

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ
КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ
ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Постановка и актуальность задачи. Среди многочисленных технологий обработки материалов одной из наиболее гибких и адаптируемых является радиационная технология модификации кристаллической структуры облучением образцов пучками частиц с низкими энергиями [1]. Актуальность интеграции в современное производство этой технологии нуждается в разработке дистанционных неразрушающих непрерывных аналитических методов контроля соответствующих технологических процессов [2]. В то же время проблема определения кинетических параметров элементарных упругих и неупругих процессов, стимулированных облучением образца, непосредственно связанная с эволюцией разнообразных дефектов, образующихся в кристаллической решётке вследствие облучения, является одной из центральных проблем физической химии твёрдого тела [3]. Высокая реакционная способность интермедиатов, образующихся в радиационных процессах, во многих случаях не позволяет непосредственно исследовать их структуру и свойства в условиях стационарной эксплуатации промышленного оборудования традиционными дистанционными неразрушающими методами контроля [4]. Для преодоления этих ограничений в условиях стационарного эксперимента исследуются модельные системы с использованием методов матричной изоляции и низкотемпературной стабилизации активных центров, которые, с одной стороны, позволяют значительно увеличить время жизни таких центров и использовать для их изучения стандартные аналитические методы, а с другой стороны, управлять физико-химическими параметрами матрично-изолированных центров, изменяя характер взаимодействия этих центров с матричным окружением. В простейшем случае матрица используется в роли инертного разбавителя, обеспечивающего изоляцию исследуемых частиц при минимальном взаимодействии с ними в смысле сольватации, в идеале матрица должна вообще не возмущать их электронную структуру [5]. В наибольшей степени таким требованиям отвечает класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых в настоящее время только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых уже достаточно обстоятельно исследованы [6].

В предыдущих публикациях были описаны детальная схема установки для выращивания и исследования криокристаллов [7], кинетическая модель накопления дефектов в результате автолокализации экситонов [8] и определены диапазоны энергий электронов проводимости, при которых процесс переноса энергии к матрично-изолированным центрам происходит наиболее эффективно [9]. При этом интенсивность матрично-активированного переноса энергии к матрично-изолированным центрам электронами проводимости критическим образом зависит как от наличия и характера электронных ловушек, присутствующих в образце [10], так и от режима активации и инактивации этих ловушек [11]. Термоактивная спектроскопия и, в частности, термолюминесценция, является одним из наиболее информативных методов изучения локализованных состояний в кристаллах [12]. В настоящей работе предлагается аналитический метод определения неизотермических кинетических параметров электронных ловушек и приводится применение этого метода для модельной системы – матрично-изолированные молекулы монооксида углерода в матрице ван-дер-ваальсовых атомарных криокристаллов аргона.

Результаты и обсуждение. В ходе облучения кристалла каким-либо видом ионизирующего излучения с энергиями, большими ширины запрещённой зоны $h\nu_0 > E_g = E_C - E_V$ (рис. 1), происходит образование электрон-дырочных пар (процесс 1) в зоне проводимости (E_C – энергетическое положение "дна" зоны проводимости) и валентной зоне (E_V – энергетическое положение "потолка" валентной зоны). Образовавшиеся электроны и дырки мигрируют по кристаллу и захватываются ловушками (локализуются) (процессы 2 и 3), что приводит к появлению в решётке стабильных заряженных центров, которые существуют в кристалле и после прекращения облучения.

В криокристаллах инертных элементов подвижность дырок на пять порядков ниже подвижности электронов [13], и поэтому основными подвижными носителями заряда являются электроны. Нагрев образца приводит к высвобождению электронов из ловушек (процесс 4) в зону проводимости. Температура, при которой происходит выход электронов из ловушек, зависит от энергии активации (глубины) ловушки E_a . В дальнейшем возможны три сценария. Во-первых, электрон может рекомбинировать с локализованными дырками, образуя возбуждённые состояния локальных центров (процесс 6), или возбуждать

