

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

РСФСР

Уральский ордена Трудового Красного Знамени политехнический
институт им. С. М. Кирова

№ 4995-387

УДК 535.377.3:535.377

И. Н. Огородников

АЛГОРИТИЗАЦИЯ МЕТОДА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ЗАТУХАНИЯ ДЛЯ
РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЦЕНТРОВ
ЗАХВАТА

Свердловск-1987

Метод изотермического затухания (ИЗ) послесвечения в возбужденных кристаллофосфорах используется для определения количественных параметров центров захвата (ЦЗ): энергии термической активации, E , терmostимулированных рекомбинационных процессов; частотного фактора, S ; и порядка кинетики процесса [1]. К достоинствам метода ИЗ следует отнести нечувствительность его к процессам температурного тушения люминесценции, и более высокую, чем в большинстве неизотермических методов точность, что достигается некоторым усложнением процесса измерений [2]. Следует отметить, что неизотермический метод "начальных приращений" [3] имеет не меньшую точность. Однако в нем эффективно используется информация о менее 1% [4] запасенной светосуммы, что не позволяет применять метод "начальных приращений" для исследования ЦЗ с малой запасаемой светосуммой. Метод ИЗ эффективно использует информацию о всей запасенной при данной температуре светосумме.

Практические аспекты проведения экспериментов по методу ИЗ рассмотрены в [2,5]. Обычная схема проведения измерений заключается в записи в координатах интенсивность-время кривой ИЗ послесвечения предварительно возбужденного образца при нескольких фиксированных температурах, находящихся в области пика терmostимулированной люминесценции.

В данной работе дано систематическое описание процесса математической обработки результатов измерений в рамках метода изотермического затухания, начиная с модели термоактивационного процесса и кончая алгоритмом машинной обработки

I. Модели термоактивационного процесса

I.I. Многопараметрическая модель

Рассмотрим простую модель диэлектрика с одним типом центров захвата (ЦЗ) и одним типом центров свечения. Считаем, что нет распределения по энергиям активации и частотным факторам. Введем обозначения [2]:

A_n - параметр захвата, $\text{M}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

a - коэффициент термического высвобождения носителей заряда из ловушек, $\text{M}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

N - концентрация ЦЗ, M^{-3}

n - концентрация захваченных носителей на ЦЗ, M^{-3}

A_m - коэффициент излучательной рекомбинации, $\text{M}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

r - коэффициент полной рекомбинации, $\text{M}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

m - концентрация дырок на центрах свечения, M^{-3}

G - коэффициент генерации электронно-дырочных пар, $\text{M}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

n_c - концентрация электронов в зоне проводимости, M^{-3}

на рис. I представлена схема термоактивационного процесса.

Введем приближение [6]: время жизни носителей заряда в зоне проводимости (ЗП) и валентной зоне (ВЗ) пренебрежимо мало, и из условий равновесия зарядов $n_c = m - n$. В рамках данной модели процессы в диэлектрике во время возбуждения описываются системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = -an + A_n(m-n)(N-n) \\ \frac{dm}{dt} = G - r(m-n)m \end{cases} \quad (I)$$

Интегральная интенсивность люминесценции под действием возбуждения G : $I_l = A_m G / r$

(2)

В стационарных условиях $I_l = \text{const}$. Если возбуждение прекратить, то за время порядка $(\tau \cdot m)^{-1}$ из ЗП практически исчезнут электроны ($n_c \sim 0$), но из-за термоактивационной подпитки зоны проводимости из ЦЗ, т.е. вследствие термического освобождения электронов из ловушек, будет иметь место послесвечение; т.к. $n \approx m$, то

$$\frac{dn}{dt} = -\tau \alpha \frac{n^2}{(A_n(N-n) + \tau n)} \quad (3)$$

Интенсивность послесвечения:

$$I(t) = -\frac{\alpha_m}{\tau} \frac{dn}{dt} = \alpha_m \alpha \cdot \frac{n^2}{(A_n(N-n) + \tau n)} \quad (4)$$

Уравнение (4) в общем случае не решается. Поэтому рассмотрим частные случаи решения этого уравнения.

