

*УДК 541.451.124:543.53:541.128.3*

**Е. В. ФРОЛОВА, Т. З. ГАЙДУК, Г. П. ШЕВЧЕНКО,  
Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ, А. П. СТУПАК**

**ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ  
НАНОСИСТЕМА  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  –  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ  
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Практический интерес к фото- и электролюминесценции материалов из  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  обусловлен перспективами применения их в средствах отображения информации благодаря высокой стабильности яркости по сравнению с цинксulfидными электролюминофорами [1, 2]. Научный интерес к системе  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  связан с тем, что искажение структуры кристалла влияет на его оптические свойства. Данный факт обуславливает актуальность выяснения

влияния вводимых в кристаллы примесей и/или дефектов на люминесцентные свойства системы. В настоящее время данную систему синтезируют твердофазным методом, который включает высокотемпературную термообработку в восстановительной атмосфере в целях предотвращения окисления  $\text{Pr}^{3+}$  [2, 3]. Альтернативой этому методу могут стать коллоидно-химические методы синтеза сложнооксидных систем, в частности, неорганический вариант золь-гель метода, позволяющий получать материалы, обладающие рядом структурных особенностей. Так, наблюдается формирование метастабильных фаз с высокой концентрацией дефектов, стабилизация ионов в необычных для данных условий термообработки энергетических состояниях и др., причем присутствие точечных дефектов и границ раздела фаз в сложнооксидных наноконкомпозитных системах повышает вероятность оптических переходов [3, 4]. Также возможно регулировать структуру и морфологию образующихся продуктов, так как формирование системы начинается при низкой температуре в процессе получения золя. В данной работе представлены результаты изучения влияния pH среды, в которой проводится коллоидно-химический синтез системы  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  на ее люминесцентные свойства.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  получали золь-гель методом из неорганических прекурсоров, осуществляя совместный гидролиз 0,1 М водных растворов нитратов Sr(II) и Pr(III) (1 ат. % в расчете на содержание атомов стронция) и  $\text{TiCl}_4$  (в виде раствора в конц. HCl). Растворы смешивали в заданном соотношении, осадки отмывали до момента самопептизации и переводили в коллоидное состояние краткосрочным ультразвуковым диспергированием на приборе УЗДН-2Т при 22 КГц. Гелирование образцов проводили при 60 °С. Полученные ксерогели прокашивали на воздухе при 900 °С. Термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре ДРОН—2,0 с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением. Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний, приведенных в базе Powder Diffraction File (PDF). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений. Образцы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO серии 1455 с приставкой RONTES для микрорентгеноспектрального определения элементного состава. Спектры диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой областях снимали на приборе Cary 5000, оборудованном интегрирующей сферой IRS-2200, в интервале 200–900 нм при комнатной температуре. Спектры люминесценции записывали на приборе Fluoromax-2 с Хе-лампой в интервале длин волн от 200 до 900 нм при комнатной температуре. Анализу подвергали порошки  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , нанесенные на кварцевую подложку.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование структуры образцов.** На рис. 1 представлена типичная термограмма синтезированного нами  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ .

По данным ДТА в интервале 40–120 °С для всех исследованных образцов наблюдается широкий эндозффект, сопровождающийся потерей массы. Этот эф-

