

УДК 535.37:546.668

ИК-люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении излучением с длиной волны 940 и 980 нм

© 2020 г. У. А. Марьина[§], В. А. Воробьев, А. П. Марьин*Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия*

Аннотация. Представлен обзор известных люминесцентных материалов на основе галлата кальция CaGa_2O_4 , излучающих в видимой и инфракрасной (ИК) области спектра. На сегодняшний день ИК-люминофоры исследованы мало, но их практическое применение представляет интерес. Твердофазным методом получены образцы CaGa_2O_4 , активированные редкоземельными ионами Yb^{3+} . Исследованы структурные и люминесцентные свойства состава $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$. При возбуждении $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ излучением с длиной волны 940 и 980 нм зарегистрирована люминесценция в диапазоне 980—1100 нм. На основании данных о строении электронных уровней в ионах Yb^{3+} сделан вывод о том, что возбуждение и излучение происходят непосредственно в ионах Yb^{3+} при пассивном участии решетки основания. В спектрах люминесценции имеется три максимума на длинах волн 993, 1025 и 1080 нм. Излучение в этих полосах обусловлено оптическими переходами электронов из возбужденного в основное состояние в ионах Yb^{3+} . Изучена зависимость интенсивности люминесценции в полосе 993 нм от концентрации ионов активатора Yb^{3+} . Установлено, что введение в состав люминофора ионов Na^+ повышает интенсивность ИК-люминесценции. Предложен оптимальный состав люминофора $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$, при котором интенсивность люминесценции в полосе 993 нм максимальна.

Ключевые слова: люминофоры, галлаты, CaGa_2O_4 , редкоземельные элементы, Yb^{3+}

Введение

Оптические свойства галлатов исследуются давно, в частности большое внимание уделяется эффекту фотопроводимости при возбуждении материалов УФ-излучением. Известны галлаты иттрия, свинца, гадолиния, лития, цинка, меди, лантана, бария, стронция, фотопроводящие [1, 2] и люминесцентные свойства которых представляют научный интерес [3—5]. Однако галлат кальция CaGa_2O_4 изучен не достаточно хорошо, несмотря на его оптическую прозрачность в видимом диапазоне, высокую фотостабильность и экономическую доступность. Между тем, достаточно широкая запрещенная зона CaGa_2O_4 (3,6 эВ) и частота колебаний фононов в пределах 500—600 см^{-1} [3] делают этот материал перспективным для синтеза на его основе новых люминофоров.

Исследований, посвященных люминесценции галлата кальция, проводилось мало. В большинстве

работ [3, 8, 9, 11, 12] рассматривается люминесценция и электролюминесценция этих материалов в видимой области спектра при возбуждении УФ-излучением.

Соединения на основе CaGa_2O_4 обладают высокой химической стабильностью, а структурные и оптические свойства CaGa_2O_4 позволяют эффективно использовать их в качестве матрицы люминофора. Также они заявлены как перспективные материалы для цветных электролюминесцентных дисплеев [6, 7].

В работе [3] описана собственная люминесценция CaGa_2O_4 в диапазоне длин волн λ от 300 до 600 нм и примесная люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$, Na^+ в полосах с длиной волны 588 и 612 нм, возникающая при возбуждении вещества УФ-излучением с $\lambda = 255$ нм. Авторы работы [3] установили, что основание люминофора эффективно передает свою энергию ионам Eu^{3+} , а дополнительное введение в структуру ионов Na^+ значительно повышает интенсивность и длительность примесной люминесценции. К подобным выводам пришли также авторы работы [8], которые наблюдали красную люминесценцию (617 нм) CaGa_2O_4 , активированного трехвалентными ионами Eu^{3+} . Известны желтые люминофоры на основе CaGa_2O_4 , активированные ионами Bi^{3+} [9], Mn^{2+} и Dy^{3+} [10], а также зеленый люминофор $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Tb}$ [11, 12].

Марьина Ульяна Андреевна[§] — канд. техн. наук, доцент, инженерный институт, кафедра электроники и нанотехнологий, e-mail: ulyana-ne@mail.ru; **Воробьев Виктор Андреевич** — доктор техн. наук, профессор, старший научный сотрудник, инженерный институт, кафедра электроники и нанотехнологий, e-mail: lum@mail.ru; **Марьин Александр Петрович** — аспирант, инженерный институт, кафедра электроники и нанотехнологий, e-mail: kosmostech@yandex.ru

[§] Автор для переписки

В отличие от люминофоров, излучающих в видимом диапазоне спектра, инфракрасные (ИК) люминофоры на основе CaGa_2O_4 изучены хуже.

В работе [13] сообщается, что галлат $\text{CaGa}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$ обладает развитой системой ловушек. При возбуждении УФ-источником излучения заряды накапливаются на глубоких ловушках и хранятся там. Стимуляция ловушек с помощью ИК-излучения дает широкополосное излучение Cr^{3+} в красной и ИК-области спектра, напоминающее антистоксовую люминесценцию в лантаноидах.

Совместная активация ионами Cr^{3+} и Nd^{3+} [14] приводит к переносу энергии от ионов Cr^{3+} к ионам Nd^{3+} , в результате чего усиливается люминесценция в полосе 1064 нм, принадлежащей ионам Nd^{3+} [15]. Авторы работы [14] предлагают использовать такие люминофоры в современных многофункциональных приложениях для создания биоизображений.