A. Мономолекулярная кинетика

$$n = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (5)$$

$$I(t) = \frac{\alpha_m}{\tau} \alpha n_0 \exp(-\alpha t), \quad (6)$$

где

$$n_0 = n(t=0)$$

$$I(t=0) = I_0 = \frac{\alpha_m}{\tau} \alpha n_0,$$

тогда

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (7)$$

B. Бимолекулярная кинетика

$$n = \frac{n_0}{[1 + \frac{\alpha n_0}{N} \cdot t]} \quad (8)$$

$$I(t) = \frac{\alpha_m}{\tau} \cdot \frac{\alpha n_0^2}{N} [1 + \frac{\alpha n_0}{N} t]^{-2}$$

$$I_0 = I(t=0) = \frac{\alpha_m}{\tau} \cdot \frac{\alpha n_0^2}{N}$$

, тогда

$$I(t) = I_0 \left(1 + \frac{a n_0}{N} t\right)^{-2} \quad (9)$$

Следует отметить, что очень часто ИЗ протекает по закону вида [7]:

$$I \sim (t_0 + t)^{-\ell}, \quad (10)$$

где $\ell = 1 \div 2$, $t = N/(a n_0)$

Это может быть вызвано, например, наличием глубоких ЦЗ, конечным временем жизни носителей в ЗП и ВЗ, туннельными процессами. Для описания таких случаев применяют трехпараметрическую модель термоактивационного процесса.

I.2. Трехпараметрическая модель

За основу берется модель термоактивационного процесса, рис. I, добавляется лишь один параметр: ℓ - порядок кинетики. для мономолекулярного процесса $\ell = 1$, для бимолекулярного $\ell = 2$. Постулируется, что кривая ИЗ описывается уравнением вида:

$$I(t) = - \frac{dn}{dt} = a n^\ell (t) \quad (II)$$

Уравнение носит полуэмпирический характер. Найдем решение уравнения (II), интегрируя от $t=0$ до t при $n(t=0) = n_0$

Для мономолекулярной кинетики:

$$n(t) = n_0 e^{-at} \quad (I2)$$

$$I(t) = I_0 e^{-at}, \quad (I3)$$

где $I_0 = I(t=0) = a n_0^\ell$

Выражение (I3) аналогично выражению (7). Для бимолекулярной кинетики ($\ell = 2$) имеем:

$$n(t) = n_0 [1 + (\ell-1)n_0^{(\ell-1)} \cdot at]^{-\frac{1}{\ell-1}} \quad (I4)$$

$$I(t) = a n_0^\ell [1 + (\ell-1) n_0^{(\ell-1)} a t]^{-\frac{\ell}{\ell-1}} \quad (15)$$

Обозначив $I_0 = I(t=0) = a n_0^\ell$, получим:

$$I(t) = I_0 [1 + (\ell-1) n_0^{(\ell-1)} a t]^{-\frac{\ell}{\ell-1}} \quad (16)$$

Согласно [1] параметр a выражается через энергию термической активации и средний частотный фактор:

$$a = S \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right), \quad (17)$$

где K_B - постоянная Больцмана ($8.617346 \cdot 10^{-5}$ эВ·К⁻¹).

2. Анализ кривых ИЗ

Конечным результатом анализа является нахождение энергии термической активации, E , среднего частотного фактора S , порядка кинетики ℓ . Введем обозначение S^* - "эффективный" частотный фактор [2]:

$$S^* = S \cdot n_0^{(\ell-1)}, \quad \text{с}^{-1} \text{ м}^{-3} (\ell-1)$$

В случае кинетики первого порядка S^* в точности равен среднему частотному фактору S .

2.1. Оценка порядка кинетики

Основу составляет предположение о наличии пропорциональности [1]:

$$SS(t) \sim n(t),$$

где $SS(t)$ - еще не вычисленная к моменту времени t светодиодная сумма [8]. Тогда

$$SS(t) = SS_0 \exp(-Dt); \quad \ell=1$$

$$SS(t) = SS_0 [1 + Dt]^{-\frac{1}{l-1}}; \quad l \neq 1, \quad (20)$$

где введено обозначение

$$D = \begin{cases} S \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right); & l=1 \\ (l-1) \cdot S^* \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right); & l \neq 1 \end{cases} \quad (21)$$

В специально подобранных координатах уравнения (20) будут представлять собой прямые линии:

$$X = t; \quad Y = \begin{cases} \ln(SS_0/SS(t)); & l=1 \\ \left[SS_0/SS(t)\right]^{\frac{l-1}{l}} - 1; & l \neq 1 \end{cases} \quad (22)$$

Наклон прямых в координатах (22) определяет параметр D . Обычно варьируют порядок кинетики l [2] пока коэффициент линейной корреляции экспериментальной кривой ИЗ в координатах (22) не достигнет максимального значения. Найденное l считают истинным.

