Доклады Национальной академии наук Беларуси

2015

ноябрь-декабрь

Том 59 № 6

УДК 535.37::621.315.592::(661.865.5+661.866.1)

М. С. ЛЕОНЕНЯ¹, Е. В. ЛУЦЕНКО¹, Н. В. РЖЕУЦКИЙ¹, В. Н. ПАВЛОВСКИЙ¹, Г. П. ЯБЛОНСКИЙ¹ Т. Г. НАГИЕВ², Б. Г. ТАГИЕВ², С. А. АБУШОВ², О. Б. ТАГИЕВ³

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА АКТИВИРОВАННОГО ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ ПРАЗЕОДИМА ТИОГАЛЛАТА КАЛЬЦИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 10–300 К

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь max.leanenia@gmail.com; e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by; m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by; v.pavlovskii@ifanbel.bas-net.by; g.yablonskii@ifanbel.bas-net.by ²Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан tural@nagiyev.net; bahadur34@mail.ru; said_abushov@yahoo.com ³Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Баку, Баку, Азербайджан

oktay58@mail.ru

Изучена фотолюминесценция (ФЛ) халькогенидного полупроводникового соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ в интервале температур 10–300 К при возбуждении лазерными импульсами наносекундной длительности на длине волны 456 нм. Спектр ФЛ состоит из серии интенсивных линий на 494, 631, 654 и 741 нм, обусловленных электронными переходами в ионах празеодима с уровня ${}^{3}P_{0}$ на ${}^{3}H_{4}$, ${}^{3}H_{6}$, ${}^{3}F_{2}$ и ${}^{3}F_{4}$ соответственно. Установлено, что повышение концентрации ионов празеодима в CaGa₂S₄ с 3 до 7 ат. % приводит к двукратному возрастанию интегральной интенсивной интенсивных линий ФЛ. Температурное тушение ФЛ соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ в диапазоне 10–300 К составило всего лишь 50 и 75 % для 7 и 3 ат. % празеодима соответственно. Установлено, что при 10 К временные постоянные затухания наиболее интенсивных линий ФЛ находятся в интервале $\tau_e = 3,5-4,5$ мкс с незначительной по вкладу быстрой компонентой длительностью около 1 мкс при 300 К. С повышение кинетиках затухания ФЛ быстрой компоненты длительностью от 2,15 до 1,1 мкс в интервале от 220 до 300 К.

Ключевые слова: тиогаллат кальция, празеодим, фотолюминесценция, редкоземельный элемент, температурное тушение.

M. S. LEANENIA¹, E. V. LUTSENKO¹, M. V. RZHEUTSKI¹, V. N. PAVLOVSKII¹, G. P. YABLONSKII¹, T. G. NAGHIYEV², B. G. TAGIEV², S. A. ABUSHEV², O. B. TAGIEV³

PHOTOLUMINESCENCE OF CALCIUM THIOGALLATE ACTIVATED BY TRIVALENT PRASEODYMIUM IONS IN THE TEMPERATURE RANGE 10–300 K

¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus max.leanenia@gmail.com; e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by; m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by; v.pavlovskii@ifanbel.bas-net.by; g.yablonskii@ifanbel.bas-net.by

²Institute of Physics of NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan tural@nagiyev.net; bahadur34@mail.ru; said_abushov@yahoo.com ³M. V. Lomonosov department of MSU in Baku, Baku, Azerbaijan oktay58@mail.ru

The photoluminescence (PL) of the chalcogenide semiconductor compound $CaGa_2S_4:Pr^{3+}$ was studied in the temperature range 10–300 K under nanosecond pulsed laser excitation at 456 nm. The PL spectrum consists of a number of intense lines at 494, 631, 654 and 741 nm, formed by electronic transitions in praseodymium ions from ${}^{3}P_{0}$ to ${}^{3}H_{4}$, ${}^{3}H_{6}$, ${}^{3}F_{2}$ and ${}^{3}F_{4}$ levels, respectively. It was found that the rise in the concentration of praseodymium ions in $CaGa_2S_4:Pr^{3+}$ from 3 to 7 at. % resulted in a double increase of the PL intensity. Temperature quenching only by 50 and 75 % of the PL intensity of $CaGa_2S_4:Pr^{3+}$ with 7 and 3 at. % Pr^{3+} ions concentration, respectively, was obtained in the range 10–300 K. It is shown that at 10 K the decay time constants of the most intense lines of the PL are between 3.9–4.8 µs. The decrease of the PL decay time constant by less than 0.1 µs with increasing the temperature up to 300 K and the appearance of a fast component with a duration constant of about 2.15–1.1 µs in the temperature range 220–300 K were obtained.

