

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОЛЮМИНОФОРОВ $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И УРОВНЕЙ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

О. Б. Тагиев^{1,2*}, Б. Д. Урманов³, М. С. Леоненя³,
Г. П. Яблонский³, Х. Дж. Ибрагимов⁴

УДК 535.37;620.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-505-510>

¹ Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: oktay58@mail.ru

² Московский государственный университет, Бакинский филиал, Баку, Азербайджан

³ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁴ Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

(Поступила 19 мая 2022)

Изучены спектры возбуждения и фотолюминесценции нанолуминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ в широком интервале температур 10—300 К и уровней лазерного возбуждения от 40 до $2.3 \cdot 10^3$ кВт/см². Спектры фотолюминесценции $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ имеют форму узких линий и расположены в диапазоне 550—750 нм видимого спектра. Установлена чрезвычайно высокая устойчивость положения и формы спектров фотолюминесценции исследуемых нанопорошков при высоких уровнях лазерного возбуждения до $2.3 \cdot 10^3$ кВт/см² при постоянной эффективности люминесценции до 60 кВт/см². Дальнейшее увеличение уровня возбуждения приводит к обратимому падению эффективности фотолюминесценции. Порог необратимого падения эффективности люминесценции не достигнут.

Ключевые слова: нанолуминофор, редкоземельный элемент, спектр фотолюминесценции, спектр возбуждения фотолюминесценции, температурное тушение, высокий уровень возбуждения.

We study the spectra of excitation and photoluminescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoluminophores in a wide interval of temperatures and laser excitation levels from 40 to $2.3 \cdot 10^3$ kW/cm². The photoluminescence spectra of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ have the shape of narrow lines and are located in the region 550–750 nm of the visible spectrum. An extremely high stability of the position and shape of the photoluminescence spectra of nanopowders under investigation is established at high levels of laser excitation up to $2.3 \cdot 10^3$ kW/cm² at a constant luminescence efficiency up to 60 kW/cm². A further increase in the excitation level leads to a reversible drop in the photoluminescence efficiency. The threshold of an irreversible drop in the luminescence efficiency has not been reached.

Keywords: nanoluminophore, rare-earth ion, photoluminescence spectra, photoluminescence excitation spectra, high excitation level.

Введение. Исследования в области получения новых высокоэффективных люминофоров с излучением в сине-зеленой, желтой и красной областях видимого спектра актуальны для создания современных устройств визуализации и освещения [1—3]. Совершенствование технологий изготовления современных УФ-синих источников возбуждающего излучения, в первую очередь полупроводниковых лазеров, приводит к значительному повышению их выходной мощности и росту требований к используемым люминофорам, в частности стабильности их люминесцентных и энергетических

PHOTOLUMINESCENCE OF NANOPHOSPHORS $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ IN A WIDE INTERVAL OF TEMPERATURES AND LEVELS OF LASER EXCITATION

О. Б. Тагиев^{1,2*}, В. Д. Урманов³, М. С. Леоненя³, Г. П. Яблонский³, Х. Дж. Ибрагимов⁴ (¹ Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: oktay58@mail.ru; ² Baku Branch of Lomonosov Moscow State University, Baku, Azerbaijan; ³ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ⁴ Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan)

характеристик при высоких уровнях накачки [4—6]. Для целей мощного лазерного возбуждения и получения высокоинтенсивного свечения перспективны различные микро- и нанопорошки халькогенидных и алюминатных полупроводниковых матриц, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Ранее [7, 8] было показано, что твердые растворы халькогенидных полупроводников $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ обладают чрезвычайно высокой устойчивостью формы и положения спектра в интервале уровней возбуждения до 10^7 Вт/см², а эффективность их излучения составляет $<2 \cdot 10^4$ Вт/см². В качестве нового эффективного красного люминофора с линейчатым спектром излучения рассматривается нанопорошок $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ [9—11].

