

УДК 539.216; 539.22

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ
ИЗЛУЧЕНИЯ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО
СОСТОЯНИЯ ИОНА Ce^{3+} В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ $BaGa_2Se_4$

Б.Г.ТАГИЕВ^{1,2}, С.А.АБУШОВ¹, О.Б.ТАГИЕВ^{1,3}, Р.Ф.МЕХТИЕВ⁴
¹Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана,
²Национальная Академия Aviации
³Филиал МГУ им.М.В.Ломоносова в Баку
⁴Бакинский Государственный Университет
sabushov@physics.ab.az

Исследованы зависимости спектров излучения от температуры и кинетика затухания фотолюминесценции (ФЛ) Ce^{3+} в поликристаллах $BaGa_2Se_4$ в интервале температур 77 – 300 К. Показано, что наблюдаемые в спектрах ФЛ поликристаллов $BaGa_2Se_4$: Ce широкие полосы излучения с максимумами при 456 и 506 нм обусловлены внутрицентровыми переходами $5d - {}^2F_{7/2}$ и $5d - {}^2F_{5/2}$ ионов Ce^{3+} . Из температурной зависимости интенсивности излучения Ce^{3+} определена энергия активации гашения ФЛ, составляющая 0,054 эВ, а из кинетики затухания излучения время жизни возбужденного состояния Ce^{3+} - 36нс.

Ключевые слова: люминесценция, редкоземельные ионы, кинетика затухания, энергии активации

Соединения, синтезируемые в системе M–Ga–S(Se) можно объединить в группу с общей формулой $II_n - III_2 - VI_m$ (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 – SiSe) [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 [5-7]. Эти соединения имеют ширину запрещенной зоны 3,0-4,4 eV и эффективно преобразуют энергию электрического поля, рентгеновского и ультрафиолетового излучений, а также электронных 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) явля-

ется BaGa_2Se_4 . Соединение BaGa_2Se_4 кристаллизуется в орторомбической решетке [2,8,9]. Параметры решетки: $a=10.506\text{ \AA}$, $b=6.319\text{ \AA}$, $c=10.662\text{ \AA}$ [9]. В структуре BaGa_2Se_4 атомы Ba находятся в частных 16(e), 8(a) и 8(b) позициях в пространственной группе C_{2cm} , имея в качестве ближайших соседей восемь атомов Se. О кристаллической структуре и некоторых физических свойствах этого соединения сообщается в работе [2]. Однако в этой работе нет подробной информации о люминесцентных свойствах BaGa_2Se_4 . 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 $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}$.

Эксперимент. Поликристаллы $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}$ синтезированы из бинарных соединений BaSe и Ga_2Se_3 , взятых в стехиометрических соотношениях твердофазной реакцией в графитизированных ампулах, откачанных до 10^{-4} мм рт. ст. Активатор Ce^{3+} в виде CeF_3 добавлялся в шихту перед синтезом. Синтез проводился при 1000°C в однетемпературной печи в течение 4 часов. После синтеза проводился отжиг в течение 24 часов при 700°C . 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 поликристалла BaGa_2Se_4 , активированного Ce^{3+} при температурах 77 (крив.1), 116 (крив. 2) и 205К (крив. 3). Видно, что эти спектры охватывают широкую спектральную область (425 – 750 нм) и состоят из трех перекрывающихся 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.

Температурные зависимости интенсивности полосизлучения с максимумами при 456нм(1) и 506нм(2) кристалла $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:5\%\text{Ce}$ в координатах $\lg I$ и $10^3/T$ представлена на рис.2. Видно, что в области температур 77–142К интенсивность слабо зависит от температуры, а дальнейший рост последней приводит к резкому уменьшению интенсивности обеих полос. При этом ход зависимости интенсивности от температуры для обеих полос одинаков. В области температур 142-300 К зависимость $\lg I \sim 10^3/T$ носит линейный характер. По наклону этой зависимости определена энергия активации температурного гашения ФЛ, которая составляет 0.054эВ.

