



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 762-765
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$

КАЗЫМОВА Ф.А.¹, ТАГИЕВ Б.Г.¹, БЕНАЛОУЛ П.², БАРТОУ С.²,
ТАГИЕВ О.Б.¹, АБУШОВ С.А.¹, АБДУЛЛАЕВА З.Я.

¹Институт Физика Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку.
E-mail: azepl@physics.ab.az

²Франция, Париж F-75252, Университет им.П.и М.Кюри, CNRS-UMR 7601,
лаборатория оптика твердого тела

В нелегированных и легированных Er^{3+} кристаллах EuGa_2S_4 в области температур 77-450К исследованы термолюминесценция и фотолюминесценция. Термолюминесценция исследована при различных скоростях нагрева и уровнях возбуждения. Показано, что с увеличением скорости нагрева интенсивность спектра термолюминесценции растет и максимумы смещаются в область высоких температур. В легированных эрбием кристаллах наблюдается стоксовая и антистоксовая люминесценция. Установлены механизмы стоксовой и антистоксовой люминесценции.

1. ВВЕДЕНИЕ

Эрбий (Er) является трехвалентным редкоземельным элементом (РЗЭ) и обладает излучательными переходами в видимой (500-750нм) и инфракрасной (ИК) областях спектра (900-1600нм). Поведение Er исследуется в различных матрицах. Целью этих исследований является выявление эффективных центров излучения как в видимой, так и в ИК областях спектра. Особый интерес представляет излучение Er^{3+} в различных матрицах, обусловленное внутрицентровыми переходами 4f электронов в области (1530-1560нм) для оптической связи. Материалы, содержащие Er^{3+} , могут с успехом использоваться для изготовления планарных оптических усилителей или лазеров. Эти элементы интегрируются с телекоммуникационными системами.

В широкозонных материалах, какими является соединения с общей формулой $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_4$ (M^{II} - двухвалентные катионы Eu, Sm, Yb, Ca, Sr, Ba и др. M^{III} - трехвалентные катионы Ga, Al, In; X-халькогены S, Se, Te, O), наряду ИК излучением, наблюдается эффективная люминесценция в видимой области [1].

Усиление передачи энергии между сенсбилизатором и активатором можно добиться уменьшением расстояния между ними. Для этой цели подходящей матрицей является соединение EuGa_2S_4 . Введение Er^{3+} в EuGa_2S_4 создает благоприятное условие для передачи энергии от Er^{3+} иона к Eu^{2+} иону, и наоборот.

В настоящей работе приводятся результаты исследований термолюминесценции (ТЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) в кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$. Известно, что исследование ТЛ в люминесцентных

материалах позволяет определить важнейшие параметры ловушечных уровней (энергия активации, сечения захвата, частотный фактор и др.), играющие решающую роль в появлении временной зависимости интенсивности люминесценции.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Соединение $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ синтезировалось твердотельной реакцией бинарных соединений EuS, Ga_2S_3 и ErF_3 , взятых в стехиометрических соотношениях в эвакуированных до 10^{-4} мм.рт.ст. кварцевых ампулах. Концентрация ионов Er^{3+} составляла 1,5 и 7 мол %. Смеси порошков сульфидов европия (EuS), галлия (Ga_2S_3) и фторида эрбия (ErF_3) в атмосфере серы выдерживались при температуре 1200К в течение 5-7 часов. Затем температура указанной смеси уменьшалась до 1000К, при которой в течение одного часа производился отжиг.

ТЛ исследована по методике, описанной в [2]. Образцы возбуждались ртутной лампой ПРК4 при температуре жидкого азота. Блок схема установки для измерения ТЛ представлена на рис.1.

Эта установка позволяет преобразовать энергию люминесценции образца при его нагревании в электрическую энергию. Усиленный сигнал передавался на двухкоординатный потенциометр. Криостат термолюминографа 1 состоит из узла вывода образца 2 и термодары 3; узла выхода 5 света от образца в процессе термолюминесценции; канала для циркуляции жидкого азота и нагревательного элемента 4. Свечение регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя 6. Световой сигнал от образца, преоб-

разованный фотоумножителем в электрический, усиливается усилителем постоянного тока 7, а затем записывается на ленту электронного потенциометра 8.

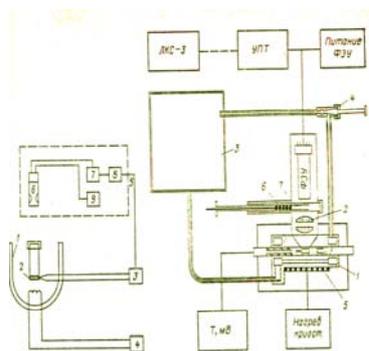


Рис.1. а) Схема блока регистрации термолюминесценции. б) Схема термолюминографа ТЛГ-69М.

