

РАМАНОВСКИЙ СПЕКТР И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ

Э.Ф.ГАМБАРОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Тонкие пленки излучающие зеленый свет SrGa_2S_4 , легированные Eu^{2+} были получены взрывным методом напыления. Пленки были изучены после трех состояний отжига: медленный термический отжиг под вакуумом, медленный термический отжиг в потоке H_2S , быстрый термический отжиг в среде Ag. Здесь сообщается о Рамановском спектре и свойствах фотолюминесценции $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ тонких пленок, как функции зависящей от параметров отжига.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тиогаллат стронция SrGa_2S_4 , активированный Eu^{2+} , является зеленым люминофором, обладающим замечательными цветовыми координатами ($x=0.26; 0.69$), высокой яркостью (560лм/В) [1] и небольшим временем затухания люминесценции (480нсек) [2]. Этот фосфор может успешно использоваться при создании тонкопленочных электролюминесцентных (ЭЛ) [3] и полевых ионизационных дисплеев [4], а также фосфор-конвертируемых светодиодов [5], для изготовления которых требуются высококачественные тонкие пленки из фосфора с определенными характеристиками.

Существует несколько различных методов выращивания тонких пленок тройных тиогаллатов SrGa_2S_4 , основными из которых являются молекулярно-лучевая эпитакция и напыление из нескольких источников [6,7]. Как известно, при получении тонких пленок в обоих случаях используются отдельные элементные источники. Авторы [8] путем одновременного напыления соединений Ga_2S_3 и SrS из отдельных источников смогли намного упростить технологию получения тонких пленок SrGa_2S_4 . Однако, указанные методы являются сложными и дорогостоящими для использования в современной промышленности.

В настоящей работе представлены, во-первых, новый относительно простой и недорогой метод получения тонких пленок $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, а также способы улучшения кристаллических и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств этих пленок с помощью отжига после напыления, что оказывает существенное влияние на характер их рамановского спектра и на ФЛ.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

Тонкие пленки $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2%) были получены на кварцевых подложках методом взрывного напыления порошка $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, синтезированного из SrS , Ga_2S_3 и Eu_2S_3 при 900°C в течение 24 часов в потоке $\text{H}_2\text{S}(10\%)+\text{Ag}$. В качестве испарителей использовались танталовые лодочки, которые нагревались до $\sim 1500^\circ\text{C}$, при этом температура подложки зависела от расстояния до лодочки и могла варьироваться в диапазоне $200\div 600^\circ\text{C}$. Толщина полученных пленок зависела от числа напыляемых слоев и изменялась в пределах $100\div 2000\text{nm}$. Полученные пленки были аморфные и не люминесцировали.

После напыления были проведены следующие термические обработки для кристаллизации полученных пленок:

1. Медленный термический отжиг (МТО) в вакууме в течение 2 часов в интервале температур $550\div 750^\circ\text{C}$;

- Медленный термический отжиг (МТО) в потоке H_2S в течение 2 часов при $800^\circ C$;
- Быстрый термический отжиг (БТО) в среде Ar (давление 1атм.) при $800^\circ C$ в течение 120сек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для исследования ФЛ тонких пленок $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ образцы были возбуждены ртутной лампой с максимумом 375нм (мощность лампы 160W). ФЛ излучение фокусировалось линзой на монохроматор MDR-2. Температурная зависимость излучения была измерена в интервале $78\div 300K$ с использованием вакуумного криостата.

ФЛ спектры тонких пленок $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ после вышеуказанных режимов отжига представлены на Рис.1. На всех образцах наблюдаются зеленые полосы излучения $521\div 525nm$ при 300K, связанные с разрешенными переходами между уровнями $4f^65d$ и $4f^7$ ионов Eu^{2+} . Видно, что пленка, отожженная при $650^\circ C$, показывает низкоинтенсивную широкополосную ФЛ. Полуширина максимума излучения равна примерно 50нм.

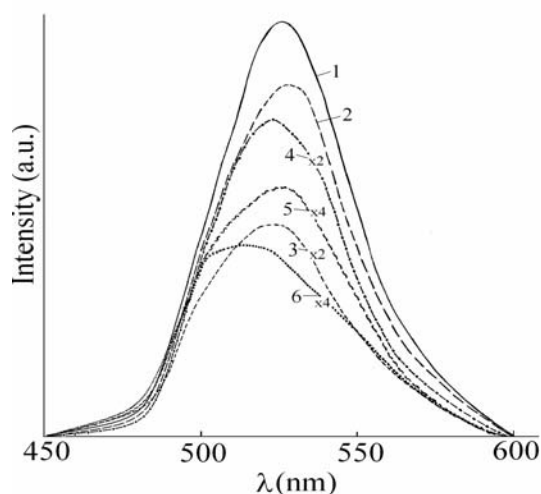


Рис.1.

