Київский університет імені Тараса Шевченка

Фізичний практикум

спецпрактикум

ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЙ ПАСТОК МЕТОДОМ КРИВИХ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Методична розробка

Для студентів фізичного факультету

Київ

2006

Фізичний практикум (спецпрактикум):

Визначення енергій пасток методом кривих термолюмінесценції.

Методична розробка для студентів фізичного факультету.

А. Ф. Гуменюк, С. Ю. Кутовий, І. А. Бейнік.

Київ, 2006, 38 с.

Рецензент С. П. Репецький, д-р фіз.-мат. наук, проф.

Затверджено

Вченою Радою фізичного факультету

26 червня 2006р.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЙ ПАСТОК МЕТОДОМ КРИВИХ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ.

Дослідження енергетичного спектру центрів прилипання в широкозонних кристалах методами термолюмінесценції є важливою і актуальною задачею фізики твердого тіла, як з точки зору фізики явища, так і з метою практичного застосування досліджуваних матеріалів, наприклад, в детекторах іонізуючого випромінювання.

І. ТЕОРІЯ МЕТОДУ.

1. Структурні точкові дефекти

Багато важливих властивостей твердих тіл обумовлені дефектами тою ж мірою, що і природою первинного кристала. Люмінесценція кристалів майже завжди пов'язана з наявністю дефектів або домішок. Існують декілька типів точкових структурних дефектів: аніонні та катіонні вакансії, міжвузлові аніони та катіони. В іонних кристалах енергетично вигідним є створення приблизно однакової кількості вакансій додатних (катіонна вакансія) і від'ємних (аніонна вакансія) іонів. Утворення таких пар вакансій забезпечує локальну компенсацію заряду.

Розрізняють два принципово відмінних типи дефектів [1]. Один з них виникає в зв’язку з тим, що деякі іони внаслідок теплового руху зміщуються з своїх звичайних положень в вузлах гратки і проникають у міжвузля, залишаючи при цьому порожні вузли. Такі міжвузлові іони та рівні їм по кількості вакантні вузли були названі *дефектами по Френкелю.* Вакантні вузли обох знаків в рівних кількостях можуть утворюватись незалежно від проникнення будь-яких іонів у міжвузля. Такі мікродефекти відомі як *дефекти по Шотткі*, який вперше вказав на істотне значення таких дефектів у явищах електропровідності іонних кристалів.

Забарвлення кристала може бути викликане збудженням або іншими способами, що обумовлено селективним поглинанням центрів, які при цьому

виникають. Одним з найбільш вивчених та простих власних дефектів є *F-центр* – утворення, яке складається з електрона і утримуючої його аніонної вакансії, що має ефективний додатній заряд за рахунок найближчого оточення із іонів металу. Електрон, який знаходиться у локальному стані, своїм електричним полем поляризує кристал, а поляризований кристал створює для електрона потенціальну яму, яка в свою чергу стаціонарно підтримує електрон в локальному стані. Радіально поляризований кристал представляє для електрона значну потенційну яму, в якій електрон може локалізуватись навіть при відсутності будь-яких дефектів в кристалі. Такі локальні стани називаються поляронами. *F-центр* являє собою електрон, що локалізувався в кристалі, на який, окрім поля кристала, діє додаткове поле, викликане поляризацією кристала самим електроном, а також поле, пов'язане з відсутністю іона у вузлі гратки. Іншими словами, *F-центр* – це полярон, який осів своїм центром на вакантний галоїдний вузол гратки ($e^{+}v_a^{-}$). Оптичне поглинання *F-центра* зумовлено електричним дипольним переходом цього центра у збуджений стан. При поглинанні забарвленим кристалом світла в спектральній області *F-смуги* поглинання частина *F-центрів* зникає внаслідок їх іонізації, але при цьому виникають нові центри поглинання, так звані *F'-центри*, смуга поглинання яких зсунута відносно *F-смуги* в довгохвильову область спектра. *F'-центр* являє собою *F-центр,* що захопив ще один електрон. Квантовий вихід перетворення *F'-центрів* в *F-центри* дорівнює двом, що означає утворення двох *F-центрів* при зникненні будь-якого *F'-центра*. *F_A-центру* відповідає дві смуги поглинання. Він відрізняється від *F-центра* тим, що один із шести найближчих сусідів замінюється іоном іншого металу. Декілька *F-центрів* утворюють комплекси, що можуть захопити електрон. Два сусідніх *F-центри* утворюють *M-центр*; три *F-центри* утворюють *R-центр*. Ці та інші центри відрізняються один від одного своїми оптичними властивостями.

При утворенні в процесі фотохімічного забарвлення вільних електронів, які потім локалізуються на рівнях захоплення, у верхній зоні

заповнених рівнів енергії утворюються дірки. Імовірність рекомбінації їх відносно невелика, оскільки дірки локалізуються подібно до електронів (в центрах забарвлення) на деяких рівнях захоплення, що обумовлені дефектами кристалічної структури, так званими *V_F-центрами* ($e^+v_c^-$). При цьому діркові рівні захоплення розташовані в забороненій зоні, вони не пов'язані з будь-якими домішками, а зумовлені дефектами структури чистих реальних кристалів. Поглинання світла дірковими центрами пов'язане із звільненням додатніх дірок з рівнів захоплення та їх подальшою рекомбінацією з *F-центрами*. Можна вважати, що *V_F-центри* є аналогами електронних центів забарвлення. З хімічної точки зору це означає, що якщо *F*-центри відповідають нейтральним атомам лужного металу, то *V_F*–центри відповідають атомам галоїду. Одногалоїдні дірки типу X^0 можуть перетворюватись в двогалоїдні молекулярні стани типу X_2^- – (*V_K-центр,* e^+) при захопленні дірки іоном галогену (автолокалізація дірки). Структура *V_K-центра* нагадує від'ємний іон молекули галогену: у кристалі хлористого калію *V_K-центр* подібний до молекули Cl_2^- (двоцентрова конфігурація). Автолокалізована дірка може переміщуватись по кристалу стрибкоподібно (реорієнтаційно). Катіонний *I_Z–центр* – вакансія іону лужного металу, яка має від'ємний ефективний заряд і буде притягувати дірку. Це модифікований *V_K-центр*, який локалізований на вакансії *K* і переміщується навколо неї, а не по всьому кристалу. Тому він не має моменту імпульсу і не утворює електронні стани. Оптично *I_Z–центр* проявляється як *V_K-центр*. *H-центри* являють собою молекули двохгалоїдного молекулярного стану X_2^-, що розташовані в одиничних аніонних вузлах кристала. В фізико-хімічному відношенні *H-центр* еквівалентний міжвузловому атому галоїду (i_a^0).

Існує багато інших центрів. Центри і дефекти можуть об'єднуватися і створювати агрегати. При великій дозі опромінення виникають складні утворення з катіонних вакансій, дірок та міжвузлових атомів. При високих температурах всі складні дефекти розбиваються на прості.

2. Метод кривих термолюмінесценції

Метод кривих термолюмінесценції є одним з основних методів дослідження дефектів кристалів, які створюють енергетичні рівні, близькі до краю однієї з зон. Такі дефекти називають *центрами прилипання* (ЦП) або *пастками* носіїв заряду. Перевагою методу є його значна чутливість, точність, наочність результатів і відносна простота проведення експериментів.

Суть методу полягає в дослідженні інтенсивності фосфоресценції (післясвічення) попередньо опроміненого кристалу при його нагріванні. При цьому інтенсивність свічення міняється, проходячи через ряд максимумів, кожному з яких відповідає свій ЦП.

2.1. Теорія методу. Розглянемо теорію методу на простій зонній схемі кристалу з одним сортом ЦП і центрів люмінесценції (ЦЛ), рис.І.1. Різниця між центрами прилипання та люмінесценції полягає в тому, що перші однаково добре захоплюють носії заряду обох знаків, тоді як другі здатні локалізувати носії лише одного знаку (того чи іншого), в даному випадку - електрони (електронні ЦП).

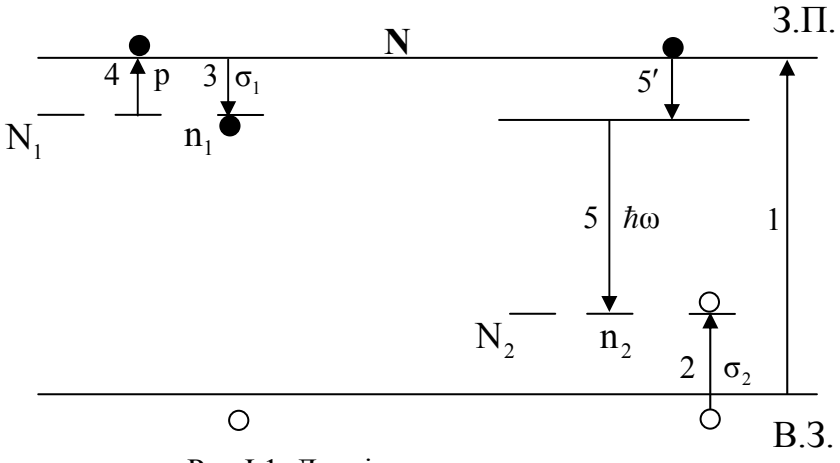


Рис.І.1. Дворівнева зонна схема кристалу.

Досліджуваний кристал збуджується світлом з енергією квантів, більшою за ширину забороненої зони або рентгеном. При цьому генеруються вільні електронно-діркові пари (перехід 1). Дірки із валентної зони (ВЗ) захоплюються на ЦЛ, іонізуючи їх (перехід 2). Поперечний переріз

захоплення ЦЛ - σ_2, загальна концентрація ЦЛ –N_2, а іонізованих внаслідок захоплення дірок, тобто втрати електронів - n_2. Електрони зони провідності (ЗП) захоплюються на збуджені рівні іонізованих ЦЛ (перехід 5') і після цього рекомбінують з дірками із випромінюванням кванта світла $\hbar\omega$ (перехід 5), даючи стаціонарну люмінесценцію. Інша частина електронів локалізується на ЦП з перерізом захоплення σ_1 (перехід 3). Загальна концентрація ЦП – N_1, а тих, що захопили електрони – n_1.

