Гаджиева Г.С.¹, Казымова Ф.А.¹, Ибрагимова Т.Ш.¹, Тагиев О.Б.^{1,2}
Расчет параметров метода термического высвечивания и ловушечных уровней в
кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$

¹Институт Физики Национальной Академии Наук

²Филиал Московского Государственного Университета им. М.В.Ломоносова в г.Баку
(Азербайджан, Баку)

doi: 10.18411/sr-10-04-2019-67

idsp: sciencerussia-10-04-2019-67

Аннотация

В диапазоне температур 110-310 К при различных скоростях нагрева с помощью кривых термического высвечивания исследована термолюминесценция кристаллов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$. Определены энергия тепловой ионизации, частотный фактор, рассчитаны параметры метода термовысвечивания (дисперсия, разрешающая способность, светосила). Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов интенсивность термолюминесценции растет и максимумы кривых свечения смещаются в сторону высоких температур.

Ключевые слова: метод термовысвечивания, термолюминесценция, дисперсия, разрешающая способность, светосила.

Abstract

The thermoluminescence of $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ crystal was investigated in the temperature range 110–310 K at various heating rates using thermo-lighting curves. The thermal ionization energy, frequency factor were determined and the parameters of thermo-lighting method (dispersion, resolution, light power) were calculated. It was shown that, the thermoluminescence intensity increases and the maxima of the emission curves shift toward higher temperatures with an increase in the heating rate of the samples.

Keywords: thermo-lighting method, thermoluminescence, heating rate, dispersion, resolution, light power.

Люминесценция ионов Er^{3+} исследована в различных кристаллических матрицах. Особый интерес представляет излучение Er^{3+} , обусловленное внутривалентными переходами $4f$ - электронов в области 1530-1560 нм [1], перспективное для использования в волоконно-оптической связи. Материалы, содержащие Er^{3+} , могут использоваться для изготовления планарных оптических усилителей и лазеров.

Соединение $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ принадлежит к обширному классу веществ с общей формулой $\text{AB}_2\text{C}_4\text{V}_1$ ($\text{A}=\text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$; $\text{B}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{C}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и относится к тетрагональной сингонии (пространственная группа Fddd), с параметрами кристаллической решетки следующие: $a=20,716\text{Å}$, $b=20,404\text{Å}$ и $c=12,200\text{Å}$ [2].

В работе [3-8] приводятся результаты исследований фото-термолюминесценции, зависимости интенсивности люминесценции от температуры, возбуждающего излучения в кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$.

Представленная нами настоящая работа посвящена исследованию термолюминесценции (ТЛ) в кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ при помощи кривых термического высвечивания, на основании которых делается расчет некоторых параметров ловушечных уровней и метода термовысвечивания.

Исследуемые кристаллы EuGa_2S_4 синтезировались из бинарных соединений EuS и Ga_2S_3 , взятых в стехиометрических соотношениях в откаченных до $\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} мм.рт.ст. кварцевых ампулах методом твердотельной реакции. В качестве активатора использовался Er с концентрацией $\sim 7\text{мол}\%$, который вводился в шихту в виде

фторидов эрбия (ErF_3). Синтез проводился при температуре 1400K в течение 10 часов, после чего образец помещался в среду H_2S , что способствовало улучшенному размещению ионов Er^{3+} в матрице. Термолюминесценция исследована по методике, описанной в работе [9]. Образцы возбуждались ртутной лампой ПРК4 в течение 3 мин при температуре жидкого азота. Кривые термовысвечивания записывались при различных скоростях нагрева в температурном интервале 110-310K.