Представляет интерес также работа [16], в которой рассматриваются стоксовые люминофоры на основе CaGa_2O_4 , активированные ионами Yb^{3+} и различными сенсibilизаторами (Bi^{3+} , Eu^{3+} , Cr^{3+}), и исследуется возможность преобразования УФ-синего возбуждающего излучения в излучение ближнего ИК-диапазона. В основе этих процессов лежит механизм накопления и переноса энергии от ионов сенсibilизаторов к ионам Yb^{3+} . Ионы Cr^{3+} имеют широкий спектр возбуждения в УФ-синей области спектра и, по мнению авторов, наиболее эффективно передают энергию ионам Yb^{3+} , которые, в свою очередь, излучают в ИК-области на длине волны ~1000 нм [16]. Такой материал предлагается использовать в качестве перспективного спектрального преобразователя для солнечных кремниевых элементов.

В спектрах возбуждения $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ [16] наблюдали две полосы: широкую полосу в диапазоне $\lambda = 200\text{--}255$ нм, соответствующую межзонным переходам в решетке основания CaGa_2O_4 , и серию пиков в области 900—1000 нм, обусловленную переходами в ионах Yb^{3+} . Для возбуждения люминесценции соединений $\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{CaGa}_2\text{O}_4$, $\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{CaGa}_2\text{O}_4$, $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{CaGa}_2\text{O}_4$ использовали источники излучения с длиной волны 266 и 450 нм. При этом возбуждение люминесценции осуществляется через основание люминофора и примеси сенсibilизаторов. Люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении излучением с длиной волны 900—1000 нм в работе [16] не рассматривалась. Однако ИК-люминофоры, способные излучать при ИК-возбуждении, также представляют научный интерес. Они могут использоваться для создания спектральных фотопреобразователей, скрытых изображений, маркеров.

Ниже представлены результаты исследования люминесцентных свойств CaGa_2O_4 , активированного ионами Yb^{3+} , при возбуждении лазерами с длиной волны 940 и 980 нм.

Образцы и методы исследования

Для синтеза люминофора в качестве исходных компонентов использовали реактивы квалификации ОСЧ: карбонат кальция CaCO_3 , оксид галлия Ga_2O_3 , оксид иттербия Yb_2O_3 и карбонат натрия Na_2CO_3 . Ввиду малого количества редкоземельных ионов Yb^{3+} их вводили в шихту в виде раствора нитрата $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ в концентрациях от 0,3 до 15 % (мол.). Совместно с ионами активатора в состав люминофора вводили ионы Na^+ , выполняющие роль компенсаторов заряда. Их концентрация соответствовала концентрации Yb^{3+} . Эмпирическая формула синтезируемого люминофора имеет вид $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$.

Синтез осуществляли твердофазным методом в высокотемпературной печи на воздухе при температуре 1250 °С в течение 18 ч. Такие температурно-временные параметры были выбраны исходя из результатов рентгенографических исследований экспериментальных образцов, полученных при различных условиях синтеза. Подробное описание формирования полиморфных фаз $\alpha\text{-CaGa}_2\text{O}_4$ и $\beta\text{-CaGa}_2\text{O}_4$ в интервале температур 1050—1350 °С приведено в работе [7]. Диапазон 1250—1350 °С является наиболее оптимальным для получения фазы CaGa_2O_4 в условиях нормального атмосферного давления и в присутствии кислорода.

Согласно данным работы [12], в системе $\text{CaO—Ga}_2\text{O}_3$ при различных стехиометрических соотношениях возможно образование трех соединений: $3\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$. Для получения фазы $\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ (далее CaGa_2O_4) мы вводили компоненты CaO и Ga_2O_3 в соотношении 1 : 1.

Качественный и количественный фазовый анализ образцов проводили по дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек рассчитывали с использованием программы Diffract.

Гранулометрический состав полученных порошков исследовали с помощью лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201А [17].

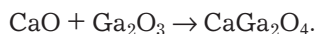
Для исследования спектров возбуждения использовали два монохроматора МДР-24 и фотоприемное устройство для приема и регистрации ИК-излучения. Спектры люминесценции исследовались с применением монохроматора МДР-204 и фотоприемного устройства ФПУ (PbS). Возбуждение люминесценции осуществлялось полупроводниковыми лазерными диодами с длиной волны 940 и 980 нм.

В качестве опорного образца при исследовании спектральных характеристик синтезированных образцов применяли промышленно выпускаемый люминофор Л-54. Отношение максимальных интенсивностей спектральных полос люминесценции

в области 980—1100 нм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности ИК-люминесценции.

Результаты и их обсуждение

Твердофазный синтез галлата кальция представляет собой обжиг двух оксидов CaO и Ga_2O_3 при температуре 1250 °С в течение 18 ч. Уравнение реакции имеет вид [18]



Галлат кальция CaGa_2O_4 кристаллизуется преимущественно в орторомбической сингонии, пространственная группа $P2_1/c$ [19, 20]. Ионный радиус Ca^{2+} (0,099 нм) сопоставим с радиусом ионов активатора Yb^{3+} (0,086 нм) [21, 22], ионный радиус Ga^{3+} значительно меньше и составляет 0,062 нм [12]. Поэтому при введении в структуру CaGa_2O_4 ионов Yb^{3+} , они с большей долей вероятности займут позиции ионов Ca^{2+} , образуя при этом раствор замещения. Однако при этом возникает зарядовое несоответствие, для компенсации которого мы использовали ионы Na^+ , которые вводились в шихту люминофора в том же количестве, что и ионы Yb^{3+} . Ионный радиус Na^+ (0,097 нм) почти совпадает с радиусом ионов Ca^{2+} , что также должно уменьшить структурные искажения в решетке основания.

