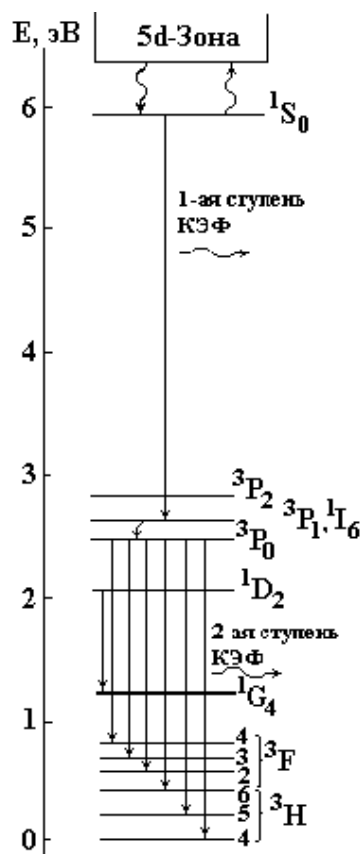


Рис. 1. Энергетическая схема уровней иона Pr^{3+} в слабом кристаллическом поле.

различных редкоземельных элементов, в том числе кросс-релаксационные процессы, а также излучение ионов металлов первой и второй групп. Для механизма с участием энергетических зон выделены процессы размножения электронных возбуждений и остовно-валентные переходы. На основании анализа имеющихся данных сделан вывод, что наиболее перспективным способом повышения квантовой эффективности является КЭФ иона Pr^{3+} . Энергетическая схема уровней Pr^{3+} представлена на рис. 1. Каскадная эмиссия Pr^{3+} представляет собой две последовательных ступени: переходы $1S_0 \rightarrow 1I_6$ (первая ступень) и переходы с $3P_0$ -уровня (в дальнейшем $3P_0$ -люминесценция) на более низколежащие уровни (вторая ступень), из которых самым интенсивным обычно является $3P_0 \rightarrow 3H_4$.

Во второй главе описаны техника проведения эксперимента и условия синтеза образцов. В начале рассмотрено устройство криостата, позволяющего проводить измерения в широком интервале температур (77 – 600 К) и при различном взаимном ориентировании источника возбуждения, образца и ФЭУ. Далее описана установка с непрерывным рентгеновским возбуждением ($U = 40$ кВ, $I = 10$ мА), предназначенная для проведения спектральных измерений (с использованием монохроматора МДР-2 и ФЭУ-106 в качестве фотоприемника), измерений относительного световыхода и термостимулированной люминесценции. В следующем параграфе описана оригинальная импульсная рентгеновская установка ($\Delta t_{\text{воз}} \approx 1$ нс, $U = 30$ кВ, частота следования импульсов $f = 12500$ Гц), предназначенная для кинетических измерений.

Измерения спектров ВУФ возбуждения и кинетики люминесценции проводились с использованием экспериментального оборудования SUPERLUMI (HASYLAB) DESY, Германия (энергия возбуждающих квантов $E_{\text{воз}} = (5 - 23)$ эВ, длительность импульса синхротронного излучения 130 пс, период следования импульсов 250 нс, рабочий интервал температур 4 К – 300 К).

В заключительном параграфе рассмотрены условия синтеза основных исследованных люминофоров. Поликристаллические порошкообразные образцы $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}(1\%)$ и $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}(1\%)$ были синтезированы в Физико-химическом институте НАН

Украины путем совместного прокалывания карбоната стронция, оксида празеодима и борной кислоты (здесь и далее приводятся массовые проценты). Фториды $\text{LiSrAlF}_6:\text{Pr}$, $\text{LiCaAlF}_6:\text{Pr}$, $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$, $\text{LaF}_3\text{-LiF}:\text{Pr}$, а так же ряд оксидов $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}$, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Pr}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ были синтезированы в Кубанском Государственном Университете. Синтез сложных фторидов проводился путем совместного плавления простых фторидов в молярных пропорциях. Алюминаты получались совместным плавлением соответствующих оксидов. Однофазность полученных материалов проверялась методом рентгенофазового анализа.

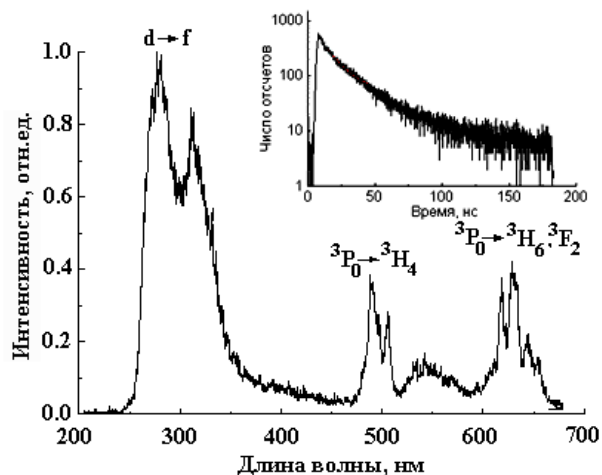


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции (РЛ) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$ при комнатной температуре. На вставке: кинетика РЛ $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$, $T = 300 \text{ K}$.