Цель настоящей работы — изучение стабильности спектров и эффективности фотолюминесценции (ФЛ) нанолуминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ при высоких уровнях лазерного возбуждения для установления возможности их использования в современных устройствах визуализации и освещения.

Методика эксперимента. Один из известных способов получения алюмината кальция как в лабораторной практике, так и в промышленности — золь-гель-технология, преимущества которой заключаются в получении монофазного, строго стехиометрического продукта и возможности варьировать условия синтеза (температурный режим, время термической обработки, состав исходных компонентов). Отличительная его особенность — эффективное управление параметрами процесса и, следовательно, заданными характеристиками получаемых веществ (размерами частиц, их структурой и морфологией, а также свойствами).

Для синтеза алюмината кальция использованы нонагидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Al^{3+}) и тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ca^{2+}) в качестве прекурсоров и моноэтанол-амин (МЭА) в качестве хелатообразующего и стабилизирующего агента. Ионы Al^{3+} и Ca^{2+} взяты в соответствии со стехиометрическим составом CaAl_2O_4 , мольное соотношение МЭА — суммарное количество катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) 3:1. Фазообразование алюмината кальция включает в себя несколько стадий: образование золя, гелеобразование, фильтрация, удаление растворителя и воды при высушивании, обжиг прекурсора и формирование алюмината кальция.

Ионы Al^{3+} и Ca^{2+} растворяли в бидистиллированной воде, после чего в реакционную смесь добавляли по каплям МЭА в течение 1 ч при 40 °С. Температуру золирования (40 °С) поддерживали в течение 60 мин, затем температуру среды повышали до 90 °С, полученный осажденный гель отделяли фильтрованием, пять раз промывали различными растворителями (водой, спиртом), заменяя их свежими порциями. Использование для стабилизации геля в водной среде МЭА обеспечивает высокую дисперсность получаемого продукта: хемосорбируясь на поверхность гидроксидов металлов, МЭА стабилизирует их. После сушки при 130 °С в течение 6 ч и охлаждения до комнатной температуры гель переносили в тигель и с целью формирования кристаллического алюмината кальция синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи при 1200 °С в течение 8 ч. Идентификацию полученного продукта проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре с использованием CuK_α -излучения. Определяли объем пор полученного алюмината кальция (0.56 г/см³) и методом пропитки в поры образца вводили 1, 3 и 5 % Eu_2O_3 . Образцы высушивали и отжигали при температуре 1200 °С в течение 8 ч. Полученные нанопорошки люминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ наносили на полированные кварцевые пластинки с помощью спиртового раствора.

Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ образцов измеряли при оптическом возбуждении монохроматизированным излучением ксеноновой лампы и излучением He—Cd-лазера на $\lambda = 325$ нм при комнатной температуре (300 К) и регистрировали с помощью широкодиапазонного спектрометра Solar SDH-IV. Температурное тушение ФЛ нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, помещенных в гелиевый криостат, анализировалось по спектрам излучения при температурах 10—300 К и возбуждении излучением He—Cd-лазера на $\lambda = 325$ нм. Влияние уровня оптического возбуждения в интервале от 40 до $2.3 \cdot 10^3$ кВт/см² на спектры и эффективность излучения анализировалось по интегральным (регистрация на спектрометре) спектрам ФЛ образцов при возбуждении импульсным 10-нс излучением N₂-лазера на $\lambda = 337$ нм при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Полупроводниковая матрица CaAl_2O_4 с размером кристаллитов ~10—100 нм обладает интенсивной люминесценцией в красной области спектра в форме широкой полосы в диапазоне 620—720 нм с интенсивным максимумом при 657 нм (рис. 1, а, кривая 2). Внесение в матрицу ионов Eu^{3+} 1 ат.% приводит к появлению в спектре люминесценции интенсивных структурных линий в диапазоне 560—720 нм с наиболее интенсивной при 615 нм, которые связаны с переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 1—4$) в ионах Eu^{3+} (рис. 1, б, кривая 2). Увеличение массовой доли ионов Eu^{3+} до 3 ат.% вызывает рост интегральной интенсивности спектральных линий с преобладанием узкой

линии при 615 нм (рис. 1, *в*, кривая 2). Дальнейшее увеличение доли ионов Eu^{3+} до 5 ат.% приводит к уменьшению интегральной интенсивности спектра излучения на 20 % (рис. 1, *г*, кривая 2).

