

09,04

Моделирование сублинейной дозовой зависимости термолюминесценции с учетом конкурирующего взаимодействия центров захвата

© С.В. Никифоров, В.С. Кортон

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: s.v.nikiforov@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2014 г.)

Проведены расчеты сублинейности дозовых характеристик термолюминесценции (ТЛ) в рамках модели конкурирующего взаимодействия электронных и дырочных центров захвата. Установлено, что непосредственной причиной сублинейности является безызлучательная рекомбинация электронов на дырочных глубоких ловушках при облучении и регистрации ТЛ при линейном нагреве дозиметрического люминофора. Показано, что предложенный механизм сублинейности может быть использован для объяснения дозовых характеристик ТЛ анион-дефектного оксида алюминия.

1. Введение

Нелинейные дозовые зависимости термолюминесценции (ТЛ) наблюдаются в ряде материалов (LiF:Mg,Ti, SiO₂, Al₂O₃:C, CaSO₄:Dy), применяемых в качестве детекторов излучений в дозиметрии, геологическом и археологическом датировании [1–4]. Дозовая характеристика может быть описана соотношением $I_{\max} \propto D^k$, где I_{\max} — максимум интенсивности ТЛ, D — доза излучения, k — параметр, характеризующий нелинейность дозовой зависимости [5]. При этом значения $k > 1$ соответствуют сверхлинейности, $k < 1$ — сублинейности. Линейная дозовая зависимость наблюдается при $k = 1$.

Сублинейность обычно проявляется при больших дозах и объясняется насыщением заселенности центров захвата с ростом дозы облучения. Установлено, что сублинейная дозовая зависимость может быть описана в рамках простейшей двухуровневой модели, даже когда состояние заселенности центров далеко от насыщения [6]. Однако эта модель не пригодна для описания механизма ТЛ большинства используемых для детектирования излучений материалов, которые, как правило, характеризуются наличием нескольких центров захвата и свечения различной природы и энергетической глубины. Высказывалось предположение, что конкуренция в захвате носителей заряда между различными локализованными уровнями может обуславливать нелинейность дозовых характеристик [7]. Установлено, что конкурирующее взаимодействие между двумя центрами, способными захватывать носители одного знака, приводит к появлению сверхлинейности [8–11].

Целью настоящей работы являются анализ и использование кинетической модели, основанной на конкуренции между ловушками, способными захватывать носители разного знака, для моделирования сублинейности дозовых зависимостей ТЛ.

2. Модель

В настоящей работе использовалась кинетическая модель, приведенная в работе [11].

На рис. 1, а представлена энергетическая зонная схема, иллюстрирующая процессы переноса носителей заряда на стадии облучения материала детектора ионизирующим излучением, что приводит к образованию электронно-дырочных пар (переход X). Дырки в валентной зоне могут захватываться центром свечения Н (переход γ_2) или конкурирующим центром (глубокой дырочной ловушкой) М (переход δ). Для электронов в зоне проводимости существует три канала релаксации: захват на основную электронную ловушку N (переход α), излучательная рекомбинация на центре свечения (переход γ_1), безызлучательная рекомбинация с дырками в ловушке М (переход β). Приведем систему дифференциальных уравнений, описывающую данную модель:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha(N - n)n_c, \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \delta(M - m)n_v - \beta mn_c, \quad (2)$$

$$\frac{dh}{dt} = \gamma_2(H - h)n_v - \gamma_1 hn_c, \quad (3)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - \beta mn_c - \gamma_1 hn_c - \alpha(N - n)n_c, \quad (4)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{dn_c}{dt} + \frac{dn}{dt} - \frac{dm}{dt} - \frac{dh}{dt}. \quad (5)$$

Здесь X (см⁻³ · с⁻¹) — эффективность образования электронно-дырочных пар, величина которой определяется мощностью дозы излучения, N и M (см⁻³) — концентрации основной электронной и глубокой дырочной ловушек соответственно, H (см⁻³) — концентрация центров рекомбинации; n , m , h — изменяющиеся со временем концентрации заполненных уровней N, M, H

