

УДК 548.4:846.817-31

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТИАГАЛАТОВ CaGa_2S_4 С ПРИМЕСЬЮ Eu

А. Н. Георгобиани, Ю. Н. Эмиров, А. Н. Грузинцев¹, Е. М. Зобов², Б. Г. Тагиев³,
О. Б. Тагиев³, Б. М. Иззатов³, П. Беналулу⁴, К. Бартоу⁴, Й. Ванг⁵, Сю Сююн⁵

Исследована фото- и термолюминесценция поликристаллических тиагалатов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Показано, что термолюминесценция этих материалов связана с электронными ловушками, уровни которых квазинепрерывно расположены в интервале 0.1 – 0.3 эВ ниже дна зоны проводимости. Анализ величин сечений захвата электронов этими ловушками привел к выводу о их расположении в областях искажений кристаллической решетки $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$.

Тиагалаты CaGa_2S_4 с примесями редкоземельных элементов обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами [1, 2], что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для практического применения. Люминесцентные свойства этих соединений изучены довольно подробно (см., например, [1, 2]), в то время как информация об электронных ловушках, влияющих на основные фото- и термолюминесцентные характеристики этих материалов, довольно скудна.

¹Институт Проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов, РАН, Черноголовка, Моск. обл.

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Россия, 367012, Махачкала, ул. Ярагского, 94.

³Институт физики Азербайджанской Академии наук, Азербайджан.

⁴Франция, Париж F-75252, Университет им. П. и М. Кюри, CNRS-UMR 7601 Лаборатория оптики твердого тела.

⁵Китай, 100044, Пекин, Северный транспортный университет.

В настоящей работе представлены результаты исследований фото- и термолюминесценции поликристаллических $CaGa_2S_4$, активированных Eu , на основании которых определены характеристические параметры электронных ловушек (ЭЛ) и особенности их проявления в термостимулированных процессах.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) поликристаллов $CaGa_2S_4:Eu$ (2% Eu) при 90 K, возбужденный светом азотного лазера ЛГ-21 ($\lambda_B = 337.1$ нм), представлен на рис. 1. Важно отметить, что положение полосы ФЛ не меняется с повышением температуры до 300 K. Этот факт позволил нам исследовать термолюминесценцию образцов в точке 563 нм, соответствующей максимальному значению интенсивности ФЛ во всем исследованном интервале температур 90 – 300 K.

Термолюминесценция (ТЛ) образцов была измерена после низкотемпературного (90 K) фотовозбуждения светом 337.1 нм и 15-мин релаксации в режиме последующего нагрева с постоянной скоростью $\beta = 0.12$ град/сек. Спектр ТЛ $CaGa_2S_4:Eu$ (рис. 2) представлен широкой бесструктурной полосой с температурой максимума (T_{max}) в области 130 K и полушириной $\Delta T = 80$ K. Анализ спектра ТЛ методом "термоочистки" [3] показывает (рис. 3), что соответствующие спектры обусловлены ЭЛ с квазинепрерывным распределением уровней в интервале энергий $E_c - (0.1 - 0.3)$ эВ (см. таблицу). Значения их энергий ионизации E_n определены методом начального наклона [4, 5]. В этой же таблице приведены величины сечений захвата электронов (S_n) этими центрами, определенные методом [6], который органически вытекает из метода [4, 5] и не требует знания кинетики освобождения и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Одним из интересных результатов работы является тот факт, что в спектрах ТЛ проявляются четыре уровня с одинаковой энергией ионизации $E_n = E_c - 0.17$ эВ, сечения захвата которых отличаются на несколько порядков: $S_n = 2.6 \cdot 10^{-22} - 1.3 \cdot 10^{-20}$ см². В пользу достоверности определения параметров E_n и S_n свидетельствует хорошее согласие экспериментально полученных полос ТЛ (кривые 1–10, рис. 3) и теоретически рассчитанных (точки на кривых 1–10, рис. 3), исходя из предположения об однократном характере захвата на ЭЛ [7]:

$$I_{ТЛ}(T) = P_{r_0} N_c v_T S_n \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{N_c v_T S_n}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) dT\right], \quad (1)$$

где P_{r_0} – начальная концентрация дырок на центрах рекомбинации, N_c – эффективная

