

## Фотолюминесценция в композитах на основе люминофора $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ в полиэтилене низкой плотности

О. Б. Тагиев<sup>1, 2)</sup>, Т. Д. Ибрагимов<sup>1)</sup>, И. С. Рамазанова<sup>1)</sup>, Э. Г. Асадов<sup>1)</sup>,  
А. Ф. Нуралиев<sup>1)</sup>, Т. Я. Оруджев<sup>2)</sup>, Е. В. Луценко<sup>3)</sup>, В. Н. Павловский<sup>3)</sup>, А. В.  
Данильчик<sup>3)</sup>, Г. П. Яблонский<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана, Баку,  
Азербайджан, e-mail: [azhep@physics.ab.az](mailto:azhep@physics.ab.az)

<sup>2)</sup> Филиал Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в Баку,  
Баку, Азербайджан e-mail: [oktay58@mail.ru](mailto:oktay58@mail.ru)

<sup>3)</sup> Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
e-mail: [a.danilchik@ifanbel.bas-net.by](mailto:a.danilchik@ifanbel.bas-net.by)

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ, а также кинетики свечения композитов на основе полиэтилена низкой плотности с различным содержанием люминесцентного наполнителя  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ . Показано, что интенсивность ФЛ максимальна и обусловлена переходом  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$  при концентрации наполнителя 7 об. %.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция; люминофор; полиэтилен низкой плотности; тиогаллат кальция; европий.

## Photoluminescence in composites based on $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor in low density polyeththylene

О. В. Tagiyev<sup>1, 2)</sup>, Т. D. Ibragimov<sup>2)</sup>, I. S. Ramazanova<sup>1)</sup>, E. A. Asadov<sup>1)</sup>, A. F. Nuraliyev<sup>1)</sup>  
E. V. Lutsenko<sup>3)</sup>, V. N. Pavlovskii<sup>3)</sup>, A. V. Danilchuk<sup>3)</sup>, G. P. Yablonskii<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
e-mail: [azhep@physics.ab.az](mailto:azhep@physics.ab.az)

<sup>2)</sup> Baku Branch of M.V. Lomonosov Moscow State University, Baku, e-mail: [oktay58@mail.ru](mailto:oktay58@mail.ru)

<sup>3)</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus, Minsk, Belarus,  
e-mail: [a.danilchuk@ifanbel.bas-net.by](mailto:a.danilchuk@ifanbel.bas-net.by)

The photoluminescence (PL) and PL excitation spectra (PLE) as well as the luminescence kinetics of composites based on low-density polyethylene with different contents of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  were studied. It was shown that the PL intensity is maximal and due to the  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  ions at the filler concentration of 7 vol. %.

**Keywords:** photoluminescence; phosphor; low-density polyethylene; calcium thiogallate; europium.

### Введение

Разработка высокоэффективных люминофоров для видимой области спектра является одной из важнейших прикладных задач. Тиогаллат кальция ( $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ ), активированный редкоземельными элементами, является одним из перспективных люминесцентных материалов [1–3]. Этот люминофор широко используется на практике в различных системах освещения, индикации, в медицине и т. д. Спек-

троскопические свойства и большая эффективность свечения подобных люминофоров обеспечивают высокие эксплуатационные характеристики. Однако это не единственное требование к соответствующим устройствам. Люминесцентные элементы должны быть устойчивыми к воздействию воды, солнечного излучения и температуры. Люминофор сам по себе не может удовлетворять этим требованиям. Поэтому необходимо его капсулирование. Ранее мы изучали фотолюминесцентные (ФЛ) свойства полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с добавкой  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{+2}$  [1, 4]. Показано, что положение максимума ФЛ не изменяется с увеличением концентрации добавок  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{+2}$  и составляет около 550 нм. При этом ее интенсивность максимальна при концентрации наполнителя 5 об. %. Однако ПЭВП не полностью прозрачен в видимой области спектра. В связи с этим возникающее излучение частично поглощается матрицей. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) относительно прозрачен в указанной области спектра. Поэтому эффекта частичного гашения люминесценции матрицей не происходит. Кроме того, ПЭНП характеризуется большой долей молекулярных боковых ответвлений, благодаря чему устойчив к разрывам и проколам. Он прочный, достаточно гибкий и упругий материал, обладает высокой химической стойкостью, высокими эксплуатационными характеристиками как при низких, так и высоких температурах. В дополнение к этим свойствам он более технологичен в изготовлении из него различных изделий.

