Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1205–1209

Термолюминесценция твердого аргона: кинетический анализ кривой термовысвечивания

А. Н. Огурцов, Е. В. Савченко, О. Н. Григоращенко, С. А. Губин, И. Я. Фуголь

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: ogurtsov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 14 марта 1996 г., после переработки 10 апреля 1996 г.

Изучена термолюминесценция твердого Ar, предварительно облученного медленными электронами. Проведен анализ кривой термовысвечивания. Определены энергии активации и частотные факторы ловушек. Высказано предположение, что пик термолюминесценции вблизи 23 К связан с электронами, локализованными на вакансиях. Изучение изменения кривой термовысвечивания при увеличении дозы облучения позволило выделить особенности, связанные с радиационно-индуцированными дефектами.

Досліджено термолюмінесценцію твердого Ar, попередньо опроміненного повільними електронами. Проведено аналіз кривої термовисвітлення. Визначено енергії активації та частотні фактори уловлювачів. Виказано припущення, що пік термолюмінесценції біля 23 К пов'язаний з електронами, що локалізовані на вакансіях. Вивчення змінення кривої термовисвітлення при збільшенні дози опромінення дозволило виділити особливості, пов'язані з радіаційно-індукованими дефектами.

PACS: 73.50.-h; 78. 60. Kn

Введение

Термолюминесцентный метод активно используется при изучении локализованных состояний в кристаллах. Образующиеся при низкотемпературном облучении каким-либо видом ионизирующего излучения подвижные электроны и дырки в ходе релаксации захватываются ловушками. При нагревании образца происходит излучательная электрон-дырочная рекомбинация высвободившихся из ловушек носителей. Анализ кривой термостимулированного высвечивания, т.е. зависимости интенсивности излучения образца от температуры при нагревании, используется для изучения дефектов кристаллической решетки, которые являются ловушками для электронов и дырок [1].

Кристаллы инертных элементов традиционно являются модельными объектами для изучения процессов релаксации энергии в твердом теле [2]. Возбуждение электронной подсистемы этих кристаллов сопровождается ярко выраженными процессами локализации энергии электронного возбуждения, что приводит к образованию нейтральных [3] и заряженных [4] дефектных центров. Кристаллы инертных элементов широко используются в качестве матриц в криохимии и в спектроскопии матрично изолированных центров. Причем именно на примесных системах были проведены первые измерения термолюминесценции при исследовании фотодинамики процессов переноса заряда от атомов матрицы (твердый Xe) к примесному галогенному атому (Cl, Br, I) [5] и процессов захвата экситонов примесью в твердых Ar и Kr, допированных Ag, Au, O_2 и Cl_2 [6,7]. Только в последнее время в печати появились первые сообщения об обнаружении термолюминесценции номинально чистых кристаллов Kr при рентгеновском возбуждении [8] и Xe при фотовозбуждении [9].

Настоящая работа посвящена изучению кривой термостимулированного высвечивания твердого Ar после облучения образцов электронным пучком и определению кинетических параметров ловушек.

