

PACS 63.20.dk 74.25.Kc

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $ZnGa_2Se_4$ ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ Eu и Nd

И.А.МАМЕДОВА

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
irada_mamedova@yahoo.com*

Получена: 07.05.2021
Принята к печати: 17.09.2021

Ключевые слова: $ZnGa_2Se_4(Eu^{3+}, Nd^{3+})$, фотолюминесценция, внутрицентровые переходы.

РЕФЕРАТ
Исследованы спектры фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4(Eu^{3+}, Nd^{3+})$ при комнатной температуре. Впервые обнаружены и идентифицированы спектральные линии в спектре фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4$ в области 580-750нм при легировании Eu и в области спектра 860-950нм при легировании атомами Nd, которые связаны с внутрицентровыми переходами в ионах Eu^{3+} и Nd^{3+} .

ВВЕДЕНИЕ

Изучение излучательных характеристик широкозонных полупроводников позволяет создавать на их основе различные приборы (светоизлучающие диоды, детекторы) для коротковолновой области спектра. В последние годы широко используются методы введения редкоземельных атомов в полупроводниковые кристаллические материалы, различные оксиды, гранаты и др. Внедрение редкоземельных активаторов позволяет получать эффективное свечение с достаточно высоким квантовым выходом. Эффективность излучения увеличивается при использовании микро- и наноструктур соединений легированных РЗЭ. Например, в [1] приводятся результаты влияния атомов европия на излучательные характеристики оксиды $Lu_2O_3:Eu$. Авторы [1] наблюдали интенсивное красное свечение при 611нм, с увеличением интенсивности возбуждения из спонтанной люминесценции переходит в индуцированное свечение. В [2] исследованы спектры люминесценции европия в различных нанокристаллических породах.

Соединения $A^2B^3C_4^6$ характеризуются яркой люминесценцией, высокой фоточувствительностью, значительными значениями ширины запрещенной зоны ~2,4-4эВ, что представляет интерес для использования в качестве матрицы для легирования РЗЭ. Следует

отметить, что имеется незначительное количество работ, в которых приводятся результаты исследования люминесцентных характеристик соединений $A^2B^3C_4^6$ с использованием РЗЭ в качестве активаторов [3-7]. Впервые было обнаружено зелёное свечение в $ZnGa_2Se_4$ легированном атомами Eu [3]. Исследования $ZnGa_2Se_4$ с примесью европия показали, что Eu в этих соединениях образует незначительное количество соединения $EuGa_2S_4$, которое ответственно за излучение при 536нм. В [6] наблюдаемая полоса в ФЛ $ZnGa_2Se_4:Eu$ при 566нм авторами приписана переходу $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ в ионе Eu.

Легирование ионами Nd соединений $A^2B^3C_4^6$ проявляет электронные переходы Nd, в основном, в ИК области спектра [8]. В [9] показано, что ионы неодима интенсивно люминесцируют в УФ- и видимой областях (250-750нм) в спектрах импульсной катодолуминесценции иттрий-алюминиевого граната и перовскита, активированных неодимом. В [10] интенсивную полосу при 780нм, обнаруженную в $EuGa_2Se_4:Nd$, авторы связывают с внутрицентровым переходом в ионе Nd^{3+} , зависимость интенсивности этой полосы от уровня возбуждения имеет нелинейный характер.

Учитывая актуальность исследований излучательных характеристик полупроводни-

ковых соединений с примесью редкоземельных атомов для получения интенсивного свечения в различных областях спектра, в настоящей работе приводятся результаты исследования спектров фотолюминесценции кристаллов $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ и $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для измерений были синтезированы из исходных компонентов Zn, Ga и Se взятых в стехиометрическом соотношении в графитизированных кварцевых ампулах. Примесь редкоземельного элемента Eu(5%), Nd(2%) вводилась во время синтеза. Рентгendifрактометрические исследования проводились на приборе Bruker D8 Advance. Параметры решетки $a=b=5,5110\text{Å}$, $c=10,9643\text{Å}$, $c/a=1,989$. $ZnGa_2Se_4$ кристаллизуется в тетрагональной структуре (пр. гр. S_4^2). Измерения спектров фотолюминесценции были проведены на кофокальном лазерном микроспектрометре Nanofinder 30 (Токуо Instr., Japan). В качестве источника возбуждающего света использовался фемтосекундный перестраиваемый сапфировый с примесью Ti лазер (Spectra Physics, USA) с длиной волны на второй гармонике $\lambda=400\text{нм}$ и максимальной мощностью 10мВт и лазер Nd:YAG с выходной длиной волны излучения $\lambda_{exc}=532\text{нм}$ с максимальной мощностью 10мВт. Детектором излучения являлась охлаждаемая (термоэлектрическим способом до -70°C) CCD камера (1024 на 128 пикселя), работающая в режиме счёта фотонов, время экспозиции обычно составляло 1сек., мощность падающего на образец излучения 3-5мВт, диаметр луча около 4ммк.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На Рис.1 представлен спектр ФЛ $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ при возбуждении 400нм при 300К. Как видно из Рис.1, спектр состоит из узких линий с различными интенсивностями, все они находятся в диапазоне длин волн 580-750нм. При возбуждении люминесценции происходит возбуждение электронов на ионах европия из нижнего уровня 7F_0 на вышележа-