2.2. Нахождение энергии активации, Е и частотного фактора [2]

Из уравнений (13) и (16), считая l – известным параметром, можно найти параметр D . Для этого вводятся координаты:

$$X = t; \quad Y = \begin{cases} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right); & l=1 \\ \left[\frac{I_0}{I}\right]^{\frac{l-1}{l}} - 1; & l \neq 1 \end{cases} \quad (23)$$

В этих координатах ИЗ будут представляться прямыми линиями с наклоном D . Если известны кривые ИЗ для нескольких различных температур, T_k , то будем иметь набор значений D_k . В специально подобранных координатах можно построить прямую линию. $X = 1/T$; $Y = \ln D$.

$$(24)$$

Выражение (24) справедливо для любых ℓ . Наклон этой прямой будет равен $(-E/K_b)$. Отсюда легко находится энергия активации, Е. Зная Е можно оценить частотный фактор S или S^* (для $\ell \neq 1$) поскольку прямая задана уравнением:

$$Y = \ln S - (E/K_b) \cdot x; \quad \ell = 1 \quad (25)$$

$$Y = \ln [(l-1)S^*] - (E/K_b) \cdot x; \quad \ell \neq 1 \quad (26)$$

3. Обработка результатов на ЭВМ

3.1. Первый этап обработки на ЭВМ

Первый этап включает в себя обработку каждой кривой ИЗ. При этом находятся такие параметры, как $\{L\}$ - порядок кинетики термоактивационного процесса, $\{PP\}$ - коэффициент корреляции между экспериментальной кривой ИЗ и теоретической моделью, $\{D\}$ - параметр теоретической модели (используется при последующей обработке), $\{DD\}$ - среднеквадратическое отклонение массива экспериментальных точек от теоретической модели.

При построении теоретической модели по экспериментальным точкам был использован метод наименьших квадратов. В [9] дана сводка формул по методу наименьших квадратов, которая использовалась нами при выводе рабочих формул.

Исходный массив интенсивностей $\{I\}$, размером $\{N+1\}$ формируется согласно рис.2 с дискретом по времени $\{DT\}$. На рис.3 представлен алгоритм математической обработки первого этапа. Вначале в режиме диалога производится ввод параметров $\{N\}$, $\{DT\}$ и массива $\{I\}$.

Далее по пунктам:

I. Нормировка массива $\{I\}$:

$$I[k] = 100 * I[k] / I[0]$$

2. Формирование массива $\{S\}$ - массив светосумм, еще не высвеченных к моменту времени $T_{T_k} = k * DT$, который представляет собой площадь под кривой ИЗ:

$$S[k] = \int_{T_{T_k}}^{T_{T_N}} I(t) dt; \quad k = 0 \dots N-1;$$

интегрирование проводится методом трапеций. Массив $\{S\}$ заполняется в обратном направлении $N \rightarrow k=0$ с помощью рекуррентных соотношений

$$S[N] = 0$$

$$S[N-1] = (I[N] + I[N-1]) * DT / 2$$

$$S[N-2] = S[N-1] + (I[N-1] + I[N-2]) * DT / 2$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots \dots$$

$$S[0] = S[1] + (I[0] + I[1]) * DT / 2$$

3. Нормировка массива $\{S\}$:

$$S[k] = S[0] / S[k], \quad k = 0 \dots N-1$$

4. Ввод оператором пробного значения порядка кинетики $\{L\}$.

5. Если $L = I$, то формируется массив $\{A\}$:

$$A[k] = L_h(S[k]), \quad k = 0 \dots N-1$$

и далее переход к п.7.

6. Если $L \neq I$, то формируется массив $\{A\}$:

$$A[k] = \left[(S[k])^{(L-1)} - 1 \right]; \quad k = 0 \dots N-1$$

7. Вычисляется коэффициент линейной корреляции, РР:

$$PP = \frac{\sum_{k=0}^{N-1} [(A[k] - \bar{A})(TT[k] - \bar{TT})]^2}{\sum_{k=0}^{N-1} [(A[k] - \bar{A})^2] \cdot \sum_{k=0}^{N-1} [(TT[k] - \bar{TT})^2]},$$

где

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} A[k]; \quad \bar{TT} = \frac{DT}{2} \left(\frac{N(N-3)+2}{N} \right);$$

8. Если заданная максимально возможная ошибка ε такова, что

$$1 - PP > \varepsilon,$$

то переход к п.4, иначе к п.9.

