

# Фотолюминесценция наноломинофоров $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ при высоких уровнях оптического лазерного возбуждения

Б. Д. Урманов<sup>1</sup>, М. С. Леоненя<sup>1</sup>, Г. П. Яблонский<sup>1</sup>, О. Б. Тагиев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

*e-mail: b.urmanov@ifanbel.bas-net.by*

<sup>2</sup>Институт Физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан;

<sup>3</sup>Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

Изучены фотолюминесцентные (ФЛ) свойства наноломинофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  в интервале уровней лазерного возбуждения от 40 до  $2.3 \cdot 10^3$  кВт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Спектры ФЛ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  имеют форму узких линий и перекрывают красную область видимого спектра с максимумом на 615 нм. Исследование спектров возбуждения ФЛ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  показало возможность их эффективного возбуждения излучением вблизи 335 нм, 390 нм и 465 нм. Выявлена чрезвычайная стойкость положения и формы спектров ФЛ исследуемых нанопорошков в интервале уровней возбуждения от 40 кВт/см<sup>2</sup> до  $2.3 \cdot 10^3$  кВт/см<sup>2</sup> с постоянным значением эффективности ФЛ до 60 кВт/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение уровня возбуждения приводит к обратимому падению эффективности ФЛ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (0, 1, 3 и 5 ат. %) на 85 %, 57 %, 30 % и 29 %, соответственно. Порог необратимого падения эффективности излучения образцов не был достигнут даже при плотности мощности накачки 2300 кВт/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** наноломинофоры, редкоземельные ионы, спектры фотолюминесценции, спектры возбуждения фотолюминесценции, высокий уровень возбуждения

## Введение

Исследования в области получения новых высокоэффективных люминофоров с излучением в сине-зеленой, желтой и красной областях видимого спектра являются актуальной задачей для создания современных устройств визуализации и освещения [1]. Совершенствование технологий изготовления современных УФ-синих источников возбуждающего излучения приводит к значительному повышению их выходной мощности и росту требований к используемым люминофорам, в частности, стабильности их люминесцентных и энергетических характеристик при высоких уровнях накачки. Перспективными в данном ключе являются различные микро- и нанопорошки халькогенидных и алюминатных полупроводниковых матриц, активированных редкоземельными ионами. Ранее нами было показано, что твердые растворы халькогенидных полупроводников  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  обладают чрезвычайной стойкостью формы и положения спектра в интервале уровней возбуждения вплоть до  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, а эффективность излучения таких твердых растворов сохраняет постоянное значение вплоть до  $2 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> [2]. В качестве нового эффективного красного люминофора с линейчатым спектром излучения перспективным является нанопорошок  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  [3–5]. Для установления возможности его использования в современных устройствах визуализации и освещения, необходимо изучение стабильности спектров и эффективности ФЛ при высоких уровнях лазерного возбуждения, чему и посвящена настоящая работа.

## Методика эксперимента

Порошки наноломинофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ , были нанесены на полированные кварцевые пластинки при помощи спиртового раствора. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (ВФЛ) образцов исследуемых образцов измерялись при оптическом возбуждении монохроматизированным излучением ксеноновой лампы и излучением HeCd-лазера на длине волны 325 нм. Регистрация при этом осуществлялась с помощью широкодиапазонного спектрометра Solar SDH-IV. Влияние уровня оптического возбуждения на спектры и эффективности излучения в интервале от 40 кВт/см<sup>2</sup> до

$2.3 \cdot 10^3$  кВт/см<sup>2</sup> анализировалось по интегральным (регистрация на спектрометр) спектрам ФЛ образцов при возбуждении импульсным 10-ти наносекундным излучением N<sub>2</sub>-лазера на длине волны 337 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре (300 К).

### Результаты и обсуждение

Полупроводниковая матрица CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с размером кристаллитов порядка 10 – 100 нм обладает видимой люминесценцией в красной области спектра в форме широкой полосы, которая перекрывает спектральный диапазон от 620 нм до 720 нм с интенсивным пиком на длине волны 657 нм (рис. 1, а, красная кривая). Внесение в матрицу ионов трехвалентного европия, массовой долей в 1 ат. %, приводит к появлению в спектре люминесценции интенсивных структурных линий в диапазоне от 560 нм до 720 нм с наиболее интенсивной на длине волны 615 нм (рис. 1, б, красная кривая). Увеличение массовой доли ионов Eu<sup>3+</sup> до 3 ат. % приводит к значительному увеличению интегральной интенсивности спектральных линий со значительным преобладанием узкой линии на 615 нм (рис. 1, в, красная кривая). Дальнейшее увеличение доли ионов Eu<sup>3+</sup> до 5 ат. % привело к уменьшению интегральной интенсивности спектра излучения на 20 % (рис. 1, г, красная кривая).

