

Фотолюминесценция кристаллов щелочноземельного тиогалата $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Tm}, \text{Yb}$ при комнатной температуре

П. П. Першукевич¹⁾, О. Б. Тагиев^{2, 3)}, Э. Г. Асадов²⁾, Т. Ш. Ибрагимова²⁾,
Ф. А. Казимова²⁾, М. В. Бельков¹⁾, А. А. Таболич¹⁾, Е. В. Луценко¹⁾,
Е. В. Муравицкая¹⁾, В. Н. Павловский¹⁾, Б. Д. Урманов¹⁾, Г. П. Яблонский¹⁾

¹⁾ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

²⁾ Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана, Баку,
Азербайджан e-mail: azhep@physics.ab.az

³⁾ Филиал Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в Баку,
Баку, Азербайджан; e-mail: oktay58@mail.ru

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ (СВФЛ) микрокристаллических порошков тиогалатов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}, 5\%\text{Yb}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Yb}$ при комнатной температуре. СВФЛ исследовались в диапазоне длин волн от 240 нм до 850 нм, а спектры ФЛ – в диапазоне 400–2100 нм при возбуждении в УФ и фиолетово-голубой области спектра. Сделан вывод, что в тиогалатах ионы тулия находятся в двух- и трехвалентных состояниях (Tm^{2+} и Tm^{3+}), а также ионы тулия образуют состояние с переносом заряда (СПЗ) с матрицей. Показано, что в кристаллах $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$, активированных ионами Yb^{3+} , эффективность фотолюминесценции многократно возрастает по сравнению с неактивированными, а граница эффективного возбуждения смещается с 420 нм до 530 нм. Возрастание эффективности фотолюминесценции в тиогалате объяснено безызлучательным переносом энергии от ионов иттербия, в том числе, и от образующих СПЗ с матрицей.

Ключевые слова: $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Tm}, \text{Yb}$ соединение; ионы Tm^{2+} и Tm^{3+} ; состояние с переносом заряда; фотолюминесценция; спектры возбуждения; перенос энергии.

Photoluminescence of alkaline earth thiohalate $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Tm}, \text{Yb}$ crystals at room temperature

P. P. Pershukevich¹⁾, O. B. Tagiev^{2, 3)}, E. G. Asadov²⁾, T. Sh. Ibragimova²⁾,
F. A. Kazimova²⁾, M. V. Belkov¹⁾, A. A. Tabolich¹⁾, E. V. Lutsenko¹⁾,
E. V. Muravitskaya¹⁾, V. N. Pavlovskii¹⁾, B. D. Urmanov¹⁾, G. P. Yablonskii¹⁾

¹⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

²⁾ Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan,
e-mail: azhep@physics.ab.az

³⁾ Branch of Moscow State University named after M. V. Lomonosov in Baku, Baku, Azerbaijan,
e-mail: oktay58@mail.ru

The photoluminescence (PL) spectra and PL excitation spectra (PLES) of microcrystalline powders of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}, 5\%\text{Yb}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$, and $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Yb}$ thiohalates were studied at room temperature. The PLES were studied in the wavelength range from 240 to 850 nm, and the PL spectra were studied in the range of 400–2100 nm with excitation in the UV and violet-blue spectral regions. It was concluded that thulium ions in thiohalates exist in di- and trivalent states (Tm^{2+} and Tm^{3+}), and that thulium ions also form a charge-transfer state (CTS) with the matrix. It was shown that in $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$ crystals activated with Yb^{3+} ions, the photoluminescence efficiency increases many times over that of unactivated crystals, and the effective excitation limit shifts from 420 to 530 nm. The increase in

photoluminescence efficiency in thiogallate is explained by nonradiative energy transfer from ytterbium ions, including those that form the CTS with the matrix.

Keywords: $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Tm,Yb}$ compound; Tm^{2+} and Tm^{3+} ions; charge transfer state; photoluminescence; excitation spectra; energy transfer.