Keywords: calcium thiogallate, praseodymium, photoluminescence, rare earth element, temperature quenching.

Введение. Исследование влияния температуры на интенсивность, спектральный состав и кинетику свечения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных полупроводниковых матрицах позволяет получить важную информацию о пригодности новых люминофоров для их использования в светодиодах и лазерных источниках излучения широкого диапазона спектра. Перспективной матрицей, способной содержать большие концентрации ионов РЗЭ, является тиогаллат кальция (CaGa₂S₄). Так, в литературе имеются работы по исследованию люминесцентных свойств соединения CaGa₂S₄, активированного ионами Eu²⁺, Ce³⁺, Er³⁺ [1–5]. Разработаны высокоэффективные люминофоры желтого свечения с максимумом на 555 нм на основе тиогаллата кальция, активированного ионами Eu²⁺ [2; 3]. Они демонстрируют высокую температурную стабильность интенсивности, положения и формы спектра, а также линейность интенсивности ФЛ в широком интервале уровней импульсного оптического возбуждения вплоть до 10⁴ BT/см² [3]. Спектры ФЛ активированного ионами Ce³⁺ тиогаллата кальция состоят из двух полос около 465 и 515 нм в сине-зеленой области [4]. Видимое свечение ионов эрбия в CaGa₂S₄ характеризуется набором интенсивных линий в зеленой и красной областях спектра [1].

В литературе представлено всего лишь несколько работ [1; 5], посвященных изучению фотолюминесценции (ФЛ) соединения $CaGa_2S_4$, активированного ионами Pr^{3+} , в которых наблюдался линейчатый спектр ФЛ в сине-зеленой и красной областях спектра. Однако детального изучения влияния температуры на спектры и интенсивности полос и линий люминесценции, а также кинетик свечения различных линий в широком интервале температур не проводилось.

В последнее время в литературе появились также работы по успешному получению генерации лазерного излучения в оранжевой и красной областях спектра на переходах в ионе празеодима в различных широкозонных полупроводниковых матрицах при накачке непрерывным излучением синих InGaN-лазеров [6; 7]. Это способствует повышению практического интереса к детальному изучению фотолюминесцентных свойств соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ и выявлению перспектив его использования в качестве лазерных активных сред. Для установления возможности использования данного соединения в качестве активных сред и люминофоров для светоизлучающих приборов необходимо изучение стабильности его спектров и интенсивностей отдельных линий в широком интервале температур и уровней возбуждения, а также времен жизни наиболее важных электронных переходов. В настоящей работе представлены результаты изучения влияния температуры на спектры, интенсивность и кинетику фотолюминесценции в видимой области спектра поликристаллических порошков CaGa₂S₄:Pr³⁺.

Материалы и методы исследования. Соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ были синтезированы твердофазной реакцией из бинарных компонентов CaS и Ga₂S₃, взятых в стехиометрических соотношениях. Активация ионами Pr³⁺ до уровня в 3 и 7 ат. % проводилась внесением в шихту рассчитанных порций фторида празеодима. Исходная смесь бинарных компонентов помещалась в кварцевую ампулу, откаченную впоследствии до 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. Синтез проводился при 1000 °C в течение одного часа с последующим 10-часовым отжигом при 800 °C. После синтеза проводился дополнительный отжиг в атмосфере аргона с сероводородом. Синтезированные поликристаллы были измельчены в планетарной шаровой мельнице. Экспериментальные образцы изготовлены нанесением слоев (толщиной порядка 500 мкм) полученных микрокристаллических порошков CaGa₂S₄:Pr³⁺ на кварцевые пластинки.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) образцов $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} 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. Температурное тушение и кинетики затухания ФЛ в интервале 10–300 К анализировалось по интегральным и разрешенным во времени спектрам свечения помещенных в гелиевый криостат образцов $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} при возбуждении излучением второй гармоники перестраиваемого Ti: Al_2O_3 лазера с длительностью импульсов 15 нс и частотой следования 10 Гц. Плотность мощности возбуждения составляла 50 кВт/см². Интегральные спектры свечения регистрировались спектрометром, оснащенным линейкой элементов с последовательной зарядовой связью. В случае измерения разрешенных во времени спектров излучение с образцов фокусировалось на вход монохромато-

ра и затем передавалось на стрик камеру. Спектральное и временное разрешение в проведенных экспериментах было 0,07 нм и 0,1 мкс соответственно.