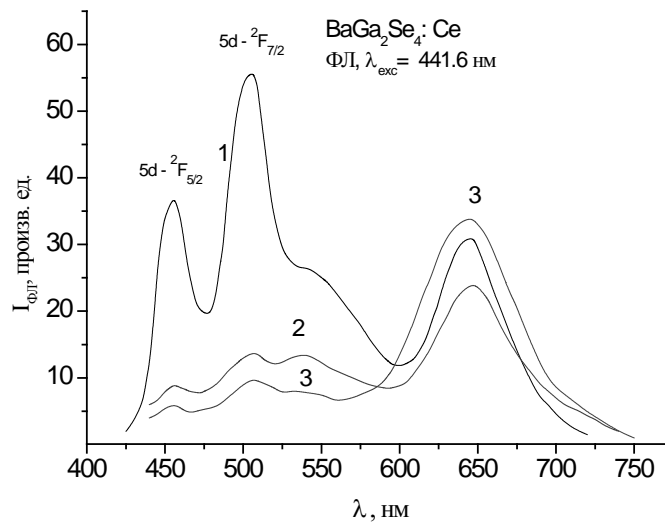


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции поликристалла BaGa₂Se₄:5%Ce при различных температурах, К: 1 – 77, 2 – 116, 3 – 203

Кинетика ФЛ иона Ce³⁺ для полос излучения 456 и 503нм при 77К в полулогарифмическом масштабе в координатах lgI и t представлена на рис.4. Как видно из рисунка кривая спада интенсивности состоит из двух экспоненциальных участков. На начальном участке кривые затухания имеют одинаковый ход, а за этими участками следует более медленный экспоненциальный участок.

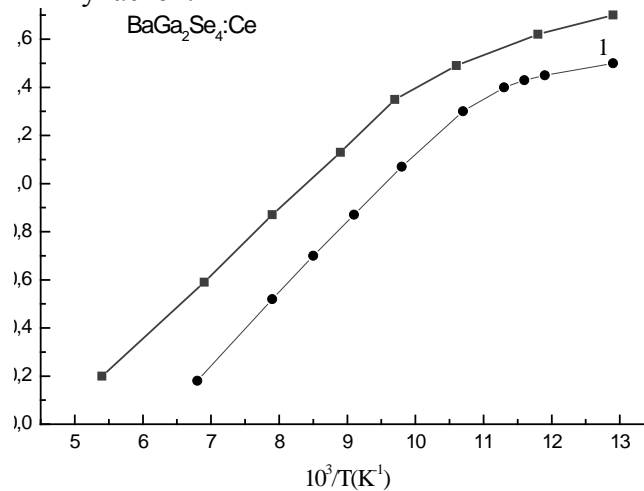


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности излучения Ce³⁺ в BaGa₂Se₄:5%Ce .
1- полоса излучения 456нм, 2 – полоса излучения 503нм.

Из этих участков определены постоянные затухания 3би 300нс, соответственно. Первое значение соответствует времени жизни возбужден-

ного состояния иона Ce^{3+} , а второе – по видимому, связано дефектами – уровнями захвата, т.е. ловушками, которые свойственны селеногаллату бария.

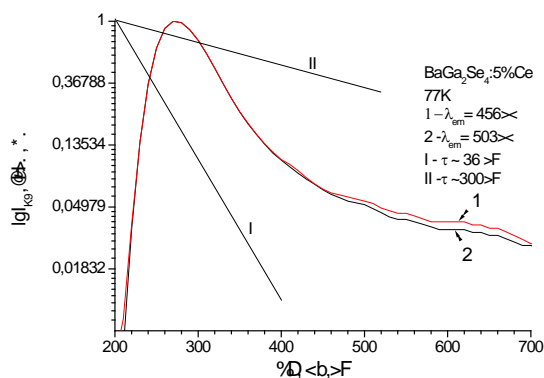


Рис. 3. Кинетика затухания фотолуминесценции Ce^{3+} в поликристалле BaGa_2Se_4 при 77К.

В спектре ФЛ нелегированного селеногаллата бария полосы излучения с максимумами при 456 и 506 нм отсутствуют и с ростом процентного содержания Се растет интенсивность этих полос, а энергетическое положение их не изменяется. Кроме того, зависимости интенсивности этих полос от температуры, как было показано выше, почти, одинаковы. Эти факты показывают, что наблюдаемые полосы излучения $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:5\%\text{Ce}$ с максимумами при 456 и 506 нм связаны с внутрицентровыми переходами $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Ce^{3+} .