Температура образца регистрировалась термопарой мед-константан. Расхождение между показаниями измерительной термопары и показаниями термопары, помещенной в центре образца, менее 1 град. Величина ЭДС термопары регистрировалась электронным потенциометром 8.

Для исследования ФЛ образцов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ использовали азотный импульсный лазер (Laser Photonics LN 1000, 1.4 mJ energy per pulse, pulse width 0,6ns) или лазер на красителях (Laser Photonics LN 102, соpmaгине 420). Длина волны импульсного азотного лазера равны 337, 1 нм, а лазера на красителях 420нм. Методика исследования ФЛ образцов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ подробно описана в [1].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Спектры ТЛ и ФЛ образцов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ представлены на рис.2 и рис.3. ТЛ образцов активированных ($\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$) и нелегированных кристаллов (EuGa_2S_4) исследовалась при различных скоростях нагрева, уровнях возбуждения и временах возбуждения. Спектр термолюминесценции $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ имеет вид широкой полосы и охватывает диапазон температур 110-310К. В зависимости от скорости нагрева полуширина спектра ТЛ изменяется в интервале 30=60К. Положение температуры T_m максимума зависит от скорости нагрева, т.е. с увеличением скорости нагрева, максимума смещается в сторону высоких температур. При этом интенсивность излучения и полуширина полосы растут. Для скорости нагрева $\beta = 0,26\text{K/c}$ максимум спектра ТЛ имеет температуру $T=184\text{K}$, а для скоростей нагрева 0,67К/с, 1,35К/с и 1,96 К/с-соответственно 194К, 202 и 215К. Кроме интенсивного максимума в спектре наблюдается слабый высокотемпературный пик при $T_m=221\text{K}$, который с ростом скорости нагрева также смещается в сторону высоких температур.

Для сравнительного анализа при скорости нагрева $\beta=1,96\text{K/c}$ снят спектр ТЛ кристалла EuGa_2S_4 , не содержащего Er. Остальные условия эксперимента идентичны с условиями для ТЛ образцов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$. Спектр ТЛ в этом случае состоит из четырех пиков с температурами максимума при $T_{m1}=161\text{K}$,

$T_{m2}=214\text{K}$, $T_{m3}=335\text{K}$. Интенсивность самого интенсивного пика на этом спектре более чем на один порядок меньше интенсивности максимума ТЛ кристалла $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$.

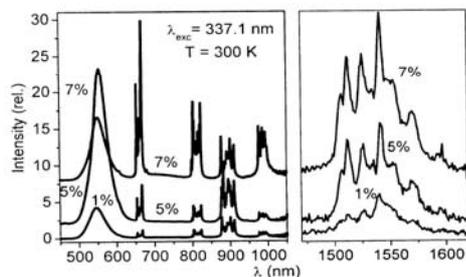


Рис.2.Спектр люминесценции соединения $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ (Er=1,5,7ат.%) при возбуждении длиной волны азотного лазера 337,1нм при комнатной температуре.

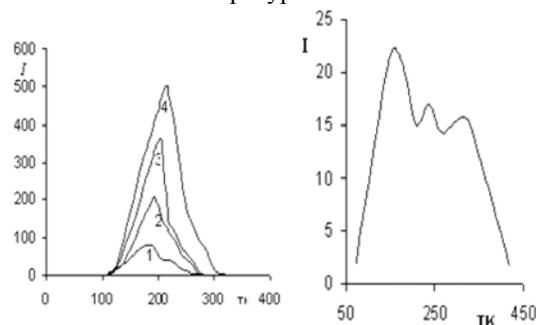


Рис.3. а) Спектры термолюминесценции $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ (Er=7ат.%) при различных нагревах: 1- $\beta=0,26\text{K/c}$, 2- $\beta=0,67\text{K/c}$, 3- $\beta=1,35\text{K/c}$, 4- $\beta=1,96\text{K/c}$. б) Спектр термолюминесценции EuGa_2S_4 при скорости нагрева $\beta=1,96\text{K/c}$

Спектр фотолюминесценции кристаллов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ при различных значениях концентрации ионов Er^{3+} при 300К и возбуждении излучением лазера ЛГИ-21($\lambda_{\text{возб.}}=337,1\text{nm}$) состоит из одной широкой полосы ($\lambda_{\text{max}}=550\text{nm}$) и рядом узких линий в интервалах 650-700нм, 800-850нм, 850-950нм, 950-1000нм и 1500-1600нм. С увеличением концентрации Er растет интенсивность как в видимой, так и в инфракрасной области. При возбуждении излучением перестраиваемого лазера с длиной волны 976нм при различных значениях мощности и 300К наблюдается широкополосное излучение с максимумом при $\lambda_{\text{max}}=550\text{nm}$ узкополосное излучение в интервалах 650-1000нм и 1500-1600нм.