Результаты и их обсуждение. Нелегированный тиогаллат кальция обладает слабым широкополосным свечением в зеленой области с максимумом вблизи 500 нм. Активация соединения CaGa₂S₄ ионами празеодима с массовой долей 3 и 7 ат. % приводит к появлению ФЛ в диапазоне длин волн 470-760 нм, характеризующейся набором линий, наиболее интенсивные из которых расположены на 494, 631, 654 и 741 нм и, следовательно, обусловлены свечением ионов Pr³⁺ (рис. 1). Ширина линий в спектрах ФЛ на половине интенсивности колеблется от 2 до 4,5 нм. Повышение доли содержания ионов празеодима в CaGa₂S₄ с 3 до 7 ат. % приводит к двукратному возрастанию интегральной интенсивности ФЛ, за исключением падения интенсивности свечения на 10 % в окрестности 611 нм.

В спектрах возбуждения ФЛ на длине волны 494 нм соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ при температуре 300 К присутствует широкая полоса в диапазоне 260-360 нм с максимумом около 325 нм и интенсивная узкая линия на 456 нм (рис. 1, вставка, переход I'). Полоса в спектрах ВФЛ около 325 нм типична по форме и положению для нелегированного тиогаллата кальция. Возбуждение в эту полосу приводит к возникновению слабого свечения в зеленой области спектра. Следовательно, в спектрах ВФЛ активированного ионами празеодима соединения CaGa₂S₄ данная полоса обусловлена поглощением излучения накачки полупроводниковой матрицей тиогаллата кальция и последующей передачей энергии возбуждения ионам празеодима. Максимум в спектрах возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) CaGa₂S₄:Pr³⁺, при регистрации на 494 нм, приходится на длину волны 456 нм. С ростом концентрации ионов Pr³⁺ до 7 ат. % интенсивность линии на 456 нм в спектрах ВФЛ увеличивается по отношению к интенсивности возбуждения на 325 нм, что приводит к более эффективному возбуждению ФЛ через переходы в ионах Pr³⁺.

Основываясь на результатах, представленных в [1; 5–7] по изучению свечения ионов празеодима в различных матрицах, в том числе и в тиогаллате кальция, линейчатый спектр ФЛ СаGа₂S₄:Pr³⁺ в диапазоне длин волн 470−760 нм можно связать с электронными переходами в ионе Pr³⁺, детальная схема которых представлена на вставке рис. 1. Поглощение на длине волны 456 нм (переход l') соответствует прямому возбуждению носителей с уровня ${}^{3}\text{H}_{4}$ на уровень ${}^{3}P_{2}$ ионов Pr^{3+} с последующей безызлучательной релаксацией на уровни ${}^{3}P_{1}$, ${}^{3}P_{0}$ и ${}^{1}D_{2}$.

Электронные переходы с уровня ${}^{3}P_{0}$ на ${}^{3}H_{4}$, ${}^{3}\dot{H}_{6}$, ${}^{3}F_{2}$ и ${}^{3}F_{4}$ формируют группу наиболее интенсивных линий в спектре ФЛ соединения $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} на длинах волн 494 нм (1), 631 нм (4), 654 нм (5) и 741 нм (7) соответственно. На порядок более слабое свечение на длинах волн 537 нм (2) и 688 нм (6) обусловлено переходами с уровня ${}^{3}P_{1}$ на ${}^{3}H_{5}$ и ${}^{3}F_{3}$ соответственно, а на 611 нм (3) –

переходом ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$. Интенсивность свечения за счет электронного перехода ${}^{1}\text{D}_{2} \rightarrow {}^{3}\text{H}_{4}$ подвержена концентрационному тушению при повышении доли ионов празеодима в $CaGa_2S_4$ с 3 до 7 ат. %.

Температурное тушение ФЛ соединения СаGа₂S₄:Pr³⁺ анализировалось по спектрам свечения при возбуждении излучением на длине волны 456 нм, т. е. при прямом возбуждении ионов празеодима через электронный переход ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{P}_{2}$ (рис. 2). Интегральная по диапазону 470-760 нм интенсивность ФЛ соединения $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} с массовой долей ионов празеодима 7 ат. % оказалась подвержена тушению всего лишь на 50 % во всем температурном интервале от 10 до 300 К. Для содержания ионов Pr³⁺ в 3 ат. % тушение ФЛ в указанном температурном интервале составило 75 %. В температурном диапазоне 10-300 К соединение СаGа₂S₄:Pr³⁺ демонстрирует исключительно высокую стабильность положения спектральных линий: Δλ < 0,1 нм.