Внаслідок температурних флуктуацій частина електронів буде звільнятися з ЦП і знову переходити в зону провідності (перехід 4). Такий процес називається *термічною активацією* (іонізацією) ЦП. Ймовірність такого процесу:

$$p = p_0 \exp(-E/kT) \qquad (1)$$

де p_0 – частотний фактор, E – енергія термічної активації, k=8.62x10^{-5} *еВ/К* – множник Больцмана, T – абсолютна температура.

Отже, щоб на ЦП запаслося достатньо електронів, збудження необхідно проводити при низькій температурі, близькій до точки кипіння азоту (77К). Після припинення збудження електрони на протязі малого часу ~10^{10} *сек* залишають ЗП, локалізуючись на ЦЛ та ЦП, тоді як дірки із ВЗ захоплюються на ЦЛ, іонізуючи їх. В результаті на ЦП “заморожується” деяка кількість електронів з початковою концентрацією n_{01}, і відповідна кількість дірок на ЦЛ. При цьому говорять, що в кристалі запаслася певна світлосума. В реальних випадках ступінь заповненості ЦП $\eta=n_{01}/N_1<1$, оскільки певна частина електронів на ЦП рекомбінують з дірками валентної зони, а також внаслідок висвічувальної дії збуджуючого випромінювання, яке може викидати електрони не тільки із валентної зони, а також із заповнених ЦП. При нагріванні збудженого кристалу ймовірність (1) термічної активації електронів збільшується і вони з’являються в ЗП. Частина з них може повторно локалізуватись на ЦП (перезахоплення), а решта захоплюється на іонізовані ЦЛ. При рекомбінації з діркою виділяється енергія у вигляді кванта світла.

Явище **термостимульованої люмінесценції** (термолюмінесценція, ТЛ) – це свічення збудженого кристалу при його нагріванні. ТЛ досліджують, реєструючи одночасно температуру і інтенсивність свічення. В більшості випадків використовують лінійний нагрів, який найлегше експериментально реалізувати, тобто швидкість нагріву: *v=dT/dt=const.*

Процес ТЛ описується системою диференціальних рівнянь. Швидкість зміни концентрації ЦП:

$$dn_1 / dt = -pn_1 + \sigma_1 \cdot vN(N_1 - n_1) \qquad (2)$$

Перший член враховує термічне збудження електронів з ЦП; p - ймовірність переходу електрона в зону провідності за 1 *сек*, тому добуток pn_1 означає швидкість спустошення всіх зайнятих ЦП. Знак "–" означає, що n_1 з часом зменшується. Наступний член враховує перезахоплення на ЦП. Ймовірність того, що один вільний електрон перезахопиться на ЦП пропорційна концентрації пустих ЦП: $N_1 – n_1$ і швидкості електрона v. Число електронів отримаємо, помноживши на концентрацію N. Усе інше, що не враховано, в тому числі і конкретні особливості даного кристалу, заховано у множнику σ_1, який має розмірність площі і тому називається поперечним перерізом захоплення електронів на ЦП.

Швидкість зміни концентрації дірок на ЦЛ описується рівнянням:

$$dn_2 / dt = -\sigma_2 \cdot vNn_2 \qquad (3)$$

де σ_2 – поперечний переріз захоплення електронів на іонізовані ЦЛ. Зміст інших співмножників аналогічний.

Кінетика вільних електронів описується рівнянням:

$$dN / dt = pn_1 - vN\sigma_1(N_1 - n_1) - vN\sigma_2 n_2 \qquad (4)$$

Ці рівняння доповнюються ще т.зв. рівнянням електронейтральності, яке виражає собою закон збереження електричного заряду в тому розумінні, що кристал в різних його станах повинен залишатись електронейтральним. Для скомпенсованого кристалу це означає, що $N + n_1 = n_2$. Взявши похідну по часу, отримаємо:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dn_2}{dt} - \frac{dn_1}{dt} \tag{5}$$

Система рівнянь (2)-(5) аналітичного розв'язку немає. Тому використовується ряд спрощень. Одне з них полягає в тому, що час життя електронів в зоні провідності дуже малий в порівнянні з часом життя на центрах, тобто $N<<n_1,n_2$, а отже $\frac{dN}{dt} \langle\langle \frac{dn_2}{dt}, \frac{dn_1}{dt}$. Звідси випливає, що dN/dt=0.

Враховуючи останнє рівняння з (4) знаходимо вираз для vN:

$$vN = \frac{pn}{\sigma_1 \left(N_1 - n_1 \right) + \sigma_2 n_2} \tag{6}$$

Підставивши це значення в (2) або (3), отримаємо:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{dn_1}{dt} = pn_1 \frac{\sigma_2 n_2}{\sigma_2 n_2 + \sigma_1 (N_1 - n_1)} \tag{7}$$

Наступне наближення полягає в тому, що ступінь заповненості ЦП і ЦЛ нерівноважними носіями незначний: $\eta=n_1/N_1<<1$. Тому (7) перепишеться так:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\sigma_2 p n^2}{\sigma_2 n + \sigma_1 N} \tag{8}$$

В останньому рівнянні для спрощення прийнято, що кристал скомпенсований: $n_1=n_2=n$.

Розглянемо два крайніх випадки кінетики.

1. Швидкість повторної локалізації електронів на ЦП набагато менша від швидкості рекомбінації, тобто:

$$\sigma_1 N_1 \langle\langle \sigma_2 n \tag{9}$$

Тоді в (8) отримаємо $dn/dt = - pn$.

Це випадок так званої *лінійної кінетики* ТЛ. Розв'язок дає:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{p_0}{v} \left(\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT) dT \right) \right) \tag{10}$$

де T_0 – початкова температура.

Інтенсивність ТЛ пропорційна числу актів рекомбінації

$$I = -\frac{dn}{dt} = n_0 p_0 \exp(-E/kT) \exp\left(-\frac{p_0}{v} \left(\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT) dT \right) \right) \qquad (11)$$

Інтеграл в (11) аналітично не береться і при потребі знаходиться чисельними методами.

2. Швидкість повторного перезахоплення значно більша швидкості рекомбінації:

$$\sigma_1 N_1 \rangle\rangle \sigma_2 n \qquad (9')$$

Тоді з (8) одержуємо:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{p\sigma_2 n^2}{\sigma_1 N_1} \qquad (12)$$

Це випадок *квадратичної* кінетики.

Розв'язок:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \frac{p_0 \sigma_2}{\sigma_1 N_1 v} \left(\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT) dT \right) \qquad (13)$$

Інтенсивність ТЛ:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{\frac{p_0 \sigma_2}{\sigma_1 N_1} \exp(-E/kT)}{\left[\frac{1}{n_0} + \frac{p_0 \sigma_2}{\sigma_1 N_1 v} \left(\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT) dT \right) \right]^2} \qquad (14)$$

Розглянуті граничні ідеальні варіанти кінетики реалізуються лише в спеціальних умовах. В реальних кристалах існують декілька, іноді десятки ЦП з різними енергіями активації, тому для окремо взятого ЦП з концентрацією n_1 буде мати місце нерівність $n_1 < n_2$ навіть якщо кристал скомпенсований, оскільки частина електронів знаходиться на ще більш глибоких ЦП. Тоді із вихідного рівняння (7) отримаємо:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{p\sigma_2 n_1 (n_0 + n_1)}{\sigma_2 n_2 + \sigma_1 N_1} \qquad (7')$$

де n_0 – кількість дірок, що дорівнює кількості електронів які знаходяться на більш глибоких, ніж розглянуті, ЦП. Тоді із (7') видно, що квадратична

кінетика не виконується, оскільки на кінцевих стадіях, коли $n_2 \to 0$ нерівність $\sigma_1 N_1 << \sigma_2 n_2$ не реалізується. Однак лінійна кінетика трапляється і у випадку тунельних процесів коли при тепловому збудженні електрона з ЦП він не переходить у вільний стан (в зону провідності), а безпосередньо в збуджений стан найближчого ЦЛ. Якщо ж електрон переходить у зону провідності, то віддалившись від центра, на якому він перед тим знаходився, він має можливість вибору, тобто може захопитись на будь-який центр: ЦП або ЦЛ.

2.2. Визначення кінетики ТЛ. При зростанні температури ймовірність термічної активації p експоненційно зростає, тоді як концентрація електронів на ЦП (світлосума) зменшується. Такі антибатні залежності, при перемноженні дають криву ТЛ з максимумом, незалежно від типу кінетики.

Для знаходження температури максимуму T_m піка ТЛ потрібно використати умову $\frac{dI}{dt} = 0$.

Лінійна кінетика:

$$\frac{Ev}{kT_m^2} = p_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \tag{15}$$

де T_m – температура в максимумі піка ТЛ.

Видно, що T_m в цьому випадку не залежить від світлосуми, що запаслася, оскільки в (15) відсутня залежність від n_1.

Квадратична кінетика:

$$\frac{Ev}{kT_m^2} = p_0 \frac{2n_2\sigma_2}{\sigma_1 N_1} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \tag{16}$$

де n_2 - світлосума, що залишається при досягненні максимуму T_m. Грубо можна вважати, що n_2 становить половину повної світлосуми n_0 :

$$\frac{Ev}{kT_m^2} = p_0 \frac{n_0\sigma_2}{\sigma_1 N_1} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \tag{16′}$$

В цьому випадку, на відміну від попереднього, температура максимуму T_m залежить від величини початкової світлосуми n_0.

Таким чином, змінюючи світлосуму, що запаслася (наприклад, змінюючи час збудження і тим самим n_0), легко визначити тип кінетики: для лінійної кінетики температура максимуму незмінна, а при інтенсивному перезахопленні T_m збільшується при зменшенні n_0. Крім того, у випадку відсутності перезахоплення є можливість визначити важливий параметр кінетики – *частотний фактор*:

$$p_0 = \frac{Ev}{kT_m^2}\exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \tag{17}$$

Ширину піка ТЛ можна характеризувати т.зв. *параметром асиметрії* піка $-\mu = (T_2 - T_{max})/(T_2 - T_1)$ (T_1, T_2 – температури, які відповідають інтенсивностям, рівним половині висоти піка, зафіксованим з боку низьких та високих температур, відповідно). Для лінійної кінетики ТЛ μ=0.42.

