

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ M-Ga-S.

ТАГИЕВ Б.Г., ТАГИЕВ О.Б., ДЖАББАРОВ Р.Б., КАСУМОВ У.Ф.,
МУСАЕВА Н.Н., АБУШОВ С.А., КАЗЫМОВА Ф.А.

Институт Физики НАН Азербайджана

В системе M-Ga-S (где M- Ba, Sr, Ca, Eu, Yb) получен ряд соединений [1,2] (MGa_2S_4 , $\text{M}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$, $\text{M}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$, $\text{M}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$, $\text{M}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$). Соединения бария и стронция впервые синтезированы в [3]. Нами впервые синтезированы соединения EuGa_2S_4 , YbGa_2S_4 , CaGa_2S_4 , $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$, $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$, $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$ в системе Ca-Ga-S [4].

Соединения, синтезируемые в системе M-Ga-S, можно объединить в группу с общей формулой $\text{II}_n\text{-III}_2\text{-VI}_m$ (где $n=1,2,3,4,5$; $m=n+3$; II-двухвалентные катионы Eu, Yb, Sm, Ca, Ba, Sr; III- трехвалентные катионы Ga, Al, In; VI- халькогены).

В большинстве соединений $\text{II}_n\text{-III}_2\text{-VI}_m$ четверть катионных мест пуста [5] и у них имеется большое количество стехиометрических пустот. Стехиометрические пустоты, расположенные в решетке периодически, не обладают свойствами дефектов. С другой стороны, кристаллы $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$ содержат два сорта катионов, характеристики которых в некоторых соединениях мало отличаются. Это предполагает большую вероятность образования в кристаллах $\text{II}_n\text{-III}_2\text{-VI}_m$ антиструктурных дефектов на основе взаимозамещения катионов (A_B и B_A). Легирование соединений $\text{II}_n\text{-III}_2\text{-VI}_m$ РЗЭ в различных концентрациях приводит к очистке материалов от неконтролируемых примесей и частичному залечиванию структурных дефектов.

Для синтеза соединений в системе M-Ga-S были взяты MS и Ga_2S_3 в стехиометрических соотношениях. Симметрия и структурный тип кристалла были определены с помощью рентгеноструктурного анализа. Соединение CaGa_2S_4 кристаллизуется в ромбической подрешетке при одновременном существовании двойникования и сверхструктуры. В структуре CaGa_2S_4 атомы Ca находятся в частных 16(e), 8(a) и 8(b) позициях в пространственной группе $D_{2h}^{24}\text{-Fddd}$, имея в качестве ближайших соседей восемь атомов серы. Кристаллы $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ имеют кубическую гранецентрированную решётку типа сфалерита с параметром $a = 5,67 \text{ \AA}$. Все соединения в системе M-Ga-S в процессе синтеза активировались РЗЭ (Eu, Ce, Nd, Tb).

Близость ионных радиусов РЗЭ ($0,80\div1,04$) и Ca ($0,99$) способствует изоморфному внедрению активатора в матрицу, что обуславливает высокую яркость люминесценции и резкость линий в спектрах люминесценции. Одним из возможных путей компенсации заряда при замещении двухвалентного кальция трехвалентным ионом РЗЭ является наличие катионных вакансий или внедрение соактиватора, например, фтора.

Активированные 4f- элементами соединения в системе M-Ga-S могут быть активной средой полупроводниковых лазеров, люминесцентных ламп, экранов рентгеновских устройств и цветных дисплеев и других систем отображения информации [6-8]. При этом за счет различных проявлений межйонных взаимодействий (кросс-релаксация, кооперативные процессы) реализуются принципиально новые лазерные схемы. Редкоземельные ионы (РЗИ) обладают в этих матрицах развитой системой электронных состояний, переход из которых в основное состояние происходит с малой вероятностью. Наличие большого числа таких возбужденных состояний, нередко обладающих временами жизни порядка миллисекунд и более, позволяет удерживать в этих состояниях значительную долю активаторных ионов, что и дает возможность осуществлять корпоративное возбуждение [9]. Эти соединения имеют ширину запрещенной зоны $2.0\div4.0 \text{ эВ}$ и эффективно преобразуют энергию электрического поля, рентгеновского,

ультрафиолетового излучений, электронных пучков в видимый свет. Спектр возбуждения данных соединений охватывает область от вакуумного ультрафиолета до 500 нм.