Методика эксперимента

Термолюминесценция особо чувствительна к наличию дефектов кристаллической решетки. Поэтому для исследования влияния дозы облучения на параметры кривой термостимулированного высвечивания необходимо вырастить кристаллы Ar с минимально возможной концентрацией исходных дорадиационных дефектов. Образцы Ar выращивались из газовой фазы (чистота 99,9995%) на подложке из бескислородной меди в специальной ячейке в изобарических условиях ($P = 10^{-1}$ торр) при постоянной скорости уменьшения температуры 0,1 К/с в диапазоне 60–50 К. При снижении температуры выращивания можно было увеличивать концентрацию исходных дефектов в образце. Подробно конструкция ячейки и методика выращивания образца описаны в [10]. При проведении термолюминесцентных исследований важно учитывать неравномерность распределения температуры по объему кристалла [11]. Однако в нашем случае при выращивании образца расходовалось, как правило, $5 \cdot 10^{-3}$ моля газообразного Ar и толщина образца не превышала 10^{-1} мм. Поэтому перепад температур между подложкой и свободной поверхностью кристалла был пренебрежимо мал. Образцы возбуждались пучком электронов с энергией $E_e = 1\,000$ В, недостаточной для образования дефектов по механизму упругих соударений. При токе пучка $I_e = 10^{-3}$ А поглощенная доза за 30 мин облучения составляла $D_e = 10$ МГр или один вторичный электрон на 30 атомов образца. Температура измерялась малогабаритным малоинерционным полупроводниковым AsGa диодом. Погрешность измерения температуры в диапазоне 5–28 К составляла $\delta T = 0{,}05$ К. При $T > 28$ К, вследствие уменьшения крутизны вольт-амперной характеристики диода, погрешность измерения температуры резко возрастала до $\delta T = 1$ К при $T = 55$ К. Кроме того, необходимо отметить, что при $T > 28$ К равновесное давление паров над свободной поверхностью твердого Ar превышает 10^{-7} торр [2]. При этом начинается интенсивное испарение образца в вакуум, его толщина уменьшается и, следовательно, невозможно обеспечить повторяемость измерений, т.е. состояние образца не может считаться равновесным. Этими факторами определялся диапазон температур (5–28 К), в котором проводилось исследование термолюминесценции аргона. В используемом нами криостате регулировка температуры осуществлялась изменением сечения конического затвора, соединяющего две гелиевые емкости [2]. При закрытом затворе после выкипания гелия в нижней емкости, на которой размещена подложка с исследуемым образцом, нагрев определялся в основном переносом тепла излучением от расположенного вблизи образца катода электронной пушки, температура которого поддерживалась постоянной. Незначительный постоянный вклад в нагрев вносили также выделение джоулевого тепла в термометрах и подвод тепла через управляющие провода ячейки. Перечисленные факторы обусловливали высокую степень повторяемости зависимости температуры образца от времени, прошедшего с момента окончания кипения гелия в нижней гелиевой емкости криостата.

Результаты экспериментов и обсуждение

Кривые термостимулированного высвечивания твердого Ar, полученные при различных дозах облучения образца, представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что кривая термолюминесценции состоит из трех отчетливо выраженных пиков *A*, *B*, *D* и двух слабых спутников *C* и *E* пика *D*. Кривая *4* получена на тонком, мелкодисперсном, радиационно деградировавшем образце после нескольких циклов облучение—нагрев—охлаждение. Сравнение кривых *3* и *4* свидетельствует о том, что пик *B* термолюминесценции имеет сложную структуру и, по-видимому, состоит из трех компонент B_1, B_2, B_3. Положение максимумов пиков термолюминесценции приведено в таблице. Пик *D* с крыльями *C* и *E* присутствует в кривых термолюминесценции всех образцов. Причем положение и форма пика *D* не изменяются при изменении параметров роста кристаллов или возбуждения. Интенсивность пиков *A* и *B* сильно варьировалась от образца к образцу. В наиболее совершенных образцах, выращенных при $T > 55$ К, интенсивность пиков *A* и *B* уменьшалась более, чем в 50 раз. В тонких ($d < 1$ мкм) образцах, в которых дефектный приповерхностный слой кристалла составлял больше 20% объема образца, вследствие радиационной деградации относительная интенсивность пика *B* увеличивалась и проявлялась его внутренняя структура. Во всех экспериментах интенсивность пика *A* значительно уменьшалась после первого термоциклирования и затем в ходе последующих циклов охлаждение—облучение—нагрев не изменялась. Увеличение дозы облучения образца не изменяло форму и положение пиков, а лишь приводило к росту относительной интенсивности пика *B* (рис. 1).

Таблица

Кинетические параметры ловушек. T_m — положение пиков; E_a — энергии активации; s — частотные факторы ловушек.