Рис. 1. Спектры ФЛ $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} при температуре 300 К и возбуждении на длине волны 456 нм для двух концентраций ионов Pr³⁺ – 3 и 7 ат. %. На вставке слева представлена схема электронных переходов в ионах Pr³⁺ (цифрами указаны переходы, соответствующие линиям в спектрах ФЛ и ВФЛ), справа – спектры ВФЛ при 300 К и регистрации на длине волны 494 нм

(нормированы по интенсивности на 456 нм)



Рис. 2. Спектры ФЛ СаGa₂S₄:Pr³⁺ (7 ат. %) в интервале температур 10–300 К и возбуждении на длине волны 456 нм. На вставке показаны зависимости интегральной интенсивности свечения линий *1*, *2* и *3* от температуры

Интенсивность ФЛ на длине волны 494 нм, определенная интегрированием в узкой окрестности максимума, уменьшается не более чем на 54 % при повышении температуры от 10 до 300 К (рис. 2, вставка, кривая *1*). Ход зависимостей интегральных интенсивностей ФЛ на длинах волн 631 нм (4), 654 нм (5), 741 нм (7) и 494 нм (1) в точности совпадает с кривой температурного тушения ФЛ на 494 нм, т. е. группа линий, формируемых электронными переходами с уровня ³Р₀ на ${}^{3}\text{H}_{4}, {}^{3}\text{H}_{6}, {}^{3}\text{F}_{2}$ и ${}^{3}\text{F}_{4}$, имеет одинаковые зависимости интенсивности ФЛ от температуры. Как показано на рис. 2, зависимости интегральной интенсивности ФЛ на порядок более слабых линий на длинах волн 537 нм (кривая 2) и 611 нм (кривая 3) от температуры характеризуются резким спадом в диапазоне от 10 до 120 К с выходом на минимальное значение при 120 К и ростом в интервале

от 120 до 300 К. В результате, интенсивность свечения на 537 нм (кривая 2) при 300 К в три раза выше величины при 10 К, а на 611 нм (кривая 3) при 300 К равна значению при 10 К. Тем не менее, вклад роста интенсивности свечения на 537 и 611 нм в интервале от 120 до 300 К в общую интегральную ФЛ соединений $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} в диапазоне 470–760 нм незначителен.

Обнаруженные различия температурного тушения ФЛ соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ в интервале 10–300 К на отдельных линиях около 494, 537 и 611 нм могут быть вызваны изменениями в процессах безызлучательной релаксации с уровня 3 H₄ на уровни 3 P₁, 3 P₀ и 1 D₂.

Для определения влияния температуры на кинетики затухания ФЛ соединений CaGa₂S₄:Pr³⁺ были измерены карты спектрально-временного распределения свечения при температурах 10, 80, 220 и 300 К и возбуждении излучением наносекундной длительности на длине волны 456 нм (рис. 3, вставка). При температурах 10 и 80 К все линии в спектрах ФЛ CaGa₂S₄:Pr³⁺ с массовой долей ионов празеодима 3 и 7 ат. % затухают моноэкспоненциально с постоянной времени τ_e в интервале 3,9–4,8 мкс. Для ФЛ на длине волны 494 нм (переход ³P₀ \rightarrow ³H₄) при температурах 10 и 80 К постоянные времени затухания τ_e составили 4,73 и 4,7 мкс соответственно (рис. 3). При 220 К в кинетике затухания ФЛ на 494 нм обнаружена быстрая компонента со временем 2,15 мкс на фоне медленной с характерным временем 4,7 мкс. Повышение температуры до 300 К сопровождается



Рис. 3. Кинетики затухания ФЛ СаGa₂S₄:Pr³⁺ (7 ат. %) на длине волны 494 нм при температурах 10, 80, 220 и 300 К. На вставке – карта спектрально-временного распределения ФЛ СаGa₂S₄:Pr³⁺ (7 ат. %) при возбуждении на 456 нм и температуре 10 К

уменьшением времени быстрой компоненты до 1,1 мкс с ростом ее вклада в кинетику затухания при значении постоянной времени затухания медленной компоненты 4,65 мкс (рис. 3). Идентичное поведение кинетик затухания ФЛ с ростом температуры характерно для линий на 631, 654 и 741 нм.

