

07:09

Термостимулированная люминесценция кристалла $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$

© Е.Г. Асадов¹, Ф.А. Казимова¹, Т.Ш. Ибрагимова¹, К.О. Тагиев²¹ Институт физики НАН Азербайджана, Баку² Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку

E-mail: oktay58@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2016 г.

Проведены исследования термолюминесценции (ТЛ) твердых растворов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1-0.3$) после ультрафиолетового облучения методом линейного нагрева. Показано, что наблюдаемые максимумы ТЛ сложные и состоят из нескольких сильно перекрывающихся парциальных максимумов, определены энергия активации, сечение захвата, частотный фактор и концентрация ловушечных уровней, ответственных за эти максимумы. С увеличением x интенсивность излучения и число пиков растет.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.04.44296.16340

Легированный редкоземельными элементами (РЗЭ) тиогаллат кальция (CaGa_2S_4) является перспективным материалом в оптоэлектронике и фотонике [1]. Максимальная энергия фононов и хорошие оптические свойства позволяют получать высокоэффективные люминофоры, а электропроводность бывает пригодна для создания электролюминесцентных дисплеев [2–4]. Результаты исследования люминесцентных свойств системы $\text{MS-Al}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), активированной ионами Eu , т.е. $\text{CaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$, $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$, $\text{BaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$, представлены в [5–10]. CaGa_2S_4 с примесью эрбия дает фотолюминесценцию на длине волны 1554 nm, что подходит для применения его в телекоммуникации [11]. Легирование тиогаллата кальция ионами Dy и Nd дает возможность применения этих материалов в лазерах [12,13]. CaGa_2S_4 кристаллизуется в ромбическую структуру с пространственной группой $D_{2h}^{24}-Fddd$ [14] и характеризуется тремя различными кристаллографическими положениями иона кальция: два в d и один в c . РЗЭ заменяют ионы кальция и, в результате радиационных переходов с уровня $4f^65d^1$ на уровень $^8S_{7/2}$ иона Eu^{2+} , происходит

фотолюминесценция на волне длиной 560 nm [2,14]. Свечение в зеленой области спектра обусловлено процессами, происходящими с участием ионов европия, присутствующих в кристалле как примесь.

Изготовление высокопроизводительных устройств для визуализации и освещения, которые в состоянии конкурировать с традиционными системами, требует получения люминофоров со специфическими свойствами. Эта необходимость способствовала развитию технологии получения новых материалов или оптимизации уже существующих люминофоров.

В настоящей работе приводятся результаты исследований термолюминесценции (ТЛ) в кристаллах $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$. В работе [15] представлены люминесцентные свойства кристалла $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$. Известно, что исследование ТЛ в люминесцентных материалах позволяет определить важнейшие параметры ловушечных уровней (энергия активации, сечения захвата, частотный фактор и др.), играющих решающую роль в выявлении механизма ТЛ [16].

Синтез соединения CaS осуществлялся в кварцевом реакторе взаимодействием тонкодисперсного порошка карбоната кальция (CaCO_3) с потоком сероводорода (H_2S) и сульфида углерода (CS_2) в атмосфере инертного газа Ar . Скорость подачи инертного газа составляла 2–2.5 l/h. Сероводород и сульфид углерода образовались в результате разложения обезвоженного роданистого аммония (NH_4CNS) в генераторе газореагентов при температуре 250°C. Температура синтеза составляла 720–770°C, а продолжительность — 24 h, температура контролировалась с помощью термопары хромель-алюмель.

Соединение $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ синтезировалось методом твердофазных реакций из порошковых компонентов CaS , Al_2S_3 и Ga_2S_3 , взятых в стехиометрических соотношениях в графитизированных кварцевых ампулах, откачанных до давления 10^{-4} mm Hg, по реакции



Рентгендифрактограмма была снята на рентгендифрактометре D8 Advance. Анализ рентгеновской дифракции соединений $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ показал, что они имеют орторомбическую структуру с одновременным наличием двойникования и сверхструктуры с пространственной группой $D_{2h}^{24} - Fddd$.

Образцы возбуждались ртутной лампой ПРК4 длиной волны 265 nm в течение 3 min при температуре жидкого азота. Кривые свечения записывались при скорости нагрева 0.17 K/s в температурном интервале 80–350 K.

Температура образца регистрировалась термопарой медь–константан. Расхождения между показаниями измерительной термопары и показаниями термопары, помещенной в центр образца, менее 1 K. Величина ЭДС термопары регистрировалась электронным потенциометром.