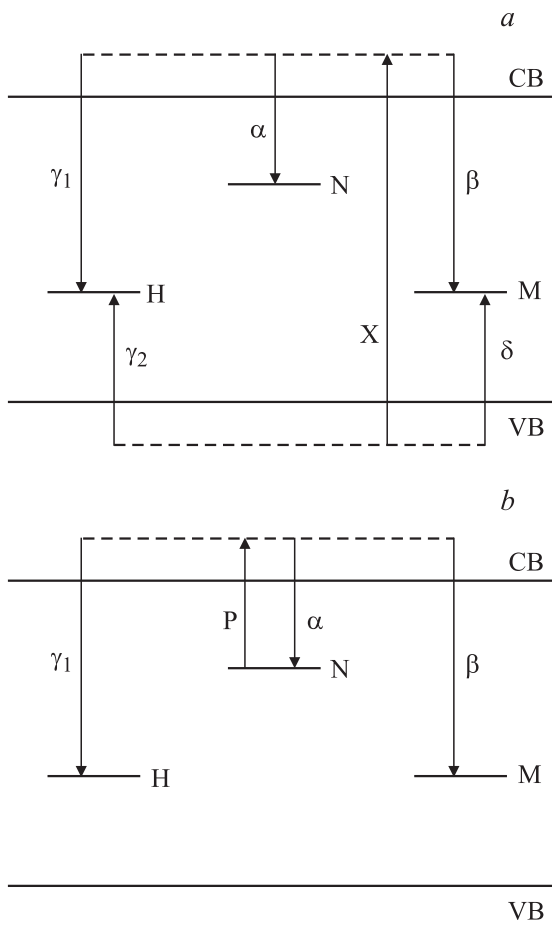


Рис. 1. Энергетическая зонная схема модели на стадии облучения (а) и нагрева (б) дозиметрического люминофора.

соответственно, n_c, n_v — концентрации носителей в зоне проводимости и валентной зоне. Коэффициенты $\alpha, \beta, \gamma_1, \gamma_2, \delta$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) характеризуют вероятности соответствующих переходов на рис. 1, а.

Энергетическая зонная схема, описывающая стадию нагрева, приведена на рис. 1, б. При термической стимуляции электроны, предварительно захваченные основной ловушкой N, переходят в зону проводимости (переход P). Далее они могут захватываться центром свечения H с последующей генерацией фотонов (переход γ_1) или безызлучательно рекомбинировать с дырками в ловушке M, если она предварительно заполнена (переход β). Уровни M и H предполагаются термически стабильными во всем диапазоне температур измерения ТЛ. Данная модель описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha(N - n)n_c - Pn, \tag{6}$$

$$\frac{dm}{dt} = -\beta mn_c, \tag{7}$$

$$\frac{dh}{dt} = -\gamma_1 hn_c, \tag{8}$$

$$\frac{dn_c}{dt} = Pn - \beta mn_c - \gamma_1 hn_c - \alpha(N - n)n_c, \tag{9}$$

$$\frac{dn_c}{dt} + \frac{dn}{dt} = \frac{dm}{dt} + \frac{dh}{dt}, \tag{10}$$

$$I(T) = \gamma_1 hn_c. \tag{11}$$

Здесь $P = S \exp[-\frac{E}{kT}]$ — вероятность термического опустошения ловушек N; E (eV) — их энергетическая глубина; S (s^{-1}) — частотный фактор; I ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) — интенсивность ТЛ. Характеристика остальных параметров приведена при описании системы уравнений (1)–(5).

Моделирование дозовых характеристик проводится в следующей последовательности.

1. Стадия облучения. Накопленная доза задается путем изменения времени облучения t_{ir} при постоянной величине X . Решается система уравнений (1)–(5), рассчитываются концентрации свободных и захваченных электронов и дырок после облучения.

2. Стадия релаксации. Вновь решается система (1)–(5) при $X = 0$ в уравнении (4). Начальные величины концентраций n, m, h, n_c, n_v задаются по итогам расчетов на стадии 1. Время t увеличивается до тех пор, пока значения n_c и n_v не станут близкими к нулю (менее 0.1 cm^{-3}). Полученные на данном этапе величины концентраций захваченных на локализованные уровни носителей заряда являются исходными при последующем моделировании стадии термостимуляции.

3. Стадия термостимуляции. Решается система уравнений (6)–(11). Рассчитываются зависимость $I(T)$ (кривая термовысвечивания) и значения концентраций захваченных электронов и дырок после нагрева.

Стадии 1–3 повторяются для различных монотонно возрастающих значений t_{ir} . Начальные концентрации носителей на стадии 1 задаются по результатам расчета на стадии 3.

Результаты расчета в рамках данной модели, приведенные в работе [11], показали, что заселенность основных ловушек N линейно зависит от дозы. Заполнение ловушек M линейно растет при малых дозах, а затем достигает насыщения. Заполнение уровней H также сначала растет по линейному закону, а при дозах, соответствующих насыщению величины m , начинается его сверхлинейный рост. Интенсивность максимума ТЛ в этом случае сверхлинейно возрастает с дозой и определяется изменением заселения рекомбинационных центров (h). Таким образом, в данной модели сверхлинейность возникает в основном в результате конкуренции в захвате носителей заряда при облучении.