Пик	T_m, К	s, c^{-1}	E_a, мэВ
A	11,95	$7 \cdot 10^3$	11,5
B_1	15,39	$5 \cdot 10^3$	14,7
B_2	17,22	$5 \cdot 10^3$	17,0
B_3	19,02	$5 \cdot 10^3$	19,2
C	21,10	$1 \cdot 10^6$	30,5
D	22,75	$1 \cdot 10^{12}$	60,2
E	24,85	$1 \cdot 10^6$	39,0

Проанализируем кривые термолюминесценции в рамках предложенной в работе [12] и обобщенной в [13] модели, которая симметрична по отно-

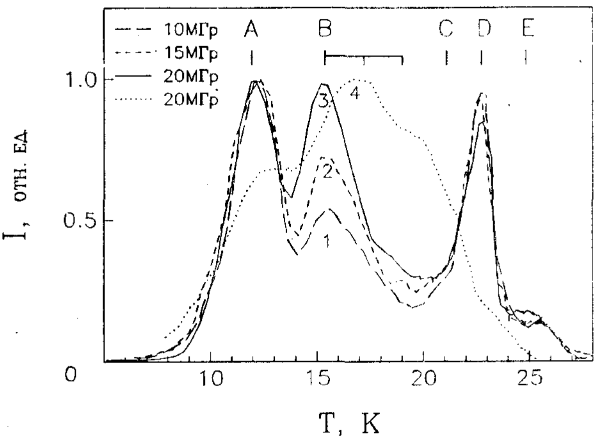

Рис. 1. Кривые термостимулированного высвечивания объемного (*1–3*) и тонкого (*4*) образцов Ar для различных доз облучения.

шению к типу ловушек (электронные или дырочные), подразумевающихся в расчетах. Для определенности рассмотрим кристалл, в котором ниже дна зоны проводимости расположено N электронных ловушек данного типа, из которых n заполнено электронами в результате первоначального облучения образца при низкой температуре. Нагрев образца стимулирует переход захваченных электронов в зону проводимости с вероятностью $p = s \exp(-E_a/kT)$, где E_a — энергия активации процесса; k — постоянная Больцмана; s — частотный фактор. Из зоны проводимости электрон может либо рекомбинировать с дыркой, либо снова быть захваченным ловушкой. Соответствующие скорости возбуждения $R_{\rm ex}$, рекомбинации $R_{\rm recomb}$ и перезахвата $R_{\rm recap}$ электрона запишем в виде [14]

$$R_{\rm ex} = ns \exp\left(-E_a/kT\right) ;$$

$$R_{\rm recomb} = n_c/\tau ;$$

$$R_{\rm recap} = n_c\left(N - n\right)\sigma v_e ,$$

где n_c и τ — концентрация и время жизни свободных электронов в зоне проводимости; σ — сечение захвата электрона ловушкой; v_e — скорость теплового движения электрона в зоне проводимости. Как показано в работе [15], реальная физическая ситуация чаще всего описывается следующими соотношениями между этими скоростями: $R_{\rm recomb} \gg R_{\rm recap}$ и $R_{\rm ex} \gg R_{\rm recap}$. Это соответствует предположениям, что перезахват электронов в ходе нагрева образца пренебрежимо мал и электроны находятся в состоянии квазиравновесия и не накапливаются в зоне проводимости: $dn_c/dt \ll n_c/\tau \approx -dn/dt$. В данном случае кривая термолюминесценции будет описываться кинетическим уравнением первого порядка

$$I_{tl} = -\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) . \qquad (1)$$