Рис.1. Простая зонная модель кристаллов $\text{EuGa}_2\text{S}_4\text{:Er}^{3+}$

На рис.1 приведена простая зонная модель кристаллов $\text{EuGa}_2\text{S}_4\text{:Er}^{3+}$, поясняющая механизм термовысвечивания. При поглощении фотона $h\nu$ атомы активатора А возбуждаются: электроны с примесного уровня А переходят в зону проводимости (переход 1) и становятся свободными. Захватываясь ловушками Л_1 и Л_2 , электроны теряют свою подвижность, а вместе с ней и способность рекомбинировать с ионом активатора. Для освобождения электронов из ловушек требуется затратить энергию E_t , которую они получают при нагреве кристалла. При этом электроны, переходя в зону проводимости, начинают блуждать по объему кристалла до тех пор, пока не будут рекомбинировать с ионом активатора (переход 2), что и приводит к высвечиванию кристалла.

На рис.2. представлен спектр ТЛ кристаллов $\text{EuGa}_2\text{S}_4\text{:Er}^{3+}$, снятый при различных скоростях их нагрева, а на рис.3 показан общий вид этого спектра. Видно, что спектр имеет вид широкой полосы и охватывает область температур 110-310K. Положение температуры максимума T_m спектра зависит от скорости нагрева β . При этом интенсивность (I) и полуширина (δ) растут. Для скоростей нагрева 0,26; 0,67; 1,35; 1,96 K/сек T_m принимает значения 184, 194, 202, 215 K, соответственно. Полученные результаты измерений были анализированы на основе теории и модели, описанные в работах [10-14], согласно которым наблюдаемые максимумы характерны для тройных щелочноземельных и редкоземельных халкогенидов, входящих в группу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}_4^{\text{VI}}$. Установлено, что спектры ТЛ обусловлены электронными ловушками с квазинепрерывным распределением уровней в интервале энергий 0,1-0,3эВ. Отметим, что на кривой ТЛ с высоко температурной стороны при $\beta=0,67\text{K/c}$ наблюдается слабый пик при 221K, который легко устраняется методом термической очистки, предложенным в работе [15].

По полученным экспериментальным результатам можно определить ряд весьма важных параметров центров захвата: энергию тепловой ионизации (E_t), частотный фактор (p_0), полуширину спектра ТЛ (δ) и др. Из уравнения кривой термовысвечивания для интенсивности [9,16]

$$I = n_0 p_0 \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{p_0}{\beta_0} \int_0^T \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) dT \right\}, \quad (1)$$

Где n_0 – полная светосумма, запасаемая на уровнях захвата данной глубины; p_0 – частотный фактор-величина, пропорциональная частоте эффективных соударений, способных освобождать электроны с уровней захвата; E_t – энергия тепловой ионизации (глубина уровня захвата); k – постоянная Больцмана ($0,86 \cdot 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$); T – абсолютная температура.

В предположении наличия уровней одной глубины и без учета повторных прилипания электронов (мономолекулярный характер кинетики высвечивания), можно рассчитать представляющие интерес величины метода термовысвечивания: дисперсию, разрешающую способность и светосилу.

Согласно [9] за дисперсию метода термовысвечивания принимают величину $D = dT_m / dE_t$, которая характеризует, насколько далеко расположены друг от друга максимумы пиков термовысвечивания T_m при определенной разности тепловых энергий ионизации соответствующих центров захвата. При условии $dI/dT_{T=T_m} = 0$ из выражения (1) получается, что

$$E_t = kT_m \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_t} \right) \quad (2)$$

Заменив

$$\frac{kT_m^2}{E_t} = T_2 - T_m = \delta_2 \quad (3)$$

Из (2) следует, что

$$E_t = kT_m \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (4)$$

Следовательно

$$D = \frac{dT_m}{dE_t} \cong \frac{1}{k} \frac{1}{\ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right)} \quad (5)$$

Здесь T_2 – температура на спадающей части пика термовысвечивания, при которой $I = 0,5I_m$, β_0 – скорость нагрева образца (К/с); δ_2 – полуширина спектра с высокотемпературной стороны.

Так как величина p_0 считается постоянной для данного фосфора [16] (она мало изменяется с температурой), то согласно (4) дисперсия метода практически постоянна по всему энергетическому спектру при постоянной β_0 и δ_2 .