На рис. 1 представлены дифрактограммы чистого и легированного примесями Yb^{3+} и Na^+ галлата кальция. Для сравнения также приведена штрих-диаграмма CaGa_2O_4 , построенная по данным рентгенометрической картотеки международных стандартов Американского общества по испытанию материалов (ASTM) (карточка PDF-140143).

Основные дифракционные максимумы на дифрактограммах образцов совпадают с характерными пиками CaGa_2O_4 (PDF-140143) из рентгенометрической картотеки. Из рис. 1 также видно, что характерные дифракционные максимумы для чистого и примесного галлата кальция совпадают. Это объясняется низкими концентрациями легирующих примесей Yb^{3+} и Na^+ , которые, встраиваясь в решетку галлата кальция, занимают места ионов Ca^{2+} и не вызывают значительных искажений в кристаллическом строении вещества.

Гранулометрический анализ порошковых образцов, полученных при одинаковых условиях синтеза, показал, что средний размер частиц чистого CaGa_2O_4 составляет 17,9 мкм. Средний размер частиц CaGa_2O_4 , активированных ионами Yb^{3+} в концентрации 5 % (мол.), — 18,5 мкм.

При введении в состав люминофора ионов Na^+ в том же количестве средний размер частиц немного увеличивается до 21,7 мкм. Это вызвано тем, что примесь Na_2CO_3 в процессе твердофазного синтеза люминофора выступает в качестве плавня, который улучшает взаимодействие компонентов твердого раствора и ускоряет массоперенос и процесс формирования новой фазы. В результате наблюдается рост кристаллитов, и средний размер частиц в образце увеличивается.

Спектры возбуждения люминофора $(\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,05}\text{Na}_{0,05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ снимали для люминесцентных полос с длиной волны 1025 и 1080 нм. Эти полосы были выбраны в результате предварительного исследования спектров люминесценции образцов под лазером с длиной волны 980 нм. При регистрации спектров возбуждения длина волны возбуждающего излучения изменялась в пределах от 800 до 2000 нм. Для полосы 1025 нм в спектрах возбуждения зарегистрированы два максимума с длиной волны 932 и 975 нм. Для полосы 1080 нм максимальная интенсивность возбуждения приходится на те же длины волн (рис. 2). В спектрах присутствует также третья полоса возбуждения с максимумом ~910 нм, но ее пик выражен не явно.

Как уже говорилось выше, ширина запрещенной зоны CaGa_2O_4 составляет порядка 3,6 эВ. Для того, чтобы сообщить электронам в валентной зоне энергию, достаточную для перехода в зону проводимости, необходимо возбуждать вещество излучением с длиной волны 344 нм и меньше. В этом случае возможна реализация переходов по принципу «зона—зона».

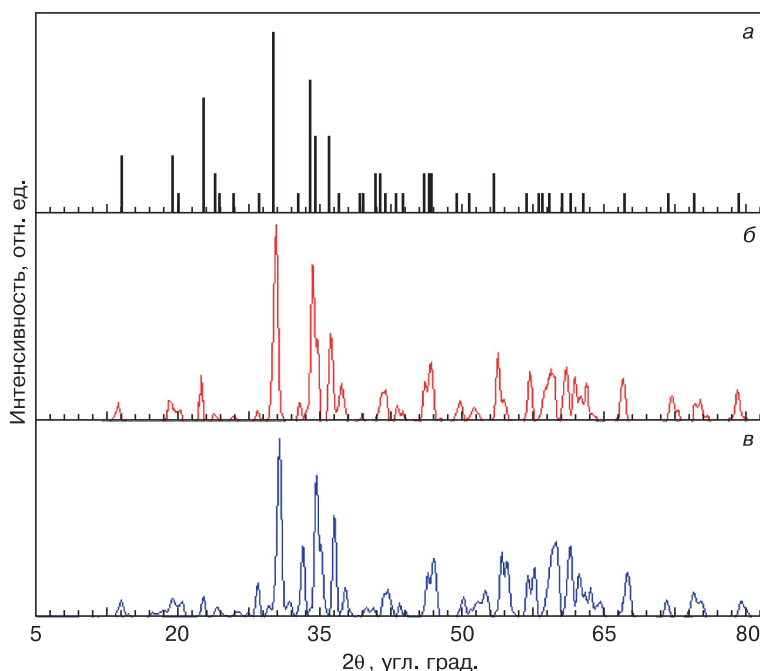


Рис. 1. Штрих-диаграмма (а) и экспериментальные дифрактограммы чистого CaGa_2O_4 (б) и легированного примесями $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb,Na}$ (в)

Fig. 1. (a) Bar chart and experimental X-ray diffraction patterns of (б) pure CaGa_2O_4 and (в) doped $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb,Na}$

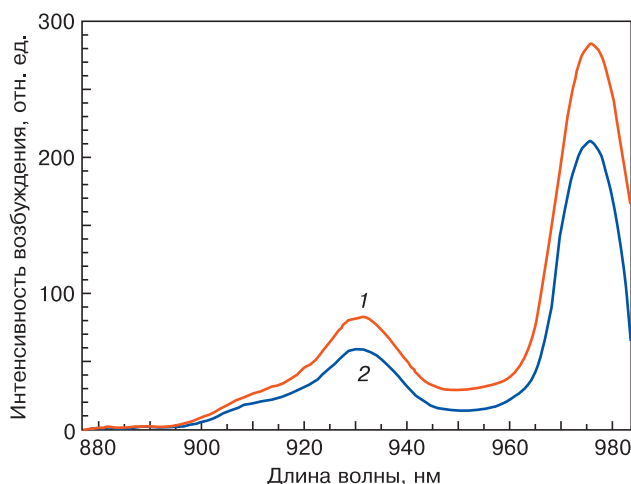


Рис. 2. Спектры возбуждения образцов люминофора $(\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ для полос 1025 (1) и 1080 (2) нм
Fig. 2. $(\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ luminescent specimen excitation spectra: (1) 1025 and (2) 1080 nm