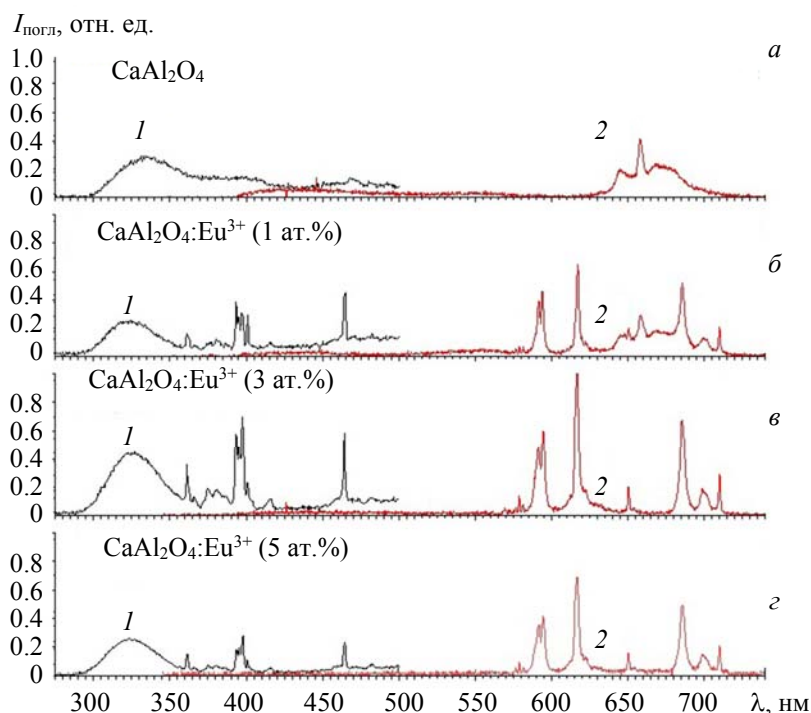


Рис. 1. Спектры возбуждения ФЛ на $\lambda = 657$ (*а*) и 615 нм (*б—г*) (1) и спектры ФЛ при возбуждении излучением 337 нм (2) и температуре 300 К нанолюминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ с массовой долей ионов Eu^{3+} 0—5 ат. %

Спектр возбуждения ФЛ полупроводниковой матрицы CaAl_2O_4 на $\lambda = 657$ нм представляет собой широкую структурную полосу с максимумами при 335 и 395 нм и перекрывает диапазон 300—500 нм (рис. 1, *а*, кривая 1). Внесение ионов Eu^{3+} в полупроводниковую матрицу приводит к появлению в спектре возбуждения узких структурных линий, наиболее интенсивные из которых с максимумами при 363, 393 и 466 нм (рис. 1, *б—г*, кривые 1). Обнаруженные узкие линии обусловлены оптическими переходами ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ в Eu^{3+} соответственно [9, 10].

Исследование люминесценции нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ при ~ 10 К показало наличие в спектрах излучения характерной узкой экситонной полосы с максимумом при 653 нм, которая подвержена сильному затуханию и смещению на 4 нм при увеличении температуры до 300 К (рис. 2). При этом для образцов с содержанием ионов Eu^{3+} 0 и 1 ат.% с увеличением температуры от 10 до 300 К происходит увеличение интенсивности низкоэнергетического крыла широкой полосы излучения полупроводниковой матрицы в диапазоне 620—720 нм (рис. 2, *а* и *б*).

