

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВИДИМОЙ И ИНФРАКРАСНО-СТИМУЛИРУЕМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{CaS:Eu, Sm}$

© 2008 М.В. Катрышева, В.А. Воробьев

Северо-Кавказский государственный технический университет, г. Ставрополь

В работе представлены результаты исследования спектральных характеристик люминофора  $\text{CaS:Eu, Sm}$  при возбуждении ИК и УФ светом с целью определения параметров центров свечения. Синтезированы экспериментальные образцы состава  $(\text{Ca}_{0,999}\text{Sm}_{0,001})\text{S}$  и  $(\text{Ca}_{0,998}\text{Sm}_{0,001}\text{Eu}_{0,001})\text{S}$ ; проведены измерения спектральных характеристик образцов при комнатной температуре; получены и проанализированы спектры фотолюминесценции, фотостимулированной люминесценции, а также спектры инфракрасной стимуляции фотолюминесценции. Наличие ИК-стимулированной люминесценции свидетельствует о присутствии центров захвата носителей заряда, освобождающихся под действием инфракрасного света. Сложный характер спектра возбуждения ИК-стимулированной люминесценции и изменение со временем спектра послесвечения указывает на участие в процессах поглощения и перераспределения энергии возбуждения как собственных, так и примесных дефектов, присутствующих в системе  $\text{CaS:Eu, Sm}$ . Достоверность указанных экспериментальных фактов не вызывает сомнения, поскольку в последнее время они подтверждены в независимых измерениях [2, 3].

### Введение

Сульфид кальция, активированный европием и самарием, в настоящее время рассматривается как один из реальных составов для применения в качестве люминофора с высокой интенсивностью люминесценции, стимулируемый инфракрасным (ИК) светом. Однако, несмотря на то, что он изучается довольно длительное время, знания о строении центров свечения, особенно их связи с уровнями захвата, механизмов передачи энергии еще очень ограничены. Не установлены также оптимальный состав люминофора и режимы термообработки, обеспечивающие максимальную эффективность ИК-стимулированной люминесценции. В настоящей работе изучали спектральные характеристики  $\text{CaS:Eu, Sm}$  при возбуждении ИК и УФ светом, а также влияние концентрации активаторов на интенсивность вспышки при стимуляции ИК-излучением с целью определения параметров центров свечения и увеличения эффективности ИК-стимулированной люминесценции.

### Методика эксперимента

Объектами исследований являлись образцы порошковых люминофоров  $\text{CaS:Eu, Sm}$ ,

полученные в результате взаимодействия карбоната кальция и серы в атмосфере  $\text{CS}_2$  при температуре 900 °С. Европий и самарий вводили в шихту в виде водных растворов соответствующих нитратов. Концентрация самария варьировалась в пределах 0 – 0,05 мольных долей, европия – в пределах 0 – 0,04 мольных долей.

Измерения спектральных характеристик проводили при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) измерены с применением спектрофотометров SFD-8, сопряженного с ЭВМ, а также Hitachi-850. Спектры инфракрасной стимуляции фотолюминесценции получены с использованием спектрофотометра AQV-50. Для этого образцы облучали УФ-светом с длиной волны 254 нм в течение 5 минут, далее их выдерживали в темноте в течение 2 минут, затем проводили ИК стимуляцию светом определенной длины волны.

Вспышка ИК-стимулированной люминесценции наблюдается при облучении инфракрасным светом предварительно возбужденного ультрафиолетовым (УФ) или видимым светом  $\text{CaS:Eu, Sm}$ .

### Результаты

При возбуждении светом с длиной волны 254 нм спектр фотолюминесценции образца состава  $CaS:Sm$  представлен рядом узких линий, соответствующих электронным переходам  $^4G_{5/2}-^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$ ,  $^6H_{9/2}$  и  $^6H_{11/2}$  в  $Sm^{3+}$  (рис. 1).

Центром красной люминесценции является  $Eu^{2+}$ . Спектр излучения  $CaS:Eu$ , представляет собой широкую полосу с максимумом

излучения 650 нм, соответствующую переходу  $4f^7-4f^65d^1$  двухвалентного европия (рис.2). Спектр излучения  $CaS:Eu,Sm$  содержит линии, принадлежащие самарию, и широкую полосу с максимумом излучения 650 нм, соответствующую  $4f^7-4f^65d^1$  переходу европия (рис.3).

