

энергий возбуждения системы матрица-примесь, различающиеся механизмами заселения примесных возбуждённых молекулярных состояний. Матрично-активированный перенос энергии как для случая гомо- (N_2), так и для случая гетероатомных (СО) примесных двухатомных молекул, матрично-изолированных в кристаллах Ar и Kr, наиболее эффективен в области неупругого рассеяния фотоэлектронов матрицы, сопровождающегося мультипликацией электронных возбуждений.

1. A.N. Ogurtsov, In: *Spectroscopy of Emerging Materials*, Ed. by E.C. Faulques et al., 45–56, Kluwer, (2004).
2. А.Н. Огурцов, *Модификация кристаллов электронными возбуждениями*: монография, 368 с., Харьков: НТУ "ХПИ", (2009).
3. А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, Н.Ю. Масалитина, *ИТЭ*, №1, 54-58, (2013).
4. A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer, *Chem. Phys. Lett.*, **281**, № 4-6, 281-284, (1997).

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ АРГОНА

Близнюк О.Н., Масалитина Н.Ю., Клещев Н.Ф., Огурцов А.Н.

Национальный технический университет "ХПИ", Харьков, Украина

Для кристаллов аргона с примесью СО методом термолюминесцентной спектроскопии исследовано влияние термоактивации электронных ловушек на процесс матрично-активированного транспорта энергии к примесным центрам и получены значения параметров электронных ловушек.

Среди многочисленных технологий обработки материалов одной из наиболее гибких и адаптируемых является радиационная технология модификации кристаллической структуры облучением образцов пучками частиц с низкими энергиями¹. Актуальность интеграции в современное производство этой технологии нуждается в разработке дистанционных неразрушающих непрерывных аналитических методов контроля соответствующих технологических процессов. В то же время проблема определения кинетических параметров элементарных упругих и неупругих процессов, стимулированных облучением образца, непосредственно связанная с эволюцией разнообразных дефектов, образующихся в кристаллической решётке вследствие облучения, является одной из центральных проблем физической химии твёрдого тела². Высокая реакционная способность интермедиатов, образующихся в радиационных процессах, во многих случаях не позволяет непосредственно исследовать их структуру и свойства в условиях стационарной эксплуатации промышленного оборудования традиционными дистанционными неразрушающими методами контроля. Для преодоления этих ограничений в условиях стационарного эксперимента исследуются модельные системы с использованием методов матричной изоляции и низкотемпературной стабилизации активных центров, которые, с одной стороны, позволяют значительно увеличить время жизни таких центров и использовать для их изучения стандартные аналитические методы, а с другой стороны, управлять физико-химическими параметрами матрично-изолированных центров, изменяя характер взаимодействия этих центров с матричным окружением. В простейшем случае матрица используется в роли инертного разбавителя, обеспечивающего изоляцию исследуемых частиц при минимальном взаимодействии с ними в смысле сольватации, в идеале матрица должна вообще не

возмущать их электронную структуру. В наибольшей степени таким требованиям отвечает класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых в настоящее время только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых уже достаточно обстоятельно исследованы³. Ранее были описаны детальная схема установки для выращивания и исследования криокристаллов, кинетическая модель накопления дефектов в результате автолокализации экситонов и определены диапазоны энергий электронов проводимости, при которых процесс переноса энергии к матрично-изолированным центрам происходит наиболее эффективно⁴. При этом интенсивность матрично-активированного переноса энергии к матрично-изолированным центрам электронами проводимости критическим образом зависит как от наличия и характера электронных ловушек, присутствующих в образце, так и от режима активации и инактивации этих ловушек⁵. Термоактивационная спектроскопия и, в частности, термолюминесценция, является одним из наиболее информативных методов изучения локализованных состояний в кристаллах⁶.

В настоящей работе предлагается аналитический метод определения неизотермических кинетических параметров электронных ловушек и приводится применение этого метода для модельной системы – матрично-изолированные молекулы монооксида углерода в матрице ван-дер-ваальсовых атомарных криокристаллов аргона.

