

Перенос энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в соединении CaGa_2S_4

© Р.Б. Джаббаров[†]

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 2 июня 2001 г. Принята к печати 27 сентября 2001 г.)

Представлены результаты исследования люминесценции $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+})$. Фотолюминесценция этих соединений обусловлена внутрицентровыми переходами ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} . Показано, что в $\text{CaGa}_2\text{S}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+})$ происходит передача энергии от иона Ce^{3+} к иону Eu^{2+} и эффективность передачи энергии составляет 0.43.

Введение примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) необходимо для получения большего квантового выхода излучения при оптической и электрической накачке кристаллов CaGa_2S_4 , при этом осуществляется эффективная передача энергии возбужденных носителей $4f$ -электронам. Возбуждение РЗЭ возможно через широкие полосы поглощения матрицы, что в свою очередь снижает порог возбуждения, увеличивая тем самым эффективность выхода люминесценции.

Многообразие излучательных переходов РЗЭ позволяет реализовать как практически любой требуемый цвет свечения, так и лазерную генерацию [1]. Существенная особенность указанных материалов заключается в отсутствии сильного концентрационного тушения (до 7 мол% примеси) для ряда уровней, участвующих в генерации [2,3].

Соединения $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ обладают слабой электролюминесценцией (ЭЛ), однако их добавление к промышленному электролюминофору $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ведет к сильному возрастанию яркости. Достигается 5-кратное увеличение по отношению к яркости промышленного люминофора и 50-кратное по отношению к люминофорам $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. На наш взгляд, резкая неаддитивность связана с увеличением концентрации первичных электронов, разгоняемых для ударного возбуждения центров люминесценции, в результате перепоглощения света промышленного электролюминофора [4].

Явление катодолюминесценции (КЛ) широко используется в настоящее время практически во всех черно-белых и цветных электронно-лучевых трубках [5]. При исследованиях различных объектов КЛ выступает в одном ряду с другими спектроскопическими методами, такими как фотолюминесценция, стримерная люминесценция и т.д. Поскольку механизмы генерации светового излучения в полупроводнике, связанные с рекомбинацией неравновесных носителей заряда, одни и те же для разных способов возбуждения, получаемые результаты будут схожими, однако некоторое различие будет существовать. При КЛ световая эмиссия происходит за счет всех существующих в полупроводнике механизмов излучательной рекомбинации. Изменяя энергию падающих электронов и за счет этого глубину проникновения электронов в

кристалл, возможно получить информацию с различной глубины кристалла.

Измерение спектров КЛ проводилось при температуре 300 К по методике, описанной в работе [6]. Образцы возбуждались импульсным пучком электронов с энергией до 40 кэВ при длительности импульсов $6 \cdot 10^{-7}$ с. Число импульсов в секунду — 200, плотность тока в импульсе $0.4\text{--}0.2 \text{ A/cm}^2$, глубина проникновения пучка составляет $5\text{--}8 \text{ мкм}$. На рис. 1 представлен спектр КЛ кристалла $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при плотности тока $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Видно, что в спектре КЛ наблюдается один максимум при энергии фотона $h\nu \approx 2.21 \text{ эВ}$ (длина волны $\lambda \approx 560 \text{ нм}$). Видно, что спектр практически не имеет тонкой структуры и полоса спектра люминесценции весьма широка. Это связано с эффективным электрон-фононным взаимодействием, имеющим место при излучательных переходах электронов с возбужденных уровней Eu^{2+} . Анализ

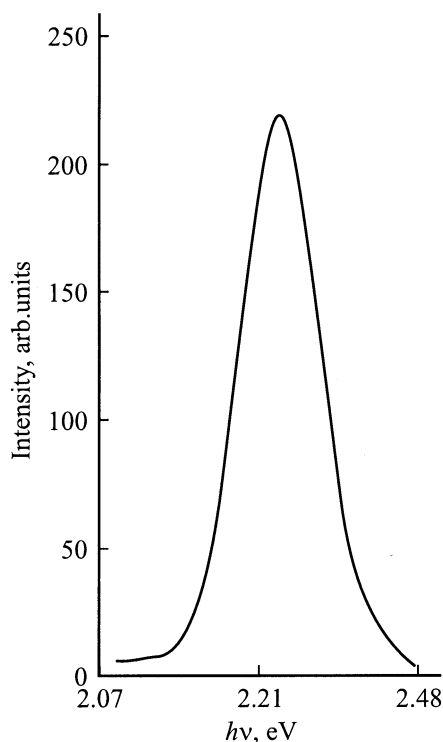


Рис. 1. Спектр катодолюминесценции кристалла $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при $T = 300 \text{ K}$.

