

# КОМП'ЮТЕРНИЙ АНАЛІЗ КРИВИХ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ ЛЕЙКОСАПФІРУ

Т.В.Гунда

Ужгородський міськвиконком,  
м. Ужгород, пл. Поштова, 4,  
e-mail: meria@karpaty.uzhgorod.ua

Розроблено програми для комп'ютерного моделювання кривих ТСЛ в наближенні лінійної та квадратичної кінетики для систем, що мають від одного до чотирьох локальних рівнів прилипання. Встановлено, що люмінесцентні процеси в досліджуваному монокристалі лейкосапфіру здійснюються за кінетикою першого порядку, а ТСЛ в основному зумовлена звільненням носіїв з чотирьох локальних рівнів прилипання з енергіями  $1,00 \pm 0,03$ ,  $1,20 \pm 0,05$ ,  $1,20 \pm 0,05$ ,  $1,40 \pm 0,07$  еВ та значеннями частотних факторів  $3 \cdot 10^{12}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$ ,  $8 \cdot 10^{12}$  і  $1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  відповідно. На основі отриманих параметрів проведено розрахунки температурної залежності середнього часу життя носіїв на локальних рівнях прилипання.

Люмінесцентне свічення, яке виникає в результаті нагрівання раніше збудженого кристалофосфору, називають термостимульованою люмінесценцією (ТСЛ), а крива, що виражає залежність інтенсивності люмінесцентного випромінювання від температури зразка при неперервному нагріванні називається кривою температурного висвічування (КТВ) або кривою ТСЛ [1, 2]. Характер зміни температури кристалофосфору із часом у загальному випадку може бути довільним, однак, для спрощення задачі доцільно розглянути лінійну залежність  $T(t)$ . Для цього випадку швидкість нагрівання зразка  $\beta$  є сталою величиною, і закон зміни температури набуде вигляду:

$$T = T_0 + \beta t, \quad (1)$$

де  $T_0$  – початкова температура, при якій здійснюється збудження зразка,  $t$  – час.

Розглянемо ТСЛ, яка відбувається в діелектрику, що містить один тип пасток і центрів рекомбінації. Коли збудження відсутнє, а температура зразка змінюється за заданим законом, рівняння кінетики, що характеризують баланс локалізованих носіїв, мають вигляд:

$$dp_r/dt = -\gamma p_r, \quad (2)$$

$$dn_t/dt = -\gamma_t n_t - W_t n_t, \quad (3)$$

де  $p_r$  – концентрація дірок на центрах рекомбінації,  $\gamma$  – коефіцієнт рекомбінації вільних електронів з дірками, локалізованими на центрах рекомбінації,  $n$  – концентрація вільних електронів,  $n_t$  – концентрація електронів, локалізованих на пастках,  $\gamma_t$  – коефіцієнт захоплення електронів із зони провідності пустими пастками,  $N_t$  – концентрація пасток,  $W_t$  – ймовірність звільнення електронів з пасток.

При цьому вважається, що наповненість центрів свічення і пасток відповідно дірками і електронами незначна. Розв'язання задачі можливе лише у двох граничних випадках, коли вона спрощується.

а) нехай ймовірність повторного захоплення електронів на пастки набагато менша від ймовірності їх рекомбінації на центрах свічення (лінійна кінетика ТСЛ), тобто  $\gamma_t N_t \ll \gamma p_r$ . Крива ТСЛ у цьому випадку представляється у вигляді:

$$I(t) = p_{e0} W \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \exp\left[-\frac{W}{\beta \gamma_t} \int \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right], \quad (4)$$

де  $W$  – частотний фактор, який пов’язаний з імовірністю звільнення електронів з рівня прилипання  $W_t = W \exp(-E_t/kT)$ ;  $p_{r0}$  – початкова концентрація дірок на центрах рекомбінації.

Рівняння (4) являє собою залежність  $I(T)$  для заданих параметрів  $p_{r0}$ ,  $W$ ,  $E_t$ ,  $\beta$ . Для його повного розв’язку потрібно визначити інтеграл

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT,$$

який не може бути точно розрахований через елементарні функції і в основному визначається методами чисельного інтегрування.

б) розглянемо випадок, коли ймовірність повторних захоплень електронів пастками перевищує ймовірність їх випромінювальної рекомбінації на центрах свічення (квадратична кінетика ТСЛ), тобто  $\gamma_1 N_t \gg \gamma p_r$ . Крива ТСЛ для квадратичної кінетики свічення набуде вигляду

$$I(T) = \frac{\gamma W p_{r0}^2 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{\gamma W p_{r0}^2}{\beta \gamma_1 N_t} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right]^2} \quad (5)$$

Розв’язання рівняння (5), так само як і (4), здійснюється методами числового інтегрування.