2.3. Визначення енергії активації ЦП. Енергію ЦП визначають використовуючи різноманітні параметри кривих ТЛ: напівширину, положення максимуму, залежність положення максимуму від швидкості нагріву, нахили кривих, тощо. Майже всі ці методи (а їх більше 20, див., наприклад, [10,11]) потребують знання кінетики процесу, яка сама потребує дослідження. В даній роботі використовується метод початкового нахилу.

Метод базується на тому факті, що при температурах, близьких до початкової T_0, світлосума практично залишається незмінною (рис.I.2), тому незалежно від типу кінетики інтенсивність залежить від температури експоненційно:

$$I = -\frac{dn_1}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{18}$$

де $A=const$ – деяка функція світлосуми. Тоді енергія активації ЦП визначається за нахилом прямої, побудованої в координатах $ln(I)$ від $1/T$:

$$E = -k\frac{\Delta(\ln(I))}{\Delta(1/T)} \tag{19}$$

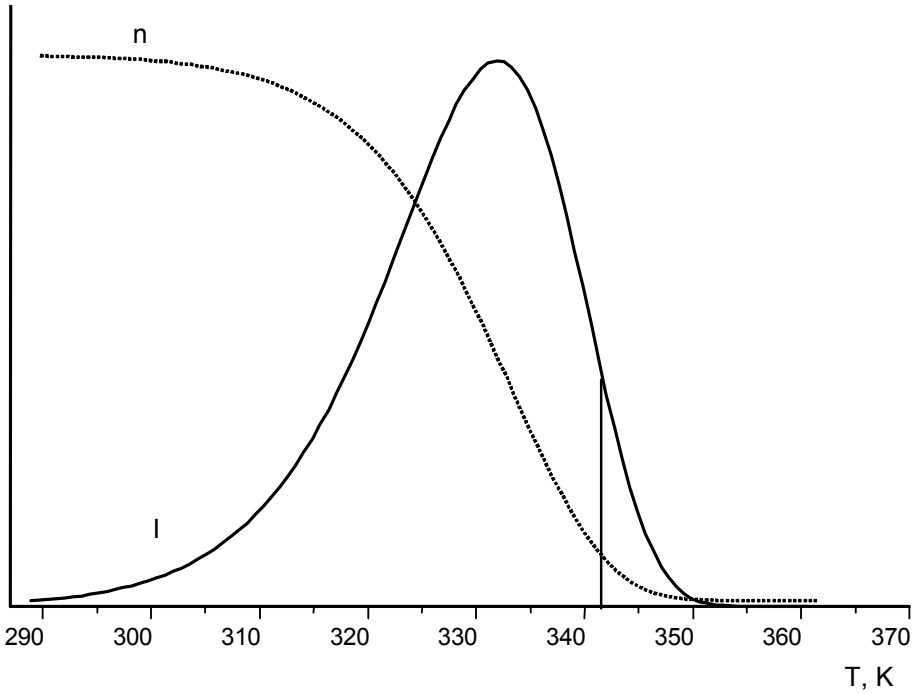


Рис. І.2. Крива термолюмінесценції для лінійної кінетики.
(*n*-світлосума, *I*-інтенсивність ТЛ.)

Результат при цьому не залежить від типу кінетики, важливо лише, щоб висвічувалась незначна частина світлосуми (~1–5%). Використання більш інтенсивної ділянки кривої ТЛ дає в результаті занижене значення для *E*, оскільки при цьому не виконується критерій сталості світлосуми. Для підвищення точності результатів використовується метод фракційного (часткового) висвічування, який є подальшим розвитком попереднього.

Кристал збуджується при низькій температурі до насичення світлосуми. Чутливість блоку, що реєструє інтенсивність ТЛ, встановлюється досить високою, так щоб максимальна інтенсивність, яка може при цьому бути виміряна, становила 1-5% від інтенсивності піка ТЛ. Кристал нагрівається, одночасно вимірюються інтенсивність та температура для початкової ділянки. Після цього кристал швидко охолоджується до початкової температури і без збудження його знову нагрівають, вимірюючи *I(T)*. Для забезпечення приблизно однакових максимальних інтенсивностей фракційних кривих зразок у кожному наступному циклі нагрівався до температури, більш високої ніж у попередньому. Оскільки в попередньому вимірі висвітилась незначна частина світлосуми, то для наступної початкової

кривої теж буде виконуватись критерій незмінності світлосуми (рис. І.3). Такі цикли нагріву – охолодження проводять до повного висвічування (світлосуми) одного-двох близько розміщених піків ТЛ.

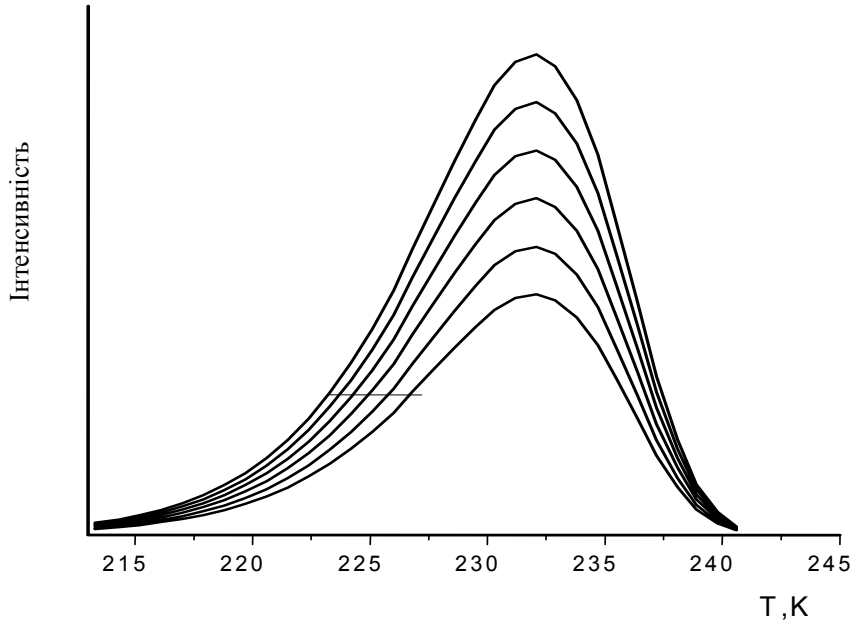


Рис. І.3. Фракційне висвічування піка ТЛ

Для інтенсивних піків можна отримати більше сотні початкових ділянок, а можливість отримати велику кількість однотипних результатів суттєво підвищує точність визначення енергій пасток. Крім того, розділення в часі етапів реєстрації експериментальних даних та їх математичної обробки дозволяє проводити її досить ґрунтовно. Все це дозволяє визначати енергії пасток із середнім квадратичним відхиленням (СКВ) 1-4 *меВ,* і в цьому полягає перевага фракційного методу у порівнянні з будь-яким іншим однократним методом. Далі обчислюють нахили початкових ділянок і їх значення наносять на графік в залежності від порядкового номера. Наявність полички на цій залежності свідчить про те, що в цьому проміжку температур внесок дає лише один ЦП. Усереднена по поличці величина і є енергія активації ЦП. Якщо ж поличка відсутня, то це, швидше всього, означає, що висвітилось два або більше ЦП, криві ТЛ яких сильно перекриваються.

2.4. Поляронна модель центрів прилипання. При дослідженні енергетичного спектру центрів прилипання в кристалах з іонним та іонно-ковалентним типом зв'язку: $Ba_3NaNb_5O_{15}$, $TlCdBr_3$, BaB_2O_4, $CsCdCl_3$, $CdWO_4$, $ZnWO_4$, $Y_3Al_5O_{12}$, NaCl та ін. (див., напр., [2-9]) було виявлено, що енергія термічної активації ЦП описується формулою гармонічного осцилятора

$$E_n = \hbar\omega_{TL}\left(n + 1/2\right) \qquad (20)$$

де енергія кванта $\hbar\omega_{TL}$ приймає значення характерні для коливань гратки (*0.01-0.18 eV*, тобто *~100-1500 cm*$^{-1}$). Спостерігалося від однієї (Al_2O_3, $Ba_3NaNb_5O_{15}$ та ЛГК) до п'яти ($Y_3Al_5O_{12}$) осциляторних серій кожній з яких відповідає своє значення енергії коливального кванта $\hbar\omega_{TL}$. Більшість значень $\hbar\omega_{TL}$ збігаються з енергіями певних ліній основного спектру КР першого порядку ($\hbar\omega_{TL} = \hbar\omega_{KPI}$), інші значення $\hbar\omega_{TL}$ відповідають енергіям ліній, не передбачуваних теоретико-груповим аналізом (лінії КР другого порядку, локальні моди, лінії, заборонені в КР правилами відбору). Не знайдено відповідності між $\hbar\omega_{TL}$ та $\hbar\omega_{KP}$ для лужногалоїдних кристалів (ЛГК) *NaCl, KCl, LiF, NaI*.

Осциляторна залежність свідчить про наявність сильного зв'язку захопленого на ЦП заряду з граткою, що дає підставу вважати заповнений ЦП локалізованим на дефекті поляроном. Енергетичну модель заповненого ЦП можна уявити як потенціальну криву з еквідистантно розташованими рівнями згідно з (20). Полярони, автолокалізовані або стабілізовані полем дефекту (домішки), можуть активуватися фононами і перескакувати з вузла на вузол, поки не відбудеться захоплення збудженим станом центра люмінесценції, після чого відбудеться випромінювальна рекомбінація. Термічна енергія активації ЦП визначається положенням коливального рівня, з якого можливий активаційний перехід або тунелювання заряду з ЦП у збуджений стан ЦЛ.

На основі отриманих результатів була запропонована модель, за якою заповнена пастка трактується поляроном, автолокалізованим чи

стабілізованим локальним полем власного дефекту чи домішки. Дійсно, еквідистантність енергій свідчить про пружний характер взаємодії, яку може забезпечити лише кристалічна гратка. Якщо $\hbar\omega_{\mathrm{TL}} = \hbar\omega_{KP}$, то в енергетичному спектрі пасток проявляються моди з набору внутрішніх коливань квазімолекулярних комплексів – структурних елементів досить складних ґраток досліджених кристалів. У випаду $\hbar\omega_{TL} \neq \hbar\omega_{KPI}$ (ЛГК) проявляється локальна коливальна мода.

