

УСТАНОВКА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

В. А. Кобяков, А. С. Кашиця, В. Т. Грицина

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
кафедра прикладної фізики та фізики плазми

© Кобяков В. А., Кашиця А. С., Грицина В. Т., 2014

Розроблена установка для дослідження термостимульованої люмінесценції, що дозволяє визначити кінетичні параметри центрів локалізації носіїв заряду та характеристики центрів рекомбінації, що призводять до люмінесценції. Поєднання взаємодоповнювальних методик, таких як лінійне нагрівання, фракційний відпал і самоузгоджене нагрівання, реалізованих в установці, дозволяє однозначно трактувати отримані результати.

Ключові слова: термостимульована люмінесценція, установка для вимірювання, фракційний відпал.

Вступ

Одним з найчутливіших методів дослідження структурних і точкових дефектів у ізоляторах і напівпровідниках є метод термічного висвічування. Суть методу полягає у дослідженні яскравості свічення заздалегідь збуджених зразків матеріалів у режимі нагрівання. Збудження відбувається, зазвичай, опроміненням дослідних зразків іонізуючим випромінюванням: ультрафіолетовим, рентгенівським або гамма-квантами, електронами, нейтронами та іншими частинками. Під час опромінення у зразку генеруються вільні носії заряду та іонізовані центри. Вільні носії заряду захоплюються пастками, які утворені дефектами кристалічної структури, формуючи оптично-активні центри. Під час нагрівання зразків, що були опромінені, відбувається звільнення з пасток носіїв заряду з наступною рекомбінацією на іонізованих центрах. Процеси рекомбінації, що супроводжуються випромінюванням світла, реєструються фотоприймачем.

Різноманітність дефектів кристалічної ґратки, таких як ізольовані вакансії, міжвузловинні атоми, домішкові атоми, дефекти по Френкелю і дефекти по Шотткі формують пастки вільних носіїв заряду з різною енергією зв'язку. Тому, вивільнення носіїв заряду з пасток з різною енергією зв'язку відбуватиметься при різних температурах. Свічення, обумовлене рекомбінацією носіїв заряду з пасток з різною енергією зв'язку, спостерігатиметься в різних температурних інтервалах, т. з. піках термовисвічування (ТВ). Якщо нагрівати досліджувані зразки за лінійним законом, то можна отримати інформацію про енергію зв'язку носіїв заряду в різних пастках. Процеси рекомбінації носіїв заряду відбуваються на іонізованих центрах. Залежно від типу іонізованого центра, довжина хвилі рекомбінаційного свічення буде різною. Тому, окрім інформації про центри локалізації носіїв заряду, довжина хвилі рекомбінаційного випромінювання несе інформацію стосовно природи центрів світіння.

Отримання кінетичних параметрів з кривих ТВ, таких як енергія активації, порядок кінетики і частотний фактор ускладнені, зважаючи на відсутність аналітичного рішення остаточного вигляду рівняння, яке описує криву ТВ при лінійному нагріванні. Феноменологічні параметри однозначно визначають криву ТВ, хоча сама крива неоднозначно характеризує ці параметри. Для усунення неоднозначностей у визначенні кінетичних параметрів при дослідженні ТВ розроблена універсальна установка, що дозволяє проводити дослідження взаємодоповнювальними методиками, що усувають неоднозначне трактування результатів.

Теоретичні відомості

Основними параметрами центрів локалізації носіїв заряду є: енергія активації (енергія зв'язку носія заряду, захопленого пасткою), частотний фактор і порядок кінетики, які характеризують

процес рекомбінації носіїв заряду після вивільнення з пасток [1]. Згідно з першим порядком кінетики, носій заряду, після вивільнення з пастки, локалізується на центрі рекомбінації. За другим порядком кінетики носій заряду, після вивільнення з пастки, зазнає повторного захоплення пасткою.

