

06.1;09.1

Фотолюминесценция в композитах на основе поливинилденфторида и наполнителя $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ © О.Б. Тагиев^{1,2}, Е.Г. Асадов¹, Ф.А. Казымова¹, Т.Д. Ибрагимов¹, И.С. Рамазанова¹,
А.Ф. Нуралиев¹¹ Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан² Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в Баку, Баку, Азербайджан

E-mail: kazimova-f@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 октября 2022 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2023 г.

Принято к публикации 23 февраля 2023 г.

При комнатной температуре измерены спектры возбуждения и фотолюминесценции люминофорных частиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ в матрице из поливинилденфторида. Проанализированы спектры фотолюминесценции при различных концентрациях ионов Eu^{2+} и установлено, что положение максимума спектров фотолюминесценции не меняется с увеличением содержания ионов Eu^{2+} в соединении и для всех процентных соотношений составляет ~ 550 nm. Излучение с таким максимумом обусловлено электронным переходом $4f^65d^1 \rightarrow 4f^75d$.

Ключевые слова: фотолюминесценция, возбуждение, редкоземельный элемент, люминофор, европий.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.09.55314.19394

Редкоземельный элемент Eu является одним из самых распространенных среди активаторов люминесценции. Излучение иона Eu^{2+} происходит за счет электронных переходов $4f^65d^1 \rightarrow 4f^75d$ в видимой области спектра [1].

В настоящее время разработка высокоэффективных люминофоров для создания устройств визуализации и светотехники в видимой области спектра является одной из важнейших задач. В связи с этим титгаллат кальция (CaGa_2S_4), активированный редкоземельными элементами, привлекает внимание как перспективный люминесцентный материал [2–7].

В последнее время появилось множество публикаций, посвященных разным аспектам получения полимерных композиционных материалов, обладающих фотолюминесцентными свойствами. Эти материалы характеризуются как хорошими механическими свойствами матрицы (полимера), так и люминесцентными свойствами частиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ [8–11].

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) композитов на основе поливинилденфторида и частиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ в интервале длин волн 300–700 nm.

Поликристаллы $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ были приготовлены из стехиометрических количеств порошков CaS и Ga_2S_3 . EuF_3 использовался для активации европием. Синтез этого материала осуществлялся твердофазной реакцией в графитовом тигле при температуре 1000°C и вакууме 10^{-4} Torr в течение 4 h. После синтеза проводился четырехчасовой отжиг при 700°C в атмосфере аргона с сероводородом.

Полученные образцы сначала измельчались в агатовой ступке до поперечных размеров частиц менее

$5 \cdot 10^{-3}$ m, а затем в планетарной микромельнице (модель Pulverisette 7, фирма Fritsch, Германия). При этом размольный стакан микромельницы заполнялся материалом и шарами и помещался в крепления на планетарный диск. Объем размольного стакана и диаметр размольных шаров составляли $1.2 \cdot 10^{-5}$ m³ и $5 \cdot 10^{-3}$ m соответственно. Материал пробы измельчался по планетарному принципу высокоэнергетическим ударом размольных шаров. При запуске прибора планетарный диск вращался в одну сторону, а размольные стаканы — в противоположную сторону вокруг своей оси, и через некоторое время центробежная сила приводила к отделению измельчаемого материала и шаров от внутренних стенок размольных стаканов. Процесс длился 20 min. При этом получались частицы с поперечными размерами менее $1 \cdot 10^{-6}$ m.

Разделение порошка на монодисперсные фракции производилось по времени осаждения τ в колонке с гексаном. Поперечные размеры частиц определялись с помощью следующего соотношения:

$$\tau = \frac{18h\eta}{(\rho_1 - \rho_2)gd^2}, \quad (1)$$

где h — высота колонны, η — коэффициент вязкости жидкости, ρ_1 и ρ_2 — плотности материала частиц и гексана соответственно, g — ускорение свободного падения, d — поперечный размер частиц. Полученные фракции сушили в вакууме 10^{-2} Torr при $T = 50^\circ\text{C}$ в течение недели. Этим методом был получен порошок со средним размером частиц $5 \cdot 10^{-7}$ m.