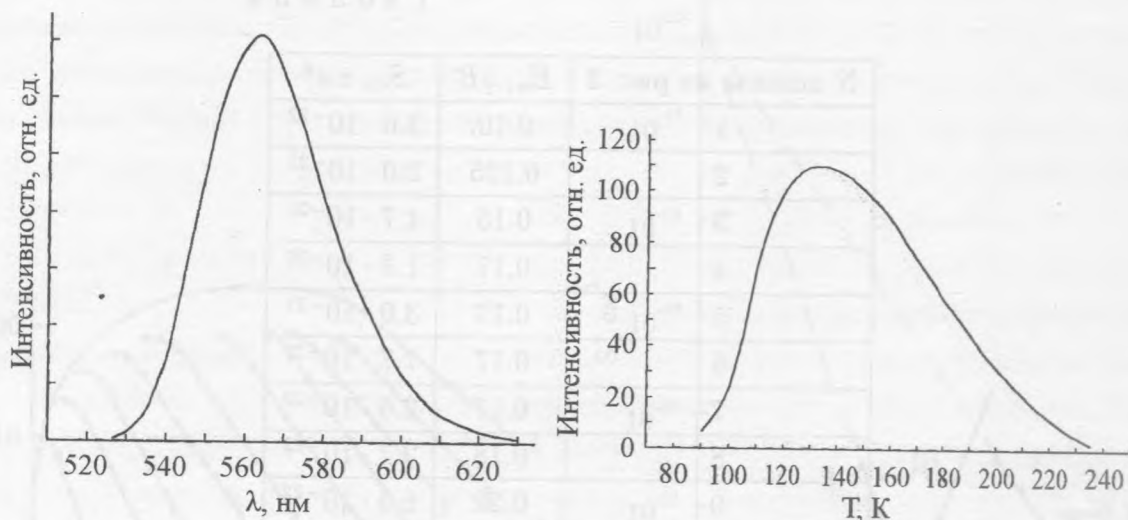


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции поликристаллического $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ при 90 К.

Рис. 2. Спектр термолюминесценции поликристаллического $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$.

плотность состояний электронов в зоне проводимости, v_T – тепловая скорость электронов, β – скорость нагрева образца, E_n и S_n – определяются из экспериментальных данных (см. таблицу). Интеграл в показателе экспоненты можно аппроксимировать выражением $\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) dT = \frac{kT^2}{E_n} \cdot \left(1 + \frac{4kT}{E_n}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$ [8], и тогда, с учетом выражения для определения S_n [6], (1) примет вид

$$I_{ТЛ}(T) = P_{r_0} \frac{I_0}{\Delta T} \beta \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{I_0}{\Delta T} \cdot \frac{kT^2}{E_n} \cdot \left(1 + \frac{4kT}{E_n}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)\right], \quad (2)$$

где I_0 – экстраполированное значение интенсивности экспериментальной полосы ТЛ при $1/T = 0$, ΔT – полуширина этой полосы. В расчетах величину начального заполнения центров рекомбинации дырками принимаем равной $P_{r_0} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Т а б л и ц а

N полосы из рис. 3	$E_n, \text{эВ}$	$S_n, \text{см}^2$
1	0.10	$3.6 \cdot 10^{-22}$
2	0.125	$2.0 \cdot 10^{-21}$
3	0.15	$4.7 \cdot 10^{-21}$
4	0.17	$1.3 \cdot 10^{-20}$
5	0.17	$3.0 \cdot 10^{-21}$
6	0.17	$7.7 \cdot 10^{-22}$
7	0.17	$2.6 \cdot 10^{-22}$
8	0.18	$2.7 \cdot 10^{-22}$
9	0.22	$6.5 \cdot 10^{-22}$
10	0.30	$4.5 \cdot 10^{-21}$

Ранее было установлено, что ФЛ в $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Ce}$ обусловлена внутрицентровыми излучательными переходами в Eu^{+2} [9]. Совпадение спектрального диапазона ФЛ и ТЛ в наших экспериментах приводит к выводу о том, что рекомбинация неравновесных электронов, генерированных в процессе термоионизации ЭЛ, также происходит в Eu^{+2} центрах.

В полупроводниках с электронным типом проводимости роль ЭЛ играют центры донорной природы. Следовательно, захват электронов на такие центры происходит в притягивающем поле, для которого величина сечения захвата должна быть не меньше, чем 10^{-17}см^2 . В то же время полученные экспериментальные данные показывают свойственность ловушкам аномально малых сечений $S_n \leq 10^{-20} \text{см}^2$.

Объяснение этих данных в рамках представлений о точечных дефектах донорной природы в матрице кристалла, не нарушенной макродефектами, встречает определенные трудности.