На рис. 1 приведены семейства пиков ТЛ для кристалла $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$, где $x = 0.1-0.3$. Видно, что при увеличении замещения ионов Al на Ga спектр ТЛ изменяется и наблюдаем следующие пики ТЛ: 187 и 264 K ($\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4$, рис. 1, *a*); 95, 165, 179 и 232 K ($x = 0.1$, рис. 1, *b*); 157, 197, 239 и 297 K ($x = 0.2$, рис. 1, *c*); 102, 133, 259 и 297 K ($x = 0.3$, рис. 1, *d*). Результаты измерений ТЛ в исследуемых образцах проанализированы на основе теории и модели, описанных в [17,18]. Широкие максимумы в спектрах ТЛ характерны для тройных щелочноземельных и редкоземельных халькогенидов, входящих в группу $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{\text{VI}}$. Анализ спектра ТЛ показывает, что соответствующие спектры обусловлены ловушечными уровнями с квазинепрерывным распределением уровней в интервале энергий (0.2–0.7 eV, см. таблицу). На кривых ТЛ (рис. 1, *b, c, d*) не проявляются пики, характерные для чистого $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$, поэтому есть основание полагать, что при частичном замещении ионов Ga на ионы Al в термолюминесценцию вносят дефекты, созданные за счет внесения вышеуказанного замещения, тогда как в чистом кристалле ловушки заряда следует отождествлять с собственными дефектами.

По данным ТЛ могут быть рассчитаны (см. таблицу) основные параметры ловушечных уровней [16–18]: энергия активации ($E_{a1} = A k T_{\text{max}}$, $E_{a2} = \frac{2kT_{\text{max}}^2}{T_2 - T_{\text{max}}}$), сечение захвата ($S_t = \frac{\beta E_a}{kT_{\text{max}}^2 N_c v_t}$), частотный фактор ($S = \frac{\beta E_a}{kT_{\text{max}}^2} e^{-\frac{E_a}{kT_{\text{max}}}}$) и концентрация ловушечных уровней ($N_t = \frac{kT_{\text{max}}^2 N_c}{E_a \tau_c \beta e^{E_a/kT_{\text{max}}}}$), где β — скорость нагрева (0.17 K/s), N_c — плотность состояний в зоне проводимости, v_t — тепловая скорость электронов, A — постоянная, принимающая значения в пределах 15–30 (см. таблицу), k — постоянная Больцмана ($0.86 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), $E_a = 0.22 \text{ eV}$ — энергия активации, T_2 — температура, при которой максимальная интенсивность (I_{max}) ТЛ уменьшается в два раза, T_{max} — температура максимума кривой ТЛ.

Параметры ловушек, определенных из спектров ТЛ твердых растворов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$

$\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$	Пик №	T, K	E_{a1}, eV ($A = 25$)	E_{a2}, eV	E_{a3}, eV	S_i, cm^{-2} ($E_a = 0.22 \text{ eV}$)	S, s^{-1} ($E_a = 0.22 \text{ eV}$)	N_i, cm^{-3} ($E_a = 0.22 \text{ eV}$)
$x = 0.1$	1	187	0.40	0.35	—	$1.4 \cdot 10^{-17}$	$1.4 \cdot 10^9$	$4.2 \cdot 10^{16}$
	2	264	0.57	0.52		$9 \cdot 10^{-18}$	$9 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{17}$
$x = 0.1$ Eu 7%	1	95	0.20	0.22		$1.4 \cdot 10^{-17}$	$8 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^{16}$
	2	165	0.36	0.36		$1 \cdot 10^{-17}$	$1.1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{17}$
	3	179	0.38	0.39	—	$4 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^{17}$
	4	232	0.50	0.55		$1.2 \cdot 10^{-17}$	$1.2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{16}$
$x = 0.2$ Eu 7%	1	157	0.34	0.30		$1.8 \cdot 10^{-17}$	$1.8 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{17}$
	2	194	0.42	0.43		$1.3 \cdot 10^{-17}$	$1.3 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^{16}$
	3	239	0.50	0.51	0.28	$4 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{16}$
	4	297	0.64	0.65		$6 \cdot 10^{-18}$	$7.8 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{-16}$
$x = 0.3$ Eu 7%	1	102	0.22	0.20		$2.5 \cdot 10^{-19}$	$2.5 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^{16}$
	2	133	0.28	0.24		$5 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^{16}$
	3	259	0.57	0.55	0.22	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{17}$
	4	339	0.73	0.70		$7.2 \cdot 10^{-18}$	$7.2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{17}$

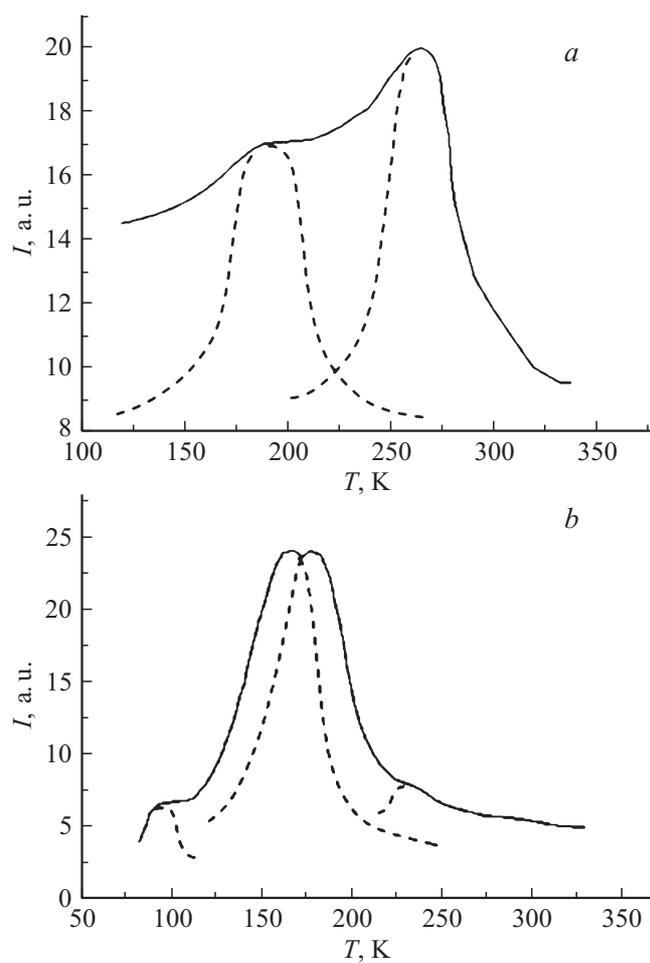


Рис. 1. Спектры ТЛ нелегированного $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ (*a*) и легированных кристаллов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 7%, *b* — $x = 0.1$, *c* — $x = 0.2$, *d* — $x = 0.3$.

Энергия активации ловушечных уровней также определена по методу Гарлика–Гибсона, т. е. по начальному росту интенсивности ТЛ [19]. Предполагается, что независимо от вида кинетики интенсивность ТЛ

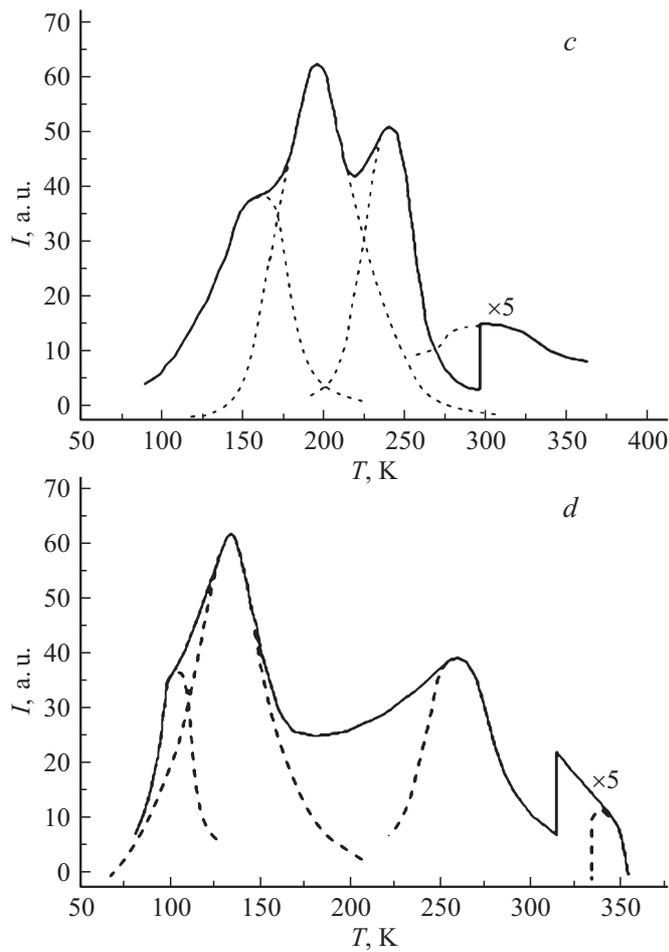


Рис. 1 (продолжение).