ФЛ спектр тонких пленок $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$, отожженных при различных условиях: 1-МТО в потоке H_2S 2 часа при $800^\circ C$; 2- БТО в аргонном среде (давление 1атм) при $800^\circ C$ в течение 120сек; 3-МТО в вакууме 2 часа при $800^\circ C$; 4- МТО в вакууме 2 часа при $700^\circ C$; 5- МТО в вакууме 2 часа $750^\circ C$; 6-МТО в вакууме 2 часа при $650^\circ C$.

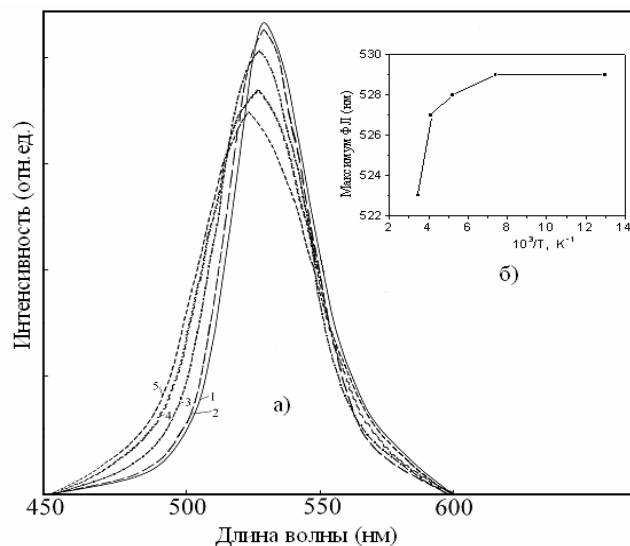


Рис.2.

(а)-ФЛ спектр образцов $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ в интервале температур $77\div 300K$, отожженных при БТО ($800^\circ C$, 120сек.); (б)-Температурная зависимость максимума интенсивности ФЛ $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$, отожженного при БТО ($800^\circ C$, 120сек).

Результаты ФЛ экспериментов показывают, что пленки как осажденные, так и отожженные при температуре ниже $550^\circ C$ не люминесцируют. Интенсивность ФЛ увеличивается с увеличением температуры отжига в вакууме и достигает максимума при температуре $750^\circ C$. Также интенсивность ФЛ увеличивалась и с увеличением температуры отжига в потоке H_2S . Образец, отожженный в потоке H_2S при $800^\circ C$, демонстрирует большую интенсивность, чем образец отожженный в вакууме при той же температуре ($800^\circ C$). Не наблюдалось изменения полуширины максимума излучения при изменении температуры отжига.

На Рис.2(а) представлена температурная зависимость спектра излучения образцов $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$, отожженных быстрым термическим методом при $800^\circ C$ в

течение 120сек. Замечено, что с увеличением температуры максимум энергии излучения смещается с 529 до 523нм (Рис.2.(б)), и полуширина максимума излучения увеличивается от 35 до 50нм.

Температурное изменение полуширины может быть описано с использованием модели конфигурационных координат и распределения Больцмана. Для более точного описания кривой, представляющей температурную зависимость полуширины полосы, мы использовали следующее уравнение [9] (Рис. 3):

$$\Gamma(T) = \sqrt{8\ln 2} \times h\nu \times \sqrt{S} \times \sqrt{\coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)},$$

где $h\nu$ является энергией фонона, S - параметр Хуанг-Фуза и k – постоянная Больцмана. Это уравнение справедливо при условии, когда $h\nu$ имеет одинаковое значение для $4f^7$ основного и $4f65d$ возбужденного уровней (наиболее подходящее значение было получено с $S=3.8 \pm 0.2$ и $h\nu=36 \pm 1\text{meV}$).

