Лабораторная работа 1

Выращивание монокристаллов методом Чохральского

Цель работы освоить методику градуировки теплового узла ростовой установки и изучить особенности выращивания монокристаллов из расплава методом Чохральского.

Используемое оборудование: лабораторный стенд для выращивания монокристаллов методом Чохральского на открытом воздухе, ростовая установка «Редмет-10М».

Введение

Кристаллами называются все твердые тела, в которых составляющие их атомы расположены строго закономерно, образуя правильную, состоящую из повторяющихся элементов пространственную решетку. Кристаллов существует огромное множество, они отличаются многообразием форм, а их структура существенно определяется условиями роста [1].

Фторид лития это щелочно-галоидный кристалл, при нормальных условиях — белый порошок или прозрачный бесцветный кристалл, негигроскопичный, почти не растворим в воде. Растворяется в азотной и плавиковой кислоте. Образует ионный кристалл с кубической решёткой (рис.1). Постоянная решетки а=4,027нм, температура плавления 849 °С.



Рис. 1. Кристаллическая решетка LiF

Кристаллы фторида лития обладают высокой прозрачностью от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра (0,12...6 мкм) [2], поэтому они используется в ультрафиолетовой (в т.ч. в области вакуумного ультрафиолета, где его прозрачность превосходит все прочие оптические материалы) и инфракрасной оптике. Также они применяются для измерения доз облучения методом термолюминесцентной дозиметрии. Термолюминесценция – разновидность люминесценции, возникающей при нагревании вещества, предварительно возбуждённого светом или жёстким Термолюминесценция наблюдается излучением. V многих кристаллофосфоров, минералов, некоторых стекол И органических люминофоров. При нагревании освобождаются электроны, захваченные ловушками в процессе облучения материала и происходит излучательная рекомбинация ионизованными при возбуждении ИХ С центрами люминесценции.

Термолюминесцентный метод основан на использовании активированных добавками веществ, надолго запасающих энергию, переданную им излучением, и освобождающих ее при нагревании в виде фотонов термолюминесценции. В качестве термолюминофоров широко используется фторид лития, активированный магнием, фосфором, медью и титаном.

Термолюминесцентные детекторы – это синтезированные моно- или поликристаллические термолюминофоры, небольших размеров (3-5 мм). Такие детекторы на основе фторида лития характеризуются тканеэквивалентностью, химической инертностью и слабой чувствительностью к ультрафиолетовому излучению.

CO PAH B ИГХ была разработана технология получения монокристаллических детекторов LiF:Mg,Ti (ДТГ-4), которая в последствии АЭНХК была промышленно В Г. освоена на Ангарске. Термолюминесцентные детекторы на основе фторида лития сегодня активно применяются для индивидуального радиационного контроля, в клинической дозиметрии и радиологии.

1. Метод Чохральского

Методы выращивания кристаллов из расплава являются наиболее распространенными в промышленном производстве крупных монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов. Принцип вытягивания кристаллов из расплава впервые был предложен немецким ученым Дж. Чохральским в 1916 г.

В настоящее время существует значительное количество модификаций этого метода, которые объединяются под общим названием метод Чохральского.



Рис. 2. Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского: 1 – ростовая камера; 2 – смотровое окно; 3 – затравка; 4 – монокристалл; 5 – переохлажденный столбик расплава; 6 – тигель; 7 – графитовый стакан; 8 – резистивный нагреватель; 9 – источник магнитного поля; 10 – устройство подъема и вращения тигля; 11 – тепловые экраны

Схема выращивания кристалла методом вытягивания из расплава приведена на рис. 2. Суть метода состоит в следующем. Шихту загружают в тигель, затем расплавляют в герметичной камере в вакууме или инертной атмосфере. Непосредственно перед началом выращивания кристалла расплав

выдерживают при температуре несколько выше температуры плавления для очистки от летучих примесей. Далее затравку прогревают, выдерживая ее над расплавом для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава. Затравка представляет собой монокристалл высокого структурного совершенства С минимальной плотностью дислокаций, который вырезается в строго определенном кристаллографическом направлении. Термоудар затравки может привести к увеличению в ней плотности дислокаций, которые развиваются в выращиваемом кристалле, ухудшая его структурное совершенство. Поверхностные нарушения, возникающие при вырезании затравки, удаляют химическим травлением.

После прогрева затравку погружают в расплав и оплавляют для удаления поверхностных загрязнений. Процесс вытягивания кристалла начинают с формирования *шейки монокристалла*, представляющей собой тонкий монокристалл. Диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, длина должна составлять несколько ее диаметров.

Шейку формируют с одновременным понижением температуры расплава, большой линейной скоростью и при больших осевых градиентах Это приводит к пересыщению температуры. вакансиями области монокристалла вблизи фронта кристаллизации, что при соответствующей кристаллографической ориентации затравки облегчает движение и выход на поверхность кристалла дислокаций, проросших из затравки. Для этого затравка должна быть ориентирована так, чтобы плоскости скольжения дислокаций располагались под как можно бо́льшими углами к направлению роста кристалла.

является Следующей после формирования шейки операцией разращивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т. е. так называемый выход на диаметр. Для предотвращения увеличения плотности дислокаций угол разращивания делают довольно После выхода на диаметр условия выращивания малым. кристалла стабилизируют с целью получения слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства. На данном этапе тепловые условия процесса определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых, в свою очередь, зависят форма фронта кристаллизации, размеры переохлажденной области, диаметр и скорость роста кристалла

После выращивания кристалла заданных диаметра и длины, формируют обратный конус, плавно уменьшая диаметр кристалла, для того чтобы при

отрыве кристалла от расплава предотвратить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в его конечной части. Далее кристалл медленно охлаждают, для чего его поднимают на небольшое расстояние над расплавом и медленно снижают температуру нагревателя. Для обеспечения осевой симметрии теплового поля в расплаве в течение всего процесса выращивания тигель и кристалл одновременно вращают в противоположных направлениях.

Чтобы подавить движение потоков жидкости в электропроводящем расплаве и предотвратить неоднородное распределение примеси в растущем кристалле, тигель с расплавом помещают в магнитное поле, которое тормозит движение проводящего расплава. Наблюдается эффект магнитной вязкости, т. е. увеличение в магнитном поле вязкости расплава до величины, превосходящей его собственную кинематическую вязкость [3].

Задание 1. Градуировка теплового узла ростовой установки

Цель работы: Освоить методику градуировки теплового узла.

Задание:

1. Ознакомиться с устройством ростовой установки «Редмет-10». Научиться пользоваться ускоренным перемещением верхнего штока и контролировать текущую температуру нагревателя.

2. Произвести градуировку теплового узла печи и построить график его температурного градиента.

3. Пользуясь графиком, определить место, оптимального положения тигля с расплавом для выращивания кристаллов.

4. Определить изменение температурного градиента после помещения тигля в тепловое поле нагревателя.

1. Устройство ростовой установки «Редмет-10М»

Ростовая установка предназначена для выращивания монокристаллов из расплава методами Чохральского и Бриджмена-Стокбаргера. Установка позволяет проводить эксперименты как в вакууме 10⁻³ атм, так и в инертной атмосфере до 2 атм. Для создания необходимых условий возможно использование резистивных металлических и графитовых нагревательных элементов различных конфигураций. Рабочая температура до 1600°С. Ростовая камера, верхний и нижний штоки, тоководы нагревателя охлаждаются водой. В установка оснащена механизмами перемещения,

вращения затравки и тигля с плавно регулируемой скоростью. Нагрев и охлаждение нагревательного элемента контролируется электронным блоком ПРОТЕРМ-100, который позволяет в автоматическом режиме по заданной программе производить нагрев, охлаждение и выдержку температурных полок.

Нагреватель установки питается от сети переменного тока 220В через понижающий трансформатор 220/48В и управляется по первичной цепи мощными тиристорами. Управляющее напряжение тиристоров задается электронным блоком ПРОТЕРМ-100.

ВНИМАНИЕ! Ток нагревателя достигает 130А. Во избежание поражения электрическим током не следует касаться тоководов и спирали нагревателя во время работы.