Для непротиворечивого объяснения этих данных нами было сделано предположение о том, что заполнение ловушек $E_n = (0.1 - 0.3 \text{эВ})$ неравновесными электронами происходит в притягивающем поле ловушек, расположенных в областях макроскопических неоднородностей в кристаллической матрице CaGa_2S_4 . Роль последних могут играть дислокации, дефекты упаковки, границы двойникования и блоков. Эти неоднородности создают коллективные пространственно разделенные потенциальные барьеры, отталкивающие основные носители заряда и препятствующие их захвату на ЭЛ. Согласно модели [10, 11], при размещении ЭЛ в областях этих барьеров, величины их сечений

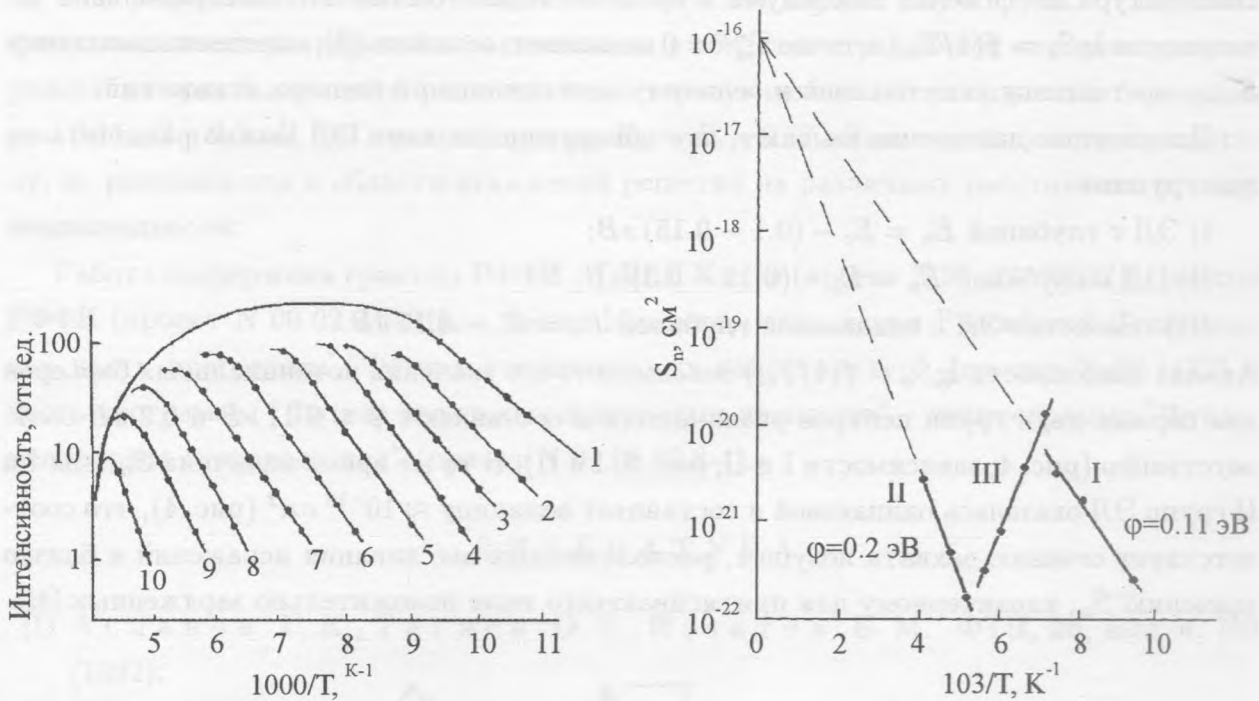


Рис. 3. Спектр термолюминесценции $CaGa_2S_4:Eu$ (верхняя кривая) и его анализ методом термоочистки (кривые 1-10). Точки на кривых 1-10 – расчет [7] формы элементарных полос ТСЛ.

Рис. 4. Зависимость сечений захвата электрона ловушками от обратной температуры максимумов элементарных полос ТСЛ.

захвата S_n будут определяться не только индивидуальными особенностями центра, но и параметрами неоднородности кристалла, например, высотой барьера φ . В результате сечение S_n , наблюдаемое экспериментально, можно рассматривать как некоторое эффективное сечение захвата центра, величина которого определяется соотношением

$$S_n = S_{no} \cdot \exp(-\varphi/kT_m), \quad (3)$$

где S_{no} – характеристическое сечение ЭЛ, локализованной в однородной кристаллической матрице, а φ – величина потенциального барьера, созданного макронеоднородностью, и который "приходится" преодолевать носителям при захвате на ЭЛ. Данная зависимость (3) объясняет как малые значения сечения захвата электрона ловушками, так и экспоненциальный характер зависимости $S_n = f(1/T_m)$ (см. рис. 4), где T_m –

температура достижения максимума в процессе термоочистки ТЛ. Экстраполяция зависимости $\lg S_n = f(1/T_m)$ в точке $T_m^{-1} = 0$ позволяет, согласно (3), определить величину S_{no} , а по тангенсу угла наклона и величину потенциального барьера искажений.