При моделировании, проведенном в настоящей работе, начальное заполнение уровня H задавалось ненулевым и достаточно большим ($h_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), и эта величина практически не изменялась в дальнейшем при облучении и нагреве. Данный подход использовался ранее для моделирования дозовых характеристик аниондефектного оксида алюминия [10,12], в котором экспериментально наблюдались значительные исходные концентрации ионизированных центров свечения (F^+ -центров), почти не изменяющиеся при облучении [13,14]. При

таким подходе вероятность перехода γ_2 остается пренебрежимо малой на всех стадиях моделирования дозовых зависимостей, что минимизирует конкурирующее взаимодействие между центрами Н и М при облучении. В результате определяющую роль в формировании нелинейности дозовых характеристик начинают играть электронные процессы, обусловленные переходами β , α и γ_1 . Этот факт позволяет предположить иное (не сверхлинейное) поведение дозовых зависимостей, моделируемое в настоящей работе.

Системы дифференциальных уравнений, соответствующих стадиям облучения, релаксации и термостимуляции, решались численно методом Гира. Для моделирования использовались следующие значения параметров: $X = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $E = 1.95 \text{ eV}$, $S = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta = 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $H = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Значения E и S соответствовали кинетическим параметрам ТЛ глубоких ловушек в анион-дефектном оксиде алюминия [15]. Концентрации центров захвата и рекомбинации и коэффициенты, характеризующие вероятности переходов, выбирались близкими к используемым в работе [10]. Параметры N , M и β варьировались с целью изучения влияния концентраций ловушек и вероятности захвата носителей ловушкой М на сублинейность дозовых зависимостей. Температура нагрева линейно изменялась в диапазоне 500–800 К, соответствующем температуре высвечивания ТЛ глубоких ловушек в широкозонных дозиметрических материалах. Скорость нагрева составляла 2 К/с.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

Полученные результаты моделирования приведены на рис. 2–4. На оси абсцисс указано время облучения, которое характеризует накопленную дозу. Варьируемые параметры модели (β , N , M) представлены в таблице. Данные рис. 2 показывают, что при всех исследуемых комбинациях параметров β , N , M с ростом дозы увеличивается заполнение глубоких ловушек М на стадии облучения, что повышает вероятность захвата на них электронов из зоны проводимости (переход β). В результате уменьшается вероятность захвата электронов активными ловушками (переход α), концентрация электронов в ловушках N после облучения изменяется

Варьируемые параметры модели

Номер кривой на рис. 2–4	$\beta, \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	N, cm^{-3}	M, cm^{-3}
1	$3 \cdot 10^{-12}$	10^{13}	10^{14}
2	10^{-11}	$5 \cdot 10^{11}$	10^{14}
3	10^{-11}	$5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{14}$
4	$3 \cdot 10^{-14}$	10^{13}	10^{14}

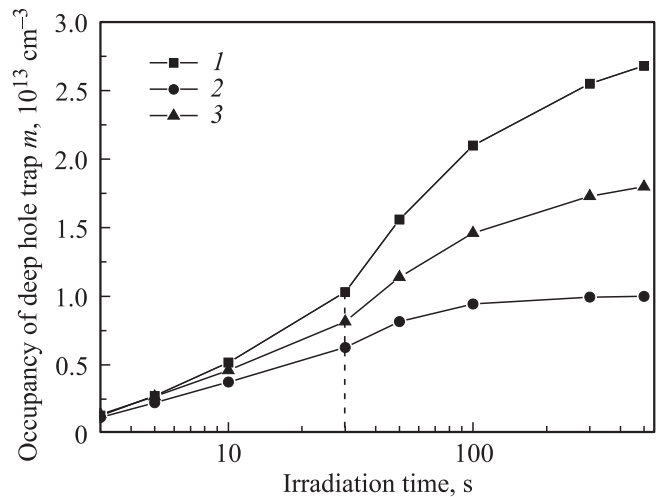


Рис. 2. Зависимости концентрации дырок в ловушках М от времени облучения. Номера кривых соответствуют данным таблицы. Штриховой линией показана точка изменения наклона кривых.