Поливинилденфторид (ПВДФ) был использован в качестве матрицы, в которую добавляли частицы $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Полученную смесь перемешивали при

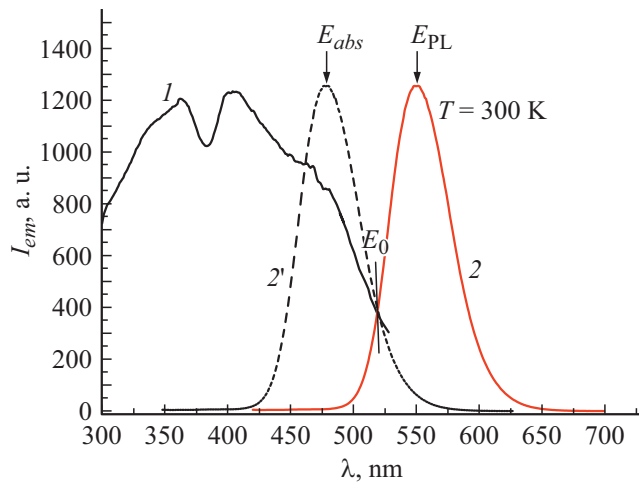


Рис. 1. Спектр возбуждения (1), фотолюминесценции (2) и поглощения (2') для композитов на основе ПВДФ и частиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при комнатной температуре.

комнатной температуре ультразвуковым диспергатором Ultrasonic Cleaner NATO CD-4800 (Китай) в течение 4 ч. Образцы композитов получали горячим прессованием при температуре 165°C и давлении 15 МПа. Время прессования после достижения выбранной температуры составляло 15–20 мин. Диаметр и толщина полученных пленок составляли 4 см и 80–90 μm соответственно.

Спектр возбуждения люминофорных частиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ в матрице из ПВДФ регистрировался при комнатной температуре с помощью ксеноновой лампы. Он состоит из широкой полосы с двумя максимумами, охватывающей диапазон длин волн от 300 до 525 нм (кривая 1 на рис. 1). При возбуждении композитов источниками с длинами волн 360 и 406 нм, соответствующими максимумам в спектре возбуждения, энергетическое положение максимума в спектре ФЛ не меняется. В таком случае можно отметить, что длина волны внешнего возбуждающего излучения не влияет на форму и положение максимумов спектра ФЛ композита, т.е. форма спектра ФЛ не зависит от используемого источника, что является одним из показателей стабильности образца как люминофора. Оба максимума, наблюдаемые в спектре возбуждения, являются результатом перехода $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ иона Eu^{2+} . Спектры ФЛ изготовленных образцов изучались при комнатной температуре с помощью ксеноновой лампы непрерывного действия. Спектры излучения ФЛ наблюдались в видимой области света (480–660 нм). Следует отметить, что наблюдаемая фотолюминесценция в исследуемых композитах обусловлена электронными переходами ионов Eu^{2+} с уровня возбуждения $4f^65d$ на уровень $4f^7$. Полуширина спектра излучения охватывает диапазон длин волн от 526 до 582 нм с максимумом 550 нм (кривая 2 на рис. 1).

При определении параметров красного сдвига (D) и стоксового сдвига (ΔS) применялось правило зеркаль-

ного отражения к пересечению длинноволновой части спектра поглощения с коротковолновой частью спектра излучения. По пересечению спектров возбуждения и излучения определялась энергия нулевой фонной линии [1,12].