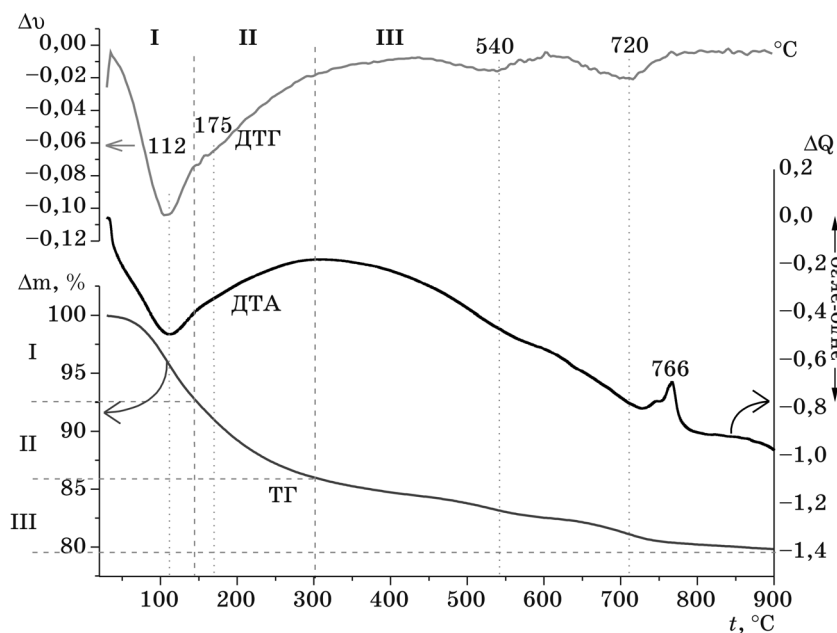


Рис. 1. Результаты термического анализа  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$

фект связан с процессом дегидратации. В интервале 200—400 °С наблюдается широкий размытый экзоэффект, характерный для перестройки высокоразупорядоченных и/или стеклообразных структур, сопровождающийся потерей массы. Следующий экзоэффект на кривой ДТА в интервале 750—770 °С с максимумом при 766 °С соответствует процессу кристаллизации. Согласно кривой ТГ (рис. 1) процесс дегидратации системы представляет собой постепенный одностадийный процесс в интервале 20—750 °С. Первая область (I — 40—140 °С) сопровождается заметной потерей массы и обусловлена удалением физически и химически сорбированной или неструктурной воды и составляет ~ 7 масс. %. В области II — 140—300 °С происходит трансформация оловых мостиков в оксоловые связи с удалением структурных ОН—групп и составляет ~ 7 масс. %. В интервале III — 300—700 °С происходит дальнейшая перестройка структуры образца, сопровождающаяся дальнейшим удалением структурных ОН—групп, которое затруднено, а потеря массы в этом интервале составляет ~ 6 масс. %. Согласно данным ДТГ наиболее интенсивно процесс дегидратации происходит при 112 и 175 °С, причем высокая скорость дегидратации при 175 °С может способствовать формированию кислородных вакансий в структуре оксидной системы и, как следствие, появлению частично восстановленных атомов  $\text{Ti}^{3+}$  и/или  $\text{Pr}^{3+}$  [4]. Наблюдаемые на кривой ДТГ еще несколько минимумов при температурах 540 и 720 °С, соответствуют перестройкам структуры и удалению остаточной структурной воды.

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) термообработанных на воздухе при 900 °С образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , отличающихся рН осаждения, и соответствующие им СЭМ снимки. По данным РФА обра-

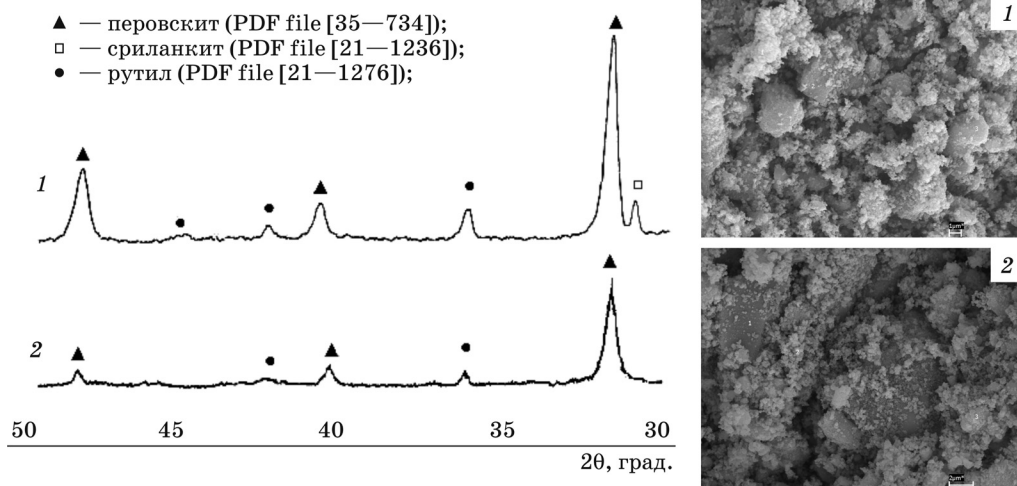


Рис. 2. Рентгенограммы термообработанных на воздухе при 900 °С образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ , отличающихся pH осаждения: 1 — pH 9,5; 2 — pH 14 и соответствующие им СЭМ снимки

