

09,04

## Люминесценция монокристаллов титгаллата свинца, активированных ионами церия

© Г.Р. Асатрян<sup>1</sup>, В.В. Бадиков<sup>2</sup>, А.Б. Кулинкин<sup>1</sup>, С.П. Феофилов<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2014 г.)

Исследована люминесценция монокристаллов титгаллата свинца  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ . Обнаруженная немонотонная температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  объяснена передачей энергии от собственных возбуждений матрицы к примесным ионам и температурным тушением люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Наблюдаемая структура  $4f^05d^1 - 4f^1(^2F_{7/2})$ -полосы люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  указывает на существование по крайней мере двух типов центров ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ .

### 1. Введение

В кристаллах с примесью ионов  $\text{Ce}^{3+}$  наблюдается широкая электронно-колебательная полоса люминесценции  $4f^05d^1 - 4f^1(^2F_J)$ , соответствующая разрешенным электрическим дипольным переходам со временем жизни 10–100 ps. Эти кристаллы широко используются в качестве люминофоров и сцинтилляторов. Спектральное положение полосы люминесценции  $4f^05d^1 - 4f^1$  весьма чувствительно к кристаллическому окружению и во многих матрицах находится в ультрафиолетовой области [1]. В некоторых матрицах (например,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ ) [1] излучательные переходы в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  соответствуют видимой области спектра, такие материалы привлекают значительное внимание в связи с возможностью их использования в светодиодных источниках света. Люминесценция ионов  $\text{Ce}^{3+}$  эффективно возбуждается в  $4f^1(^2F_{5/2}) - 4f^05d^1$ -полосе поглощения. В то же время значительный интерес представляют кристаллы, в которых в возбуждении ионов  $\text{Ce}^{3+}$  могут участвовать собственные (зонные) состояния кристаллической матрицы.

Монокристаллы титгаллата свинца  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  (симметрия решетки  $D_{2h}$ ), в основном, привлекают внимание с точки зрения создания лазеров среднего ИК-диапазона (от 3 до 5  $\mu\text{m}$ ) на ионах  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  [2–3], так как они обладают узким колебательным спектром [4–6], что препятствует безызлучательной релаксации возбужденных электронных состояний. В то же время ширина энергетической запрещенной зоны этих кристаллов относительно мала: в [3] положение края полосы фундаментального поглощения  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  оценивается как  $470 \pm 10 \text{ nm}$ , и при оптическом возбуждении в синей области видимого диапазона возможны переходы „зона–зона“.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  с примесью ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Оптические спектры кристаллов  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ , насколько нам известно, ранее не исследовались.

### 2. Детали эксперимента

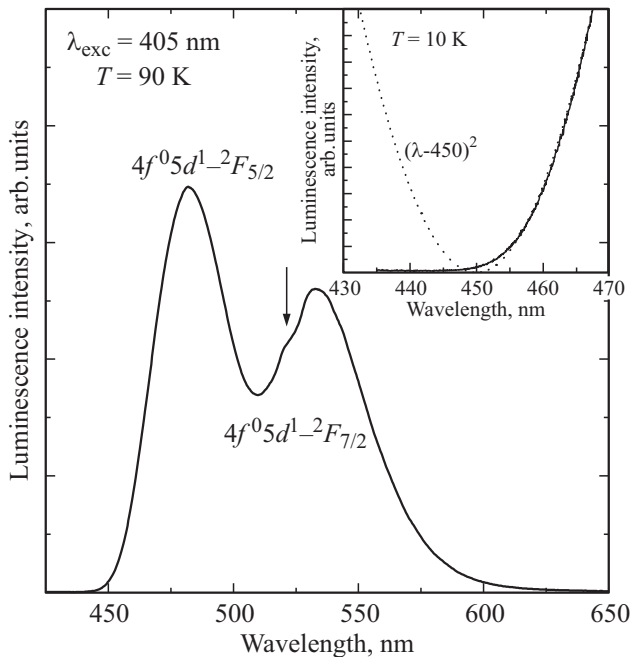
Монокристаллы титгаллата свинца выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера из шихты стехиометрического состава, состоящей из сульфида свинца и сульфида галлия, в вакуумированных до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$  кварцевых ампулах диаметром 24 и длиной 200 mm. Масса шихты в ампуле составляла 200–250 g. Ампулу с шихтой устанавливали в печь для выращивания в зону разогрева, где температуру шихты доводили до 920–930°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 h, после чего ампулу опускали в зону кристаллизации. Оптимальными параметрами ростового процесса являлись: скорость прохода зоны кристаллизации —  $(6 \pm 2) \text{ mm/day}$ , температурный градиент в зоне кристаллизации —  $(10 \pm 2)^\circ\text{C/cm}$ . Характерная длительность ростового процесса составляла 20 суток. Содержание  $\text{Ce}_2\text{S}_4$  в шихте составляло примерно 0.1 at.%.