Образцы всех соединений в системе M-Ga-S возбуждались импульсным азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 337.1$ нм, $\tau = 10$ нс.). Фотолюминесценция (ФЛ) в этих материалах исследована в интервале температур $77 \div 400$ К.

Спектр излучения $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ представляет собой узкую полосу с максимумом при 2.21 эВ и полушириной 0.23 эВ при $T = 300$ К. При этом происходит излучательный переход $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 ({}^8s_{7/2})$ (рис.1а).

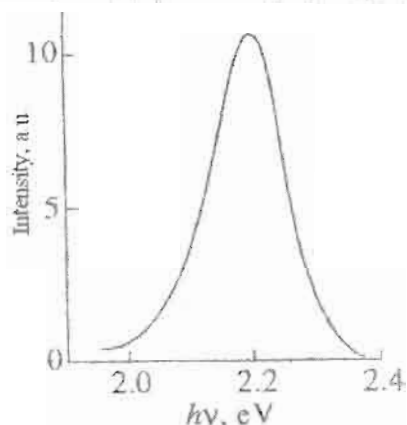


Рис.1а. Спектр излучения кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при 77К

Квантовая эффективность этого излучения при возбуждении 2.81 эВ составляет 30%. Большая величина квантового выхода и максимум излучения при 2.21 эВ делают этот фосфор весьма интересным с практической точки зрения.

На рис.1б. представлены спектры излучения кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$. В электронной оболочке $4f$ иона Ce^{3+} , защищенной заполненной оболочкой $5s^2 5p^6$, имеется всего один электрон. Спектр свободного иона Ce^{3+} был изучен в работе [10]. Он определяется в основном тремя термами: 2F , 2D и 2S , из которых 2F – основной, а 2D и 2S – возбужденные. Величины энергии возбуждения соответственно равны 51000 и 87000 cm^{-1} . Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы 2F и 2D на две пары уровней: ${}^2F_{7/2}$, ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2D_{5/2}$, ${}^2D_{3/2}$ с интервалами 2250 и 2500 cm^{-1} . Возбужденные электроны с конфигурацией $5d$ гораздо сильнее повреждены кристаллическим полем, чем $4f$, т.е. кристаллическое поле сильно снижает энергетическое положение $5d$ -уровней, в результате чего электрон легко попадает на этот уровень.

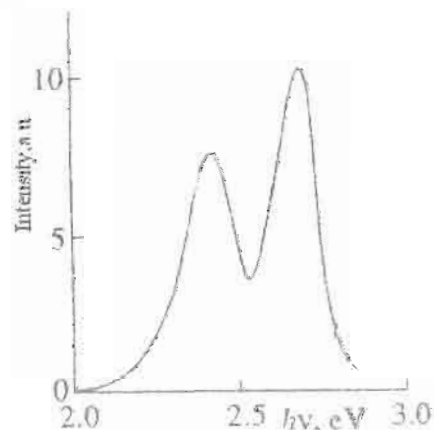


Рис.1б. Спектр излучения кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ при 300К

Спектр излучения состоит из двух полос с максимумами при 2.65 и 2.4 эВ. При изменении температуры в интервале 77÷150 К положение максимумов меняется таким образом, что интегральная интенсивность остается примерно постоянной. При этом полосы излучения обусловлены электронными переходами $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ соответственно.