9. Вычисление массива $Y[k]$:

$$Y[k] = \begin{cases} -l_n(I[k]); & l=1 \\ (I[k])^{\frac{l-1}{l}} - 1; & l \neq 1 \end{cases}$$

10. Вычисление параметра D :

$$D = \frac{\sum_{k=1}^N (Y[k] * TT[k])}{\sum_{k=1}^N (TT[k])^2}$$

II. Определение среднеквадратического отклонения DD :

$$DD = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\sum_{k=1}^N (Y[k] - D * TT[k])^2}$$

12. Вывод результатов.

3.2. Второй этап обработки на ЭВМ

Второй этап, рис.4, включает в себя обработку параметров, полученных на первом этапе. При этом находятся значения энергии активации E , погрешность нахождения энергии активации

II

ΔE , массив частотных факторов $S[k]$ для каждой температуры $T[k]$. Размерность всех массивов "M". Входная информация состоит из массива $\{D[M]\}$ (параметры D для каждой кривой ИЗ после первого этапа обработки), массива температур $\{T[M]\}$, при которых записаны кривые ИЗ; порядка кинетики термоактивационных процессов $\{L\}$.

Далее по пунктам:

I. Вычисление вспомогательных коэффициентов :

$$C = \sum_{k=1}^M \left(\frac{1}{T[k]} \right),$$

$$D = \sum_{k=1}^M \left(\frac{1}{T[k]} \right)^2,$$

$$F = \sum_{k=1}^M [L_n(D[k])],$$

$$G = \sum_{k=1}^M \left(\frac{L_n D[k]}{T[k]} \right).$$

2. Вычисление энергии активации :

$$\Delta E = M * D - C^2,$$

$$\Delta A = K_B (D * F - C * G) / \Delta E,$$

$$E = K_B (M * G - C * F) / \Delta E,$$

$$\Delta E = \sqrt{\frac{M}{M-2} \left\{ \sum_{k=1}^M [(K_B * \ln D[k] - \Delta A - E/T[k])^2] \right\}} / \Delta E.$$

3. Вычисление частотного фактора :

$$H[k] = D[k] * \exp \left(\frac{E}{K_B * T[k]} \right)$$

$$S[k] = \begin{cases} H[k] & ; \ell = 1 \\ H[k] / (\ell - 1) & ; \ell \neq 1 \end{cases}$$

4. Вывод результатов.

Заключение

Описаны алгоритмы машинной обработки кривых ИЗ были реализованы на микро ЭВМ "Искра I256". Проверка алгоритмов производилась с использованием известных экспериментальных данных для монокристаллов оксида бериллия, легированных цинком [10], что необходимо для тестовых расчетов. В таблице представлены результаты расчета методом ИЗ (по описанному выше алгоритму) энергий термической активации и других термоактивационных параметров для кристалла BeO-Zn для пиков ТСЛ при 160 и 320 К. (снятых при скорости нагрева $0.3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$). Для сравнения приведены значения энергий активации, рассчитанных из кривых ТСЛ по методу Урбаха [1]. Проверка показала работоспособность алгоритмов и обоснованность заложенных в них предпосылок.

Автор признателен А.В.Кружалову и Б.В.Шульгину за постановку задачи и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров.-М.:Наука, 1966.- 324 с.
2. Chen R. Review. Methods for Kinetic analysis of thermally stimulated processes// J. Mater. Sci. - 1976. - V. 11, N 8. - P. 1521-1541.
3. Garlick G.F.J., Gibson A.F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors// Proc. Phys. Soc. - 1948. - V. 60. - Pt. 6. - N 342. - P. 574-590.
4. Thermal Activation Energies in NaCl and KCl Crystals / Halperin A., Braner A.A., Ben-Zvi A. and Kristianpoller N. // Phys. Rev. - 1960. - V. 117, N 2. P. 416-422.
5. Nakazawa E. New Method for the Characterisation of traps in Luminescent Materials // Jap. J. Appl. Phys. - 1948. - Pt. 2 - V. 23, N 9. - P. 755-757.
6. Kelly P., Laubitz M. J., Bräunlich P. Exact solution of the Kinetic Equation Governing Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity // Phys. Rev. - 1971. - V. B34, N 6 P. 1960-1968.
7. May C.E., Partridge J.A. Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali-Halides // J. Chem. Phys. - 1964. - V. 40, N 5. - P. 1401-1409.