В оптических исследованиях использовались неориентированные монокристаллические образцы титгаллата свинца (слегка желтоватый прозрачный материал) в виде прямоугольных параллелепипедов размерами примерно  $1.5 \times 2 \times 5 \text{ mm}$ . Образцы устанавливались на „холодном пальце“ гелиевого криостата замкнутого цикла ( $T = 10\text{--}300 \text{ K}$ ).

Люминесценция возбуждалась непрерывным полупроводниковым лазером с длиной волны 405 nm и регистрировалась при помощи двойного решеточного спектрометра (разрешение 0.05 nm) с фотоумножителем, работающим в режиме счета фотонов, или решеточного спектрометра (разрешение 1 nm) с CCD-детектором.

### 3. Экспериментальные результаты

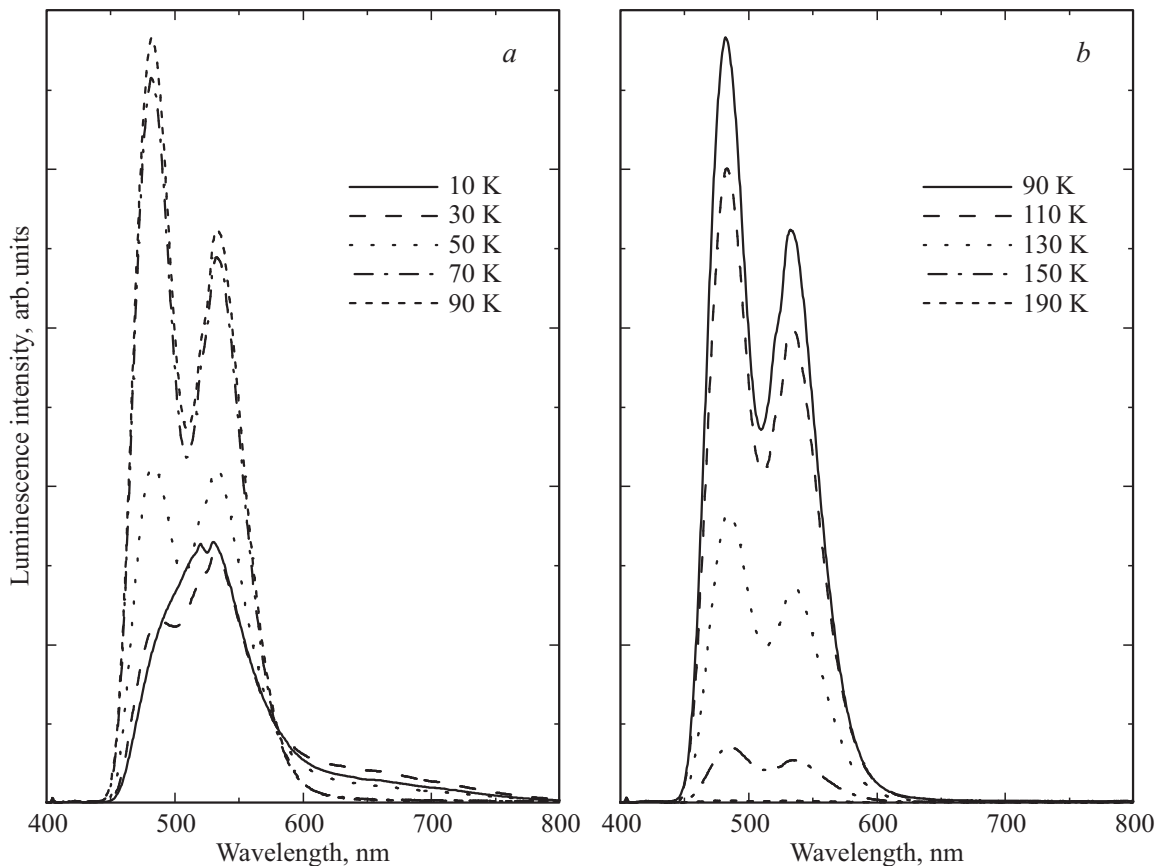
На рис. 1 показан типичный спектр  $4f^05d^1 - 4f^1$ -люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  при  $T = 90 \text{ K}$ . Видны характерные для ионов церия широкие электронно-колебательные полосы  $4f^05d^1 - 4f^1(^2F_{5/2})$ - и