Методи визначення параметрів пасток, ґрунтуються на аналізі форми кривої ТВ, як правило, припускають введення допущень, які можуть призводити до значних помилок і дають задовільні результати тільки у разі елементарних максимумів ТВ при правильному прогнозі про порядок кінетики процесу. Розвиток методів комп'ютерної підгонки кривих ТВ варіацією параметрів може, з високою точністю, дати світлову суму під кривою, проте, є небезпека втратити фізичну суть процесу. Уникнути помилки і неоднозначності у визначенні кінетичних параметрів при вимірах ТВ дозволяє модифікований метод термічного висвічування [2]. У цьому методі вимірюють люмінесценцію за такого закону підвищення температури, який забезпечує постійний рівень інтенсивності рекомбінаційного світлення.

Відомо, що при спустошенні визначеного класу ізольованих пасток, кінетика часто стає складнішою, а також перехід від процесу першого порядку до процесу другого порядку або навпаки [1]. У таких випадках метод аналізу кривих ТВ не забезпечує вибору процесу кінетики і розрахунок основних параметрів. Метод постійного рівня світлення або метод постійного сигналу (у літературі "метод самоузгодженого нагрівання" [3]), дозволяє визначити порядок кінетики і температурний діапазон його реалізації, енергію активації і частотний фактор безпосередньо з експериментальних даних. Співвідношення, що зв'язують експериментально виміряні величини (час t і температуру T) з параметрами моделі, знаходяться в аналітичному вигляді, тому істотних наближень робити не доводиться.

Обмежуючись процесами перерозподілу електронів між пастками та їх рекомбінацією на одному центрі рекомбінації, розглянемо основні співвідношення методу. У разі кінетики першого порядку, та незначному початковому заповненні пасток цього типу і перевазі вірогідності пере захоплення носіїв над рекомбінацією, згідно з [1], справедливі співвідношення: зміни концентрації електронів на пастках

$$\frac{dn_j}{dt} = -a_j \omega_{0j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) n_j, \quad (1)$$

а інтенсивності випромінювання під час цього процесу дорівнюють

$$J_j = q^* \gamma_j \omega_{0j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) n_j, \quad (2)$$

де n_j – концентрація електронів на пастках j -го сорту, ω_{0j} – частотний фактор, ε_j – енергія термічної активації, a_j – вірогідність вивільнення електрона з пастки, J_j – інтенсивність рекомбінаційного світлення, q^* – вірогідність рекомбінації з випромінюванням, γ_j – частка електронів, що зазнали рекомбінації.

Для здійснення (з якогось моменту часу) режиму сигналу постійного рівня, тобто $J_j = const$. необхідно, щоб

$$n_j = n_{0j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \quad (3)$$

де n_{0j} – початкова концентрація електронів на пастках j -го типу. Припустимо, що нагрівання відбувається в режимі

$$\frac{dt}{dT} = f(T). \quad (4)$$

Інтегруючи (4) з урахуванням (1), отримаємо

$$\ln n_j = -\int a_j \omega_{0j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) f(T) dT + C. \quad (5)$$

Але згідно з (3)

$$\ln n_j = \ln n_{j0} + \frac{\epsilon_j}{kT} \quad (6)$$

Прирівнюючи праві частини (5) і (6) з подальшим диференціюванням, отримаємо диференціальне рівняння для невідомої функції $f(T)$, розв'язком якого за початкових умов $t=t_0$ і $T=T_0$ є

$$t - t_0 = \frac{1}{a_j \omega_{0j}} \left[\exp\left(\frac{\epsilon_j}{kT_0}\right) - \exp\left(\frac{\epsilon_j}{kT}\right) \right]. \quad (7)$$

Цей вираз можна звести до вигляду:

$$\ln \left[-\frac{d(t-t_0)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \right] = \ln \epsilon_j - \ln(a_j \omega_{0j}) + \epsilon_j \frac{1}{kT}. \quad (8)$$

Рівняння (8), в координатах $\ln \frac{\beta}{kT^2} = f\left(\frac{1}{kT}\right)$, де β – швидкість нагріву зразка в кожен момент часу, є лінійна залежність, положення якої не залежить від величини T_0 , при якій здійснюється перехід до режиму $J_j = const$. Це ознака процесу першого порядку кінетики.