Як впливає із [2, 3], симетрія кривої ТСЛ визначається типом кінетики свічення. У випадку лінійної кінетики низькотемпературна частина смуги ТСЛ має більшу протяжність, ніж високотемпературна, а у випадку квадратичної кінетики – навпаки. З врахуванням цього можна розв’язувати зворотну задачу – за формою кривої ТСЛ визначити тип кінетики свічення. Для цього необхідно проаналізувати залежність температурного положення та напівширини максимуму кривої ТСЛ від величини накопиченої світлосуми.

Форма кривої ТСЛ суттєвим чином залежить також від величин  $E_t$  і  $W$  [1–5], тому за експериментально отриманими КТВ можна проводити визначення параметрів локальних рівнів прилипання. Для визначення величини  $E_t$  з експериментально отриманої кривої ТСЛ часто користуються наближеними методами розрахунку, найбільш поширеними з яких є методи а) температурного положення максимуму, б) двох швидкостей нагрівання, в) початкового нахилу кривої ТСЛ. Похибки визначення величини  $E_t$  наведені вище методами представлено у табл.1.

Таблиця 1. [3]  
Похибки визначення величини  $E_t$

Метод визначення енергії активації	Похибка визначення $E_t$ , %		
	інструментальна	методична, зумовлена:	
		неправильним вибором модельних представлень	наближеним характером аналітичних виразів
а)	~1	~100	~100
б)	5–9	~10	~5
в)	2–3	–	~1

Як слідує з таблиці 1, метод температурного положення максимуму може давати дуже велику похибку у визначенні енергії активації, а методи двох швидкостей нагрівання та початкового нахилу кривої ТСЛ дають задовільну похибку. Однак, ситуація значно ускладнюється

при дослідженні кривих ТСЛ реальних об’єктів, у яких дефекти створюють велику кількість типів рівнів прилипання, а максимуми на кривих ТСЛ стають неелементарними. Для цих випадків навіть останні два методи визначення величини  $E_t$  перестають коректно працювати. Тому

для більш детального дослідження енергетичного положення локальних рівнів прилипання застосовують методи частинного висвічування світлосуми або фракційного нагрівання, які ведуть до значного ускладнення експериментального обладнання і зростання часу проведення досліджень [3–4].

Останнім часом у зв'язку з швидким ростом потужностей обчислювальної техніки значного поширення отримали методи комп'ютерного аналізу кривих ТСЛ [5]. Їх використання дозволяє в ряді випадків розділити складні максимуми на елементарні та уточнити значення параметрів. Однак, застосування цих методів вимагає великої обережності через те, що з математичної точки зору задача в загальному виді є некоректною [3, 5], оскільки наперед невідома кількість рівнів прилипання, значення їх енергій та частотних факторів, а також тип кінетики люмінесценції для кожного з рівнів. Тому для коректного використання методів комп'ютерного моделювання доцільно проводити визначення частини параметрів (типу кінетики, енергетичного положення рівнів прилипання) незалежним експериментом.

У даній роботі розроблено програми для комп'ютерного моделювання кривих ТСЛ у наближенні лінійної та квадратичної кінетики для систем, що мають від одного до чотирьох локальних рівнів прилипання. Результируюча крива ТСЛ представляється у вигляді суми правих частин формул (4) або (5), в яких може бути до восьми параметрів, за якими здійснюється оптимізація. Перед початком моделювання задаються кількість рівнів прилипання, тип кінетики, швидкість нагрівання, початкові значення кожного з параметрів та межі, в яких може здійснюватися їх варіація. Обчислення інтегралів у формулах (4) і (5) здійснюється з похибкою  $10^{-8}$ . Моделювання припиняється при досягненні необхідної точності співпадання експериментальної і розрахункової кривої або у випадку перевищення максимального числа ітерацій.

Дослідження кривих ТСЛ монокристалів лейкосапфіру проведено на установці, описаній у [6]. Режимы опро-

мінення і вимірювання ТСЛ аналогічні [7, 8]. Типову криву ТСЛ монокристалів лейкосапфіру, вирощених модифікованим методом Кіропулоса, представлено на рис. 1. При швидкості нагрівання 2,85 К/с на ній спостерігаються два широкі максимуми (інтенсивний при температурі 144 °С та значно слабший при температурі 270 °С). Аналізуючи їх форму, можна відзначити, що перший максимум зумовлений суперпозицією щонайменше трьох максимумів, про що свідчать особливості на кривих ТСЛ при температурах 115 та 163 °С.