Такие переходы в CaGa_2O_4 описаны в работах [3, 16], где авторы изучают собственную и примесную люминесценцию в видимой области спектра при УФ-возбуждении. Поскольку в рассматриваемом случае для возбуждения ИК-люминесценции используются фотоны с гораздо большей длиной волны, можно сделать вывод, что их энергии будет не достаточно для осуществления межзонных переходов. Таким образом, в $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ переходы электронов происходят непосредственно в ионах активатора Yb^{3+} при пассивном участии решетки основания.

Возбуждение в полосах 910, 932 и 975 нм соответствует энергетическим переходам между штарковскими компонентами уровней $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ в ионах Yb^{3+} . Так как интенсивность возбуждения в полосах 932 и 975 нм максимальная, то в дальнейшем для исследования люминесценции в экспериментальных образцах использовали полупроводниковые лазерные диоды с длиной волны 940 и 980 нм.

Рассмотрим подробнее процессы возбуждения и люминесценции в $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$, используя схему электронных уровней в ионах Yb^{3+} (рис. 3). Информация о положении верхних штарковских подуровней получена из анализа электронных спектров поглощения [18], а структура нижних штарковских подуровней Yb^{3+} изучена с использованием спектров люминесценции [23, 24].

Основной не возбужденный уровень $^2F_{7/2}$ состоит из четырех штарковских подуровней (1, 2, 3, 4), а возбужденный уровень $^2F_{5/2}$ расщеплен на три подуровня (5, 6, 7). Стрелками указаны возможные электронные переходы с поглощением или выделением энергии. Авторы работ [18, 23, 24] исследовали спектры поглощения и люминесценции, охлаждая при этом об-

разцы до температуры жидкого азота и ниже. Это позволило значительно снизить энергию тепловых колебаний атомов в решетке и соотнести пики на спектрах поглощения с соответствующими переходами между штарковскими компонентами в ионах Yb^{3+} . Согласно исследованиям авторов [23] при температуре 4,2 К возможны переходы с нижнего основного штарковского подуровня $^2F_{7/2}$ (1) на возбужденные штарковские подуровни 5, 6 и 7 состояния $^2F_{5/2}$ (см. рис. 3, а).

В нашей работе исследование образцов проводилось при комнатной температуре (300 К). Заселенность штарковских подуровней 2, 3, 4 при такой температуре выше, чем при температуре 4,2 К, поэтому возрастает вероятность электронных переходов с них на подуровни мультиплета $^2F_{5/2}$ (см. рис. 3, б). Переход электронов с нижнего подуровня 5 возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на подуровни 1, 2, 3, 4 состояния $^2F_{7/2}$ происходит с выделением энергии в виде фотона, в результате чего возникает люминесценция. К таким же выводам пришли авторы работы [25], которые исследовали штарковскую структуру ионных уровней Yb^{3+} в $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при температурах 4,5—300 К.

На первом этапе исследования люминесцентных свойств $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ были изучены спектры люминесценции образцов, а также влияние ионов Na^+ на интенсивность люминесценции. В спектрах люминесценции образцов можно выделить три максимума на длинах волн 993, 1025 и 1080 нм (рис. 4). Излучение в этих полосах соответствует оптическим переходам электронов с возбужденного уровня $^2F_{5/2}$ на основной невозбужденный уровень $^2F_{7/2}$ в ионах Yb^{3+} .

Интенсивность люминесценции образца с плавлением в полосе 993 нм почти в 3 раза выше, чем у образца без плавления. Это подтверждает наши предпо-

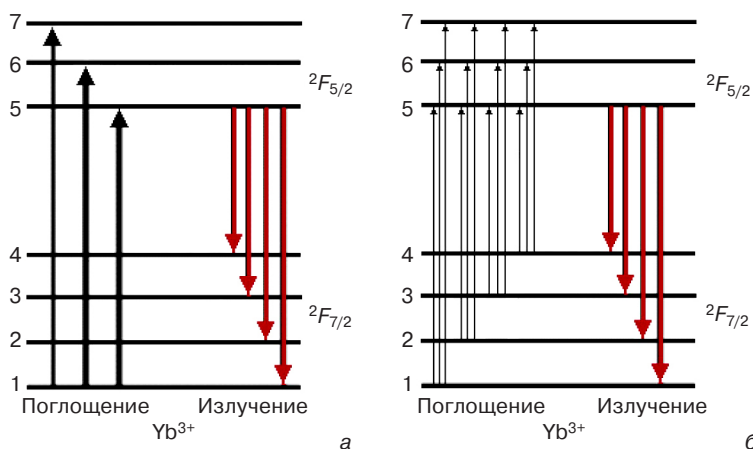
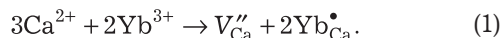


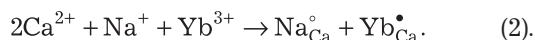
Рис. 3. Структура штарковских подуровней в ионах Yb^{3+} :
а — переходы при температурах 4,2—77 К [23, 24]; б — переходы при температуре 300 К
Fig. 3. Structure of Stark sublevels in Yb^{3+} ions:
(а) 4.2—77 K transitions [23, 24]; (б) 300 K transitions

ложения о влиянии ионов Na^+ на люминесцентные свойства $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$. Рассмотрим подробнее, как происходит компенсация заряда при образовании твердого раствора замещения.