У разі процесу другого порядку кінетики, згідно з [1], основними співвідношеннями будуть

$$\frac{dn_m}{dt} = -\frac{\sigma_0 \omega_0 m}{\sigma_m v_m} (n_m)^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{kT}\right), \quad (9)$$

$$J_m = -q^* \frac{dn_m}{dt}, \quad (10)$$

де σ_0 , σ_m – ефективний переріз рекомбінації вільних електронів із локалізованими дірками та ефективний переріз локалізації вільних електронів на пастках m -го сорту, відповідно, v_m – концентрація електронних пасток m -го типу, ω_{0m} – частотний фактор, n_m – концентрація іонізованих центрів m -го типу. Після перетворень для (9) і (10), аналогічно наведених вище, отримаємо рівняння

$$t - t_0 = \frac{S_m n_m}{n_{m0} \omega_{0m} S_0} \left[\exp\left(\frac{e_m}{kT_0}\right) - \exp\left(\frac{e_m}{2kT_0} + \frac{e_m}{kT}\right) \right], \quad (11)$$

яке зводиться до вигляду

$$\ln \left[-\frac{d(t-t_0)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \right] = \ln \frac{e_m}{2} - \ln \frac{n_{m0} \omega_{0m} S_0}{S_m n_m} + \frac{e_m}{2kT_0} + \frac{e_m}{2} \frac{1}{kT}. \quad (12)$$

Вибір різної величини постійного рівня сигналу при різних T_0 і t_0 , згідно з рівнянням (12), призводить до сімейства паралельних прямих, зміщених по осі ординат. Величина зміщень визначається третім членом правої частини цього рівняння, що є ознакою процесу другого порядку кінетики.

Для практичного застосування рівняння (8) і (12) можна записати у вигляді

$$-\ln \frac{\beta}{kT^2} = \ln \frac{\epsilon_j}{\omega_{jef}} + \frac{\epsilon_j}{kT}, \quad (13)$$

для першого порядку кінетики, та

$$-\ln \frac{\beta}{kT^2} = \ln \frac{\epsilon_m}{2\omega_{mef}} + \frac{\epsilon_m}{2} \left(\frac{1}{kT} + \frac{1}{kT_0} \right), \quad (14)$$

для другого порядку кінетики, де ω_{jef} і ω_{mef} відповідні ефективні частотні фактори.

З (13) та (14) виходить, що температурна залежність швидкості нагрівання, яка забезпечує постійний рівень сигналу, в координатах $\ln \frac{\beta}{kT^2} = f\left(\frac{1}{kT}\right)$ є лінійною. Нахил прямої визначає ε при кінетиці першого порядку або $\frac{\varepsilon}{2}$ при кінетиці другого порядку. Продовження цієї прямої до перетину з віссю ординат дозволяє визначати ефективний частотний фактор. При цьому неоднозначність визначення кінетичних параметрів релаксаційного процесу унеможливлена, оскільки при кінетиці першого порядку режим нагрівання, що забезпечує постійний рівень сигналу, не залежить від значення цього рівня, а при кінетиці другого порядку залежить.

3. Опис експериментальної установки

Для реалізації методу постійного сигналу необхідно виміряти криві ТВ при певній швидкості нагрівання. Для вибраного максимуму спектральної кривої ТВ провести виміри залежності $T=f(t)$, заздалегідь встановивши значення рівня сигналу $J_1 = 0,1J_{\max}$, а потім $J_1 = 0,2J_{\max}$, що відповідають $t = t_0$ и $T = T_0$.

Розроблена установка, наведена на рис. 1, дозволяє реалізувати ці режими вимірювання. Оптична частина установки така ж, як описано в [4]. Управління монохроматором здійснюється мікропроцесорним пристроєм (МПП) через плату інтерфейсу зв'язку (ПІЗ).