Одним из соединений в системе Ca-Ga-S является $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{3+}$, представляющее из себя пористую структуру красно-кирпичного цвета. На рис.2 представлены спектры ФЛ соединения $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{3+}$ при температурах 77 и 300 К. Видно, что коротковолновый максимум с $\lambda = 551$ нм с ростом температуры до 300 уменьшается, а максимум с $\lambda = 653$ нм сохраняется в широком интервале температур (77÷600К). Энергия активации центров люминесценции данного соединения была определена из зависимости $\ln(I_0/I - 1) \sim 10^3/T$ и оказалась равной 0.10 и 0.40 эВ. Можно предположить, что обнаруженные максимумы соответствует переходу из состояния $4f^65d \rightarrow 4f^7$.

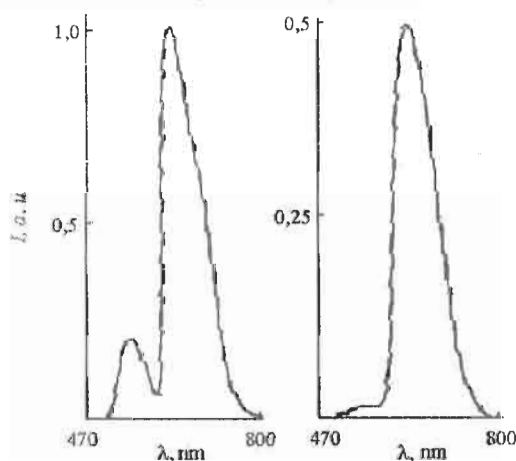


Рис.2. Спектры ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{3+}$ при 77(а) и 300(в) К.

На рис.3 (а,б) представлены спектр ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Ce}^{3+}$, который состоит из одного интенсивного максимума при $\lambda = 510$ нм с полушириной 0.30 эВ (обусловлено разрешенным по четности переходом $5d ({}^2D_{3/2}) \rightarrow 4f^2 ({}^2F_{5/2})$ иона Ce^{3+}), и спектр $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Pr}^{3+}$ с максимумом при $\lambda = 492$ нм (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$) и при $\lambda = 540$ нм (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$) электронной конфигурации $4f^2$ ионов Pr^{3+} . Полуширина этих максимумов составляет соответственно 0.08 и 0.19 эВ. При этом время жизни возбужденных состояний в интервале температур 77÷300 К составляет 10^{-5} ÷ 10^{-7} с.

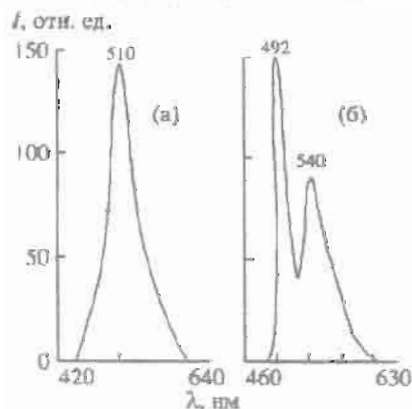


Рис. 3 (а, б). Спектры ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Ce}^{3+}$ (а) и $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Pr}^{3+}$ (б) при 300 К.

Спектр ФЛ неактивированного $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ в интервале 77÷300 К представляет собой широкую полосу с максимумом при 547 нм. Это излучение, не имеющее практического применения, объясняется, по-видимому, наличием катионных вакансий, играющих роль люминесцентных центров.

Введение РЗЭ в качестве примесей в $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ (в частности, Nd^{3+}) способствует появлению эффективной ФЛ в широком интервале температур и эффективно преобразует УФ-излучение в видимый свет. На рис.4(а,б) представлены спектры ФЛ активированного Nd^{3+} кристалла $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$. Видно, что положение максимума не зависит от температуры и появляется при 542 и 574 нм.