В третьей главе подробно рассмотрена однофотонная релаксация Pr^{3+} в различных матрицах. Люминофоры с однофотонным излучением Pr^{3+} разделены на три группы: 1) с преобладанием межконфигурационных $4f^15d \rightarrow 4f^2$ переходов; 2) с преобладанием $^3\text{P}_0$ -люминесценции; 3) с преобладанием $^1\text{S}_0$ -люминесценции. К первой группе материалов относятся $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$, $\text{SrF}_2:\text{Pr}$. В работе представлены результаты исследования спектрально-кинетических свойств этих люминофоров.

На рис. 2 приведен спектр рентгенолюминесценции (РЛ) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$. Форма спектра характерна для люминофоров этой группы. В спектрах всех этих люминофоров преобладает интенсивная $4f^15d \rightarrow 4f^2$ -люминесценция и относительно слабая люминесценция переходов с $^3\text{P}_0$ -уровня. Кинетика РЛ этих соединений (для $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$ представлена на вставке рис. 2) содержит быструю компоненту ($\tau \approx 11 \text{ ns}$ для $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$), обусловленную разрешенными $4f^15d \rightarrow 4f^2$ переходами.

Далее в работе изучены свойства люминофоров второй группы, в спектре которых преобладает $^3\text{P}_0$ -люминесценция ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Pr}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}$) и иногда собственная люминесценция. Излучательные переходы с $^1\text{S}_0$ - и $5d$ - уровней в этих материалах потушены. Для $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ изучено влияние концентрации празеодима на спектр люминесценции. Выяснилось, что при высоком содержании активатора (5%) собственная люминесценция, присутствующая в спектрах люминофоров с низкой концентрацией активатора (0.1 – 1%), оказывается полностью потушенной. При этом интенсивность $^3\text{P}_0$ -люминесценции

возрастает с ростом концентрации Pr^{3+} . Сделано предположение, что, наблюдаемые широкие полосы собственной люминесценции, связаны с излучением локализованных экситонов, а процесс заселения $^3\text{P}_0$ -уровня связан с диффузионно-резонансным переносом энергии от экситонов к ионам Pr^{3+} .

Основным критерием наблюдения $^1\text{S}_0$ -люминесценции в Pr^{3+} -активированных соединениях является более высокое положение нижнего уровня смешанной конфигурации $4f5d$ по сравнению с возбужденным $^1\text{S}_0$ -уровнем:

$$E(^1\text{S}_0, 4f) < E(5d_{\min}). \quad (1)$$

Сравнение условий регистрации $^6\text{P}_{7/2}$ -люминесценции Eu^{2+} , известных по литературным данным, и $^1\text{S}_0$ -люминесценции Pr^{3+} позволило сформулировать ряд требований к матрице, в которой может наблюдаться $^1\text{S}_0$ -люминесценция: большой ионный радиус замещаемого катиона (La^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+}), большое расстояние Pr^{3+} -анион, высокое координационное число ($K \geq 9$ для фторидов и $K \geq 10$ для оксидов) для замещаемого катиона, низкая анизотропия излучающего центра, высокая электроотрицательность аниона, большой заряд и малый радиус катиона второй координационной сферы (Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+}).

Сравнительный анализ энергий $4f \rightarrow 5d$ переходов, проведенный П. Доренбосом для Ce^{3+} и Pr^{3+} , показал, что разность между энергиями переходов $^3\text{H}_4, 4f \rightarrow 5d_{\min}$ в ионе Pr^{3+} и $^2\text{F}_{5/2}, 4f \rightarrow 5d_{\min}$ в ионе Ce^{3+} почти постоянна в различных матрицах: $\Delta E^{\text{Pr,Ce}} = (12240 \pm 750) \text{ см}^{-1}$. Таким образом, энергию $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d$ перехода Pr^{3+} в какой-либо матрице можно оценить из данных по спектрам возбуждения Ce^{3+} в этой же матрице:

$$E_{f \rightarrow d}(\text{Pr}^{3+}) = E_{f \rightarrow d}(\text{Ce}^{3+}) + \Delta E^{\text{Pr,Ce}}. \quad (2)$$

Причиной отсутствия $^1\text{S}_0$ -люминесценции в ряде материалов, в которых условие (1) близко к выполнению, может являться Стоксов сдвиг. С учетом Стоксова сдвига ΔS энергию излучения $4f^1 5d \rightarrow 4f^2$ -переходов запишем в виде:

$$E_{d \rightarrow f}(\text{Pr}^{3+}) = E_{f \rightarrow d}(\text{Ce}^{3+}) + \Delta E^{\text{Pr,Ce}} - \Delta S. \quad (3)$$

Величина Стоксова сдвига практически не зависит от типа иона Ln^{3+} и определяется свойствами матрицы, в которую редкоземельный ион введен. Она может варьироваться в широком интервале значений (от 780 см^{-1} для CaSO_4 до 8474 см^{-1} для Cs_2NaYF_6).