В работе представлены результаты исследования спектров ФЛ и возбуждения ФЛ в интервале длин волн 450 – 700 нм при непрерывном возбуждении, а также кинетики свечения при импульсном возбуждении композитов на основе ПЭНП и добавок  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{+2}$ .

## 1. Методика эксперимента

Поликристаллы  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  (5 мол. %) готовили из стехиометрических количеств порошков  $\text{CaS}$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .  $\text{EuF}_3$  использовали для активации европием. Синтез этого материала осуществлялся твердофазной реакцией в графитовом тигле при температуре 1000°C и вакууме  $10^{-4}$  Торр в течение 4 часов. После синтеза проводили четырехчасовой отжиг при 700°C в атмосфере аргона с сероводородом. Полученные образцы вначале измельчали в агатовой ступке до поперечных размеров частиц менее  $5 \cdot 10^{-3}$  м, затем в планетарной микромельнице (модель Pulverisette 7, фирма Fritsch, Германия).

В качестве матрицы использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), в который добавляли частицы  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ . Полученную смесь с разной концентрацией наполнителя (3 об. %, 5 об. %, 7 об. % и 9 об. %) перемешивали при комнатной температуре ультразвуковым диспергатором Ultrasonic Cleaner NATO CD-4800 (Китай) в течение 4 часов. Образцы композитов были получены горячим прессованием при температуре 120°C и давлении 15 МПа. Время прессования после достижения выбранной температуры составляло 15–20 минут. Диаметр и толщина полученных пленок составляли 32 мм и 50–70 мкм соответственно.

Для возбуждения люминофора излучением на длинах волн 280 нм и 370 нм использовалась непрерывная Хе-лампа (450 Вт), при регистрации кинетики затухания люминесценции возбуждение осуществлялось импульсной Хе-лампой

(25 Вт). Излучаемый образцом свет собирался оптическим волокном, расположенным перпендикулярно поверхности образца на расстоянии 10 мм от поверхности образца, и анализировался многофункциональным спектрофлуориметром Fluorolog-3.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1. показаны спектры возбуждения полимерной матрицы с разным процентным содержанием люминофорного наполнителя  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ . Для регистрации спектров возбуждения щель регистрирующего монохроматора была установлена на длину волны 555 нм. Спектры ФЛ измерялись при длине волны возбуждения 280 нм. Как видно из рис. 1, спектр возбуждения достаточно широк и охватывает интервал длин волн 250 – 500 нм. Лучшая аппроксимация тремя гауссианами даёт следующие значения положений отдельных полос: 282 нм (4.39 эВ), 340 нм (3.64 эВ), 450 нм (2.75 эВ).

