

06;07

## Фотолюминесценция нанокристаллов $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}$

© Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Т.Г. Мишина,  
С.А. Абушов, Ф.А. Казымова

Институт физики НАН Азербайджана, Баку  
E-mail: oktay@physics.ab.az

В окончательной редакции 15 мая 2007 г.

В нанокристаллах  $\text{Ga}_2\text{S}_3:5 \text{ mol. \% Eu}_2\text{O}_3$ , приготовленных механическим способом, в интервале температур  $77 \div 300 \text{ K}$  исследована фотолюминесценция (ФЛ). Спектр ФЛ нанокристаллов в отличие от спектра объемных кристаллов охватывает более широкую область длин волн ( $430 \div 620 \text{ nm}$ ) и имеет два максимума при 507 и 556 nm. Интенсивность излучения нанокристаллов заметно больше интенсивности излучения объемных кристаллов. Полуширина спектра ФЛ линейно изменяется от  $T^{1/2}$ . Зависимость интенсивности излучения от температуры  $\lg I \sim 1/T$  имеет три линейных участка, по которым определена энергия активации 0.04; 0.16 и 0.43 eV. Показано, что полосы ФЛ с максимумами при 507 и 556 nm обусловлены внутрицентровыми переходами  $4f^6 5d 4f^7$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

PACS: 78.55.-m

В системе Ga–S существует несколько соединений:  $\text{Ga}_2\text{S}$ , GaS,  $\text{Ga}_4\text{S}_5$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  [1]. Отличительной особенностью этих соединений является различие в их устойчивости на воздухе и в агрессивной среде (в минеральных кислотах HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Более стабильным из указанных соединений является  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Оно кристаллизуется в структурах сфалерита или вюрцита и относится к кристаллохимической группе алмазоподобных веществ. Структура этого соединения является дефектной по отношению к нормальной структуре (тип сфалерита или вюрцита) из-за нехватки атомов галлия, 1/3 мест которых в решетке является вакантной. Примеси в соединениях типа  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  — электрически неактивны. Эта особенность соединения  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  сближает его со стеклообразными и аморфными полупроводниками. Соединение  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  является веществом белого или слегка желтого цвета. Температура плавления 1400 K, микротвердость  $500 \text{ kg/mm}^2$ ,

плотность —  $(3.65 \div 3.74) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Введение Eu усиливает желтизну цвета, и с ростом концентрации Eu кристаллы приобретают зеленый цвет.

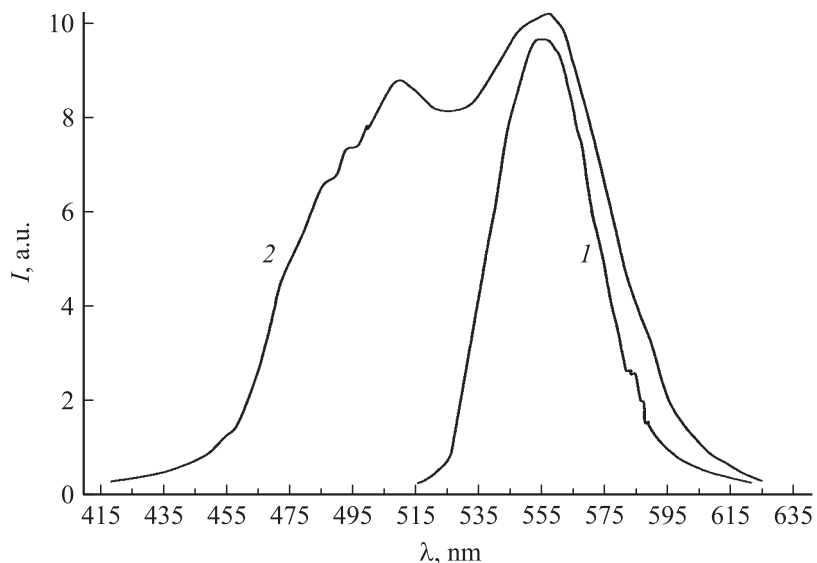
Для создания эффективных люминесцентных центров в  $Ga_2S_3$  в процессе синтеза вводилась примесь Eu в виде  $Eu_2O_3$ . Содержание окиси европия в  $Ga_2S_3$  изменялось от 1.0 до 7.0 mol.%. Наиболее интенсивное излучение было обнаружено при введении 5.0 mol.%  $Eu_2O_3$ . Для синтеза активированного европием  $Ga_2S_3$  исходные компоненты загружались в стехиометрическом соотношении в кварцевую ампулу, которая откачивалась до  $10^{-2} - 10^{-3}$  Pa. Нижний конец ампулы с веществом вводился в печь, температура которой в зоне синтеза была распределена однородно и на 100 K превышала температуру плавления  $Ga_2S_3$  (1400 K), а верхняя часть ампулы находилась вне печи.