[†] E-mail: azepl@lan.abaz

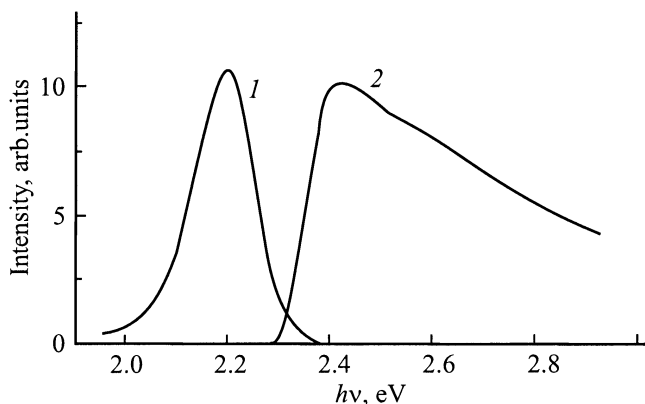


Рис. 2. Спектры излучения (1) и возбуждения фотолюминесценции (2) кристалла $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ при $T = 77$ К.

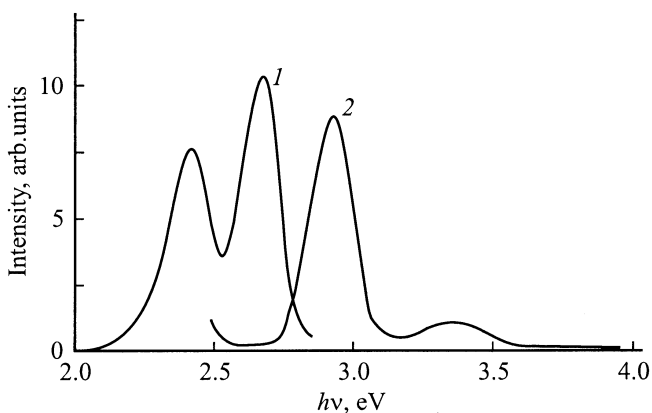


Рис. 3. Спектры излучения (1) и возбуждения фотолюминесценции (2) кристалла $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$ при $T = 300$ К.

полученных данных показывает, что наблюдаемый максимум в спектре КЛ обусловлен электронным переходом $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ ионов Eu^{2+} .

Катодолуминесценция в соединениях $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ характеризуется весьма малым временем затухания ($< 5 \cdot 10^{-7}$ с) и высокой световой отдачей (32–40 лм/Вт).

Спектр возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ представляет собой экстремально широкую полосу, которая перекрывается в широком интервале видимой области со спектром излучения (рис. 2). Наблюдаемый спектр возбуждения объясняется поглощением ионов Eu^{2+} , так как неактивированное соединение $CaGa_2S_4$ в этой области спектра не поглощает. Спектр излучения представляет собой узкую полосу с максимумом при $h\nu = 2.21$ эВ и полушириной 0.23 эВ при 300 К. Положение максимума излучения кристаллов $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ зависит от концентрации активатора в соединении. Квантовая эффективность излучения (η) при возбуждении с энергией 2.81 эВ составляет 30% [7]. Большая величина η и положение максимума $h\nu = 2.21$ эВ делают этот фосфор весьма интересным с практической точки зрения.