щие уровни N. Из этих уровней электроны релаксируют на уровень 3D_0 . Эти линии расщеплены кристаллическим полем, поэтому в спектре наблюдается тонкая структура.

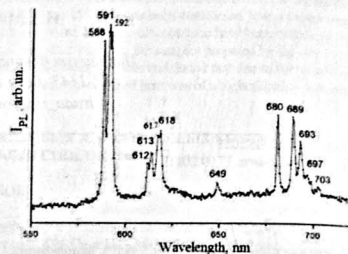


Рис.1
Спектр фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ при 300К.

Следует отметить, что в противоположность данным в [1], где авторы наблюдали интенсивную красную люминесценцию: полосу излучения при 61нм, в нашем случае наблюдаются 4 узких линии при 612, 613, 617, 618нм, которые соответствуют правилам отбора [11], электродипольному переходу ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$. В отличие от результатов [1] в $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ линии при 581нм не наблюдаются. В спектре $ZnGa_2Se_4:Eu$ в наиболее интенсивной полосе выделяются узкие линии при 588, 591, 592нм, которые могут быть приписаны к переходу ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Этот переход, согласно правилам отбора [11], является магнитодипольным переходом и излучение, также с высокой интенсивностью, обнаружено в спектре люминесценции в нанокристаллических порошках YAG:Eu³⁺ [2]. При 649нм (Рис. 1) наблюдается слабая линия, соответствующая магнитному дипольному переходу ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

В спектре ФЛ $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ полоса, соответствующая электродипольному переходу ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_4$ расщеплена на три узкие линии при 680, 689, 693нм и слабое плечо при 698нм. В этой полосе также присутствует слабый пик при 703нм, в этой же области при 709нм

наблюдался наиболее интенсивный переход в спектре люминесценции YAG:Eu³⁺ [2].

На Рис.2 представлен спектр ФЛ $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$. Из 10 наблюдавшихся линий самыми интенсивными являются линии при 898, 905нм. Все спектральные линии соответствуют внутрицентровому переходу $Nd^{3+} {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

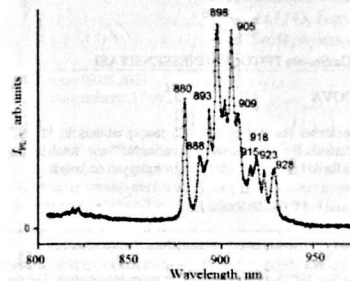


Рис.2
Спектр фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$ при 300К.

Полуширина всех линий наблюдаемых в спектре ФЛ $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ и $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$ порядка 1-2,5нм. В Таблице 1 приведена идентификация линий Eu^{3+} и Nd^{3+} в $ZnGa_2Se_4$.

1. А.Н.Грузенцов, Г.А.Емельченко, Ю.В.Ермолаева, В.М.Масалов, А.В.Толмачов, Р.Бенлоуи, С.Бартоу. *Спонтанная красная люминесценция монокристаллов $Li_2O_2:Eu$. Физика твёрдого тела*, 53 (2011) 1198-1202.
2. И.Е.Колесников. *Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия. Дис. на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. Санкт-Петербургский Гос. Университет*, (2015).
3. C.Weckleder, Sh.Zhang, H.Haueseler. *Photoluminescence of $ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$* , *Z. Kristallogr.*, 220 (2005) 277-280.
4. Yu.Ruijin, L.Ruixin, C.Wang, J.Chen, Zh.Wang, B.K.Moon, J.H.Jeong. *Photoluminescence proper-*

