

07

Температурное изменение интенсивностей полос излучения $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$

© П.А. Родный, А.Н. Мишин, С.Б. Михрин, А.С. Потапов

С.-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: Rodnyi@toexph.stu.neva.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2002 г.

В диапазоне температур 90–500 К исследованы спектральные характеристики излучения $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ люминофора, обладающего каскадной эмиссией фотонов. Показано, что конкурирующие процессы образования V_k центров и захвата дырок ионами Pr^{3+} играют важную роль в механизме переноса энергии к центрам люминесценции в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$.

В настоящее время для улучшения характеристик плазменных дисплейных панелей требуются новые эффективные люминофоры, в частности соединения, обладающие каскадной эмиссией фотонов [1–5]. Одной из удобных матриц для наблюдения каскадной эмиссии фотонов иона Pr^{3+} служит соединение $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ [1]. Празеодим, замещающий в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ стронций, слабо взаимодействует с ближайшими ионами кислорода, что обеспечивает высокое энергетическое положение уровней смешанной $4f^15d$ конфигурации и возможность излучательных переходов с 1S_0 , $4f$ уровня [1,2]. Свойства люминофора $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$ изучались экспериментально [1–5] и теоретически [6]. Подробно изучены спектры и времена спада люминесценции [1–4], концентрационные зависимости спектральных характеристик [4,5], влияние безызлучательных переходов на свойства люминофора [1,2], роль смешивания 1S_0 , $4f$ и $5d$ состояний иона Pr^{3+} [6].

В настоящем сообщении особое внимание уделено температурным зависимостям интенсивностей спектральных полос люминесценции $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$. Температурные зависимости несут новую информацию о физических процессах, происходящих в люминофоре; они также важны и с практической точки зрения, поскольку люминофор, работающий в газоразрядном устройстве, может иметь температуру, превышающую

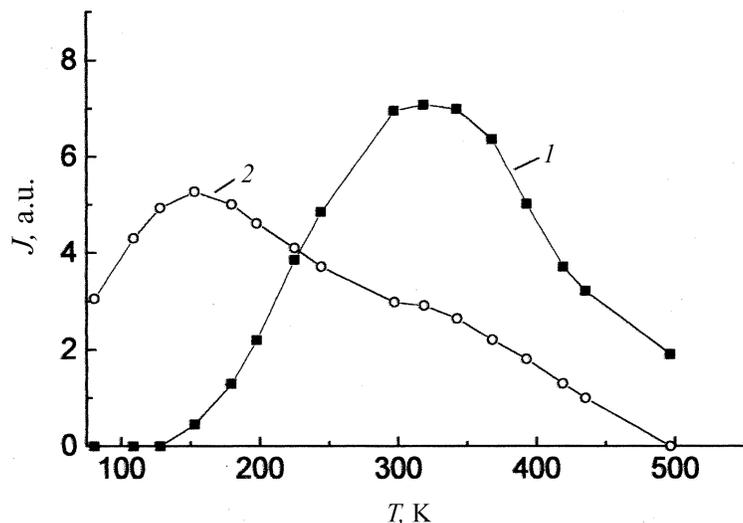


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивностей полос люминесценции 403 nm (1) и 488 nm (2) люминофора $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Pr}(0.5\%)$.

комнатную. Измерения проводились преимущественно на экспериментальной установке, описанной в работе [7]. Для исследований использовались поликристаллические образцы $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Pr}$, характеристики которых представлены в [5].

Рис. 1 иллюстрирует температурное изменение интенсивностей двух наиболее эффективных полос люминесценции $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Pr}$ при рентгеновском возбуждении. Коротковолновая полоса 403 nm соответствует первой ступени каскадной эмиссии фотонов ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ переходы), а длинноволновая полоса 488 nm — второй ступени каскада ($^3P \rightarrow ^3H_4$ переходы). Максимальная интенсивность люминесценции, связанной с переходами с 1S_0 уровня, достигается при ~ 350 K; спектр люминесценции при этой температуре приведен на рис. 2. На вставке рис. 2 приведен спектр возбуждения полосы 403 nm, измеренный при комнатной температуре. Спектр люминесценции содержит линии (кроме отмеченных выше), соответствующие переходам с верхнего возбужденного 1S_0 уровня Pr^{3+} на более низкие уровни: 3F_4 (257 nm), 1G_4 (276 nm) и 1D_2 (341 nm).

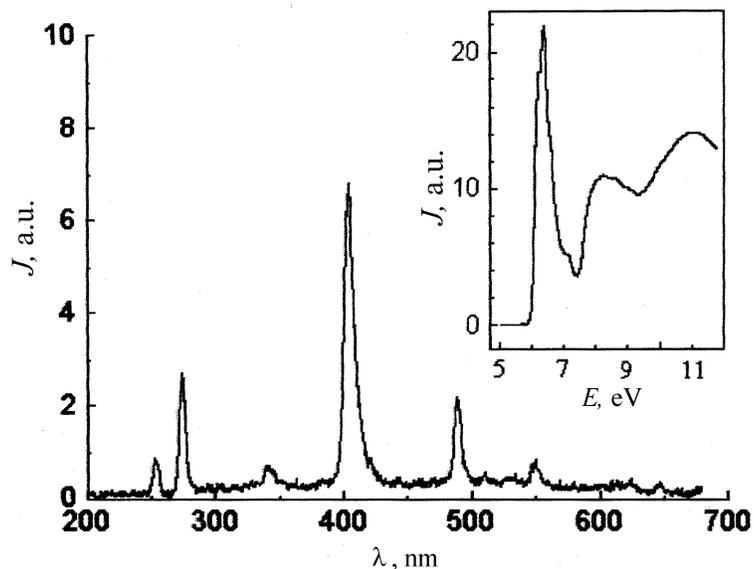


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}(0.5\%)$ при 350 К. На вставке: спектр возбуждения полосы люминесценции 403 nm при комнатной температуре.