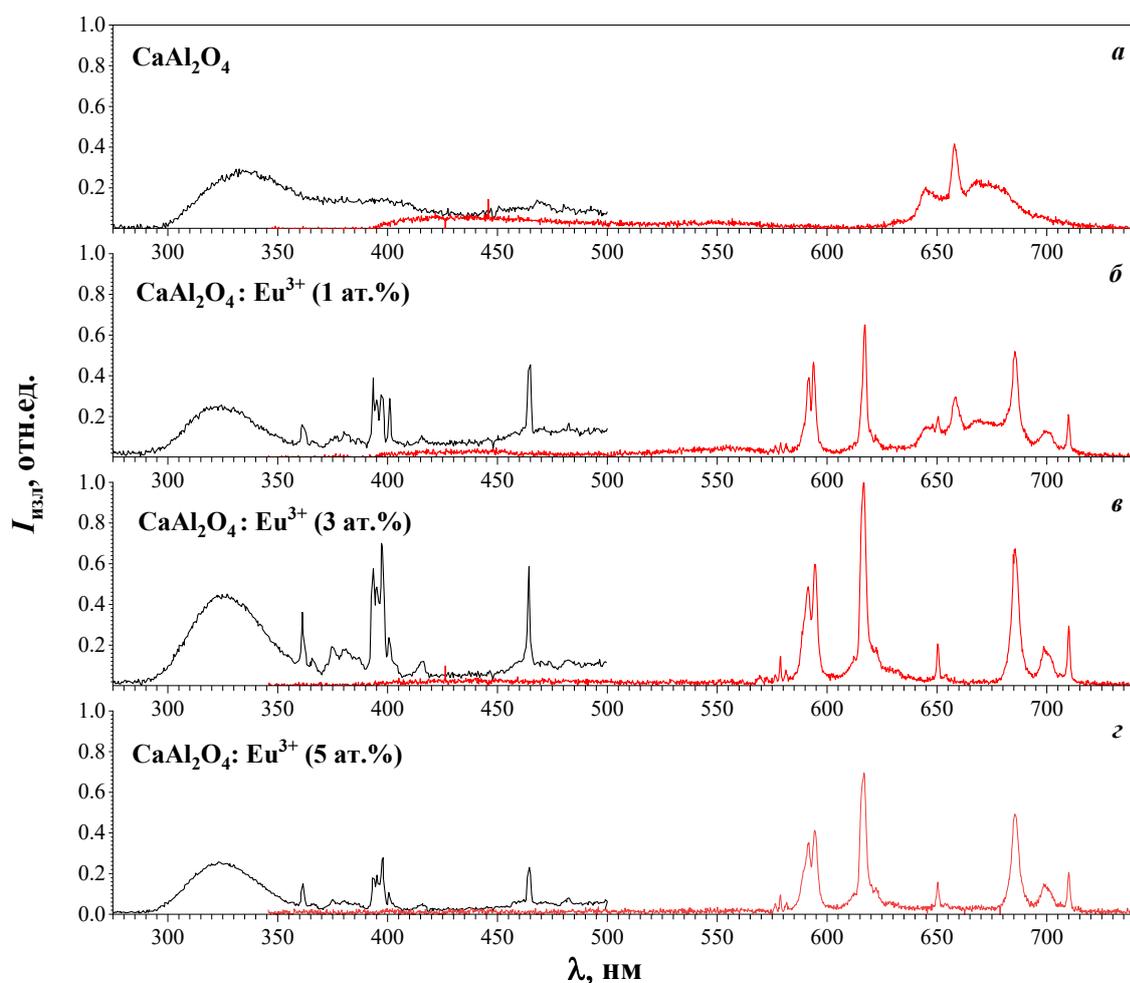


Рис. 1. – Спектры ВФЛ (черные кривые) наноломинофоров CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> с массовой долей редкоземельных ионов от 0 до 5 ат. % при возбуждении излучением на длине волны 657 нм (а) и 615 нм (б, в и г), а также их спектры ФЛ при возбуждении излучением на 337 нм (красные кривые) и температуре 300 К.