Разрешающую способность метода термовысвечивания характеризуют величиной $R = D/\delta$. Пренебрегая асимметрией пиков термовысвечивания при $I = 0,5I_m$ и полагая $\delta \sim 2\delta_2$, из (3) и (4) получают, что

$$R = \frac{1}{2E_t} \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (6)$$

Из (6) следует, что разрешающая способность метода непостоянна по энергетическому спектру: при увеличении E_t разрешающая способность уменьшается. Из выражений (6) и (4) можно рассчитывать величину минимальной разности E_t , которая еще может быть разрешена методом термовысвечивания:

$$\Delta E_t = R^{-1} = 2kT_m \quad (7)$$

Отсюда

$$R = \frac{1}{2kT_m} \quad (8)$$

За светосилу метода термовысвечивания принимают величину $P = I_m/n_0$. Из (3) и (4), пренебрегая асимметрией пиков термовысвечивания, имеем:

$$I_m = n_0 \beta_0 \frac{k}{2E_t} \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (9)$$

Следовательно,

$$P = \frac{I_m}{n_0} = \beta_0 \frac{k}{2E_t} \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (10)$$

Отсюда следует, что светосила метода непостоянна по энергетическому спектру: при увеличении E_t светосила уменьшается.

Из сравнения выражений (5), (6), (8) и (10) можно установить связь между D, R и P:

$$R = \frac{1}{2kT_m} \quad (11)$$

$$D = \frac{1}{2E_t R k} \quad (12)$$

$$P = R \beta_0 k \quad (13)$$

Чтобы рассчитать величины D, R, P необходимо сначала вычислить E_t и p_0 , для чего были предложены разные независимые способы, одним из которых является нахождение их по двум разным скоростям [11,16]. Действительно, обозначив через β_1 скорость нагревания образца в одном опыте и через T_{m1} положение максимума интенсивности свечения при этой скорости и соответственно через β_2 и T_{m2} те же величины для второго опыта будем иметь [11,16]:

$$E_t = \frac{kT_{m1}}{T_{m1}-T_{m2}} \cdot \ln \frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2} \quad (14)$$

$$\ln p_0 = \ln \frac{E_t}{k} + 2 \frac{T_{m2} \ln T_{m2} - T_{m1} \ln T_{m1}}{T_{m1} - T_{m2}} + \frac{T_{m1} \ln \beta_1 - T_{m2} \ln \beta_2}{T_{m1} - T_{m2}} \quad (15)$$

Результаты вычислений по этим формулам приведены в таблице 1.

В работах [16] и [17] приведены другие формулы для нахождения E_t и p_0 , а именно:

$E_t = AkT_m$, в которой $A=15$ согласно нашим вычислениям и $A=15 \div 30$ согласно [18] и

$$\ln \frac{p_0 T_m}{\beta} = \frac{E_t}{kT_m} + \ln \frac{E_t}{kT_m} \quad (16)$$

Определенные по этим формулам численные значения E_t и p_0 показаны в таблице 2.

Энергия тепловой активации E_t была определена и по начальному росту интенсивности кривых ТЛ, которая изменяется с температурой по закону $I = I_0 e^{-E/kT}$. Построенная в координатах $\ln I$ от $1/T$ зависимость I от T изображается прямой линией (рис.4), наклон которой дает значение $E_t = 0,2 \div 0,3$ эВ. Перекрывание близкорасположенных ловушечных уровней, к сожалению, затруднило оценить параметры их сечения захвата.

Наконец, после того как были вычислены значения E_t и p_0 , а также полуширина $\delta_2 = \frac{kT_m^2}{E_t}$ и полная полуширина $W=2,2982$, при которых $I=0,5I_m$,

рассчитаны дисперсия (D), разрешающая способность (R) и светосила (P) по вышеприведенным формулам (5), (6), (10) и (12) (таблица 2).

