

Посвящается безвременно ушедшему М. А. Казаряну, другу, учителю и выдающемуся ученому. Нам всем будет его очень не хватать.

УДК 538.97; 538.958

## РОЛЬ ЗАТРУДНЕННОГО ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КИНЕТИКЕ ТЕРМО- И ОПТИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. С. Селюков<sup>1,2,3</sup>, А. Э. Применко<sup>3</sup>, Т. А. Гарденина<sup>4</sup>, М. И. Данилкин<sup>1</sup>

*Специально для случая затрудненного транспорта носителей заряда рассмотрена упрощенная кинетическая модель ТСЛ и ОСЛ. Для ОСЛ с транспортным барьером получена функция отклика, представляющая интерес для предельного случая режима насыщения (оптический член в модели превышает все остальные члены). При этом максимум этой функции не зависит от интенсивности стимулирующего света, а пропорционален вероятности рекомбинации, которая, в свою очередь, зависит от транспортного барьера и температуры. Высокий барьер делает ОСЛ неэффективной, тогда как при повышенных температурах ОСЛ-отклик может увеличиваться для барьеров средней величины. Если носители заряда при их высвобождении светом забрасываются дальше в зону, то в процессе термализации они могут преодолеть транспортный барьер, что понижает требуемую для ОСЛ температуру.*

**Ключевые слова:** термостимулированная люминесценция, оптически стимулированная люминесценция, кинетическая модель, транспортный барьер, тетраборат лития, центры захвата.

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: selyukov@lebedev.ru.

<sup>2</sup> Московский политехнический университет, 107023 Россия, Москва, Большая Семеновская, 38.

<sup>3</sup> Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1.

<sup>4</sup> Всероссийский институт научной и технической информации РАН, 125190 Россия, Москва, ул. Усевича, 20.

*Введение.* В течение длительного времени твердотельные люминесцентные детекторы радиации служат основой для персональной дозиметрии. Для считывания их подвергают либо нагреванию, либо воздействию стимулирующего света, что приводит к освобождению носителей заряда из ловушек. Для изучения дальнейшего поведения этих носителей и процессов рекомбинации используются различные кинетические модели. Существует много различных моделей, основанных на уравнениях баланса, которые описывают кинетику термостимулированной (ТСЛ) и оптически стимулированной (ОСЛ) люминесценции [1, 2] и даже учитывают перезахват носителей заряда и побочные каналы рекомбинации [3], а также внутреннее и внешнее тушение люминесценции [4]. Однако во многих случаях нет смысла использовать излишне усложненную модель, и к тому же большинство моделей не учитывает очень простой и важный фактор: наличие транспортного барьера для носителей заряда. Учитывать этот барьер надо хотя бы потому, что при оптическом высвобождении носителей заряда они далеко не всегда приобретают энергию, достаточную для того, чтобы достичь центров рекомбинации в процессе термализации (структура валентной зоны или зоны проводимости часто требует преодоления транспортных барьеров при движении носителей заряда). Это особенно характерно для сложных оксидов и солей с кислородсодержащими анионами, у которых зонная структура частично распадается на подзоны с неполным перекрытием [5, 6].

Цель данной работы – предложить простую модель, позволяющую показать роль транспортного барьера материала детектора при термическом и оптическом считывании дозы. Простейшим способом учета транспортного барьера для носителей заряда в кинетических уравнениях будет включение Больцмановского фактора в вероятность излучательной рекомбинации. В то же время, саму систему уравнений разумно взять самую простую, без учета побочных каналов рекомбинации и тушения. Во-первых, для практического применения люминесцентных материалов в дозиметрии важно, чтобы каналов рекомбинации было как можно меньше, поскольку наличие побочных каналов расхода носителей заряда в процессе их запасания и считывания приводит к нелинейности как по дозе, так и по мощности дозы. Во-вторых, на примере более простой модели мы более отчетливо продемонстрируем именно роль транспортного барьера, а не роль совокупности различных факторов. И, в-третьих, система уравнений в нашем простом случае имеет аналитическое решение, что облегчает анализ.