Ионы Yb^{3+} в $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ занимают места ионов Ca^{2+} . При иновалентном замещении возникают электрически заряженные дефекты. Два иона Yb^{3+} заменяют три иона Ca^{2+} , что приводит к образованию одного отрицательного дефекта V_{Ca}'' и двух положительных дефектов $\text{Yb}_{\text{Ca}}^\bullet$, которые могут быть выражены следующим образом:



При замещении ионов Ca^{2+} в кристаллической решетке ионами Na^+ и Yb^{3+} образуется один $\text{Yb}_{\text{Ca}}^\bullet$ положительный дефект и один $\text{Na}_{\text{Ca}}^\circ$ отрицательный. Уравнение дефектов при этом примет вид



Из литературных данных [3] известно, что ионы Na^+ , Li^+ и K^+ действуют не только как компенсаторы заряда, но они также в некоторой степени влияют на кристаллическую структуру образца, размер частиц, морфологию поверхности. Ионный радиус Na^+ (0,097 нм) почти совпадает с радиусом ионов Ca^{2+} (0,099 нм), поэтому при их замещении в решетке CaGa_2O_4 структурные искажения минимальны. Таким образом, введение в состав люминофора ионов Na^+ минимизирует роль дефектов, вызванных нарушением электронейтральности кристалла и размерным несоответствием ионов Ca^{2+} и Yb^{3+} , что способствует повышению интенсивности люминесценции в области 980—1090 нм.

На втором этапе была исследована зависимость интенсивности люминесценции образцов от концентрации ионов Yb^{3+} . На рис. 5 представлены спектры люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ для различных концентраций активатора.

Спектр люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ представляет собой широкую полосу с тремя явно выраженными максимумами на длинах волн 993, 1025, 1080 нм и несколькими неявно выраженными пиками. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается у образца с концентрацией ионов Yb^{3+} 1 % (мол.). С ростом концентрации ионов активатора интенсивность люминесценции падает. При концентрации Yb^{3+} 10 % (мол.) и 15 % (мол.) в спектре люминесценции наблюдается перераспределение интенсивностей

между явно выраженными при низких концентрациях Yb^{3+} и Na^+ максимумами при 1025 нм и неявно выраженными максимумами в области 1040 нм в пользу последних. Это может быть вызвано как структурными искажениями в решетке основания, так и формированием новой фазы. Для исключения вероятности случайной ошибки, допущенной при синтезе или исследовании образцов, была повторно синтезирована еще одна серия образцов с теми же концентрациями Yb^{3+} . На спектрах люминесценции образцов с концентрациями Yb^{3+} 10 % (мол.) и 15 % (мол.) наблюдается такое же перераспределение.

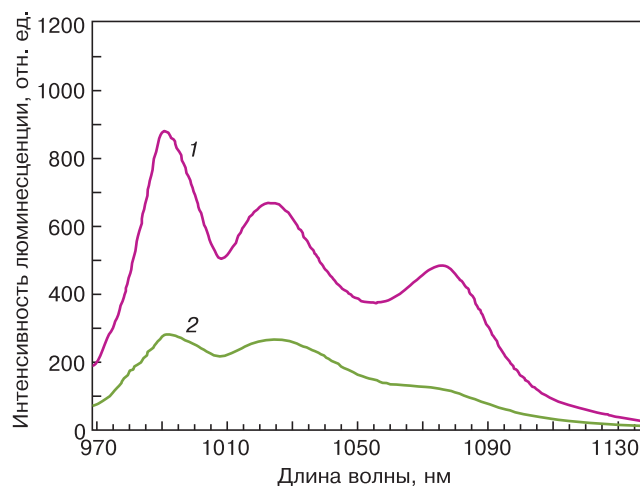


Рис. 4. Спектры люминесценции $(\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ (1) и $(\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ (2) при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм

Fig. 4. (1) $(\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ and (2) $(\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ luminescence spectra excited with 940 nm radiation

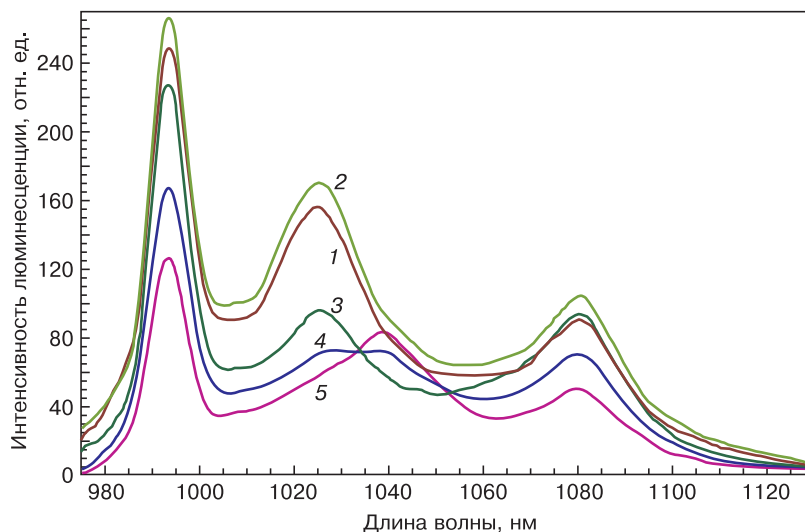


Рис. 5. Спектры люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм для различных концентраций активатора: 1 — $x = y = 0,5$ % (мол.); 2 — 1 % (мол.); 3 — 5 % (мол.); 4 — 10 % (мол.); 5 — 15 % (мол.)