Обнаружены материалы, в которых релаксации Pr^{3+} осуществляется за счет однофотонных излучательных переходов с $^1\text{S}_0$ -уровня с последующей безызлучательной релаксацией на основное состояние. Подобная ситуация наблюдалась в боратах $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ и $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$.

Спектр люминесценции $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ при возбуждении УФ квантами с энергией 6.7 эВ приведен на рис. 3. В нем содержатся только переходы с $^1\text{S}_0$ -уровня. Схожие спектры люминесценции наблюдались у $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$. В рассматриваемых боратах условия наблюдения $^1\text{S}_0$ -люминесценции выполнены, однако эти люминофоры не могут быть использованы в качестве КЭФ-люминофоров, т.к. $^3\text{P}_0$ -люминесценция в них потушена. Кривая кинетики люминесценции в полосе 405 нм в $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ приведена на вставке рис. 3. Основная

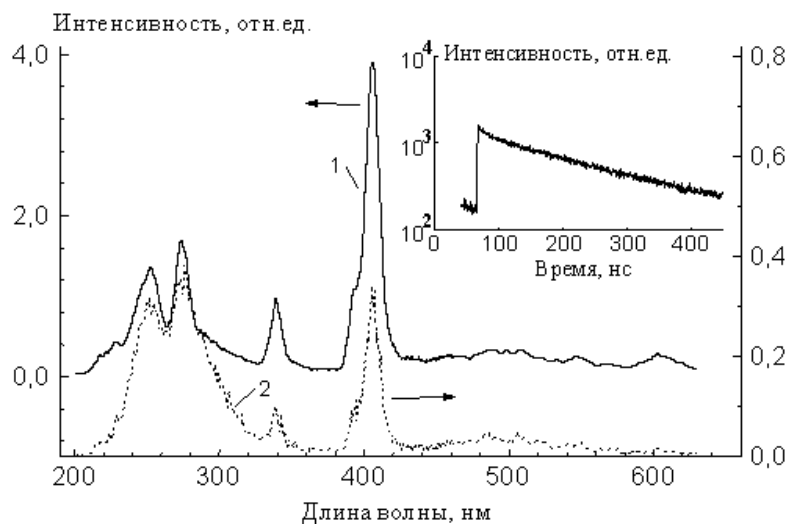


Рис. 3. Спектр излучения $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}(1\%)$ при возбуждении квантами с энергией 6.7 эВ: 1- интегральный режим регистрации; 2 – быстрый (0 ÷ 5 нс) компонент. $T = 150 \text{ K}$.

На вставке: кинетика излучения в полосе 405 нм.

постоянная спада составляет: $(190 \pm 10) \text{ нс}$. Такое малое значение постоянной спада для запрещенного f-f-перехода является следствием подмешивания 5d-состояний к $^1\text{S}_0, 4f$ состоянию. Отсутствие $^3\text{P}_0$ -люминесценции в боратах обусловлено высокими энергиями фононов в этих соединениях ($\sim 0.17 \text{ эВ}$) относительно зазора между $^3\text{P}_0$ -уровнем и ближайшим ниже лежащим уровнем $^1\text{D}_2$ (0.41 эВ). В этом случае вероятность безызлучательных мультифононных переходов оказывается выше, чем излучательных переходов с $^3\text{P}_0$ -уровня. Поэтому $^3\text{P}_0$ -уровень опустошается преимущественно за счет безызлучательных переходов. Излучательные переходы $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (полоса вблизи 600 нм) также не эффективны в исследуемых боратах. Низкая эффективность $^1\text{D}_2$ -люминесценции Pr^{3+} связана, как и во многих других люминофорах, с процессом кросс-релаксации, который осуществляется благодаря близости энергетических зазоров $\Delta(^1\text{D}_2, ^1\text{G}_4)$ и $\Delta(^3\text{F}_4, ^3\text{H}_4)$.

Спектры возбуждения полосы люминесценции 405 нм в исследуемых боратах имеют ряд характерных особенностей. В $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ регистрируются три хорошо разделенные

низкоэнергетические полосы с максимумами при 6.14, 6.55 и 6.91 эВ. Для $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$ характерна одна малоструктурированная полоса с максимумом при 6.31 эВ, математическая обработка спектра позволяет выделить полосы с максимумами при 6.57 и 6.91 эВ. Все рассматриваемые полосы возбуждения лежат в области $4f^2 \rightarrow 4f^15d$ переходов Pr^{3+} . Профили спектров возбуждения быстрой компоненты люминесценции и интегральной кривой в $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$ весьма сходны. Таким же свойством обладают соответствующие спектры $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$. Порог в спектре возбуждения $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ (в области начала межзонных переходов) позволяет оценить ширину запрещённой зоны SrB_4O_7 : $E_g = 7.1$ эВ.

Из спектров возбуждения исследуемых боратов следует, что вклад быстрой компоненты больше в коротковолновую полосу (~ 250 нм), чем полосу 405 нм. В $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$ интенсивность полосы 252 нм ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$) оказалась даже выше интенсивности полосы 273 нм ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$), что обусловлено преобладающим вкладом быстрой компоненты.