зец 1, полученный при pH 9,5, после термообработки представляет собой трехфазную систему, состоящую из основной фазы перовскита (кубическая  $\text{SrTiO}_3$ ) с примесью фаз рутила (тетрагональная  $\text{TiO}_2$ ) и сриланкита (орторомбическая сингония  $(\text{M},\text{Ti})\text{O}_2$ ) в соотношении 85 : 10 : 5. На рентгенограмме образца 2, полученного при pH 14, также преобладают дифракционные отражения фаз перовскита, но примесной является только фаза рутила (90 : 10). По данным СЭМ образец 1 после термообработки состоит из агрегатов отдельных кристаллитов с размером 200—300 нм, что соответствует размерам ОКР по данным РФА. Данные СЭМ исследования образца 2 свидетельствуют о присутствии бесформенных агрегатов (до нескольких микрометров), на поверхности которых расположены мелкие частицы (~ 200 нм), которые согласно данным элементного анализа и РФА соответствуют фазе перовскита. Бесформенные большие агрегаты, по-видимому, также состоят из мелких кристаллитов, что подтверждается элементным анализом, однако содержание титана в этих агрегатах несколько выше, чем в мелких частицах. Дальнейшая термообработка образца 2 (950 °С, 4 ч) приводит к появлению на рентгенограмме отражений фазы сриланкита, так же как и в случае с образцом 1. По-видимому, большие агрегаты представляют собой мелкие кристаллиты, «склеенные» аморфной титан-оксидной фазой, кристаллизация которой заторможена в условиях синтеза [4]. Таким образом, величина pH осаждения влияет на морфологию и, как следствие, структуру продуктов гидролиза.

**Оптические свойства образцов.** На рис. 3 представлены фрагменты спектров диффузного отражения в области наибольших различий (440—630 нм) различающихся условиями синтеза образцов  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  и полученного также коллоидно-химическим способом  $\text{SrTiO}_3$ , термообработанных на воздухе при 900 °С. В спектрах активированных образцов наблюдаются полосы погло-

щения (ПП) иона-активатора с максимумами при 450, 470, 490 и 600 нм. Согласно литературным данным эти ПП соответствуют внутриионным переходам в  $\text{Pr}^{3+}$  между основным состоянием  $^3H_4$  и состояниями  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$  и  $^1D_2$  [5—7]. Наличие этих ПП свидетельствует о присутствии иона-активатора в системе в состоянии  $\text{Pr}^{3+}$ , несмотря на термообработку в окислительной атмосфере без дополнительной восстановительной термообработки.

На рис. 4, а, б, в приведены спектры возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{рег.}} = 617$  нм и спектры фотолюминесценции при возбуждении в максимум активаторной полосы  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм) для термообработанных образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , различающихся рН осаждения. Спектр фотовозбуждения (рис. 4, а) представляет собой ансамбль полос с плохо разрешенными максимумами при 451, 476 и 490 нм в отличие от спектров для образцов, полученных твердофазным методом, для которых разрешение наблюдается [6, 7]. Максимумы соответствуют активаторному поглощению ионов  $\text{Pr}^{3+}$  при переходах из основного состояния и спектр в целом согласуется с литературными данными [6]. Отсутствие разрешения полос возбуждения вызвано их перекрыванием вследствие неоднородного расщепления  $4f$ -подуровней иона  $\text{Pr}^{3+}$  под воздействием кристаллического поля решетки, обусловленного особенностями структуры образцов, полученных данным методом. Небольшое различие в форме и интенсивности полосы возбуждения для образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , полученных при различном рН осаждения, обусловлено, по-видимому, разной концентрацией иона-активатора в активном состоянии. В спектрах люминесценции исследуемых образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм (см. рис. 4, б) наиболее интенсивная полоса наблюдается при 617 нм. Данная полоса соответствует переходу  $^3P_1 + ^1I_6 \rightarrow ^3F_2$ , или переходу  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  [2, 5—7]. На основной максимум при 617 нм накладываются неявно выраженные коротковолновая (606 нм, соответствует переходу  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ) и длинноволновая (623 нм, соответствующая переходу  $^3P_2 \rightarrow ^3H_6$ ). Необходимо отметить, что форма спектров несколько отличается от спектров образцов, полученных твердофазным методом [2, 5—7], для которых максимум активаторной полосы фотолюминесценции приходится на полосу с максимумом при 606 нм, а полосы при 617 и 622 нм практически сливаются, также практически отсутствует полоса с максимумом при 490 нм.