**Рис. 1.** Спектр люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ ,  $T = 90 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ . Вставка — спектр люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ . Штриховая линия — кривая  $(\lambda - 450)^2$  (см. текст).

$4f^05d^1-4f^1(^2F_{7/2})$ -переходов. Отметим, что спектр по положению полос сходен с приведенным в работах [7–8] для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в родственном соединении (тиогаллате кальция  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ ). Бесфононная линия (БФЛ) перехода  $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$  в спектре люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  не наблюдалась вплоть до  $T = 10 \text{ K}$ . На вставке в рис. 1 показана оценка положения бесфононного перехода  $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$ , — положение оценивается как  $450 \text{ nm}$ . Показанная штриховой линией на вставке кривая  $(\lambda - 450)^2$ , достаточно хорошо характеризующая поведение спектра вблизи чисто электронного перехода, является просто „указателем для глаза“, позволяющим подтвердить эту оценку. Можно полагать, что в области  $\lambda < 450 \text{ nm}$  эта кривая соответствует спектру поглощения света ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , непосредственное наблюдение которого затруднительно из-за собственного поглощения кристалла  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ .

На рис. 2, *a, b* показана температурная зависимость спектров люминесценции кристаллов  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  в диапазоне  $10-190 \text{ K}$  (масштабы по осям ординат на обоих рисунках одинаковы). В области температур  $10-90 \text{ K}$  наблюдается изменение формы спектра люминесценции и рост ее интегральной интенсивности (рис. 2, *a*), а в диапазоне  $90-190 \text{ K}$  — спад интенсивности люминесценции (рис. 2, *b*). При температуре выше  $90 \text{ K}$  в полосе



**Рис. 2.** Спектры люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ . *a* —  $T = 10-90 \text{ K}$ , *b* —  $T = 90-190 \text{ K}$ . Масштабы по осям ординат одинаковы.

