

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ

 $BaGa_2Se_4:Ce^{3+}$ И $BaGa_2Se_4:Eu^{2+}, Ce^{3+}$

Б.Г. ТАГИЕВ, С.А. АБУШОВ, О.Б. ТАГИЕВ

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева**Национальной Академии Наук Азербайджана,*

Баку AZ1143, Азербайджан

E-mail: oktay@physics.ab.az

$BaGa_2Se_4$, $BaGa_2Se_4:Ce^{3+}$ və $BaGa_2Se_4:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ kristallarının fotolüminessensiyası (FL) 77 – 300 K temperatur oblastında tədqiq edilmişdir. $BaGa_2Se_4:Ce^{3+}$ kristallarında müşahidə edilən maksimumları 456 və 506 nm olan genişzolaqlı FL Ce^{3+} ionlarının $5d - ^2F_{7/2}$ və $5d - 2F_{5/2}$ keçidləri ilə, 550 və 646 nm şüalanma zolaqları isə donor – akseptor cütlərinin rekombinasiyası ilə bağlıdır. $BaGa_2Se_4:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ kristalında Ce^{3+} ionlarından Eu^{2+} ionlarına enerji ötürülməsi baş verir, yəni, serium ionları yevropium ionlarının lüminessensiyasının sensibilizatorudur.

В кристаллах $BaGa_2Se_4$, $BaGa_2Se_4:Ce$ и $BaGa_2Se_4:Eu,Ce$ исследована фотолюминесценция (ФЛ) в области температур 77 – 300 К. Установлено, что наблюдаемая в кристалле $BaGa_2Se_4:Ce$ широкополосная ФЛ с максимумами при 456 и 506 нм связана с внутрицентровыми переходами $5d - ^2F_{7/2}$ и $5d - 2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} , а полосы излучения при 550 и 646 нм – обусловлены донорно – акцепторными парами. В кристалле $BaGa_2Se_4:Eu,Ce$ происходит передача энергии от иона Ce^{3+} к иону Eu^{2+} , т.е. ион церия является сенсibilizатором люминесценции иона европия.

In crystals $BaGa_2Se_4$, $BaGa_2Se_4:Ce^{3+}$ and $BaGa_2Se_4:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ the photoluminescence (PL) in the field of temperatures 77 – 300 K is investigated. It is established, that observable in crystal $BaGa_2Se_4:Ce$ broadband PL with maxima at 456 and 506 nm it is connected with intrashell transitions $5d - ^2F_{7/2}$ and $5d - ^2F_{5/2}$ ion Ce^{3+} , and strips of radiation at 550 and 646 nm - are caused donor-acceptor pairs. In crystal $BaGa_2Se_4:Eu,Ce$ there is a transfer of energy from ion Ce^{3+} to ion Eu^{2+} , i.e. the ion of cerium is a sensitizer of a luminescence of an ion of europium.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, синтезируемые в системе $M - Ga - S(Se)$ можно объединить в группу с общей формулой $II_n - II I_2 - VI_m$ (где $n=1, 2, 3, 4, 5$; $m= n+ 3$; II – двухвалентные катионы $Eu, Yb, Sm, Ca, Ga, Ba, Sr$; III – трехвалентные катионы Ga, Al, In ; VI – халькогены – S и Se) [1 -4].

Активированные 4f элементами соединения в системе $M - Ga - S(Se)$ могут быть активной средой полупроводниковых лазеров, люминесцентных ламп, экранов цветных дисплеев и других систем отображения информации [6-8]. Эти соединения имеют ширину запрещенной зоны 3,0 - 4,4eV и эффективно преобразуют энергию электрического поля, рентгеновского и ультрафиолетового излучений, а также электронного пучков в видимый свет. Спектр возбуждения данных соединений охватывает область от вакуумного ультрафиолета до 500 нм.