Причиной такому перераспределению интенсивностей полос может служить различная вероятность внутренних  $4f$ -переходов, которая зависит от локальной симметрии и силы кристаллического поля матрицы, в котором находится редкоземельный ион.

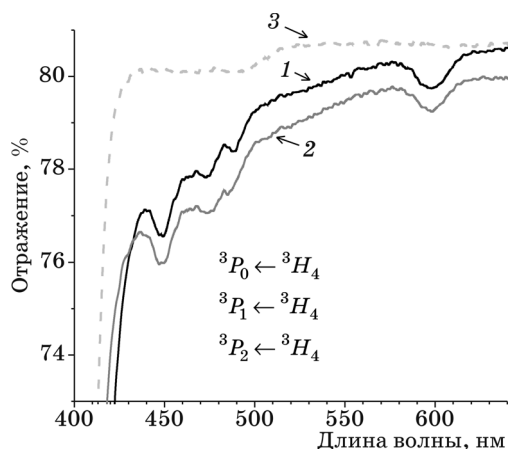


Рис. 3. Спектры диффузного отражения образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , отличающихся рН осаждения:  
 1 — рН 9,5; 2 — рН 14; 3 —  $\text{SrTiO}_3$ , рН 9,5

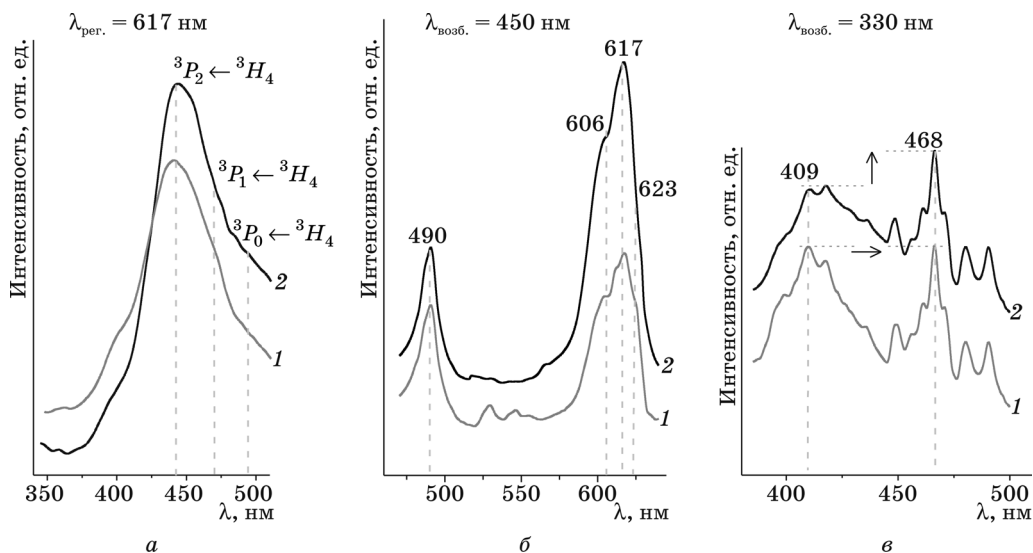


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ :  
 а —  $\lambda_{\text{пер.}} = 617$  нм; б — люминесценции  $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм; в —  $\lambda_{\text{возб.}} = 330$  нм.  
 1 — рН 9,5; 2 — рН 14. Запись спектров при 300 К

Наблюдаемые особенности спектров люминесценции образцов можно объяснить с учетом литературных данных. Так, известно [8—12], что за люминесценцию  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  ответственны два центра свечения, ядром которых является ион  $\text{Pr}^{3+}$ , располагающийся в решетке кристаллофосфора в двух неэквивалентных позициях. При введении в  $\text{SrTiO}_3$  празеодима происходит преимущественное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в его кристаллографической позиции вследствие близости их ионных радиусов. В этом случае ближайшее анионное окружение редкоземельного иона представляет собой 12 ионов  $\text{O}^{2-}$ , расположенных в вершинах кубооктаэдра. При этом компенсация избыточного положительного заряда осуществляется в результате образования собственных дефектов, например,  $\text{Ti}^{3+}$  и/или кислородных вакансий, локализованных на поверхности зерен и являющихся эффективными ловушками-гасителями [9—11]. Согласно энергетической диаграмме переходов [8] для иона  $\text{Pr}^{3+}$ , находящегося в  $\text{SrTiO}_3$  со структурой перовскита, присутствие красной полосы свечения при 617 нм можно приписать безызлучательной релаксации с возбужденного уровня иона  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow {}^3P_0$  на  ${}^1D_2$  с последующим излучательным переходом  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ .

Наличие люминесценции при 490 нм может быть обусловлено прямым излучательным переходом с возбужденного уровня в основное состояние или  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ . Различие в интенсивности фотолюминесценции для исследованных образцов  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  может быть обусловлено, как различием в эффективности фотовозбуждения в активаторную полосу, что следует из спектров возбуждения люминесценции, так и наличием в системе ловушек, обуславливающих конкурирующие процессы фотовозбуждения.



Для выявления дефектности структуры матрицы, формируемой использованным в работе методом, записывали спектры люминесценции при возбуждении в основу кристаллофосфора,  $\lambda_{\text{возб.}} = 330$  нм (рис. 4, в). Основываясь на литературных данных, представленные спектры могут быть интерпретированы как два конкурирующих процесса излучения с максимумами при  $\sim 409$  и  $468$  нм. Первый максимум может быть приписан люминесценции автолокализованных экситонов и/или кислородных вакансий, а второй — высокоэнергетическим внутриионным переходам в ионе  $\text{Pr}^{3+}$ . Необходимо обратить внимание на соотношение интенсивностей данных конкурирующих процессов. Так, на рис. 4 в спектре образца 1, характеризующегося более интенсивной люминесценцией в случае активаторного фотовозбуждения при  $617$  нм, интенсивность максимума при  $468$  нм превышает интенсивность люминесценции в области  $409$  нм, а в спектре образца 2 — интенсивность обоих максимумов одинаковая.

Таким образом, можно предположить, что концентрация эффективных ловушек в образце 2 ниже, чем в образце 1. Если учесть вышесказанное замечание о преимущественной локализации дефектов, в частности кислородных вакансий, на межзеренных границах, то такое предположение коррелирует с данными о наличии аморфной фазы на поверхности раздела фаз, «склеивающей» отдельные кристаллиты в крупные агрегаты. Расположенная на межзеренных границах аморфная фаза способна дезактивировать находящиеся там ловушки [3] и, следовательно, влиять на люминесцентные свойства системы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом золь-гель синтеза из неорганических прекурсоров получены нанокompозитные образцы  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  со структурой перовскита и проведена оценка их спектрально-люминесцентных свойств. Показано, что при формировании  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  данным методом возможно получать ультрадисперсные люминесцирующие материалы уже после термообработки на воздухе, а исключая высокотемпературную восстановительную термообработку можно снизить энергозатраты на получение таких материалов. Установлено, что, изменяя pH среды осаждения при синтезе данных систем, можно улучшать интегральные характеристики фотолюминесценции образцов за счет формирования на межзеренных границах аморфных оксидных образований, способствующих дезактивации ловушечных центров.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ № X09K-07.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ronda C. R. // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 225. P. 534—538.
2. Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. // J. Lum. 2002. Vol. 100. P. 325—332.
3. Reisfeld R. // Optical Materials. 2001. Vol. 16, № 1. P. 1—7.
4. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. // Defect and Diffusion Forum. Annual Retrospective VII. Switzerland: Trans Tech Publ. 2005. Vol. 242—244. P. 143—158.
5. Корниенко С. М. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 10. С. 1838—1842.
6. Okamoto S., Tanaka S., Yamamoto H. // Inter. J. Modern Phys. B 2001. Vol. 15. P. 3924—3927.

- 
7. *Zang X., Zang J., Wang M. et al. // J. Lum. 2008. Vol. 130. P. 108—110.*
  8. *Воробьев В. А. // Вестн. СевКаз ГТХ. 2006. № 1. С. 5.*
  9. *Воробьев В. А. // Вестн. СевКаз ГТХ. 2007. № 3. С. 12.*
  10. *Константинова А. В., Коростель Л. А., Кулагин Н. А. // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 4. С. 692—697.*
  11. *Jia W., Rodriguez T., Evans D. R. et al. // J. Lumin. 2006. Vol. 13. P. 199—120.*
  12. *Корниенко С. М., Быков И. П., Глинчук М. Д. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 10. С. 1838—1842.*