Спектр возбуждения ФЛ полупроводниковой матрицы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  на длине волны излучения 657 нм представляет собой широкую полосу с максимумами вблизи 335 нм и 395 нм, и перекрывает спектральный диапазон от 300 до 500 нм (рис. 1, а, черная кривая). Внесение редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в полупроводниковую матрицу привело к появлению в ее спектре возбуждения структурных линий вблизи 400 нм, а также интенсивных линий на 362 нм и 465 нм (рис. 1, б, в и г – черные кривые).

Исследование спектров ФЛ нанопорошков  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  в интервале уровней оптического возбуждения от  $40 \text{ кВТ/см}^2$  до  $2.3 \cdot 10^3 \text{ кВТ/см}^2$  импульсным 10-ти наносекундным излучением  $\text{N}_2$ -лазера на длине волны 337 нм показало чрезвычайную стойкость положения и формы их спектров излучения (рис. 2).

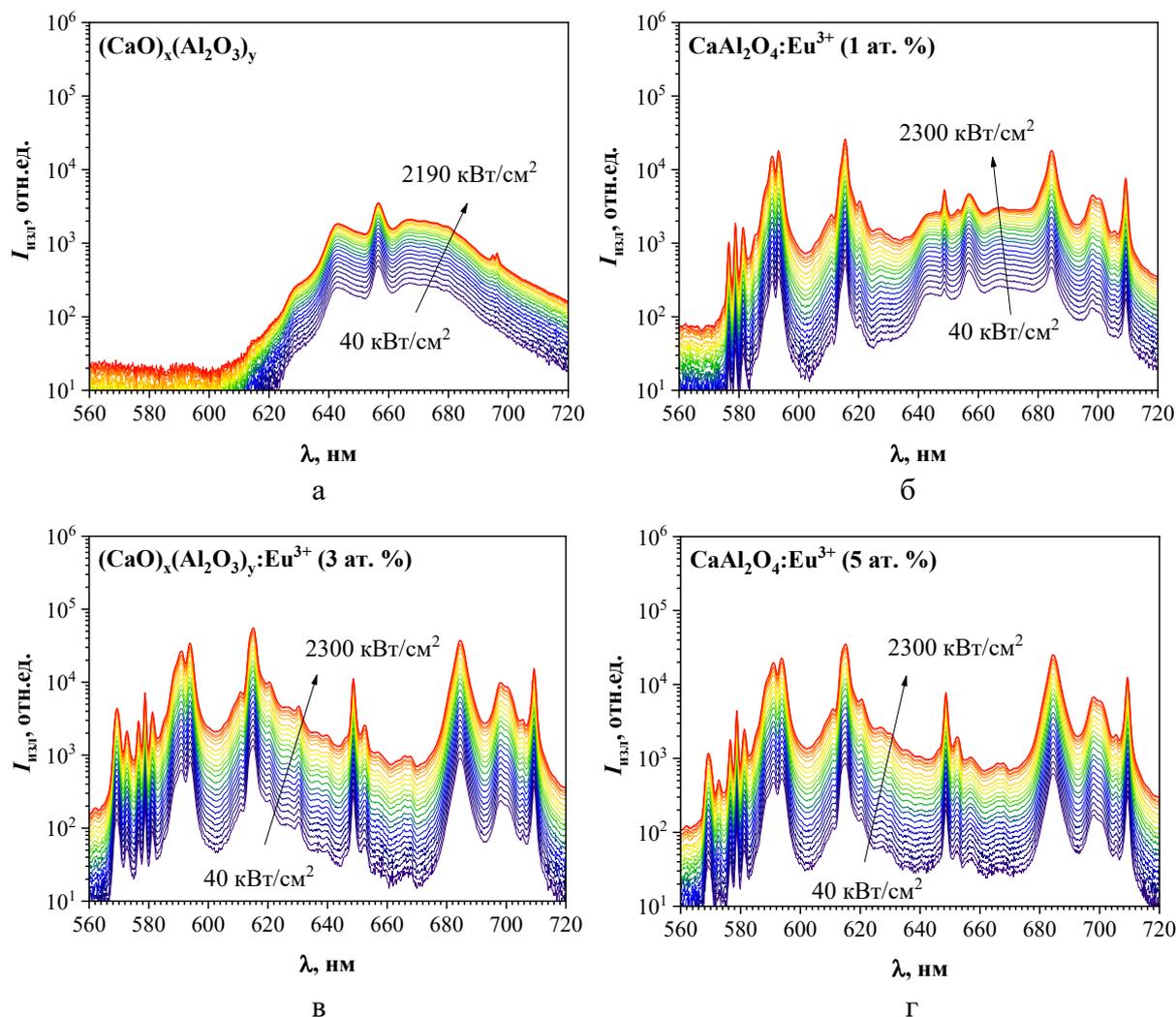


Рис. 2. – Спектры ФЛ нанолуминофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ , с массовой долей ионов  $\text{Eu}^{3+}$ : 0 ат. % (а), 1 ат. % (б), 3 ат. % (в) и 5 ат. % (г) в интервале уровней оптического возбуждения  $40 - 2.3 \cdot 10^3 \text{ кВТ/см}^2$  излучением  $\text{N}_2$ -лазера на длине волны 337 нм.

Эффективность излучения нанопорошков полупроводников  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  с массовой долей редкоземельных ионов от 0 до 5 ат. % имеет постоянное значение при плотности мощности возбуждающего лазерного излучения вплоть до  $60 \text{ кВТ/см}^2$  (рис. 3). Для чистой полупроводниковой матрицы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  это значение составляет 34 % с последующим плавным уменьшением до 5 % (на 85 %) при увеличении мощности до  $2190 \text{ кВТ/см}^2$  (рис. 3, черная кривая). Для активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  нанопорошков