Новых полос излучения, указывающих на образование сложных электронных структур при взаимодействии  $Sm^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ , не об-

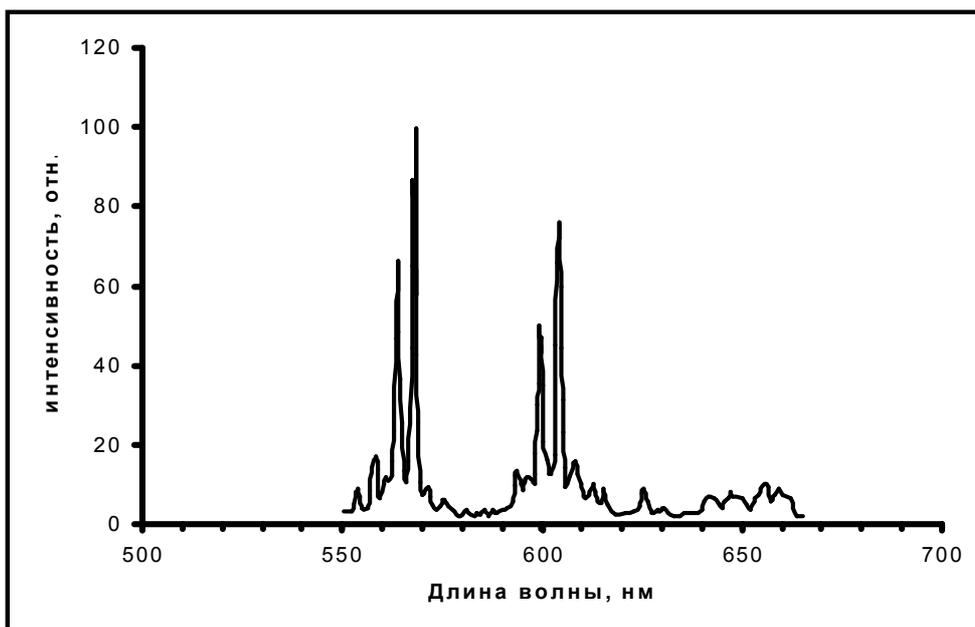


Рис. 1. Спектр излучения  $CaS:Sm$

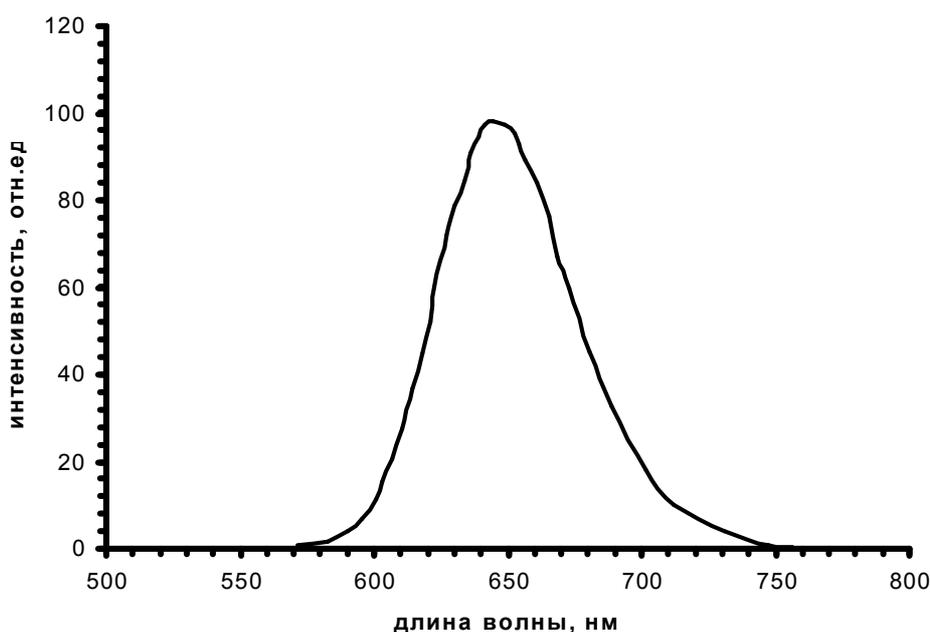
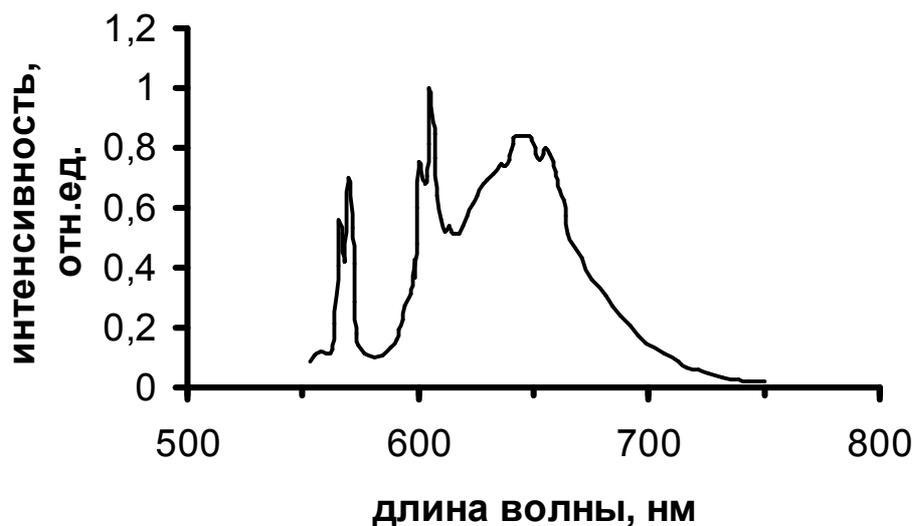
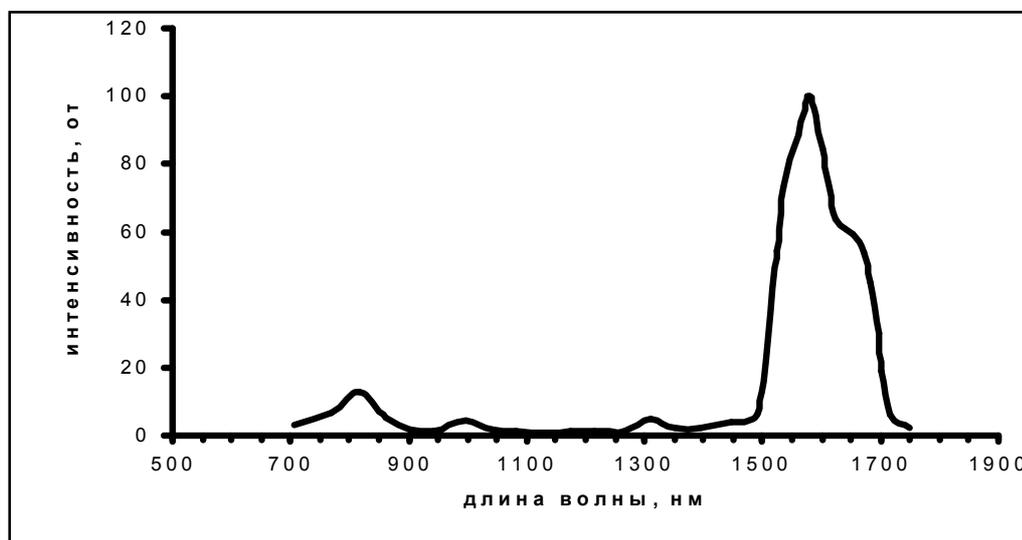


Рис. 2. Спектр излучения  $CaS:Eu$

Рис. 3. Спектр излучения *CaS:Eu,Sm*Рис. 4. Спектр ИК-стимуляции *CaS:SmEu*

наружено. Полученные результаты указывают на то, что европий и самарий образуют в структуре сульфида кальция два центра свечения, отличающиеся по своим спектральным характеристикам.

Спектры ИК-стимулированной люминесценции образцов *CaS:Sm* и *CaS:Eu,Sm*, предварительно подвергнутых облучению светом с длиной волны 254 нм, в начальный момент вспышки аналогичны спектрам стационарной фотолюминесценции. С течением времени спектр послесвечения *CaS:Eu,Sm* изменяется: наблюдается перераспределение интенсивности свечения  $Sm^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в пользу первого. Следовательно, существует процесс передачи энергии от центра красной люми-

несценции ( $Eu^{2+}$ ) на дефект, связанный с  $Sm^{3+}$ . Это указывает на то, что значительная доля ионов  $Sm^{3+}$  действует как уровень захвата носителей заряда, уменьшающий вероятность их попадания на центр красной люминесценции.