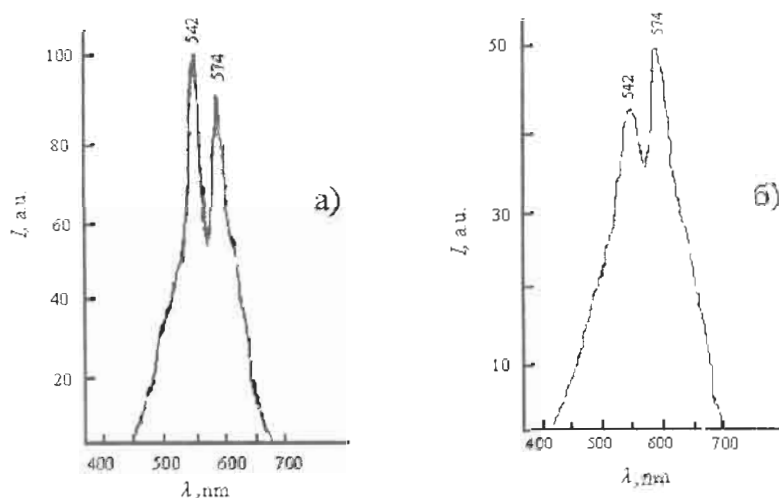


Рис. 4 (а, б) . Спектры ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Nd}^{3+}$ при 77(а) и 300(б) К.

При введении в качестве примеси Nd^{3+} видно, что интенсивность люминесценции при 77 К в 4 раза увеличивается по сравнению с интенсивностью люминесценции при комнатной температуре и, в свою очередь, в четыре раза превосходит интенсивность ФЛ неактивированного $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ при 77 К. Обнаруженные максимумы обусловлены внутрицентровыми переходами ионов Nd^{3+} (${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) и (${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$). По-видимому, передача энергии происходит от матрицы к Nd^{3+} . В случае, если в системе содержится более одного РЗЭ, при их взаимодействии может наблюдаться сенсibilизация и тушение люминесценции. При возбуждении образца передача энергии происходит, по-видимому, от одного РЗЭ к другому, т.е. наблюдается сенсibilизация.

Из температурной зависимости интенсивности $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) \sim 10^3 / T$ определена энергия активации этих центров, которая составляет 0.11 и 0.13 эВ соответственно.

Введение в матрицу, наряду с Nd^{3+} , ионов других РЗЭ способствует резкому увеличению яркости люминесценции и появлению других переходов иона Nd^{3+} , что может служить свидетельством переноса энергии от других РЗЭ к Nd^{3+} . В качестве сенсibilизаторов были выбраны Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} .

В спектре ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7 : \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (рис.5) в интервале 77÷300 К наблюдаются резкие интенсивные максимумы при 553 нм (переход ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ иона Tb^{3+}) и 543 нм (переход ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ иона Nd^{3+}). Видно, что спектры ФЛ в интервале 77÷300 К заметно меняются. По-видимому, при 77 К передача энергии от иона Tb^{3+} к Nd^{3+} происходит лучше, чем при комнатной, и поэтому при 77 К появляются другие максимумы.

Кинетика максимумов, обнаруженных в спектрах ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7 : \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, исследована нами в интервале температур 77÷300 К. Зависимость интенсивности ФЛ от времени жизни ионов в возбужденном состоянии в координатах $\ln I \sim \tau$ для

максимумов $\lambda = 543$ нм при трех температурах и температурные зависимости отношения $\frac{I_\tau}{I_0}$ этих максимумов при $\tau = 1, 2, 3, 4$ ms представлены на рис.6(а,б).

Линейный ход зависимости $\ln I \sim \tau$ указывает на уменьшение интенсивности по экспоненциальному закону

$$I_\tau = I_0 \exp(-a\tau), \quad (1)$$

где a - вероятность активации захваченных электронов в зоне проводимости.

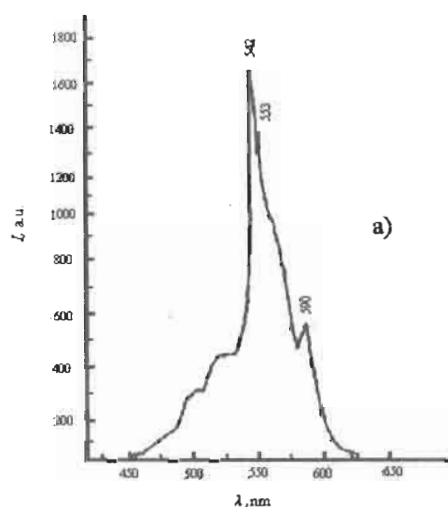


Рис. 5. Спектры ФЛ $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ при 1 К (а) и 300 К (б).