Введение

Анализ литературных данных по фотолюминесценции (ФЛ) ионов тулия, внедренных в различные кристаллы (YAG , фториды, фосфаты, ZrO_2) и др.) показывает, что фотофизические свойства люминесценции ионов Tm^{3+} в значительной степени зависят от матрицы, в которую они внедрены. Известно, что ионы тулия могут находиться в двух- и трехвалентных состояниях (Tm^{2+} и Tm^{3+}), а также ионы тулия могут образовывать состояния с переносом заряда (СПЗ, Charge Transfer States, CTS) с матрицей.

Одним из ранее изучаемых классов матриц, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), являются щелочноземельные тиогаллаты. При использовании щелочноземельных тиогаллатов в качестве матрицы создаются благоприятные условия для высокоэффективного излучения РЗИ. Широкая запрещенная зона щелочноземельных тиогаллатов в совокупности с энергией фононов ~ 43 мэВ обеспечивают низкую вероятность безызлучательных многофононных переходов и высокую эффективность люминесценции.

В наших недавних работах [1, 2] было установлено, что вследствие легирования кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:3\%Nd}$ ионами Yb в СВФЛ появляется интенсивная фиолетово-зеленая полоса, вызванная образованием СПЗ ионов Nd^{3+} с матрицей, с максимумом около 485 нм. При возбуждении в пределах этой полосы интенсивности ФЛ инфракрасных полос неодима возрастают на два порядка, а вне этой полосы – на один порядок по сравнению с аналогичными интенсивностями ФЛ нелегированного кристалла. В связи с отмеченными эффектами, возникающими при солегировании ионов Nd^{3+} ионами Yb^{3+} в кристаллах CaGa_2S_4 , а также с целью расширения спектрального диапазона люминесценции на среднюю ИК область спектра, представляло интерес изучить особенности /закономерности/ характеристик ФЛ при солегировании ионов Tm^{3+} ионами Yb^{3+} . Основными объектами исследования были кристаллы $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:5\%Tm,5\%Yb}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:5\%Tm}$. Для интерпретации полученных данных дополнительно изучены кристаллы $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:5\%Yb}$.

1. Объекты исследования и методика эксперимента

Синтез соединения CaGa_2S_4 осуществлен твердофазной реакцией в стехиометрической смеси порошков CaS и Ga_2S_3 в кварцевой ампуле в вакууме с 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. Синтез проводили при температуре 1100 °С в течение 1 ч, затем полученный материал подвергался процессу отжига при температуре 700 °С в течение 24 ч. Легирование Yb и Tm проводилось в процессе синтеза с использованием YbF_3 и TmF_3 .

Изучение спектральных свойств люминофоров проводилось на измерительном комплексе Lumoscan, основанном на монохроматорах МДР-12 и МДР-23, в котором в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ХВО-150W/1 (OSRAM, Германия). Регистрация спектров фотолюминесценции осуществлялась с помощью охлаждаемых фотоумножителей ФЭУ-100 (230–800 нм) и

ФЭУ-62 (600–1150 нм), работающих в режиме счета фотонов, а также InGaAs-фотодиодов IGA-050-TE2-H и IGA-2.2-030-TE2-H фирмы «Electro-Optical Systems Inc» (Канада, США). Отдельные контрольные измерения скорректированных спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения ФЛ (СВФЛ) проводились на многофункциональном спектрофлуориметре Fluorolog-3 с Т-канальной оптикой производства фирмы HORIBA Scientific (Япония, США, Франция).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (а, б, в) сопоставлены СФ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}, 5\%\text{Yb}$, активированных ионами Yb^{3+} , при различных длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$ (265, 365 и 460 нм), а на рис. 2 (а, б, в) – СВФЛ этих же кристаллов при различных длинах волн регистрации $\lambda_{\text{рег}}$ (800, 1215 и 1800 нм). Все представленные спектры регистрировались при комнатной температуре.