*Кинетическая модель.* Упрощенная модель рассматривает квази-внутрицентральной процесс, без потерь и побочных каналов рекомбинации. Рассматриваются ловушки только одного типа. Анализируется случай, когда дырки высвобождаются и происхо-

дит их транспорт на центры рекомбинации, где захвачены электроны. Ту же модель без принципиальных ограничений можно использовать и для электронов.

Рассмотрим тепловое и оптически стимулированное высвобождения дырок. В обоих случаях затрудненный перенос носителей заряда учтем с помощью эффективного энергетического барьера  $E_R$ . Пусть  $N_C$  – количество дырок, находящихся в ловушках,  $N_R$  – количество дырок, освобожденных из ловушек, но еще не вовлеченных в процесс рекомбинации,  $N_e$  – число электронов на центрах рекомбинации. Введем скорости процессов  $W_T$ ,  $W_C$  и  $W_R$ .  $W_T$  – скорость теплового освобождения захваченных дырок:  $W_T = W_{T0} \cdot \exp(-E_T/kT)$  ( $E_T$  – энергия термической активации,  $W_{T0}$  – частотный фактор),  $W_C$  – скорость повторного захвата освобожденных дырок в ловушки,  $W_R$  – скорость рекомбинации дырок, освобожденных из ловушек, записываемая аналогично  $W_T$ :  $W_R = W_{R0} \cdot \exp(-E_R/kT)$ . При оптическом освобождении мы предполагаем, что стимулирующий свет переводит электрон из валентной зоны на центр, где была захвачена дырка (что эквивалентно забросу дырки в валентную зону), при этом число переходов в секунду –  $W_O$ . Количество дырок на центрах захвата  $N_C$  уменьшается как за счет термического, так и оптического высвобождения и увеличивается за счет повторного захвата:

$$\frac{dN_C}{dt} = W_C \cdot N_R - W_T \cdot N_C - W_O \cdot N_C. \quad (1)$$

По окончании процесса запасаания исходное количество захваченных носителей заряда (как электронов, так и дырок) равняется  $N_{C0}$ . Эти носители начинают расходоваться в процессе высвечивания, причем в каждый момент времени суммарное число все еще захваченных, уже освобожденных и уничтоженных рекомбинацией носителей равно этому исходному количеству. Количество освобожденных дырок увеличивается за счет как термического, так и оптического опустошения ловушек и уменьшается из-за повторного захвата и рекомбинации:

$$\frac{dN_R}{dt} = W_T \cdot N_C + W_O \cdot N_C - W_C \cdot N_R - W_R \cdot N_R. \quad (2)$$

Мы предполагаем, что количество электронов на центрах рекомбинации уменьшается лишь благодаря рекомбинации только с ближайшими освобожденными дырками, поэтому член, соответствующий рекомбинации, является линейным:  $I_{LUM} = -dN_e/dt = W_R \cdot N_R$ . Следовательно, интенсивность люминесценции  $I_{LUM}$  может быть получена путем решения системы линейных дифференциальных уравнений (1)-(2). Группируя члены с  $N_C$ , дифференцируя (2) и исключая  $N_C$ , получим дифференциальное уравнение

второго порядка для  $N_R$ :

$$\frac{d^2 N_R}{dt^2} + (W_O + W_T + W_C + W_R) \cdot \frac{dN_R}{dt} + (W_O + W_T) \cdot W_R \cdot N_R = 0. \quad (3)$$

