

09

Определение некоторых параметров фотолюминесценции соединения $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$

© Е.Г. Асадов¹, Г.С. Гаджиева¹, А.Н. Мамедов², Ф.А. Казымова¹, Т.Ш. Ибрагимова¹, К.О. Тагиев²¹ Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан² Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: elsenesedov@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 февраля 2018 г.

Синтезирован твердый раствор $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$, активированный ионами европия Eu^{2+} . Измерены спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции кристалла при 300 К для значения $x = 0.2$. Исследована зависимость интенсивности люминесцентного излучения от температуры в интервале 10–300 К. На основе экспериментальных результатов определены красное смещение, стоксово смещение, энергия активации и время жизни ионов Eu^{2+} .

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47266.17251

В последние годы особое внимание уделяется исследованиям оптических свойств смешанных соединений $M\text{Ga}_2\text{S}_4-M'\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($M, M' = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ — щелочноземельные элементы), активированных ионами редкоземельных элементов, в которых вариация состава матрицы приводит к смещению спектра в видимой области [1–4]. Такие смешанные соединения являются новыми, их люминесцентные свойства изучены недостаточно. Поэтому возникает необходимость в более подробном их исследовании. К числу подобных смешанных соединений относятся и кристаллы $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$, люминесцентные свойства которых исследованы в работе [5]. При изучении их термолюминесценции авторам [6,7] удалось определить важнейшие параметры ловушечных уровней (энергию активации, сечение захвата, частотный фактор, концентрацию и др.), играющих решающую роль в выявлении механизма наблюдаемых в кристаллах явлений.

Настоящая работа посвящена определению некоторых характерных параметров, найденных на основе экспериментальных исследований фотолюминесценции (ФЛ) соединений $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$.

Исследуемые кристаллы $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ синтезировались методом твердофазных реакций из порошковых компонентов CaS , Al_2S_3 и Ga_2S_3 , взятых в стехиометрических соотношениях в графитизированных кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-4} мм рт.ст. Активирование ионами европия осуществлялось путем введения в шихту EuF_3 .

Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (ВФЛ) образцов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ измерялись при возбуждении монохроматизированным излучением ксеноновой лампы при комнатной температуре. Регистрация при этом осуществлялась с помощью монохроматора с фотоэлектронным умножителем, сигнал с которого поступал на синхронный усилитель и оцифровывался. Интегральная интенсивность ФЛ образцов, помещенных в интегрирующую сферу с фотодиодным измерителем мощности,

измерялась при возбуждении излучением светоизлучающего диода AlGaIn с длиной волны 367 нм. Температурное тушение ФЛ в интервале 10–300 К анализировалось по спектрам свечения образцов, помещенных в гелиевый криостат.

На рис. 1 изображены спектры ВФЛ (кривая 1), ФЛ (кривая 2) и зеркального отражения ФЛ (кривая 2') при 300 К. Как видно из рисунка, максимумы спектров ВФЛ и ФЛ соответствуют длинам волн ~ 337 и ~ 559 нм. Спектр ВФЛ охватывает область длин волн от 270 до 526 нм. Наблюдаемая ФЛ, видимо, связана с электронными переходами $5d \rightarrow 4f$ в ионах Eu^{2+} , разность энергий между уровнями $4f$ и $5d$ для свободных ионов составляет $E_{free} = 4.19$ эВ. Красное смещение (D) и стоксово смещение (ΔS) определялись нами по совпадению длинноволновой части спектра ВФЛ и зеркального отражения спектра ФЛ. Пересечение этих спектров определяет энергию E_0 фоновой линии; при $x = 0.2$ величина $E_0 = 2.37$ эВ.

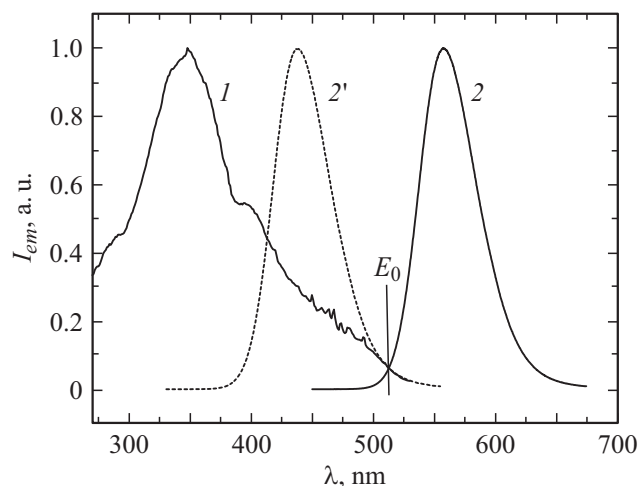


Рис. 1. Спектры ВФЛ (1), ФЛ (2) и зеркального отражения ФЛ (2') кристаллов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ при 300 К, $x = 0.2$.