Для поляронного стану необхідно розрізняти оптичні процеси від термоактиваційних, описуючи їх різними моделями. В каскадній моделі Лекса [12] обидва процеси реалізуються на одній і тій же системі електронних рівнів, оскільки в її основі лежить воднеподібна модель дефекту в ковалентному кристалі, де вплив гратки враховується макроскопічно, тобто шляхом введення діелектричної проникливості. Оптичні переходи відбуваються між дозволеними комбінаціями енергетичних рівнів, а термоактиваційні процеси визначають квазірівноважну заселеність рівнів

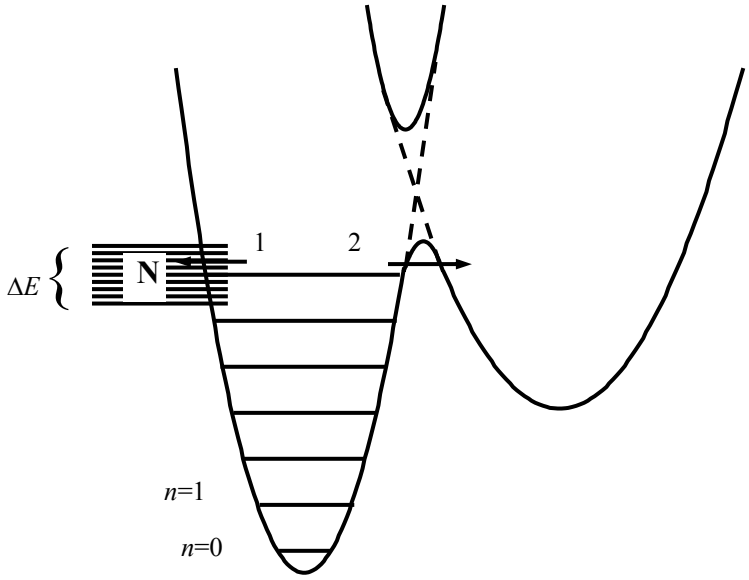


Рис. I.4. Модель поляронної пастки.
1: перехід заряду у поляронну зону;
2: тунелювання на центр люмінесценції.

згідно з розподілом Больцмана. В іонному кристалі внаслідок локальної поляризації гратки переміщення полярона (тобто заряду з локальною

поляризацією) в полі центра стабілізації відбувається хаотично шляхом термоактиваційних перестрибувань, тому система не описується “атомними” рівнями. Для термоактиваційних процесів актуальними є зміни в іонній підсистемі, які можна уявляти як переміщення полярона в полі деякого дефекту – центру стабілізації полярона. Отже, поляронну пастку можна зобразити потенціальною ямою з еквідистантними коливальними рівнями (рис. І.4). Глибина потенціальної ями, тобто номер коливального рівня n, з якого відбувається термічне вивільнення заряду, визначається природою дефекту.

Існує два можливих механізми доправки термічно звільненого заряду до центра люмінесценції: 1) Класичний зонний механізм, який реалізується у кристалах, де полярони не утворюють автолокалізованих станів. Енергія термічної активації пастки тут визначається коливальним рівнем, з якого відбувається перехід заряду в поляронну зону (перехід 1). 2) Якщо ж полярони здатні до автолокалізації, то в цьому випадку термічно збуджений заряд може тунелювати в сусідню еквівалентну позицію у гратці за умови виникнення там відповідної конфігурації іонного оточення, спричиненої тепловим рухом [13]. Якщо центр люмінесценції знаходиться поблизу пастки, то стає можливим тунелювання збудженого заряду безпосередньо у збуджений стан центру люмінесценції (перехід 2). Можна показати, що заряди, які термічно звільняються з пасток з енергією, кратною $\hbar\omega$, тунелюють в еквівалентне сусіднє кристалічне оточення, створене в результаті температурних флуктуацій, не переходячи в зонний стан, і досягають центра люмінесценції після декількох таких перестрибувань, або ж тунелюють безпосередньо у збуджений стан центра рекомбінації, якщо такий поблизу знаходиться. Якщо енергія пастки визначається напівцілим значенням квантового числа n, то заряд звільняється із пастки в зону з наступною рекомбінацією на центрі люмінесценції, розміщеному в довільному місці. Останній варіант реалізується в кристалах з складною граткою, і частково в ЛГК, де діють обидва вказані механізми.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.

1. Техніка експерименту. Опис установки.

Установка для дослідження ТЛ наведена на рис.II.1.

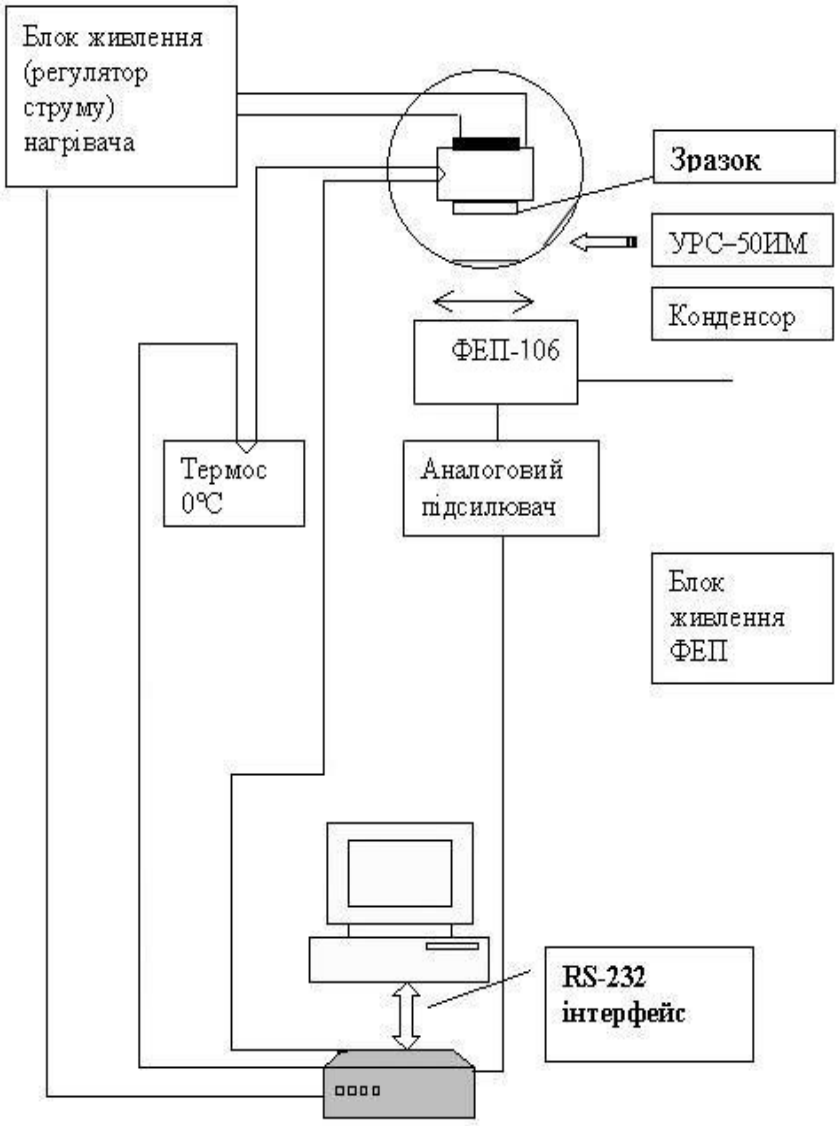


Рис. II.1. Блок схема установки для реєстрації спектрів термолюмінесценції.

Основою є металевий вакуумний кріостат. Він складається з двох частин, які герметично з'єднуються між собою. Вакуум необхідний для зниження теплопровідності та запобігання конденсації атмосферної вологи на зразку та вікнах кріостату. Повітря з кріостату відкачується спочатку форвакуумним насосом, а потім адсорбційним. Як адсорбент використовується охолоджене до азотної температури активоване вугілля. Зразок для досліджень

укріплюється на мідному блоці, розміщеному у верхній частині кріостату. При охолодженні зразка рідкий азот із розміщеного вище резервуару по трубці поступає в середину блоку, а пара виділяється через іншу трубку в атмосферу. Безпосередньо біля зразка знаходиться спай термопари хромель-копель. Другий спай поміщений в термос з танучим льодом. Термопара відградуйована через кожні 0,00244 *мВ* значення її ТЕРС. Це відповідає ~0,1К при азотній температурі (78К) і ~0,032К при 600К. Сигнал від термопари поступає на пристрій реєстрації та контролю.

Нагрівач прилаштований до протилежної сторони блоку і живиться струмом, величина якого регулюється програмно так, щоб забезпечити сталу швидкість нагрівання в межах v=0.15-0.20 *К/с*. В нижній частині кріостату розміщені вікна для збудження та реєстрації, адсорбційний насос, вхід форвакуумного насосу та термічний датчик для вимірювання вакууму. Поворотом ручки затвору відкривається вікно для збудження, при цьому одночасно закривається вікно реєстрації, до якого прилаштований *фотоелектричний помножувач* (ФЕП-106). Під час реєстрації поворотом затвора закривається вікно збудження і одночасно відкривається вікно для реєстрації. Збудження проводилось за допомогою рентгенівської установки *УРС-50ИМ*. ФЕП живиться від джерела високої напруги, робоче значення якої становить 1.8 *кВ*. З виходу ФЕП сигнал подається на вхід *підсилювача* постійного струму. Ступінь підсилення можна змінювати дискретно в $\sqrt{10}$ раз між двома сусідніми діапазонами підсилення. З виходу підсилювача сигнал подається на пристрій реєстрації та контролю.

Зразки. Дослідження термолюмінесценції кристалів провадяться в інтервалі температур 80-500 К. Швидкість нагрівання зразка підтримується комп'ютерною програмою в межах 0.2 *К/сек* ±5%. Зразки розміром ~0.5x8x8 *мм* розміщуються у вакуумному кріостаті і збуджуються рентгенівським випромінюванням (U=50 *кВ*, I=10 *мА*) крізь берилієве віконце товщиною 0.5 *мм*. Тривалість збудження варіюється і становить звичайно від 1 до 60 *хв* при реєстрації оглядових кривих ТЛ і 10-30 *хв* при фракційному висвічуванні.