Общее решение (3) имеет вид  $A \cdot \exp(\lambda \cdot t)$ . Подстановка этого выражения в (3) дает два корня:

$$\lambda_1 = \frac{-(W_C+W_R+W_O+W_T) - \sqrt{(W_C+W_R+W_O+W_T)^2 - 4 \cdot (W_O+W_T) \cdot W_R}}{2},$$

$$\lambda_2 = \frac{-(W_C+W_R+W_O+W_T) + \sqrt{(W_C+W_R+W_O+W_T)^2 - 4 \cdot (W_O+W_T) \cdot W_R}}{2}.$$

Для удобства сделаем замену:  $\tau_1 = -1/\lambda_1$  и  $\tau_2 = -1/\lambda_2$ :

$$\tau_1 = \frac{(W_C+W_R+W_O+W_T) - \sqrt{(W_C+W_R+W_O+W_T)^2 - 4 \cdot (W_O+W_T) \cdot W_R}}{2 \cdot (W_O+W_T) \cdot W_R},$$

$$\tau_2 = \frac{(W_C+W_R+W_O+W_T) + \sqrt{(W_C+W_R+W_O+W_T)^2 - 4 \cdot (W_O+W_T) \cdot W_R}}{2 \cdot (W_O+W_T) \cdot W_R}.$$

Тогда уравнение (3) можно переписать в виде:

$$\frac{d^2 N_R}{dt^2} + \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \cdot \frac{dN_R}{dt} + \frac{1}{\tau_1} \cdot \frac{1}{\tau_2} \cdot N_R = 0. \quad (3')$$

Решение уравнения (3') представляет собой сумму двух затухающих экспонент:

$$N_R = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2). \quad (4)$$

Параметры  $A_1$  и  $A_2$  можно найти, используя начальные условия. Перед включением стимулирующего света при комнатной температуре (когда  $W_T$  и  $W_R$  малы) имеем  $N_C|_{t=0} = N_{C0}$ ,  $\frac{dN_C}{dt}|_{t=0} = 0$ ,  $N_R|_{t=0} = 0$  и  $\frac{dN_R}{dt}|_{t=0} = 0$ . Эти начальные условия подходят для моделирования пика ТСЛ путем численного решения исходной системы (1)–(2) (с линейным ростом температуры  $T = T_0 + \beta \cdot t$ , без оптического члена  $W_O$  и с использованием метода Рунге–Кутты). Для ОСЛ нужны другие начальные условия: включение света не может создать разрыв функции  $N_R(t)$ , отчего ее начальное значение остается равным нулю, но производная изменяется скачком ( $\frac{dN_R}{dt}|_{t=0} = (W_O + W_T) \cdot N_{C0}$ ), как следует из уравнения (2). Решение (4) принимает вид:  $N_R(t) = \frac{N_{C0} \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot (W_O + W_T)}{\tau_2 - \tau_1} \cdot (e^{-t/\tau_2} - e^{-t/\tau_1})$ . Учитывая, что  $\frac{1}{\tau_1} \cdot \frac{1}{\tau_2} = (W_O + W_T) \cdot W_R$  и  $I_{LUM} = W_R \cdot N_R$ , решение для  $I_{LUM}$  можно переписать следующим образом:

$$I_{LUM}(t) = \frac{N_{C0}}{(\tau_2 - \tau_1)} \cdot (e^{-t/\tau_2} - e^{-t/\tau_1}). \quad (5)$$

Это функция отклика ОСЛ. Она достигает максимума при  $t = t_m$ :  $t_m = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \frac{\ln(\tau_2) - \ln(\tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}$ .

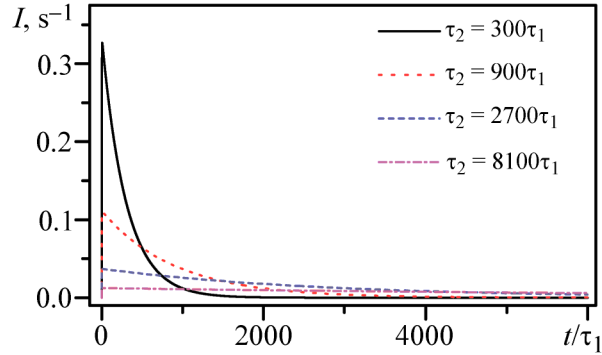


Рис. 1: Затухание люминесценции при ОСЛ с непрерывной стимуляцией при  $\tau_2 \gg \tau_1$  ( $\tau_1 = 0.01$  с), при этом максимальная интенсивность свечения становится пропорциональной  $1/\tau_2$ ;  $t = 0$  с – момент включения стимулирующего света.