Блок управления ПРОТЕРМ-100 способен поддерживать заданную температуру нагревателя в автоматическом режиме. Для этого необходимо перевести с ручного режима управления в автоматический кнопкой

Устройство перемещения верхнего штока представляет собой электродвигатель, нагруженный на шкив шестереночного механизма, который является редуктором червячного механизма перемещения салазок держателя верхнего штока. Ускоренное перемещение верхнего штока включается при помощи двухпозиционного тумблера «уск. перемещ», расположенного на панели управления установки. Пользоваться выключателем следует через нейтральное положение, не допуская резкого переключения перемещения вверх-вниз.

Перемещение нижнего штока с подставкой под тигель возможно как с использованием электродвигателя, так и вручную путем вращения рукояти перемещения. У нижнего штока имеется линейка для контроля его положения по высоте.

Для успешного затравливания и кристаллизации необходимо измерение точного значения температуры расплава и знание температурного градиента нагревательного элемента. **Температурный градиент** – это величина изменения температуры на единицу длины в направлении распространения теплоты, т.е. по направлению нормали к изотермической поверхности [3]. Для измерения температур в диапазоне от -270°C до 1500°C хорошо себя зарекомендовали термопары «металл-металл». Для измерения более высоких температур обычно используют термоэлектрические пирометры. Пирометр прибор для бесконтактного измерения температуры тел. Принцип действия основан на измерении мощности теплового излучения объекта измерения преимущественно в диапазонах инфракрасного излучения и видимого света. Термоэлектрические пирометры состоят из оптической системы, набора термопар и регистрирующего устройства (милливольтметра, потенциометра).

Термопара представляет собой пару проводников из различных материалов, соединенных на одном конце и формирующих часть устройства, использующего термоэлектрический эффект для измерения температуры. Принцип действия термопары основан на эффекте Зеебека или, иначе, Между термоэлектрическом эффекте. соединёнными проводниками имеется контактная разность потенциалов; если стыки связанных в кольцо проводников находятся при одинаковой температуре, сумма таких разностей потенциалов равна нулю. Когда же стыки находятся при разных температурах, разность потенциалов между ними зависит от разности температур. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости называют коэффициентом термо-ЭДС. У разных металлов коэффициент термо-ЭДС разный и, соответственно, разность потенциалов, возникающая между концами разных проводников, будет различная. Величина электродвижущей силы зависит от состава материала термопары и температуры замкнутых концов цепи. Результирующая ЭДС тем больше, чем больше разность температур горячего и холодного спая. При постоянной температуре одного из концов, выведенных к измерительному прибору (называемого холодным спаем), результирующая ЭДС определяется температурой второго конца (горячего спая), который вводится в расплав.

На практике для термопар чаще применяют следующие сочетания металлов: платинородий (10% Rh) - платина (ПП1); платинородий (30% Rh) - платинородий (6 % Rh) (ДР30/6), хромельалюмель (ХА); хромель-копель(ХК).

Термопара	Температурный предел, ⁰ С	
Медь-константан	400	
Серебро-константан	600	
Железо-константан	650	
Хромель-алюмель	900	
Платина-платинородий	1600	

Таблица 1. Типы термопар и их рабочие температурные интервалы

Горячий спай термопары, защищенный огнеупорным колпачком, опускается в расплав с таким расчетом, чтобы спай находился в середине объема расплава, что позволяет характеризовать его действительную температуру. Холодный спай термопары выводят к измерительным приборам. По показаниям этих приборов - по отдельным замерам температуры через определенные промежутки времени получают графики $T=f(\tau)$, в координатах ЭДС - время.

Зависимость между ЭДС в мВ и температурой в ⁰С устанавливают по результатам построения градуировочной кривой, т.е. проводят градуировку термопар.

Градуированную кривую строят по известным температурам плавления (кристаллизации) чистых металлов и соответствующим им значениям ЭДС, определяемым по экпериментальным кривым охлаждения. В нашей работе используется Pt-Pt/Rh термопара. В программу управляющего устройства ПРОТЕРМ100 введены градуировочные поправки для основных типов термопар, что позволяет измерять температуру в градусах Цельсия.

ВНИМАНИЕ! Термопарная проволока хрупкая, требует аккуратного обращения. Термопара помещена в защитный керамический кембрик, следует избегать резких изломов между секциями кембрика.

Порядок выполнения работы

1. Включить установку и вывести нагреватель на рабочий температурный режим (около 800°С).

2. Опустить закрепленную на верхнем штоке установки контрольную термопару к нижней части нагревателя и отметить нулевую точку измерения. Перемещая термопару вверх вдоль центральной оси нагревателя, измерить контрольные значения температур по высоте всего нагревателя. Время между измерениями каждой точки не менее 1 минуты.

3 Повторить измерение температурных точек при движении термопары от верхней части нагревателя вниз.

4. По полученным точкам построить градуировочный график нагревателя. Цена деления шкалы графика по высоте 5 мм, по температуре 5 °C. Составить таблицу температур для каждого положения термопары.

5. С помощью полученного графика определить оптимальное положение тигля для затравливания.

6. Данные записать в таблицу.

Таблица 2.

Высота	Показания контрольной термопары °С	Примечания

Задание 2. Выращивание монокристаллов фторида лития методом Чохральского на ростовой установке РЕДМЕТ - 10М

Цель работы: Изучение особенностей выращивания монокристаллов фторида лития из расплава методом Чохральского

Задание:

1. Ознакомиться с основами выращивания монокристаллов методом Чохральского;

2. Провести затравление и вырастить монокристалл фторида лития.

3. Результаты эксперимента внести в рабочий журнал.

Порядок выполнения работы

1. Перед включением нагревателя убедитесь, что водяная система охлаждения установки работает исправно. Это можно сделать визуально, посмотрев на слив, который находится с левой стороны установки (рис.3). В процессе эксперимента необходимо контролировать температуру сливающейся воды на ощупь. В случае нагрева воды сразу сообщить руководителю.

Включите вращение тигля и затравки. Оцените температуру по контрольной и регулировочной термопарам на блоке управления ПРОТЕРМ-100 - температура должна быть выше температуры плавления фторида лития (850°С). Контрольной термопара отображает температуру в районе верхнего края нагревателя, а управляющая термопара – в районе центральной части нагревателя, поэтому показания контрольной термопары и управляющей различаются.

Контролируя процесс визуально через смотровое окошко, необходимо добиться полного расплавления шихты в тигле.

2. Ход эксперимента отражается в рабочем журнале. Показания управляющей и контрольной термопар занесятся в таблицу через каждые 30 мин либо при каких-либо изменений в режимах процесса:

Время	Мощность	Температура	Температура	Примеч.
	(%)	(управл.терм.)	(контр. терм.)	
10:00	4	260	260	Расплав бесцв
10:30				



Рис. 3. Установка для выращивания монокристаллов «РЕДМЕТ-10м»: 1-система охлаждения, 2-вентили системы откачки воздуха, 3-тоководы, 4-шкаф управления установкой, 5-устройство перемещения и вращения

3. Переместите затравку вниз до прикосновения ее конца с расплавом. перемещение включается тумблером (рис.4). Ускоренное Контроль положения затравки ведётся визуально через смотровое окошко. Добейтесь начала образования мениска вокруг затравки. Если затравка оплавляется, то необходимо понизить температуру нагревателя задавая режим на ПРОТЕРМЕ100 примерно на 5 градусов и вновь попытаться получить мениск в расплаве.



Рис. 4. Тумблер включения ускоренного перемещения.

4. При образовании мениска, перейдите в режим рабочего хода затравки вверх на блоке управления тумблером «перемещение» и переключателем «ON» (рис5). Скорость перемещения затравки устанавливается около 7 мм/ч.

5. Постарайтесь вырастить качественный монокристалл, контролируя и при необходимости регулируя температуру расплава и скорость перемещения



Рис.5. Блок управления рабочим перемещением и вращением



Рис.6. Монокристаллы LiF, выращенные на установке «РЕДМЕТ-10»

Задание 3. Выращивание монокристаллов хлорида натрия на лабораторном стенде методом Чохральского на открытом воздухе

Цель работы: Ознакомиться с особенностями выращивания монокристаллов хлорида натрия из расплава методом Чохральского на открытом воздухе.

Задачи:

- 1. Изучить устройство и элементы управления лабораторного стенда для выращивания монокристаллов методом Чохральского на открытом воздухе.
- 2. Провести градуировку теплового узла и определить оптимальное положение тигля с шихтой (см. задание 1).
- 3. Подготовится к ростовому эксперименту, произвести затравление и вырастить монокристалл NaCl.
- 4. В процессе роста кристалла изменяя скорость вытягивания кристалла и температуру расплава попытаться применить метод перетяжек.
- 5. Результаты эксперимента зафиксировать в рабочем журнале.