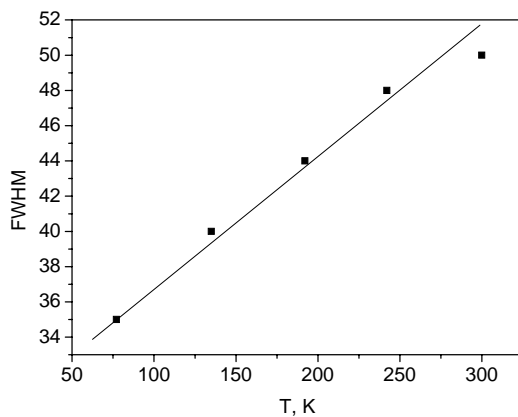


Рис.3.

Полуширина полосы ФЛ тонкой пленки SrGa₂S₄:Eu²⁺, отожженной методом БТО (800°С, 120 сек.)

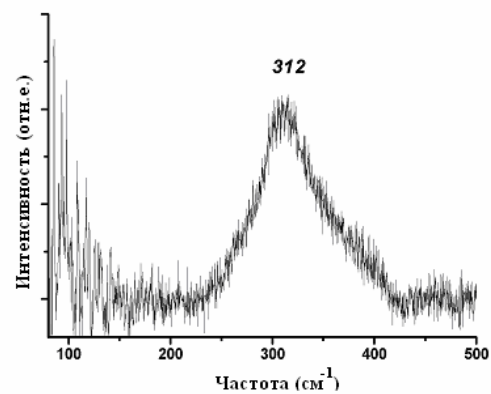


Рис.4.

Рамановский спектр пленки SrGa₂S₄:Eu²⁺, неотожженной или отожженной при низкой температуре (ниже 500°С).

Пленки SrGa₂S₄:Eu²⁺, полученные предлагаемым нами методом, не люминесцируют после напыления, но отжиг может оказать сильное влияние на их оптические свойства. Авторами работы [10] были обнаружены три различные равновесные фазы между твердыми телами и паром в системе SrS-Ga₂S₃. В случае, когда концентрация SrS в системе находилась в пределах 0÷50мол% соединения Ga₂S₃ и SrGa₂S₄(т) находились в равновесии с паром (I равновесная фаза). В интервале от 50 до 66.7мол.% они обнаружили две фазы: SrGa₂S₄(т) и SrGa₂S₅(т), которые тоже находились в равновесии с паром (II равновесная фаза). В случае 66.7÷100% в равновесии с паром находились SrGa₂S₅(т) и SrS(т) (III равновесная фаза). Эти результаты были использованы нами при описании химических реакций, которые могут возникать при медленном термическом отжиге в вакууме несмотря на то, что условия равновесия и начальные химические компоненты нашего процесса отжига несколько отличаются от аналогичных параметров, приведенных в работе [10].

Пленки как отожженные, так и неотожженные при низкой температуре (ниже 500°С) показывают широкополосный рамановский спектр со слабой интенсивностью, что указывает на то, что слои не кристаллизированы (Рис.3). Этот

рамановский спектр может соответствовать аморфному соединению SrGa_2S_4 , бинарным соединениям SrS , аморфному Ga_2S_3 , или смеси трех аморфных соединений.

Пленки, отожженные при температуре равной или выше 500°C , показывают рамановский спектр соединения SrGa_2S_4 (Рис.4). В зависимости от условий осаждения и отжига рамановские спектры показывают дополнительные колебательные линии, указывающие на наличие вторичных фаз. На рамановских спектрах пленок, в которых электронный микроанализ обнаружил излишки серы и галлия (температура отжига ниже 600°C), помимо полос колебаний SrGa_2S_4 наблюдается еще одна полоса при 235cm^{-1} (Рис.5). Интенсивность, относящаяся к этой полосе, уменьшается с увеличением температуры отжига (или увеличением времени отжига), что показывает уменьшение количества серы в пленках [11].

Для температур отжига, равных или выше 550°C , в пленках наблюдается характерный рамановский спектр соединения SrGa_2S_4 , что подтверждает полную кристаллизацию объема пленок.

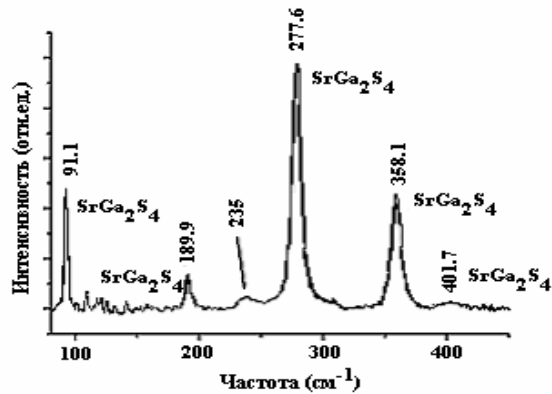


Рис.5.