Спектр излучения $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ подобно боратам содержит только линии, обусловленные переходами с $^1\text{S}_0$ -уровня. Исследования показывают, что при более низкой концентрации Pr^{3+} (0.3%) фторид бария является представителем первой группы исследованных люминофоров. Во фториде бария ион Ba^{2+} обладает координационным числом равным 8, и поэтому условия для обнаружения $^1\text{S}_0$ -люминесценции не выполняются. Сравнение спектров люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ и PrF_3 выявило их схожесть. На основании этого был сделан вывод, что при высокой концентрации празеодима во фториде бария происходит образование кластеров PrF_3 (с координационным числом 9 для Pr^{3+}), что делает

$^1\text{S}_0$ -люминесценцию возможной. Близость расположения ионов Pr^{3+} в этих кластерах ведет к тушению $^3\text{P}_0$ -люминесценции за счет эффекта кросс-релаксации.

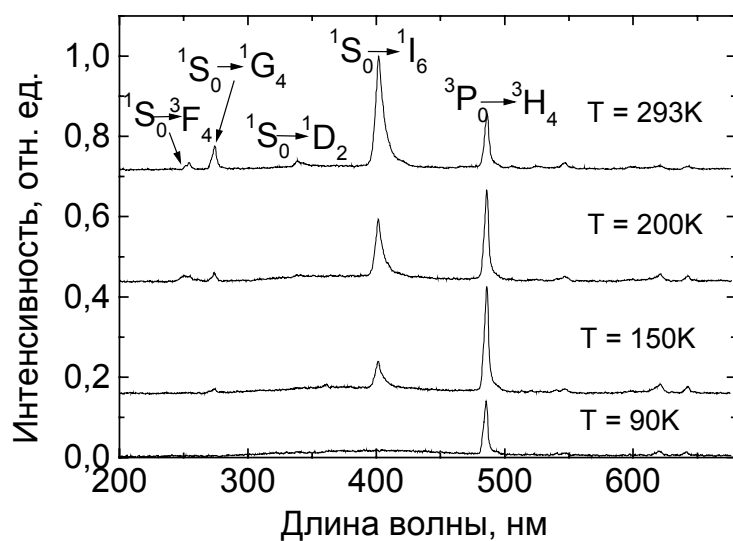


Рис. 4. Спектры РЛ $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}(1\%)$ при различных температурах.

Четвертая глава посвящена подробному описанию результатов изучения процессов, протекающих при релаксации возбуждений в одном из наиболее перспективных КЭФ люминофорах $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$.

Кристаллическая структура $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ удовлетворяет всем требованиям к матрицам для обнаружения КЭФ (Pr^{3+} в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ замещает Sr^{2+} , который в данном соединении имеет большое координационное число (12) и удален от ближайших шести ионов кислорода на расстояние 2.745 Å и еще от шести — на 2.779 Å; максимальные энергии фононов в кристалле $\hbar\omega_m = 700 \text{ см}^{-1}$).

Далее приведены результаты спектрально-кинетических измерений $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ при рентгеновском возбуждении. При комнатной температуре $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ обладает эффективными первой (402 нм) и второй (486 нм) ступенями КЭФ. Отличительной особенностью алюмината стронция является исчезновение $^1\text{S}_0$ -люминесценции при межзонном возбуждении при понижении температуры (рис. 4). Изучение концентрационных зависимостей спектров люминесценции $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ показало, что собственная

люминесценция в нем потушена при концентрации Pr^{3+} более 0.5 %.

Спектр ВУФ возбуждения люминесценции при 402 нм в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}(1\%)$ приведен на рис. 5. В области переходов $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d$ при комнатной температуре спектр возбуждения содержит полосу с максимумом при 6.39 эВ и обладает особенностями при 6.2 эВ и 7.14 эВ. Порог при энергиях $E > 7.5$ эВ связан с возрастанием интенсивности электронных переходов между валентной зоной и зоной проводимости матрицы. Спектр возбуждения в области от 8 эВ до 20 эВ типичен для многих люминофоров. Легко заметить, что формы интегральной по времени, медленной и быстрой компонент спектра возбуждения похожи. Особенностью спектра быстрой компоненты является относительно