Одним из малоизученных соединений в системе $M - Ga - S(Se)$ является $BaGa_2Se_4$. Соединение $BaGa_2Se_4$ кристаллизуется в орторомбической решетке [9]. Параметры решетки: $a=10,506 \text{ \AA}$, $b=6,319 \text{ \AA}$, $c=10,662 \text{ \AA}$ [10]. В структуре $BaGa_2Se_4$ атомы Ba находятся в частных 16(e), 8(a) и 8(b) позициях в пространственной группе $D_{2h}^{24} - Fddd$, имея в качестве ближайших соседей восемь атомов Se . О кристаллической структуре и некоторых физических свойствах этого соединения сообщается в работе. Однако, нет подробной информации о люминесцентных свойствах $BaGa_2Se_4$ [2]. Представляет интерес исследование люминесцентных свойств кристаллов $BaGa_2Se_4$, активированных ионами редкоземельных элементов, как с точки зрения выяснения механизма фотолюминесценции, так и с точки зрения их практического применения. Для этой цели

нами были получены кристаллы $BaGa_2 Se_4$, $BaGa_2Se_4:Ce$ и $BaGa_2Se_4:Eu,Ce$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение $BaGa_2Se_4$ и $BaGa_2Se_4:Eu$ синтезировано из бинарных соединений $BaSe$ и Ga_2Se_3 , взятых в стехиометрических соотношениях твердофазной реакцией в графитизированных ампулах, откачанных до 10^{-4} мм рт. ст. Активаторы Ce^{3+} и Eu^{2+} в виде CeF_3 и EuF_3 добавлялись в шихту перед синтезом. Синтез проводился при 1000 С однотемпературной печи в течение 4 часов. После синтеза проводился отжиг в течение 24 часов при 700 С. Полученные кристаллы подвергались рентгенструктурному анализу. В результате установлено, что структура их орторомбическая, пространственная группа - $D_{2h}^{24} - Fddd$, параметры решетки: $a = 6,291 \text{ \AA}$, $b = 11,29 \text{ \AA}$, $c = 11,248 \text{ \AA}$. ФЛ исследована в интервале температур 77 – 300 К. Источником возбуждения служил непрерывный He – Cd лазер ($\lambda = 441,6 \text{ нм}$). Регистрация спектра излучения производилась на установке СДЛ-1. Приемником излучения являлся ФЭУ-39А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ФЛ кристаллов $BaGa_2Se_4$ при температурах 77К (крив.1) и 300К (крив.2). Как видно из этого рисунка, при 300 К спектр представляет собой бесструктурную широкую полосу с максимумом при 521 нм, охватывающую область длин волн 420 – 600 нм, а при 77 К - спектр охватывает широкую область (440 – 760 нм) и состоит из трех перекрывающихся широких полос с максимумами при 531, 586 и 676 нм. Полосы с максимумами при 531 и 676 нм по интенсивности близки, а интенсивность полосы при 586 нм – слабее их интенсивностей.

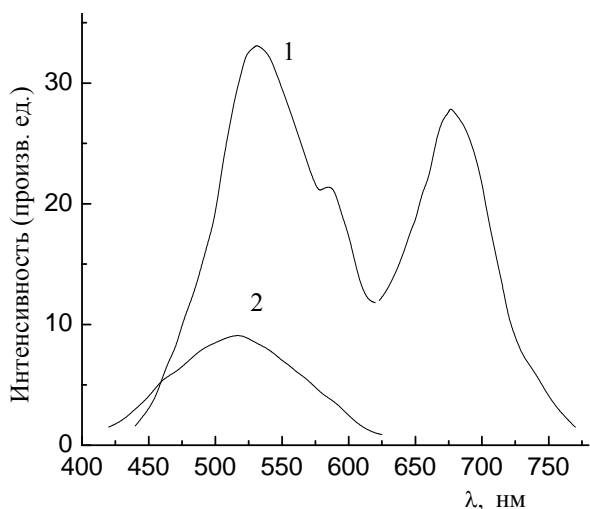


Рис.1 Спектры ФЛ неактивированного кристалла $BaGa_2Se_4$ при 77К (1) и 300К (2)

Авторами работы [16] было установлено, что в монокристаллах $BaGa_2Se_4$ имеются донорные уровни, связанные с вакансиями селена и акцепторный уровень, связанный с вакансиями металла. Учитывая этого, можно предложить предполагаемый механизм переходов, связанный с полосами излучения с максимумами при 531 нм, 586 нм и 676 нм в спектре ФЛ кристаллов $BaGa_2Se_4$. Полосы с максимумами 531 нм и 676 нм и 586 нм скорее всего связаны с переходами из донорных уровней на акцепторный уровень, т.е. с рекомбинацией донорно-акцепторных пар.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ $BaGa_2Se_4$, активированного Се при температурах 77 (крив.1), 116 (крив. 2) и 205К (крив. 3). Видно, что эти спектры охватывают широкую спектральную область (425–750нм) и состоят из трех широких полос с максимумами при 456, 506 и 646 нм и одного плеча при 550 нм. С ростом температуры интенсивность коротковолновых максимумов и плеча резко уменьшается, энергетическое положение их не изменяется.