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (1, 3 и 5 ат. %) значение эффективности излучения при плотности мощности возбуждения 40 – 60  $\text{кВт}/\text{см}^2$  составляет 51 %, 60 % и 41 %, соответственно. Последующее увеличение плотности мощности возбуждения до 2300  $\text{кВт}/\text{см}^2$  приводит к падению эффективности ФЛ на 57 %, 30 % и 29 % для нанолуминофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  с массовой долей ионов  $\text{Eu}^{3+}$  1, 3 и 5 ат. %, соответственно (рис 3, синяя, зеленая и оранжевая кривые). Для всех образцов падение эффективности ФЛ является обратимым.

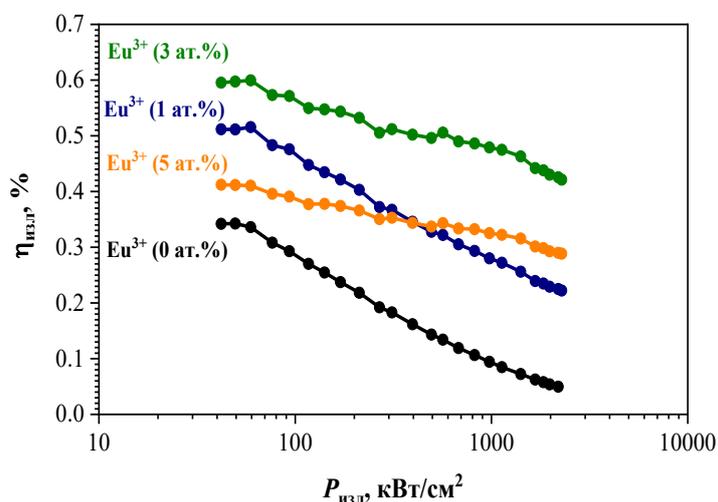


Рис. 3. – Зависимость эффективности ФЛ нанолуминофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  от уровня возбуждения излучением  $\text{N}_2$ -лазера на длине волны 337 нм и при температуре 300 К.

В предыдущей работе [6], для описания процесса падения эффективности излучения халькогенидных полупроводников, активированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  была предложена упрощенная модель электронных переходов в ионах РЗЭ, в соответствии с которой обнаруженное линейное в логарифмической шкале падение эффективности излучения исследуемых микропорошков связано с насыщением поглощения возбуждающего излучения. На основании данной модели и полученных схожих зависимостей эффективности излучения нанолуминофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  от уровня возбуждения с соответствующими зависимостями, представленными в работе [6], можно сделать вывод, что падение эффективности излучения данных микропорошков также вызвано процессом насыщением поглощения возбуждающего излучения. Значение порога необратимого падения эффективности ФЛ исследуемых образцов не было достигнуто даже при плотности мощности накачки 2300  $\text{кВт}/\text{см}^2$ .