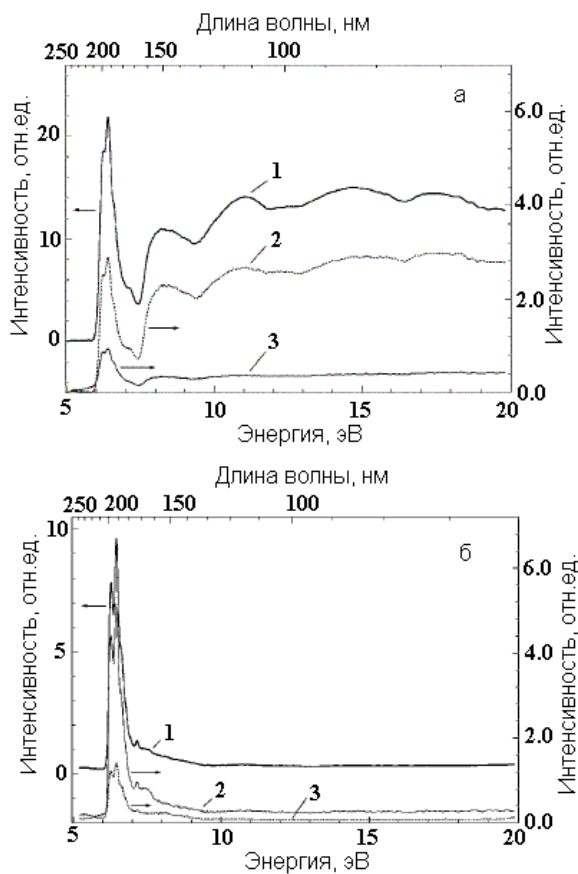


Рис. 5. Спектры возбуждения полосы люминесценции при 402 нм образца $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}(1\%)$ при: а) 300К, б) 14К; 1 – интегральный по времени, 2 – медленная компонента (100 - 500 нс); 3 – быстрая компонента (0 - 5 нс).

слабая интенсивность в области межзонных переходов ($E > 7.5$ эВ) и отличие от нуля при $E < 6.0$ эВ. Следовательно, быстрая компонента, наблюдаемая в кинетике люминесценции ($\tau \approx 10$ нс), связана с экситонной люминесценцией, так как в этом случае возбуждение производится в области создания экситонов. Данные по спектрам возбуждения $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ (рис. 5) позволили определить ширину запрещенной зоны данного материала ($E_g = 7.5$ эВ при $T = 300$ К, $E_g = 7.6$ эВ при $T = 14$ К), а также построить физическую модель процессов, протекающих при релаксации в нем электронных возбуждений.

Схемы различных процессов, протекающих в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$, изображены на рис. 6. При межзонном возбуждении создается большое количество электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Основное состояние трехвалентного празеодима расположено выше потолка валентной зоны. В этом случае Pr^{3+} может захватить дырку из валентной зоны с образованием Pr^{4+} . Затем Pr^{4+} захватывает электрон из зоны проводимости, образуя возбужденное состояние $(\text{Pr}^{3+})^*$, после чего может происходить излучательная релаксация (случай 1. рис. 6):

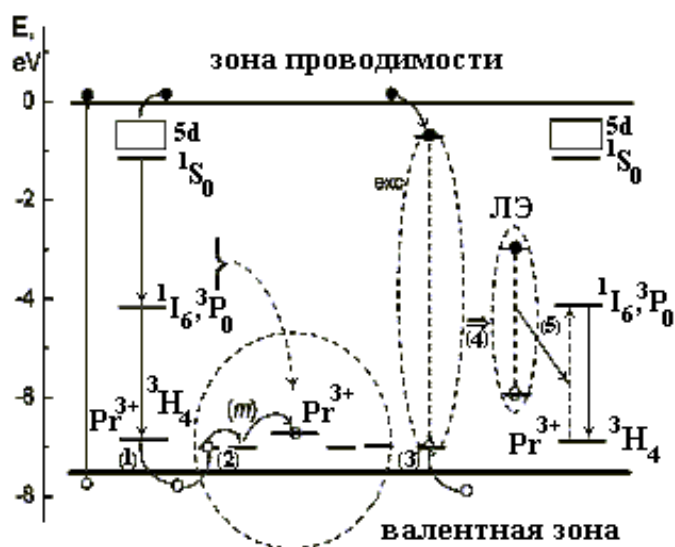
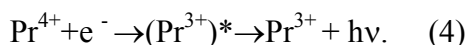


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая различные процессы возбуждения, излучения и переноса энергии в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$.

Альтернативным процессом для дырок является локализация (или автолокализация) в состоянии локализованной дырки (ЛД) (предполагаем, что образование ЛД происходит вне так называемой “сферы захвата” вокруг иона празеодима) (случай 2). Сфера (пунктирная кривая) показывает область, в которой вероятность захвата мигрирующей дырки ионом Pr^{3+} выше, чем вероятность ее удаления от центра. При высоких температурах ЛД оказываются вовлеченными в скачкообразный

процесс движения к Pr^{3+} (‘m’, рис. 6) и принимают участие в переносе возбуждения к активатору. Если образование ЛД происходит вне “сферы захвата” (случай 3), они могут захватывать электроны из зоны проводимости и образовывать экситоны (‘exc’ на рис. 6). Аналогичные экситонные состояния могут создаваться прямо возбуждающими квантами в

диапазоне энергий (5.52 - 7.0) эВ. После релаксации (случай 4) локализованные экситоны (ЛЭ) могут излучательно распадаться или передавать свою энергию активатору (случай 5).

При высоких концентрациях празеодима (~ 0.5 %) сферы захвата начинают перекрываться друг с другом, и практически все дырки захватываются на ионах Pr^{3+} . Как результат, экситонная люминесценция перестает наблюдаться при высоких концентрациях активатора. При низких концентрациях Pr^{3+} (< 0.5%) некоторые дырки образуются вне сфер захвата и возможно образование экситонных состояний (случай 3, рис. 6) и экситонной люминесценции.