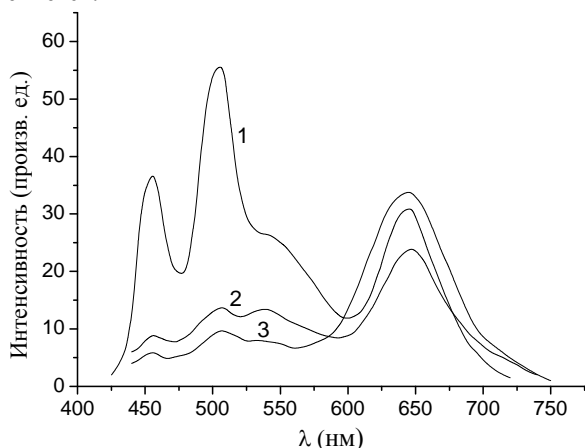


Рис.2 Спектры ФЛ кристалла $BaGa_2Se_4$ при 1 -77К ; 2 -116К; 3 – 205К.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ $BaGa_2Se_4: 5\%Eu, 5\%Ce$ при комнатной температуре(1) и при температуре 77К(2). Как видно из рисунка, спектр ФЛ при 293К

широкополосен и охватывает область длин волн 450 – 740 нм. На этом спектре наблюдаются две полосы с максимумами при 521 и 621 нм, которые перекаываются. При 77К длинноволновая полоса исчезает и интенсивность коротковолновой полосы резко увеличивается и полуширина ее уменьшается.

Температурная зависимость интенсивности полосы излучения с максимумом при 521 нм кристаллов $BaGa_2Se_4: 5\%Eu, 5\%Ce$ в координатах $\lg I$ и $1000^3/T$ представлена на рис. 3. Видно, что в области 77 – 130 К интенсивность слабо зависит от температуры, а после 250 К - резко уменьшается. В этой области температур зависимость $\lg I \sim 10^3/T$ носит линейный характер. По наклону этой зависимости определена энергия активации, равная 0.40 эВ.

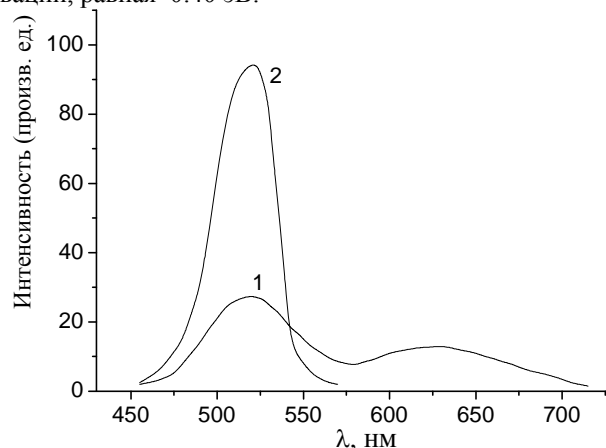


Рис.3 Спектр ФЛ кристалла $BaGa_2Se_4: 5\% Eu^{2+}, 5\% Ce^{3+}$ при 300К (1) и 77К (2)

Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ с максимумом при 521 нм в координатах ΔE и $T^{1/2}$ представлена на рис. 5. Видно, что зависимость $\Delta E \sim T^{1/2}$ в области температур 77-300 линейна.

На основе модели конфигурационных координат (МКК) [13] и модели для ионов Eu^{2+} [14,15] объясняется уширение спектральных линий в полосы. Спектральная линия уширяется в колоколообразную полосу, содержащую информацию о параметрах электрон - фононного взаимодействия.