Таким образом, в кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ с помощью кривых термического высвечивания исследована термолюминесценция при различных скоростях нагрева. Определены энергия тепловой ионизации, частотный фактор, рассчитаны параметры метода термовысвечивания (дисперсия, разрешающая способность, светосила). Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов интенсивность термолюминесценции растет и максимумы кривых свечения смещаются в сторону высоких температур.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки
при Президенте Азербайджанской Республики-Грант
№ EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/01/1*

1. Георгобини А. Н., Тагиев Б. Г., Джаббаров Р. Б., Абушов С. А., Казымова Ф. А., Бартоу К., Беналлул П., Салманов В. М. Люминесценция кристаллов $\text{MII Ga}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ (MII — Eu, Yb, Ca). // ЖПС, 2007, 74, 3, 5 332-336.
2. Roques R., Rimet R., Declercq J.P. et Germain G. Determination de la structure cristalline de EuGa_2S_4 . // Acta. Cryst., 1979. B.35, p.555-557.
3. Абдуллаев Г.Б., Тагиев О.Б., Нифтиев Г.М., Алиев О.М. Фотолюминесценция монокристаллов EuGa_2S_4 . // ЖПС, 1985, 53, в.1, с.157.
4. Tagiev O.B., Niftiev G.M., Askerov I.M. The Frenkel thermal –field emission EuGa_2S_4 . // Phys.stat.sol.(a), 1983, 78, №1, k43-k46.
5. Tagiev O.B., Ibragimova G.I.N. Optical properties of EuGa_2S_4 . // Phys.Stat.sol.(a), 1986, 97, №1, k 49-k 52.
6. Георгобини А.Н., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Абушов С.А., Казымова Ф.А., Гашимова Т.Ш., С.Сююнь (Xu Xurong). Температурные зависимости фотолюминесценции и времени жизни возбужденных состояний ионов Eu^{2+} в EuGa_2S_4 и $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ // Неорг.мат. 2009, т.45, №2, с.152-158.
7. Barthou C., Benalloul P., Tagiev B.G., Tagiev O.B., et.al. Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in EuGa_2S_4 : Er. // J. of Physics: Condensed matter. 2004, 16, p.8075-8084.
8. Георгобини А.Н., Абушов С.А., Казымова Ф.А., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Беналоул П., Бартоу К. Люминесценция $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$. // Неорг.мат. 2006, т.42, №11, с. 1304-1307.
9. Лущик Ч.Б. К теории термического высвечивания. // Док. АН СССР 1955, т.101, №4, с.641-644.
10. Rao D.R. On the Analysis of Thermoluminescence Glow Pattern. // Phys. Stat. sol.(a), 1974, v.22, p.337-340.
11. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. // Москва «Наука», 1991, 245с.
12. Mentel A. New Kind of Calculation of Thermoluminescence Parameters. // J. Phys. Stat. sol. (a), 1992, 130, k169-k172.
13. Георгобини А.Н., Эмиров Ю.Н., Грузинцев А.Н., Зобов Е.М. и др. Термолюминесценция тиагалатов CaGa_2S_4 с примесью Eu. // Кр соб. по физ. ФИАН N.1, 2001, с.3-9.
14. Асадов Е.Г., Казымова Ф.А., Ибрагимова Т.Ш., Тагиев К.О. Термостимулированная люминесценция кристалла $\text{Ca}(\text{AlxGa}1-x)_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Письма в ЖТФ, 2017, т.43, вып.4, с.39-46.
15. Nikolas K.H., Woods J. Brit. J.Appl.Phys., 1964, 15, 783.
16. Парфианович И.А. Об определении энергетической глубины уровней захвата электронов в кристаллофосфорах. // ЖЭТФ, 1954, 26, №6, с.696-702.
17. Randall J.T., Wilkins M.N.F. Phosphorescence and electron traps. // Proc. Roy. Soc. London, 1945.-V.A184.-P.366-389.
18. Boer K.W., Oberlander S., Voigt J. Uber die Auswertung von leitfähigkeitsglowkurwen. // Ann. Phys. (Germany), 1958, F.7, Bd.2 No. 3/4, p. 130-145.