Рамановский спектр пленок, отожженных МТО в вакууме при температуре выше 500°C в течение 2 часов.

Позиция и полуширина полосы колебания были получены после применения преобразования Лоренца. Не наблюдалось никакого изменения частот колебаний в зависимости от условий изготовления образцов, в то время как полуширина полосы колебания зависела от параметров осаждения и отжига. Полуширина полос в рамановских спектрах дает информацию о степени кристалличности пленки, т.е. уменьшение ширины пиков ведет к увеличению монокристаллических областей, уменьшению аморфных или поликристаллических зон и улучшению качества кристалла.

Необходимо отметить, что полуширина рамановских полос уменьшается с увеличением как температуры отжига (Рис.6(а)), так и времени термической обработки (Рис.6(б)).

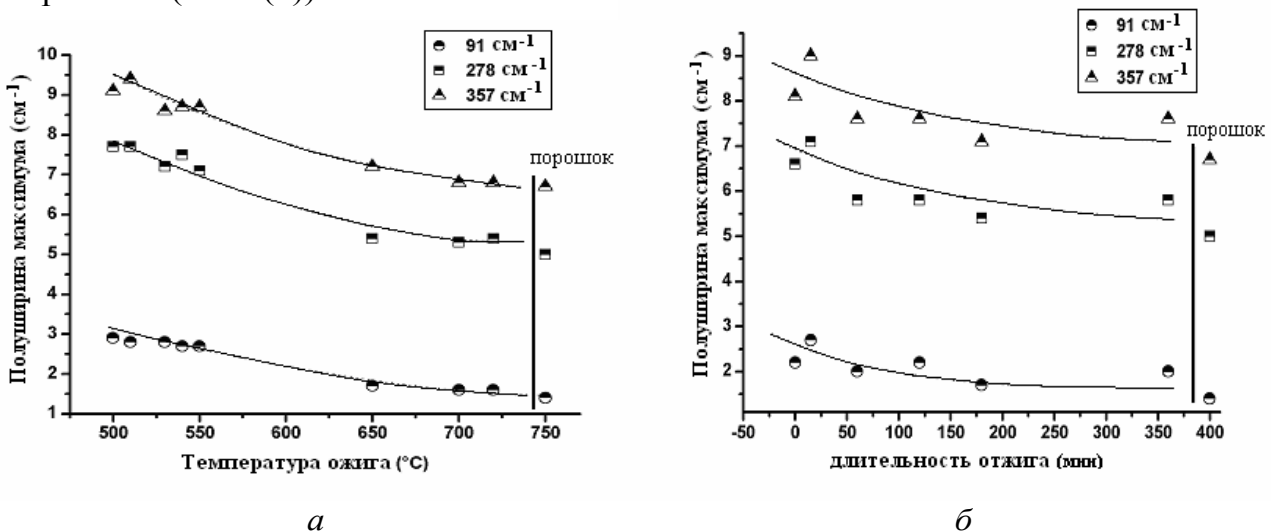


Рис.6.

Изменение полуширины (FWHM) трех главных полос Раман колебаний (91 , 278 и 357cm^{-1}) как функции (а) от температуры отжига и (б) от длительности отжига пленок, отожженных МТО в вакууме.

Таким образом, с увеличением температуры отжига от 500°C до 720°C при времени отжига 2 часа полуширина полосы 91см⁻¹ сокращается с 2.9 до 1.6см⁻¹, полуширина полосы 278см⁻¹ сокращается с 7.7 до 5.4см⁻¹, а полуширина полосы 357см⁻¹ сокращается с 9.4 до 6.8см⁻¹. При увеличении длительности отжига с 15 до 360мин. (отжиг при 650°C) полуширина полосы 91см⁻¹ сокращается с 2.6 до 1.8см⁻¹, полуширина полосы 278см⁻¹ сокращается с 7.0 до 5.4см⁻¹ и полуширина полосы 357см⁻¹ сокращается с 9.0 до 7.5см⁻¹. При отжиге в вакууме при 720°C в течение 2 часов значения полуширины полосы пленок очень близки к значениям порошковых образцов (полоса 91см⁻¹:1.4см⁻¹; полоса 278см⁻¹:5.0см⁻¹ и полоса 357см⁻¹: 6.7см⁻¹).