Уменьшение интенсивностей линий 403 и 488 nm при $T > 350$ К (рис. 1) естественно и связано с температурным тушением. Необычным является резкое уменьшение интенсивности полосы 403 nm при температурах ниже 140 К, при этом интенсивность полосы 488 nm уменьшается не столь заметно. Существенно, что значительный низкотемпературный спад коротковолнового свечения характерен для рентгенолюминесценции, но он не наблюдается при прямом возбуждении Pr^{3+} центров (вблизи 6 eV). Рентгеновское возбуждение создает определенное количество электронов у дна зоны проводимости и дырок у потолка валентной зоны. В последующем электроны релаксируют на ближайшие $4f^15d$ состояния Pr^{3+} . Дырки захватываются ионами Pr^{3+} или участвуют в аксиальной релаксации [2].

Наиболее приемлемый механизм уменьшения интенсивности первой ступени каскадной эмиссии фотонов с понижением температуры — это

конкурирующие процессы захвата дырок из валентной зоны V_k центрами и Pr^{3+} ионами. Дырки в ионных соединениях после достижения потолка валентной зоны участвуют в аксиальной релаксации, в результате чего за время $\sim 10^{-12}$ s образуются автолокализованные дырки или V_k центры. С другой стороны, в активированных кристаллах рекомбинационный механизм люминесценции состоит в первоначальном захвате ионом Pr^{3+} валентной дырки по реакции $\text{Pr}^{3+} + h \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ с последующим захватом электрона зоны проводимости на возбужденный уровень. При температурах выше температуры делокализации V_k центров ($T_d \approx 129 \div 140$ К) дырки в релаксированном состоянии (в виде V_k центров) мигрируют по кристаллу и могут быть захвачены Pr^{3+} ионами. При $T < T_d$ V_k центры неподвижны и реакция преобразования $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ маловероятна, что приводит к уменьшению интенсивности первой степени каскадной эмиссии фотонов.

Переходы с 3P_0 уровня дают высокий световыход и при низких температурах благодаря переносу энергии от автолокализованных экситонов к ионам Pr^{3+} . Автолокализованный экситон образуется в результате захвата V_k центром электрона зоны проводимости, затем происходит перенос энергии экситон $\rightarrow \text{Pr}^{3+}$. Энергии автолокализованного экситона достаточно, чтобы возбудить 3P_0 уровень, но не достаточно, чтобы перевести систему на 1S_0 уровень. По этой причине при низкой температуре регистрируется преимущественно 3P_0 люминесценция или вторая ступень каскадной эмиссии фотонов Pr^{3+} . Отметим, что свечение автолокализованных экситонов регистрировалось в образцах $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Pr}$ при содержании Pr^{3+} менее 0.5% [5].

Положение низкоэнергетического края спектра возбуждения 5.92 eV (210 nm) соответствует началу $4f \rightarrow 5d$ переходов (вставка рис. 2). Уровень 1S_0 иона Pr^{3+} в $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Pr}$ расположен при 6.77 eV (215 nm) [3]. Следовательно, при комнатной температуре зазор между нижним состоянием $5d$ конфигурации и 1S_0 уровнем достаточно мал: $\Delta \approx 0.15$ eV. Полоса возбуждения с максимумом при 6.4 eV соответствует переходам с ${}^3H_4, 4f$ уровня на уровни $4f^15d$ конфигурации. Эффективное возбуждение каскадной эмиссии фотонов вблизи 6 eV связано с $5d \rightarrow {}^1S_0$ термической релаксацией системы (см., например, [3]) и последующими излучательными переходами с 1S_0 уровня. Возрастание квантового выхода свечения полосы 403 nm при $E > 7.5$ eV в спектре возбуждения обусловлено началом переходов валентная зона — зона проводимости

кристалла. Полученный спектр возбуждения позволяет оценить ширину запрещенной зоны $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: $E_g = 7.4 \text{ eV}$.

Таким образом, интенсивность полосы 403 nm и других коротковолновых полос, связанных с переходами с 1S_0 уровня Pr^{3+} при рентгеновском возбуждении (а также при возбуждении квантами с энергией, превышающей 7.5 eV) уменьшается при понижении температуры. Это уменьшение очевидно связано с ростом эффективности образования V_k центров в кристалле. В уменьшение интенсивностей коротковолновых полос люминесценции Pr^{3+} может также вносить вклад температурное изменение зазора между уровнями $5d$ и 1S_0 . Рост величины $\Delta(5d, ^1S_0)$ с понижением температуры (за счет коротковолнового сдвига $5d$ уровней) приводит к уменьшению вероятности термической релаксации $5d \rightarrow ^1S_0$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранта № 01-02-17960.

Список литературы

- [1] *Srivastava A.M., Beers W.W.* // J. Lumin. 1997. V. 71. P. 285–290.
- [2] *Родный П.А., Мишин А.Н., Потанов А.С.* // Опт. и спектр. 2002 (в печати).
- [3] *Huang S., Lu L., Jia W.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348. P. 11–16.
- [4] *Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Dorenbos P.* et al. // Opt. Commun. 2002. V. 204. P. 237–241.
- [5] *Rodnyi P.A., van Eijk C.W.E., Mishin A.N.* et al. // Proc. of SPIE. 2002. (to be published).
- [6] *Huang S., Wang X., Meltzer R.S.* et al. // J. Lumin. 2001. V. 94–95. P. 119–122.
- [7] *Родный П.А., Михрин С.Б., Мишин А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. С. 72–80.