Fig. 5. $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ luminescence spectra excited with 940 nm radiation for different activator ion concentrations: (1) $x = y = 0.5$ mol.%; (2) 1 mol.%; (3) 5 mol.%; (4) 10 mol.%; (5) 15 mol.%

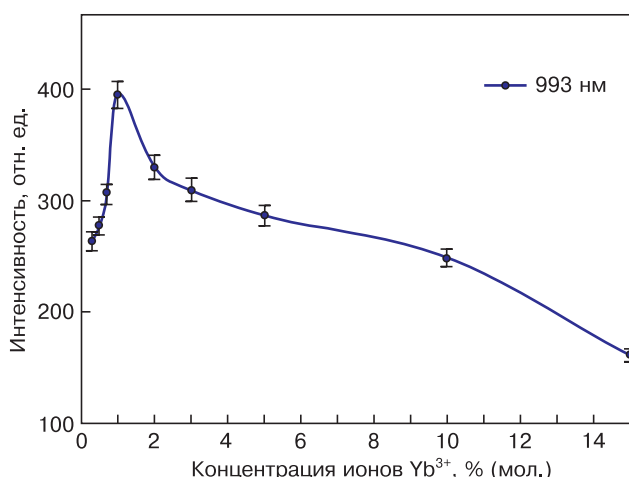


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x = y = 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 5; 10$ и 15% (мол.)) в полосе 993 нм от концентрации ионов Yb^{3+} при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм

Fig. 6. 993 nm luminescence band intensity of $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x = y = 0.3; 0.5; 0.7; 1; 2; 3; 5; 10; 15 \text{ mol.}\%$) as a function of Yb^{3+} ions concentration for 940 nm excitation

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ионов Yb^{3+} для полосы с длиной волны 993 нм представлена на рис. 6.

Для построения более точной концентрационной зависимости была дополнительно синтезирована серия образцов с концентрациями Yb^{3+} $x = 0,003, 0,007, 0,01, 0,02$ и $0,03$. Максимальная интенсивность люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ в полосе 993 нм соответствует концентрации Yb^{3+} $x = 0,01$. Оптимальный состав люминофора для этой полосы излучения $(\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,01}\text{Na}_{0,01})\text{Ga}_2\text{O}_4$.

Закключение

На основании проведенных исследований соединения $\text{CaGa}_2\text{O}_4 \cdot \text{Yb}^{3+}$ установлено, что при возбуждении вещества излучением с длиной волны 940 и 980 нм возникает люминесценция в диапазоне 980—1100 нм с максимумами излучения при длинах волн 993, 1025 и 1080 нм. Излучение в этом диапазоне обусловлено оптическими переходами в ионах Yb^{3+} . Экспериментально доказана возможность усиления ИК-люминесценции за счет введение в состав люминофора компенсирующей примеси Na_2CO_3 . В ходе исследований концентрационной зависимости интенсивности люминесценции от концентрации ионов активатора установлено, что максимальная интенсивность люминесценции в полосе 993 нм соответствует концентрации ионов Yb^{3+} $x = 0,01$. Предложен оптимальный состав люминофора $(\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,01}\text{Na}_{0,01})\text{Ga}_2\text{O}_4$.

Полученные ИК-люминофоры могут найти применение в таких важных отраслях, как биомедицина, лазерная техника, маркировка ценных изделий и предметов искусств, военная техника, оптоволоконная техника.

Библиографический список

1. Bletskan D. I., Kabatsii V. M., Kranichets M., Frolova V. V., Gule E. G. Photoconductivity and photoluminescence of PbGa_2Se_4 crystals // *Chalcogenide Letters*. 2006. V. 3, N 12. P. 125—132. URL: <http://www.chalcogen.ro/Bletskan-articol.pdf>
2. Bordun O. M., Bihday V. G., Kukharsky I. Yo. Influence of annealing conditions on the luminescence and photoelectric properties of pure and Mn^{2+} -activated ZnGa_2O_4 thin films // *J. Appl. Spectrosc.* 2013. V. 80, N 5. P. 721—725. DOI: 10.1007/s10812-013-9832-2
3. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu^{3+} -activated CaGa_2O_4 wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo-conductivity performance // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2, N 37. P. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G
4. Glasser F. P., Glasser L. S. D. Crystal chemistry of some AB_2O_4 compounds // *J. American Ceramic Society*. 1963. V. 46, N 8. P. 377—380. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11755.x
5. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П., Пигулев Р. В. Люминесцентные свойства галлата стронция, активированного ионами европия // *Актуальные проблемы инженерных наук: материалы VII-й (64) ежегодной научно-практической конференции преподавателей, студентов и молодых ученых Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука — региону»*. Ставрополь, 2019. С. 470—472.
6. Patent EP 0836791 B1H05B 33/14, C09K 11/80, C09K 11/66. International publication number: WO 97/02721. Doped amorphous and crystalline gallium oxides, alkaline earth gallates and doped zinc germanate phosphors as electroluminescent materials / proprietor: Adrian H. Hamilton; inventors: XIAO, Tian Hamilton, Adrian H. Hamilton, Guo Edmonton, 1998.
7. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature-induced phase transitions for stuffed tridymites SrGa_2O_4 and CaGa_2O_4 // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 254. P. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024
8. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ reddish emission phosphors // *Optical Materials*. 2014. V. 39, Iss. 11. P. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028
9. Wang S., Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ at different ambient temperature // *The American Ceramic Society*. 2017. V. 100, N 8. P. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875
10. Keir P. D. Fabrication and characterization of ACTFEL devices: Diss. of PhD. Oregon State University, 2000. 280 p.
11. Minami T. Thin-film oxide phosphors as electroluminescent materials // *Materials Research Society*. 1999. V. 560. P. 47—58. DOI: 10.1557/PROC-560-47
12. Jeevaratnam J., Glasser F. P. The System $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ // *J. American Ceramic Society*. 1961. V. 44, Iss. 11. P. 563—566. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb11658.x
13. Rai M., S. K. Singh, P. Morthekai laser-induced excited-state crossover and spectral variation of Cr^{3+} in the high-crystal-field environment of CaGa_2O_4 // *Opt. Lett.* 2016. V. 41, Iss. 15. P. 3635—3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635
14. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination-network-engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 20275(1—9). DOI: 10.1038/srep20275
15. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П., Пигулев Р. В. Изучение люминесцентных свойств SrGa_2S_4 , активированного редкоземельными ионами Nd^{3+} // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019: сборник тезисов докладов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института*. Екатеринбург, 2019. С. 737—738.
16. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV-blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in $\text{X,Yb}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{O}_4$ ($\text{X} = 0, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) phosphor for solar energy conversion // *Materials Research Bulletin*. 2018. V. 105. P. 192—201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051
17. Марьина У. А. Разработка технологии синтеза и исследование люминофоров на основе CaSnO_3 , BaSnO_3 , SrSnO_3 , активированных редкоземельными ионами: дис. ... канд. тех. наук. Новочеркасск, 2018. С. 52—58.