Как показывают результаты, процесс отжига существенно улучшает качество пленок. То, что значения полуширины рамановских полос пленок, отожженных при температуре выше 700°C в течение 2 часов были очень близки к рамановским полосам порошковых образцов, показывает хорошее кристаллическое качество слоев.

Результаты рамановских измерений отличаются в зависимости от типа термической обработки. Для температур отжига в интервале от 600 до 800°C пленки, отожженные МТО в вакууме, имеют полуширину полосы меньше (*FWHM* <8см⁻¹) полуширины пленок, отожженных другими вышеуказанными термическими методами. Для пленок, отожженных МТО в потоке H₂S, полуширина Рамановской полосы 357см⁻¹ не меняется при изменении температуры отжига и остается постоянной, приблизительно 8см⁻¹. Этот результат позволяет нам предположить, что увеличение температуры от 600 до 750°C при отжиге МТО в потоке H₂S не оказывает никакого воздействия на кристаллическое качество пленок.

Для пленок, отожженных методом БТО, с увеличением температуры отжига от 600 до 800°C полуширина полосы сокращается с 8.7 до 7.7см⁻¹. Она остается большей, чем полуширина полосы порошкового образца (6.7см⁻¹). Это указывает на то, что дальнейшая оптимизация процесса отжига позволит получить более высокую степень кристалличности для этих пленок.

1. P.Benalloul, C.Barthou, J.Benoit, *J. Alloys Compounds*, **275–277** (1998) 709.
2. Ronot-Limousin, A.Garcia, C.Fouassier, C.Barthou, P.Benalloul, J.Benoit, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 687.
3. G.O.Mueller, R.Mueller-Mach, *Proceedings of the Seventh International Display Workshops SID Kobe, Japan*, (2000) 821.
4. T.E.Peters, J.A.Baglio, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 230.
5. L.Eichenauer, B.Jarofke, H.C.Mertins, and others, *Phys. Stat. Solidi*, (A) **153** (1996) 515.
6. K.Tanaka, Y. Inoue, S.Okamoto, K.Kobayashi, *J.Crystal Growth*, **63** (1995) 1954.
7. D.Braunger, T.A.Oberacker, H.W.Schock, *J. Crystal Growth*, 167 (1996) 129.
8. O.N.Djazovski, T.Mikami, K.Ohmi, S.Tanaka, H.Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.* **144** (6) (1997) 2159.
9. B.Henderson, G.F.Imbusch, *Optical spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Pres. Oxford, (1989).
10. P.Kapias, J.Edwards, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 3649.
11. G.Lucazeau, J.Leroy, *Spectrochim. Acta*, **34A** (1978) 29.

PARTLAYIŞLA TOZLANDIRMA METODU ILƏ ALINMIŞ SrGa₂S₄:Eu NAZIK TƏBƏQƏLƏRİN RAMAN SPEKTRİ VƏ FOTOLÜMINESSENT (FL) XASSƏLƏRİ

E.F.QƏMBƏROV

Eu²⁺ ionları ilə aşqarlanmış yaşıl rəngdə şüalanan SrGa₂S₄ nazik təbəqələri partlayışlı buxarlandırma metodu ilə çökdürülmüşdür. Təbəqələr üç işləmə şəraitindən; vakum şəraitində yavaş termik işləmə, H₂S mühitində yavaş termik işləmə, Ar mühitində sürətli termik işləmə keçirildikdən sonra xarakterizə olunmuşdur. SrGa₂S₄: Eu²⁺ nazik təbəqələrinin Raman spectrinin və fotoluminescent xassələrinin termik işləmə parametrlərinin funksiyası olduğu qeyd olunmuşdur.

RAMAN SPECTER AND PHOTOLUMINESCENCE (PL) CHARACTERIZATION OF SrGa₂S₄:Eu THIN FILMS PREPARED BY FLASH EVAPORATION METHOD

E.F GAMBAROV

Thin films doped with Eu²⁺ of green emitting SrGa₂S₄ were deposited by flash evaporation method. The films characterized after three annealing conditions: LTA (low thermal annealing) under vacuum, LTA under H₂S, RTA (rapid thermal annealing) under Ar stream. Raman spectrum and photoluminescence properties of SrGa₂S₄:Eu²⁺ thin films as a function of annealing parameters have been reported.

Редактор: М.Алиев