### Заключение

Порошки нанолуминофоров  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  обладают интенсивной ФЛ в красной области видимого спектра. Анализ спектров ВФЛ данных полупроводников показал возможность их эффективного возбуждения УФ-синим излучением вблизи 335 нм, 400 нм и 465 нм. Выявлена чрезвычайная стойкость положения и формы спектров ФЛ исследуемых микропорошков в интервале уровней возбуждения излучением  $\text{N}_2$ -лазера от 40  $\text{кВт}/\text{см}^2$  до  $2.3 \cdot 10^3$   $\text{кВт}/\text{см}^2$  с постоянным значением эффективности ФЛ: до ~ 60  $\text{кВт}/\text{см}^2$ . Дальнейшее увеличение уровня возбуждения приводит к обратимому падению эффективности ФЛ 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  $\text{кВт}/\text{см}^2$ .

## Благодарности

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант №EIF-BGM-3-BRFTF-2+(2017)-393.

## Литература

1. George N. C., Denault K. A., Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting. *Annual Review of Materials Research*. 2013. Vol. 43. P. 481–501.
2. Leanenia M. S., E. V. Lutsenko., Rzhetski M. V., Yablonskii G. P., Naghiyev T. G., Ganbarova H. B., Tagiev O. B. Photoluminescence of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  solid solutions in wide excitation intensity and temperature intervals. *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 181. P. 121–127.
3. Wiglusz R. J., Grzyb T., Lukowiak A., Bednarkiewicz A., Lis S., Strek W. Tuning luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  nanophosphores with  $\text{Na}^+$  co-doping. *Journal of Luminescence*. №133. 2013. P. 102–109.
4. Freeda M., Suresh G. Structural and Luminescent properties of Eu-doped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  Nanophosphor by sol-gel method. *Materials Today: Proceedings* 4. 2017. P. 4260–4265.
5. Avci N., Korthout K., Newton M. A., Smet P. F., Poelman D. Valence states of europium in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  phosphors. *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*. Vol. 2. No. 3. P. 321–330.
6. Савва В. А., Леоненя М. С., Урманов Б. Д. Спектральные и энергетические характеристики халькогенидов с ионами  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , и  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении интенсивным наносекундным излучением. Сборник статей 11-го Белорусско-Российского семинара «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе». Минск. 2017. С. 150–153.

## Photoluminescence of nanophosphors $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ at high levels of optical laser excitation

B. D. Urmanov<sup>1</sup>, M. S. Leanenia<sup>1</sup>, G. P. Yablonskii<sup>1</sup>, O. B. Tagiev<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus;*  
*e-mail: b.urmanov@ifanbel.bas-net.by*

<sup>2</sup>*Institute of Physics of NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan;*

<sup>3</sup>*M.V. Lomonosov Department of MSU, Baku, Azerbaijan*

The photoluminescence (PL) properties of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoluminophores have been studied in the range of laser excitation levels from 40 to  $2.3 \cdot 10^3$  kW/cm<sup>2</sup> at room temperature. The PL spectra of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  have the shape of narrow lines and overlap the red region of the visible spectrum with a maximum at 615 nm. An investigation of the PL excitation spectra of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  showed the possibility of their efficient excitation by radiation near 335 nm, 390 nm, and 465 nm. Extreme stability of the position and shape of the PL spectra of the studied nanopowders was revealed in the range of excitation levels from 40 kW/cm<sup>2</sup> to  $2.3 \cdot 10^3$  kW/cm<sup>2</sup> with a constant value of the PL efficiency up to 60 kW/cm<sup>2</sup>. A further increase in the level of excitation leads to a reversible decrease in the PL efficiency of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (0, 1, 3, and 5 at. %) by 85 %, 57 %, 30 %, and 29 %, respectively. The threshold for an irreversible drop in the radiation efficiency of the samples was not reached even at a pump power density of 2300 kW/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** nanoluminophores, rare-earth ions, photoluminescence spectra, photoluminescence excitation spectra, high excitation level.