При синтезе ампула вращалась и медленно вводилась в печь с условием регулировки подачи серы в реакционную среду. По исчезновению паров свободной серы контролировалось завершение синтеза. После завершения синтеза температура печи уменьшалась на 100 K, и при 1300 K проводился отжиг ампулы с веществом в течение 3 h. Достижение равновесного состояния контролировалось методами рентгенофазного и микроструктурного анализов, а также измерениями микротвердости вдоль слитка.

Поликристаллы и монокристаллы  $Ga_2S_3 : 5 \text{ mol.} \% Eu_2O_3$  проявляют эффективную люминесценцию под действием облучения быстрыми электронами, лазерного излучения и электрического поля в области зеленого свечения.

Нанокристаллы соединения  $Ga_2S_3 : 5 \text{ mol.} \% Eu_2O_3$  изготовлены по методике, описанной в [2,3]. Поликристаллы  $Ga_2S_3 : 5 \text{ mol.} \% Eu_2O_3$  измельчались в ступке до порошкообразного состояния. Порошок помещался в воду (при 373 K) или этиловый спирт (при 351 K) и перемешивался, а затем эта смесь отстаивалась в течение 24 h. Далее в водную смесь добавлялся желатин для фиксации положения исходного вещества, а затем эта смесь наносилась на стекло и высушивалась. С помощью микроскопа NIKON EC-400 контролировались размеры частиц  $Ga_2S_3 : 5 \text{ mol.} \% Eu_2O_3$ , которые изменялись в пределах от 40 до 100 nm.

В ампулах со спиртовым раствором  $Ga_2S_3 : 5 \text{ mol.} \% Eu_2O_3$  исследовалась фотолюминесценция при температурах от азотной до комнатной. Для учета влияния спиртовой среды на регистрируемый спектр ФЛ сна-

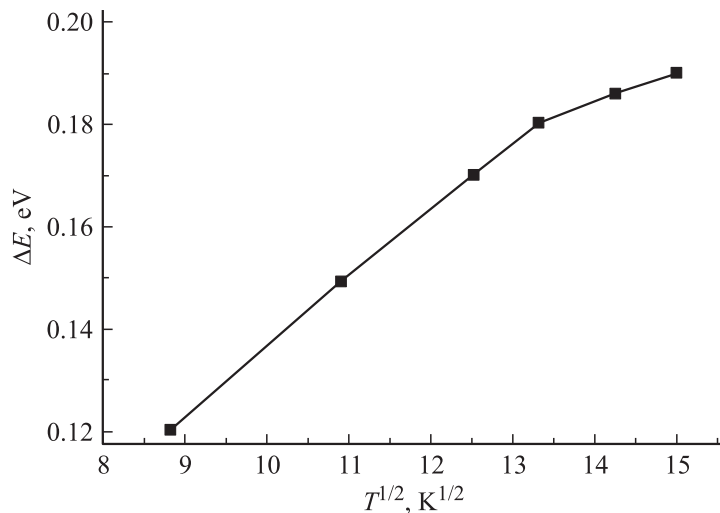


**Рис. 1.** Спектр фотолюминесценции объемного (1) и нанокристаллов (2)  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : 5 \text{ mol. \% } \text{Eu}_2\text{O}_3$  при 77 К.

чала снимался спектр чистого спирта, при этом в спектре чистого спирта в интересующей нас области никаких особенностей не обнаружено.

Исследования проводились на установке СДЛ-1 с дисперсией 1.6 nm/mm, источником возбуждения люминесценции служили непрерывный гелий-кадмиевый лазер ЛПМ-11 ( $\lambda = 441.6 \text{ nm}$ ) и линия ртути с  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Кинетика затухания исследовалась осциллографом С1-65А [3].

На рис. 1 представлены спектры ФЛ объемных образцов (кривая 1) и нанокристаллов (кривая 2)  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : 5 \text{ mol. \% } \text{Eu}_2\text{O}_3$  при 77 К. Широкополосный спектр ФЛ объемных образцов  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : 5 \text{ mol. \% } \text{Eu}_2\text{O}_3$  при 77 К охватывает спектральную область 520–620 nm и максимум его соответствует длине волны 557 nm. С ростом температуры полуширина полосы растет, а энергетическое положение максимума заметно не изменяется. Спектр ФЛ нанокристаллов  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : 5 \text{ mol. \% } \text{Eu}_2\text{O}_3$  значительно отличается от спектра объемных образцов. Этот спектр охватывает более широкую область длин волн (430 ÷ 620 nm) и имеет два максимума при 507 и 556 nm. С ростом температуры интенсивность