другие локальные центры (процесс 7), излучательный распад которых $h\nu_1, h\nu_2, h\nu_3$ формирует термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) или просто термолюминесценцию (процесс 8 на рис. 1). Во вторых, если энергия электронов в зоне проводимости превышает работу выхода χ ($V_0 = E_g + \chi$ – энергетическое положение вакуумного уровня электрона), электроны могут покинуть кристалл через его поверхность, создавая термостимулированную экзоэлектронную эмиссию (ТСЭЭ) (процесс 9 на рис. 1). И, наконец, если приложить разность потенциалов между образцом и металлической подложкой, электроны, перемещаясь по кристаллу, могут достигнуть подложки, что может быть зарегистрировано как термостимулированный ток (ТСТ) (процесс 5). Эта упрощённая схема может быть значительно усложнена, если в ходе движения электрона по кристаллу происходит его перезахват на ловушках разного типа.

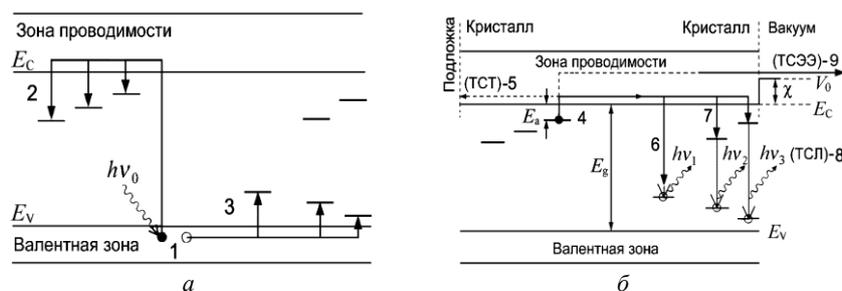


Рисунок 1 – Спектры термостимулированных процессов в диэлектриках:
а – облучение; б – нагрев

Термолюминесцентный метод традиционно используется для исследования процессов фотодинамики процессов переноса энергии в чистых и примесных инертных кристаллах. В качестве примера на рис. 2 представлены интегральная и спектрально селективная кривые термолюминесценции кристаллического аргона, полученные после облучения образцов пучком электронов с энергиями 1000 эВ. При токе пучка 1 мА поглощённая образцом доза за 10^3 с облучения составляла 10 МГр или один вторичный электрон на 30 атомов образца [6,14].

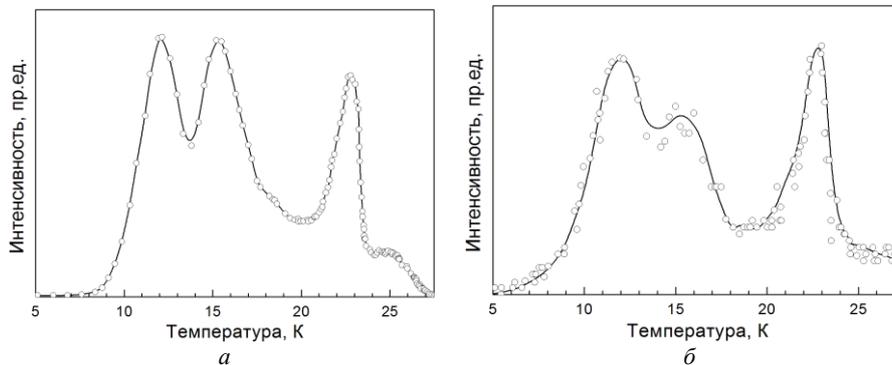


Рисунок 2 – Спектры термолюминесценции твёрдого аргона:
а – интегральная кривая термовысвечивания; б – термолюминесценция в области М-полосы

Рассмотрим систему, в которой отсутствуют процессы 5 и 9, а процессы 6 и 7 происходит безбарьерно. В этом случае, подразумевая аррениусовский тип термоактивации ловушек, поведение электрона описывается следующей системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) + n_c \cdot (N - n) \cdot w_{\text{recap}}, \\ \frac{dn_c}{dt} &= n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) - n_c \cdot (N - n) \cdot w_{\text{recomb}}, \\ I_{\text{TL}} &= -\frac{dn_h}{dt} = n_c \cdot n_h \cdot w_{\text{recomb}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где n – концентрация электронов (м^{-3}), захваченных на ловушках данного типа; n_c – концентрация электронов в зоне проводимости (м^{-3}); n_h – концентрация дырок, локализованных на люминесцирующих центрах (м^{-3}); N – концентрация электронных ловушек (м^{-3}); s – предэкспоненциальный множитель; w_{recap} и w_{recomb} – скорости перезахвата электрона ловушками других типов и рекомбинации электронов и дырок на излучающем центре, соответственно, ($\text{м}^3/\text{с}$); I_{TL} – величина, пропорциональная количеству квантов света, излучённых в процессе 8 на рис. 1 ($\text{м}^{-3}/\text{с}$).

С учётом условия, что термолюминесценция происходит в квазистационарных условиях $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dn_h}{dt} \right|$ и $n_c \ll n, n_h$ (откуда следует $\frac{dn}{dt} \approx \frac{dn_h}{dt}$), и нейтральности образца $n_c + n = n_h$ соотношения (1) приводятся к виду

$$I_{\text{TL}} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \left(1 + \frac{(N-n) \cdot w_{\text{recap}}}{n \cdot w_{\text{recomb}}}\right)^{-1}. \quad (2)$$

Если $w_{\text{recap}} = w_{\text{recomb}}$ – вероятности перезахвата и рекомбинации одинаковы, то мы получаем кинетический процесс второго порядка (модель Garlick-Gibson [15])

$$I_{\text{TL}} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3)$$

Если же не принимать во внимание перезахват электронов ($w_{\text{recap}} = 0$), то мы получим кинетику первого порядка (модель Randall-Wilkins [16])

$$I_{\text{TL}} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (4)$$

В общем случае показатель степени при n , который определяет порядок кинетического уравнения, лежит в диапазоне $1 < i < 2$ [17]

$$I_{\text{TL}} = -\frac{dn}{dt} = n^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5)$$

Нецелый порядок кинетики может реализоваться в случае, когда электрон и дырка, образовавшиеся вследствие ионизации атома облучением, не выходят за радиус Онзагера и участвуют в парной рекомбинации [18]. С другой стороны, при наличии набора ловушек становится возможным перезахват носителей, высвободившихся в результате нагрева из мелких ловушек, более глубокими ловушками [19]. Кроме того, электроны могут вообще не выходить в зону проводимости, а рекомбинировать вследствие термостимулированного туннелирования или локализованных переходов [17], формируя так называемые "транспортные пики" [12], что и проявляется формально в виде не целого порядка.

Определим $\alpha = (n_0 - n) \cdot n_0^{-1} = 1 - (n/n_0)$ – степень высвобождения электронных ловушек; $\beta = \frac{dT}{dt}$ – скорость нагрева образца; $\gamma = \frac{d\alpha}{dT}$ – температурный коэффициент степени высвобождения ловушек. Тогда

где $I_{\text{TL}} = -\frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{dn}{dT} \beta$ и уравнение (5) примет вид

$$n_0 \beta \gamma = n_0^i \cdot (1 - \alpha)^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (6)$$

Если записать (6) для двух режимов нагрева, а затем разделить и прологарифмировать обе части, то из

$$\ln \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) + i \cdot \ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1}. \quad (7)$$

при одной температуре $T_1 = T_2$ для выбранных режимов нагрева определяем порядок

$$i = \ln \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1} \left(\ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Для определения энергии активации использует два значения $\gamma_1 = \gamma_1(T)$ и $\gamma_2 = \gamma_2(T)$ при таких температурах T_1 и T_2 , для которых при двух режимах отогрева степень высвобождения электронных ловушек одинакова $\alpha_1(T_1) = \alpha_2(T_2)$. Тогда

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1}. \quad (9)$$

При этом, чтобы определить величину энергии активации не нужно знать порядок реакции. Для кристаллов аргона экспериментально установлено, что термоактивация электронных ловушек описывается кинетикой первого порядка [14]. В этом случае достаточно использовать один режим нагрева ($\beta_1 = \beta_2$) и для двух температур получить

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - \ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right), \quad (10)$$

а затем по формуле (6) определить предэкспоненциальный множитель s .

