

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ОТ Ce^{3+} К Eu^{2+} В КРИСТАЛЛАХ $SrGa_2S_4$

С.А.АБУШОВ

*Институт Физики НАНАзербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Исследована фотолюминесценция (ФЛ) кристаллов $SrGa_2S_4$, активированных как отдельными ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , так и парой этих ионов в области температур $77\div 300$ К. Установлено, что наблюдаемая широкополосная ФЛ кристаллов $SrGa_2S_4: Eu^{2+}$ в области $77\div 300$ К с максимумом при 535нм связана с внутрицентровыми $4f^65d - 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) переходами ионов Eu^{2+} , а широкополосная ФЛ с двумя максимумами при 455 и 495нм кристаллов $SrGa_2S_4: Ce^{3+}$ обусловлена внутрицентровыми переходами $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ и $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} . Показано, что исчезновение полос ФЛ иона Ce^{3+} в кристаллах $SrGa_2S_4: Eu^{2+}, Ce^{3+}$ связано с передачей энергии возбуждения от иона Ce^{3+} к иону Eu^{2+} , т.е. ион Ce^{3+} является сенсбилизатором ФЛ иона Eu^{2+} .

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перед полупроводниковым материаловедением стоит актуальная задача получения новых более эффективных соединений для энергосберегающих источников света. Одним из многообещающих путей осуществления этой задачи является повышение эффективности существующих люминесцентных материалов введением в них редкоземельных элементов (РЗЭ).

Авторами работы [1] показано, что введение примесей РЗ необходимо для получения большего квантового выхода излучения при оптической и электронной накачке кристаллов $CaGa_2S_4$, при этом осуществляется эффективная передача энергии возбужденных носителей $4f$ электронам, и многообразие излучательных переходов РЗЭ позволяет реализовать практически любой требуемый цвет свечения, так и лазерную генерацию. Существенная особенность указанного материала заключается в отсутствии сильного концентрационного тушения для ряда уровней участвующих в генерации [2,3]. В работе [4] показано, что если в системе содержится более одного РЗЭ вследствие их взаимодействия может произойти изменение в спектрах 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 [5-8] основное внимание уделяется вопросу сенсбилизированной люминесценции, при которой имеет место переход энергии с разрешенного уровня сенсбилизатора на запрещенный уровень активатора.

Сенсбилизированная люминесценция в кристаллах $CaGa_2S_4:Eu$, $CaGa_2S_4:Ce$, $BaGa_2S_4:Eu$, $BaGa_2S_4:Ce$ исследована в [4,9-11]. Авторами этих работ показано, что в этих кристаллах перенос энергии возбуждения осуществляется от иона Ce^{3+} к иону Eu^{2+} , т.е. ионы Ce^{3+} являются сенсбилизаторами люминесценции ионов Eu^{2+} . Соединение $SrGa_2S_4$ является изоструктурным соединениям $CaGa_2S_4$ и $BaGa_2Se_4$, обладающим орторомбической кристаллической решеткой. ФЛ отдельных ионов Ce^{3+} и Eu^{2+} в этих кристаллах исследовано в [12,13], а сенсбилизированная ФЛ в кристаллах тiogаллата стронция, судя по литературным данным, не исследована. Поскольку $SrGa_2S_4:Eu$ обладает сильной фотолюминесценцией в зелено-желтой области спектра, следует ожидать, что введение трехвалентных ионов церия в это соединение может увеличить его квантовый выход. Поэтому представляет несомненно большой интерес