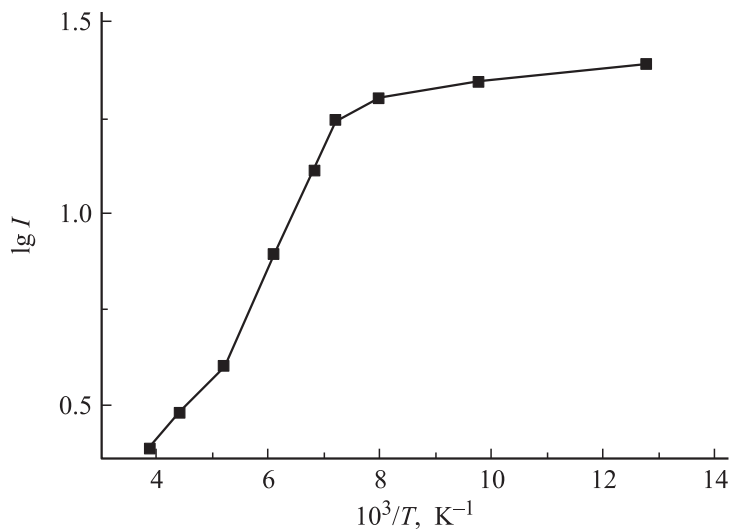
**Рис. 2.** Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ с максимумом при 556 nm нанокристаллов  $Ga_2S_3:5 \text{ mol. \% } Eu_2O_3$ .

коротковолновой полосы уменьшается. Полуширина коротковолновой полосы при 77 К составляет 0.38 eV, а длинноволновой полосы — 0.24 eV.

Температурная зависимость полуширины полосы излучения с максимумом при 556 nm в координатах  $E \sim T^{1/2}$  для нанокристаллов  $Ga_2S_3:5 \text{ mol. \% } Eu_2O_3$  представлена на рис. 2. Из этого рисунка видно, что с ростом температуры полуширина увеличивается и зависимость  $E \sim T^{1/2}$  имеет два линейных участка, охватывающие диапазоны температур 77–180 и 180–225 К. Линейная зависимость между полушириной  $\Delta E$  и  $T^{1/2}$  анализирована во многих статьях (см., например, [4–8]). Показано, что существует следующая закономерность:

$$\Delta E = \Delta E_0 \left( \text{cth} \frac{h\nu}{2kT} \right),$$

где  $h\nu$  — энергия фононов,  $E_0$  — полуширина при 0 К. При высоких температурах, когда  $2kT \gg h\nu$ , можно пользоваться выводимой на основе классической теории зависимостью:  $E \sim T^{1/2}$  [4–8]. Результаты наших исследований показывают, что температурная зависимость полуширины полосы излучения объемных образцов в координатах  $E \sim T^{1/2}$ ,

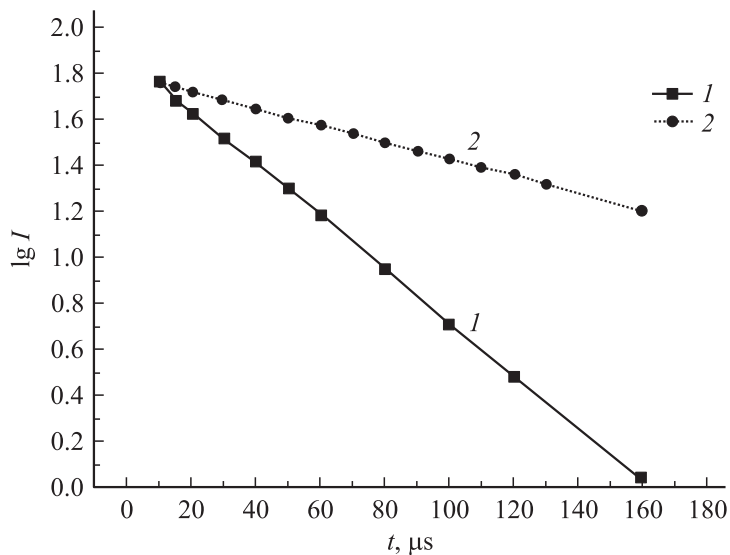


**Рис. 3.** Температурная зависимость интенсивности полосы ФЛ с максимумом при 556 nm нанокристаллов  $\text{Ga}_2\text{S}_3:5 \text{ mol.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ .

как и в нанокристаллах, линейна. Обнаружено, что по сравнению с объемными образцами интенсивность люминесценции нанокристаллов значительно больше. Увеличение интенсивности нанокристаллов по сравнению с интенсивностью объемных образцов связано с размерными особенностями первых [9–11].