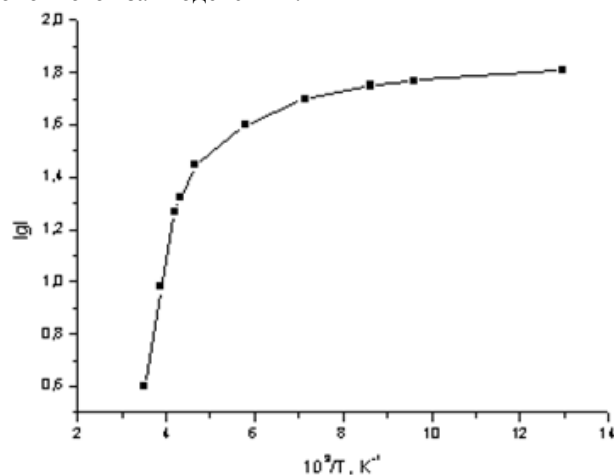


Рис.4 Температурная зависимость интенсивности полосы ФЛ при 521нм кристалла $BaGa_2Se_4: 5\% Eu^{2+}, 5\% Ce^{3+}$

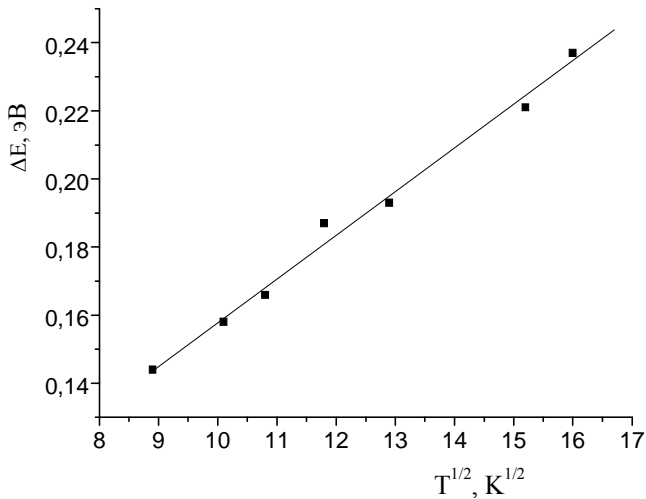


Рис.5 Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ при 521 нм BaGa₂Se₄: 5% Eu²⁺, 5%Ce³⁺

Следует отметить, что ионы Eu²⁺ в различных матрицах проявляют широкие полосы поглощения и излучения. При этом в зависимости от структуры матрицы, которая активирована ионами Eu²⁺, наблюдается излучение с длиной волны от ультрафиолетового до красного свечения [1]. Основным, невозбужденным, состоянием ионов Eu²⁺ является 4f⁷(⁸S_{7/2}), а возбужденным – 4f⁶5d конфигурация.

Сравнение спектров ФЛ BaGa₂Se₄ (рис. 1) и BaGa₂Se₄: 5%Eu, 5%Ce (рис. 2) показывает, что полосы излучения с максимумами при 456 и 506 нм, наблюдаемые в спектре первого, в спектре второго отсутствуют и с ростом процентного содержания Ce растет интенсивность этих полос, а энергетическое положение их не меняется. Кроме того, зависимость интенсивности этих полос от температуры схожи. Эти факты показывают, что наблюдаемые полосы излучения с максимумами при 456 и 506 нм связаны с внутрицентровыми переходами 5d - ²F_{7/2} 5d - ²F_{5/2} иона Ce³⁺.

В большинстве соединений П_n – III₂- VI_m четверть катионных мест пуст [5] и у них имеется большое количество стехиометрических пустот. Стехиометрические пустоты, расположенные в решетке периодически, не обладают свойствами дефектов.

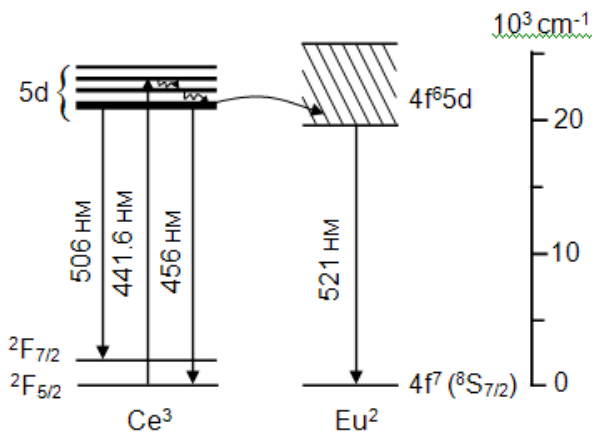


Рис.6 Схема передачи энергии от иона Ce³⁺ к иону Eu²⁺ в BaGa₂Se₄: Eu, Ce при возбуждении излучением He-Cd лазера

Отсутствие в спектрах излучения кристаллов BaGa₂Se₄, активированных одновременно двумя

редкоземельными элементами Eu и Ce (рис. 3), полоса излучения второго, скорее всего, связана с передачей энергии от иона Ce³⁺ к иону Eu²⁺.