Следует отметить, что пары спектров (кривые 1 и 2) на рис. 1 и рис. 2 для матрицы CaGa_2S_4 , записывались при одинаковых условиях возбуждения и регистрации. Поэтому из этих рисунков (с учетом множителей кратности увеличения на рисунках) можно видеть реальное соотношение интенсивностей, что в достаточной степени позволяет количественно описать наблюдаемые закономерности.

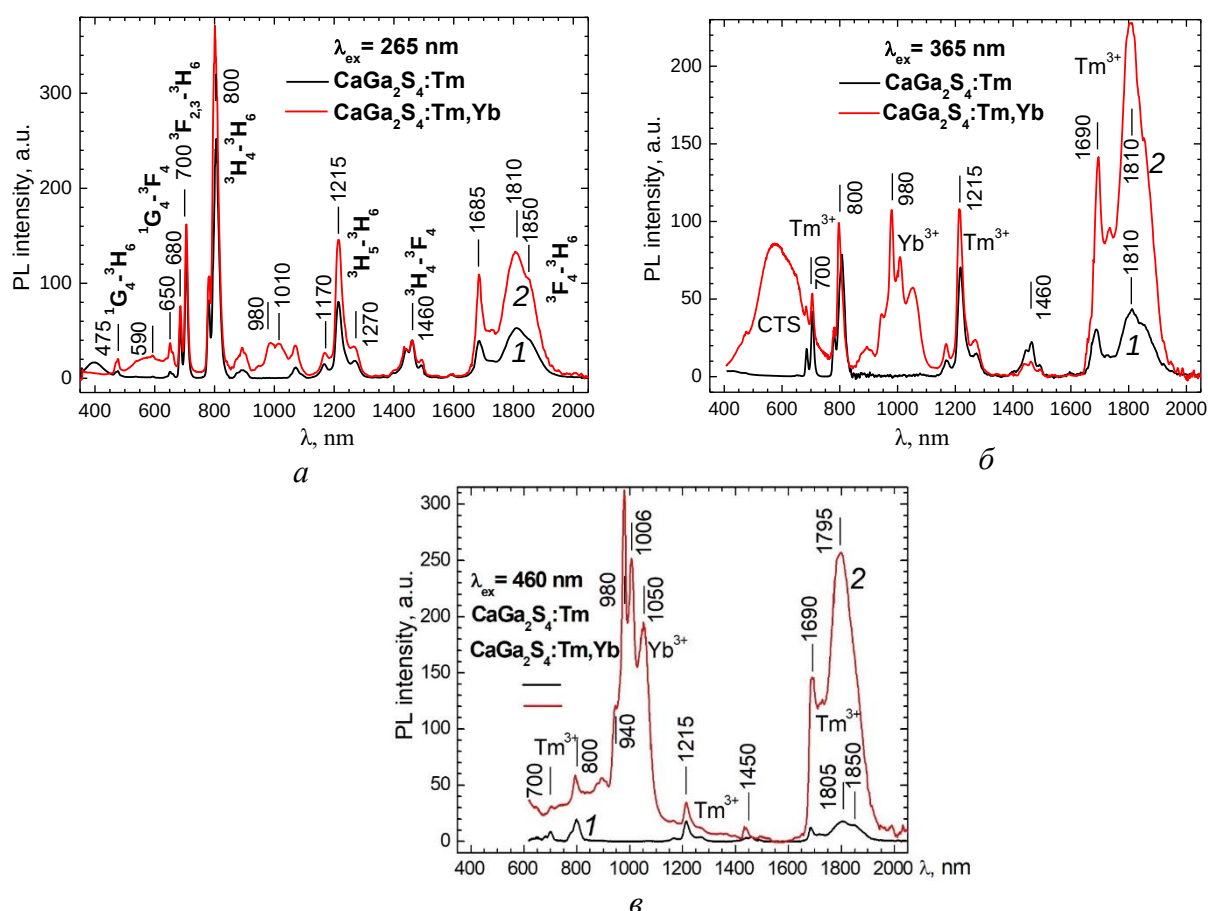
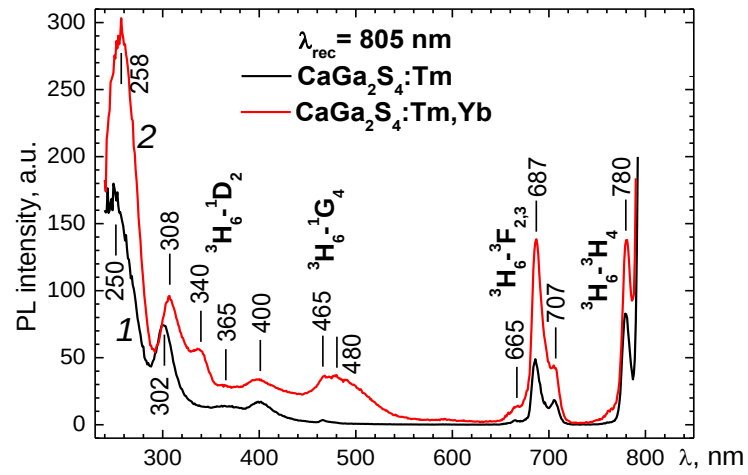
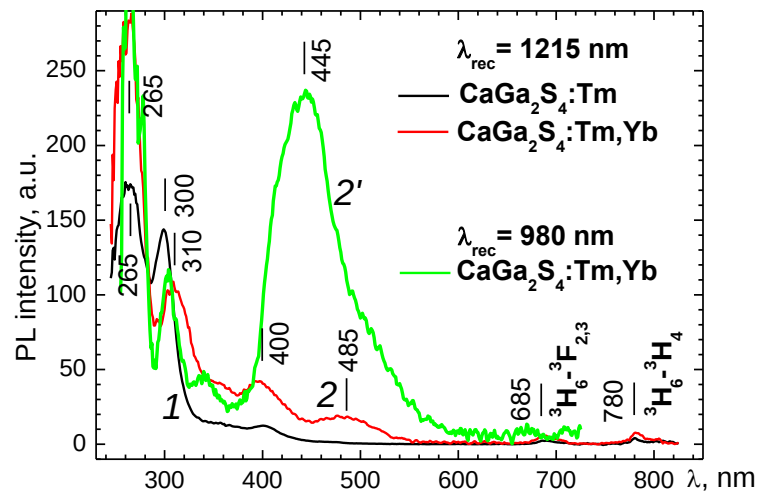