Таким образом, повышение температуры соединения $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} проявляется в небольшом сокращении времени затухания: меньше 0,1 мкс. При температурах выше 220 К становится заметным появление быстрой компоненты в кинетиках ФЛ $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} , что может быть связано с термической активацией каналов безызлучательной рекомбинации. Более детальное обсуждение данного эффекта будет возможно после проведения серии планируемых исследований по влиянию уровня возбуждения на эффективность, положения спектров и кинетики свечения соединения $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} .

Заключение. Синтезированные в данной работе халькогенидные полупроводниковые соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ с массовой долей ионов празеодима 3 и 7 ат. % обладают ФЛ в диапазоне длин волн 470-760 нм, характеризующейся серией интенсивных линий на 494, 631, 654 и 741 нм. Установлено, что свечение на этих длинах волн обусловлено электронными переходами в ионах празеодима с уровня ${}^{3}P_{0}$ на ${}^{3}H_{4}$, ${}^{3}H_{6}$, ${}^{3}F_{2}$ и ${}^{3}F_{4}$ соответственно. В спектрах возбуждения ФЛ при температуре 300 К присутствует интенсивная узкая линия на 456 нм, определенная как переход с уровня ${}^{3}H_{4}$ на уровень ${}^{3}P_{2}$ ионов Pr^{3+} , и широкая полоса в диапазоне 260–360 нм с максимумом около 325 нм, обусловленная поглощением излучения накачки в матрице тиогаллата кальция и последующей передачей энергии возбуждения ионам празеодима. Установлено, что повышение доли содержания ионов празеодима в CaGa₂S₄ с 3 до 7 ат. % приводит к двукратному возрастанию интегральной интенсивности ФЛ в диапазоне 470-760 нм. Температурное тушение ФЛ соединения CaGa₂S₄:Pr³⁺ в диапазоне 10-300 К составило всего лишь 50 % (7 ат. %) и 75 % (3 ат. %). Обнаружена исключительная высокая стабильность положения спектральных линий $\Phi \Pi$ ($\Delta \lambda < 0,1$ нм) во всем исследуемом температурном интервале. Установлено, что постоянные затухания наиболее интенсивных линий ФЛ соединения $CaGa_2S_4$: Pr^{3+} находятся в интервале 3,9-4,8 мкс при 10 К. С повышением температуры от 10 до 300 К наблюдается сокращение времен затухания не более чем на 0,1 мкс и появление в кинетиках затухания ФЛ слабой быстрой компоненты длительностью около 1,1 мкс при 300 К.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф13АЗ-020).

Список использованной литературы

1. Spectroscopy and Lanthanide Impurity Level Locations in $CaGa_2S_4:Ln^{3+}$ (Ln = Ce, Pr, Tb, Er, Tm) / A. Bessie're [et al.] // J. of The Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151, iss. 12. – P. 254–260.

2. *Nazarov, M.* Structural and luminescent properties of calcium, strontium and barium thiogallates / M. Nazarov, D. Y. Noh, H. Kim // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 107. – P. 456–464.

3. Effect of excitation level on the photoluminescence of barium thiogallate activated with europium and cerium ions / V. Z. Zubelevich [et al.] // Zh. Prikl. Spektrosk. – 2011. – Vol. 78, iss. 2. – P. 234–239.

4. Radiative and non-radiative processes of Ce related transitions in $CaGa_2S_4$ and $SrGa_2S_4 / A$. Kato [et al.] // J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1511–1517.

5. Photoluminescence of Ce and Pr codoped calcium thiogallate / A. Anedda [et al.] // Physica Status Solidi (C). - 2006. - Vol. 3, iss. 8. - P. 2717-2721.

6. *Gün, T.* Power scaling of laser diode pumped Pr^{3+} :LiYF₄ cw lasers: efficient laser operation at 522:6 nm, 545:9 nm, 607:2 nm, and 639:5 nm / T. Gün, P. Metz, G. Huber // Optics Letters. – 2011. – Vol. 36, iss. 6. – P. 1002–1004.

7. Diode pumped laser operation and spectroscopy of $Pr^{3+}:LaF_3 / F$. Reichert [et al.] // Optics Express. – 2012. – Vol. 20, iss. 18. – P. 20387–20395.

Поступило в редакцию 20.07.2015