Такая передача энергии между этими ионами была показана нами [15] и авторами других работ в титогаллатах бария и кальция [16,17]. Поскольку в этих кристаллах возбужденные 5d и 4f⁶5d уровни ионов Ce³⁺ и Eu²⁺ находятся на одинаковом энергетическом расстоянии от их основных уровней ²F_{5/2} и 4f⁷(⁸S_{7/2}), реализуется передача энергии от первого к второму.

В большинстве соединений П_n – III₂- VI_m четверть катионных мест пуст [5] и у них имеется большое количество стехиометрических пустот. Стехиометрические пустоты, расположенные в решетке периодически, не обладают свойствами.

Исчезновение полос люминесценции с максимумами при 531, 586 и 676 нм в спектре ФЛ кристалла BaGa₂Se₄: 5%Eu, 5%Ce (рис.3) можно объяснить так. При введении ионов Eu²⁺ в кристаллическую решетку BaGa₂Se₄ часть вакансий Ва, являющаяся акцепторами, замещают ионы активатора (Eu²⁺) и исчезает канал излучательной рекомбинации, обусловленный донорно – акцепторными парами, которые имеются в кристаллах BaGa₂Se₄.

На основании теоретического анализа спектров поглощения и излучения в [18, 19] получены выражения, связывающие стоксово смещения ΔS, фактора Хуанг-Райса S и энергии фонона ħω с температурной зависимостью полуширины полосы излучения Γ(T):

$$\Delta S = (2S - 1)\hbar\omega \quad (1)$$

$$\Gamma(T) = 2.36\hbar\omega\sqrt{S}\sqrt{\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}} \quad (2)$$

Если ħω < kT, то уравнение (2) можем переписать в следующем виде:

$$\Gamma(T) = 2.36\sqrt{S}\sqrt{2kT\hbar\omega} \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что полуширина Γ(T) линейно зависит от √T. По экспериментальным результатам для полосы излучения Eu²⁺ определены параметр Хуанга-Райса S, стоксово смещение ΔS, которые соответственно равны 9 ± 2,0 и 0,42 эВ. При расчете параметра Хуанга - Райса S энергия фононов принята, как и в кристаллах CaGa₂Se₄, равной 23 мэВ [20]. Как видно из рис. 5, экспериментальные точки хорошо ложатся на график, рассчитанный по формуле (3).

Неизменность энергетического положения максимума широкополосного излучения при 521 нм (рис. 2) с изменением температуры и увеличение интенсивности его с увеличением процентного содержания Eu в кристаллах BaGa₂Se₄ (1,0 -5,0 %) свидетельствуют о принадлежности этой полосы излучения ионам Eu²⁺, т. е. внутрицентровым переходам 4f⁶5d – 4f⁷(⁸S_{7/2}) ионов Eu²⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, активирование кристаллов BaGa₂Se₄ онами Eu²⁺ приводит к исчезновению в его спектре ФЛ полос излучения, связанных с донорно - акцепторными парами. Одновременное введение в эти кристаллы ионов Ce³⁺ и Eu²⁺ приводит к исчезновению полос ФЛ при 456 и 506 нм первого и увеличению интенсивности полосы излучения при 521 нм второго. Это связано с передачей

энергии возбуждения от иона Ce^{3+} к иону Eu^{2+} , т.е. ион церия является сенсбилизатором люминесценции иона европия. Из температурной зависимости интенсивности

полосы при 521 нм определена энергия активации термического гашения излучения иона Eu^{2+} , равная 0.40 эВ.