Для реалізації лінійного нагрівання (ЛН) в заданому діапазоні довжин хвиль і температур усі необхідні вхідні параметри режиму встановлюються програмним забезпеченням (ПЗ) за допомогою одноплатного комп'ютера типу Beagle-Bone Black (BBB) через інтерфейс послідовного зв'язку RS-232. Результати вимірів цього режиму, через той же інтерфейс, надходять в BBB для подальшої обробки фізичних результатів.

Вихідні дані надходять в мікропроцесорний пристрій (МПП) ARM архітектури (AT91SAM7S256). Лінійне нагрівання здійснюється запуском програми виміру температури із заданою швидкістю в заданому інтервалі температур. Програмні значення зміни температури в часі надходять на цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП) типу TLV5638. З виходу ЦАП аналоговий сигнал через аналоговий ключ К0, що знаходиться в стані 1, із заданим масштабним коефіцієнтом, надходить на один з входів інструментального підсилювача (У1) типу INA116. На другий вхід цього підсилювача, через аналоговий ключ К1, що знаходиться в стані 1, надходить підсилений з відповідним масштабним коефіцієнтом сигнал з термопари, встановленої на досліджуваній зразок. Остільки для вимірювань використовувались зразки малої товщини (менше 1 мм) матеріалів з високою теплопровідністю (сапфір, шпінель), то різниця в показаннях термопари, поставленої на нагрівач чи на зразок, не перевищувала 1 К.

Різницевий сигнал між програмним значенням температури і поточним, посилений У1, поступає на блок управління потужністю нагрівача (БУПН). Для точнішого нагрівання зразка за заданим законом, при лінійному нагріванні, управління нагрівачем радіаційного типу здійснюється блоком живлення з широтно-імпульсною модуляцією (ШІМ). Різницевий сигнал між програмним значенням температури і температурою зразка підсилюється і подається в ланцюг по зворотному зв'язку ШІМ, який виробляє імпульси, тривалість яких пропорційна потужності, що підводиться.

Випрямлена напруга подається на нагрівач. При зменшенні різниці між заданим значенням температури і температурою зразка зменшується і потужність, що підводиться, зокрема реалізується пропорційне управління, що унеможливує перегрівання зразка. Точність програми нагрівання забезпечується блоком живлення нагрівача з ШІМ потужністю 300 Ватт, малоінерційним нагрівачем, і частотою ШІМ близько 60 кГц. Потужність, що підводиться, в процесі регулювання ланцюгом зворотного зв'язку, може змінюватися від нуля до максимального значення.



Рис. 1. Блок-схема універсальної установки для вимірювання термостимульованої люмінесценції

Дані надходять з фотоелектронного помножувача (ФЭП), посилюються і перетворені аналогово-цифровим перетворювачем (АЦП0) типу AD7766 зберігаються у внутрішній пам'яті МПП. ПЗ МПП створює таблицю поточних значень інтенсивності при цій температурі за сигналом від блока управління монохроматора (МО) типу МСД-2 через кожний нанометр в заданому діапазоні сканування довжин хвиль. Ці таблиці результатів вимірів передаються для обробки у ВВВ. На рис. 2 наведений спектр ТВ, отриманий при лінійному нагріванні. Максимуми ТВ розташовані в різних температурних і спектральних областях. Для отримання кінетичних характеристик кожного максимуму необхідно провести додаткові дослідження на довжинах хвиль, що відповідають максимумам, в інтервалі температур висвічування кожного максимуму.