Устройство лабораторного стенда для выращивания монокристаллов методом Чохральского на открытом воздухе

Стенд для выращивания монокристаллов методом Чохральского состоит из механизмов подъема и вращения затравки, нагревателя и блока управления ПРОТЕРМ100 (рис. 7).

Электродвигатели механизмов перемещения и вращения затравки рассчитаны на напряжение 127В и подключены через ЛАТР (понижающий трансформатор). Режим работы нагревателя задается блоком управления ПРОТЕРМ100.

ВНИМАНИЕ! Рабочие токи нагревателя могут достигать 30А.

Режим работы нагревателя задается блоком управления ПРОТЕРМ-100 с управляющей термопарой (платина – платина). Температура теплового узла задается на панели управления блока ПРОТЕРМ-100 в режиме процента открытия тиристоров.

Контрольная термопара (вольфрам-рений) подключена к милливольтметру (ТЕРМОДАТ). Контрольная термопара в процессе градуировки теплового узла закрепляется на верхнем штоке стенда вместо держателя затравки.



Рис. 7. Установка для выращивания кристаллов.

1 – двигатели подъема и вращения штока с затравкой, 2 – источник питания электродвигателей (ЛАТР), 3 – механизм подъема штока, 4 – механизм вращения штока, 5 - держатель затравки, 6 – нагреватель, обложенный огнеупорным материалом.

Ход работы

- 1. Поместить аллундовый тигель с шихтой в установку.
- 2. Включить блок управления стендом ПРОТЕРМ 100.



Рис. 8 Блок управления «Протерм- 100»

При включении на дисплее устройства отображается температура теплового узла (рис. 8а). Для включения нагрева нужно перейти в режим управления тиристоров нажав кнопку (2) (рис. 8б). Увеличение или уменьшение тока достигается кнопками (3) и (4) (рис. 8б). Установить значение открытия тиристоров 2% и вернуться в режим контроля температуры нажав кнопку (1). Поднять температуру нагревателя до 800°С и перевести установку в автоматический режим удерживая кнопку (5) до загорания индикатора зеленого цвета. В этом режиме ПРОТЕРМ100 поддерживает нужную температуру автоматически.

3. Аккуратно довести температуру нагревателя до 915°С, визуально контролируя процесс расплава шихты в тигле. Понизить температуру до 880°С и перевести ПРОТЕРМ-100 в автоматический режим. Погрузить конец вращающейся затравки в расплав и регулируя температуру расплава добиться образования мениска. При достижении образования мениска включить механизм подъема затравки.

4. Диаметр выращиваемого кристалла можно изменять варьируя температуру расплава в интервале приблизительно ±5°C. Следует установить оптимальный диаметр варьируя температуру расплава и скорость перемещения затравки в процессе выращивания.

5. Для снятия внутренних напряжений в кристалле используется так называемый «метод перетяжек». После начала роста кристалла температура повышается на 5-10°C, что приводит к уменьшению радиуса кристалла и

снятию в нем напряжений. Резкие изменения диаметра приводят к возникновению локальных напряжений в кристалле и, как следствие, к образованию дислокаций. Повышенная температура удерживается в течении приблизительно 40 минут, затем опять понижается до рабочей температуры роста. Диаметр кристалла также зависит от скорости перемещения затравки. Такое изменение параметров роста приводит к образованию перетяжки (рис. 9).



Рис.9. Кристалл выращенный с применением метода перетяжек



Рис. 10. Полученный кристалл хлорида натрия.

- 6. Продолжить выращивание кристалла, варьируя температуру расплава, скорость перемещения затравки и наблюдая за изменением формы получаемого кристалла. Ход эксперимента подробно фиксировать в рабочем журнале.
- 7. По окончании работы отключить механизмы перемещения и вращения затравки. Ручным приводом поднять полученный кристалл над тиглем и выключить нагреватель. Для извлечения кристалла из держателя дождаться полного остывания печи.
- 8. Зарисовать полученный кристалл в журнале и сделать выводы о влиянии температуры расплава и скорости роста на форму кристалла.

Контрольные вопросы

1. Что такое кристалл?

2. Какие основные методы выращивания кристаллов существуют?

3. Каковы особенности выращивания монокристаллов методом Чохральского.

- 4. Для чего проводится градуировка теплового узла?
- 5. Что такое температурный градиент?
- 6. Принцип работы термопары? Типы термопар.

7. Опишите устройство установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского. Какие основные принципы выращивания кристаллов методом Чохральского.

8. Какие параметры и как влияют на форму кристалла в процессе выращивания методом Чохральского ?

Рекомендуемая литература

- 1. Третьяков Ю.Д. «Нанотехнологии. Азбука для всех.» Физматлит, 2009
- 2. http://www.crystran.co.uk/lithium-fluoride-lif.htm
- 3. Чернов А.А. и др. "Современная кристаллография", Москва 1980

4. Солнцев Ю.П., Пряхин Е. И., Войткун Ф. Материаловедение.- М.: МИСиС. 1999

- 5. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра. 1977, 597 с.
- 6. Козлова О.Г. «Рост и морфология кристаллов», М.: МГУ 1972.
- 7. <u>http://dic.academic.ru/dic.nsf/stroitel/6039</u>
- 8. Лодиз Р., Р.Паркер. «Рост монокристаллов», М.: «МИР», 1974.

9. Хонигман Б. «Рост и форма кристаллов», М.: Иностранная литература, 1961.

10. Мюллер Г. «Выращивание кристаллов из расплава» М.: «МИР», 1991.

11. Петров Т. Г., Е. Б. Трейвус «Выращивание кристаллов из растворов», Л.: Недра, 1983.

Лабораторная работа 2

Фотолюминесцентная спектроскопия: измерение спектров люминесценции твердых тел

Цель работы состоит в ознакомлении с методом фотолюминесцентной спектроскопии путем измерения спектров люминесценции твердых тел при их облучении фотонами в ультрафиолетовой области спектра.

Используемое оборудование: спектрометр LS55

Теоретические основы метода

Люминесценция – это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела при данной температуре и имеющее длительность, превышающую период световых колебаний. Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения и показывает, что понятие люминесценции применимо только к совокупности атомов (молекул), находящихся в неравновесном состоянии. Вторая часть определения (признак длительности) была введена С.И.Вавиловым, чтобы отделить люминесценцию от различных видов рассеяния света, отражения света, параметрического преобразования света (явлений нелинейной оптики), тормозного излучения и излучения Черенкова. От различных видов рассеяния люминесценция отличается тем, что при люминесценции между поглощением испусканием И происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны. В результате этого при люминесценции теряется корреляция между фазами колебаний поглощённого и излученного света, т. е. излучение оказывается некогерентным.

Люминесценцию часто называют холодным свечением, чтобы подчеркнуть ее отличие от теплового излучения нагретых тел. Как известно, во всех случаях испускание кванта света (фотона) является результатом перехода электрона с одного энергетического уровня на другой, более низкий. свечение представляет собой процесс, возникающий Тепловое при равновесном распределении электронов по уровням энергии. В этом случае свечение достигает необходимой для наблюдения интенсивности только при относительно высокой температуре, когда тепловая энергия достаточна для заброса значительного числа электронов на уровни, расположенные на 1,5 -3,1 эВ выше над основным уровнем, что отвечает энергии квантов видимой области спектра. Свечение можно вызвать и при более низких температурах, если тем или иным способом увеличить количество электронов на верхних

уровнях так, чтобы оно превысило равновесное количество, т. е. перевести систему в неравновесное возбужденное состояние. Это как раз и происходит при люминесценции, когда система возбуждается, например, под действием ультрафиолетового или рентгеновского излучений, пучков заряженных частиц. Таким образом, в отличие от теплового излучения люминесценция представляет собой неравновесный процесс. Вещества, способные люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются люминофорами.

Заключительным актом всех видов люминесценции является спонтанный (самопроизвольный) квантовый переход излучающей состояния с большей энергией в состояние с меньшей микросистемы из энергией. Однако процессы передачи энергии центрам люминесценции, а элементарных процессов, осуществляющихся после также механизмы передачи энергии излучающей микросистеме, весьма разнообразны. Из всех способов возбуждения наиболее описанных простым является фотовозбуждение, энергия квантов когда световых передается непосредственно центрам люминесценции. В этом случае по механизмам элементарных процессов различают внутрицентровую и рекомбинационную люминесценцию.