Для кращого теплового контакту з нагрівником зразки поліруються алмазними пастами. З цією ж метою товщина зразків доводиться до 0.2-0.5 *мм*. Оскільки значна концентрація домішок (10^{17}–10^{18} $см^{-3}$) спричиняє розпливання максимумів ТЛ, і енергії пасток перестають бути дискретними, бажано такі зразки не використовувати.

Загальний опис та характеристики приладу керування експериментальною установкою. Прилад служить для знімання даних та керування установкою по дослідженню кривих ТЛ. Знімання інформації відбувається за допомогою двох 16-бітних аналогово-цифрових перетворювачів (АЦП), керування – за допомогою 12-бітного цифрово-аналогового перетворювача (ЦАП).

Прилад з'єднується з IBM-сумісним ПК через інтерфейс RS-232. Система працює на базі мікроконвертера *ADuC816BS* фірми *Analog Devices,* в якому інтегровані основні робочі вузли. Одною з основних частин, що входять до складу мікроконвертера, є АЦП, в системі їх два і вони побудовані на Σ-Δ архітектурі, розрядність – 16 *біт*. Обидва АЦП супроводжуються програмованими цифровими фільтрами, що режектують шуми квантування та нормальні шуми. Вхід одного АЦП служить для підключення термопари, іншого – для підключення підсилювача ФЕП. ЦАП системи також сігма-дельта, розрядність – 12 *біт*. Вихід ЦАП подається вхід плати керованого джерела струму пічки.

В останні роки завдяки розвитку технологій одними з найбільш популярних стали Σ-Δ АЦП. Вони застосовуються в аудіоапаратурі, вимірювальних пристроях, скрізь, де потрібний великий динамічний діапазон при низькій швидкості вибірки відліків. В Σ-Δ АЦП аналоговий сигнал квантується з дуже низькою бітністю (як правило, 1 *біт*) на частоті, яка у багато разів перевищує максимальну частоту спектра сигналу. Використовуючи цю переддискретизацію в сполученні з цифровою фільтрацією, вдається значно підвищити розрядність. Для зменшення числа відліків на виході АЦП застосовується децимація. Однобітові Σ-Δ АЦП і

ЦАП мають чудову лінійність завдяки лінійності 1-бітного квантувальника. Тут не потрібна високоточна лазерна підгонка, як в інших архітектурах АЦП. Структура Σ-Δ ЦАП принципово не відрізняється від АЦП, за винятком порядку проходження процесів.

Прилад має 8 *Кбайт* внутрішньої Flash-пам'яті програм та 640 *байт* внутрішньої Flash-пам'яті даних, схоронність пам'яті 100 років, максимальне число циклів програмування 100000. Перепрограмування відбувається через послідовний інтерфейс, необхідність у перепрограмуванні виникає у випадку зміни зовнішніх умов роботи приладу або при вдосконаленні внутрішньої програми (додаванні програм передобробки даних, цифрових фільтрів і т.п.). Система має 8051-сумісне обчислювальне ядро з номінальною частотою 12,58 *МГц*.

Прилад живиться від мережі ~220В. Прилад для нормальної роботи обов'язково повинен мати заземлення корпусу.

Блок живлення. Прилад у своєму корпусі має трансформаторний блок живлення, перетворювач та стабілізатор напруги. Працює від мережі змінного струму. Робоча напруга живлення ~220 *В*. Допускаються короткочасні перепади напруги (до 2 *сек*) в межах ±30 *В* без спотворення результатів експерименту. Блок живлення є двокаскадним. Перший каскад складається з запобіжника (1*А*), двообмоткового трансформатора (220/17.5 *В*), випрямляючого діодного моста, двох регуляторів напруги (LM340A, КРАН8) та фільтру, має дві вихідні постійні напруги +8,5*В* та +18*В* (резерв) відносно шини землі. Для роботи приладу використовується напруга +8.5 *В*. Другий каскад складається з двох перетворювачів напруги (ADP667) та фільтру. У другому каскаді відбувається розділення напруги на цифрову та аналогову з метою покращення аналогових характеристик (в першу чергу зменшення впливу цифрових шумів на аналогову частину) Другий каскад має вихідну цифрову та аналогову напруги (+5,0±0,1 *В*), максимальний струм навантаження по цифровому виходу – 250 *мА*, по аналоговому – 250 *мА,* що набагато перевищує споживані струми інших вузлів і є гарантом стабільної

роботи приладу та надає можливості по розширенню системи в заданих межах.

Інтерфейсна плата (UART – RS-232). Інтерфейсна плата служить для з'єднання установки з IBM-сумісним ПК через інтерфейс RS-232, при цьому необхідна наявність в ПК вільного послідовного порту (COM1, COM2...). Основним елементом інтерфейсної плати є мікросхема драйвер-ресивер ADM202, яка узгоджує рівні логіки RS-232 з рівнями логіки UART. Передача даних може відбуватися в повнодуплексному режимі. Рекомендована швидкість передачі даних 9600 *біт/с.* При необхідності ця плата може бути замінена іншою інтерфейсною платою, наприклад, для переходу на інтерфейс USB.

Плата мікроконвертера. Плата мікроконвертера є основною у приладі. На ній розташовано: мікросхема ADuC816BS (MicroConverter), мікросхема AD780 – джерело опорної напруги, мікросхема ADM809 – схема логічного скидання, узгоджуючі компоненти, контактні площадки. В мікросхему ADuC816BS інтегровано два аналогових мультиплексера, два шістнадцятирозрядних АЦП, буферний підсилювач, підсилювач з програмованим підсиленням (для основного каналу АЦП), ЦАП (12біт) з буферним підсилювачем, внутрішнє джерело опорної напруги, ядро МК8051, таймери, Flash-пам'ять програм та даних, асинхронний послідовний порт (UART), генератор та ФАПЧ. Мікросхема AD780 є джерелом опорної напруги для мікросхеми ADuC816BS і служить, по-перше, для підвищення точності вимірювань, по-друге, для розширення діапазону вхідних напруг по додатковому каналу АЦП (може не використовуватись).

Мікросхема ADM809 є схемою логічного скидання для ADuC816BS. Дія цієї мікросхеми може бути замінена циклюванням напруги живлення. Ця операція потрібна для переводу приладу в режим програмування.

На платі розташовані спеціально підготовані контактні площадки для під'єднання підсилювача ФЕП, та кінців термопари. Що стосується термопари то опір ліній входу майже однаковий (не розрізняється наявними

приладами), контактні площадки мають однаковий розмір. Бажано щоб термопара вільними кінцями припаювалась до контактних площадок рівною кількістю припою, геометрією плати та корпусу забезпечується підтримання вільних кінців термопари при однакових температурах.

До складу ADuC816BS входить два АЦП: основний та додатковий. Відрізняються тим, що додатковий АЦП не супроводжується буферним та програмованим (PGA) підсилювачами, відповідно має низькоімпедансний вхід на відміну від основного. Обидва АЦП є Σ-Δ АЦП супроводжуються програмованими цифровими фільтрами з характеристикою $Sinc^3$, що режектує шуми квантування та нормальні шуми. Вхід основного АЦП служить для підключення термопари, додаткового для підключення підсилювача ФЕП. Робоча частота дискретизації 20 *Гц* по обом каналам, діапазон вхідних напруг ±2,56 *В* по обом каналам. Вихід ЦАП подається вхід плати керованого джерела струму пічки має розрядність 12 *біт*. Діапазон вихідних напруг ±2,56 *В*.

Термопарний підсилювач. Підсилювач призначений для узгодження та підсилення сигналу термопари. Термопара - це датчик температури, який складається з двох з'єднаних між собою різнорідних електропровідних елементів(в даному випадку використовується хромель-копелева термопара). Якщо спаї термопари знаходяться при різних температурах то в її колі виникає термоЕРС, величина якої однозначно визначається температурою гарячого та холодного спаїв а також природою матеріалів використаних в якості термоелектродів. ЕРС термопари в даному випадку становить приблизно 50 мкВ/К.

Вимірювання вихідної напруги термопари здійснюється за допомогою АЦП, який має найвищу роздільну здатність при певному значенні вхідного сигналу. Тому для точного вимірювання сигналу його треба підсилити до оптимального значення. В діапазоні температур 80К-550К вихідна напруга термопари може приймати як додатні так і від'ємні значення, а АЦП, що використовується в даній установці може оцифровувати лише додатні

значення напруги, тому сигнал термопари потрібно зміщувати відносно землі. Отже, - враховуючи ці причини, - підсилювач слугує для виконання двох функцій: власне підсилення та зміщення сигналу відносно рівня землі.

Конструктивно підсилювач виконаний двома каскадами, перший - підсилювальний, на інтегральній мікросхемі *OPA2277* – це здвоєний високоточний операційний підсилювач фірми *Texas Instruments*, другий на інтегральній мікросхемі *AD8139* – малошумлячий повністю диференційний драйвер АЦП фірми *Analog Devices*, який зміщує вже підсилений сигнал відносно рівня землі на 2.5В і має коефіцієнт підсилення, що дорівнює 1. Для задання коефіцієнта підсилення в схемі застосовуються опори з точністю не гіршою 0.1%, а також для фільтрації перешкод по живленню керамічні ємності номіналом 0.1мкФ. Для зменшення відхилення коефіцієнта підсилення, зумовленого неточністю опорів додатково коефіцієнт підсилення вимірюється експериментально, і виміряне значення використовується для підстановки в таблицю перевідних коефіцієнтів.

2. Програмне забезпечення

Робочі програми. Для реєстрації ТЛ та обробки результатів використовувались програми на основі *Pascal 7.0* та вдосконалені програми на *Delphi.*

1). Програма реєстрації та обробки оглядових кривих ТЛ – TLViewer.EXE.