Слід зазначити, що навіть при поодинокому максимумі ТВ, вимірюваному на одній довжині хвилі, за зовнішнім виглядом цієї кривої доволі важко визначити його елементарність [4, 5]. Для визначення температурного положення і кількості максимумів під кривою ТВ на цій довжині хвилі, установка дозволяє провести фракційний відпал (ФВ) опроміненого зразка [6]. Реалізацію фракційного відпалу на цій довжині хвилі в заданому температурному діапазоні забезпечує програмне забезпечення МПП, яке дозволяє робити циклічне лінійне нагрівання із заданою швидкістю і глибиною осциляції температури (ΔT) при кожній фракції (δT), що дорівнює половині осциляції. Значення ΔT і δT для ФВ визначаються кількістю максимумів в кривих ТВ та ступенем їх перекриття і задаються експериментатором через інтерфейс зв'язку МПП від ВВВ. Фракційний відпал забезпечується тими ж елементами, що і при лінійному нагріванні. Дані, отримані з ФЭП при змінах температури в кожній фракції, зберігаються в табличному вигляді у внутрішній пам'яті МПП для подальшої передачі їх в ВВВ та обробки фізичних результатів [7,8].

Реалізація самоузгодженого нагрівання здійснюється в два етапи. Оскільки досліджувані максимуми ТВ розташовуються в різних температурних діапазонах, підхід до значень $J_1 = 0,1J_{\max}$ або $J_1 = 0,2J_{\max}$ для кожного з них відбувається в режимі лінійного нагрівання із заданою швидкістю. Це дозволяє уникнути випадкового відпалу початкової ділянки кривої ТВ. Тому, на

першому етапі здійснюється лінійне нагрівання до встановленого значення сигналу з ФЭП. Значення $J_1 = 0,1J_{\max}$ або $J_1 = 0,2J_{\max}$ сигналу для досліджуваного максимуму встановлюється за допомогою прецизійного джерела опорної напруги (ДОН) типу REF5025. Цифрове значення встановленої напруги через АЦП1 типу AD7766 надходить в МПП для подальшого порівняння з поточною зміною значення сигналу, зареєстрованого з ФЭП. Досягши значення рівня сигналу з ФЭП, що дорівнює встановленому на ДОН ключі K0 і K1, встановлюються в положення 2 і реалізується другий етап нагрівання.

На другому етапі сигнал розузгодження для управління БУПН виходить в результаті порівняння сигналу від ДОН і сигналу від ФЭП. Результатом є підтримка постійного рівня сигналу від ФЭП на встановленій довжині хвилі. Другий етап закінчується досягши температури, встановленої експериментатором. Дані, що надходять з У0 і перетворені АЦП2 типу AD7766, зберігаються у внутрішній пам'яті МПП. Програмне забезпечення МПП створює таблицю зміни температури в часі зі встановленою дискретністю τ та передачу їх у ВВВ для наступного оброблення.

На рис. 3 наведені результати дослідження ТВ методом постійного сигналу на довжині хвилі 518 нм, виміряні при двох значеннях рівня постійного сигналу. З графіку видно, що процес ТВ відбувається по другому порядку кінетики, оскільки при зміні рівня сигналу відбувається паралельне зміщення кривих. Наявність лінійних областей, але з різними нахилами, вказує на присутність пасток з різною енергією активації. Величина похибки визначення енергії термічної делокалізації залежить від довжини прямолінійного відрізка (точності визначення кута нахилу прямої), тому енергії активації двох максимумів ТВ становлять $1,12 \pm 0,02$ еВ і $0,9 \pm 0,05$ еВ, відповідно.

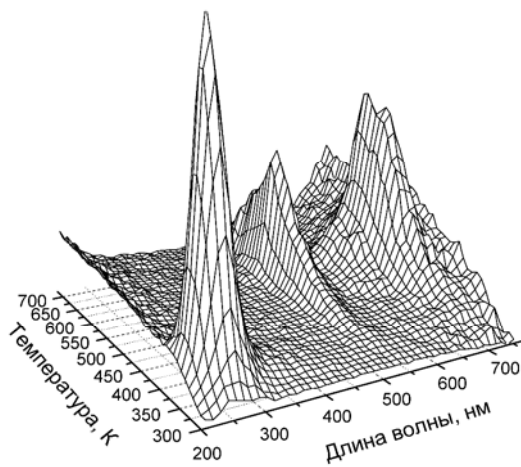


Рис. 2. Спектр термолюмінесценції кристала $MgAl_2O_4$, опроміненого рентгенівськими квантами