Применив соотношение зеркальной симметрии между спектрами излучения и возбуждения, мы определили значение энергии поглощения E_{abs} . Энергии переходов поглощения $f \rightarrow d$ и излучения $d \rightarrow f$ могут быть определены согласно соотношениям [12–14]:

$$E_{abs} = E_{free} - D, \quad E_{PL} = E_{free} - D - \Delta S, \quad (2)$$

где E_{free} — разность энергий нижних энергетических уровней $4f^7$ и $4f^6(^7F_0)5d$ для свободных ионов, D — энергия нижнего энергетического уровня (красного сдвига), ΔS — сдвиг Стокса (рис. 2), значение которого было вычислено из спектров поглощения (кривая 2' на рис. 1) и излучения: $\Delta S = E_{abs} - E_{PL} = 0.27 \text{ eV}$. Известная величина энергии поглощения E_{abs} позволяет найти величину энергии красного сдвига D или энергию перехода $f \rightarrow d$ по отношению к энергии свободного иона ($E_{free} = 4.19 \text{ eV}$) для иона европия Eu^{2+} [1]:

$$D = E_{free} - E_{abs} \approx 1.66 \text{ eV}. \quad (3)$$

По точке пересечения спектров ФЛ и возбуждения ФЛ была определена энергия нулевой фонной линии $E_0 = 2.38 \text{ eV}$. Это значение хорошо согласуется со значением энергии сдвига Стокса, определенным исходя из спектров поглощения ФЛ и излучения.

При увеличении процентного содержания Eu^{2+} (от 1 до 5 vol.%) интенсивность ФЛ соединения $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ в этом диапазоне увеличивается почти в 2 раза (кривые 2–4 на рис. 3) [9]. Как видно из рисунка, положение максимумов спектров ФЛ не меняется с увеличением содержания ионов Eu^{2+} в соединении, и для всех процентных соотношений максимум спектров ФЛ приходится на длину волны $\sim 550 \text{ nm}$. Следовательно, форма спектра ФЛ не зависит от уровня активации, но увеличение концентрации активатора до 5 vol.% оказывает сильное влияние на интенсивность спектра ФЛ, что связано с

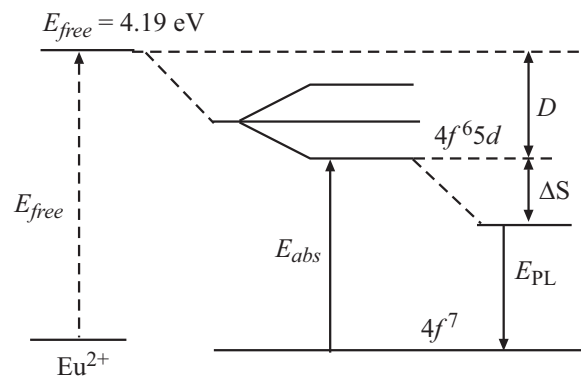


Рис. 2. Схематическое изображение иона Eu^{2+} в кристаллическом поле твердых растворов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$.

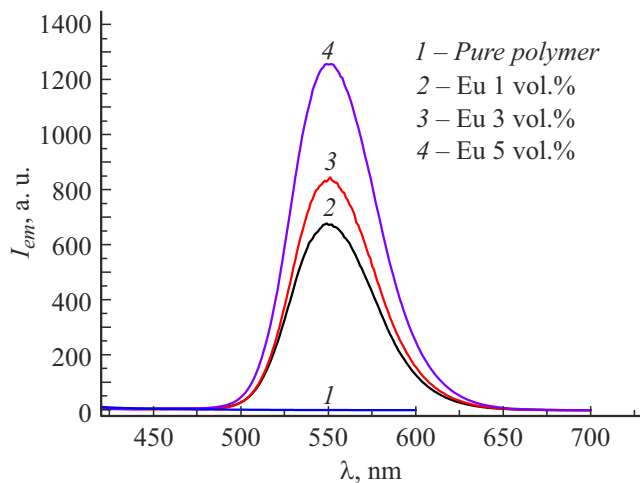


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции для композитов на основе ПВДФ и частиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, активированных 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 vol.% Eu^{2+} (4), при комнатной температуре.