Полученные данные показывают, что обнаруженные нами ЭЛ можно разделить на три группы:

I) ЭЛ с глубиной $E_n = E_c - (0.1 - 0.15) \text{ эВ}$;

II) ЭЛ с глубиной $E_n = E_c - (0.18 - 0.3) \text{ эВ}$;

III) семейство ЭЛ с одинаковой глубиной $E_n = E_c - 0.17 \text{ эВ}$.

Анализ зависимости $\lg S_n = f(1/T_m)$ показывает, что значения потенциальных барьеров для первых двух групп центров различаются и составляют $\varphi = 0.11 \text{ эВ}$ и 0.2 эВ соответственно (рис. 4, зависимости I и II; рис. 5, I и II). В то же время величина S_{no} для I и II групп ЭЛ оказалась одинаковой и составляет величину $\approx 10^{-16} \text{ см}^2$ (рис. 4), что соответствует сечению захвата ловушек, расположенных вне влияния искажений и близко значению S_n , характерному для притягивающего поля положительно заряженных ЭЛ.

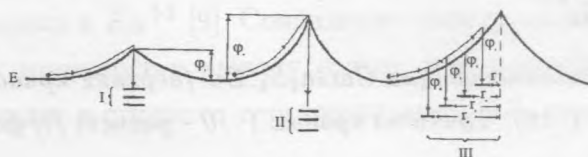


Рис. 5. Модель расположения электронных ловушек в областях неоднородностей кристаллической структуры $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$.

Особый интерес представляют ЭЛ третьей группы с $E_n = E_c - 0.17 \text{ эВ}$ и различающимися на несколько порядков S_n . Можно полагать, что эти ЭЛ имеют одну и ту же природу, но расположены на разных расстояниях от ядра макроискажений (рис. 5, III). Глубина уровней таких донорных центров, представляющих собой отщепления от зоны проводимости, не зависит от наличия искажающего потенциала. В то же время, располагаясь на различных расстояниях r_i от ядра неоднородности, такие ЭЛ имеют различные значения высоты индивидуальных барьеров φ_i для захвата электронов. При этом с уменьшением расстояния r_i высота барьера будет экспоненциально увеличиваться, приводя к уменьшению величины S_n и его расщеплению в зону. Однако, неустановленный к настоящему времени вид термоактивационной зависимости S_n от φ_i и r_i не позволяет сделать вывод о величине и характере индивидуальных потенциальных барьеров, созданных макронеоднородностью кристалла, для третьего типа центров $E_n = E_c - 0.17 \text{ эВ}$.

Эти результаты позволяют заключить, что ЭЛ первых двух групп, отличаются физико-химической природой и расположены в областях с различной степенью разупорядочения кристаллической решетки, характеризующейся потенциальными барьерами $\varphi = 0.11 \text{ эВ}$ и 0.2 эВ . ЭЛ третьей группы $E_n = E_c - 0.17 \text{ эВ}$ имеют одну и ту же природу, но расположены в области искажений решетки на различных расстояниях от ядра неоднородности.

Работа поддержана грантом РФФИ – ГФЕН Китая (проект N 99-02-39032); грантом РФФИ (проект N 00-02-16421), а также Министерством науки Российской Федерации как часть программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект N 99-1122) и часть программы "Физика квантовых и волновых процессов" – подпрограмма "Фундаментальная спектроскопия" (проект N 01.08.02.8-4).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Асланов Г. К., Тагиев О. Б., Иззатов Б. М. ФТП, **26**, вып. 4, 703 (1992).
- [2] Тагиев Б. Г., Джалилов В. А., Гюльмалиев Т. А. и др. Неорганические материалы, **28**, вып. 12, 2269 (1992).
- [3] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., Мир, 1977, с. 562.
- [4] Антонов – Романовский В. В. Известия АН СССР, сер, физич. **10**, N 5-6, 477 (1946).
- [5] Gallic G. F. T. and Gibson A. F. Proc. Phys. Soc., **A60**, 574 (1948).
- [6] Ризаханов М. А. Известия ВУЗов, физика, N 1, 153 (1971).
- [7] Кульсрешта А. П., Горюнов В. А. ФТТ, **8**, 1944 (1966).
- [8] Лущик Ч. Б. Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, 1955, с. 7 – 250.
- [9] Eichenauer В., Jarofke Н. -С., Mertins J. et al., Phys. Stat. Sol., **153**, 515 (1996).
- [10] Ризаханов М. А., Хамидов М. М. ФТП, **27**, 721 (1993).
- [11] Бабаев А. А., Зобов Е. М., Ризаханов М. А. Труды международной конф. "Физические процессы в неупорядоченных полупроводниковых структурах", Ульяновск, 1999, с. 71.

Поступила в редакцию 18 июля 2000 г.