8. Kathuria S.P., Moharil S.V. Trapping parameters for peak IV in LiF TLD-100 // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1983. - V. 16, N 7. - P. 1331 - 1341.
9. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. - М.: Мир, 1985. - 272 с.
10. Огородников И.Н. Термостимулированная люминесценция моно-кристаллов BeO, легированных цинком //Химия твердого тела: Межвуз. сб.. - Свердловск: изд.УПИ, 1986.- С.151-152.

Параметры термоактивационного процесса в кристаллах BeO-Zn , рассчитанные методом ИЭ

Темпера- тура пи- ка ТСЛ, К	Темпера- тура ИЭ, К	$D * 10^3$	$L = 1$		$E, \text{ эВ}$	$\zeta, \text{ с}^{-1}$	$E_{\text{Урбаха}},$ эВ
			PP	L			
160	130	2.1 ± 0.1		0.993			
	135	4.9 ± 0.6		0.993			
	140	11 ± 1		0.970	$0,23 \pm 0,01$	$2 \cdot 10^7$	0,32
	145	18 ± 8		0.975			
	300	2.1 ± 0.1		0.978			
320	305	2.8 ± 0.2		0.980			
	310	4.0 ± 0.4		0.983	$0,54 \pm 0,02$	$3 \cdot 10^6$	0,64
	315	5.8 ± 0.6		0.989			
	320	7.4 ± 0.2		0.972			

D – расчетный параметр; L – порядок кинетики, PP – коэффициент корреляции,
 E – рассчитанная энергия активации, ζ – средний частотный фактор, $E_{\text{Урбаха}}$ – энер-
гия активации, рассчитанная по формуле Урбаха для кривой ТСЛ.