Падение интегральной интенсивности излучения нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ с содержанием ионов Eu^{3+} от 1 до 5 ат.% при увеличении температуры от 10 до 300 К составило не более 30 % и связано с механизмами температурного тушения. Для чистой матрицы CaAl_2O_4 падение интегральной интенсивности ФЛ 47 %.

Исследование спектров ФЛ нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ в интервале уровней оптического возбуждения от 40 до $2.3 \cdot 10^3$ кВт/см² импульсным 10-нс излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337$ нм показало высокую устойчивость положения и формы их спектров излучения (рис. 3).

Эффективность излучения нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ с массовой долей Eu^{3+} 0—5 ат.% постоянная при плотности мощности возбуждающего лазерного излучения < 60 кВт/см² (рис. 4, *а*). Для чистой полупроводниковой матрицы CaAl_2O_4 она составляет 34 % с последующим плавным уменьшением до 5 % (на 85 %) при увеличении мощности до 2190 кВт/см² (кривая 1). Для активированных

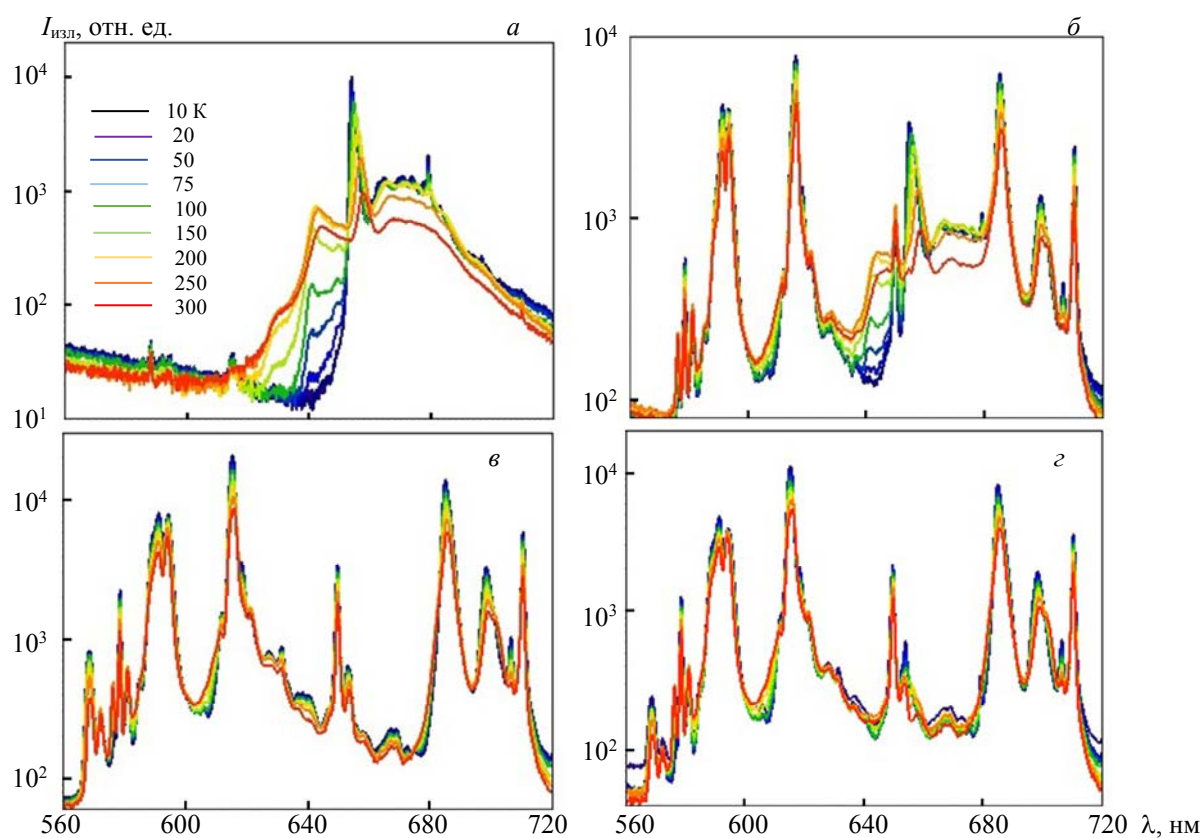


Рис. 2. Спектры ФЛ нанолуминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ с массовой долей ионов Eu^{3+} 0 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 ат. % (г) в интервале температур 10—300 К при возбуждении излучением He–Cd-лазера на 325 нм