Условно элементарных процессов внутрицентровой схемы люминесценции изображены на рис.3.1. а – обычная трехуровневая схема люминесценции; б – резонансная люминесценция, примесного центра экспериментально наблюдаться не может, так как излученный квант имеет ту же энергию, что и поглощенный; в –метастабильная люминесценция, некоторая разновидность, имеет место при переходе электрона из возбужденного состояния 3 в некое метастабильное состояние 4 с последующим переходом в состояние 2, из которого осуществляется излучательный переход (рис.3.1,в). Переход с метастабильного уровня 4 на излучательный уровень 2 происходит, как правило, при передаче тепловой энергии кристаллической решетке (нагреве кристалла), поэтому вероятность такого перехода сильно зависит от температуры.

Отличительной чертой рекомбинационной люминесценции является создание зонных электронов и дырок, и ионизация центра свечения при возбуждении сопровождаемая выбросом электрона в зону проводимости.



Рис.3.1. Схемы электронных переходов для различных видов люминесценции: а – спонтанная; б–резонансная; в–метастабильная; 1– основной уровень энергии; 2 – уровень излучения; 3 – уровень поглощения (возбуждения); 4 – метастабильный уровень

"Оторванный" от центра в процессе возбуждения электрон может захватываться ловушками, вероятность освобождения из которых зависит от температуры. В итоге излучение возникает в результате последующей рекомбинации (воссоединения) освобожденных из ловушек электронов с ионизованными центрами свечения. В результате выделяющейся энергии центр свечения переходит в возбужденное состояние и после процесса релаксации – в основное состояние с выделением кванта света, который наблюдается в виде люминесценции.

Характеристики люминесцирующих веществ

Важнейшими характеристиками люминесцирующего твердого тела являются спектры излучения (люминесценции), спектры возбуждения люминесценции, спектры поглощения, энергетический и квантовый выходы люминесценции, кинетика затухания люминесценции, а также степень линейной поляризации люминесценции.

Поглощение света в веществе описывается законом Бугера-Ламберта

$$\Phi(v) = \Phi_0(v) \exp(-k_v d) \tag{3.1}$$

где $\Phi_0(v)$ – поток плоской световой волны, падающей нормально на поверхность тела с частотой ?; $\Phi(v)$ – световой поток после прохождения им слоя вещества толщиной d. Величина k_v называется коэффициентом поглощения света частотой v и измеряется, как правило, в см⁻¹.

Спектром поглощения вещества называется зависимость коэффициента поглощения k_v от частоты, он характеризует поглощающую способность вещества по отношению к свету различной частоты v.

Энергетический выход люминесценции определяется как отношение излученной энергии W_{изл} к поглощенной в веществе энергии возбуждения W_{погл}

$$\eta_{\rm P} = W_{\rm ИЗЛ} / W_{\rm ПОГЛ} \,.$$
 (3.2)

Квантовый выход люминесценции есть отношение полного числа испущенных квантов люминесценции Nизл к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения Nпогл.

$$\eta_{\rm kb} = N_{\rm H31} / N_{\rm norm} \,. \tag{3.3}$$

Интенсивность люминесценции определяется как энергия (или число квантов) люминесценции, приходящаяся на единицу площади за единицу времени. Функция распределения интенсивности люминесценции по частотам J(v), или по длинам волн $J(\lambda)$, или по энергиям излучаемых квантов J(E) называется спектром люминесценции. Спектры люминесценции измеряются обычно в относительных единицах. Твердые тела имеют спектры люминесценции, состоящие из одной или нескольких полос (линий). В простейшем случае это может быть одна полоса гауссовой формы.

Спектром возбуждения люминесценции называется функция:

$$B(v) = J(v)_{\pi 60M} / J_0(v), \qquad (3.4)$$

где $J(v)_{люм}$ – интенсивность люминесценции, $J_0(v)$ – интенсивность падающего на люминофор возбуждающего света с частотой v. Иными словами, спектр возбуждения люминесценции показывает, фотонами каких энергий наиболее эффективно возбуждается выделенная полоса спектра люминесценции. Для понимания физических процессов в твердом теле это есть важнейшая характеристика.

Для различных полос спектра люминесценции спектры возбуждения могут отличаться, это определяется физикой процесса и означает, что спектр люминесценции зависит от энергии возбуждения, т.е. при разной энергии возбуждения могут наблюдаться полосы различной интенсивности. В общем случае спектр люминесценции при возбуждении, например рентгеновским излучением может отличаться от спектров фотолюминесценции. Кроме того, положение полос в спектре люминесценции и квантовый выход люминесценции зависят от температуры кристалла.

Ниже приведены примеры спектров люминесценции некоторых реальных кристаллов. Спектр люминесценции может состоять из нескольких узких линий, энергетическое положение которых соответствует переходу электронов с различных возбужденных уровней центра свечения на основной уровень. Кроме того, основной уровень (состояние) также может быть расщеплен в кристаллическом поле, поэтому в этом случае спектр люминесценции будет линейчатый. Такой спектр имеют, например, ионы редкоземельных элементов (Nd, Er, Tb, Ho и др.), рис.3.2. спектр люминесценции ионов Ce³⁺, широко используемых в качестве активатора в сцинтилляционных детекторах ионизирующих излучений, представлен на рис.3.3. Этот спектр люминесценции содержит две широкие полосы, которые соответствуют излучательным переходам с d уровней на расщепленные кристаллическим полем f уровни в ионе Ce^{3+} .

Модель потенциальных кривых

Модель потенциальных кривых применяется В спектроскопии молекул, колебания которых могут быть представлены как двухатомных колебания гармонического осциллятора, его потенциальная энергия пропорциональна квадрату смещения от положения равновесия. Графическое изображение этой зависимости дает потенциальную кривую, т. е. кривую зависимости потенциальной энергии от конфигурационной координаты х. Конфигурационная координата характеризует смещение иона или атома из равновесия. Зависимости положения потенциальной энергии OT конфигурационной координаты - потенциальные кривые - называют также конфигурационными диаграммами. Ими пользуются для описания процессов, происходящих внутри центра люминесценции.



Рис.3.2. Спектр фотолюминесценции кристалла CaF₂-Pr. Длина волны возбуждения 230 нм. Штриховой линией показан спектр, измеренный спустя 50 мкс после импульса возбуждения.

Длина волны возбуждения 147 нм. Относительно широкие полосы с длиной волны менее 200 нм принадлежат переходам 5d¹4f⁹-4f¹⁰, узкие полосы в длиной волны более 200 нм принадлежат 4f¹⁰- 4f¹⁰ переходам между возбужденными уровнями 4f оболочки.

Переход электрона с основного в возбужденное состояние вызывает изменение сил взаимодействия между атомами, образующими осциллятор, поэтому положения равновесия потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра люминесценции не совпадают. Обычно ветви параболы, отвечающей возбужденному состоянию, оказываются более пологими. Это учитывается при построении энергетической диаграммы (рис.3.4), на которой нижняя кривая соответствует основному, а верхняя–возбужденному состоянию центра, разница энергий между минимумами– Е0.



Рис.3.3. Спектр фотолюминесценции кристалла CaF2-0.01 mol.% HoF3 при T=6.7 К.

В основу рассмотрения электронных переходов в такой системе положен принцип Франка–Кондона, согласно которому электронный переход происходит так быстро, что относительное положение ядер при этом не успевает измениться. По этой причине на конфигурационной диаграмме электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. Стрелка, направленная вверх, изображает поглощение возбуждающего света. В возбужденном состоянии система остается некоторое время, достаточное для установления равновесной конфигурации. При этом избыток колебательной энергии, который приобретает центр свечения при возбуждении, передается кристаллической решетке (выделяется в виде тепла) – происходит колебательная релаксация возбужденного состояния центра точку В минимума потенциальной энергии. Возвращение системы основное В состояние сопровождается излучением, которое наблюдается В виде люминесценции. Такому переходу соответствует стрелка, направленная вниз. Из энергетической конфигурационной диаграммы следует, что максимум полосы излучения, т.е. максимум спектра люминесценции, соответствует меньшей энергии квантов, чем максимум полосы поглощения (возбуждения). известное правило Стокса—Ломмеля. Разница между энергиями Это

максимума полосы поглощения (или возбуждения) и максимума полосы люминесценции представляет собой Стоксов сдвиг. Физическая причина этого явления заключается в том, что энергия испускаемого фотона меньше энергии поглощенного фотона на величину энергии колебательной релаксации, переданной кристаллической решетке.