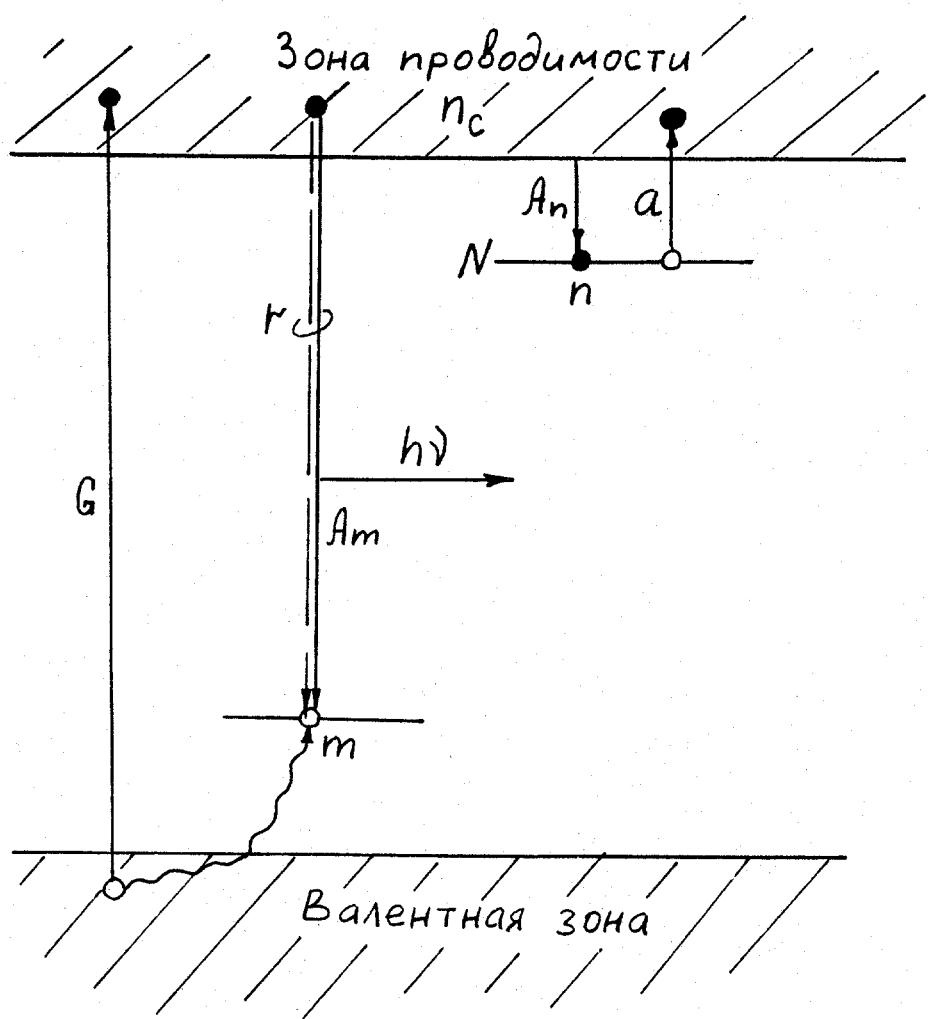


Рис. I. Модель термоактивационных процессов в диэлектрике.

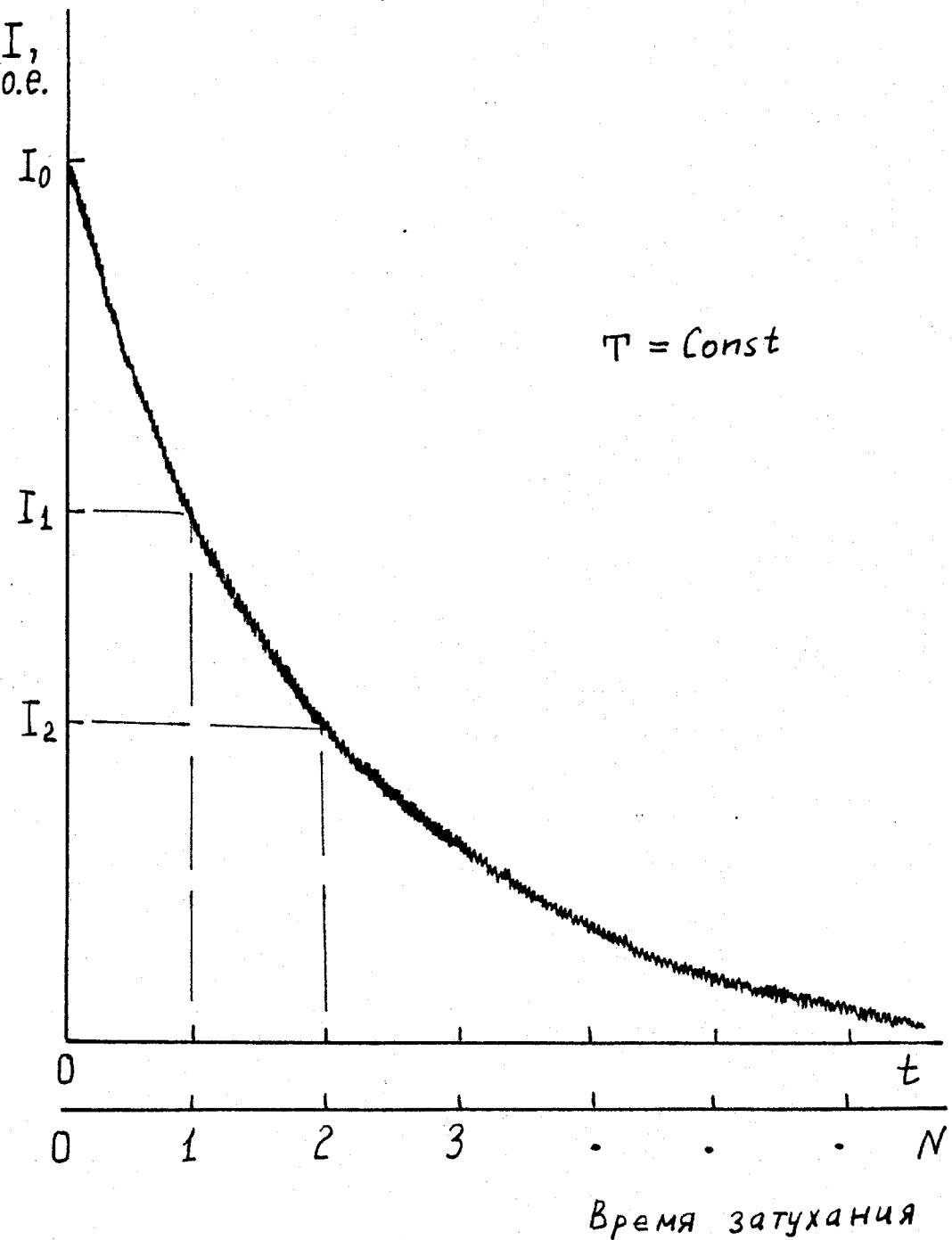


Рис.2. Оцифровка экспериментальной кривой изотермического затухания.