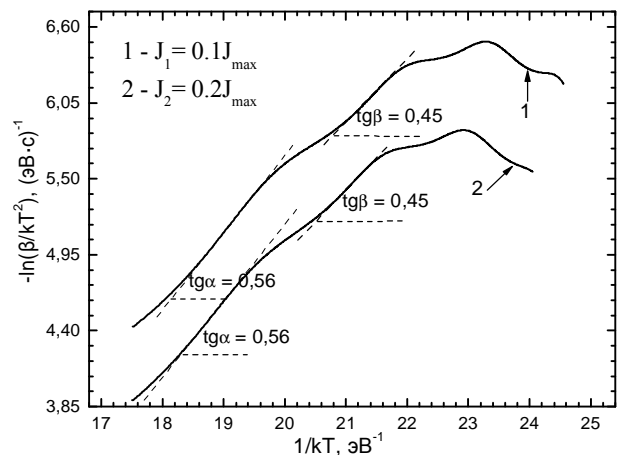


Рис. 3. Результат обробки даних, отриманих за допомогою методу постійного сигналу на довжині хвилі 518 нм, після опромінення кристалів $MgAl_2O_4$ УФ-квантами

Висновки

Описана установка для дослідження термолюмінесценції, що дозволяє визначати кінетичні параметри центрів локалізації носіїв заряду, центрів рекомбінації та їх енергетичні характеристики. Можливість реалізації декількох методик дослідження термолюмінесценції дозволяє отримати узгоджені дані, що унеможливають неоднозначність трактування отриманих результатів. Розподіл складних максимумів кривих ТВ методом ФВ дозволяє коректно використати метод самоузгодженого нагрівання для визначення енергетичних характеристик центрів локалізації носіїв заряду, та фізичних процесів, що відбуваються під час термовисвічування.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти та науки України, проект 07-13-12.

- [1] Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966, 323 с.
- [2] Гайлитис А.А., Янсонс Я.Л., Витол И.К. Новый метод исследования энергетического спектра электронных состояний в кристаллофосфорах // Изв. АН СССР. Сер. Физ., 33, №6 (1969) 997-979.
- [3] Гороховатский Ю.А. Основы термодеполаризованного анализа. – М.: Наука, 1981, 176 с.
- [4] Кобяков В.А., Грицына В.Т., Казаринов Ю.Г., Волокитин В.Н. Термолюминесценция дефектов стехиометрической магнийалюминиевой шпинели. ВАНТ // Сер. Физ. Рад. Повр. 2005, 4(87), с. 36 .
- [5] Kobayakov V.A., Volokitin V.N., Shevtsova D.N., Lytvynov L.A. Kinetic parameters of charge carrier traps in magnesium-aluminum spinel crystals after X-ray and UV irradiation // Functional Materials, 13, No.1, 2006.
- [6] Тале И.А., Гайлитис А.А. // Изв. АН СССР, Сер. Физ. т.33, №6 (1969) 1081-1084.
- [7] Cresswell R.A., Perlman M.M. // J. Appl. Phys. 41, No. 6 (1970) 2365-2375.
- [8] Gobrecht H., Hofmann D. // J. Phys. Chem. Sol. 27, No. 3 (1966) 509-522.

FACILITIES FOR INVESTIGATION OF THERMALLY STIMULATED LUMINESCENCE

V. A. Kobayakov, A. S. Kashitsa, V. T. Gritsyna

V. N. Karazin Kharkiv National University,
Department of applied physics and plasma physics

© Kobayakov V. A., Kashitsa A. S., Gritsyna V. T., 2014

The facilities for investigation of thermally stimulated luminescence was developed which allow to determine the kinetic parameters of trapping centers of charge carriers and characteristics of recombination centers responsible for luminescence. The combination of complementary methods such as linear heating, fractional annealing, and self-consistent heating applied in our facilities allow one to interpret unambiguously the obtained results.

Key words: thermally stimulated luminescence, measurement installation, fractional annealing.