На початку роботи програма записує деякі вхідні дані (ступінь підсилення, специфікатор файлу даних, очікуваний температурний інтервал, тощо), які необхідно ввести. Перед початком і в кінці реєстрації ТСЛ необхідно виміряти положення нуля системи реєстрації. Відбувається також контроль лінійності швидкості нагріву. Програма працює під операційною системою *Windows.* Крім виведення на екран в режимі *real-time* залежності *I(T)* передбачено, зокрема, візуальний контроль швидкості нагріву (вертикальна кольорова лінійка з правого боку екрана).

2) Програма для роботи з оглядовими кривими ТЛ – TLVIEW.EXE. Дозволяє виводити криві ТЛ на дисплей та принтер, знаходити положення максимумів піків, порівнювати інтенсивності різних кривих ТЛ, тощо.

3) Програма обробки результатів з фракційного висвічування SLOP.EXE. В основу методу покладено той факт, що інтенсивність початкової ділянки описується як $I = I_0 \exp(-E/kT)$. Обчислювались параметри прямої лінії

$$\ln(I) = A - E/kT \ . \qquad (1)$$

Енергія визначалась шляхом її усереднення по всіх парах сусідніх точок:

$$E = k \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\ln I_{i+1} - \ln I_i}{1/T_i - 1/T_{i+1}}, \qquad (2)$$

де n - число експериментальних точок.

Константа $A=ln(I_0)$ визначається, як усереднене по всіх n точках значення:

$$A = \sum \left[ln(I_i) + \langle E \rangle / kT \right] / n \ . \qquad (3)$$

Критерієм вибору E при обробках, які описуються нижче, було мінімальне

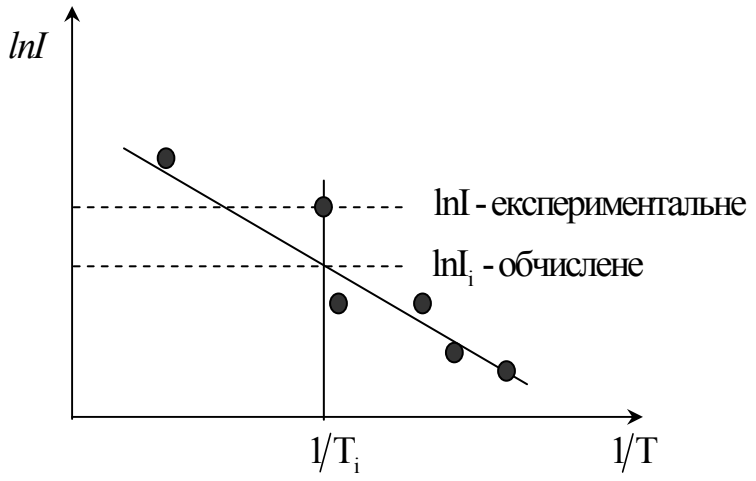


Рис.II.2

значення середньоквадратичного відхилення (СКВ) логарифмів інтенсивностей експериментальних точок від прямої лінії (1), рис.II.2, тобто

$$СКВ = \varepsilon = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^{n} \left[\ln I_i - \left(A - E/kT_i \right) \right]^2 \right\}^{1/2}}{n} \qquad (4)$$

Основні ***процедури обробки*** даних.

Процедура виключення низькотемпературних точок. Згідно з цією процедурою тимчасово із розрахунку вилучалась перша точка експериментальної кривої і розраховувались енергія та СКВ. Після цього вилучалась наступна точка і знову розраховувались енергія та СКВ і т.д. Масив отриманих енергій та СКВ виводився на дисплей у вигляді таблиці та графіка, із яких можна було робити певні висновки про число початкових точок, які необхідно вилучити. Необхідність у застосуванні цієї процедури зумовлена тим, що низькотемпературні точки, маючи малу інтенсивність, характеризуються малим відношенням сигнал/шум. Крім того точність їх визначення мала, оскільки вони представлені одним-двома десятковими розрядами АЦП.

Процедура виключення кінцевих (високотемпературних) точок. Ця процедура виконується подібно до попередньої, лише точки вилучаються у зворотному порядку, починаючи з останньої, найбільш високотемпературної. Ця процедура застосовується для виявлення відхилення від прямої (1), яке виникає на високотемпературному крилі внаслідок невиконання критерію сталості світлосуми (***n***) на завершальних етапах висвічування піка ТЛ. У випадку порушення критерію сталості світлосуми високотемпературні точки розміщуються нижче від прямої (1), тому послідовне вилучення точок дає монотонне зростання нахилу (тобто збільшенні енергії) і водночас зменшення СКВ. Незначні відхилення від цього критерію безпосередньо на графіку $\ln(I)-1/T$ можна і не зауважити, зате воно виразно зображається на графіку СКВ та енергій, отриманих описаним вище способом. Це тестова процедура, яка дозволяє виявити найменші порушення вказаного критерію, після чого застосовується процедура, описана нижче.

Процедура корекції світлосуми $\boldsymbol{ln(I/n) = f(1/T)}$**.** Для лінійної кінетики (процесу без перезахоплення) залежність $ln(I/n) = ln(p_0) - E/kT$ зображається прямою лінією на всьому температурному інтервалі висвічування кривої ТЛ (див. рис.); тут n – світлосума, що залишилась при температурі T, пропорційна площі під ділянкою кривої ТЛ з високотемпературної сторони p_0 – частотний фактор, який обчислюється аналогічно параметру A (3). При фракційному висвічуванні площа під досліджуваною початковою ділянкою δn_1 складає лише частину

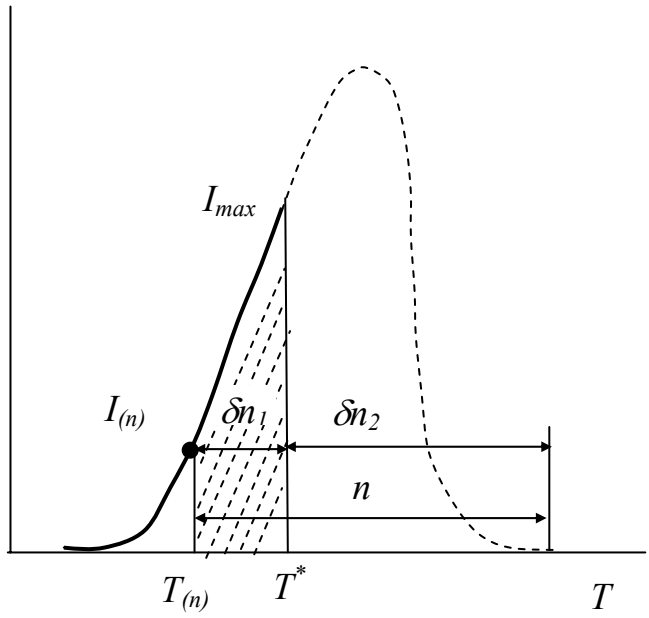


Рис.II.3. До процедури корекції світлосуми.

залишкової світлосуми, тому решта світлосуми δn_2 додавалась програмно порціями, поки не досягалося мінімальне значення СКВ, тобто найкраще спрямлення залежності $\ln I/\left(n+\sum \delta n_i\right) = -E/kT$.

Виключення точок, що дають максимальний внесок в СКВ. В першому циклі спочатку обчислюється енергія та СКВ без урахування першої точки в (1), далі виконується аналогічна операція, але при відкинутій лише другій точці, і так до останньої точки. Одержаний масив значень СКВ аналізується програмою, після чого викидається точка, вилучення якої дає мінімум СКВ, а її номер запам'ятовується. Наступний цикл проводиться таким самим способом, але вже без урахування точки, визначеної в попередньому циклі і т.д. Аналізуючи графічні залежності отриманих масивів енергій та СКВ, оператор має можливість зупинити свій вибір на тій чи іншій кількості точок, які слід було виключити.

Виключення фону. Низькотемпературні криві ТЛ в ЛГК та в деяких інших кристалах (наприклад, BaB_2O_4) супроводжуються свіченням, яке повільно змінюється з температурою та часом. При реєстрації оглядової кривої ТЛ цей фон малопомітний, однак реєстрація фракційних кривих проводиться при збільшеному в десятки-сотні разів підсиленні, тобто реєструється лиш невелика початкова ділянка на тлі підсиленого у відповідному відношенні фону. В таких умовах енергію не вдається коректно визначити фракційним чи будь-яким іншим методом. Обчислення енергії без корекції фону дають занижені значення (на 0.05-0.1 еВ) навіть при використанні процедури відкидання низькотемпературних точок, для яких спотворюючий вплив фону є особливо значним. Швидка компонента фону виключається витримкою зразка на протязі 1-2 хвилин перед черговим фракційним нагрівом. Повільна компонента вилучалася програмно у припущенні сталості фону впродовж усієї фракційної кривої (0.5–1 *хв*). Для цього інтенсивності всіх точок зменшувались на однакову наперед задану величину і обчислювались енергія та СКВ. Процес повторювався до тих пір, поки СКВ не переходило через мінімум.

4). Визначення енергій пасток із фракційних даних – програма ENER.EXE.

Одержані із нахилів початкових ділянок фракційні енергії представляються графічно в залежності від порядкового номера нахилу або від його ефективної температури $T_{еф}$, яка вибирається так, щоб значення $T_{еф}$ для останніх нахилів були близькими до температури максимуму досліджуваного піка ТЛ. Оскільки за один фракційний цикл висвічується незначна частка світлосуми (декілька процентів), то для початкових фракцій значення T^* відповідає температурі суттєво нижчій за температуру максимуму досліджуваного піка. Лише для кінцевих фракцій $T_{еф}$ близька до температури максимуму. За сприятливих умов такий спосіб зображення дає можливість співставляти отриману енергію з конкретним піком ТЛ у разі значного їх перекривання. Енергія активації пасток визначаються за

наявності поличок на графіках залежностей фракційних енергій. Краї полиць часто спотворені внаслідок впливу сусідніх піків ТЛ, тому для точного визначення енергії застосовується процедура виключення точок, які дають максимальний внесок у похибку. Ця процедура подібна до описаної вище. СКВ визначалось за формулою $\varepsilon = \frac{\left[\sum_{i=1}^{n}\left(E_i - \langle E\rangle\right)^2\right]^{1/2}}{n}$, де E_i – енергія *i*-ї фракції, $\langle E\rangle$ – середня енергія, *n* – число фракцій на полиці, границі якої виділялись на графіку мишкою. У першому циклі відкидалась спочатку перша точка на полиці і визначалися енергія та СКВ, після чого ця точка включалась, а виключалась наступна точка й визначались енергія та СКВ і т.д. до останньої точки. У масиві СКВ визначалась точка, відкидання якої давало найменше значення СКВ. Тепер ця точка відкидалась напостійно і проводився попередній цикл вже для $n-1$ точок. Цикли повторювались доти, поки не залишалось невідкинутими дві точки. Отримані $n-2$ значення енергій та СКВ відображались на графіку. Графік СКВ має вигляд кривої з мінімумом, наявність якого була критерієм вибору енергії полиці. Існування мінімуму СКВ зумовлено тим, що послідовно відкидались точки, які вносили найбільшу похибку. З іншого боку, відкидання точок призводить до зростання СКВ внаслідок зменшення числа точок, що залишались. Дійсно, у припущенні, що всі відхилення $\Delta E = E_i - \langle E\rangle$ однакові, з попередньої формули отримуємо $\varepsilon = \Delta E/\sqrt{n}$.