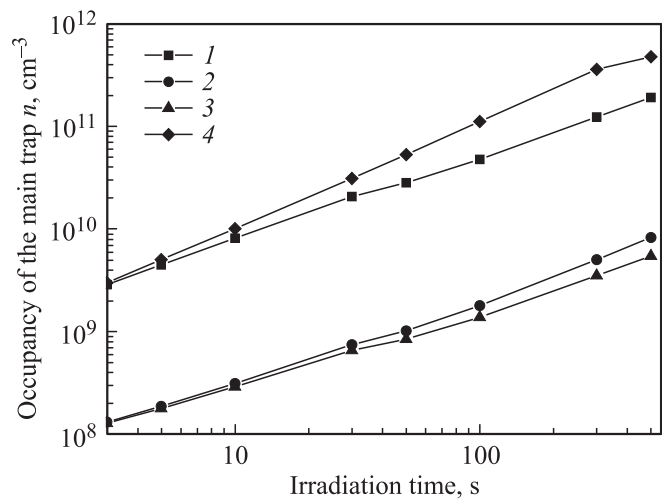


Рис. 3. Зависимости концентрации электронов в ловушках N от времени облучения. Номера кривых соответствуют данным таблицы.

сублинейно с ростом дозы (рис. 3). Рост вероятности перехода β вызывает уменьшение числа актов излучательной рекомбинации на центре Н в последующем процессе стимуляции ТЛ, что дополнительно приводит к сублинейности дозовых характеристик (рис. 4). Как было отмечено во Введении, степень сублинейности характеризуется параметром k . При этом меньшему значению k соответствуют меньший наклон дозовых характеристик и более выраженная сублинейность. В частности, интенсивность ТЛ на начальном участке кривой 1 (рис. 4) пропорциональна $D^{0.62}$, где D — доза облучения.

Рассмотрим влияние основных параметров модели на степень сублинейности. При увеличении коэффициента захвата β с одновременным уменьшением величины N

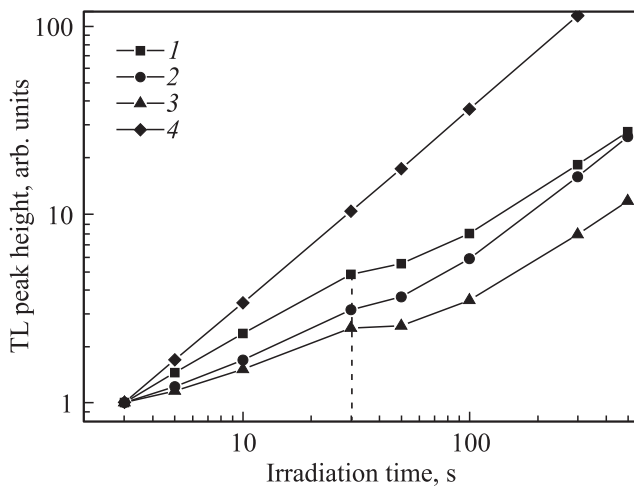


Рис. 4. Зависимости интенсивности максимума ТЛ от времени облучения. Номера кривых соответствуют данным таблицы. Штриховой линией показана точка изменения наклона кривых. Значения интенсивности ТЛ нормированы на ее величину при $t_{ir} = 3$ s.

возрастает вероятность конкурирующей безызлучательной рекомбинации электронов с дырками в ловушке М, при этом уменьшается заполнение активных ловушек (рис. 3, кривая 2) на стадии облучения. В результате выход ТЛ падает, а наклон дозовых характеристик становится меньше (кривая 2 на рис. 4), что соответствует более выраженной сублинейности. В этом случае интенсивность ТЛ при $t_{ir} = 3-30$ s пропорциональна $D^{0.48}$. Рост вероятности перехода β с увеличением степени сублинейности наблюдается и при увеличении концентрации глубоких ловушек М. При этом растет вероятность захвата этими ловушками дырок из валентной зоны на стадии облучения, увеличиваются их заселенность и конкурирующее влияние на перенос электронов (рис. 2, кривая 3). В этом случае при $t_{ir} = 3-30$ s интенсивность ТЛ пропорциональна $D^{0.40}$ (рис. 4, кривая 3). Наконец, при значительном (на два порядка) уменьшении параметра β конкуренция в захвате электронов со стороны ловушек М становится пренебрежимо малой, заполнение активных ловушек N линейно возрастает с дозой (рис. 3, кривая 4). Дозовая характеристика становится линейной (рис. 4, кривая 4).