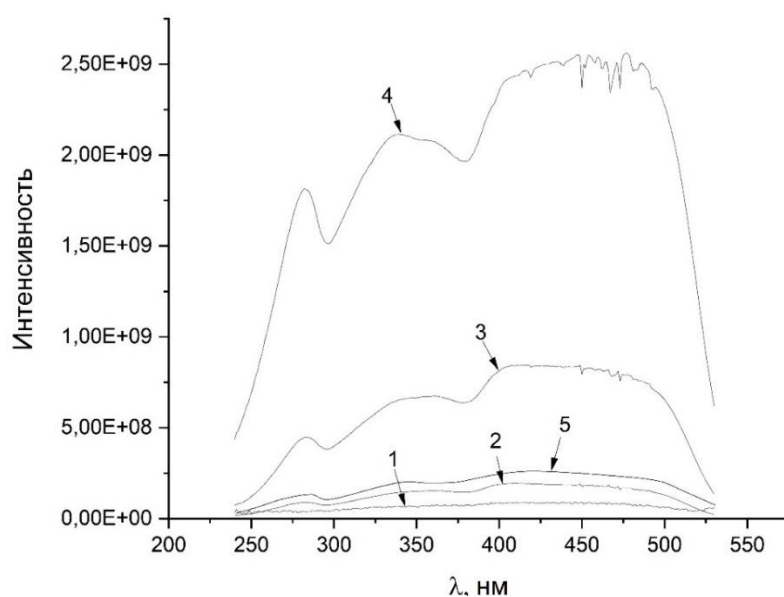


Рис.1. Спектры возбуждения ФЛ полимерной матрицы с разным процентным содержанием наполнителя  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ : (1) чистый ПЭНП; (2) ПЭНП+3об.%; (3) ПЭНП+5 об.%; (4) ПЭНП+7 об.%; (5) ПЭНП+9 об.%. на длине волны 555 нм

Наполнитель  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  приводит к разгоранию достаточно интенсивной широкой полосы излучения с максимумом 555 нм (рис. 2). Полимерная матрица практически не люминесцирует и только при 100-кратном увеличении интенсивности видна низкоинтенсивная широкая полоса ФЛ с максимумом 480 нм и с тремя локальными максимумами в интервале длин волн 590–700 нм. Интенсивность полосы с максимумом 555 нм, которая обусловлена внутрицентровым переходом  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  иона  $\text{Eu}^{2+}$ , увеличивается с ростом содержания наполнителя ( $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\% \text{Eu}$ ) и достигает максимального значения при 7%  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\% \text{Eu}$ . С увеличением концентрации наполнителя  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  до 9 об. % интенсивность ФЛ уменьшается почти в два раза. При этом положение максимумов ФЛ и форма полос не меняются, что указывает на независимость ФЛ от уровня активации.

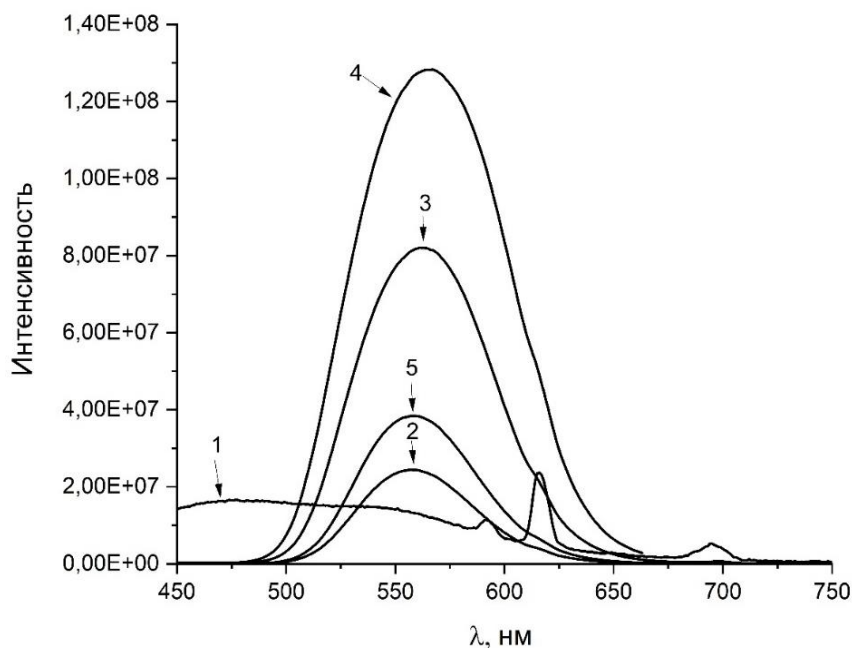


Рис.2. Спектры люминесценции полимерной матрицы с разным процентным содержанием наполнителя  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ : (1) чистый ПЭНП; (2) ПЭНП+3об.%; (3) ПЭНП+5 об.%; (4) ПЭНП+7 об.%; (5) ПЭНП+9 об.% при длине волны возбуждения 280 нм