- [1]. *M.R. Davolos, A. Garcia, C.F. Fousser, and P. Hegenmuller.* Luminescence of Eu^{2+} in Strontium and Barium Thiogallates. *J. Solid State Chemistry*, 83 (1989) 316.
- [2]. *P.C. Donahue and J.E. Hanlon.* The sintesis and photoluminescence of $M^{II}M_2^{III}(S, Se)$ *J.Elektrochem. Sos.* 121 (1974) 137.
- [3]. *Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Г.М. Нифтиев и др.* Оптические и люминесцентные свойства $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A-Yb, Eu, Sm, Ca, Sr, Ba; B- Ga, In; C- S, Se). *Неорг. Мат.*, 28 (1992) 2269.
- [4]. *О.Б. Тагиев, Ч.М. Брискина, В.М. Золин, Г.М. Нифтиев, В.М. Маркушев, Г.К. Асланов.* Методы получения и люминесцентные свойства тройных халькогенидов состава $EuGa_2S_4$, активированных лантаноидами. Всесоюзная конференция по физике, химии и техническому применению халькогенидов. Тезисы докладов, Тбилиси-Пацанури, (1983) 50.
- [5]. *Н.А. Горюнова.* Сложные алмазоподобные полупроводникию, *М. Сов. радио*, (1968) 265 с.
- [6]. *Seishi Lida, Tamao Matsumoto, N. Mamedov, O. Tagiev, A. Bayramov, R. Jabbarov, B. Tagiev,* *Jpn,J. Appl. Phys.* 36 (1997) 857.
- [7]. *A.N. Georgobiani, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, R.B. Jabbarov, N.N. Musaeva, U.F. Kasumov,* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) 434.
- [8]. *P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit,* *Appl. Phys. Lett.*, 63(14) (1993) 154.
- [9]. *Б.Г. Тагиев. О.Б. Тагиев, Р.Б. Джаббаров, У.Ф. Касумов, Н.Н. Мусаева, С.А. Абушов, Ф.А. Казимова,* Фотолюминесценция соединений в системе М-Ga-S. Материалы конф. Посвящ. 80-летию Г. Алиева, Баку (2003) 41.
- [10]. *J.G. Edwards,* *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 479 (2004) 125.
- [11]. *Ch. Sung- Hyu, Moon-Seog-Jin, Wha-Tek Kim,* *J.of the Korean Phys.soc.* 47 (2005) 872.
- [12]. *С.В. Бульярский, Н.С. Грушко.* Генерационно – рекомбинационные процессы в активированных элементах. Изд. Московского университета, (1995) 400 с.
- [13]. *F.M. Ryan, W. Lehmann, D.W. Feldman, and J. Murphu.* Fine structure in the optikal spectra of divalent Evropium in the Alkaline Eart sulfates.*Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1475.
- [14]. *A. Meijernik, and G. Blasse,* Luminescence and energy migration in $(Sr.Eu)B_4O_7$, A system a with $4f^7-4f^65d$ crossover in the exited state. *J. Of Luminescence*, 44 (1989) 19.
- [15]. *A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, S.A.Abushov, O.B.Tagiev, Zhen Xu, and Suling Zhao.* Photo –and thermoluminescence of $Eu, BaGa_2Se_4: Eu, BaGa_2Se_4: Eu,Ce$ crystals. *Inorgmat.vol 44(2008),N 2,pp.110 – 114.*
- [16]. *H.Najafov, A.Kato, H.Toyota, K.Iwat, A.Bayramov and S.Lida.* Effekt Ce co-doping on $CaGa_2S_4 :Eu$ phosphor: I . Energy transfer from Ce to Eu ions. *Jpn.J. Appl. Phys.*, v 44(2002), , pp.1424 – 1430.
- [17]. *H.Najafov, A.Kato, H.Toyota, K.Iwat, A.Bayramov and S.Lida.* Effekt Ce co-doping on $CaGa_2S_4 :Eu$ phosphor: II. Thermoluminescence. *Jpn.J. Appl. Phys.*, v 44(2002), pp.2058 – 2065
- [18]. *P. Dorenbos f – d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. J.Phys.: Condens. Matter.*, 15 (2003) 575.
- [19]. *P. Dorenbos* Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of the Eu^{2+} in inorganic compounds. *J.luminescence*, 104 (2003) 239.
- [20]. *C.Charter,R.Jabbarov,M.Jouanne, J-F.Morhange, C.Barthou, J-M.Trigerio, B.Tagiev, and E.Gambarov.* Raman investigation of orthorhombic $M^{II}Ga_2(S,Se)_4$ compounds.*J.Phys.Condens. Matter.*, 2002,14,p. 13693 – 13703.