При анализе дозовых зависимостей (рис. 4) обращает на себя внимание изменение наклона кривых при малых дозах (вблизи $t_{ir} = 30-100$ s). Сопоставление данных рис. 2 и 4 показывает, что в этой области изменяется наклон кривых заполнения глубоких ловушек М. При $t_{ir} = 30$ s он существенно увеличивается, а после $t_{ir} = 100$ s наблюдается тенденция к насыщению. Насыщение заселенности глубоких ловушек (m) с ростом дозы в рассматриваемой модели наблюдается при концентрации дырок, существенно меньшей максимально возможной емкости ловушек (M). В данном случае насыщение величины m связано с наступлением равновесия

между процессами увеличения концентрации дырок при их захвате во время облучения (переход δ) и ее уменьшения в результате безызлучательной рекомбинации (переход β). После насыщения заселенности ловушек М их конкурирующее влияние ослабевает, наклон кривых дозовых зависимостей увеличивается, они становятся почти линейными (участок $t_{ir} > 100$ s на рис. 4). Подобное линейное увеличение выхода ТЛ при больших дозах вслед за его насыщением экспериментально наблюдалось ранее для дозиметрического ТЛ-пика при 450 К в монокристаллах анион-дефектного оксида алюминия, облученных сильноточным импульсным электронным пучком [16]. Такое резкое возрастание выхода ТЛ связывалось с образованием дополнительных центров захвата и рекомбинации при высокодозном облучении, что было подтверждено экспериментально. В настоящей работе показано, что одной из причин этого эффекта может являться также насыщение заселенности глубоких центров захвата. Кроме того, предложенная модель может использоваться для интерпретации сублинейного характера дозовых зависимостей высокотемпературных пиков ТЛ в монокристаллическом и наноструктурном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17,18], для которых характерно наличие большого числа глубоких ловушек различной природы.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе на базе модели конкурирующих центров [11] предложен механизм формирования сублинейности дозовых зависимостей ТЛ, основанный на конкурирующем взаимодействии активной электронной и дырочной глубокой ловушек при облучении и нагреве дозиметрического люминофора. Особенностью используемой кинетической модели является экспериментально обоснованное предположение о высокой начальной концентрации ионизованных центров свечения в исследуемом люминофоре. Установлено, что при определенных параметрах модели интенсивность ТЛ может быть пропорциональна $D^{0.40-0.62}$, что соответствует экспериментальным данным. Показано, что увеличение вероятности безызлучательной рекомбинации электронов с захваченными дырками приводит к росту степени сублинейности. Рассматриваемая модель может применяться, в частности, для объяснения дозовых характеристик дозиметрического ТЛ пика, а также высокотемпературных пиков ТЛ, связанных с глубокими центрами захвата, в монокристаллическом и наноструктурном анион-дефектном оксиде алюминия.

Список литературы

- [1] C.M. Sunta, E.M. Kulkarni, E.M. Yoshimura, A.W. Mol, T.M. Piters, E. Okuno. Phys. Status Solidi B **186**, 199 (1994).
- [2] R. Chen, X.H. Yang, S.W.S. McKeever. J. Phys. D **21**, 1452 (1988).

- [3] A.R. Lakshmanan, R.C. Bhatt, S.J. Supre. *J. Phys. D* **14**, 1683 (1981).
- [4] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин. *ФТТ* **48**, 421 (2006).
- [5] A. Halperin, R. Chen. *Phys. Rev.* **148**, 839 (1966).
- [6] J.L. Lawless, R. Chen, V. Pagonis. *Rad. Measurements* **44**, 606 (2009).
- [7] E.T. Rodine, P.L. Land. *Phys. Rev. B* **4**, 2701 (1971).
- [8] C.M. Sunta, E.M. Yoshimura, E. Okuno. *J. Phys. D* **27**, 852 (1994).
- [9] R. Chen, G. Fogel. *Rad. Prot. Dosimetry* **47**, 23 (1993).
- [10] С.В. Никифоров, В.С. Кортов, М.Г. Казанцева. *ФТТ* **56**, 536 (2014).
- [11] R. Chen, G. Fogel, C.K. Lee. *Rad. Prot. Dosimetry* **65**, 63 (1996).
- [12] V. Pagonis, R. Chen, J.L. Lawless. *Rad. Measurements* **42**, 198 (2007).
- [13] E.G. Yukihara, V.H. Whitley, J.C. Polf, D.M. Klein, S.W.S. McKeever, A.E. Akselrod, M.S. Akselrod. *Rad. Measurements* **37**, 627 (2003).
- [14] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib. *Rad. Prot. Dosimetry* **32**, 15 (1990).
- [15] S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, I.I. Milman, E.V. Moiseikin. *Functional Mater.* **10**, 156 (2003).
- [16] V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, V.A. Pustovarov, A.I. Slesarev. *Rad. Measurements* **61**, 74 (2014).
- [17] S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, E.V. Moiseykin, M.G. Kazantseva. *Rad. Measurements*. In press (2014); <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.010>
- [18] С.В. Никифоров, В.С. Кортов, М.Г. Казанцева. *Наноструктуры в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии, Минск (2013). С. 97.*