Высокая конкурентоспособность данного соединения по отношению к промышленным фосфорам обусловлена, кроме того, его высокой адгезией, стабильностью и т.д. Малая величина времени затухания (400 нс) открывает перспективы для применения этих фосфоров при изготовлении флуоресцирующих под действием электронных пучков экранов телевизионных трубок.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения ФЛ и излучения кристаллов $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$. Спектр возбуждения состоит из коротковолнового 3.45 эВ (359 нм) и длинноволнового 2.9 эВ (427 нм) пиков. Неактивированный фосфор не обладает активным поглощением вблизи длинноволнового пика, в то время как активированный Ce^{3+} кристалл сильно поглощает в этой области. При 3.45 эВ наблюдается активное поглощение как активированными, так и неактивированными фосфорами. Можно считать, что если в длинноволновой области (2.9 эВ) поглощение происходит на ионах Ce^{3+} , то в коротковолновой оно осуществляется матрицей люминесцентного вещества.

Спектр излучения состоит из двух полос с максимумами при 2.65 эВ (467 нм) и 2.4 эВ (516 нм). При изменении температуры в интервале $T = 77-150$ К положение максимумов не изменяется, а дальнейшее повышение температуры изменяет интенсивности пиков таким образом, что интегральная интенсивность остается примерно постоянной. При этом полосы излучения обусловлены электронными переходами $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ соответственно.

В случае, если в системе содержится более одного РЗЭ, могут возникнуть неаддитивные эффекты, являющиеся результатом их взаимодействия. Вследствие перестройки системы энергетических уровней взаимодействия может проявляться в изменении спектров поглощения и излучения, длительности возбужденного состояния, вероятности энергетических переходов и ряда других свойств. При больших концентрациях или в случае отклонения от статистического распределения ионов РЗЭ в решетке кристалла наблюдаются другие признаки взаимодействия, такие как смещение линий и перераспределение энергии в них, появление новых линий и исчезновение старых. В одной из развивающихся в данном направлении теорий [8–11] основное внимание уделяется вопросу сенсibilизированной люминесценции, при которой имеет место переход энергии с разрешенного уровня сенсibilизатора на запрещенный уровень активатора.

Сильное перекрытие спектра возбуждения Eu^{2+} и излучения Ce^{3+} может служить причиной передачи энергии от Ce^{3+} к Eu^{2+} , и поэтому нам было интересно исследовать ФЛ в $CaGa_2S_4:(Eu^{2+}, Ce^{3+})$. Возбуждение проводили импульсным N_2 -лазером (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульсов 10 нс, частота следования 1000 Гц, плотность мощности 20 кВт/см²).

На рис. 4 представлены спектры ФЛ $CaGa_2S_4:(Eu^{2+}, Ce^{3+})$ при 77 и 300 К. Видно, что спектр состоит из одного максимума при 2.21 эВ

(560 нм) с полушириной 0.08 и 0.10 эВ при 77 и 300 К соответственно. Максимумы, характерные для спектра $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, в этом случае не обнаруживаются.

Как показывает теория [12], резонансная передача энергии возникает, когда интеграл перекрытия не равен нулю, т. е.

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu}\right)^4 I(\nu) \alpha(\nu) d\nu \neq 0, \quad (1)$$

где $\bar{\nu}$ — средняя частота в области перекрытия спектров излучения и поглощения, $\alpha(\nu)$ — коэффициент поглощения, отнесенный к одному центру, $I(\nu)$ — спектр излучения, приведенный к единице.

При этом вероятность передачи энергии W_{SA} в приближении дипольного взаимодействия центров, находящихся на расстоянии R_{SA} , пропорциональна R_{SA}^{-6} . Таким образом, W_{SA} резко убывает по мере увеличения расстояния между взаимодействующими центрами [11]:

$$W_{SA} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi K^2 \tau_S} \left[\frac{1}{R_{SA}} \right]^6 \int \frac{f_S(E) f_A(E)}{E^4} dE, \quad (2)$$

где τ_S — время жизни в сенсibilизаторе при отсутствии активатора, R_{SA} — расстояние между ионами сенсibilизатора и активатора, K — диэлектрическая константа кристалла, E представляет собой передачу энергии,

$$\Omega = \int f_S(E) f_A(E) \frac{dE}{E^4} \quad (3)$$

определяется перекрытием нормированного спектра излучения Ce^{3+} $f_S(E)$ и спектра поглощения Eu^{2+} $f_A(E)$.