Увеличение дозы облучения не должно изменять форму и положение пиков термолюминесценции [16] и, следовательно, данное приближение может быть использовано для твердого Ar. Дифференциальное уравнение (1) может быть решено аналитически для случая линейного по времени нагрева образца [17]. При нелинейном увеличении температуры со временем для решения уравнения (1) нами использовано численное интегрирование задачи Коши одношаговым методом Рунге—Кутта четвертого порядка [18]. Алгоритм был реализован в виде Паскаль-программы с шагом 10^{-4} с для 486/66 МГц персонального компьютера. Изменение температуры при нагреве аппроксимировалось интерполяционным полиномом пятой степени с коэффициентами $a_0 = 4{,}69199$; $a_1 = 0{,}231215$; $a_2 = 6{,}81515 \cdot 10^{-3}$; $a_3 = -1{,}74237 \cdot 10^{-4}$; $a_4 = 1{,}42617 \cdot 10^{-6}$; $a_5 = -3{,}99152 \cdot 10^{-9}$. В используемой модели для расчета кривой термолюминесценции необходимо было задать начальную концентрацию заполненных ловушек $n(t = 0)$ и кинетические параметры ловушек: энергию активации E_a и частотный фактор s. Рассчитывались одновременно семь типов невзаимодействующих ловушек A, B_1, B_2, B_3, C, D, E. Предполагалось, что все высвобождающиеся при нагреве образца электроны, рекомбинируя с дырками, дают вклад в термолюминесценцию. Кинетические параметры ловушек, с помощью которых наилучшим образом описываются все полученные кривые термостимулированного высвечивания, приведены в таблице. На рис. 2. в качестве примера представлено разложение кривой *3* (рис. 1) на компоненты.

В работе [7] было показано, что электронные ловушки проявляются в виде пика при 23 К на кривой термостимулированного высвечивания твердого Ar, допированного электроотрицательными примесями O_2 и Cl_2, которые сами являются хорошими ловушками для электронов. В чистом твердом Ar из-за преобладания сил короткодействующего отталкивания над силами дальнодействующего поляризационного притяжения [19] пороговая энергия фотоэлектронной эмиссии меньше ширины запрещенной зоны и вакуумный уровень лежит ниже дна зоны проводимости [20] (отрицательное

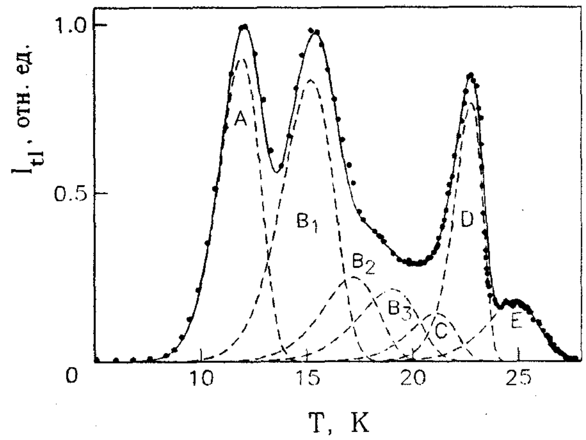

Рис. 2. Разложение кривой термолюминесценции твердого Ar на составляющие.

сродство к электрону). Вследствие этого при автолокализации экситонов вокруг автолокализованного центра формируется микрополость [21], что служит причиной десорбции [22] и дефектообразования [23], стимулированных автолокализацией. В нашем случае отрицательное сродство к электрону может быть основным фактором локализации электронов на вакансиях.

Пик *D* является наиболее устойчивой особенностью кривой термолюминесценции. Он доминирует в кривых термолюминесценции наиболее совершенных образцов, содержащих преимущественно равновесные дефекты (вакансии). Группа пиков *C, D, E* усиливается относительно других пиков в мелкодисперсных образцах, выращенных при низких температурах конденсации и содержащих большое количество неравновесных вакансий и их агрегатов. Частотный фактор пика *D* близок к дебаевской частоте аргона $\omega_D = 1{,}9\cdot10^{12}$ с$^{-1}$ [2], что говорит о том, что ловушки, формирующие этот пик, вероятнее всего связаны с вакансиями и их кинетические параметры определяются силовыми константами матрицы. Частотные факторы пиков *C* и *E* существенно ниже дебаевской частоты. Можно предположить, что ловушки типа *C* и *E* связаны с более сложными агрегатизированными дефектными комплексами, в которых связь захваченного электрона с кристаллической решеткой существенно отличается от случая локализации электрона на вакансии.