Предложенный аналитический метод был использован для определения неизотермических кинетических параметров возбуждения матрично-изолированных молекул CO в кристаллах аргона по экспериментально измеренным спектрам термолюминесценции [20] и моделирования спектра термолюминесценции системы CO/Ag с использованием полученных кинетических параметров: энергий активации и предэкспоненциальных множителей. На рис. 3 представлены экспериментальный и модельный спектры полос Камерона молекул CO, матрично-изолированных в кристаллах Ag.

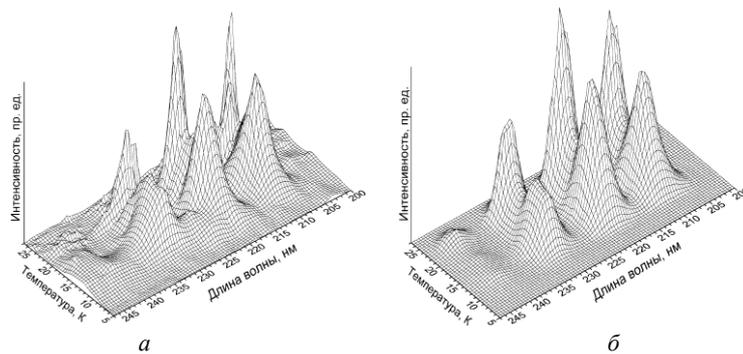


Рисунок 3 – Спектры термолюминесценции полос CO, матрично-изолированных в твёрдом аргене:
а – экспериментальный спектр; б – модельный спектр

Модельный спектр рис. 3(б) получен для 7 электронных ловушек с параметрами $E_{a1} = 1167$ кДж/моль; $E_{a2} = 1379$ кДж/моль; $E_{a3} = 1620$ кДж/моль; $E_{a4} = 1852$ кДж/моль; $E_{a5} = 2942$ кДж/моль; $E_{a6} = 5895$ кДж/моль; $E_{a7} = 3579$ кДж/моль; $s_1 = 7,2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_2 = 5,5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_3 = 4,1 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_4 = 4,0 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_5 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$; $s_6 = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$; $s_7 = 1,0 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$. Полученные предложенным методом неизотермические кинетические параметры хорошо коррелируют с кинетическими параметрами ловушек, полученных численным моделированием спектров термолюминесценции с использованием метода Рунге-Кутты четвёртой степени [20].

Выводы. В отличие от традиционных технологий химической или механической обработки, в которых зачастую используются как высокая температура и давление для синтеза или модификации материалов, так и катализаторы для ускорения реакций, облучение является уникальным технологическим фактором, который может инициировать химическое преобразование при любой температуре и давлении, в любой фазе, и без использования катализаторов. Использование термоактивационных методик является одним из необходимых компонентов при разработке методик дистанционного непрерывного аналитического контроля состояния образцов в радиационной технологии модификации структуры кристаллов облучением. Использование термолюминесцентного метода определения неизотермических кинетических параметров возбуждения матрично-изолированных центров в кристаллах инертных элементов позволило на примере системы CO/Ag адекватно описать экспериментальные данные, провести анализ спектров термолюминесценции и получить значения параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов, полученных численными методами. Новый метод позволяет проводить качественный и количественный анализ и сертификацию образцов, что является необходимым условием для сравнения данных экспериментов с разными образцами, и может быть использован при разработке дистанционного непрерывного аналитического метода контроля состояния кристаллов под облучением.