Как известно, это соответствует мономолекулярному механизму рекомбинации.

На температурной зависимости $\frac{I_\tau}{I_0}$ (рис.6б) обнаруживаются максимумы при $T = T_{\text{max}}$.

Видно, что с уменьшением τ максимум возрастает и смещается в сторону высоких температур. При выполнении условия $a\tau = 1$ на зависимости $\frac{I_\tau}{I_0}$ появляются максимумы и при этом

$$\tau = \frac{1}{a} \exp\left(\frac{E_i}{kT_{\text{max}}}\right) \quad (2)$$

На основе экспериментальных данных (рис.6а) при различных температурах определены величины τ , которые составляют $10^{-2} \div 10^{-4}$ с. Из полученных зависимостей $\ln \tau \sim 10^3/T$ вычислены энергии активации центров люминесценции в $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, которые оказались равными $0.20 \div 0.22$ эВ.

У всех исследованных кристаллов наблюдаются линии $\lambda = 543$ нм, обусловленные внутрицентровыми переходами ионов Nd^{3+} , и эффективный перенос энергии возбуждения происходит безызлучательно от ионов $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ к иону Nd^{3+} . В этом случае Ce, Pr, Tb являются эффективными ионами-сенситизаторами. Известно, что в случае сенситизированной люминесценции обычно имеет место переход энергии с разрешенного уровня сенситизатора на запрещенный уровень активатора. Нам не известны конкретные месторасположения ионов Ce, Pr, Tb и Nd в решетке, но установлено, что передача энергии может происходить при хаотическом взаимном расположении ионов сенситизатора и активатора в кристалле [11].

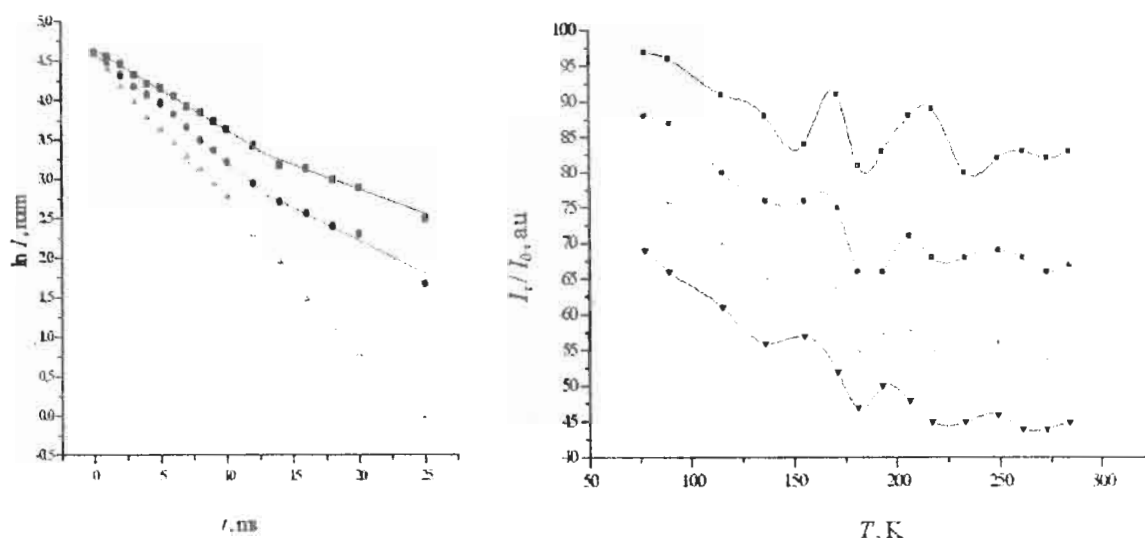


Рис.6 (а, б). Временные зависимости ФЛ при $T=88(1), 136(2), 290(3)\text{K}$ (а) и температурной зависимости I_t/I_0 при $\tau=1(1), 2(2), 3(3), 4(4)\text{ms}$ (б) для $\lambda=543\text{nm}$ в спектре $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