18. Ropp R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Ch. 6: Group 13 (B, Al, Ga, In and Tl) Alkaline Earth Compounds. Elsevier, 2013. P. 586—587. DOI: 10.1016/C2012-0-00777-6
19. Акимов М. С. Фазообразование и формирование кристаллической структуры при получении моноалюмината кальция и люминесцентных материалов на его основе золь-гель методом: дис. ... магистр. Томск, 2019. 35 с.
20. Weber M. J. Handbook of optical materials. CRC Press, 2003. 536 p.
21. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica. Section B*. 1969. V. 25, Iss. 5. P. 925—946. DOI: 10.1107/S0567740869003220
22. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Pt. 1. Ionic radii of the elements // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1952. V. 2, Iss. 3. P. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5
23. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb³⁺ site occupations in vacancied scheelite-type molybdates // *J. Luminescence*. 2016. V. 169, Pt. 2. P. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043
24. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb³⁺ ion activated cubic molybdates and molybdatotungstates for optical transparent ceramics // In: *Quantum Nano-Photonics*. NATO 2017. Dordrecht: Springer, 2018. Ch. 17. P. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5_17
25. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic-Fidancev E., Goldner Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Stark structure of the Yb³⁺ ion levels in (Yb_xY_{1-x})₂Ti₂O₇ and the crystal field in rare-earth titanates with a pyrochlore structure // *Phys. Solid State*. 2005. V. 47, N 8. P. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

Статья поступила в редакцию 18 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 78—85.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-78-85

IR luminescence of CaGa₂O₄ : Yb³⁺ when excited by radiation with a wavelength of 940 and 980 nm

Ul'ana A. Mar'ina, Viktor A. Vorob'ev, Alexandr P. Mar'in

¹ North-Caucasus Federal University,
1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russia

Abstract. The article provides an overview of known luminescent materials based on calcium gallate CaGa₂O₄, emitting in the visible and infrared (IR) spectral regions. IR phosphors have not been studied much, but their practical application is of interest. The solid-phase method was used to obtain CaGa₂O₄ samples activated with rare-earth ions Yb³⁺. The structural and luminescent properties of the composition CaGa₂O₄ : Yb³⁺ were studied. When CaGa₂O₄ : Yb³⁺ was excited by radiation with a wavelength of 940 and 980 nm, luminescence was recorded in the range of 980—1100 nm. Based on data on the structure of electronic levels in Yb³⁺ ions, it is concluded that excitation and radiation occur directly in Yb³⁺ ions with the passive participation of the base lattice. Three maximums at a wavelength were recorded on the luminescence spectra: 993 nm, 1025 nm, 1080 nm. The radiation in these bands is due to optical transitions of electrons from the excited to the ground state in Yb³⁺ ions. The dependence of the luminescence intensity in the 993 nm band on the concentration of Yb³⁺ activator ions was studied. It found that the introduction of the phosphor ions Na⁺ increases the intensity of the infrared luminescence. An optimal composition of the phosphor (Ca_{1-x-y}Yb_xNa_y)Ga₂O₄ is proposed, at which the luminescence intensity in the range of 980—1100 nm is maximum.