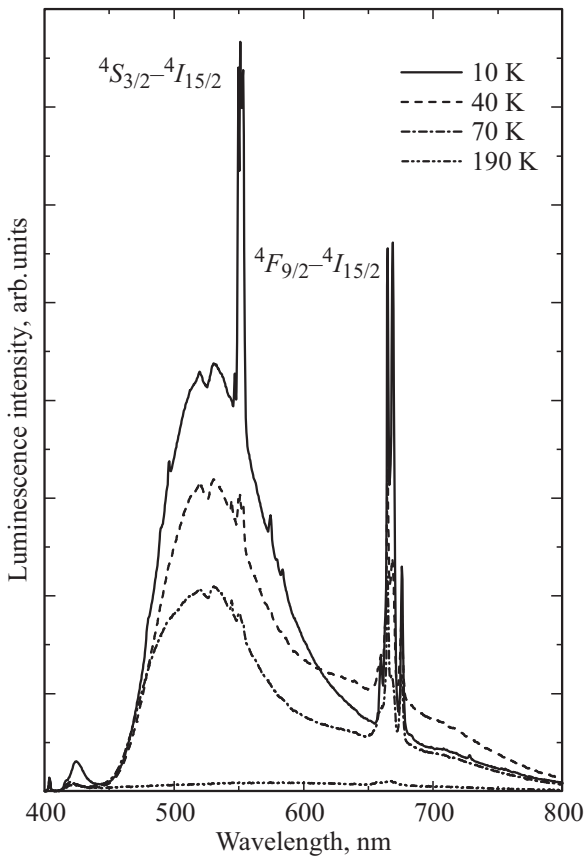


Рис. 3. Спектры люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ ,  $T = 10\text{--}190\text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 405\text{ nm}$ .

люминесценции  $4f^05d^1-4f^1(^2F_{7/2})$  четко наблюдается структура (отмечена стрелкой на рис. 1), которая указывает на существование нескольких типов парамагнитных центров  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  [9].

В области низких температур наблюдается существенное изменение формы спектра: при  $T = 10\text{--}50\text{ K}$  на характерный спектр  $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2})$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  накладывается широкополосная компонента люминесценции с максимумом около  $530\text{ nm}$ . Для того, чтобы можно было сделать выводы о происхождении этой широкополосной люминесценции, были исследованы спектры люминесценции кристалла  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$  (узость линий  $4f-4f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  позволяет четко разделить люминесценцию примесных ионов и матрицы). Температурная зависимость этих спектров показана на рис. 3. В спектрах, соответствующих низким температурам, наряду с узкими линиями  $4f-4f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$  и  $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$ , отмечены на рисунке), четко наблюдается широкая полоса люминесценции, идентичная наблюдавшейся в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  при низких температурах полоса люминесценции с максимумом около  $530\text{ nm}$  связана не с примесными ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , а с излучательной электронно-дырочной рекомбинацией в кристаллической матрице.

#### 4. Обсуждение результатов

В целом, наблюдавшиеся спектры люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  являются характерными для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Хорошее спектральное разрешение  $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$ - и  $4f^05d^1-4f^1(^2F_{7/2})$ -компонент спектра может быть объяснено узким колебательным спектром матрицы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ , обуславливающим сужение электронно-колебательных полос.

В работе [9] показано, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  локализованы в узлах  $\text{Pb}^{2+}$  кристаллической решетки титгаллата свинца (симметрия  $D_{2h}$ ). Ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  в ближайшем окружении имеют восемь ионов серы, расположенных на различных расстояниях от центра и образующих три структурно неэквивалентные тетрагональные антипризмы. Для положения Pb3 имеет место локальная симметрия  $C_2$ , а для Pb1 и Pb2 — симметрия  $D_2$  [9]. Часть ионов  $\text{Ce}^{3+}$  компенсирована нелокально, а часть имеет локальную компенсацию с вакансией ионов  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Ga}^{3+}$  в ближайшем окружении. Поэтому отсутствие бесфонной линии в спектре люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  можно объяснить ее сильным неоднородным уширением, обусловленным наличием значительного количества точечных компенсационных дефектов и высокой чувствительностью положения электронных  $4f^05d^1$ -уровней ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к локальному окружению.