5). Моделювання повної форми кривої ТЛ – програма LNIN.EXE.

Будується графічна залежність ln(*I*/*n*) від 1/*T*, яка для лінійної кінетики повинна бути прямою. Для побудови такої залежності необхідно мати криву ТЛ, яка не перекривається із сусідніми максимумами. В реальних кристалах такі випадки практично не спостерігаються.

Для очищення низькотемпературного крила кривої ТЛ досить нагріти зразок до температури, при якій всі низькотемпературні піки ТЛ будуть висвічені, і потім швидко охолодити.

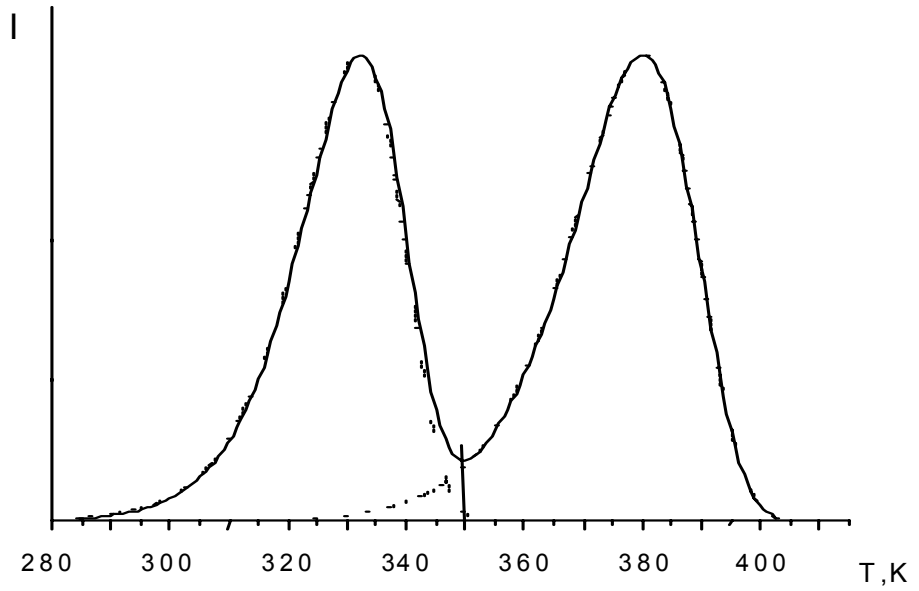


Рис.II.4. Ілюстрація методу аналізу повної кривої ТЛ. Точками зображені індивідуальні криві ТЛ, суцільна лінія представляє результат їх накладання, як це виглядає на експерименті. Вертикальна лінія визначає межу, до якої обрізується досліджувана крива ТЛ.

Низькотемпературна частина вибраного максимуму ТЛ очищається від попередніх максимумів прогріванням зразка до відповідної температури з наступним швидким охолодженням. Високотемпературне крило вибраного максимуму ТЛ очищається від впливу наступних максимумів програмним способом. Для цього крива обмежується температурою, починаючи з якої наростає наступний пік (рис.II.4).

Рис.II.5 представляє криву ТЛ в координатах *ln(I/n)* від *1/T*. Відхилення високотемпературних точок від прямої може бути зумовлене як зростаючим вкладом наступного піка ТЛ, так і заниженим значенням залишкової світлосуми внаслідок обрізання високотемпературного крила досліджуваної кривої.

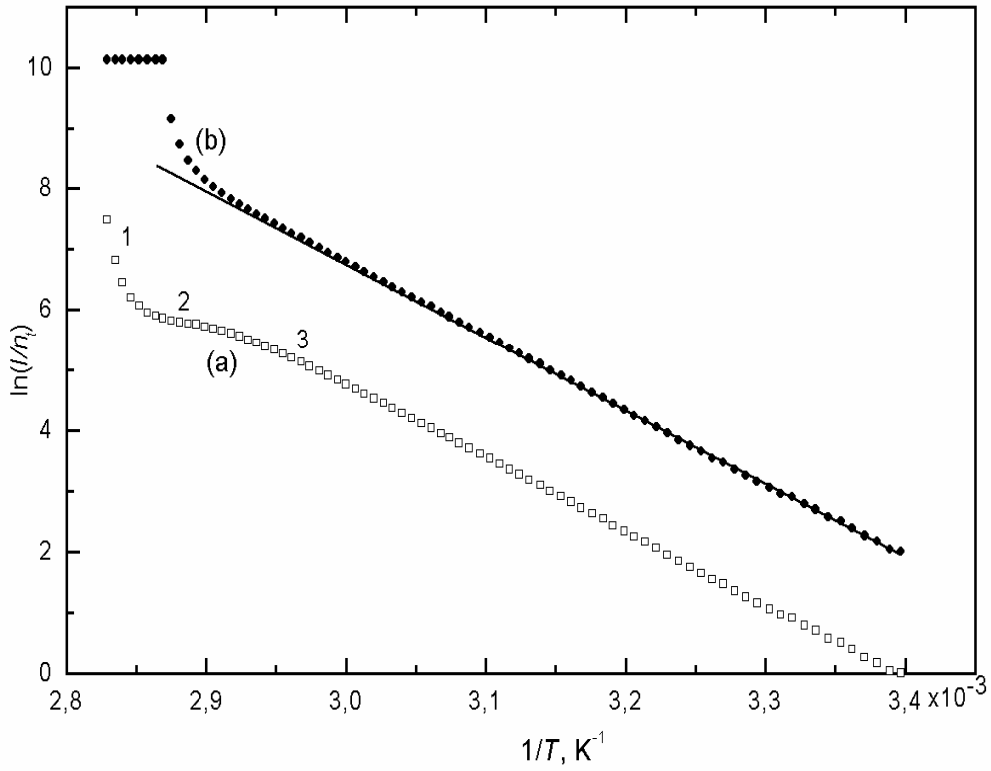


Рис.II.5. Крива ТЛ в координатах *ln(I/n)* від *1/T*.

На кривій (а) різко зростаюча ділянка 1 зумовлена в основному вкладом наступного максимуму ТЛ, тоді як наступна ділянка 2 із зменшеним нахилом вказує на те, що світлосума виявилась занадто великою за рахунок вкладу наступного піку. Після цього точки, що утворюють круто зростаючу ділянку, виключаються як такі, що зазнали значного збурення від наступного максимуму, і проводиться відповідна корекція світлосуми. Ці операції при необхідності повторюються. На кінцевих стадіях підгонки світлосуми використовувалася описана вище процедура виключення високотемпературних точок, яка виявляла найменші відхилення від прямої. Кінцевий результат зображено залежністю (b), дещо зміщеною по осі ординат для більшої виразності. (Наведено реальні результати, отримані на кристалі NaCl).

3. Приклади.

На рис.II.6-II.8 для прикладу наведено реальні експериментальні результати: --Оглядова крива ТЛ (кристал NaCl).

--Фракційна крива (CdSe).

--Поличка для визначення енергії термічної активації одного з центрів прилипання (кристал Al_2O_3).

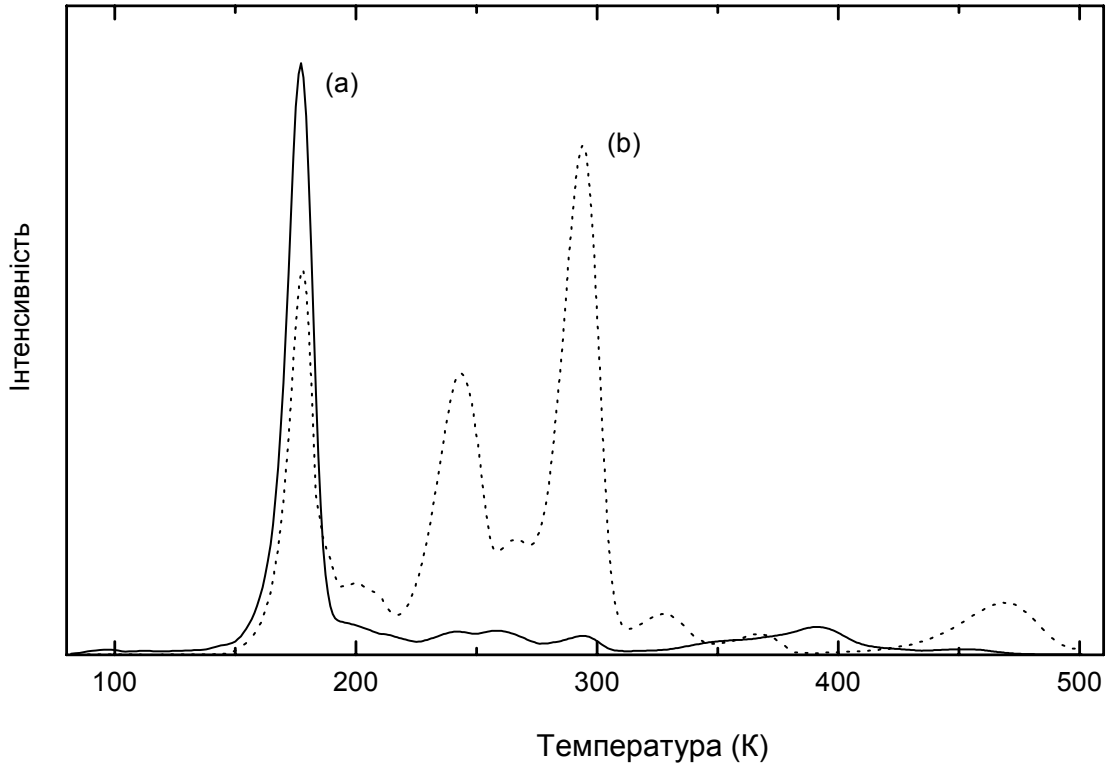


Рис.II.6. Оглядова крива термолюмінесценції (кристал NaCl. Криві a, b позначають криві для по різному термічно оброблених зразків)