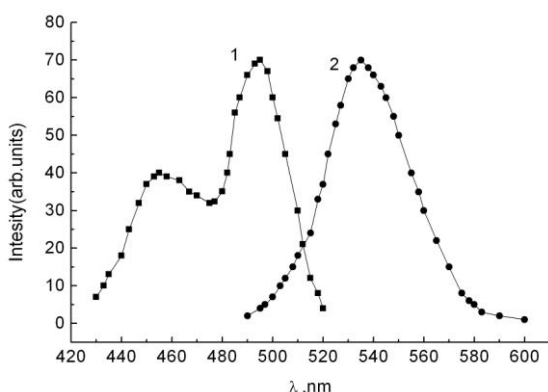
исследование люминесцентных свойств $SrGa_2S_4$, легированных парой РЗИ Ce^{3+} и Eu^{2+} как с научной точки зрения, так и с точки зрения практических применений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение $SrGa_2S_4:Eu$ было синтезировано из бинарных соединений SrS , Ga_2S_3 , EuF_3 , CeF_3 , взятых в стехиометрических соотношениях в предварительно вакуумированных до 10^{-4} мм рт.ст. кварцевых ампулах. Смесь порошков указанных соединений выдерживали в атмосфере серы при температуре $1230^\circ C$. Спектры ФЛ исследованы на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения ФЛ служил непрерывный гелий-кадмиевый лазер ($\lambda_{воз.} = 441,6$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 представлены спектры ФЛ кристаллов $SrGa_2S_4:1\%Ce$ (1) и $SrGa_2S_4:1\%Eu$ (2) при 77К. Спектр первого кристалла охватывает область длин волн $430 \div 520$ нм и состоит из двух перекрывающихся широких полос с максимумами 455, 495 нм и полуширинами ~ 30 нм, а второго кристалла спектр представляет собой колоколообразную полосу с максимумом при 535 нм и полушириной 40 нм (0,17 эВ). Подобное широкополосное излучение, наблюдаемое в кристаллах $SrGa_2S_4:1\%Ce$ (Рис. 1, крив.1) наблюдалось авторами [11] в кристаллах тиогаллатов Ca, Sr и показано, что оно обусловлено внутрицентровыми $5d-^2F_{5/2}$ и $5d-^2F_{7/2}$ переходами иона Ce^{3+} . Колоколообразное широкополосное излучение, наблюдаемое в ФЛ $SrGa_2S_4:1\%Eu$ (Рис.1, крив.2) наблюдалось в ряде работ [9-13] и доказано, что оно связано с внутрицентровыми переходами $4f^65d-4f^65d$ ионов Eu^{2+} . Следует отметить, что нелегированные кристаллы $SrGa_2S_4$ не



излучают в областях спектра, где наблюдаются ФЛ в активированных Ce^{3+} и Eu^{2+} кристаллах. Независимость от температуры энергетического положения максимумов в спектрах ФЛ кристаллов, активированных как Eu^{2+} , так и Ce^{3+} , является еще одним свидетельством о внутрицентральной природе.

Рис.1.

Спектры ФЛ кристаллов $SrGa_2S_4:1,0\%Ce$ (1) и $SrGa_2S_4:1,0\%Eu$ (2) при 77К.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), снятые на длине волны регистрации 495 нм и при 77(1) и 300К(2) и спектры ФЛ при 77(3) и 300К(4) $SrGa_2S_4:1,0\%Ce$ представлены на Рис.2. Как видно из рисунка, спектр ВФЛ при 77К (1) представляет собой бесструктурную широкую полосу, охватывающую область длин волн $375 \div 450$ нм, имеющую максимум около 420 нм, а при 300К (2) форма его не изменяется и длинноволновой край сдвинут в низкоэнергетическую сторону (470 нм).

На Рис.2б представлены спектр ВФЛ (1) и спектр излучения (2) кристалла $SrGa_2S_4:1,0\%Eu$ при 300К. Видно, что спектр ВФЛ охватывает широкую область длин волн $370 \div 520$ нм, а спектр излучения представляет собой колоколообразную полосу с максимумом при 535 нм, охватывающую область длин волн $490 \div 600$ нм. Сравнение спектра ВФЛ кристалла $SrGa_2S_4:1,0\%Eu$ со спектром излучения Ce^{3+} в $SrGa_2S_4$ показывает, что эти спектры имеют большое перекрытие, а это может стать каналом передачи энергии от иона Ce^{3+} к иону Eu^{2+} . Для уточнения этого предположения нами исследованы спектры ФЛ кристаллов $SrGa_2S_4$ (Рис.4), содержащих пар ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} .