Рис.3.4. Конфигурационная диаграмма центра люминесценции

Структурная схема установки

На рис.3.5 показана функциональная схема спектрометра для исследования фотолюминесценции, а на рис.3.6 ее внешний вид. На этой установке возможно проведение измерений следующих спектров:

- фотолюминесценции (область энергий 1,2 - 6,0 эВ, 200-900нм);

- возбуждения фотолюминесценции (1.2 – 6,0 эВ, 200-900нм);

-свечения и возбуждения с временным разрешением (дискретность задержки и временного окна 10 мкс).

- затухания фотолюминесценции (дискретность временного окна 10 мкс)

Возможно исследование конденсированных сред, т.е. как твердых тел, так и жидкостей, с применением специальной кварцевой кюветы, вставляемой в криостат вместо кристаллодержателя.

При работе с кристаллами рабочий диапазон температур составляет 77 – 295 К. Для этого применяется вакуумный криостат для работы с криогенными жидкостями для охлаждения образца – жидкий азот (температура кипения 77 К). Измерения характеристик люминесценции для жидкостей возможны только при комнатной температуре.



Рис. 3.5. Оптическая схема спектрометра LS55 фирмы Perkin-Elmer.

В качестве источников возбуждения применяются: ксеноновая разрядная лампа с длителностью импульса около 10 мкс и сплошным спектром излучения. Регистрация люминесценции проводится фотоэлектронными умножителями типа фирмы Hamamatsu.

Развертка по спектру проводится шаговыми двигателями, установленными на каждый монохроматор. Экспериментальные спектры при их измерении отображаются на мониторе ПЭВМ, а после записи сохраняются в текстовом файле. Полученные в электронном виде спектры рекомендуется обрабатывать с применением программы Origin.

Экспериментальные спектры возбуждения люминесценции должны быть обязательно нормированы на равное число падающих фотонов. Это достигается измерением спектра возбуждения порошка салицилата натрия, квантовый выход люминесценции которого не зависит от энергии возбуждающих фотонов (в области 3,5–6,0 эВ), а только от их числа. Истинный спектр возбуждения получается как частное от деления спектра возбуждения, записанного от кристалла, на спектр возбуждения, записанный от салицилата натрия. Для нормировки в более широкой области спектра (2,5– 6,0 эВ) используется желтый люмоген, квантовый выход люминесценции которого также не зависит от энергии возбуждающих фотонов.

Порядок выполнения работы

- 1. Сдать коллоквиум.
- 2. Получить задание от ведущего занятие преподавателя.
- 3. Включить спектрометр LS55 и компьютер.
- 4. Установить образец в держатель.
- 5. Запустить программу FL WinLab

6. Установить параметры в программе, работающей в диалоговом режиме. (Первоначальная установка параметров записи спектра, а также работа с самой программой выполняются вместе с ведущим преподавателем!). Записать спектр люминесценции в выбранном спектральном диапазоне при фиксированном значении энергии возбуждающих фотонов. После измерения спектра записать спектр в файл, создав собственную папку в указанной преподавателем директории. Параллельно с записью электронного спектра вести протокол измерений с указанием всех параметров.

7. При сложном виде спектра повторить п. 6 при другом значении энергии возбуждающих фотонов. Записать спектр в файл, изменив его имя.

Обработка результатов

Записанные спектры будут сохранены в виде текстовых файлов. Файл будет содержать информацию о параметрах записи спектров, введенные комментарии, а также три колонки: энергия [эВ], интенсивность сигнала [число импульсов] и соответствующие значения делений барабана монохроматора. Построить спектр люминесценции Ілюм= f(?) и правильно оформить с применением программы обработки экспериментальных данных Origin.

Контрольные вопросы

- 1. Цель работы, схема установки, назначение составных частей.
- 2. Определение люминесценции, классификация по способу возбуждения.
- 3. Основные характеристики (параметры) люминесценции.
- 4. Конфигурационная диаграмма центра люминесценции.
- 5. Центр люминесценции в зонной схеме твердого тела. Стоксов сдвиг.

6. Редкоземельные ионы, электронная структура. f-f - и d-f - люминесценция, проявление в спектрах (по материалам лекции и методического пособия).

Рекомендуемая литература

- 1. LS55 User Guide, Люминесцентные спектрометры LS45 и LS55. Программное обеспечение FL WinLab Руководство пользователя. Perkin-Elmer GmbH, 1996
- 2. К. Бенуэл Основы молекулярной спектроскопии Москва Мир 1985 384с.
- 3. J.G. Sole,L.E.Bausa and D. Jaque An Introduction to the Optical Spectroscopy Of Inorganic Solids, John Willey & Sons Ltd, 2005,
- 4. Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gerard Panczer, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 356p.
- 5. B. Henderson, G. F. Imbush , Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989, 645p.

Лабораторная работа 3

Измерения электрофизических параметров полупроводника

Цель работы определить тип проводимости, удельного электрического сопротивления (УЭС), подвижности и времени жизни носителей заряда (ННЗ) в образцах полупроводникового кремния и освоить базовые теоретические основы применяемых методов.

Используемое оборудование: Установки «РОМЕТР» и «ТАУМЕТР-2М», установка для определения типа проводимости, электромагнит ФЛ-1, амперметр М 367, милливольтметр В7-35, источник питания постоянного тока Б5-43, вольтамперометр цифровой Щ1518.

Примесная электропроводность

Экспериментально установлено, что некоторые примеси и некоторые виды дефектов решётки существенно влияют на электрофизические свойства полупроводников. Например, добавление в кремний бора в количестве одного атома на 10^5 атомов кремния увеличивают проводимость при комнатной температуре в тысячу раз по сравнению с чистым кремнием. Гораздо чаще приходится иметь дело именно с примесной проводимостью полупроводника, поскольку технологически сложно и невыгодно с точки зрения практического использования получать так называемую *полупроводниковую чистоту*. В полупроводниках большую роль играют донорные и акцепторные примеси (то есть мелкие примеси, уровни энергии которых расположены вблизи краёв разрешённых зон). Если атом примеси поставляет электроны в зону проводимости, то такая примесь называется донорной примесью или *донором*; если атом примеси поставляет дырки в валентную зону, то такая примесь называется акцепторной примесью или *акцептором*.

Выпрямление электрического тока на контакте металлполупроводник

Рассмотрим некоторые особенности механизма процессов, происходящих при контактных измерениях электропроводности полупроводника. Для этого возьмем полупроводник n-типа с работой выхода A, меньшей работы выхода A_м из металла. Ниже показаны энергетические диаграммы до (рис. 1а) и после (рис. 1б) приведения в контакт.



Рис. 1. Зонная структура контакта металл-полупроводник

Если А_м>А, то при контакте электроны из полупроводника будут переходить в металл, в результате чего контактный слой полупроводника зарядится положительно, а металл — отрицательно. Этот процесс будет происходить ДО достижения равновесного состояния, характеризуемого выравниванием уровней Ферми для металла и полупроводника. На контакте образуется двойной электрический слой d, поле которого (контактная разность потенциалов) препятствует дальнейшему переходу электронов. Вследствие малой концентрации электронов проводимости в полупроводнике (порядка, скажем, 10^{15} см⁻³ вместо 10^{21} см⁻³ в металлах) толщина контактного слоя в полупроводнике достигает примерно 10⁻⁶ см, т. е. примерно в 10 000 раз больше, чем в металле. Контактный спой полупроводника обеднён основными носителями тока — электронами в зоне проводимости, и его сопротивление значительно больше, чем в остальном объеме полупроводника. Такой контактный слой называется запирающим.