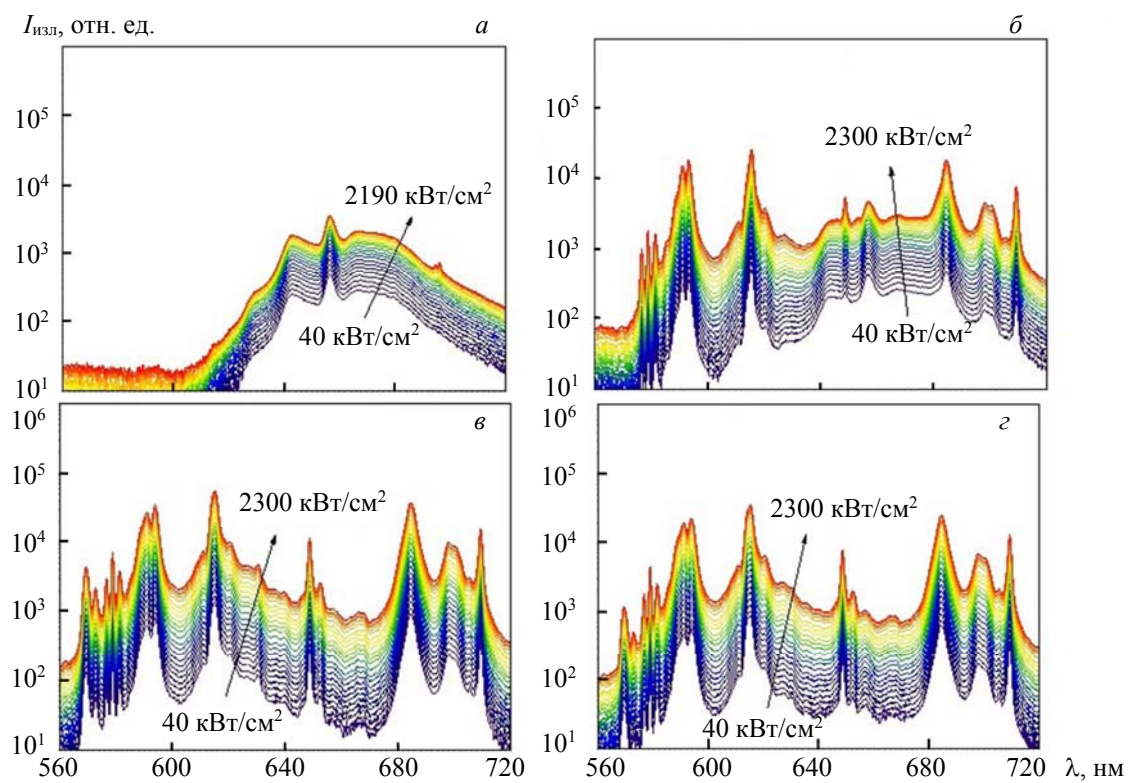


Рис. 3. Спектры ФЛ нанолуминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ с массовой долей ионов Eu^{3+} 0 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 ат. % (г) в интервале уровней оптического возбуждения от 40 до $2.3 \cdot 10^3$ кВт/см² излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337$ нм