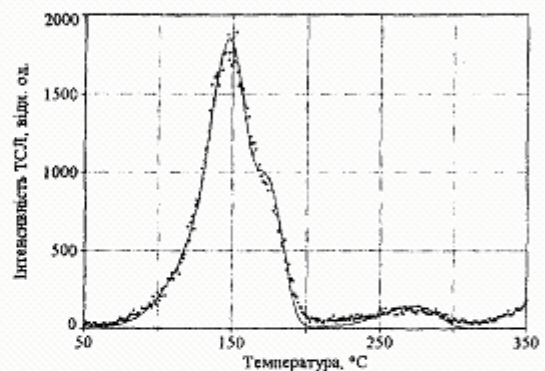


Рис. 1. Крива ТСЛ монокристалів лейкосапфіру. Точки – експеримент, суцільна крива – комп'ютерне моделювання

Для встановлення типу кінетики люмінесценції побудовано залежності температурного положення максимумів та їх напівширини від дози рентгенівського опромінення, з яких випливає, що люмінесцентні процеси в досліджуваному матеріалі здійснюються за кінетикою першого порядку. Визначення енергетичного положення локальних рівнів прилипання здійснювалося за допомогою методів двох швидкостей нагрівання та початкової ділянки кривої ТСЛ. Для уточнення цих величин проводилися додаткові дослідження методом частинного висвічування світлосуми ТСЛ. На рис. 2 наведено початкові ділянки кривих ТСЛ, одержаних у одному з експериментів. Після побудови цих кривих у координатах  $(\ln I - 1000/kT)$ , для кожної з них визначено енергії активації рівнів прилипання (рис. 3), якими обумовлена ТСЛ на

кожній початковій ділянці. Як впливає з наведеної залежності, для монокристалів лейкосафіру в досліджуваній області температур ТСЛ в основному зумовлена звільненням носіїв з чотирьох локальних рівнів прилипання з енергіями  $1,00 \pm 0,03$ ,  $1,20 \pm 0,05$ ,  $1,20 \pm 0,05$ ,  $1,40 \pm 0,07$  еВ. У зв'язку з малою інтенсивністю ТСЛ для максимуму при  $270^\circ\text{C}$  енергетичне положення рівнів визначено з меншою точністю.

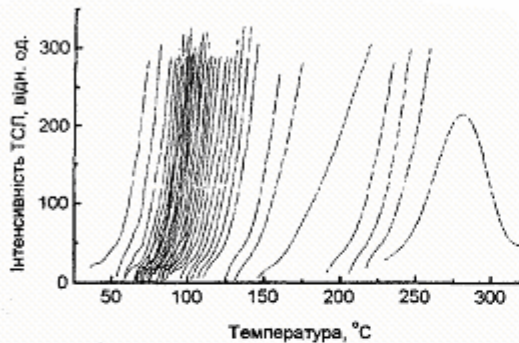


Рис. 2. Початкові ділянки кривих ТСЛ монокристалів лейкосафіру, одержані в процесі частинного висвічування світлосуми.

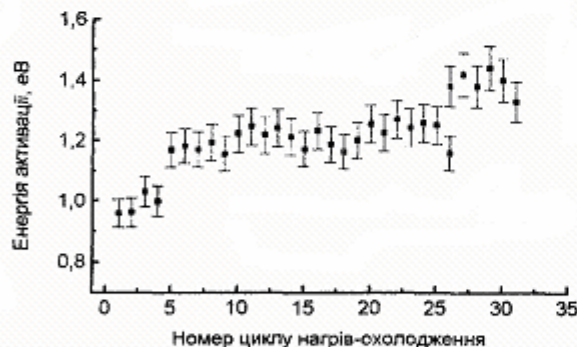


Рис. 3. Енергії активації рівнів прилипання, якими обумовлена ТСЛ на кожній початковій ділянці.