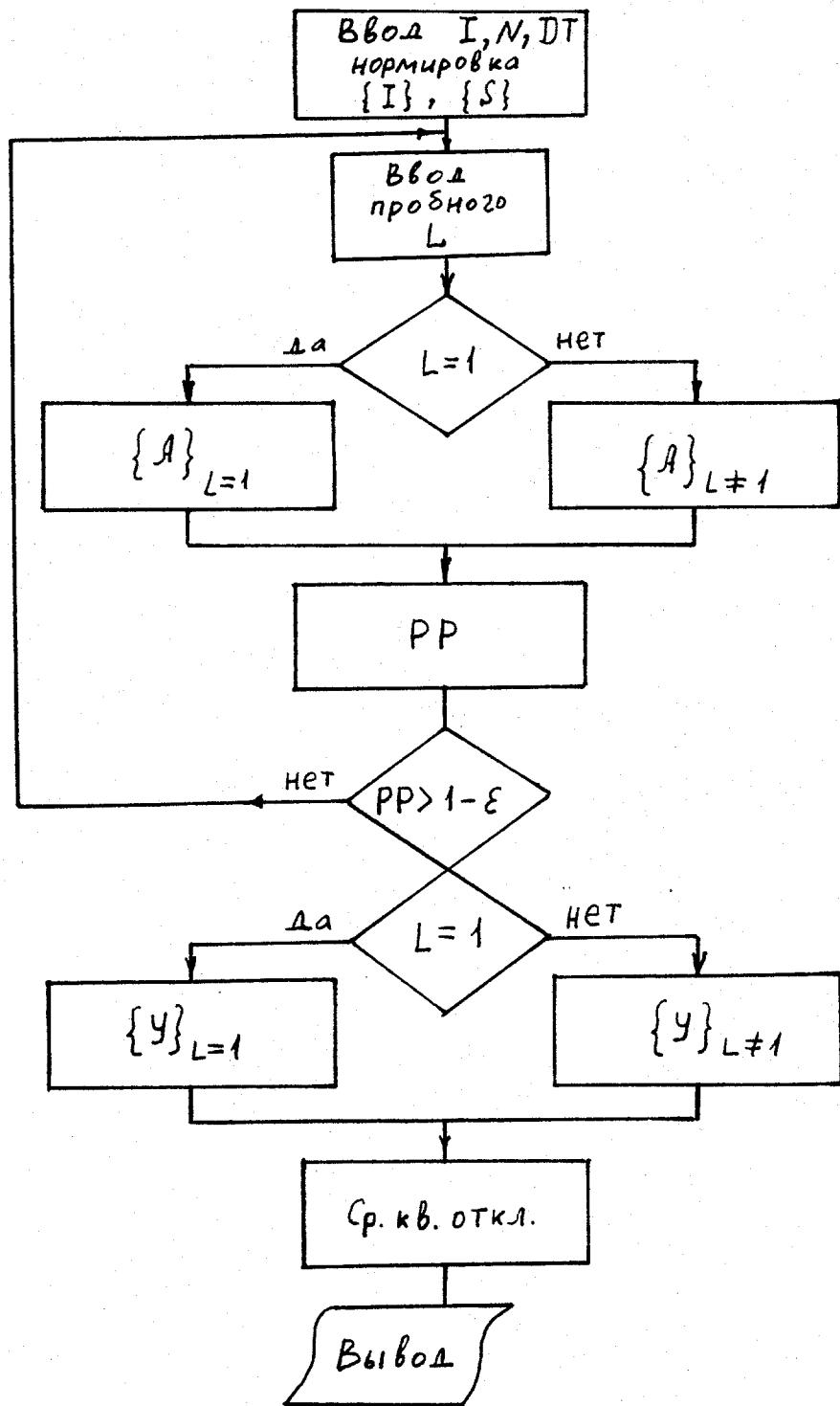


Рис.3. Алгоритм первого этапа обработки кривых ИЗ.