Температурные зависимости интенсивности полос с максимумами 455 и 495нм ФЛ $\text{SrGa}_2\text{S}_4:1\%\text{Ce}$ в полулогарифмическом масштабе в координатах $\lg I \sim 10^3/T$ представлены на Рис.3. Как видно из этого рисунка, температурные зависимости обеих полос почти одинаковы. Из наклона этих зависимостей определена энергия активации гашения ФЛ, составляющая 0.05эВ.

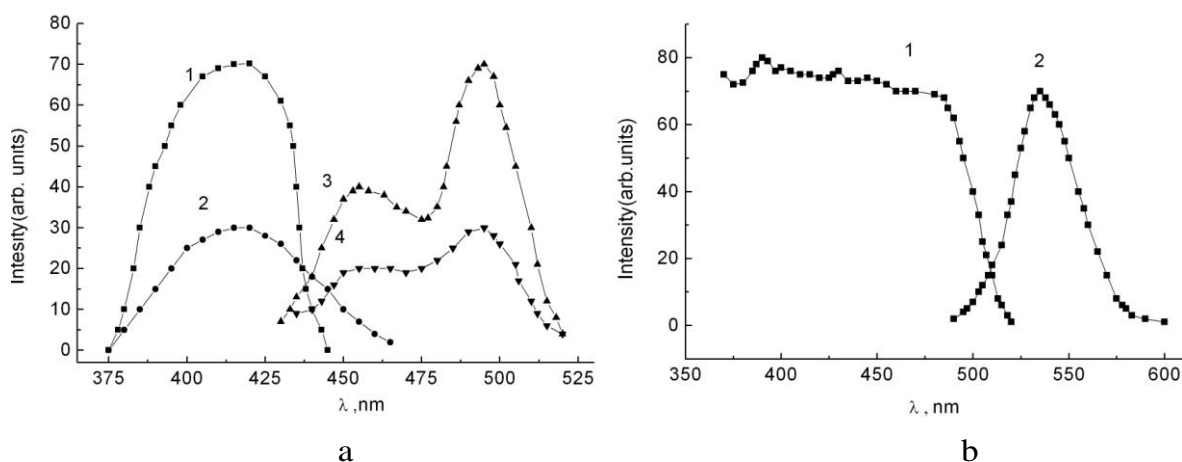


Рис.2.

а- спектры возбуждения фотолуминесценции (1,2) и излучения (3,4) кристалла $\text{SrGa}_2\text{S}_4:1,0\%\text{Ce}$ при 77 (1,3) и 300 К (2,4); б- спектры возбуждения фотолуминесценции(1) и излучения (2) кристалла $\text{SrGa}_2\text{S}_4:1,0\%\text{Eu}$ при 77 (1,3) и 300К (2,4).

На Рис.4. представлены спектры ФЛ кристаллов $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$ при различных концентрациях Eu и Ce (0,3÷3,0%). Видно, что с ростом процентного содержания ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} интенсивность полосы с максимумом 535нм растет, длинноволновая полоса с максимумом при 495нм исчезает, интенсивность коротковолновой полосы с максимумом при 455нм уменьшается. Интенсивность последней при 3%- ной концентрации каждого иона в SrGa_2S_4 становится едва заметной.