Результаты измерений ТЛ в исследуемых образцах анализированы на основе теории и модели, описанные в [3-7]. Широкие максимумы в спектрах ТЛ характерны для тройных щелочноземельных и редкоземельных халькогенидов, входящих в группу $M^{II} M^{III} X_4$. Например, спектр ТЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ состоит из широкой безструктурной полосы с температурой максимума в области 130К и полушириной 80К [8]. Методом термоочистки показано, что спектры ТЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ обусловлены электронными ловушками с квазинепрерывным распределением уровней в интервале энергии $E_c-(0,1-0,3)\text{эВ}$. Эта особенность имеет место и в образцах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$. В спектре ТЛ образца $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ с высоко температурной

стороны наблюдается слабый пик при 221К. Полуширина интегральной интенсивности спектра ТЛ этих образцов равна 39К. Перекрытие близкорасположенных электронных ловушек затрудняет оценить параметры отдельных уровней. Однако, сопоставление результатов ТЛ с теориями и моделями, описанными в [3-7], позволяет определить ряд параметров ловушечных уровней в $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$. В [5] для анализа спектра люминесцентных материалов предложен способ определения энергии активации, полуширины ТЛ и частотного фактора и др. На основе температуры максимума T_m и высокотемпературной полуширины $\delta=T_2-T_m$ спектра ТЛ, энергии активации E_t предлагается определить следующие выражения [3]:

$$E_t = \frac{kT_m^2}{\delta} \quad (1) \text{ для кинетики 1-го порядка и}$$

$$E_t = \frac{2kT_m^2}{\delta} \quad (2) \text{ для кинетики 2-го порядка}$$

Зная E_t на основе уравнения (1) и (2) можно определить полную полуширину $W=T_2-T_1$ в случаях кинетика 1-го и 2-го порядка соответственно:

$$E_t = \frac{2,29kT_m^2}{W} \quad (3)$$

$$W = 2,29\delta \quad (4)$$

и
$$E_t = 2kT_m \left(\frac{1,756T_m}{W} - 1 \right) \quad (5)$$

$$W = \frac{1,756T_m}{T_2} \quad (6)$$

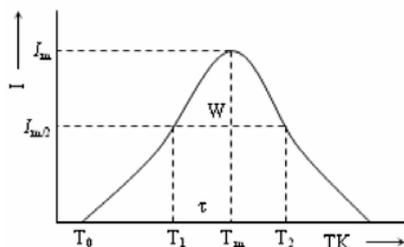


Рис.4. Общий вид спектра ТЛ

Автор [5] показывает, что, по известным величинам W , полуширины с низкотемпературной стороны можно определить $T' = T_m - T_1$. При этом предполагается что, с низкотемпературной стороны можно найти площадь треугольника с основанием $2T'$ и высотой T_m . Таким образом, получаем температуру $T_0 = T_m - 2T_1$, при которой интенсивности ТЛ равны нулю, и температуру $T_1 = T_m - T'$, при которой интенсивность ТЛ равна $\frac{I_m}{2}$. Соответствующие

температуры и параметры для анализа спектров ТЛ показаны на рис.4. Принимая во внимание выше указанное, можно определить частотные факторы для следующих случаев [5]:

$$S = 2,67 \cdot \frac{\beta}{W} 10^{\frac{T_m}{W}} \quad (7) \text{ для кинетики 1-го порядка}$$

$$S_{n_0} = \beta \frac{(E/kT_m)^2 \exp(E/kT_m)}{T_m(E/kT_m + 2)} \quad (8) \text{ для кинетики 2-го}$$

порядка

Исторически впервые Урбахом предложен способ определения энергии активации по температуре максимума ТЛ по формуле:

$$E_t = A \cdot kT_m \quad (9)$$

В [10] впервые теоретически показано, что величина A в (9) равна $A \approx 25$. Дальнейшие исследования [11] показали, что в зависимости от частотного фактора, скорости нагрева и порядка кинетики релаксационного процесса A может изменяться в интервале $15 \div 30$.