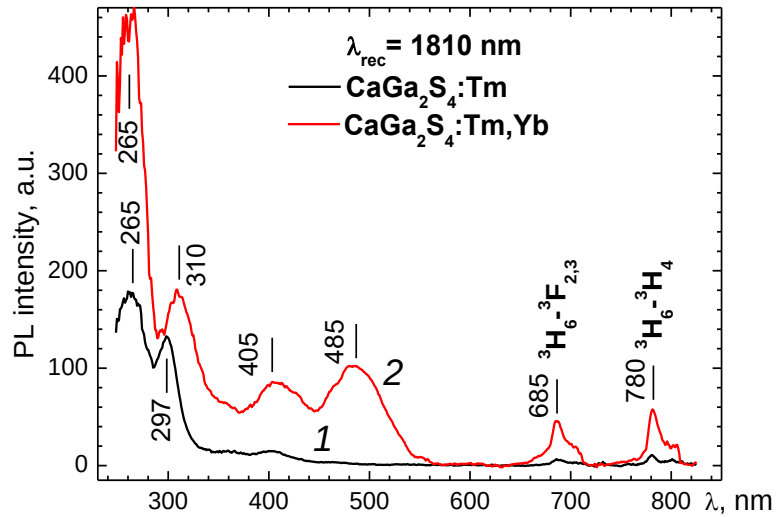
Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$ (1) и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}, 5\%\text{Yb}$ (2, 2'): а – $\lambda_{\text{возб}} = 265$ нм; б – $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм; в – $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм



a



b



в

Рис. 2. СВФЛ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm}$ (1) и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:5\%\text{Tm},5\%\text{Yb}$ (2, 2'):
 а – $\lambda_{\text{рег}} = 805$ нм; б – $\lambda_{\text{рег}} = 1215$ (2) и 980 нм (2'); в – $\lambda_{\text{рег}} = 1810$ нм