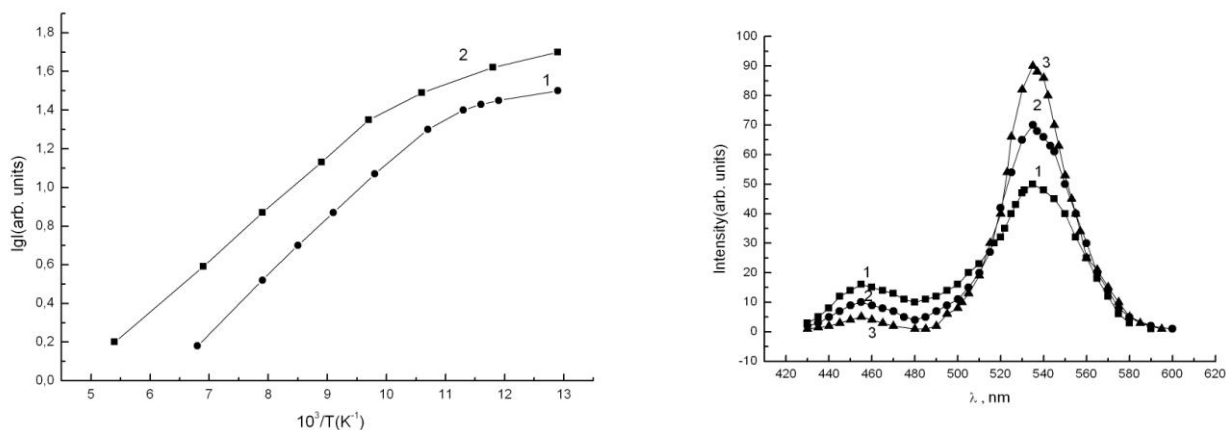


Рис.3.

Температурная зависимость интенсивности полос ФЛ с максимумами 455нм (1) и 495нм(2) кристалла $\text{SrGa}_2\text{S}_4:1,0\%\text{Ce}$.

Рис.4.

Спектры ФЛ кристаллов SrGa_2S_4 , содержащих различные концентрации пары РЗИ Ce^{3+} и Eu^{2+} : 1- 0,3% Ce^{3+} , 0,3% Eu^{2+} ; 2 – 1,0% Ce^{3+} , 1,0% Eu^{2+} ; 3 – 3,0 % Ce^{3+} , 3,0% Eu^{2+} .

На Рис.5 представлены спектры ФЛ $\text{SrGa}_2\text{S}_4: 5,0\%\text{Eu}, 5,0\%\text{Ce}$ при различных температурах. Видно, что они широкополосны и охватывают спектральную область 490÷600нм. С ростом температуры интенсивность полос незначительно уменьшается, полуширина увеличивается, а энергетическое положение максимума

(535нм) их не меняется. В этом спектре отсутствуют полосы с максимумами при 455 и 495нм, наблюдаемые в спектре ФЛ $SrGa_2S_4: Ce$.

По теории [15] резонансная передача энергии возбуждения происходит при отличии от нуля интеграла перекрытия

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

где $\tilde{\nu}$ - средняя частота в области перекрытия спектров излучения и поглощения, $\alpha(\nu)$ – коэффициент поглощения, отнесенный 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} убывает по мере увеличения расстояния между взаимодействующими центрами [8]

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

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 $f_A(E)$.

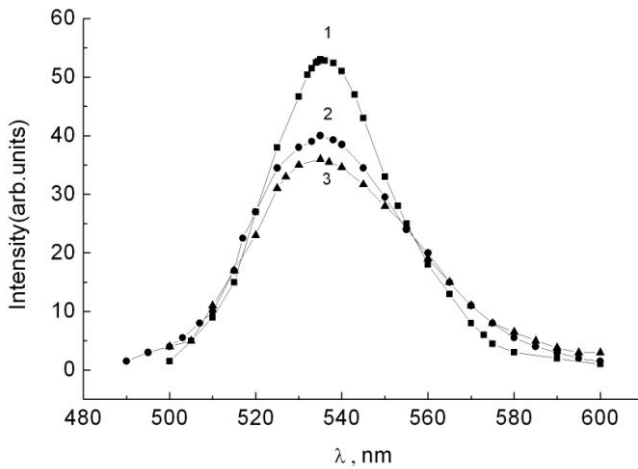


Рис.5.

Спектры ФЛ $SrGa_2S_4: 5\% Eu, 5\% Ce$ при различных температурах, К: 140, 2 – 230, 3 – 286.