В большинстве кристаллов, активированных ионами Eu^{2+} , первый возбужденный уровень конфигурации $4f^7(^6P_7)$, положение которого $\sim 27\,500\text{ см}^{-1}$ [13], не обнаруживается в оптических спектрах. Причина заключается в том, что в этой же области расположена группа широких уровней смешанной $4f^6 5d$ -конфигурации (8H , 8G , 8F), связанных разрешенными оптическими переходами с основным состоянием $^8S_{7/2}$. Как отмечалось в работе [14], при уменьшении кристаллического поля уровни 8H , 8G , 8F смещаются в область высоких энергий, создавая тем самым условия, благоприятствующие наблюдению узкополосных $f-f$ -переходов. В электронной оболочке $4f$ иона Ce^{3+} , защищенной заполненной оболочкой $5s^2 5p^6$, имеется всего один электрон. Спектр свободного иона Ce^{3+} был изучен в работе [15]. Он определяется в основном тремя термами 2F , 2D и 2S , из которых первый — основной, остальные два — возбужденные. Величины энергии возбуждения соответствуют $51\,000$ и $87\,000\text{ см}^{-1}$. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы 2F и 2D на две пары уровней — $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$ и $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$, с интервалами 2250 и 2500 см^{-1} . На возбужденные электроны в конфигурации $5d$ гораздо сильнее влияние кристаллического поля, чем на $4f$ -электроны, т. е. кристаллическое поле сильно снижает энергетическое положение возбужденных $5d$ -уровней, в результате чего электрон

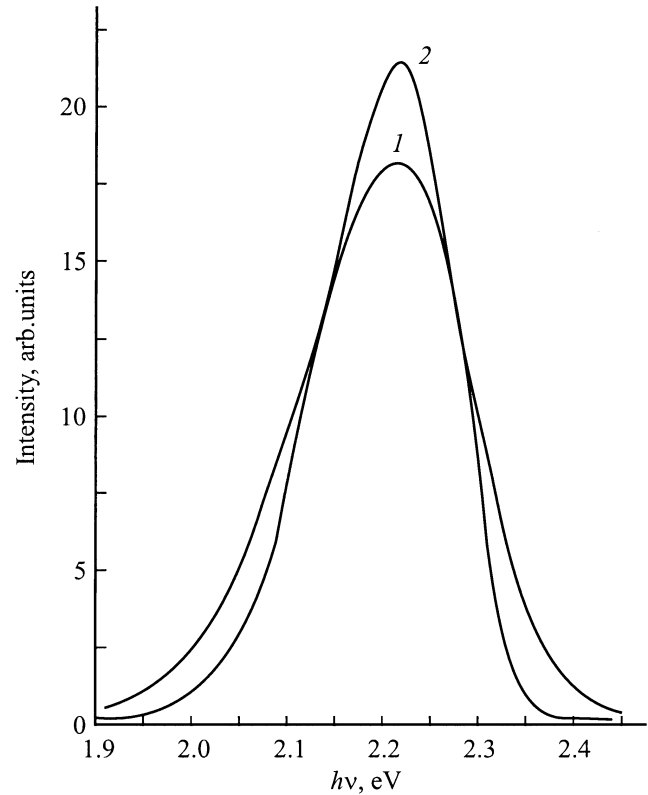


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции кристалла $\text{CaGa}_2\text{S}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+})$ при $T = 300$ (1) и 77 (2) К.

легко попадает на этот уровень. Взаимодействие центров оказывает заметное влияние и на кинетику спада люминесценции. Время жизни возбужденных уровней при этом составляет 228 нс. Эффективность передачи энергии, вычисляемая по формуле $\eta = 1 - \tau/\tau_0$ [16], составляет 0.43. Здесь τ_0 — наблюдаемое время жизни иона Eu^{2+} при отсутствии Ce^{3+} , τ — наблюдаемое время жизни иона Eu^{2+} в возбужденном состоянии при наличии иона Ce^{3+} .