При понижении температуры интенсивность $^1\text{S}_0$ -люминесценции убывает (рис. 4) из-за уменьшения подвижности ЛД. При низких температурах (< 130 К для $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$) ЛД становятся стабильными (неподвижными) и не могут достигать Pr^{3+} -центров, соответственно превалирует процесс $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ (рис. 6), а $^1\text{S}_0$ -люминесценция исчезает. Отсутствие $^1\text{S}_0$ -люминесценции при низких температурах и при возбуждении зона – зона показывает, что подпитка Pr^{3+} -центров идет преимущественно за счет ЛД, а не за счет свободных дырок валентной зоны.

$^3\text{P}_0$ -люминесценция сохраняет высокую интенсивность при низких температурах из-за переноса энергии от ЛЭ к Pr^{3+} центрам (случай 5). ЛЭ обладают достаточной энергией для заселения $^3\text{P}_0$ -уровня, однако этой энергии недостаточно для возбуждения $^1\text{S}_0$ -уровня. Поэтому $^1\text{S}_0$ -люминесценция при низких температурах не наблюдается.

В пятой главе на примере $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ и $\text{LaF}_3\text{-LiF}:\text{Pr}$ описаны результаты исследования

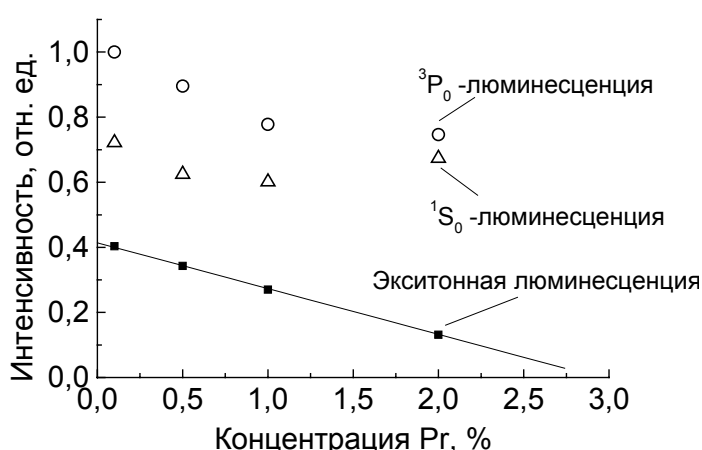


Рис. 7. Зависимость интенсивности свечения основных линий РЛ $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ от концентрации празеодима при комнатной температуре.

свойств Pr -активированных фторидов, в которых наблюдается КЭФ. В главе 3 было отмечено, что фториды являются наиболее удобными системами для поиска КЭФ-люминофоров вследствие высокой электроотрицательности фтора. Показано, что кристаллические структуры исследуемых материалов удовлетворяют условиям, которые определены в главе 3 для КЭФ-люминофоров: большой

радиус замещаемого катиона, большое расстояние Pr^{3+} -анион, большое координационное число, малый радиус и большой заряд катиона второй координационной сферы (в случае SrAlF_5), низкие энергии фононов.

Подробное изучение спектрально-кинетических свойств $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ показало, что температурная зависимость люминесценции $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ отлична от таковой у $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$. В $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ обе ступени каскада регистрируются при низких температурах. Механизмы релаксации возбуждения в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ и $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ схожи, однако в $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ не наблюдается столь сильного падения интенсивности $^1\text{S}_0$ -люминесценции, как в случае $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$. Следовательно, можно предположить, что вероятность захвата празеодимом дырок из валентной зоны в $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ существенно выше, чем в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$. Кроме того, в отличие от $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ в $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ интенсивность люминесценции, связанной с переходами $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, при комнатной температуре выше, чем таковая для переходов $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$. Это связано с высокой эффективностью обоих механизмов заселения $^3\text{P}_0$ -уровня Pr^{3+} во фтор-алюминате стронция: 1) безызлучательной релаксации на $^3\text{P}_0$ -уровень с $^1\text{I}_6$ -уровня; 2) диффузионно-резонансного переноса энергии от экситонов к Pr^{3+} -центру, что приводит к заселению $^3\text{P}_0$ -уровня. Следует отметить, что интенсивность люминесценции обеих ступеней КЭФ в $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ увеличивается с ростом температуры, достигая максимума при 350 К. Температура максимума интенсивности свечения $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ соответствует рабочей температуре люминофоров в газоразрядных приборах, что является положительным свойством.

Недостатками $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ являются интенсивные однофотонные переходы с $^1\text{S}_0$ -уровня (коротковолновая область) и наличие широкой (экситонной) полосы люминесценции в области 250–500 нм. Проблема подавления собственной люминесценции может быть решена путем увеличения концентрации активатора. Исследования показали, что при увеличении концентрации Pr с 0.1% до 2% происходит уменьшение интенсивности собственной люминесценции в 4 раза, в то время как интенсивность люминесценции празеодима почти не изменяется (рис. 7). Уменьшение интенсивности собственной люминесценции с ростом концентрации Pr^{3+} в SrAlF_5 происходит по линейному закону. Мы предполагаем, что увеличение концентрации Pr примерно до 3% (прямая линия на рис. 7) приведет к полному тушению собственной люминесценции.