Keywords: phosphors, gallates, CaGa₂O₄, rare-earth elements, Yb³⁺

References

1. Bletsan D. I., Kabatsii V. M., Kranichets M., Frolova V. V., Gule E. G. Photoconductivity and photoluminescence of PbGa₂Se₄ crystals. *Chalcogenide Letters*. 2006, vol. 3, no. 12, pp. 125—132. URL: <http://www.chalcogen.ro/Bletsan-articol.pdf>
2. Bordun O. M., Bihday V. G., Kukharsky I. Yo. Influence of annealing conditions on the luminescence and photoelectric properties of pure and Mn²⁺-activated ZnGa₂O₄ thin films. *J. Appl. Spectrosc.* 2013, vol. 80, no. 5, pp. 721—725. DOI: 10.1007/s10812-013-9832-2
3. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu³⁺-activated CaGa₂O₄ wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo-conductivity performance. *J. Mater. Chem. C*. 2014, vol. 2, no. 37, pp. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G
4. Glasser F. P., Glasser L. S. D. Crystal chemistry of some AB₂O₄ compounds. *J. American Ceramic Society*. 1963, vol. 46, no. 8, pp. 377—380. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11755.x
5. Mar'ina U.A., Vorob'ev V.A., Mar'in A.P., Pigulev R.V. Luminescent properties of strontium gallate activated by europium ions. In: *Actual problems of engineering sciences: materials of the VIIth (64th) annual scientific-practical conference of teachers, students and young scientists of the North Caucasus Federal University «University Science — Region»*. Stavropol. 2019, pp. 470—472. (In Russ.)
6. Patent EP 0836791 B1H05B 33/14, C09K 11/80, C09K 11/66. International publication number: WO 97/02721. Doped amorphous and crystalline gallium oxides, alkaline earth gallates and doped zinc germanate phosphors as electroluminescent materials. T. Hamilton, A.H. Hamilton, G. Edmonton, 1998.
7. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature-induced phase transitions for stuffed tridymites SrGa₂O₄ and CaGa₂O₄. *J. Solid State Chem.* 2017, vol. 254, pp. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024
8. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of CaGa₂O₄:Eu³⁺ reddish emission phosphors. *Optical Materials*. 2014, vol. 39, no. 11, pp. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028

Information about authors:

Ul'ana A. Mar'ina^{1,*}: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Electronics and Nanotechnology, Institute of Engineering (ulyana-ne@mail.ru); **Viktor A. Vorob'ev**¹: Dr. Sci (Eng.), Professor, Senior Researcher, Department of Electronics and Nanotechnology, Institute of Engineering (lum@mail.ru); **Alexandr P. Mar'in**¹: Postgraduate Student, Department of Electronics and Nanotechnology, Institute of Engineering (kosmostech@yandex.ru)

* Corresponding author

9. Wang S., Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ at different ambient temperature. *The American Ceramic Society*. 2017, vol. 100, no. 8, pp. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875
10. Keir P. D. Fabrication and characterization of ACTFEL devices: Diss. of PhD. Oregon State University, 2000, 280 p.
11. Minami T. Thin-film oxide phosphors as electroluminescent materials. *Materials Research Society*. 1999, vol. 560, pp. 47—58. DOI: 10.1557/PROC-560-47
12. Jeevaratnam J., Glasser F. P. The System $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$. *J. American Ceramic Society*. 1961, vol. 44, no. 11, pp. 563—566. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb11658.x
13. Rai M., S. K. Singh, P. Morthekai laser-induced excited-state crossover and spectral variation of Cr^{3+} in the high-crystal-field environment of CaGa_2O_4 . *Opt. Lett.* 2016, vol. 41, no. 15, pp. 3635—3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635
14. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination-network-engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window. *Sci. Rep.* 2016, vol. 6, pp. 20275(1–9). DOI: 10.1038/srep20275
15. Mar'ina U.A., Vorob'ev V.A., Mar'in A.P., Pigulev R.V. Study of the luminescent properties of SrGa_2S_4 activated by rare-earth ions Nd^{3+} In: Physics. Technology. Innovation FTI-2019: a collection of abstracts of the VI International Youth Scientific Conference dedicated to the 70th anniversary of the founding of the Physicotechnological Institute. Yekaterinburg, 2019, pp. 737—738. (In Russ.)
16. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV-blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in $\text{X,Yb}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{O}_4$ ($\text{X} = 0, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) phosphor for solar energy conversion. *Materials Research Bulletin*. 2018, vol. 105, pp. 192—201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051
17. Mar'ina U.A. Development of synthesis technology and study of phosphors based on CaSnO_3 , BaSnO_3 , SrSnO_3 , activated by rare-earth ions: PhD thesis. Novocherkassk, 2018, pp. 52—58. (In Russ.)
18. Ropp R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Ch. 6: Group 13 (B, Al, Ga, In and Tl) Alkaline Earth Compounds. Elsevier, 2013, pp. 586—587. DOI: 10.1016/C2012-0-00777-6
19. Akimova M.S. Phase formation and crystalline structure formation upon receipt of calcium monoaluminate and luminescent materials based on it using the sol-gel method: master's thesis. Tomsk, 2019, 35 p. (In Russ.)
20. Weber M. J. Handbook of optical materials. CRC Press, 2003, 536 p.
21. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica. Section B*. 1969, vol. 25, no. 5, pp. 925—946. DOI: 10.1107/S0567740869003220
22. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Pt. 1. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1952, vol. 2, no. 3, pp. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5
23. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb^{3+} site occupations in vacancied scheelite-type molybdates. *J. Luminescence*. 2016, vol. 169, no. 2, pp. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043
24. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb^{3+} ion activated cubic molybdates and molybdatotungstates for optical transparent ceramics. In: Quantum Nano-Photonics. NATO 2017. Dordrecht: Springer, 2018, ch. 17, pp. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5_17
25. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic-Fidancev E., Goldner Ph., Aschehoug P., Dhallenne G. Stark structure of the Yb^{3+} ion levels in $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and the crystal field in rare-earth titanates with a pyrochlore structure. *Phys. Solid State*. 2005, vol. 47, no. 8, pp. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

Received March 18, 2020