При $d=10^{-6}$ см и $\Delta \phi$ »1В напряженность электрического поля контактного слоя $E=\Delta \phi/d \gg 10^8$ В/м. Такое контактное поле не может сильно повлиять на структуру спектра (например, на ширину запрещенной зоны, на энергию активации примесей и т. д.) и его действие сводится лишь к параллельному искривлению всех энергетических уровней полупроводника в области контакта (рис. 1б). Так как в случае контакта уровни Ферми выравниваются, а работы выхода — величины постоянные, то при $A_M > A$ энергия электронов в контактном слое полупроводника больше, чем в остальном объеме. Поэтому в контактном слое дно зоны проводимости поднимается вверх, удаляясь от уровня Ферми. Соответственно происходит и искривление верхнего края валентной зоны, а также донорного уровня. Помимо рассмотренного выше примера возможны еще следующие три случая контакта металла с примесными полупроводниками: а) $A_M < A$, полупроводник п-типа; б) A_м > A, полупроводник р-типа; в) A_м < A, полупроводник р-типа. Соответствующие зонные схемы показаны на рис. 2.



Рис. 2. Зонная структура контакта металл-полупроводник (продолжение)

Если A_м<A, то при контакте металла с полупроводником n-типа электроны из металла переходят в полупроводник и образуют в контактном полупроводника отрицательный объемный (рис. 2a). слое заряд Следовательно, контактный слой полупроводника обладает повышенной проводимостью, т.е. не является запирающим. Рассуждая аналогично, можно показать, что искривление энергетических уровней по сравнению с контактом металл — полупроводник n-типа ($A_M > A$) происходит в обратную сторону. При контакте металла с полупроводником р-типа запирающий слой образуется при $A_M < A$ (рис. 2в), так как в контактном слое полупроводника наблюдается избыток отрицательных ионов акцепторных примесей и недостаток основных носителей тока — дырок в валентной зоне. Если же А_м > А (рис. 2б), то в контактном слое полупроводника р-типа наблюдается избыток основных носителей тока — дырок в валентной зоне, контактный слой обладает повышенной проводимостью.

Исходя из приведенных рассуждений, видим, что запирающий контактный сдой возникает при контакте донорного полупроводника с меньшей работой выхода, чем у металла (см. рис. 1б), и у акцепторного — с большей работой выхода, чем у металла (рис. 2в).

Запирающий контактный слой обладает односторонней (вентильной) проводимостью, т. е. при приложении к контакту внешнего электрического поля он пропускает ток практически только в одном направлении: либо из металла в полупроводник, либо из полупроводника в металл. Это важнейшее свойство запирающего слоя объясняется зависимостью его сопротивления от направления внешнего поля.

Если направления внешнего и контактного полей противоположны, то основные носители тока втягиваются в контактный слой из объема обеднённого полупроводника; толщина контактного слоя, основными носителями тока, и его сопротивление уменьшаются. В этом направлении, называемом пропускным, электрический ток может проходить через контакт металл — полупроводник. Если внешнее поле совпадает по знаку с контактным, то основные носители тока будут перемещаться от границы с металлом. Толщина обеднённого слоя возрастает, возрастает и его сопротивление. Очевидно, что в этом случае ток через контакт отсутствует, выпрямитель заперт — это запорное направление. Для запирающего слоя на границе металла с полупроводником n-типа (A_м>A) пропускным является направление тока из металла в полупроводник, а для запирающего слоя на границе металла с полупроводником р-типа (A_м<A) — из полупроводника в металл.

Поверхностные состояния заметно влияют на свойства контактов металл-полупроводник, особенно на свойства контактов с малой площадью при зондовых измерениях электропроводности. Интересно было бы выяснить, что следовало ожидать в случае контакта в отсутствие таких состояний. Величина подъёма уровней должна была бы определяться разностью работ выхода металла и полупроводника и поверхностный потенциал $\phi = A_{\rm M}$ -A. Однако экспериментально показано, что это не так и ϕ почти не зависит от $A_{\rm M}$, т.е. значение ϕ определяется в основном поверхностными состояниями и почти не зависит от природы металла.

Для создания *невыпрямляющих (омических контактов)* используют переходы типа p⁺-p и n⁺-n. В первом случае, например, используют вплавление In и Ga или втирание эвтектики In-Ga на поверхность образца. Контакты этого типа могут быть получены с линейной вольт-амперной характеристикой.

Четырёхзондовой метод определения электропроводности

Как уже говорилось, в большинстве случаев в месте контакта измерительного зонда с полупроводником возникает так называемая контактная разность потенциалов, которая оказывает влияние на результаты измерений. В связи с этим, величина сопротивления полупроводника, как правило, не может быть измерена при простом включении его в цепь омметра. Поэтому методика измерения удельного сопротивления должна обеспечивать либо учёт, либо компенсацию этой дополнительной разности потенциалов. Кроме этого, необходимо учитывать то обстоятельство, что на результаты Наиболее измерений могут влиять размеры И форма образца.

распространённым методом определения удельного сопротивления полупроводников вышесказанное) (позволяющим учесть является четырёхзондовый метод. Рассмотрим его применительно К полубесконечному образцу полупроводника, ограниченного плоской поверхностью. На эту поверхность, перпендикулярно к ней, помещают 4 остроконечных металлических зонда (рис. 3).





Все четыре зонда расположены на одной прямой. Через внешние зонды 1 и 4 пропускают электрический ток от источника тока (**ИТ**), а между зондами 2 и 3 вольтметром **V** измеряют разность потенциалов. Зная J_{14} и U_{23} , нетрудно найти значение удельного сопротивления. Действительно, в предположении полубесконечности образца каждый зонд создаёт вокруг себя сферическое симметричное поле. В любой точке на поверхности полусферы радиуса *r* плотность тока, напряжённость поля и потенциал, поэтому, будут:

$$j = \frac{J}{2\pi\pi^{2}};$$

$$E = j\rho;$$

$$\varphi = \rho jr = \frac{J\rho}{2\pi\pi};$$
(1)

Разность потенциалов между зондами 2 и 3 должна учитывать влияние поля крайних зондов. Поэтому:

$$U_{23} = {}_{2} - {}_{3} = \frac{J\rho}{2\pi} \left[\left(\frac{1}{S_{1}} - \frac{1}{S_{2} + S_{3}} \right) - \left(\frac{1}{S_{3}} - \frac{1}{S_{1} + S_{2}} \right) \right] = \frac{J\rho}{2\pi\pi_{_{3KS}}}; (2)$$

ECJIH $S_{I} = S_{2} = S_{3} = S$, TO
 $\rho = 2\pi\pi \frac{U_{23}}{I};$ (3)

Чувствительность данного метода по напряжению $dU/d\rho$ пропорциональна току и обратно пропорциональна $S_{3\kappa\theta}$. Ток через образец увеличивать нежелательно (из-за термоэлектрических эффектов при нагревании образца U_{23} может быть искажено), поэтому для увеличения

чувствительности можно увеличивать S_2 , уменьшая S_1 и S_3 . При $S_2 >> S_1 = S_3$ чувствительность может быть повышена примерно в 2 раза.

Как уже говорилось, при измерении удельного сопротивления полупроводников основным источником ошибок являются переходные сопротивления на контактах металл-полупроводник, а также термоэдс, возникающая в них. Поэтому при определении удельного сопротивления эти явления должны устраняться. Это достигается с помощью компенсационного метода. Принципиальная схема этой компенсации при измерении удельного сопротивления полупроводника четырёхзондовым методом изображена на рис. 4.



Рис. 4. Компенсационная схема измерения УЭС 4-х зондовым методом

От батареи Б с помощью контактов 1 и 4 к полупроводнику подводится ток. Разность потенциалов между зондами 2 и 3 измеряется потенциометром П. Исключение влияния переходных сопротивлений контактов достигается следующим образом. Разность потенциалов между зондами 2 и 3 компенсируется включённым навстречу напряжением потенциометра U_{Π} , и, если цепь сбалансирована, то есть, $U_{23}=U_{\Pi}$, то ток, текущий через (высокочувствительный прибор для измерения гальванометр малых постоянных и переменных электрических токов) G, равен нулю. Следовательно, в момент баланса ток через измерительные зонды 2 и 3 тоже равен нулю. Так как ток отсутствует, то нет и падения напряжения на контакте зондполупроводник. В этом случае переходные сопротивления контактов не влияют на точность измерения удельного сопротивления.

Для исключения влияния контактных сопротивлений в отсутствии автоматизации измерительной схемы возможно использование вольтметров с высоким входным сопротивлением (порядка 1 ГОм и более).