Применив соотношение зеркальной симметрии между спектрами излучения и возбуждения, определено значение энергии поглощения  $E_{abs} = 2.67$  эВ. Формулы для энергий переходов поглощения  $f \rightarrow d$  и излучения  $d \rightarrow f$  могут быть выведены согласно формуле, данной в работе [5]:

$$E_{abs} = E_{free} - D \quad (1)$$

$$E_{emi} = E_{free} - D - \Delta S \quad (2)$$

где  $E_{free}$  – разность энергий нижних энергетических уровней  $4f^7$  и  $4f^6(^7F_0)5d$  свободных ионов;  $D$  – энергия нижнего энергетического уровня, так называемая энергия красного сдвига и  $\Delta S$  – сдвиг Стокса. Энергия сдвига Стокса  $\Delta S$  была вычислена из спектров возбуждения и излучения:  $\Delta S = E_{abs} - E_{emi} = 2.67 - 2.19 = 0.48$  эВ. Известная величина энергии поглощения  $E_{abs}$  позволяет нам найти величину энергии красного сдвига  $D$ :  $D = E_{free} - E_{abs} \approx 4.2 - 2.67 = 1.53$  эВ ( $E_{free} = 4.2$  эВ для иона  $\text{Eu}^{2+}$  [6]).

По точке пересечения спектров возбуждения и излучения определена энергия нулевой фононной линии  $E_0 = 2.36$  эВ (525 нм).

Кинетика люминесценции полосы с максимумом при 555 нм (Возбуждение длиной волны 314 нм. Определено время жизни возбужденного состояния  $4f^65d$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в полимерной матрице с разным процентным содержанием наполнителя  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ . В таблице представлены результаты определения времен жизни для различных образцов на двух стадиях затухания.

**Значения времен жизни для двух стадий затухания люминесценции в композитах с различным содержанием  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  в ПЭНП**

ПЭНП(x)- $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ (y)	$\tau_1$ , мкс	$\tau_2$ , мкс	$\langle\tau\rangle$ , мкс
x =97%, y = 3%	0,166	0,473	0,460
x =95%, y = 5%	0,160	0,475	0,464
x =93%, y = 7%	0,191	0,486	0,469
x =91%, y = 9%	0,206	0,487	0,470

**Заключение**

Установлено, что положение полосы ФЛ 555 нм, обусловленной переходом  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  двухвалентного европия, не зависит от концентрации наполнителя на основе полиэтилена низкой плотности и перекрывает область спектра от 500 нм до 650 нм. Интенсивность ФЛ в композитах на основе полиэтилена низкой плотности и частиц  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  максимальна при концентрации 7 об. %, что связано с более равномерным распределением частиц в матрице.

**Библиографические ссылки**

1. Влияние уровня возбуждения на фотолюминесценцию тиогаллата бария, активированного ионами европия и церия / В. З. Зубелевич [и др.] // ЖПС. 2011. Т. 78, № 2. С. 254–260.
2. Energy transfer in Ce and Eu co-doped barium thiogallate: A photoluminescence characterization / M. Marceddu [et al.] // Mater. Sci. Eng. 2008. Vol. 146. P. 216219.
3. *Nazarov M.* Structural and luminescent properties of calcium, strontium and barium thiogallates / M. Nazarov, D. Y. Noh, H. Kim // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 107. P. 456–464.
4. Dielectric, electrical conductivity, and photoluminescence properties of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  added high-density polyethylene / O. B. Tagiyev [et al.] // J. Appl. Phys. 2023. Vol. 133. P. 135103-1-4.
5. *Dorenbos P.*  $f \rightarrow d$  transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds // J. Phys. Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 575–594.
6. *Sugar J., Spector N.* Spectrum and energy levels doubly ionized europium (Eu III) // J. Opt. Soc. 1974. Vol. 11. P. 1484–1490.