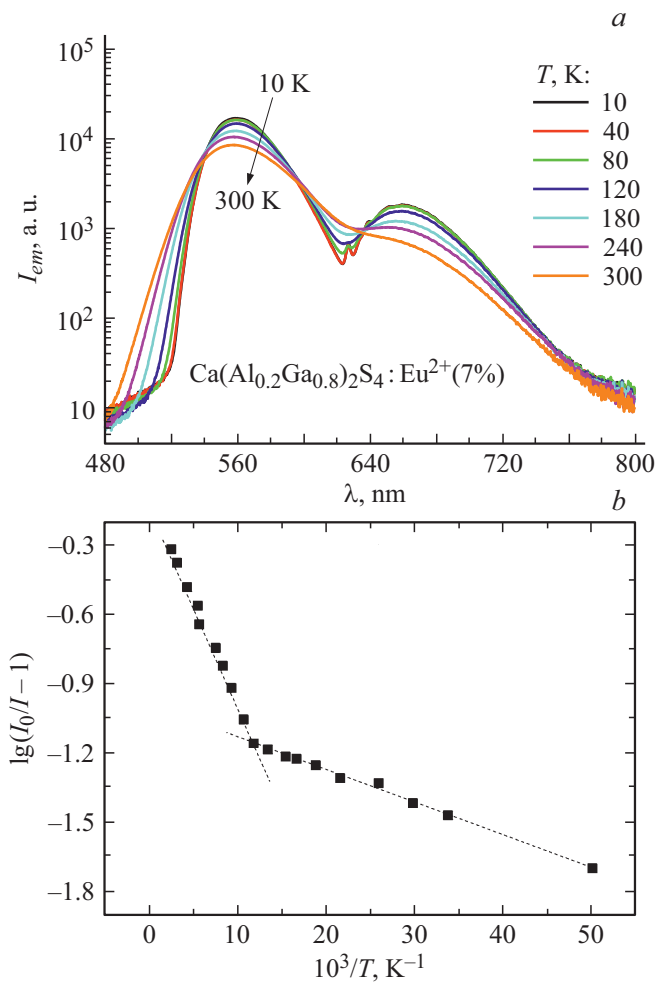


Рис. 2. Спектры ФЛ кристаллов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.2$) в интервале температур 10–300 К (а) и температурная зависимость интенсивности ФЛ (б).

Энергии поглощения (E_{abs}) переходов $4f \rightarrow 5d$ и излучения (EPL) $5d \rightarrow 4f$ определяются согласно зависимостям [8]. Красное смещение определяется по формулам

$$E_{PL} = E_{free} - D - \Delta S, \quad E_{abs} = E_{free} - D. \quad (1)$$

Из рис. 1 и формулы (1) следует, что при $E_{PL} = 2.221 \text{ eV}$ E_{abs} может быть оценена примерно как 2.57 eV , $D = 1.62 \text{ eV}$ и $\Delta S = 0.349 \text{ eV}$.

Для определения энергии активации были измерены спектры ФЛ образцов в интервале 10–300 К при возбуждении импульсным излучением N_2 -лазера на длине волны 337 nm с плотностью мощности 1 kW/cm^2 (рис. 2, а). Температурная зависимость максимумов в спектрах ФЛ была проанализирована на основе формулы [9], которая была модифицирована автором [10]:

$$I = I_0 \frac{1}{1 + \tau_e A e^{\Delta E/kT}}. \quad (2)$$

Здесь I_0 — начальная интенсивность, τ_e — среднее время жизни ионов Eu^{2+} , A — величина, характери-

зующая вероятность безызлучательного перехода, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ΔE — энергия тушения ФЛ.

Формулу (2) можно представить в виде

$$\lg\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \lg(\tau_e A) - \frac{0.43\Delta E}{kT}. \quad (3)$$

Из построенного на основе формулы (3) графика (рис. 2, б) видно, что он имеет два линейных участка, которым соответствуют энергии активации 0.17 и 0.10 eV ловушек, участвующих в процессе люминесценции.