Таблица 1

Идентификация полос ФЛ Eu и Nd в $ZnGa_2Se_4$

Длина волны, нм	$ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$			
	588, 591, 592	612, 613, 617, 618	649	680, 689, 693, 697, 703
Переход	${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_4$
Длина волны, нм	$ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$			
	880, 888, 898, 905, 909, 915, 918, 923, 928			
Переход	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$			

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы из исходных компонентов Zn, Ga и Se, взятых в стехиометрическом соотношении, кристаллы $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$. Исследованы спектры фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ и $ZnGa_2Se_4:Nd$ при комнатной температуре. В спектре ФЛ $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ преобладает жёлто-оранжевый цвет 588-592нм. Линии в спектре фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4:Eu^{3+}$ связаны с внутрицентровыми переходами в ионе Eu^{3+} ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_4$, а в случае $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$ с электронным переходом ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+2017-15/02/1).

1. А.Н.Георгиевни, Б.Тагиев, Г.Г.Гусейнов, Т.Г.Керимова, О.Б.Тагиев. *Особенности структуры и фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$* , *Неорганические материалы*, 46 (2010) 524-527.
2. И.Г.Насибов, И.А.Мамедова, З.Кадырлыга, Т.Г.Керимова. *Фотолюминесценция $ZnGa_2Se_4$ легированного атомами Nd*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of green emitting $ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$ phosphors*, *J. Electrochem. Soc.*, 159 №5 (2012) 188-192.
3. S.Iida, T.Matsumoto, N.Mamedov, G.An, Y.Matsumoto, O.Tagiev, A.Bayramov, R.Jabbarov, B.Tagiev. *Observation of laser oscillation from $CaGa_2Se_4:Eu^{2+}$* , *Japanese Journal Applied Physics*, 36 (1997) 857-859.
4. А.Н.Георгиевни, Б.Тагиев, Г.Г.Гусейнов, Т.Г.Керимова, О.Б.Тагиев. *Особенности структуры и фотолюминесценции $ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$* , *Неорганические материалы*, 46 (2010) 524-527.
5. И.Г.Насибов, И.А.Мамедова, З.Кадырлыга, Т.Г.Керимова. *Фотолюминесценция $ZnGa_2Se_4$ легированного атомами Nd*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of*

- physics-mathematical and technical sciences, *Physics and Astronomy*, XXXVI №2 (2016) 28-31.
8. И.А.Мамедова. Идентификация полос люминесценции иона Nd^{3+} в $ZnGa_2S_4$ *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, XXXVII №5 (2017) 121-124.
 9. А.В.Расулева, В.И.Соломонов. Идентификация полос люминесценции иона Nd^{3+} в алюми-
натах иттрия $Y_2Al_2O_7$ и $YAlO_3$, *Физика твердого тела*, 47 (2005) 1432-1434.
 10. А.М.Pashayev, B.G.Tagiyev, S.A.Abusev, O.B.Tagiyev, F.A.Kazimova. *Photoluminescence of $EuGa_2Se_4: Nd^{3+}$* , *Optics and Photonics Journal*, 2 (2012) 59-63.
 11. М.И.Гайдук и др. *Спектры люминесценции европия*, М: Наука, (1974) 195.

Eu və Nd ATOMLARI İLƏ AŞQARLANMIŞ $ZnGa_2Se_4$ -nin FOTOLÜMINESSENSİYASI

İ.Ə.MƏMMƏDOVA

$ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$ və $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$ -nin fotoluminensiya spektrləri otaq temperaturunda tədqiq edilmişdir. İlk dəfə olaraq $ZnGa_2Se_4:Eu^{2+}$ fotoluminensiya spektrində 580-750nm oblastında Eu^{2+} ionunun və $ZnGa_2Se_4:Nd^{3+}$ -nin fotoluminensiya spektrində 860-930nm oblastında Nd^{3+} -nin daxili-mərkəzi keçidlərlə bağlı olan spektral xətlər müəyyən edilmişdir.

PHOTOLUMINESCENCE OF Eu and Nd DOPED $ZnGa_2Se_4$

I.A.MAMEDOVA

The photoluminescence spectra of $ZnGa_2Se_4: Eu^{2+}$ and $ZnGa_2Se_4: Nd^{3+}$ have been studied at room temperature. For the first time, lines were discovered in the photoluminescence spectrum of $ZnGa_2Se_4: Eu^{2+}$ in the range of 580-750nm and in the case of $ZnGa_2Se_4: Nd^{3+}$ spectral lines observed at 860-930nm, which were associated with intracenter transitions in the Eu and Nd ions.