При изучении спектров ФЛ кристаллов из системы Ca-Ga-S , легированных Eu , нами была обнаружена интересная закономерность. По мере увеличения стехиометрической доли Ca в соединении спектр излучения смещался в длинноволновую область. Подобные эффекты были обнаружены и в титгаллатах стронция и бария [3]. Все переходы в исследованных кристаллах происходят с уровня $4f^65d$, расщепленного за счет кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, на уровень $4f^7$ (рис.7).

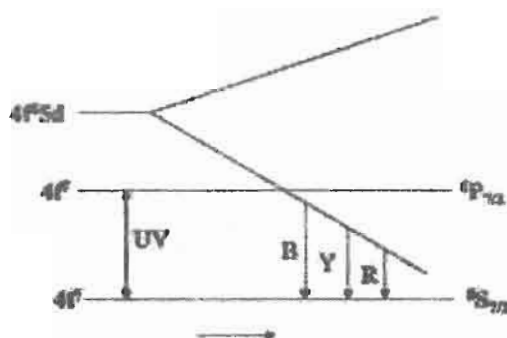


Рис. 7. Влияние кристаллического поля на расщепление энергетического уровня ионов европия.

Впервые в кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ мы наблюдали антистоксовскую люминесценцию т.е. преобразование инфракрасного излучения в видимый диапазон $0.40\text{--}0.80\text{ мкм}$. На рис.8 показан спектр излучения монокристалла $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ при 300K , $\lambda=976\text{ nm}$ и разных значений мощности лазерного излучения. В данном случае мы видим широкополосное излучение иона Eu и узкополосные линии излучения иона Er . Предполагаемая схема передачи энергии представляется нам так. Уровень $^4I_{15/2}$ представляет собой основное состояние иона Er , а уровень $^4I_{11/2}$ - возбужденное. Уровень $^4I_{11/2}$ отстоит от уровня $^4I_{15/2}$ на 10000 cm^{-1} , и поглощение кванта ИК света с

длиной волны 976 нм переводит ион Er с уровня $^4I_{15/2}$ на уровень $^4I_{11/2}$. Уровень $4f^7(^8S_{7/2})$ обозначает Ион Eu в основном энергетическом состоянии. Затем ион Er довозбуждается и переходит на уровень $^4F_{7/2}$, энергетическое положение которого очень близко первому возбужденному уровню $4f^65d$ ($18 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) иона Eu. Возможно, идет передача энергии на уровень $4f^65d$, сопровождающего широкополосным излучением длиной волны 550 нм, т.е. переход $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ иона Eu^{2+} . Узкие линии излучения связаны переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} .