равномерным распределением ионов Eu^{2+} в кристаллической матрице. Таким образом, эта особенность снижает передачу энергии между центрами люминесценции и предотвращает затухание ФЛ. В не активированном ионами Eu^{2+} полимере ФЛ не наблюдается (кривая 1 на рис. 3).

Таким образом, установлено, что форма спектров и положение максимумов ФЛ не зависят от длины волны возбуждающего света внешнего источника, что является одним из показателей стабильности образца как люминофора. Излучение с максимумом 550 nm обусловлено переходом $4f^65d^1 \rightarrow 4f^75d$ ионов Eu^{2+} . Из спектров поглощения, возбуждения и излучения определены энергия нижнего энергетического уровня D , сдвиг Стокса ΔS и энергия нулевого фона E_0 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Э.Г. Асадов, Оптика и спектроскопия, **122** (5), 780 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417040195 [B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, E.G. Asadov, Opt. Spectrosc., **122** (5), 757 (2017). DOI: 10.1134/S0030400X17040191].
- [2] V.Z. Zubelevich, E.V. Lutsenko, A.V. Danilchik, E.V. Muravitskaya, G.P. Yablonskii, A.M. Pashaev, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, S.A. Abushov, J. Appl. Spectrosc., **78** (2), 234 (2011). DOI: 10.7567/JJAP.50.05FG02
- [3] A.N. Georgobiani, A.N. Grunzitshev, C. Barthou, P. Benalloul, J. Benoit, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, R.B. Dzhabborov, J. Electrochem. Soc., **148** (11), H167 (2001). DOI: 10.1149/1.1410972
- [4] M. Marceddu, A. Anedda, R. Corpino, A.N. Georgobiani, P.C. Ricci, Mater. Sci. Eng. B, **146** (1-3), 216 (2008). DOI: 10.1016/j.mseb.2007.07.031
- [5] M. Nazarov, D.Y. Noh, H. Kim, Mater. Chem. Phys., **107** (2-3), 456 (2008). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.08.012
- [6] T.E. Peters, J.A. Baglio, J. Electrochem. Soc., **119** (2), 230 (1972). DOI: 10.1149/1.2404167
- [7] G.P. Yablonskii, V.Z. Zubialevich, E.V. Lutsenko, A.M. Pashaev, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, S.A. Abushov, Jpn. J. Appl. Phys., **50** (5S2), 05FG02 (2011). DOI: 10.1143/JJAP.50.05FG02
- [8] М.А. Рамазанов, О.Б. Тагиев, А.А. Исмаилов, С. Бартоу, П. Беналоул, Прикладная физика, № 2, 51 (2003). <https://applphys.orion-ir.ru/appl-03/03-2/03-2-10r.htm>
- [9] А.А. Исмаилов, М.А. Рамазанов, Проблемы энергетики, № 3, 114 (2000).
- [10] М.А. Рамазанов, Проблемы энергетики, № 1, 64 (2009).
- [11] В.Х. Ким, А.А. Новодворская, А.И. Захаров, А.Ю. Коняшкина, В.А. Рассулов, Успехи в химии и химической технологии, **XXIX** (7), 35 (2015). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24303362>
- [12] E.G. Asadov, O.B. Tagiev, K.O. Tagiev, G.S. Hadjieva, M.S. Leanea, B.D. Urmanov, D.I. Babuskin, G.P. Yablonski, N.T. Dang, Mod. Phys. Lett. B, **32** (25), 1850306 (2018). DOI: 10.1142/S0217984918503062
- [13] O.B. Tagiev, E.G. Asadov, K.O. Tagiev, G.S. Gadzhieva, T.G. Naghiyev, Solid State Commun., **342**, 114587 (2022). DOI: 10.1016/j.ssc.2021.114587
- [14] B.G. Tagiyev, S.A. Abushov, E.G. Asadov, F.A. Kazimova, O.B. Tagiyev, Cryst. Rep., **60** (6), 924 (2015). DOI: 10.1134/S1063774515060358