Початкові значення частотних факторів визначалися з співвідношення  $W = (\beta E_s / k T_m^2) / \exp(-E_s / k T_m)$ , де  $T_m$  – температура максимуму і уточнювались у процесі комп'ютерного моделювання в на-

ближенні чотирьох рівнів прилипання, звільнення носіїв з яких здійснюється за кінетикою першого порядку. Встановлено, що експериментальна і розрахункова криві добре узгоджуються (рис.1) при значеннях частотних факторів  $3 \cdot 10^{12}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$ ,  $8 \cdot 10^{12}$  і  $1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$  відповідно.

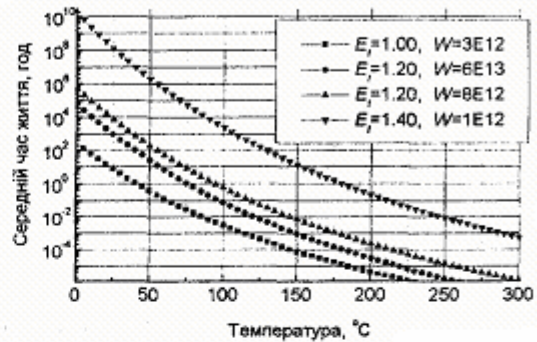


Рис. 4. Температурна залежність середнього часу життя носіїв на локальних рівнях прилипання.

На основі отриманих значень енергій і частотних факторів проведено розрахунки температурної залежності середнього часу життя носіїв  $\tau$  на локальних рівнях прилипання (рис. 4), з яких можна зробити два висновки. По-перше, відносно невелика різниця в значеннях енергій і частотних факторів приводить до дуже суттєвої різниці в значеннях  $\tau$ . Так, при температурі  $20^\circ\text{C}$  середній час життя на рівнях становить  $14, 2 \cdot 10^3$ ,  $1 \cdot 10^4$  та  $3 \cdot 10^9$  год відповідно. По-друге, з ростом температури значення  $\tau$  різко зменшуються (наприклад, уже при температурі  $100^\circ\text{C}$  вони становлять  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $7 \cdot 10^{-2}$ ,  $0,5$  та  $2 \cdot 10^3$  год). Останні результати можуть бути використані для експериментальних досліджень складних максимумів ТСЛ та прогнозування втрат дозиметричної інформації з часом.

Роботу виконано при підтримці УНТЦ (проекти №576 та №2172).

### Література

1. В.И.Иванов, *Курс дозиметрии* (Энергоатомиздат, Москва, 1988).
2. В.В.Сердюк, Ю.Н.Ваксман, *Люминесценция полупроводников* (Выща школа, Киев, 1988).

3. Ю.А.Гороховатский, Г.А.Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Наука, Москва, 1991).
4. И.А.Тале, *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **45**, 245 (1981).
5. Y.S.Horowitz, D.Yossian, *Radiat. Prot. Dos.* **60**, 114 (1995).
6. Б.М.Гунда, *Наук. вісник Ужг. унів.* **5**, 198 (1999).
7. Б.М.Гунда, А.М.Соломон, П.П.Пуга, Д.І.Блецкан, Й.Й.Бундаш, *Наук. вісник Ужг. унів.* **5**, 193 (1999).
8. B.M. Hunda, A.M. Solomon, T.V. Hunda, P.P. Puga, D.I. Bletskan, Y.Y. Bundash, in: *Proc. IV International conference "Optical Diagnostics of Materials and Devices for Opto-, Micro- and Quantum Electronics"* (Kiev, 1999), p. 85.

## COMPUTER ANALYSIS OF THERMOSTIMULATED LUMINESCENCE CURVES IN LEUCOSAPPHIRE SINGLE CRYSTALS

**T.V.Hunda**

Uzhhorod City Council,  
Poshtova Sq. 4, Uzhhorod, 88000  
e-mail: meria@karpaty.uzhgorod.ua

Software for computer simulation of thermostimulated luminescence (TSL) in the approximation of linear and quadratic kinetics for systems with one to four local trapping levels is elaborated. The luminescence processes in the leucosapphire single crystal under investigation are shown to be realized in according to the first-order kinetics, and the TSL is due mostly to the releasing of carriers from four local trapping levels with the energies  $1.00\pm 0.03$ ,  $1.20\pm 0.05$ ,  $1.20\pm 0.05$ ,  $1.40\pm 0.07$  eV and frequency factor values  $3\cdot 10^{12}$ ,  $6\cdot 10^{13}$ ,  $8\cdot 10^{12}$  and  $1\cdot 10^{12}$  s<sup>-1</sup>, respectively. Based on the basis of the obtained parameters, the temperature dependence of the mean lifetime if the carriers on the local trapping levels is calculated.