Функции отклика ОСЛ показаны на рис. 1. Как правило, интенсивность высвечивающего света довольно высока, и оптический член  $W_O$  может быть намного больше, чем все остальные члены вместе ( $W_T, W_C, W_R$ ). Эта ситуация соответствует режиму насыщения. В этом режиме мы имеем  $\tau_2 \gg \tau_1$ , где  $\tau_1$  стремится к  $W_O^{-1}$ , а  $\tau_2$  – к  $W_R^{-1}$ . В этом случае быстрая экспонента в (5) имеет вид ступеньки, а при  $t > t_m$  функция отклика (5) превращается в  $I_{LUM}(t) \approx N_{C0} \cdot W_R \cdot e^{-t/\tau_2} \approx N_{C0} \cdot W_R \cdot e^{-t \cdot W_R}$ . В итоге отклик ОСЛ в режиме насыщения не зависит от интенсивности стимулирующего света, но зависит от  $W_R$ , и, следовательно, зависит от транспортного барьера и температуры:  $W_R = W_{R0} \cdot \exp(-E_R/kT)$ . Функции  $I_{LUM}(t)$  на рис. 1 построены для  $\tau_2 \gg \tau_1$ , так что они соответствуют режиму насыщения. Хорошо видно, что максимум интенсивности становится очень малым для  $\tau_2 = 81$  с ( $I_{max} \approx 1/\tau_2$ ).

*ТСЛ с затрудненным транспортом.* Влияние транспортного барьера на ТСЛ иллюстрирует рис. 2. Поскольку у тетрабората лития ( $Li_2B_4O_7$ ) транспорт дырок затруднен в “слоистой” валентной зоне, мы взяли соответствующие параметры из работы [6]:  $E_T = 0.76$  эВ,  $W_{T0} = 1.06 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>,  $W_{R0} = 0.39 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>. Увеличение  $E_R$  не влияет на пик ТСЛ, пока  $E_R$  не сравняется с  $E_T$ . При дальнейшем увеличении  $E_R$  пик ТСЛ становится выше и уже, а затем максимум пика смещается к более высоким температурам (рис. 2(а)). При  $E_R < E_T$  рост скорости повторного захвата  $W_C$  лишь незначительно влияет на форму и положение пика ТСЛ (рис. 2(б)). При  $E_R > E_T$  пик ТСЛ меняется с вариациями  $W_C$ , становясь выше и уходя в область более высоких температур с ростом  $W_C$  (рис. 2(в) и 2(д)).