Изучение спектров возбуждения ИК-стимулированной люминесценции *CaS:Sm* позволило обнаружить два отчетливо выраженных максимума возбуждения: максимум с низкой интенсивностью возбуждения расположен при длине волны около 800 нм; максимум с высокой интенсивностью возбуждения расположен при длине волны около 1580 нм. Очень слабые максимумы расположены при длинах волн 1000 нм и 1300 нм (рис. 4).

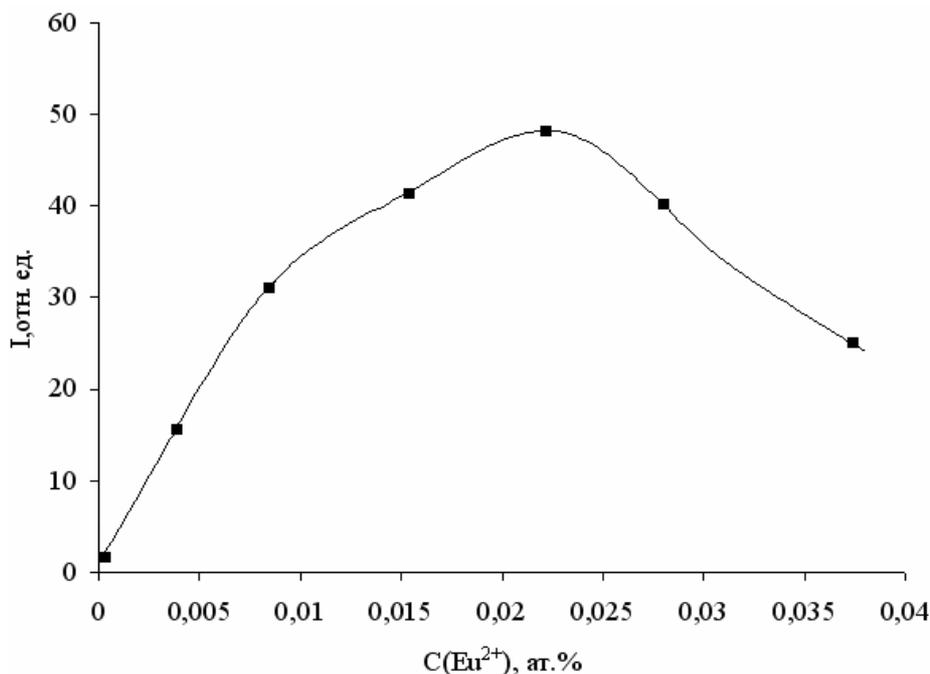


Рис. 5. График зависимости интенсивности вспышки от концентрации европия. Концентрация самария 0,04 ат. %

Зависимость интенсивности вспышки от концентрации активатора представлена на рис. 5. Яркость вспышки исследуемых образцов растет при концентрациях активатора от 0 до 0,02 ат. %. При концентрациях  $Eu^{2+}$  больших 0,022 ат. % происходит спад яркости вспышки, что обусловлено концентрационным тушением. При дальнейшем увеличении концентрации тенденция не изменяется.

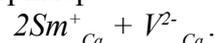
Таким образом, наиболее подходящими характеристиками по яркости вспышки обладают образцы с концентрацией  $Eu^{2+}$  от 0,02 до 0,025 ат. %.

### Обсуждение результатов

Наличие ИК-стимулированной люминесценции свидетельствует о присутствии центров захвата носителей заряда, освобождающихся под действием инфракрасного света. Сложный характер спектра возбуждения ИК-стимулированной люминесценции и изменение со временем спектра послесвечения указывает на участие в процессах поглощения и перераспределения энергии возбуждения как собственных, так и примесных дефектов.

Сульфид кальция – это материал, обладающий исключительно развитой структурой дефектов, как простых, так и ассоциативных, которые могут служить как электронными, так и дырочными ловушками. Для замеще-

ния катиона в люминофоре трехвалентным редкоземельным ионом требуется локальная компенсация в виде примеси или дефекта решётки. Известно, что при высокотемпературном отжиге образуется дефект по Шоттки, что приводит к различным сочетаниям вакансий катиона и дефектам замещения катиона на примесь, например:



Концентрация собственных дефектов кристаллической решетки и свободных носителей тока (электронов и дырок) – довольно высока – особенно при большой температуре, при которой происходит синтез люминофора, и сравнима с содержанием примеси активатора.