Литература

1. Itoh N. *Materials Modification by Electronic Excitation* / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : Cambridge University Press, 2000. – 536 p.
2. *Emerging Applications of Radiation in Nanotechnology* / International Atomic Energy Agency. – Vienna : IAEA, 2005. – 249 p.
3. *Radiation Effects in Solids* / Ed. by K. E. Sickafus, E.A. Kotomin, B.P. Uberuaga. – Dordrecht : Springer, 2007. – 592 p.
4. Holmes-Siedle A. *Handbook of Radiation Effects* / A. Holmes-Siedle, L. Adams. – Oxford : Oxford University Press, 2002. – 642 p.
5. *Physics and Chemistry at Low Temperatures* / Ed. by L. Khriachtchev. – Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. : Singapore, 2011. – 536 p.
6. Огурцов А.Н. Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с.
7. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в кристаллах / А.Н. Огурцов // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – № 11. – С. 39–48.
8. Огурцов О.М. Кінетичний аналіз накопичення дефектів в радіаційній технології модифікації структури кристалів опроміненням / О.М. Огурцов, О.М. Близнюк, Н.Ю. Масалітіна // Вісник НТУ "ХПИ". – 2010. – № 11. – С. 94–97.
9. Огурцов А.Н. Моделирование матрично-активированного переноса энергии к примесным центрам в технологии модификации материалов электронными возбуждениями / А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, Н.Ю. Масалитина // ITE. – 2013. – №1.
10. Ogurtsov A.N. Branched Relaxation of Electronic Excitations in Rare-gas Crystals with Traps of Different Types / A.N. Ogurtsov, A.M. Ratner, E.V. Savchenko, V. Kisand, S. Vielhauer // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – V. 12, № 12. – P. 2769–2781.
11. Огурцов А.Н. Определение термодинамических параметров процесса термической инактивации дефектов в радиационной технологии модификации кристаллов облучением / А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, Н.Ю. Масалитина // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 144–146.
12. McKeever S.W.S. *Thermoluminescence of Solids* / S.W.S. McKeever. – Cambridge : Cambridge University Press, 1988. – 376 p.
13. Song K.S. *Self-trapped Excitons* / K.S. Song, R.T. Williams. – Berlin : Springer-Verlag, 1996. – 404 p.
14. Огурцов А.Н. Термолюминесценция твёрдого аргона: Кинетический анализ кривой термовысвечивания / А.Н. Огурцов, Е.В. Савченко, О.Н. Григоращенко, С.А. Губин, И.Я. Фуголь // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 10. – С. 1205–1209.

15. Garlick G.F.J. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors / G.F.J. Garlick, A.F. Gibson // Proc. Phys. Soc. London, Sect. A. – 1948. – V. 60. – P. 574–590.
16. Randall J.T. Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions / J.T. Randall, M.H.F. Wilkins // Proc. Roy. Soc. London, Sect. A. – 1945. – V. 184. – P. 366–389.
17. Kirsh Y. Kinetic Analysis of Thermoluminescence / Y. Kirsh // Phys. Stat. Sol. (a). – 1992. – V. 129, № 1. – P. 15–48.
18. Hagekyriakou J. Thermoluminescence with Pseudo First-Order Kinetics / J. Hagekyriakou, R.J. Fleming // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1982. – V. 15, № 9. – P. 1795–1802.
19. Levy W. Recent Developments in Thermoluminescence Kinetics / W. Levy // Nucl. Tracks. – 1985. – V. 10, № 1-2. – P. 21–32.
20. Thermoluminescence from CO-doped Solid Ar / J. Becker, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – V. 31, № 6. – P. 749–753.

УДК 544.42; 538.935

Близнюк О.М., Огурцов О.М.

**ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НЕІЗОТЕРМІЧНИХ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ЗБУДЖЕННЯ МАТРИЧНО-ІЗОЛЬОВАНИХ ЦЕНТРІВ В КРІОКРИСТАЛАХ ІНЕРТНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ**

Для матрично-ізолюваних молекул в атомарних криюкрисалах досліджено вплив термоактивації електронних пасток на процес матрично-активованого транспорту енергії к домішковим центрам. На основі аналізу спектрів термолюмінесценції запропоновано аналітичний метод визначення кінетичних параметрів процесу термоактивації електронних пасток.

Bliznjuk O.N., Ogurtsov A.N.

**THERMOLUMINESCENT DETERMINATION OF NONISOTHERMIC KINETIC PARAMETERS OF
MATRIX-ISOLATED CENTERS EXCITATIONS IN RARE-GAS SOLIDS**

The influence of electron traps thermoactivation on matrix-assisted energy transport to impurity centers was studied for matrix-isolated molecules in rare-gas solids. Basing on thermoluminescent spectra analysis the analytic method of determination of kinetic parameters of electron traps thermoactivation was proposed.