Из кинетики затухания фотолюминесценции образцов (рис. 3) при $x = 0.2$, температуре 300 K и различных уровнях возбуждения было найдено время жизни ионов европия: $\tau = 346 \text{ ns}$.

Синтезированные твердые растворы $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.2$) при комнатной температуре обладают интенсивной фотолюминесценцией в сине-зеленой области спектра, обусловленной электронными переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в ионах Eu^{2+} . Установлено, что увеличение содержания Al в $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ приводит к возрастанию кристаллического поля, под действием которого расщепляются $5d$ -орбитали ионов европия: следовательно, уменьшается энергия переходов $4f^65d \rightarrow 4f^7$. Определены энергия нулевой фононной линии E_0 , красный сдвиг D и стоков сдвиг ΔS . Установлена высокая температурная стабильность ФЛ в интервале $10\text{--}300 \text{ K}$: положение спектра свечения и интегральная интенсивность изменяются всего лишь на $1\text{--}15\%$ с ростом температуры от 10 до 300 K . Определены значения времени затухания ФЛ и энергии активации каналов безызлучательной рекомбинации в $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.2$), которые составили $\tau_e = 346 \text{ ns}$ и 0.17 eV соответственно.

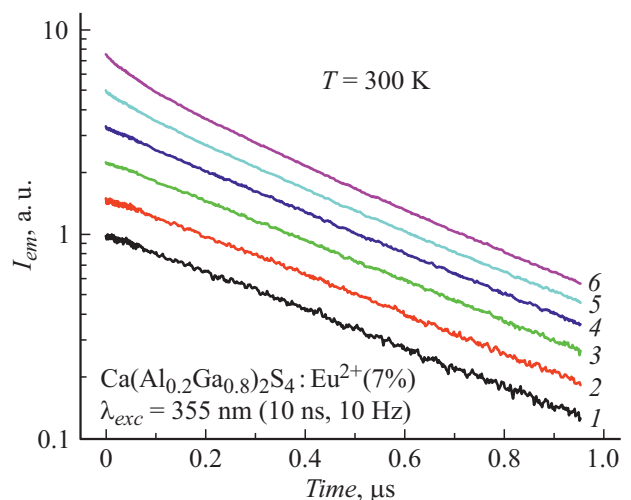


Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ кристаллов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при $x = 0.2$, температуре 300 K и уровнях возбуждения $I_{exc} = 3 \cdot 10^2$ (1), $1 \cdot 10^3$ (2), $3.5 \cdot 10^3$ (3), $1 \cdot 10^4$ (4), $3.3 \cdot 10^4$ (5), $1 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ (6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/01/1).

Список литературы

- [1] *Ko K.-Y., Huh Y.-D., Do Y.-R.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2008. V. 29. N 4. P. 822–826.
- [2] *Yu R., Wang J., Zhang M., Yuan H., Ding W., An Y., Su Q.* // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. N 10. P. 290–292.
- [3] *Leanenia M.S., Lutsenko E.V., Rzhetski M.V., Pavlovskii V.N., Yablonskii G.P., Tagiev B.G., Abushev S.A., Tagiev O.B.* // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 121–127.
- [4] *Tagiyev B.G., Tagiyev O.B., Mammadov A.I., Quang V.X., Jabarov S.H., Leonenya M.S., Yablonskii G.P., Dang N.T.* // Physica B. 2015. V. 478. P. 58–62.
- [5] *Tagiev B.G., Abushov S.A., Asadov E.G., Kazimova F.A., Tagiev O.B.* // Cryst. Rep. 2015. V. 60. N 6. P. 924–928.
- [6] *Anedda A., Carbonaro C.M., Corpino R., Marceddu M., Tagiev O.B., Georgobiani A.N.* // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1496–1500.
- [7] *Асадов Е.Г., Казимова Ф.А., Ибрагимова Т.Ш., Тагиев К.О.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 4. С. 39–46.
- [8] *Dorenbos P.* // J. Lumin. 2003. V. 104. P. 239–260.
- [9] *Mott N., Gurney R.* // Electronic processes in ionic crystals. Oxford, 1948. P. 231–234.
- [10] *Антонов-Романовский В.В.* Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 323 с.