В общем случае интенсивность термолюминесценции вследствие рекомбинации предварительно разделённых облучением электрон-дырочных пар записывают в виде

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где n – концентрация электронов, захваченных на ловушках данного типа; i – порядок кинетического уравнения; s – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор); E_a – энергия активации (глубина) ловушки. Определим $\alpha = (n_0 - n) \cdot n_0^{-1} = 1 - (n/n_0)$ – степень высвобождения электронных ловушек; $\beta = dT/dt$ – скорость нагрева образца; $\gamma = d\alpha/dT$ – температурный коэффициент степени высвобождения ловушек. Тогда

$I_{TL} = -\frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{dn}{dT} \beta$, и уравнение (1) примет вид

$$n_0 \beta \gamma = n^i \cdot (1 - \alpha)^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2)$$

Если записать (2) для двух режимов нагрева, а затем разделить и прологарифмировать обе части, то из

$$\ln \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) + i \cdot \ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \quad (3)$$

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

$$i = \ln \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1} \left(\ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^{-1}. \quad (4)$$

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

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1}. \quad (5)$$

При этом чтобы определить величину энергии активации не нужно знать порядок реакции. Для кристаллов аргона экспериментально установлено, что термоактивация

электронных ловушек описывается кинетикой первого порядка ³. В этом случае достаточно использовать один режим нагрева ($\beta_1 = \beta_2$) и для двух температур получить

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - \ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right), \quad (6)$$

а затем по формуле (2) определить предэкспоненциальный множитель s (частотный фактор).

Предложенный аналитический метод был использован для определения неизотермических кинетических параметров возбуждения матрично-изолированных молекул CO в кристаллах аргона по экспериментально измеренным спектрам термолюминесценции и моделирования спектра термолюминесценции системы CO/Ar с использованием полученных кинетических параметров: энергий активации и предэкспоненциальных множителей ⁷. На рис. 1 представлен экспериментальный спектры полос Камерона молекул CO, матрично-изолированных в кристаллах Ar, а на рис. 2 – модельный спектр этой же системы.

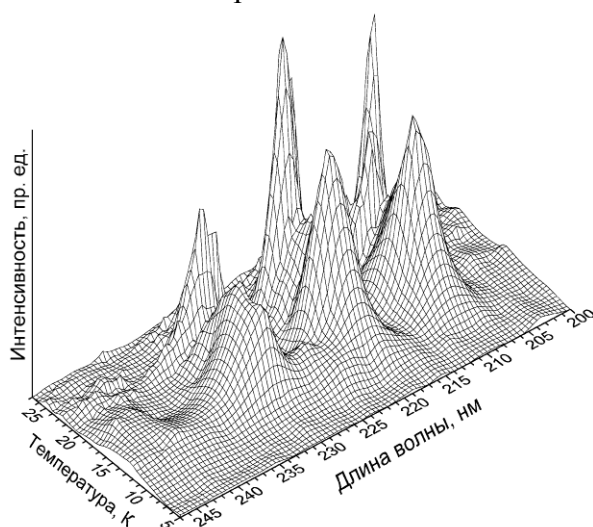


Рис. 1. Спектр термолюминесценции полос CO, матрично-изолированных в твёрдом аргоне

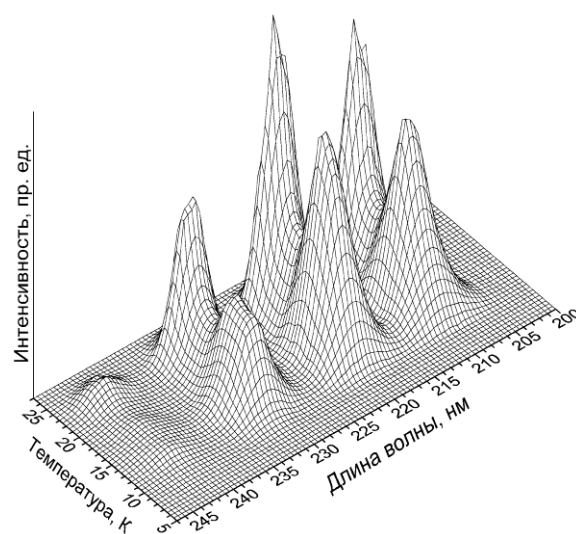


Рис. 2. Модельный спектр термолюминесценции полос CO, матрично-изолированных в твёрдом аргоне