Далее проведено изучение свойств $\text{LaF}_3\text{-LiF}:\text{Pr}$. LaF_3 и LiF не имеют совместных соединений, но образуют эвтектику. $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ является КЭФ люминофором, однако интенсивность первой ступени каскадной эмиссии в нем невысока. Нами показано, что эффективность первой ступени КЭФ эвтектики $\text{LaF}_3(16.7\%)\text{-LiF}(83.3\%)$, легированной 0.5% Pr , на 20 % выше, чем у $\text{LaF}_3:\text{Pr}$. Температурная зависимость интенсивности первой ступени каскада у $\text{LaF}_3\text{-LiF}:\text{Pr}$ сходна с таковой у $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$. Это свидетельствует о

возможности применения для данного люминофора физической модели, разработанной для 1S_0 -люминесценции Pr^{3+} в $SrAlF_5$. В то же время поведение интенсивностей перехода $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ в этих люминофорах различно (в $SrAlF_5:Pr$ с понижением температуры происходит монотонное убывание интенсивности свечения перехода начиная с $T = 340K$, а поведение интенсивности излучения второй ступени каскада носит сложный характер).

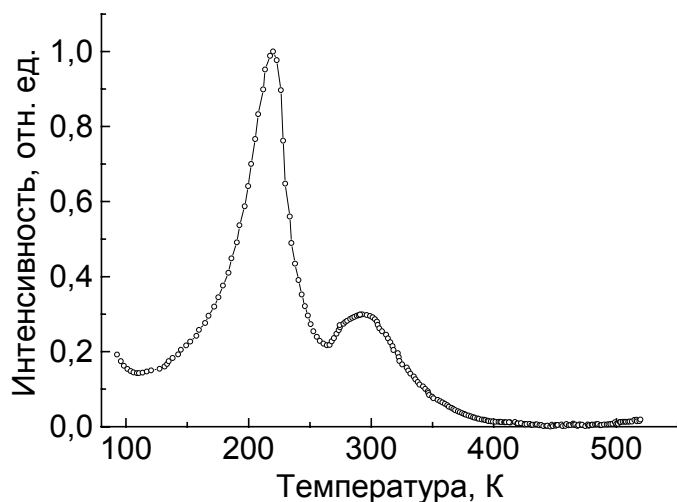


Рис. 8. Кривая термостимулированной люминесценции образца $LaF_3(16.2 \text{ mol\%})-LiF(83.3 \text{ mol\%}):Pr(0.5\%)$ после рентгеновского облучения.

В $LaF_3-LiF:Pr$ возможно наличие различных ловушек, связанных с присутствием фторида лития в соединении. Одним из наиболее удобных методов контроля глубины залегания ловушек является измерение кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Кривая ТСЛ образца $LaF_3-LiF:Pr$ приведена на рис. 8. В спектре ТСЛ этого образца присутствуют два пика. Энергия активации для первого и второго термопиков составляет примерно 0,4 эВ и 0,6

эВ, соответственно. Ловушки, ответственные за регистрируемые термопики, могут принимать участие в процессе люминесценции $LaF_3-LiF:Pr$. Термическая активация экситонной люминесценции при $T \geq 200 \text{ K}$ наряду с 1S_0 - и 3P_0 -излучением позволяет предположить, что в процессе участвуют дырочные ловушки. Таким образом, помимо рассмотренных для $SrAl_{12}O_{19}:Pr$ и $SrAlF_5:Pr$ двух конкурирующих процессов (захвата дырки ионом празеодима из валентной зоны и локализации дырки), в $LaF_3-LiF:Pr$ появляется третий процесс, связанный с захватом дырки на ловушку.

В заключение главы приведен обзор известных на сегодняшний день КЭФ люминофоров и рассмотрены перспективы поиска новых матриц для Pr^{3+} .

В Заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе:

1. Соединения, активированные празеодимом, являются наиболее перспективными люминофорами для получения каскадной эмиссии фотонов.

2. Физические свойства матрицы определяют тип релаксации возбуждения, который будет наиболее эффективен в люминофоре, содержащем празеодим. В ходе работы проведено исследование различных однофотонных переходов Pr^{3+} : $4f^15d \rightarrow 4f^2$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ и собственной люминесценции в большом числе матриц. Выделены и исследованы группы люминофоров, в которых присутствует только: $4f^15d \rightarrow 4f^2$ - и $^3\text{P}_0$ -люминесценция ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$), только собственная и $^3\text{P}_0$ -люминесценция ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Pr}$, $\text{SrLaAlO}_4:\text{Pr}$), преимущественно одна $^3\text{P}_0$ -люминесценция ($\text{LaAlO}_3:\text{Pr}$, $\text{LiLaTaAlO}_7:\text{Pr}$), одновременно $4f^15d \rightarrow 4f^2$, $^3\text{P}_0$ - и собственная люминесценции ($\text{SrF}_2:\text{Pr}$), преимущественно $^1\text{S}_0$ -люминесценция ($\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$, $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pr}$, $\text{BaF}_2:\text{Pr}$).
3. Определены требования к матрице, выполнение которых необходимо для обнаружения $^1\text{S}_0$ -люминесценции (первой ступени КЭФ) Pr^{3+} , а так же условия, при которых возможно наблюдение $^3\text{P}_0$ -люминесценции (второй ступени КЭФ).
4. С использованием селективного ВУФ возбуждения подробно изучены свойства КЭФ-люминофора $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$. Определена ширина его запрещенной зоны $E_g = 7.5$ эВ при $T = 300$ К и $E_g = 7.6$ эВ при $T = 14$ К. Показано, что в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ эффективность первой ступени каскада (переходы $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$) контролируется конкурирующими процессами захвата дырок Pr^{3+} центрами непосредственно из валентной зоны и локализацией дырок с последующей их миграцией к центрам люминесценции; а второй ступени каскада (переходы с $^3\text{P}_0$ -уровня) — безызлучательной релаксацией с $^1\text{I}_6$ -уровня и диффузионно-резонансным переносом энергии от экситонов.
5. На основании модельно-теоретического анализа экспериментальных данных определена новая матрица для наблюдения КЭФ Pr^{3+} (SrAlF_5) и изучены свойства люминофора $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$. Показано, что с рядом оговорок для этого люминофора применима физическая модель, предложенная для $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$. Определена оптимальная концентрация активатора (3%), при которой происходит полное тушение собственной люминесценции.
6. На примере $\text{LaF}_3\text{-LiF}:\text{Pr}$ продемонстрирована возможность улучшения параметров КЭФ люминофоров посредством введения в решетку матрицы ионов малого радиуса.

Список цитируемой литературы:

1. Родный П.А. Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах // Оптика и Спектроскопия. 2000. **89**. №4. С. 609-616.

2. Boeuf J.-P., Doyeaux H. Simulating Large-Area Plasma Displays // Europhysics News. 1996. **27**. P. 46 – 49.
3. Dorenbos P. The 5d level position of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // J. Lum. 2000. **91**. P. 155-176.
4. Van der Kolk E., Dorenbos P., Vink A.P., Perego R.C., van Eijk C.W.E., Lakshmann A.R. Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr³⁺ and Ce³⁺ in M₂SO₄ (M = Ba, Sr, and Ca) and predicting quantum splitting by Pr³⁺ in oxides and fluorides // Phys. Rev. B. 2001. **64**. 195129-12.
5. Pappalardo R.G. Recent developments in phosphor materials // Spectrosc. Solid-State: Type Mater.: Proc. Course, Erive, New-York. London. 1987. P. 397-429.
6. Wang X.-J., Huang S., Lu L., Yen W.M., Srivastava A. M., Setlur A.A. Energy transfer in Pr³⁺ - and Er³⁺-codoped CaAl₁₂O₁₉ crystal // Opt. Comm. 2001. **195**. P. 405-410.
7. Sokolska I., Kück S. Observation of photon cascade emission in the Pr³⁺-doped perovskite KMgF₃ // Chem. Physics. 2001. **270**. P. 355-362.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Rodnyi P.A., van Eijk C.W.E., Mishin A.N., Mikhrin S.B., Avanesov A.G., Potapov A.S. Interconfiguration and intraconfiguration transitions of Pr³⁺ in some oxides and fluorides // Proc. SPIE. 2002. **4766-24**. P.165-170.
2. Родный П.А., Мишин А.Н., Потапов А.С. Люминесценция трехвалентного празеодима в оксидах и фторидах // Оптика и спектроскопия. 2002. т. **93**. № 5. С. 775-782.
3. Родный П.А., Мишин А.Н., Михрин С.Б., Потапов А.С. Температурное измерение интенсивностей полос излучения SrAl₁₂O₁₉:Pr // Письма в ЖТФ. 2002. т. **28**. вып. 23. С. 39-43.
4. Родный П.А., Березовская И.В., Волошиновский А.С., Стрыганюк Г.Б., Потапов А.С. Люминесцентные характеристики иона Pr³⁺ в SrB₄O₇ и SrB₆O₁₀ // Оптика и спектроскопия. 2003. т. **94**. №4. С. 759-764.
5. Rodnyi P.A., Dorenbos P., Stryganyuk G.B., Voloshinovskij A.S., Potapov A.S. and van Eijk C.W.E. Emission of Pr³⁺ in SrAl₁₂O₁₉ under vacuum ultraviolet synchrotron excitation // Journal of Physics: Condens. Matter. 2003. **15**. P. 719-729.
6. Родный П.А., Потапов А.С., Волошиновский А.С. Спектрально-кинетические характеристики трехвалентного празеодима в LaF₃-LiF и SrAl₁₂O₁₉ // Оптика и спектроскопия. 2004. т. **96**. №6. С. 929-935.