

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ИНАКТИВАЦИИ ДЕФЕКТОВ В КРИОКРИСТАЛЛАХ КРИПТОНА

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

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,
Харьков, Украина

Используя экспериментальные зависимости скорости разгорания экситонной люминесценции криокристаллов криптона от температуры, исследован процесс термической инактивации экситонных ловушек в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Определены такие термодинамические параметры процесса инактивации экситонных ловушек, как энергия активации, энтальпия и энтропия инактивации.

Проблема аналитического контроля модификации состава и микроскопической структуры веществ непосредственно связана с учётом динамики радиационных дефектов в условиях локального разогрева дефектообразующих центров в кристаллических матрицах образцов. Как правило, традиционные методы структурного анализа не дают адекватной картины, поскольку процессы рождения и отжига дефектов определяются временами, характерными для времени жизни электронных возбуждений в кристалле, которые даже в случае автолокализации, как правило, не превышают 10^{-3} с. Кроме того, разделить вклады термоактивации и термической инактивации в процессах модификации структуры образца достаточно сложно из-за сложного характера внутрикристаллических межатомных взаимодействий. Поэтому при исследовании индивидуальных особенностей термоактивационных процессов обычно используют модельные кристаллические системы. Особо следует отметить класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых только начинается в настоящее время, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцированных процессов в которых уже достаточно подробно исследованы [1].

В предшествующих работах, используя люминесцентный метод, были экспериментально исследованы [1, 2] зависимости эффективности образования точечных дефектов от температуры. Индикаторами структурной модификации образцов служили полосы экситонной люминесценции, анализ эволюции интенсивности которых во время облучения позволил описать динамику и кинетику процесса дефектообразования на атомном уровне [3]. Колоколообразный характер температурной зависимости эффективности дефектообразования говорит о конкуренции двух процессов: термической активации экситонных ловушек при низких температурах и термической инактивации этих ловушек при высоких температурах [4].

Использование теории абсолютных скоростей реакций позволяет по температурным зависимостям оценить термодинамические параметры процесса термической инактивации ловушек, на которых происходит автолокализация экситонов. В общем случае процесс активации–инактивации этих ловушек может быть представлен в виде обратимой реакции активация \rightleftharpoons инактивация с константой равновесия

$$K_{inact} = \frac{n_{inact}}{n_{act}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right), \quad (1)$$

где ΔG_i , ΔH_i и ΔS_i – энергия Гиббса, энтальпия и энтропия инактивации соответственно, а n – концентрация ловушек. Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца для переходного состояния, $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, связь энергии активации E_a реакции с энтальпией активации ΔH^\ddagger , $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$, и тот факт, что ловушки могут быть либо активированными, либо инактивированными, $n = n_{act} + n_{inact}$, мы для уравнения скорости реакции $w(T) = k_w(T) \cdot n_{act}$, в котором константа скорости $k_w(T)$ связана с термодинамическими потенциалами соотношением Эйринга

$$k_w(T) = \alpha \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

получим соотношение

$$w(T) = \beta \cdot \frac{T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta S_i}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{kT}\right)}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, R – универсальная газовая постоянная, α и β – не зависящие от температуры характеристические константы. Аппроксимируя экспериментальные данные с помощью выражения (3), мы можем определить термодинамические параметры процесса термической инактивации экситонных ловушек.

Если перестроить зависимость $w(T)$ в координатах $\ln(w)$ и (T^{-1}) , то значения энергии активации E_a и энтальпии инактивации ловушек ΔH_i достаточно просто могут быть определены из тангенсов угла наклона в пределах $T^{-1} \rightarrow \infty$ и $T^{-1} \rightarrow 0$, поскольку в этих случаях соотношение (3) принимает вид

$$\ln(w(T)) = -\frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{и} \quad \ln(w(T)) = -\frac{\Delta H_i - E_a}{k} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4)$$

соответственно.

Варьируя значения E_a , а затем, используя ΔH_i в качестве подгоночного коэффициента, можно подобрать значения E_a и ΔH_i , при которых соответствующие прямые наилучшим образом аппроксимируют экспериментальные данные в пределах $T^{-1} \rightarrow \infty$ и $T^{-1} \rightarrow 0$, соответственно.

Величину ΔS_i определяем, используя тот факт, что в максимуме $\frac{d}{dT} \ln(w(T_{\max})) = 0$. Здесь T_{\max} – положение максимума кривой $w(T)$. Следовательно, константа равновесия (1) может быть записана в виде

$$K_{inact} = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_i}{k}\right) = \frac{E_a + kT_{\max}}{\Delta H_i - E_a - kT_{\max}}. \quad (5)$$

Используя предложенный подход, мы для люминесцентных данных работы [2] получили термодинамические параметры термической инактивации экситонных ловушек в кристаллах криптона: $T_{\max}=27$ К; $E_a=4$ мэВ; $\Delta H_i=30$ мэВ; $\Delta S_i=1$ мэВ·К⁻¹.

Таким образом, использование люминесцентного детектирования процесса накопления точечных дефектов и абсолютных скоростей реакций позволило определить такие термодинамические параметры процесса инактивации экситонных ловушек в кристаллах ксенона и криптона, как энергия активации, энтальпия и энтропия инактивации.

Список литературы

1. А.Н. Огурцов, *Модификация кристаллов электронными возбуждениями*, Харьков: НТУ "ХПИ", 368 с., (2009).
2. E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, O.N. Grigorashchenko, S.A. Gubin, *Chem. Phys.*, **189**, №2, 415-426, (1994).
3. A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk *Low Temp. Phys.*, **33**, №6/7, 689-693, (2007).
4. A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk, *In: Contrib. Papers of the 6th Conf. on Element. Processes in Atomic Systems, Comenius University*, 242-244, (2014).