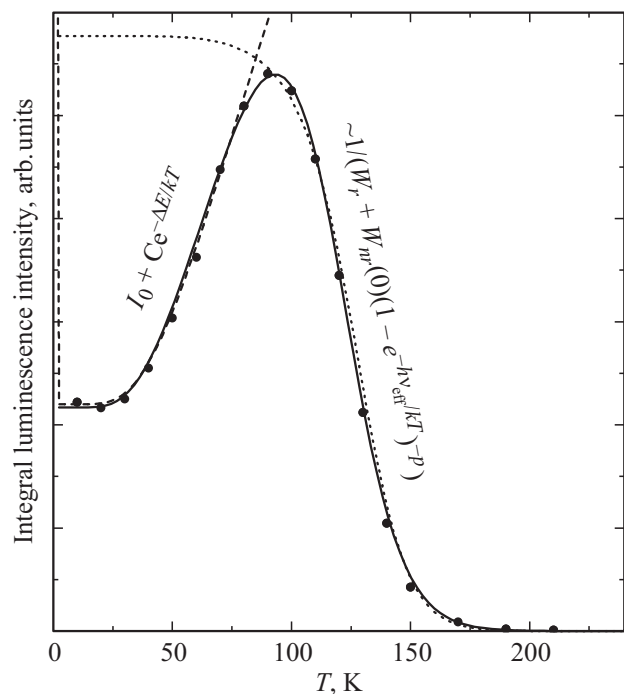


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  от температуры,  $\lambda_{\text{exc}} = 405\text{ nm}$ . Кружки — экспериментальные результаты, штриховая линия — аппроксимация термоактивационной кривой, пунктирная линия — аппроксимация температурного тушения, сплошная линия — общая аппроксимация экспериментальных результатов.

Невозможность наблюдения узкой бесфононной линии в спектрах люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  не позволяет сделать по этим спектрам однозначный вывод о количестве типов центров  $\text{Ce}^{3+}$ . В то же время структура в спектре электрон-фононной полосы (отмечена стрелкой на рис. 1) свидетельствует о существовании по крайней мере двух типов центров  $\text{Ce}^{3+}$ . Возможно, в широкополосном спектре люминесценции различимы лишь центры с локальной зарядовой компенсацией и центры, компенсированные нелокально [9].

Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  показана на рис. 4. На рис. 2 видно, что при повышении температуры происходит существенное перераспределение интенсивности между люминесценцией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и люминесценцией, обусловленной излучательными переходами между электронными состояниями матрицы. В области низких температур доминирует собственная люминесценция, в то время как люминесценция примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  преобладает при  $T > 50$  К.

При сравнении рис. 2 и рис. 4 можно сделать вывод, что температурная зависимость люминесценции  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  обусловлена несколькими процессами. При низких температурах фотонами с длиной волны  $\lambda = 405$  nm, энергия которых выше края полосы фундаментального поглощения  $470 \pm 10$  nm, эффективно возбуждается собственная люминесценция  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ , превосходящая по интенсивности непосредственно возбуждаемую люминесценцию ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . При повышении температуры становится возможной передача энергии от электронных возбуждений кристаллической матрицы к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ . Эта передача может быть хорошо охарактеризована активационной кривой  $I = I_0 + Ce^{-\Delta E/kT}$ , с энергией активации  $\Delta E = 110 \text{ cm}^{-1}$  (14 meV, температура активации 160 К), см. рис. 4. Таким образом, передача энергии происходит с участием тепловых фононов. Возрастание интегральной интенсивности люминесценции может быть объяснено более высоким квантовым выходом люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по сравнению с собственной люминесценцией  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ . При повышении температуры передача энергии от электронных возбуждений матрицы к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  становится более вероятной, чем безызлучательная электронно-дырочная рекомбинация, и большая часть возбуждений дает вклад в интегральную люминесценцию.

При  $T > 90$  К интегральная интенсивность люминесценции начинает спадать, при этом спектр люминесценции полностью соответствует  $4f^05d^1-4f^1$ -переходам в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  (рис. 2). Таким образом, уменьшение интегральной интенсивности люминесценции с температурой обусловлено температурным тушением люминесценции примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Это тушение может быть обусловлено различными механизмами; для примера на рис. 4 штриховой линией показано тушение за счет многофононной релаксации, аналогичное обсуждавшемуся в [10]. Вероятность многофононной релаксации  $W_{nr}$

определяется как

$$W_{nr}(T) = W_{nr}(0)(1 + n_{\text{eff}}(T))^p \\ = W_{nr}(0)(1 - \exp(-hv_{\text{eff}}/kT))^{-p}, \quad (1)$$