Среди точечных дефектов в  $CaS$  преобладают вакансии. Это вакансии кальция и серы, катион и анион в междоузлии. Число вакансий катиона почти вдвое превышает число вакансий аниона. Наибольшее количество дефектов представляют собой замещение катиона анионом и несколько меньше – замещений анионов катионами [1].

Так как ионы  $Eu^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  имеют одинаковые ионные радиусы, то ион  $Eu^{2+}$  достаточно легко замещает ион  $Ca^{2+}$  в решетке  $CaS$ , в результате все ионы  $Eu^{2+}$  будут находиться в одинаково идеальном локальном окружении.

Если замещение кальция европием не

требует зарядовой компенсации, то для замещения ионов  $Ca^{2+}$  ионами  $Sm^{3+}$ , как и любыми другими трехвалентными ионами, требуется зарядовая компенсация. В результате формируется два типа дефектов [2]:

- вакансии  $Ca^{2+}$  (когда 2 иона  $Sm^{3+}$  замещают 3 иона  $Ca^{2+}$ );

- интерстиции  $S^{2-}$  (когда 1 молекула  $Sm_2S_3$  замещает 2 молекулы  $CaS$ ).

Соответственно, формируются два возможных вида локальных окружений ионов  $Sm^{3+}$  в решетке  $CaS$ :

1) Пары ионов  $Sm^{3+} - Eu^{2+}$  (когда ион  $Sm^{3+}$  занимает нормальное положение иона  $Ca^{2+}$ );

2) Пары  $Sm^{3+}$  - дефект, причем возможны два варианта таких образований:

а) пары  $Sm^{3+}$  - вакансия  $Ca^{2+}$  (когда ион  $Sm^{3+}$  оказывается вблизи вакансии  $Ca^{2+}$ ).

б) пары  $Sm^{3+}$  - интерстиции (анионы)  $S^{2-}$  (когда ион  $Sm^{3+}$  оказывается вблизи интерстиции (аниона)  $S^{2-}$ ).

Такие структуры локальных образований и обеспечивают долгое свечение ионов  $Sm^{3+}$  и, как следствие, изменение спектров послесвечения. Комбинации иона  $Sm^{3+}$  и нескольких типов собственных дефектов проявляются в сложном характере спектра возбуждения ИК-стимулированной люминесценции  $CaS:Eu,Sm$ .

Изучение зависимости интенсивности вспышки люминесценции при ИК стимуляции в зависимости от концентрации самария показало, что при концентрациях сенсibilизатора от 0 до 0,03 ат.% наблюдается рост интенсивности. При больших концентраци-

ях сенсibilизатора интенсивность вспышки уменьшается.

Наиболее подходящими характеристиками по яркости вспышки обладают образцы с концентрацией  $Eu^{2+}$  от 0,02 до 0,025 ат.%.

### Заключение

Европий и самарий образуют в структуре сульфида кальция два центра свечения, отличающиеся по своим спектральным характеристикам.

При замещении кальция самарием или самарием и европием образуются, по крайней мере, четыре дефекта, отличающиеся оптической энергией освобождения носителей заряда.

Установлены оптимальные концентрации европия и самария, обеспечивающие максимальную интенсивность ИК стимулированной люминесценции  $CaS:Eu,Sm$

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wager, J.F.* Electroluminescence phosphors point defects // *Inorganic and organic electroluminescence*. Berlin. 1996.
2. *Jianping, W.* Structure-dependent photo- and infrared-stimulated luminescence of  $Eu^{2+}$  and  $Sm^{3+}$  in  $CaS:Eu,Sm$  // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002. V. 35. № 10.
3. Bright Blue electroluminescence in  $SrS:Ce$  thin films. / *Y. Tammura, J. Ohwaki, H. Kozawaguchi, B. Tsujiyama* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1986. Pt. 2. V. 25. № 2.

## THE INVESTIGATION OF PHOTO- AND INFRARED-STIMULABLE LUMINESCENCE OF $CaS:Eu, Sm$

© 2008 M.V. Katrysheva, V.A. Vorobiev

North-Caucasian State Technical University, Stavropol

The photoluminescence and infrared-stimulated luminescence spectra of  $Eu^{2+}$  and  $Sm^{3+}$  in  $CaS:Eu, Sm$  have been investigated. It is found that  $Eu^{2+}$  and  $Sm^{3+}$  show different characteristic luminescence. From ISL spectra, four types of defects have been found in  $CaS$  doped with  $Eu$  and  $Sm$ . The optimal concentration of activators was investigated.