Модельный спектр рис. 3(б) получен для 7 электронных ловушек с параметрами $E_{a1} = 1167$ кДж/моль; $E_{a2} = 1379$ кДж/моль; $E_{a3} = 1620$ кДж/моль; $E_{a4} = 1852$ кДж/моль; $E_{a5} = 2942$ кДж/моль; $E_{a6} = 5895$ кДж/моль; $E_{a7} = 3579$ кДж/моль; $s_1 = 7,2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_2 = 5,5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_3 = 4,1 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_4 = 4,0 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $s_5 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$; $s_6 = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$; $s_7 = 1,0 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$. Полученные этим способом неизотермические кинетические параметры хорошо коррелируют с кинетическими параметрами ловушек, полученных численным моделированием спектров термолюминесценции с использованием метода Рунге-Кутты четвертой степени ⁸.

Таким образом, использование термолюминесцентного метода определения неизотермических кинетических параметров возбуждения матрично-изолированных центров в кристаллах инертных элементов позволило на примере системы CO/Ar адекватно описать экспериментальные данные, провести анализ спектров термолюминесценции и получить значения параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов, полученных численными методами. Данный метод позволяет проводить качественный и количественный анализ и сертификацию образцов, что является необходимым условием для сравнения данных экспериментов с разными образцами, и может быть использован при разработке дистанционного непрерывного аналитического метода контроля состояния кристаллов под облучением.

1. N. Itoh, M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitation*, 536 p., Cambridge University Press, (2000).
2. *Radiation Effects in Solids*, Ed. by K. E. Sickafus et al., 592 p., Springer, (2007).
3. А.Н. Огурцов, *Модификация кристаллов электронными возбуждениями*: монография, 368 с., Харьков: НТУ "ХПИ", (2009).
4. A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk, *Low Temp. Phys.*, **33**, № 6/7, 689-693, (2007).
5. A.N. Ogurtsov, A.M. Ratner, E.V. Savchenko, V. Kisand, S. Vielhauer, *J. Phys.: Cond. Matter*, **12**, № 12, 2769-2781, (2000).
6. D.R.Vij, *Luminescence of Solids*, 435 p., Springer, (1998).
7. J. Becker, O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov, M. Runne, E.V. Savchenko, G. Zimmerer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, № 6, 749-753, (1998).
8. А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, Н.Ф. Клещёв, Н.Ю. Масалитина, *ИТЭ*, №4, 24-31, (2013).

ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ МОДИФИКАЦИИ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

Масалитина Н.Ю., Близнюк О.Н., Огурцов А.Н.

Национальный технический университет "ХПИ", Харьков, Украина

Предложена методика оптического детектирования процессов образования точечных дефектов, используя кинетический анализ эволюции спектров люминесценции атомарных криокисталлов под облучением.

Определение кинетических параметров процесса образования дефектов в радиационной технологии модификации структуры кристаллов облучением является одной из центральных проблем при внедрении в производство современных достижений радиационной физики и химии, и предусматривает аналитическое исследование процессов, происходящих в образцах, на модельных системах. Классической системой для такого моделирования являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых в настоящее время только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых уже достаточно подробно исследованы ¹. В предыдущих работах использование кинетического анализа процесса дефектообразования в стационарных условиях позволило обнаружить агрегацию дефектов и формирование дефектной фазы в облучённых кристаллах ². Но стационарная кинетика может дать лишь предварительную информацию о механизмах процессов структурных превращений в образцах, поскольку она отображает лишь те стадии, которые лимитируют ход процесса, и практически не даёт информации о быстрых, нелIMITирующих стадиях процесса структурной перестройки образцов. В данной работе предлагается использовать оптическое детектирование нестационарной кинетики изменения дефектности образцов с использованием соответствующей кинетической модели формирования точечного дефекта.

Рассмотрим процесс образования точечного дефекта как комбинацию трёх разных процессов:

