

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$

Б.Г.ТАГИЕВ, С.А.АБУШОВ, О.Б. ТАГИЕВ

*Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана,
AZ-1143, Баку, Азербайджан, пр.Г. Джавида 33*

$\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ kristallarında 77÷400 K temperatur nahiyəsində foto və termoluminensensiya (FL və TL) tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, maksimumunun dalğa uzunluğu 571 nm olan genişzolaqlı FL Eu^{2+} ionlarının $4f^65d-4f^7(^8S_{7/2})$ keçidləri nəticəsində yaranır. Intensivliyin temperatur asılılığı $\lg I \sim 10^3/T$ koordinatlarında xəttidir və bu asılılıqdan FL temperatur sönməsinin aktivləşmə enerjisi ($E_a=0,24$ eV), TL spektrlərindən isə tələlərin 0,31; 0,44; 0,53; 0,59 eV- a bərabər olan yerləşmə dərinlikləri müəyyən edilmişdir.

В кристаллах $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ исследованы фото – и термолуминесценция (ФЛ – и ТЛ) в области температур 77-400 К. Установлено что, широкополосная ФЛ с максимумом при 571 нм обусловлена внутрицентровыми переходами $4f^65d-4f^7(^8S_{7/2})$ ионов Eu^{2+} . Из температурной зависимости интенсивности ($\lg I \sim 10^3/T$) определена энергия активации ($E_a=0.24$ eV) температурного гашения ФЛ. Из спектров ТЛ определены глубина залегания ловушек, которые равны: 0,31; 0,44; 0,53; 0,59 eV.

In crystals $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ were investigated a photo - and thermoluminescence (FL - and TL) in the region of temperatures 77-400 K. It is established that, broadband FL with a maximum at 571 nm it is caused intrashell transitions $4f^65d-4f^7(^8S_{7/2})$ ions Eu^{2+} . From temperature dependence of intensity was determined ($\lg I \sim 10^3/T$) energy of activation ($E_a=0.24$ eV) temperature quenching FL. From spectra TL were determined depth of the traps which are equal: 0,31; 0,44; 0,53; 0,59 eV.

ВВЕДЕНИЕ

В системе $\text{M}-\text{Ga}-\text{S}(\text{Se})$ (где $\text{M}-\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Yb}$) получены ряд соединений $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$, $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$, $\text{M}_3\text{Ga}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, $\text{M}_4\text{Ga}_2\text{S}_7(\text{Se}_7)$, $\text{M}_5\text{Ga}_2\text{S}_8(\text{Se}_8)$ [1,2]. Нами впервые синтезированы соединения EuGa_2S_4 , YbGa_2S_4 , CaGa_2S_4 , $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ в системе $\text{Ca}-\text{Ga}-\text{S}(\text{Se})$ [3,4].

Соединения, синтезируемые в системе $\text{M}-\text{Ga}-\text{S}(\text{Se})$ можно объединить в группу с общей формулой I_nVI_m (где $n=1, 2, 3, 4, 5$; $m=n+3$; II – двухвалентные катионы $\text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}, \text{Ga}, \text{Ba}, \text{Sr}$; III – трехвалентные катионы $\text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$; VI – халькогены – S и Se).

В большинстве соединений $\text{I}_n-\text{III}_2-\text{VI}_m$ четверть катионных мест пусто [5] и у них имеется большое количество стехиометрических пустот. Стехиометрические пустоты, расположенные в решетке периодически, не обладают свойствами дефектов.

Активированные $4f$ элементами соединения в системе $\text{M}-\text{Ga}-\text{S}(\text{Se})$ могут быть активной средой полупроводниковых лазеров, люминесцентных ламп, экранов цветных дисплеев и других систем отображения информации [6-8]. Эти соединения имеют ширину запрещенной зоны 4.0-4.4eV и эффективно преобразуют энергию электрического поля, рентгеновского и ультрафиолетового излучений, а также электронных пучков в видимый свет. Спектр возбуждения данных соединений охватывает область от вакуумного ультрафиолета до 500nm.

Одним из малоизученных соединений в системе $\text{M}-\text{Ga}-\text{S}(\text{Se})$ является CaGa_2Se_4 . Соединение CaGa_2Se_4 кристаллизуется в псевдо-орторомбической подрешетке при одновременном существовании двойникования и сверхструктуры [9]. Параметры решетки: $a=10,506\text{Å}$, $b=6,319\text{Å}$, $c=10,662\text{Å}$ [10]. В структуре CaGa_2Se_4 атомы Ca находятся в частных $16(e)$, $8(a)$ и $8(b)$ позициях в пространственной группе $D_{2h}^{24}-Fddd$, имея в качестве ближайших соседей восемь атомов Se . О кристаллической структуре и некоторых физических свойствах (электропроводность, удельное сопротивление, а) этого соединения сообщается в работах [2]. Однако, нет подробной информации о люминесцентных свойствах

CaGa_2Se_4 . Представляет интерес исследование люминесцентных свойств кристаллов CaGa_2Se_4 активированных ионами редкоземельных элементов как с точки зрения выяснения механизма фотолуминесценции, так и с точки зрения их практического применения. Для этой цели нами были получены кристаллы CaGa_2Se_4 , активированные ионами Eu^{2+} .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ синтезировано из бинарных соединений CaSe и Ga_2Se_3 , взятых в стехиометрических соотношениях твердофазной реакцией в графитизированных ампулах, откачанных до 10^{-4} мм рт.ст. Активатор Eu^{2+} в виде EuF_3 добавлялся в шихту перед синтезом. Синтез проводился при 1300K в однотемпературной печи в течение 4 часов. После синтеза проводился отжиг в течение 24 часов при 1000 K.

ФЛ исследована в интервале температур 77 – 300 K. Источником возбуждения служил непрерывный He – Cd лазер ($\lambda=441,6$ nm). Регистрация спектра излучения производилась на установке СДЛ-1. Приемником излучения являлся ФЭУ–39А. Спектры ТЛ исследованы по методике, описанной в [11]. Образцы возбуждались излучением ртутной лампы ПРК – 4 при температуре жидкого азота. Приемником излучения при регистрации ТЛ служил ФЭУ -79.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены спектры ФЛ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ при температурах 85(1), 153(2) и 300K (3). Видно что, при 85 K спектр охватывает область 520 – 620 nm и его максимум соответствует длине волны 571 nm. С ростом температуры полуширина полосы увеличивается, а интенсивность ее уменьшается.

На рис.2 показана зависимость интенсивности полосы ФЛ ($\lambda_{\text{max}}=571$ nm) от температуры. Как видно из рисунка, интенсивность в области температур 85 – 250 K слабо зависит от температуры, а дальнейший рост температуры (250–350 K) приводит к резкому уменьшению интенсивности излучения, т. е. происходит сильное температурное гашение ФЛ.

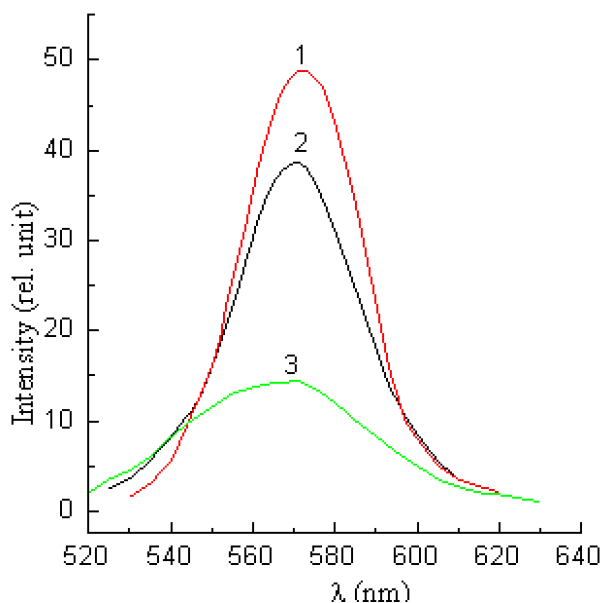


Рис. 1 Спектры ФЛ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ при различных температурах: 1 – 85К; 2 – 153К; 3 – 300К.

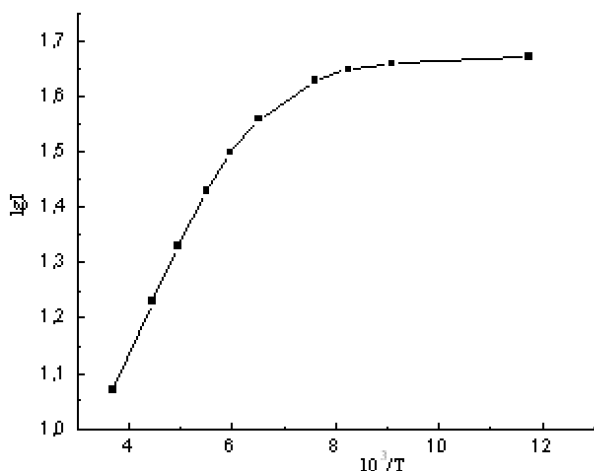


Рис. 2 Температурная зависимость интенсивности полосы ФЛ ($\lambda=571$ нм) кристалла $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$

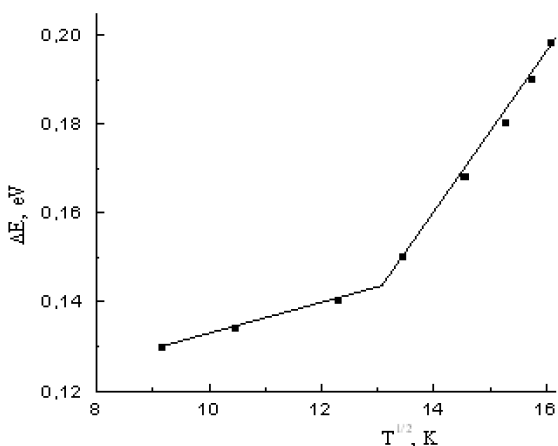


Рис. 3 Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ ($\lambda=571$ нм) кристалла $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$

Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ в координатах представлена на рис. 3. Видно что, эта зависимость имеет два линейных участка в областях температур 77 – 170 К и 170-300 К.

Неизменность энергетического положения максимума широкополосного излучения при 571nm (рис. 1) с изменением температуры и увеличение интенсивности его с увеличением содержания ионов Eu^{2+} в кристаллах CaGa_2Se_4 (0,1-1,0 %) свидетельствуют о принадлежности этой полосы излучения ионам Eu^{2+} , т. е. внутрицентровым переходам $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2})$ ионов Eu^{2+} .

По наклону температурной зависимости интенсивности широкополосного излучения ($\lg I \sim 10^3/T$) определена энергия активации температурного гашения ФЛ, которая равна 0,24 eV.

Зависимость полуширины широкой полосы ФЛ от температуры может быть описана использованием модели конфигурационных координат и распределения Больцмана. Нами рассчитана температурная зависимость полуширины широкие полосы по следующей формуле [14]:

$$\Gamma(T) = \sqrt{8 \ln 2} \cdot h\nu \cdot \sqrt{s} \sqrt{\cot\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где $h\nu$ - энергия фонона, s - параметр Хуанга- Райса и k - постоянная Больцмана.

Спектры ТЛ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ при значениях скорости нагрева 0,67 К/с (1) и 1,96 К/с (2) представлены на рис. 4. При малой скорости нагрева (0,67 К/с) спектр состоит из двух перекрывающихся полс с максимумами при 150 и 220 К. С увеличением скорости нагрева полуширина и интенсивность полос увеличивается и максимумы их смещаются в сторону высоких температур (162 и 230 К) и в спектре появляются новые широкие полосы с максимумами при 275 и 304 К. По методу Гарлик-Гибсона [12] для первого низко температурного пика $T_m=162$ К (рис. 4 кр.2) определена энергия активации равная $E_i=0.22$ eV.

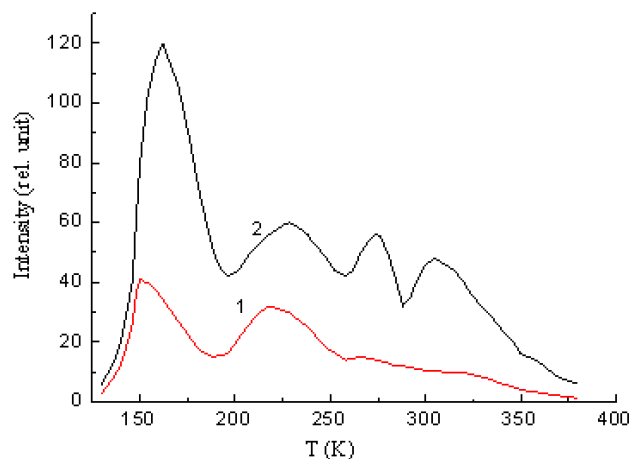


Рис.4 Спектры ТЛ кристаллов $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ при различных скоростях нагрева: 1 – 0,67К/с; 2 – 1,96К/с.

Результаты исследования ТЛ анализированы на основе теорий и моделей, развитых в работах [15-19]. Поскольку в спектрах ТЛ все полосы перекрываются,

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$

определить энергию активации ловушек по предложенным в работах [15-19] формулам невозможно. Для выделения отдельных полос ТЛ требуется термическая очистка [18]. Поэтому для определения энергии активации ловушек. Ответственных за наблюдаемые широкие полосы ТЛ, пользовались формулой [19]:

$$E_t = AkT_m, \quad (2)$$

где T- температура максимумов полос ТЛ, k- постоянная Больцмана, A – постоянная, значение которой изменяется в пределах 15-30 [20]. Вычисленные по формуле (2) энергия активации ловушек в $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ составляют: при $\beta=0,67$ К/с – 0,31; 0,44; 0,53 и 0,59 eV;

при $\beta=1,96$ К/с – 0,31; 0,44; 0,53 и 0,59 eV. Значение E_t , найденное по максимуму низкотемпературного пика при $T_m=150$ К по формуле (2) и из начального роста интенсивности по методу Гарлика-Гибсона находятся в удовлетворительном согласии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, активирование кристаллов CaGa_2Se_4 ионами Eu^{2+} приводит к возникновению в них широкополосный интенсивный люминесценции связанный с внутрицентровыми переходами $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2})$ ионов Eu^{2+} . Исследование ТЛ позволяет определить глубину залегания ловушек: 0,31; 0,44; 0,53 и 0,59 eV.

- [1]. *M.R. Davolos, A. Garcia, C.F. Fousser, and P. Hegenmuller*, J. Solid st A.N. Chemistry, 1989, 83, p. 316-323.
- [2]. *P.C. Donahue and J.E. Hanlon*. The sintesis and photoluminescence of $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{S}, \text{Se})$ J. Elektrochem. Sos. 1974, 121, 137
- [3]. *Б.Г.Тажиев, О.Б.Тажиев, Г.М. Нифтмиев и др.* Оптические и люминесцентные свойства $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (A-Yb, Eu, Sm, Ca, Sr, Ba; B- Ga, In; C-S, Se). Неорг. Мат., 1992, т. 28, №12, с. 2269-2275.
- [4]. *О.Б.Тажиев, Ч.М. Брискина, В.М. Золин, Г.М. Нифтмиев, В.М. Маркушев, Г.К. Асланов.* Методы получения и люминесцентные свойства тройных халькогенидов состава EuGa_2S_4 , активированных лантаноидами. Всесоюзная конференция по физике, химии и техническому применению халькогенидов. Тезисы докладов, Тбилиси-Пацанури, 1983, с. 50.
- [5]. *Н.А. Горюнова.* Сложные алмазоподобные полупроводники М.Сов. радио, 1968, 265 с.
- [6]. *Seishi Lida, Tamao Matsumoto, N. Mamedov, O. Tagiev, A. Bayramov, R.Jabbarov, B.Tagiev*, Jpn,J. Appl. Phys.1997, Vol 36, ppl 857- 859, part 2, N7a.
- [7]. *A.N. Georgobiani, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, R.B. Jabbarov, N.N. Musaeva, U.F.Kasumov*, Jpn. J. Appl. Phys., 2000, V. 39, suppl. 39 -1, pp. 434 – 439
- [8]. *P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit*, Appl. Phys. Lett., 1993, 63(14) , pp. 154-156.
- [9]. *Б.Г.Тажиев, О.Б.Тажиев, Р.Б. Джаббаров, У.Ф.Касумов, Н.Н.Мусаева, С.А.Абушов, Ф.А.Казимова*, Фотолюминесценция соединений в системе М-Ga-S. Материалы конф. посвящ. 80-летию Г.Алиева, Баку-2003, с. 41-48.
- [10]. *Jimmie G. Edwards*, Zeitschrift fur anorgniscehe und allgemeine Chemie, 2004, V. 479, N 11, issue 8, p. 125 -133.
- [11]. *A.N.Georgobiani, S.A.Abushov, F.A.Kazymova,B.G.Tagiev,O.B.Tagiev, P.Benalloul, C.Barthou*, Inorgmat, 2006, No 11, p. 1188 – 1192.
- [12]. *G.F.J Garlic., A.F. Gibbson* Thermoelectron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Pros. Phys. Sol., 1948, V.60, Pt.6, No.342, p.574-590.
- [13]. *R. Chen*. On the calculation of activation energies and factors from glow curves. J Appl. Phys. 40, 570, 1969.
- [14]. *B. Henderson, G.F. Imbusch*, Optical spectroscopy of inorganic solids, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [15]. *D.R. Rao*. On the calculation of the thermoluminescence Clow Pattern. Phys. Stat. Sol. (a), 1974, 22, p. 337.
- [16]. *Ю.А. Гороховатский, Г. Ф. Бордовский.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков, Москва «Наука» 1991, 245 с.
- [17]. *F. Urbach* // Wien. Ber. Abt. 1930- B. 11a, N139, p. 353-360.
- [18]. *J.T. Randall, Wilkins M.N.F.* // Proc. Roy. Soc.- London, 1945, V. A184, p. 366-389.
- [19]. *K.W.Boer, S.Oberlander* -Ann. Phys.(Germany), 1958, F.7, Bd. 2, No. 3/4, p. 130-145

Daxil olunub: 01.07.2007