Если измерение ТЛ проводится при различных скоростях нагрева, то энергию активации можно определить по формуле:

$$\ln \frac{T_m}{\beta} = \frac{E_t}{kT_m} + \ln \frac{E_t}{k\omega_s} - \ln \left[1 + (m-1) \frac{2kT_m}{E_t} \right] \quad (10)$$

Если не принимать во внимание температурную зависимость эффективного частотного фактора ω_s , а также слабое влияние третьего члена в правой части (10), то возможно определить E_t из линейной

зависимости между $\ln \frac{T_m^2}{\beta}$ от $\frac{1}{kT_m}$. Когда спектр

ТЛ снимается при двух скоростях β_1 и β_2 , тогда для определения E_t используется следующая формула [6]:

$$E_t = \frac{kT_{m_1} T_{m_2}}{T_{m_1} - T_{m_2}} \ln \frac{\beta_1 T_{m_2}^2}{\beta_2 T_{m_1}^2} \quad (11)$$

По формулам (3), (5), (11) определена энергия активации ловушек, которая в зависимости кинетики 1-го и 2-го порядка, оказалась равной $E_t = 0,1 \div 0,2$ эВ.

Энергия активации ловушечных уровней также определена по методу Гарлика-Гибсона, т.е. по начальному росту интенсивности ТЛ [12] Предполагается, что независимо от характера кинетики релаксационного процесса, с низкотемпературной стороны интенсивность ТЛ с

температурой изменяется по закону $I = I_0 e^{\frac{E_t}{kT}}$.

В координатах $\ln I$ от $\frac{1}{T}$ зависимость I от T носит

линейный характер, наклон которого оказался равной $E_t = 0,1 \div 0,2$ эВ (рис.5).

Как выше отметили, перекрытие ловушечных уровней затрудняет по известным формулам получить разумные величины для сечения захвата и частотного фактора ловушек в кристаллах $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$. В этом случае необходимо провести термическую очистку.

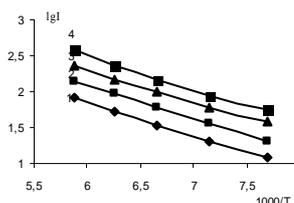


Рис.5. Зависимость интенсивности термолуминесценции $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ ($\text{Er}=7\text{at.}\%$) от температуры, при различных нагревах: 1- $\beta=0,26\text{K/c}$, 2- $\beta=0,67\text{K/c}$, 3- $\beta=1,35\text{K/c}$, 4- $\beta=1,96\text{K/c}$.

- [1]. Charles Barthou, Paul Benalloul, Bahadur B Tagiev, Oktay G Tagiev, Said Abushov, Fatima Kazimova and Anatoly N Georgobiani. Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in EuGa_2S_4 : Er^{3+} . *J. Phys: Condens. Matter* 16 (2004) 8075-8084
- [2]. И.В.Кулешов, В.Г.Никольский. «Радиотермолюминесценция полимеров», Москва «Химия» 4. 1991.
- [3]. Ч.Б.Лушик. «К теории термического высвечивания», ДАН СССР.1955. 104. 641.1955.
- [4]. R. Chen. On the calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. *J. Appl. Phys.* 40, 570, 1969.
- [5]. D.R.Rao. On the Analysis of Thermoluminescence Glow Pattern. *Phys. Stat. sol.(a)* 22, 337.(1974).
- [6]. Ю.А. Гороховатский, Г.А.Бордовский. «Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков», Москва «Наука» 1991. 245.с.
- [7]. A. Mentel New Kind of Calculation of Thermoluminescence Parameters. *J. Phys. Stat. sol.(a)*. 130, k169 (1992).
- [8]. А.Н.Георгобиани, Ю.Н.Эмиров, А.Н.Грузинцев, Е.М.Зобов, Б.Г.Тагиев, О.Б.Тагиев, Б.М.Иззатов, П.Беналулу, К.Бартоу, Й.Ванг, Сю Сююн. Термолюминесценция тиагалатов CaGa_2S_4 с примесью Eu . Кр соб. по физ ФИАН N.1, 3, 2001.
- [9]. F.Urbach // *Wien.Ber. Abt.* 1930-B.11a, N139, S 353-360.
- [10]. J.T.Randall, Wilkins M.N.F.//*Proc. Roy. Soc.-London*, 1945.-V.A184.-P.366-389.
- [11]. Boer K.W., Oberlander S.-*Ann. Phys.(Germany)*, 1958, F.7, Bd.2 No. 3/4, s. 130-145.
- [12]. Carlik G.F.J., Gibson A.F. //*Proc.Phys. Soc.-London*, 1948. -N60. -P.574-590.