Комплекс пиков *A* и *B* характеризуется чрезвычайно низким значением частотного фактора. Это может быть обусловлено различными причинами. Возможно, в твердом Ar реализуются условия для проявления кинетики псевдо-первого порядка, когда электрон и дырка, образовавшиеся вследствие ионизации атома облучением, не выходят за радиус Онзагера и участвуют в парной рекомбинации [24]. С другой стороны, наличие набора ловушек предполагает возможность перезахвата носителей, высвободившихся в результате нагрева из мелких ловушек, более глубокими ловушками [25]. Кроме того, электроны могут вообще не выходить в зону проводимости, а рекомбинировать вследствие термостимулированного туннелирования [16] или локализованных переходов [16], формируя так называемые «транспортные пики» [26]. И наконец, возможна ситуация, когда энергии активации ловушек распределены непрерывно в некотором диапазоне [27] и суперпозиция пиков термолюминесценции, формируемых каждой из ловушек, образует широкий пик, частотный фактор которого будет существенно ниже частотных факторов компонент суперпозиции.

Увеличение относительной интенсивности пика *B* с увеличением дозы облучения свидетельствует о том, что ловушки типа *B* связаны с френкелевскими парами, образующимися в ходе облучения по одному из механизмов дефектообразования, стимулированного возбуждением электронной подсистемы [3,28]. Ионизация экситона на дефекте приводит к разделению электронной и дырочной составляющих экситона, поскольку вакансия является хорошей ловушкой для электрона, а междоузельный атом — центром локализации дырки Ar_2^+. В этом случае энергия активации парной электрон-дырочной рекомбинации будет зависеть от расстояния между компонентами пары Френкеля и форма пика термолюминесценции, связанного с таким сложным центром, будет определяться одним из механизмов, перечисленных выше. Дополнительным аргументом в пользу нашего предположения являются эксперименты по допированию образцов аргона тяжелыми атомами Au и Ag [7]. Локальная дисторсия решетки вокруг такого примесного атома облегчает локализацию электрона и дырки, образовавшихся в результате ионизации экситона на примеси. Термостимулированная рекомбинация электрона с локализованной на примеси дыркой усиливает пик термолюминесценции при 16 К. Аналогичный процесс рекомбинации электрона, локализованного на примесном атоме галогена, с автолокализованной дыркой Xe_2^+ исследован в работе [5]. Отметим, что автор работы [7] не проводил подробный кинетический анализ кривой термовысвечивания и поэтому в этой работе фигурируют только два пика при 16 и 23 К.

Как упоминалось выше, интенсивность пика *A* существенно уменьшается после первого термоциклирования. При этом, благодаря быстрой поверхностной диффузии, происходит отжиг структур, образовавшихся на поверхности образца при неравновесных условиях роста кристалла. Однако в исследуемом интервале температур отжиг аналогичных дефектных структур на межблочных границах поликристаллического образца затруднен. Поэтому пик *A*, связанный, как мы полагаем, с мелкими ловушками на поверхностях кристаллитов образца, не исчезает в результате термоциклирования.

Отметим, что в работе [29] методом изотермического отжига определены семь стадий отжига радиационных дефектов в твердом Ar, пять из которых происходят при $T < 23$ K и обусловливаются рекомбинацией точечных дефектов. Можно предположить, что зарегистрированные нами в этом же диапазоне температур пять пиков термолюминесценции должны коррелировать со стадиями отжига дефектов.