Обычно при измерениях удельного сопротивления всегда наблюдается некоторый градиент температуры вдоль образца, который вызывает появление термоэдс на измерительных зондах. Так как величина и направление термоэдс в течение достаточно большого времени остаются постоянными, её влияние

можно исключить, измеряя напряжение между зондами 2 и 3 при 2-х различных направлениях тока через образец.

(3) однородной изотропной Формула применима ЛИШЬ для полубесконечной среды. Однако на практике измерения выполняются на образцах конечных размеров, причём зачастую это пластины с толщиной, сравнимой с расстоянием между зондами S или диффузионные и эпитаксиальные слои, толщина которых значительно меньше S. Это приводит к тому, что эквипотенциальные поверхности от зондов теряют сферичность. При контакте с изолирующей средой ток растекается в меньшем объёме и плотность тока в образце повышается по сравнению с расчётной. При контакте с проводящей средой линии тока "выпучиваются" в неё; плотность тока в образце понижается. В первом случае мы получаем завышенные значения ρ , во втором - заниженные. Таким образом, правая часть уравнения (3) должна быть умножена на математически рассчитанный поправочный коэффициент. Здесь лишь следует отметить, при расстоянии l>2S от края четырёхзондовой головки до края образца, отличие поправочного коэффициента от 1 будет менее 1%.

В лабораторной установке для измерения удельного сопротивления «POMETP» предусмотрен замер температуры образца и введение соответствующей поправки на выдаваемое значение УЭС при отклонении температуры от комнатной в соответствии с уравнением температурной зависимости проводимости полупроводника:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}},\tag{4}$$

где Т - температура образца, Eg – ширина запрещённой зоны.

Измерение эффекта Холла

Если полупроводник, по которому течёт ток, поместить в однородное магнитное поле *H*, составляющее прямой угол с направлением электрического тока, то за счёт перераспределения движущихся зарядов в полупроводнике возникает электрическое поле, направленное перпендикулярно плоскости, содержащей векторы электрического тока и напряжённости магнитного поля (рис. 5).



Рис. 5. Возникновение ЭДС Холла в образцах p-и n – типа проводимости

Эффект Холла стал одним из самых эффективных методов исследования физических свойств носителей заряда в полупроводниках. На рисунке показана схема возникновения поля Холла E^{H} в электронном и дырочном полупроводниках.

Итак, возъмём полупроводник в виде параллелепипеда, по которому в направлении оси x течёт электрический ток с плотностью **j** и который находится в магнитном поле, направленном по оси z. Носители заряда в электрическом поле приобретают скорость направленного движения v_d – дрейфовую скорость, которая направлена по полю для дырок и против поля для электронов. При включении магнитного поля на электроны и дырки действует сила Лоренца

$$F = \frac{e}{c} \left[v_d H \right], \tag{5}$$

Которая перпендикулярна vd и H. С другой стороны,

$$v_d = \mu_d E = \frac{e\tau}{m} E, \qquad (6)$$

где т – время релаксации. В результате

$$F = \frac{e^2 \tau}{m} [EH]. \tag{7}$$

Итак, в направлении перпендикулярном току, появляется разность потенциалов или ЭДС Холла $V^{H} = dE^{H}$, где d – толщина образца в направлении, перпендикулярном **E** и **H**. Холл экспериментально нашёл, что поле E^{H} определяется плотностью тока **j** и напряжённостью магнитного поля **H**, а
также свойствами образца. Свойства образца описываются некоторой величиной *R*, называемой коэффициентом Холла. Таким образом

$$E^{H} = R[Hj]. \tag{8}$$

Коэффициент Холла можно найти, если учесть, что холловское поле должно компенсировать силу Лоренца:

$$eE^H + F = 0. (9)$$

Из (8) с учётом (3) и (5) находим

$$E^{H} = -\frac{1}{c} \left[v_{d} H \right] = -\frac{\mu_{d}}{c} \left[EH \right].$$
⁽¹⁰⁾

Принимая во внимание, что плотность тока равна

$$j = \sigma E \,, \tag{11}$$

где $\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau$ - проводимость, (8) можно переписать в виде

$$E^{H} = -R[jH] = -R\sigma[EH].$$
⁽¹²⁾

Сравнивая (10) и (12), мы видим, что

$$R = \frac{\mu_d}{\sigma c} = \frac{1}{nec} \,. \tag{13}$$

Через п обозначена концентрация носителей заряда (электронов или дырок). Мы видим, что коэффициент Холла R обратно пропорционален концентрации носителей заряда и его знак совпадает со знаком носителей заряда ($R = -\frac{1}{nec}$ для электронов и $R = \frac{1}{pec}$ для дырок, где e > 0).

Формула (13) справедлива строго говоря, лишь тогда, когда время релаксации τ не зависит от энергии частицы. В более общем случае необходимо включить в (13) ещё и численный множитель *А* порядка единицы, который определяется преобладающим механизмом рассеяния и, кроме того, зависит от степени вырождения электронов в зоне проводимости или дырок в

валентной зоне. Таким образом, коэффициент Холла *R* следует записывать в виде

$$R = \frac{A}{nec} \,. \tag{14}$$

Множитель *А* называется холловским фактором. Его значение зависит от механизмов рассеяния носителей заряда, кроме того, величина *А*, как и величина подвижности (рис. 6) для электронов и дырок может быть разной.

С помощью равенства

$$|R|\sigma \cdot c = \mu_H \tag{15}$$

можно дать определение величины μ_H , имеющей размерность подвижности. Её обычно называют холловской подвижностью. При времени релаксации $\tau = const$ она равна дрейфовой подвижности (рис. 6), определяемой из электропроводности ($\sigma = en\mu_d$); в противном случае $\mu_H = A \mu_d$



Рис. 6. Зависимость дрейфовой подвижности от концентрации носителей заряда

Релаксация фотопроводимости, время жизни

неравновесных носителей заряда

Пусть полупроводник освещается импульсом света длительностью t_{имп} прямоугольной формы, как это изображено на рис. 7. Стационарное значение фотопроводимости достигается не мгновенно, а лишь через некоторое время после начала освещения. При выключении света неравновесная проводимость

исчезнет также через некоторое время после прекращения освещения. Эти участки нарастания и спада называются кривыми релаксации фотопроводимости.



Рис. 7. Изменение проводимости образца при освещении его импульсом света длительностью t_{имп}

Изменение концентрации избыточных носителей заряда в единицу времени есть разность между скоростями генерации и рекомбинации носителей заряда. При большом уровне освещения (**n**>>n₀+p₀) нарастание фотопроводимости описывается гиперболической тангенсоидой, а спад законом. Релаксация гиперболическим фотопроводимости при малой освещённости (**n**<<n₀+p₀) определяется экспоненциальным законом С постоянной времени, соответствующим времени жизни неравновесных заряда *t*_{низ} (неосновных носителей в случае носителей примесного полупроводника)

$$\Delta n = n \cdot e^{-\frac{t}{t_{_{HHB}}}}.$$
(16)

Если в полупроводнике имеются центры захвата, то они оказывают влияние на кинетику фотопроводимости. Свободные электроны будут не только рекомбинировать с дырками, но будут также захватываться ловушками, что уменьшит скорость нарастания стационарной концентрации носителей заряда. При выключении возбуждающего света опустошение ловушек будет затягивать спад концентрации носителей заряда (на рис.7 концентрации фотоносителей). В результате этого будет иметь место замедление процесса нарастания и спада фотопроводимости (кривая 2). Для того чтобы она приобрела форму кривой 1, для высвобождения ловушек зарядам необходимо сообщить дополнительную энергию, что достигается подогревом образца или его постоянной подсветкой (с длиной волны больше края собственного поглощения, т.е. $\lambda > h/E_3$, где E_3 – ширина запрещённой зоны полупроводника).



Рис. 8. Фотопроводимось при отсутствии (1) и наличии ловушек захвата (2)

Значение **t**_{ннз}, полученное в результате измерения называется эффективным временем жизни ННЗ. После этого необходимо вычислить объёмное время жизни из соотношения:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \frac{1}{\tau_S}, \qquad (17)$$

где τ_V - объёмное время жизни, τ_S — время поверхносной рекомбинации. Причём вклад от поверхностной рекомбинации. Причём вклад от поверхностной рекомбинации можно разделить на две составляющих: диффузию и собственно поверхностную рекомбинацию

$$\tau_s = \tau_{diff} + \tau_{sr} = \frac{d^2}{\pi^2 D} + \frac{d}{2S}, \qquad (18)$$

где D – коэффициент диффузии неосновных носителей заряда, S – скорость поверхностной рекомбинации, d - толщина образца. Поскольку величина τ_s может меняться существенным образом (до 6 порядков и даже более), то именно она наиболее сильно влияет на эффективное время жизни, и устранение или корректный учёт влияния этой величины главным образом увеличивает точность измерений объёмного времени жизни.