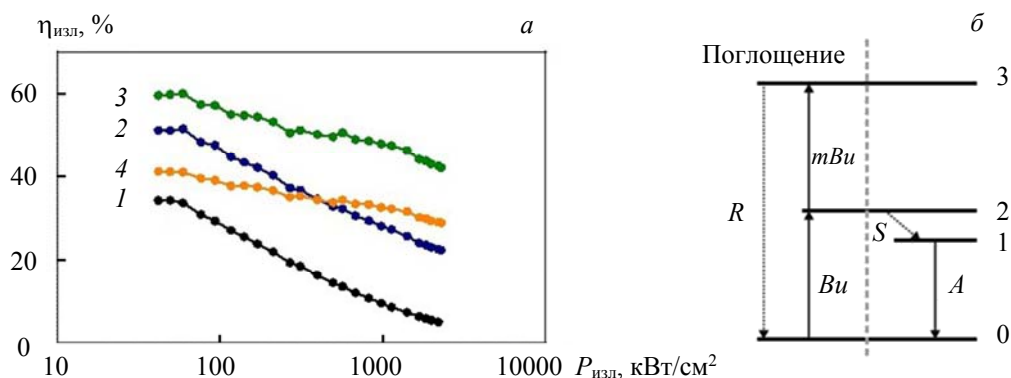


Рис. 4. Зависимость эффективности ФЛ нанолуминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ от уровня возбуждения излучением N_2 -лазера на $\lambda = 337$ нм при температуре 300 К (а) при Eu^{3+} 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 ат. % (4) и упрощенная модель электронных переходов в ионах РЗЭ (б)

ионами Eu^{3+} (1, 3 и 5 ат. %) нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ эффективность излучения при плотности мощности возбуждения 40—60 кВт/см² составляет 51, 60 и 41 % соответственно. Увеличение плотности мощности возбуждения до 2300 кВт/см² приводит к падению их эффективности ФЛ на 57, 30 и 29 % соответственно (кривые 2—4). Для всех образцов падение эффективности ФЛ обратимое.

Теоретическая интерпретация механизмов обнаруженного обратимого тушения эффективности ФЛ при высоких уровнях возбуждения проведена на основе упрощенной модели электронных переходов в ионах РЗЭ (рис. 4, б). Процесс накачки предполагает поглощение из основного состояния (переход 0→2 с вероятностью Bu) и поглощение из возбужденного состояния (2→3 с вероятностью mBu) с последующей безызлучательной релаксацией на основное состояние (вероятность R). Параметр m учитывает, во сколько раз негативный канал 2→3 интенсивнее либо слабее канала 0→2. После накачки релаксация в канале 2→1 (вероятность S) заселяет уровень 1, с которого происходит ФЛ в результате перехода 1→0 (вероятность A). Длительности импульсов накачки ($T_{\text{возб}} = 10$ нс) значительно меньше постоянной времени затухания ФЛ ионов Eu^{3+} (~1.5 мс) [12]. Ввиду этого допустимо разделить по времени процессы поглощения и ФЛ. Этап накачки описывается динамическими уравнениями:

$$\frac{dn_0}{dt} = -Bun_0 + Bun_2 + mBun_2, \quad n_0(0) = 1, \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = Bun_0 - Bun_2 - mBun_2, \quad n_2(0) = 0, \quad (2)$$

где n_0 и n_2 — населенности на уровнях 0 и 2; u — плотность энергии в среде. Из (1) и (2) следует, что к моменту окончания импульса накачки длительностью $T_{\text{возб}}$ населенность уровня 2:

$$n_2(T_{\text{возб}}) = (m+2)^{-1} [1 - \exp(-(m+2)BuT_{\text{возб}})]. \quad (3)$$

Эффективность возбуждения среды определим как отношение накопленной в среде энергии $n_2(T_{\text{возб}})$ к энергии импульса накачки $I_{\text{возб}}$, пропорциональной $BuT_{\text{возб}}$:

$$\eta = \frac{1 - \exp(-(m+2)BuT_{\text{возб}})}{(m+2)BuT_{\text{возб}}}. \quad (4)$$

Таким образом, эффективность возбуждения зависит от параметров Bu и m , характеризующих вероятности поглощения в каналах 0→2 и 2→3 двухступенчатого возбуждения. Зависимости эффективности ФЛ от накачки, рассчитанные по (4), с качественными значениями Bu и mi повторяют ход экспериментальных зависимостей, что подтверждает адекватность модели. Основная причина резкого падения эффективности — насыщение поглощения за время действия импульса накачки. Порог необратимого падения эффективности ФЛ исследуемых образцов не достигнут даже при плотности мощности накачки 2300 кВт/см².