с низкотемпературной стороны изменяется с температурой по закону $I = I_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$. В координатах $\ln I \sim \frac{1}{T}$ зависимость носит линейный характер (рис. 2), и по наклону вычислены значения энергии активации: $E_{a3}(a) = 0.22$ eV, $E_{a3}(b) = 0.28$ eV. В пределах погрешности (0.02 eV)

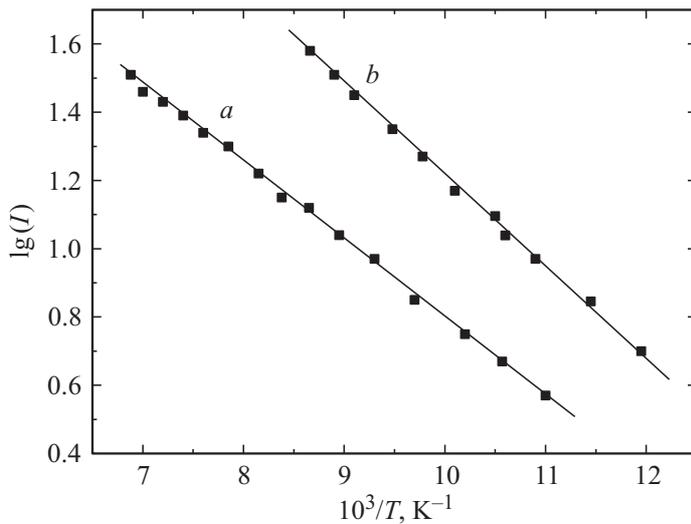


Рис. 2. Температурные зависимости начального роста интенсивности термолюминесценции кристалла $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$. a — $x = 0.2$, b — $x = 0.3$.

эксперимента полученные значения для E_{a1} , E_{a2} и E_{a3} близки друг к другу.

Милнс [20], анализируя различные литературные данные, касающиеся сечения захвата ловушечных уровней, показал, что сечение захвата ловушечных уровней в зависимости от типа и природы изменяется в пределах $10^{-12} - 10^{-22} \text{ cm}^2$. По значениям сечения захвата ловушечные уровни разделяют на три группы: 1) притягивающие центры ($10^{-15} - 10^{-12} \text{ cm}^2$); 2) нейтральные центры ($10^{-17} - 10^{-15} \text{ cm}^2$); 3) отталкивающие центры ($10^{-19} - 10^{-22} \text{ cm}^2$). Как видно из таблицы, сечения захвата почти всех ловушек находятся в пределах $10^{-18} - 10^{-17} \text{ cm}^2$, т. е. они являются нейтральными центрами.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что увеличение содержания Al в кристалле $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ приводит к образованию новых дефектов, которые проявляют себя как ловушечные уровни. Эти ловушки участвуют в формировании числа и интенсивности новых полос в спектрах ТЛ исследуемых твердых растворов.

Список литературы

- [1] *Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Tagiev O.B.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 39-1. 2000. V. 39. P. 434.
- [2] *Chartier C., Jabbarov R., Jouanne M.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 13693.
- [3] *Chartier C., Benalloul P., Barthou C.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 363.
- [4] *Tanaka K., Inoue Y., Okamoto S.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Part 1. V. 36 (6A). P. 3517.
- [5] *Wu X., Carkner D., Hamada H., Yoshida I.* // Large-screen Flat Panel Displays based on Thick-Dielectric Electroluminescent (TDEL) Technology SID. 2004. V. XXXV. Book II. P. 1146–1149.
- [6] *Тазиев Б.Г., Абушов С.А., Тазиев О.Б.* // ЖПС. 2010. Т. 77. С. 124–128.
- [7] *Jabbarov R.B., Chartier C., Tagiev B.G.* et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. Iss. 6. P. 1049–1056.
- [8] *Georgobiani A.N., Sturov V.V., Tyutyunnikov V.I.* et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. Iss. 9–10. P. 1519–1924.
- [9] *Benallol P., Carlos Barthou, Foussier C.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 (1). P. G62–G65.
- [10] *Тазиев Б.Г., Абушов С.А., Тазиев О.Б.* // ЖПС. 2009. Т. 76. № 1. С. 112–116.
- [11] *Georgobiani A.N., Gruzintsev A.N., Barthou C.* et al. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. H167.
- [12] *Nostrand M.C., Page R.H., Payne S.A., Krupke W.F.* // Opt. Lett. 1999. V. 24. P. 1215.
- [13] *Yurii V. Orlovskii, Tasoltan T. Basiev, Konstantin K. Pukhov* // Opt. Mater. 2007. V. 29. P. 1115.
- [14] *Peters T.E., Baglio J.A.* // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol. 1972. V. 119. P. 230.
- [15] *Tagiev B.G., Abushov S.A., Asadov E.G.* et al. // Crystallography Reports. 2015. V. 60. N 6. P. 924–928.
- [16] *Anedda A., Carbonaro C.M., Corpino R.* et al. // J. Luminescence. 2008. V. 128. P. 1496–1500.
- [17] *Кулешов И.В., Никольский В.Г.* Радиотермомлюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991.
- [18] *Garcia A., Gullen F., Fouassier C.* // J. Luminescence. 1985. V. 33. P. 15–27.
- [19] *Carlík G.F.J., Gibson A.F.* // Proc. Phys. Soc. London. 1948. N 60. P. 574–590.
- [20] *Милнс А.* Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. 562 с.