Заключение

Методом термоактивационной спектроскопии исследована термолюминесценция твердого Ar. Изучение кривой термостимулированного высвечивания при увеличении дозы облучения, ее эволюции в ходе циклов термоактивации и сравнительный анализ термолюминесценции образцов различной толщины позволили описать кривые термовысвечивания суперпозицией семи пиков термолюминесценции в диапазоне температур 5–28 K. В результате кинетического анализа кривых термовысвечивания определены энергии активации и частотные факторы ловушек.

Настояшая работа частично финансировалась Международным научным фондом, гранты U29000 и U29200.

1. Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*, Наука, Москва (1989).
2. Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, в кн: *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
3. E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, and S. A. Gubin, *Chem. Phys.* **189**, 415 (1994).
4. O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, A. N. Ogurtsov, and E. V. Savchenko, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 107 (1996).
5. M. E. Fajardo and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **89**, 4124 (1988).
6. R. Dersch, B. Herkert, M. Witt, H. -J. Stockmann, and H. Ackermann, *Z. Phys. B: Condensed Matter* **80**, 39 (1990).
7. A. Schrimpf, in: *Proc. of the Int. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter*, SPIE 2362, 592 (1994).
8. M. Kirm and H. Niedrais, *J. Lumin.* **60-1**, 611 (1994).
9. M. Hufnagel, *Diploma thesis*, The University of Hamburg (1994).
10. И. Я. Фуголь, А. Н. Огурцов, О. Н. Григоращенко, Е. В. Савченко, *ФНТ* **18**, 44 (1992).
11. D. S. Betts and P. D. Townsend, *J. Phys.* **D26**, 849 (1993).
12. R. R. Haering and E. N. Adams, *Phys. Rev.* **117**, 451 (1960).
13. A. C. Lewandowski and S. W. S. McKeever, *Phys. Rev.* **B43**, 8163 (1991).
14. S. W. S. McKeever, B. G. Markey and A. C. Lewandowski, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **21**, 57 (1993).
15. A. C. Lewandowski, B. G. Markey, and S. W. S. McKeever, *Phys. Rev.* **B49**, 8029 (1994).
16. Y. Kirsh, *Phys. Status Solidi (a)* **129**, 15 (1992).
17. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.* **A184**, 366 (1945).
18. Y. S. Horowitz and D. Yossian, *Radiat. Prot. Dosim.* **60**, 1 (1995).
19. K. S. Song and R. T. Williams, *Self-trapped Excitons*, Springer Series in Solid-State Sciences, v. 105, Springer-Verlag, Berlin (1993).
20. N. Schwentner, F. J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, and E. E. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 528 (1975).
21. Ф. В. Кусмарцев, *ФНТ* **6**, 1047 (1980).
22. M. Runne, J. Becker, W. Laash, D. Varding, G. Zimmerer, M. Liu, and R. E. Johnson, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* **B82**, 301 (1993).
23. Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **14**, 399 (1988).
24. J. Hagekyriakou and R. J. Fleming, *J. Phys.* **D15**, 1795 (1982).
25. P. W. Levy, *Nucl. Tracks* **10**, 21 (1985).
26. I. Glowacki and J. Ulanski, *J. Appl. Phys.* **78**, 1019 (1995).
27. W. F. Hornyak and R. Chen, *J. Lumin.* **44**, 73 (1989).
28. A. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl, J. Becker, and G. Zimmerer, *HASYLAB Annual Report 1995*, DESY, Hamburg (Jan. 1996), p. II.-79.
29. R. Balzer, in: *Abstr. Int. Conf. Defects in Insulating Crystals*. ZINATNE, Riga (1981).

Thermoluminescence of solid argon: kinetic analysis of the glow curve

A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko,
O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, and I. Ya. Fugol'

Thermoluminescence of solid Ar preirradiated by slow electrons is investigated. The glow curve is treated in terms of the first-order kinetics. Activation energies and frequency factors of traps are determined. The 23 K thermoluminescence peak is supposed to be related electrons localized on the vacancies. The investigation of variations in the thermoluminescence behavior with increasing exposure dose made it possible to identify the features associated with the radiation induced defects.