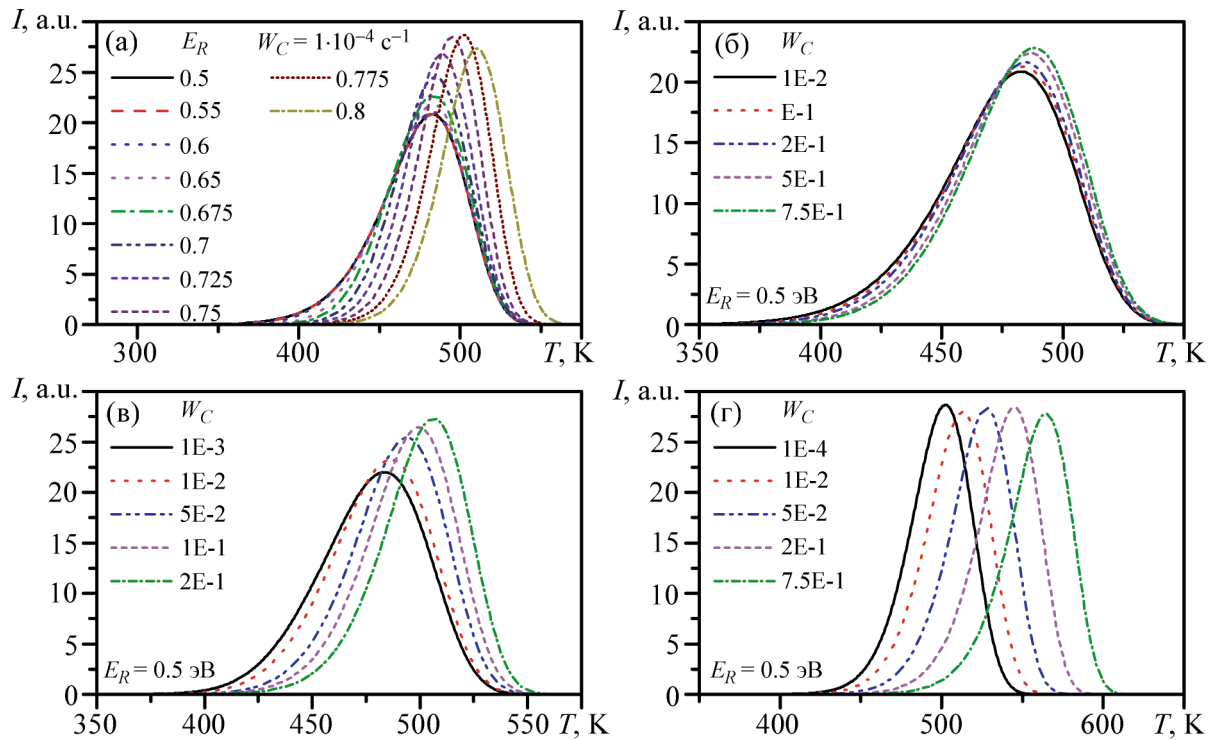


Рис. 2: Пики ТСЛ для различных величин транспортных барьеров  $E_R$  при постоянном  $W_C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (а); роль вариаций  $W_C$  для пиков ТСЛ при  $E_R = 0.5 \text{ эВ}$  (б),  $E_R = 0.65 \text{ эВ}$  (в) и  $E_R = 0.775 \text{ эВ}$  (г).

Хотя форма и положение пика ТСЛ связаны с кинетическими параметрами, обратная задача определения этих параметров с использованием экспериментального пика связана со значительными вычислительными трудностями. Но эти параметры, даже будучи получены, могут лишь частично использоваться для описания кинетики ОСЛ.

*ОСЛ с затрудненным транспортом.* Было показано, что амплитуда ОСЛ-отклика сильно зависит от  $\tau_2$ , который в режиме насыщения (при  $W_O \gg W_T, W_R$  и  $W_C$ ) стремится к  $W_R^{-1}$ . На рис. 3 даны зависимости  $\tau_1$  и  $\tau_2$  от  $W_O$  для различных значений транспортного барьера  $E_R$ . Также представлены асимптотические значения для  $\tau_1$  и  $\tau_2$  ( $W_O^{-1}$  и  $W_R^{-1}$  соответственно). Для расчетов  $W_R$  использовали  $W_{R0} = 0,39 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ , взятый из [6], поскольку  $W_{T0}$  и  $W_{R0}$  определяются в основном фононным спектром и не будут сильно меняться при температурах выше дебаевской (для  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\Theta_D = 303 \text{ K}$ , таблица II, представленная в [7]).