Заключение. Таким образом, активирование поликристаллов BaGa_2Se_4 ионами Ce^{3+} приводит к появлению в его спектре ФЛ полос излучения, связанных с внутрицентровыми переходами $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Ce^{3+} . Из температурной зависимости интенсивности полос с максимумами при 456 нм и 506 нм определена энергия активации термического гашения излучения иона Ce^{3+} , которая равна 0.054 эВ. Из кинетики затухания полос излучения Ce^{3+} определено время жизни возбужденного состояния, равное 36нс.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1

ЛИТЕРАТУРА

1. Davolos M.R., Garcia A., Fousser C.F., and Hegenmuller P.// J. Solid State Chemistry, 83, 1989, 316.
2. Donahue P.C. and Hanlon J.E.// J. Elektrochem. Sos. 121, 137, 1974.
3. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Нифтиев Г.М. и др. // Неорг. Мат., 28, 1992, с. 2269.
4. Тагиев О.Б., Брискина Ч.М., Золин, В.Ф., Нифтиев Г.М., Маркушев В.М., Асланов Г.К. // Всесоюзная конференция по физике, химии и техническому применению халькогенидов. Тезисы докладов, Тбилиси, 1983, с. 50.
5. Iida Seishi, Matsumoto Tamao, Mamedov N., Tagiev O., Bayramov A., Jabbarov R., Tagiev

- B. // Jpn, J. Appl. Phys. 36, 1997, p. 857.
6. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Jabbarov R.B., Musaeva N.N., Kasumov U.F. // Jpn. J. Appl. Phys., 39, 2000, p.434 .
7. Benalloul P, Barthou C., Benoit J. //Appl. Phys. Lett., 63, (1993)p.154.
8. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Касумов У.Ф., Мусаева Н.Н., Абушов С.А., Казимова Ф.А. // Материалы конф. посвящ. 80-летию юбилею Г. Алиева, Баку, 2003, с.41.
9. Edwards J.G. //Zeitsehriff fur anorgniscehe und allgemeine Chemie, 479, 2004, p. 125.
10. Sung- Hyu Ch., Moon-Seog-Jin, Wha-Tek Kim. // J Korean Phys.soc. 47, 2005, p.872.
11. Горюнова. Н.А. // Сложные алмазоподобные полупроводники, М.: Сов.радио, 1968, 265 с.

BaGa₂Se₄ POLİKRIŞTALINDA OLAN HƏYƏCANLANMIŞ Ce³⁺ İONLARININ ŞÜALANMA SPEKTRİNİN VƏ YAŞAMA MÜDDƏTİNİN TEMPERATUR ASILILIĞI

B.Q.TAĞIYEV, S.A.ABIŞOV, O.B.TAĞIYEV, R.F.MEHDIYEV

XÜLASƏ

77-300 K temperatur intervalında Ce³⁺ ionunun BaGa₂Se₄ polikristalında şüalanmasının temperatur asılılığı və Ce³⁺ ionunun fotoluminenssiyasının sönmə kinetikasi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, BaGa₂Se₄ polikristalının FL spektrindəki 456 və 5-6 maksimumlu şüalanma zolaqları Ce³⁺ ionunun mərkəzdaxili 5d-²Fe_{7/2} və 5d-²Fe_{5/2} keçidləri ilə şərtlənmişdir.

Ce³⁺ şüalanmasının temperatur asılılığından FL-nin sönməsinin 0,054 eV bərabər aktivləşmə enerjisi müəyyən edilmişdir, şüalanmanın sönmə kinematikasından isə Ce³⁺ ionunun həyəcanlanma səviyyəsinin 36 ns-yə bərabər yaşama müddəti təyin edilmişdir.

Açar sözlər: luminessensiya, nadir torpaq ionları, sönmə kinetikasi, aktivləşmə enerjisi, mərkəzdaxili keçid

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF IRRADIATION SPECTRUMS AND LIFE TIME OF RADIATED STATES OF Ce³⁺ IONS IN POLYCRYSTALS OF BaGa₂Se₄

B.G.TAGIYEV, S.A.ABISHOV, O.B.TAGIYEV, R.F.MEHDIYEV

SUMMARY

The dependence of the emission spectra of the temperature and decay kinetics of the effect of photoluminescence (PL) Ce³⁺ in polycrystalline BaGa₂Se₄ in the temperature range of 77 - 300 K is studied. It was found that the observed in the PL spectra of polycrystals BaGa₂Se₄:Ce broad emission bands with maxima at 456 and 506 nm are due to intracenter transitions 5d - ²F_{7/2} and 5d - ²F_{5/2} ions Ce³⁺. From the temperature dependence of the radiation intensity Ce³⁺ was found activation energy quenching PL - 0.054 eV and from the decay kinetics of the radiation lifetime of the excited state of the Ce³⁺ - 36ns.

Key words: luminescence, rare earth ions, decay kinetics, activation enrgy, itracenter transition

Поступила в редакцию: 18.05.2015 г.

Подписано к печати: 18.06.2015 г.