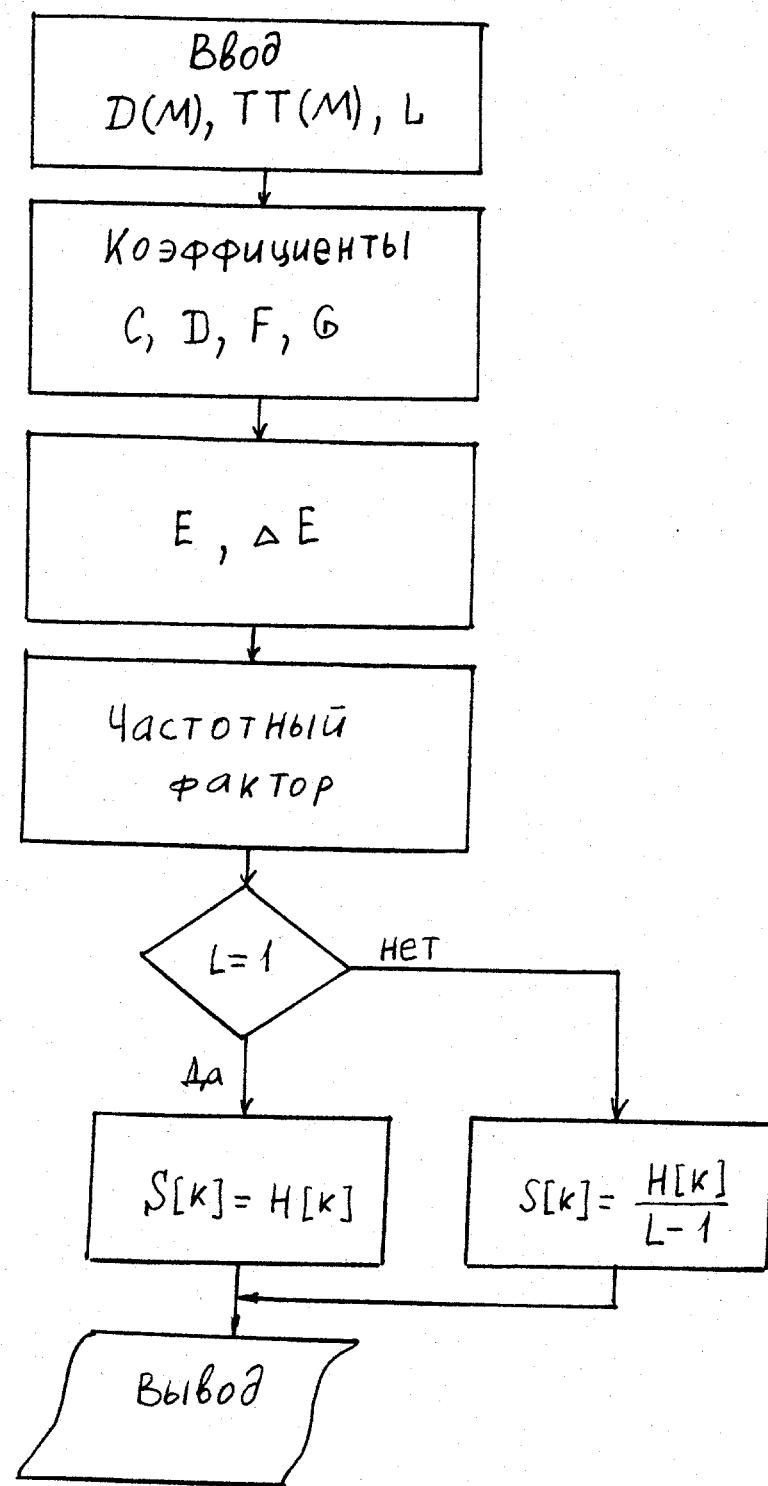


Рис.4. Алгоритм второго этапа обработки кривых ИЗ

20

Печатается в соответствии с решением Ученого Совета
Физико - технического факультета Уральского политехни-
ческого института им. С.М.Кирова от 01 июня 1987 г.

В печать 17.10.87

Тир. 1

Цена 2 руб.

Зак. 32792

Производственно-издательский комбинат ВИНИТИ
Люберцы, Октябрьский пр., 403