При более низком барьере  $E_R$  (рис. 3(а)) режим насыщения проявляется при более высоком  $W_O$ , но при этом  $\tau_2$  мало, что означает более высокую скорость  $W_R$  и

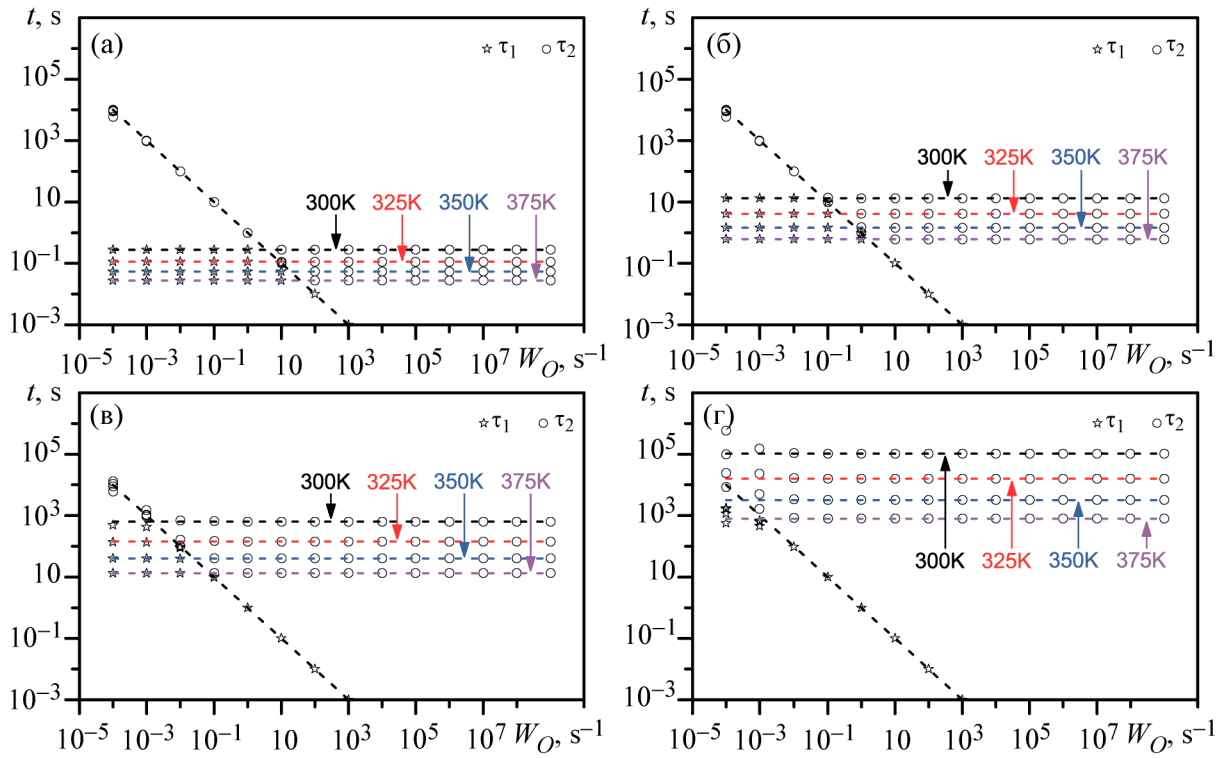


Рис. 3: Зависимость  $\tau_1$  и  $\tau_2$  от числа оптических переходов в секунду  $W_O$  для  $E_R = 0.3$  эВ (а)  $0.4$  эВ (б),  $0.5$  эВ (в),  $0.63$  эВ (г). Асимптотические значения для  $\tau_1$  ( $W_O^{-1}$ ) и  $\tau_2$  ( $W_O^{-1}$ ) при различных температурах показаны пунктирными линиями.

более высокий максимум интенсивности ОСЛ. При повышении  $E_R$  (рис. 3(б) и 3(в)) уменьшается требуемое для насыщения значение  $W_O$ , но асимптотическое значение  $\tau_2$  становится настолько велико, что интенсивность ОСЛ исчезающе мала и оптическое считывание становится невозможным (рис. 3(г)).