На рис. 3 в координатах  $\lg I \sim 10^3/T$  представлена температурная зависимость интенсивности полосы ФЛ с максимумом при  $\lambda = 556 \text{ nm}$  нанокристаллов  $\text{Ga}_2\text{S}_3:5 \text{ mol.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ . Она имеет три участка, соответствующие интервалам температур: 77–125, 125–163 и 163–330 К. Как видно из рис. 3, на первом участке интенсивность слабо зависит от температуры, на втором — она резко уменьшается, а на третьем — наклон зависимости уменьшается. По этой кривой были вычислены энергии активации гашения люминесценции, которые оказались равными: 0.04; 0.16 и 0.43 eV.

На рис. 4 в координатах  $\lg I \sim t$  представлены кривые затухания люминесценции объемных образцов  $\text{Ga}_2\text{S}_3:5 \text{ mol.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$  (1) и нанокристаллов (2) при 77 К для полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ . Видно, что эти зависимости имеют линейный характер, т. е. затухание люминесценции



**Рис. 4.** Затухание люминесценции объемных образцов (1) и нанокристаллов  $Ga_2S_3:5 \text{ mol. \% } Eu_2O_3$  (2) при 77 К.

соответствует экспоненциальному закону. Вычисленное по этим графикам время жизни возбужденного состояния центров люминесценции для массивных образцов и нанокристаллов составляет 43 и 125  $\mu s$  соответственно. Отсюда видно, что время жизни возбужденного состояния центров люминесценции в нанокристаллах в три раза больше, чем в объемных образцах  $Ga_2S_3:5 \text{ mol. \% } Eu_2O_3$ . Увеличение времени жизни возбужденных состояний Eu в нанокристаллах, по-видимому, связано с квантовым размерным эффектом и распределением частиц по размерам [11].

В большинстве исследованных широкозонных неорганических кристаллов, активированных Eu, широкополосное излучение в области спектра 320–650 nm обусловлено внутрицентровыми  $4f^65d4f^7$  переходами двухвалентного европия [8].

Поскольку обнаруженное нами в объемных и нанокристаллах  $Ga_2S_3:5 \text{ mol. \% } Eu_2O_3$  широкополосное излучение в нелегированных кристаллах  $Ga_2S_3$  не наблюдается, полосы ФЛ с максимумами 507 и 556 nm в активированных нанокристаллах обусловлены внутрицентро-

выми переходами ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Уширение полос излучения в коротковолновую область спектра в нанокристаллах  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : 5 \text{ mol. \% Eu}_2\text{O}_3$  связано с квантовым размерным эффектом [10,11] и существованием наночастиц с различными размерами ( $40 \div 100 \text{ nm}$ ).

Таким образом, нанокристаллы  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : 5 \text{ mol. \% Eu}_2\text{O}_3$  в отличие от объемных кристаллов обладают более широкополосной интенсивной люминесценцией. Анализ полученных результатов показывает, что максимумы при 507 и 556 nm обусловлены электронными переходами  $4f^6 5d 4f^7$  иона  $\text{Eu}^{2+}$ .

## Список литературы

- [1] *Медведева З.С.* Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968. 216 с.
- [2] *Nikitin P.I., Savchuk A.I., Medynskiy S.V., Stolyarchuk I.D.* // *Crystal Res. Technol.* 1996. V. 31. P. 623–626.
- [3] *Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Мишина Т.Г., Абуилов С.А.* // Сб. тр. V Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб., 2006. С. 199–200.
- [4] *Георгобиани А.Н., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Иззатов Б.М.* // *Неорг. матер.* 1995. Т. 31. № 1. С. 19–22.
- [5] *Пекар С.И.* // *УФН.* 1953. Т. 10. С. 207.
- [6] *Klick C.C., Schulman J.H.* *Luminescence in Solids, Solid State Physics. Vol. 5.* New York: Academic Press Inc. Publishers, 1957.
- [7] *Гурвич А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. школа, 1982.
- [8] *Dorenbos P.* // *J. Luminescence.* 2003. V. 104. P. 239.
- [9] *Миков С.Н., Пузов И.П.* Об определении характеристик нанокристаллов по спектрам комбинационного рассеяния света // *Учен. записки Ульяновского государственного университета. Сер. Физ.* Ульяновск, 1998. В. 2(5). С. 30–34.
- [10] *Горелик В.С., Оглуздин В.Е., Рахматуллаев И.А., Свербиль П.П., Червяков А.В.* // Сб. тр. IV Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб., 2004. С. 132.
- [11] *Петушков А.А., Шилов С.М., Пак В.Н.* // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. В. 21. С. 15–20.