Из СФ на рис. 1 (а, б, в), характеризующих ФЛ трехвалентных ионов тулия (Tm^{3+}), видно, что в регистрируемых диапазонах они состоят из восьми групп полос с максимумами вблизи 460, 475, 650, 680, 700, 800, 1215 и 1690–1860 нм, соответствующих оптическим переходам ионов Tm^{3+} : $^1D_2 - ^3F_4$, $^1G_4 - ^3H_6$, $^1G_4 - ^3F_4$, $^3F_2 - ^3H_6$, $^3F_3 - ^3H_6$, $^3H_4 - ^3H_6$, $^3H_5 - ^3H_6$ и $^3F_4 - ^3H_6$.

СФ образцов $CaGa_2S_4:5\%Tm, 5\%Yb$ при общем подобии всё же заметно отличаются от аналогичных спектров $CaGa_2S_4:5\%Tm$: во-первых, появлением широких полос («подставок» под узкими полосами) с $\lambda_{max} \sim 600$ нм и $\lambda_{max} \sim 800$ нм; во-вторых, возрастанием интенсивности в некоторых ИК полосах, особенно в полосе с $\lambda_{max} \sim 1800$ нм (переход $^3F_4 - ^3H_6$), в-третьих, сдвигом максимумов ИК полос (на 5–10 нм) в коротковолновую область. Кроме того, в СФ кристалла $CaGa_2S_4:5\%Tm, 5\%Yb$ также присутствует группа полос иона Yb^{3+} с максимумом 980 нм (переходы $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$).

СВФЛ (рис. 2 (а, б, в), кривые 2) кристалла, соактивированного иттербием $CaGa_2S_4:5\%Tm, 5\%Yb$, характеризуется теми же полосами, что и кристалла $CaGa_2S_4:5\%Tm$, но более интенсивными. Кроме того, в отличие от СВФЛ кристалла $CaGa_2S_4:5\%Tm$, в спектре $CaGa_2S_4:5\%Tm, 5\%Yb$ присутствует интенсивная широкая полоса с максимумом около 485 нм.

Интерпретация природы спектров ФЛ и СВФЛ, механизмы возбуждения и передачи энергии от матрицы к ионам и между ионами Yb и Tm основывается на предположении, что ионы тулия могут находиться в двух- и трехвалентных состояниях (Tm^{2+} и Tm^{3+}), а также ионы тулия могут образовывать состояния с переносом заряда (СПЗ, Charge Transfer States, CTS) с матрицей.

Заключение

Проведены исследования стоксовой фотолюминесценции и спектров возбуждения ФЛ соединений: $CaGa_2S_4:5\%Tm, 5\%Yb$; $CaGa_2S_4:5\%Tm$; $CaGa_2S_4:5\%Yb$ в широком интервале длин волн – от 240 нм до 2100 нм. Показано, что в кристаллах $CaGa_2S_4:5\%Tm$, активированных ионами Yb^{3+} , эффективность фотолюминесценции многократно возрастает по сравнению с неактивированными, а граница эффективного возбуждения расширяется от 420 до 530 нм. Возрастание эффективности фотолюминесценции в титгалате объяснено безызлучательным переносом энергии от ионов иттербия, в том числе, и от образующих СПЗ с матрицей.

Библиографические ссылки

1. Photoluminescence of $CaGa_2S_4:Nd, Yb$ compound at room temperature / P. P. Pershukovich [et al.] // Journal of Luminescence. 2024. V. 275. P. 120818.
2. Кинетика фотолюминесценции кристаллов щелочноземельного титгаллата $CaGa_2S_4$: Nd, Yb при комнатной температуре / П. П. Першукевич [и др.] // ЖПС. 2025. Т. 92, № 2. С. 178–186.