Отметим два интересных факта. Во-первых, асимптоты у  $\tau_1$  и  $\tau_2$  меняются местами до и после насыщения. Во-вторых, транспортный барьер, взятый из кинетики ТСЛ, не подходит для описания ОСЛ, так как при  $E_R = 0.63$  эВ в режиме насыщения  $\tau_2 = 100000$  с, а экспериментальное значение  $\tau_2$  на два порядка меньше [8]. Считывание методом ОСЛ обеспечивает заброс дырок в более глубокие состояния в валентной зоне, и при термализации дырки преодолевают последовательные барьеры. Это снижает эффективный транспортный барьер  $E_R$  при считывании ОСЛ. Только одновременное нагревание и оптическая стимуляция сделали бы возможным опустошение ловушек при высоком транспортном барьере, но это имеет смысл только при не слишком высоком барьере.

*Заключение.* Рассмотрена простая математическая модель, описывающая кинетику ТСЛ и ОСЛ с затрудненным транспортом носителей заряда. Высокий транспортный барьер усложняет ОСЛ-считывание, но ТСЛ-считывание остается возможным, хотя при кластеризации примесей может наблюдаться как сверхлинейность дозовой зависимости, так и обратимое смещение дозиметрического пика ТСЛ [9]. При интенсивном стимулирующем свете и его эффективном поглощении ловушками возникает режим насыщения. Тогда интенсивность ОСЛ не зависит от интенсивности стимулирующего света и пропорциональна скорости излучательной рекомбинации  $W_R = W_{R0} \cdot \exp(-E_R/kT)$ . Поэтому считывание ОСЛ при повышенной температуре может увеличить интенсивность ОСЛ-отклика при не слишком высоком транспортном барьере и для точного ОСЛ-считывания нужно стабилизировать температуру образца. Рассматриваемая модель применена к образцам  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ , описанным в [6] и [8]. Транспортный барьер  $E_R$ , полученный из моделирования ТСЛ, не подходит для описания кинетики ОСЛ, поскольку при ТСЛ и ОСЛ дырки переходят в разные состояния в валентной зоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-72-20088-п).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. Majgier, M. Biernacka, and A. Mandowski, *Radiat. Meas.* **127**, 106142 (2019). DOI: 10.1016/j.radmeas.2019.106142.
- [2] I. N. Ogorodnikov and N. E. Poryvai, *Thermoluminescence kinetics of lithium borate crystals. J. Lumin.* **132**(6), 1318 (2012). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.01.009.
- [3] A. Mandowski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**(1), 17 (2004). DOI: 10.1088/0022-3727/38/1/004.
- [4] A. G. Wintle, *Thermal quenching of thermoluminescence in quartz. Geophys. J. Int.* **41**(1), 107 (1975). DOI: 10.1111/j.1365-246X.1975.tb05487.x.
- [5] N. A. Deskins and M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C* **113**(1), 346 (2009). DOI: 10.1021/jp802903c.
- [6] A. Ratas, M. Danilkin, M. Kerikmäe, et al., *Proc. Est. Acad. Sci.* **61**(4), 279 (2012). DOI: 10.3176/proc.2012.4.03.
- [7] A. É. Aliev, V. F. Krivorotov, and P. K. Khabibullaev, *Phys. Solid State* **39**(9), 1378 (1997). DOI: 10.1134/1.1130083.
- [8] M. Danilkin, I. Jaek, M. Kerikmäe, et al., *Radiat. Meas.* **45**(3), 562 (2010). DOI: 10.1016/j.radmeas.2010.01.045.



- [9] M. I. Danilkin, Y. A. Koksharov, I. Romet, et al., Radiation Measurements **126**, 106134 (2019). DOI: 10.1016/j.radmeas.2019.106134.

Поступила в редакцию 24 августа 2020 г.

После доработки 30 сентября 2020 г.

Принята к публикации 1 октября 2020 г.