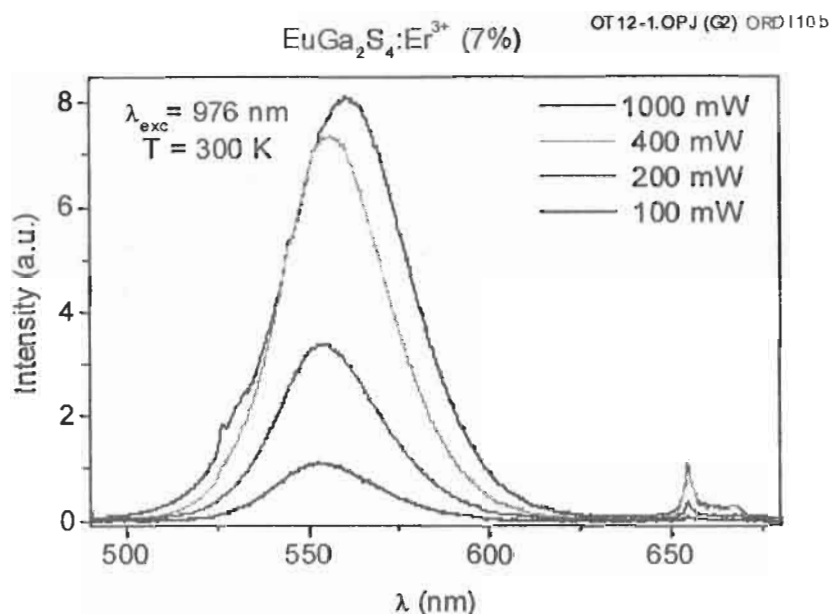


Рис.8. Спектр излучения монокристалла $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ при 300K.

- [1] T.E.Peters and J.A.Baglio. J.Electrochem.Soc. 119(1972) 230
- [2] P.C.Donohue and J.E.Hanlon. J. Electrochem.Soc. 121(1974) 137
- [3] M.R.Davalos, A.Garcia, C.Fouassier and P.Hagemuller J.Solid St.Chemistry 83, 316-323 (1989)
- [4] A.N.Georgobiani, R.B.Djabbarov et.al. Inorganic materials, 33, N2 (1997), 193
- [5] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.:Сов.радио, 1968, 265 с.
- [6] Seishi Iida, Tamao Matsumoto, N.Mamedov et.al. Jpn.J.Appl.Phys. vol.36 (1997) ppL857-859, part 2, N7a
- [7] A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, R.B.Djabbarov et.al. Jpn.J.Appl.Phys. vol.39 (2000) Suppl. 39-1, pp. 434-439
- [8] P.Benalloul, G.Barthou, J.Benoit et.al. Appl.Phys.Lett. 63 (14), 1993, pp.1954-1956
- [9] F.Auzel. Journal of Luminescence, 45(1990), 341-345
- [10] N.Kodama, M.Yamaga, B.Henderson. J.Phys.:Condens Matter.,1996, N8, pp.3505-3512
- [11] А.Б.Корякин, Л.Н.Амикина, Л.И.Павленко, Н.В.Лактинова. Спектральный анализ редкоземельных окислов. М.: Наука. 1974. 154 с.

M-Ga-S SİSTEM BİRLƏŞMƏLƏRİNİN FOTOLÜMİNESSENSİYASI

**TAĞIYEV B.H., TAĞIYEV O.B., JABBAROV R.B., QASIMOV Ü.F.,
MUSAYEVA N.N., ABUŞOV S.A., KAZIMOVA F.A.**

Məqalədə nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş M-Ga-S sistemində fotolüminessensiya xassələrinin tədqiqi nəticələri öz əksini tapmışdır. Bu birləşmələrdə fotolüminessensiyanın nadir torpaq ionlarının daxili mərkəzli keçidi hesabına baş verdiyi müəyyən edilmişdir. Hesablanmışdır ki, həyəcanlanmış ionların yaşama müddətinin $77\div 300\text{K}$ temperatur intervalında $10^{-5}\div 10^{-7}$ s-ə-dir. Bu birləşmələrdə ilk dəfə olaraq anti stoks şüalanması müşahidə olunmuşdur.

PHOTOLUMINESCENCE OF M-Ga-S SYSTEM COMPOUNDS

**TAGIEV B.H., TAGIEV O.B., JABBAROV R.B., KASUMOV U.F.,
MUSAYEVA N.N., ABUSHOV S.A., KAZIMOVA F.A.**

The results of investigation of photoluminescence properties of M-Ga-S systems compounds, activated by rare-earth elements are presented in this paper. It is established that the photoluminescence of this compounds to be caused by intracenter transitions of this rare earth ions. The lifetime of ions is $10^{-5}\div 10^{-7}$ s in temperature range $77\div 300\text{K}$. The anti stokes luminescence in this compounds are observed for the first time.