где  $p$  — число эффективных фононов,  $hv_{\text{eff}}$  — их энергия, и  $n_{\text{eff}} = (\exp(hv_{\text{eff}}/kT) - 1)^{-1}$  — числа заполнения эффективных фононных мод [11]. Интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу

$$QE = W_r(W_r + W_{nr})^{-1}, \quad (2)$$

где  $W_r$  и  $W_{nr}$  — вероятности излучательного и безизлучательного переходов соответственно;  $W_r = 10^7 \text{ s}^{-1}$  (типичное значение для иона  $\text{Ce}^{3+}$ ). Такая зависимость хорошо описывает наблюдавшееся температурное тушение люминесценции. В то же время не исключено, что в тушение дают вклад и другие процессы, в том числе и с участием зонных состояний матрицы.

Передача энергии от электронных возбуждений кристаллической матрицы к эффективно люминесцирующим ионам  $\text{Ce}^{3+}$  и температурное тушение люминесценции ионов совместно обуславливают немонотонную температурную зависимость люминесценции кристаллов  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ .

## 5. Заключение

Люминесценция ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  наблюдается в видимой области спектра, причем положение бесфононной линии оценивается длиной волны 450 nm.

В кристаллах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  при возбуждении фотонами с энергией выше края фундаментального поглощения наблюдается собственная люминесценция кристаллической матрицы, обусловленная межзонными переходами и/или переходами с участием зонных и примесных состояний.

Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  определяются близостью энергетического положения возбужденного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (БФЛ при 450 nm) и края фундаментального поглощения кристаллической матрицы (470 nm). Необычная температурная зависимость люминесценции кристаллов свидетельствует об эффективной передаче энергии от собственных электронных возбуждений матрицы к примесным ионам  $\text{Ce}^{3+}$ . Возбуждаемая за счет передачи энергии от матрицы к примесным ионам  $\text{Ce}^{3+}$  люминесценция может представлять интерес с точки зрения применения кристаллов в качестве сцинтилляторов и/или люминофоров. Кристаллы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$  могут рассматриваться в качестве модельного объекта для изучения такого рода передачи энергии.

Авторы благодарны А.А. Каплянскому за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **91**, 155 (2000).
- [2] Д. Бадиков, В. Бадиков, М. Дорошенко, А. Финтисова, Г. Шевырдяева. *Фотоника*, **4**, 24 (2008).
- [3] V. Vadikov, D. Vadikov, M. Doroshenko, V. Panyutin, V.I. Chizhikov, G. Shevirdyaeva. *Opt. mater.* **31**, 184 (2008).
- [4] Н.Н. Сырбу, В.Э. Львин, И.Б. Заднипру, В.М. Годовой. *ФТП* **25**, 1721 (1991).
- [5] В.Н. Каменщиков, В.А. Стефанович, З.П. Гадьмаши, В.И. Сидей, Л.М. Сусликов. *ФТТ* **49**, 338 (2007).
- [6] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, M.E. Doroshenko, V.V. Vadikov, D.V. Badikov, O.K. Alimov, M.V. Polyachenkova, L.N. Dmitruk, V.V. Osiko, S.B. Mirov. *Opt. Mater.* **29**, 1115 (2007).
- [7] Р.Б. Джаббаров. *ФТП* **36**, 416 (2002).
- [8] A. Kato, M. Yamazaki, H. Najafov, K. Iwai, A. Bayramov, C. Hidaka, T. Takizawa, S. Iida. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1511 (2003).
- [9] Г.Р. Асатрян, В.Д. Бадиков, Д.Д. Крамушенко, В.А. Храмов. *ФТТ* **54**, 1931 (2012).
- [10] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, R.I. Zakharchenya, J. Hölsä, M. Malkamäki. *Phys. Status Solidi B* **250**, 249 (2013).
- [11] B. Henderson, G.F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Oxford (1989), 247–257 pp.