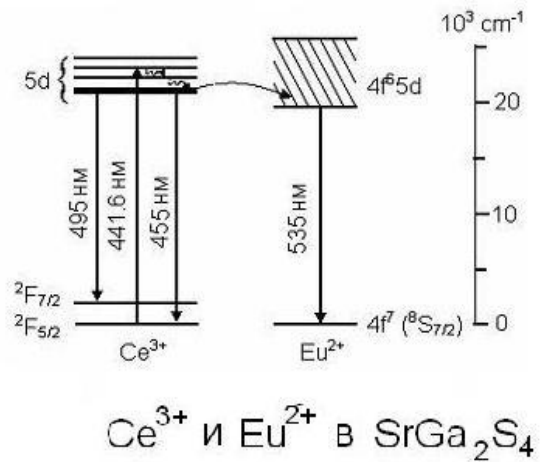


Рис.6.

Схема передачи энергии от Ce^{3+} к Eu^{2+} в кристаллах $SrGa_2S_4$.

В работах [4,16] показано, что в большинстве кристаллов, активированных ионами Eu^{2+} , первый возбужденный уровень конфигурации $4f^7(^6P_1)$, положение которого $\sim 27500 cm^{-1}$, не обнаруживается в оптических спектрах. Причина заключается в том, что в этой же области расположена группа широких уровней смешанной $4f^65d$ – конфигурации ($^8H, ^8G, ^8F$), связанных с разрешенными оптическими переходами с основным состоянием $^8S_{7/2}$. Как отмечалось в работе [17], при уменьшении кристаллического поля уровни $^8H, ^8G, ^8F$ смещаются в область высоких энергий, создавая тем самым условия, благоприятствующие наблюдению f–f переходов.

Возбужденные уровни Eu^{2+} сильно расщеплены в кристаллическом поле. Отсутствие в спектре SrGa_2S_4 : Eu, Ce линий, присущих SrGa_2S_4 :Ce, может быть, как и в случаях BaGa_2S_4 :Eu,Ce и BaGa_2Se_4 :Eu,Ce [9,10], следствием безызлучательной передачи энергии этих состояний на возбужденный уровень Eu^{2+} . Затем происходит безызлучательный переход на излучательный уровень, и наблюдается излучение, обусловленное переходом $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2})$.

На Рис.6 представлены схемы электронных переходов Ce^{3+} и передачи энергии возбуждения от Eu^{2+} к Eu^{2+} в кристаллах SrGa_2S_4 .

Таким образом, легирование кристаллов SrGa_2S_4 парой редкоземельных элементов Eu и Ce приводит к возникновению интенсивной сенсibilизированной люминесценции ионов Eu^{2+} , обусловленной безызлучательной передачей энергии возбуждения от возбужденного уровня 5d иона Ce^{3+} к возбужденному уровню $4f^65d$ иона Eu^{2+} и дальнейшим переходом $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2}) \text{Eu}^{2+}$.