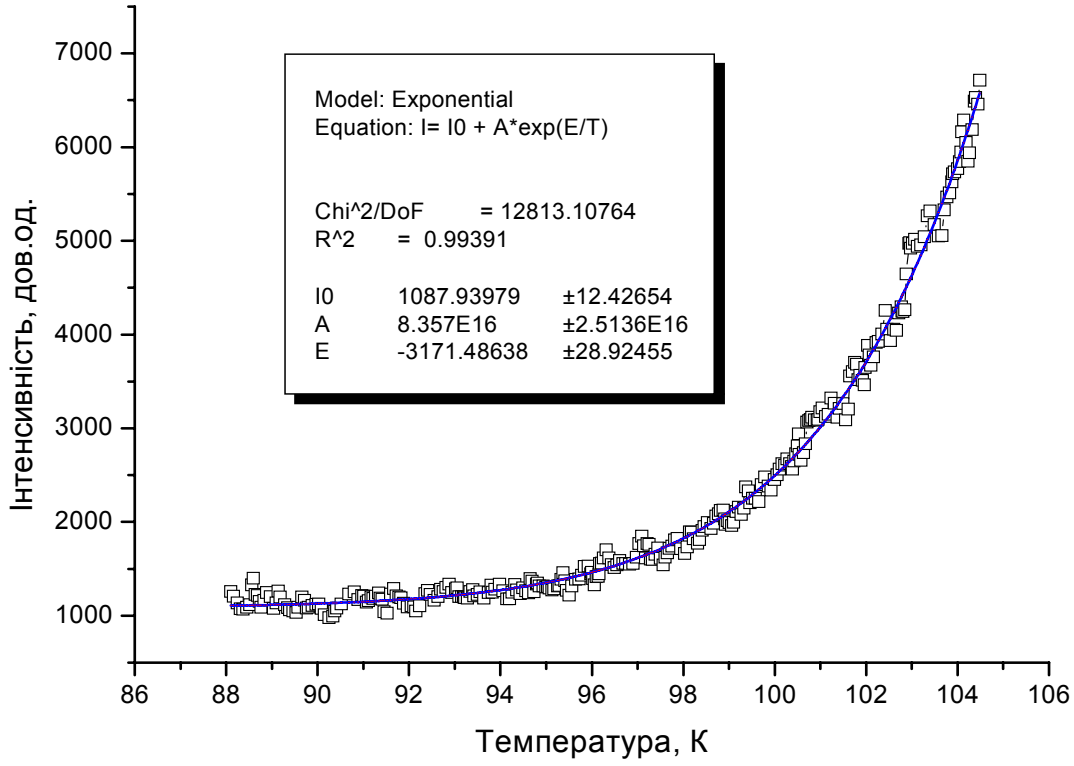


Рис. II.7. Фракційна крива (початковий нахил), кристал CdSe.

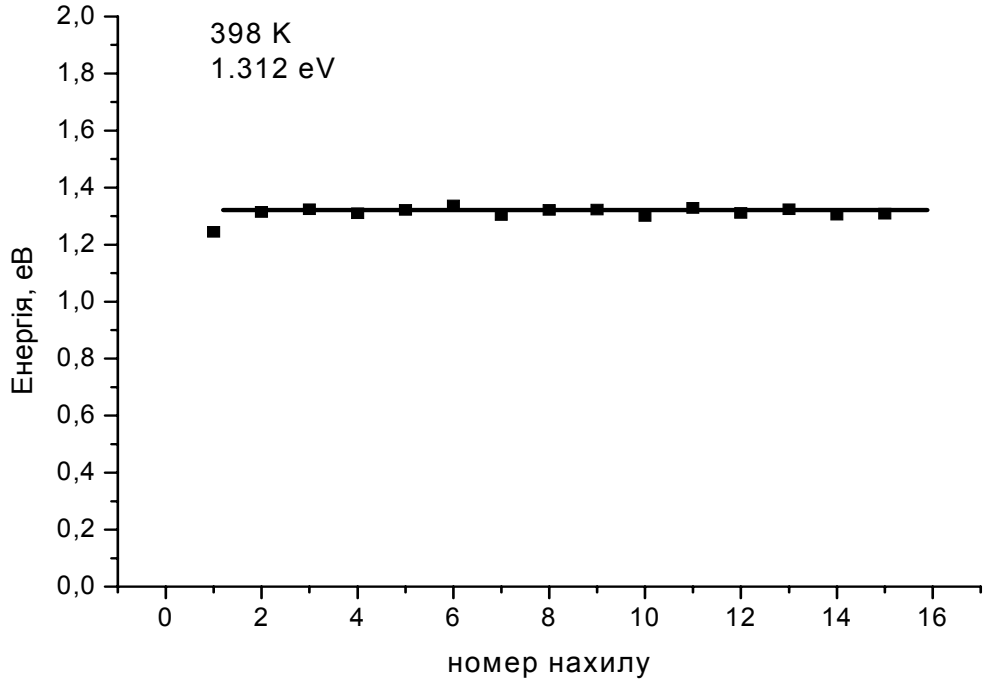


Рис. II.8. Поличка для визначення енергії термічної активації одного з центрів прилипання (кристал Al_2O_3).

Завдання до роботи.

I. Отримання і дослідження оглядових кривих термолюмінесценції.

Прочитати і засвоїти наведений вище матеріал. Ознайомитись з експериментальною установкою, засвоїти методику роботи на ній. (Детальні інструкції знаходяться в лабораторії).

Навчитись працювати з програмами управління реєстрацією ТЛ та обробки даних.

Помістити зразок в кріостат. Зняти дві криві ТЛ запропонованого кристалу (програма *TLViewer.EXE*).

Використавши програму *TLVIEW.EXE*, визначити –

-температури максимумів зареєстрованих піків ТЛ, їх інтенсивності, півширини.

-параметри асиметрії μ інтенсивних піків, тобто визначити, чи характеризуются вони лінійною кінетикою висвічування.

II. Визначення енергій пасток методом кривих термолюмінесценції

Прочитати і засвоїти наведений вище матеріал. Ознайомитись з експериментальною установкою, засвоїти методику роботи на ній. (Детальні інструкції знаходяться в лабораторії).

Навчитись працювати з програмами управління реєстрацією ТЛ та обробки даних.

Помістити зразок в кріостат. Зняти оглядову криву ТЛ запропонованого кристалу (програма *TLViewer.EXE*).

Зняти початкові ділянки (~20) запропонованого максимуму ТЛ (програма *TLViewer.EXE*).

Визначити енергії із початкових нахилів (програма *SLOP.EXE*).

Використавши програму *ENER.EXE*, визначити енергії активації пасток.

За формулою (17) визначити частотний фактор. Швидкість нагріву $v = 0.15\ K/c$.

Використавши програму *LNIN.EXE*, обчислити енергію пастки із аналізу форми кривої ТЛ.

Література

1. *Ч.Б.Лущик, И.К.Витол, М.А.Эланго*. // УФН.–1977.–**122**.– С.223.
2. *Горбань И.С., Гуменюк А.Ф., Дегода В.Я., Кутовой С.Ю.* // Оптика и спектроскопия.–1993.–**75**.– С.47.
3. *Горбань І.С., Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю.* // УФЖ.–1995.– **40**.– С.73.
4. *Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю., Охріменко О.Б.* // УФЖ.–1997.– **42**.– С.870.
5. *Gumenjuk A.F., Kutovyi S.Yu., Grebenovish M.O.* // Functional Materials.- 2002.- **9. –**С.314.
6. *Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю.* // УФЖ.–2000.– **45**.– С.1093.
7. *Gumenjuk A.F., Kutovyi S.Yu*. // Centr. Europ. J. Phys. – 2003.– **1**. – P.307.
8. *Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю.* // УФЖ.–2005.– **50**.– №4. – С.345.
9. *Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю.* // УФЖ.–2005.– **50**– №10.–С.1125.
10. *Garlick G.F.J.,Gibson A.F*. // Proc. Phys. Soc. – 1948.– **60**,– P.574.
11. *Chen R*. // Thermolum. Dosim. – 1984. – **1.** – P.49.
12. *Lax M*. // Phys. Rev. A. – 1960.– **9.** – P. 1502.
13. Поляроны. Сб. под редакцией Ю.А.Фирсова М., “Наука”, 1975, С. 422.
14. *А. М. Гурвич.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., “Наука”, 1973, 257 с.
15. *Фок М.Б.* Ввведение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., “Наука”, 1964, 283 с.
16. *Антонов-Романовский В.В*. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., “Наука”, 1966, 324 с.

ЗМІСТ

I. Теорія методу		3
1.	Структурні точкові дефекти	3
2.	Метод кривих термолюмінесценції	6
2.1.	Теорія методу	6
2.2.	Визначення кінетики ТЛ	11
2.3.	Визначення енергії активації ЦП	12
2.4.	Поляронна модель центрів прилипання	15
II. Експериментальна установка. Методика досліджень		18
1.	Техніка експерименту. Опис установки.	18
2.	Програмне забезпечення	24
3.	Приклади	32
Завдання до роботи		34
Література		36
Зміст		37

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

ФІЗИЧНИЙ ПРАКТИКУМ

Спецпрактикум

ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЙ ПАСТОК МЕТОДОМ КРИВИХ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Методична розробка

для студентів фізичного факультету

Упорядники ГУМЕНЮК Арсеній Федорович
КУТОВИЙ Сергій Юрійович
БЕЙНІК Ігор Анатолійович