Возбужденные уровни Eu^{2+} сильно расщеплены в кристаллическом поле. Отсутствие в спектре $\text{CaGa}_2\text{S}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+})$ линий, присущих $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, может быть следствием безызлучательной передачи энергии этих состояний на возбужденный уровень Eu^{2+} . Далее происходит безызлучательный переход на люминесцирующий уровень, и наблюдается переход ($4f^6 5d \rightarrow 4f^7$), сопровождающийся излучением.

Список литературы

- [1] S. Iida, T. Matsumoto, N.T. Mamedov, G. An, Y. Maruyama, A.I. Bairamov, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, R.B. Dzhabbarov. Japan J. Appl. Phys., **36**, pt 2, (7A), L857 (1997).
- [2] Б.Г. Тагиев, В.А. Джалилов, Т.А. Гюльмалиев, Г.М. Нифтиев, О.Б. Тагиев, Ф.Б. Аскеров, Б.М. Иззатов, Я.Г. Талыбов. Неорг. матер., **28** (12), 2269 (1992).

- [3] Б.А. Тагиев, М.Г. Шахтагинский, В.А. Джалилов, Т.А. Гюльмалыев, Б.М. Иззатов, Г.К. Асланов, О.Б. Тагиев, Я.Г. Талыбов. Неорг. матер., **29** (10), 1392 (1993).
- [4] Б.Г. Тагиев, А.Б. Абдуллаев, О.Б. Тагиев, Г.А. Касимова, Ф.Н. Султанов, Б.М. Иззатов, Н.Н. Мусаева, Р.Б. Джаббаров, А.Н. Георгобиани, Л.С. Лепнев, З.П. Илюхина. ЖПС, **62** (3), 145 (1995).
- [5] В.И. Петров. УФН, **166** (8), 859 (1996).
- [6] М.В. Чукичев, Д.М. Сабри, В.И. Соколов, Т.П. Суркова. Опт. и спектр., **68** (1), 200 (1990).
- [7] T. Matsumoto, S. Iida, N.T. Mamedov, G. An, Y. Maruyama, A.I. Bairamov, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, R.B. Dzhabbarov. *11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Salford, 1997) p. 1001.
- [8] Y. Tan, C. Shi. J. Phys. Chem. Sol., **60**, 1805 (1999).
- [9] M.D. Shinn, W.A. Sibley. Phys. Rev. B, **29** (7), 3834 (1984).
- [10] J.O. Rubio, A.F. Minoz, C. Zaldo, H.S. Murrieta. Sol. St. Commun., **65** (4), 251 (1988).
- [11] R. Capelletti, M. Manfredi, R. Gywinski, J.Z. Damm, E. Mugenski, M. Solzi. Phys. Rev. B, **36** (10), 5124 (1987).
- [12] В.М. Агранович, М.М. Галаник. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (М., 1978).
- [13] П.П. Феофилов. В сб.: *Спектроскопия кристаллов* (М., 1966) с. 87.
- [14] G. Blasse, Phys. St. Sol. (b), **55**, k131 (1973).
- [15] Н.В. Старостин, П.Ф. Груздев, В.А. Ганин, Т.Е. Чеботарева. Опт. и спектр., **35** (3), 476 (1973).
- [16] R.J. Ralph, B.L. Clyde, J.W. Marvin. J. Appl. Phys., **47** (5), 2020 (1976).

Редактор Л.В. Шаронова

The $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ energy transfer in $CaGa_2S_4$ compound

R.B. Jabbarov

Institute of Physics,
Azerbaijan Academy of Sciences,
370143 Baku, Azerbaijan

Abstract We present results on investigation of the luminescence of $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$, $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$, $CaGa_2S_4:(Eu^{2+}, Ce^{3+})$. The photoluminescence in $CaGa_2S_4:(Eu^{2+}, Ce^{3+})$ occurs due to intra-centre transitions of Eu^{2+} and Ce^{3+} ions. The energy transfer takes place from Ce^{3+} to Eu^{2+} the efficiency of the energy transfer being equal to 0.43.