Заключение. Порошки нанолуминофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ обладают интенсивной фотолюминесценцией в красной области видимого спектра. Анализ спектров возбуждения фотолюминесценции данных полупроводников показал возможность их эффективного возбуждения УФ-синим излучением.

ем с $\lambda_{\text{возб}} = 335, 400$ и 465 нм. В спектрах излучения исследуемых образцов обнаружена интенсивная полоса вблизи 653 нм при температуре 10 К. Температурное тушение интегральной интенсивности спектров излучения нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ не превышает 30% , в том числе 47% для чистой матрицы CaAl_2O_4 . Выявлена чрезвычайно высокая устойчивость положения и формы спектров фотолюминесценции исследуемых микропорошков в интервале уровней возбуждения излучением N_2 -лазера от 40 до $2.3 \cdot 10^3$ кВт/см² с постоянной эффективностью фотолюминесценции до ~ 60 кВт/см². Дальнейшее увеличение уровня возбуждения приводит к обратимому падению эффективности фотолюминесценции нанопорошков $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($0, 1, 3$ и 5 ат.%) на $85, 57, 30$ и 29% соответственно. Порог необратимого падения эффективности излучения нанолуминофоров не достигается даже при плотности мощности накачки 2300 кВт/см².

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Республики Азербайджан (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+(2017)-393).

- [1] **C. F. Klingshirn.** Semiconductor Optics, 4 ed., Berlin, Springer-Verlag (2012)
- [2] **W. Koechner.** Solid-State Laser Engineering, 6 ed., New York, Springer-Verlag (2006)
- [3] **N. C. George, K. A. Denault, R. Seshadri.** Ann. Rev. Mater. Res., **43** (2013) 481—501
- [4] **B. G. Tagiyev, O. B. Tagiyev, E. G. Asadov.** Opt. Spectrosc., **122**, N 5 (2014) 757—763
- [5] **B. G. Tagiyev, S. A. Abushov, E. G. Asadov, F. A. Kazimova, O. B. Tagiyev.** Crystallography Rep., **60**, N 6 (2015) 924—928
- [6] **E. G. Asadov, F. A. Kazimova, T. Sh. Ibragimova, K. O. Tagiev.** Tech. Phys. Lett., **43**, N 2 (2017) 201—204
- [7] **M. S. Leonenia, E. V. Lutsenko, M. V. Rzhetski, G. P. Yablonskii, T. G. Naghiyev, H. B. Ganbarova, O. B. Tagiev.** J. Lumin., **181** (2017) 121—127
- [8] **E. G. Asadov.** Modern Phys. Lett. B, **32**, N 25 (2018) 1850306(1—9)
- [9] **R. J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Lukowiak, A. Bednarkiewicz, S. Lis, W. Strek.** J. Lumin., **133** (2013) 102—109
- [10] **M. Freeda, G. Suresh.** Mater. Today. Proc., **4** (2017) 4260—4265
- [11] **N. Avci, K. Korthout, M. A. Newton, P. F. Smet, D. Poelman.** Opt. Mater. Express, **2**, N 3 (2022) 321—330
- [12] **M. S. Leonenia, E. V. Lutsenko, M. V. Rzhetski, G. P. Yablonskii, T. G. Naghiyev, H. B. Ganbarova, O. B. Tagiev.** Opt. Mater., **54** (2016) 45—49