1. S.Iida, T.Matsumoto, N.T.Mamedov, G.An.Maruyama, A.I.Bayramov, B.G.Tagiev, O.B.Tagiyev, R.B.Dzabarov, *J.Appl. Phys.*, **36** (1997) L857.
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** (1992) 2269.
3. Б.Г.Тагиев, М.Г.Шахтактинский, Т.А.Гюльмалиев, Б.М.Иззатов, Г.К.Асланов, О.Б.Тагиев, Я.Г.Талыбов, *Неорг.матер.*, **29** (1993) 1392.
4. Р.Б.Джаббаров, *ФТП*, **36** (2002) 416.
5. Y.Tan, C.Shi, *J. Phys. Chem. Sol.*, **60** (1999) 1805.
6. M.D.Shinn, W.A.Sibley, *Phys. Rev. B*, **29** (1984) 3834.
7. J.O.Rubio, A.F.Minoz, C.Zaldo, H.S.Murrieta, *Sol. St.Comun.*, **65** (1988) 251.
8. R.Capelletti, M.Manfredi, R.Gywinski, J.Z.Damm, E.Mugenski, M.Solizi. *Phys.Rev.B*, **36** (1987)5124
9. A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, S.A.Abushov, O.B.Tagiev, Zhen Xu, and Suling Zhao, *Inorg. mat.*, **44** (208) 110.
10. Б.Г.Тагиев, С.А.Абушов, О.Б.Тагиев, *ЖПС*, **77** (2010) 124.
11. H.Najafov, A.Kato, H.Toyota, K.Iway, A.Bayramov and S.Iida, *Jap.J.Appl.Phys.*, **41** (2002) 1424.
12. L.Eicenauer, V.Jarofke, Y.-C. Mtrtins, J.Dreysig, W.Busse, H.-E.Gulich, P.Benalloul, J.Benoit, C.Fouassier, and A.Garcia, *Phys.st.sol. (a)* **153** (1996) 515.
13. Б.Г.Тагиев, С.А.Абушов, О.Б.Тагиев, Ф.А.Казымова., *Fizika*, **XIV** (2008) 33.
14. G.H.Dieke, *Spektra and energy levels of rare eart ions in crystals Ed. H.V. Crosswhite and H. Crosswhite, Jhon Wiley and Sons*, (1968).
15. В.М.Агранович, М.М.Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, М*, (1978) 384.
16. П.П.Феофилов, В сб.: *Спектроскопия кристаллов, М*, (1966) 87.
17. G.Blasse, *Phys. Stat. sol. (b)*, **55** (1973) k 131.

SrGa_2S_4 KRİSTALLARINDA Ce^{3+} İONUNDAN Eu^{2+} İONUNA ENERJİ ÖTRÜLMƏSİ

S.A.ABUŞOV

Ayrıliqda götürülmüş Eu^{2+} və Ce^{3+} ionları və onların cütləri ilə aktivləşdirilmiş SrGa_2S_4 kristallarının fotoluminensensiyası 77÷300K temperatur intervalında öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, SrGa_2S_4 :Eu křistallarında müşahidə edilən maksimumu 535nm olan FL zolağı Eu^{2+} ionlarının $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ keçidi ilə, SrGa_2S_4 :Ce kristallarının geniş zolaqlı maksimumları 455 və 495 nm olan FL isə Ce^{3+} ionlarının mərkəzdaxili $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ və $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ keçidləri ilə bağlıdır. Göstərilmişdir ki, SrGa_2S_4 :Eu,Ce kristallarında Ce^{3+} ionlarının FL zolaqlarının itməsinin səbəbi həyəcanlanma enerjisinin Ce^{3+} ionundan Eu^{2+} ionuna şüalanmasız ötürülməsidir, yəni Ce^{3+} ionları Eu^{2+} ionlarının sensibilizatorlarıdır.

ENERGY TRANSFER FROM Ce^{3+} to Eu^{2+} IN CRYSTALS $SrGa_2S_4$

S.A.ABUSHOV

The photoluminescence (PL) crystals $SrGa_2S_4$, activated as individual ions Eu^{2+} and Ce^{3+} , and a pair of these ions in the temperature range between of 77 and 300K has been investigated. The observed broadband PL crystals $SrGa_2S_4: Eu^{2+}$ with a maximum at 535nm has been associated with intracenter $4f^65d - 4f^7 (^8S_{7/2})$ transition of Eu^{2+} , and broadband photoluminescence with two peaks at 455 and 495nm crystals $SrGa_2S_4: Ce^{3+}$ due intracenter transitions $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ and $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ ion Ce^{3+} . It has been shown that the disappearance of the PL bands of the ion Ce^{3+} in crystals $SrGa_2S_4: Eu^{2+}, Ce^{3+}$ due to transfer excitation energy from Ce^{3+} ion to ion Eu^{2+} , etc. e Ce^{3+} ion is the ion sensitizer PL Eu^{2+} .

Редактор: Т.Мамедов