Существуют два способа решения этой проблемы:

- Проводится пассивация поверхности согласно конкретной методике, после чего τ_s становится пренебрежимо малой, и тогда объёмное время жизни берётся непосредственно из эксперимента, из условия τ_s ≈ τ_v.
- Учёт поверхностной рекомбинации. Для этого поверхность образца наоборот «ухудшают» таким образом, что S считается бесконечной и τ_{sr} считается равным нулю. Тогда с учётом (17) и (18):

$$\frac{1}{\tau_{V}} = \frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{\pi^{2}D}{d^{2}}.$$
(19)

Объёмное время жизни в программе, управляющей лабораторной установкой «ТАУМЕТР-2М», рассчитывается по формуле (19). Для этого перед расчетом кроме толщины необходимо указать тип проводимости и диффузию (может варьироваться в пределах 11-13 см²/с для р-типа и 33-37 см²/с для п-типа).

Рассмотрим некоторые особенности спректральной зависимости фотопроводимости (рис. 9) вблизи границы собственного поглощения полупроводника (кремния). В области малого коэффициента поглощения фотопроводимость линейно растёт с увеличением α . При этом если *S* τ «*d*, то поверхностная рекомбинация слабо влияет на фотопроводимость, если же $S\tau \gg d$, то величина фотопроводимости будет меньше (кривая 2), чем при S=0 (кривая коэффициента 1). С дальнейшим ростом поглощения α (кривая 2). В случае фотопроводимость будет убывать отсутствия рекомбинации (S=0)фотопроводимость поверхностной стремится К насыщению.



Рис. 9. Спектральная зависимость фотопроводимости для кремния

Следовательно, наличие поверхностной рекомбинации приводит к появлению максимума на кривой спектральной зависимости фотопроводимости.

В ряде случаев для определения качества полупроводникового материала возникает необходимость в такой характеристике, как *диффузионная длина* носителей заряда. Этот параметр показывает расстояние

от центра области, в которой создаётся неравновесная концентрация носителей заряда до центра области, в которой концентрация в которой эта концентрация уменьшилась в *е* раз. При больших значениях этого параметра возможно использование методов его прямого определения, однако на практике его рассчитывают по зависимости от коэффициента диффузии и времени жизни:

$$L = \sqrt{D\tau} \ . \tag{20}$$

В качестве примера можно привести вопрос выбора толщины пластины кремния для изготовления солнечного элемента, которая должна быть порядка, скажем 2L. То есть, если технологическое оборудование позволяет изготовить более тонкую пластину (без механического разрушения), то требование к величине этого параметра, а также времени жизни ННЗ, будет менее критичным.

Об измерениях на СВЧ

СВЧ включает в себя <u>дециметровый</u>, <u>сантиметровый</u> и миллиметровый диапазон <u>радиоволн</u> (соответственно, от 300 МГц до 300 ГГц). СВЧ-методы принадлежат к классу так называемых *бесконтактных методов*, к которым относят также метод вихревых токов, квазиоптические, оптические и электронографические методы.

Измерения параметров полупроводников на постоянном токе производятся при непосредственном контакте зонда с полупроводниковым образцом. Часто использование зондовых методов связано с разрушением исследуемого материала. Связанные с контактом инжекция носителей заряда в материал, наличие контактной разности потенциалов, возникновение термоЭДС приводят к трудноустраняемым и трудноучитываемым источникам погрешности при измерениях. Роль указанных эффектов и их влияние могут существенным способом изменяться в зависимости от температуры, что затрудняет проведение измерений в широком интервале температур. Для уменьшения влияния контакта желательно, чтобы он был невыпрямляющим «омическим». Обеспечение «омичности» контакта представляет собой достаточно сложную задачу, особенно для высокомных материалов. Затруднительно (вернее даже некорректно с точки зрения получаемой информации) исследование зондовыми методами поликристаллических образцов, а также образцов малой площади с произвольной геометрией. С помощью зондовых методов на одной установке у исследуемого образца, как правило, можно определить один неизвестный параметр.

СВЧ методы считаются более практичными и потому, что с их помощью можно проводить измерения не разрушая материал и не изменяя его свойств в измерения. СВЧ измерениями ходе можно определить удельную проводимость и диэлектрическую проницаемость полупроводника, время жизни носителей заряда (важное свойство – безинерционность СВЧ измерений), подвижность, эффективную массу носителей заряда, скорость поверхностной рекомбинации, толщину полупроводниковых слоёв и другие При этом оказывается возможным проводить параметры. измерение нескольких параметров на одной установке с использованием одного образца. Отсутствие контакта и возможность вынесения измерительных приборов за пределы области температурного воздействия на полупроводник позволяет исследовать свойства полупроводников в широком интервале температур и, в частности, контролировать их параметры в процессе термообработки.

Наряду с отмеченными достоинствами СВЧ методы измерения обладают рядом недостатков, сдерживающих их широкое применение в производстве и практике научных исследований: необходимость в сложной регистрационной аппаратуре и квалифицированном обслуживающем персонале и невозможность в большинстве случаев получить простые и точные соотношения, связывающие измеряемые параметры полупроводника с характеристиками СВЧ колебаний.

Несмотря на указанные недостатки, эти методы, являются предпочтительными при использовании исследуемых материалов в приборах полупроводниковой СВЧ электроники.

СВЧ - резонаторный способ

Использование теории возмущений позволяет получить выражения для диэлектрической проницаемости и электропроводности полупроводника. Для их определения с помощью резонаторных методов необходимо установить резонансную частоту резонатора, её изменение при внесении исследуемого образца и добротности резонатора. В первом приближении теории возмущений при наличии в резонаторе только одного типа колебаний диэлектрическую проницаемость связывают только с изменением частоты, а проводимость только с изменением добротности. Эти величины удобней всего измерять по частотным зависимостям проходящей через резонатор мощности.

Такие методы являются разрушающими, так как требуют изготовления образцов специальной формы. Кроме того, определяемые параметры материала усредняются по всему образцу, находящегося внутри резонатора,

что не позволяет исследовать возможный разброс параметров по его объёму или площади. Для проведения таких измерений необходимо уменьшать объём материала, по которому происходит усреднение, то есть повышать локальность измерений.

Существует класс резонаторных методов, позволяющих повысить локальность измерения и измерять образцы без придания им определённой формы. Эти методы основаны на том, что резонансные частоты и добротность резонатора определяются не только параметрами заполняющей его среды, но и условиями, накладываемыми на ограничивающую резонатор поверхность. Замена, например, части стенки резонатора на исследуемый образец будет вызывать изменение резонансной частоты и добротности резонатора. Простым примером измерительного резонатора такого типа является коаксиальный резонатор с отверстием в торцевой стенке (рис. 8).



Рис. 10. Коаксиальный резонатор с отверстием в торцевой стенке

Концентрация поля в зазоре между центральным стержнем коаксиала и торцевой стенкой обеспечивает достаточно сильное взаимодействие электромагнитного поля резонатора с исследуемым образцом, приложенным снаружи, даже при малых размерах отверстия. Таким образом, увеличивается локальность измерений и снимается часть ограничений на требования к форме образца. Однако в этом случае становится затруднительным получение достаточно строгих математических соотношений, связывающих параметры материала с изменением параметров резонатора. То есть, такие методы перестают быть абсолютными, и для измерения неизвестных параметров используются эталонные образцы и построенные при их использовании градуировочные кривые, номограммы и таблицы, что может привести к существенному снижению точности измерений. Помимо этого. невозможность разделения влияния различных параметров исследуемого материала на характеристики резонатора, приводит к требованию фиксации всех параметров материала кроме одного, который можно измерять. Такие ограничения калибровочных методов снижают их ценность, но они находят своё применение в качестве методов контроля, то есть определения разброса

значений электропроводности относительно среднего по объёму (или площади) образца.

В данной лабораторной работе это используется для измерения импульсной фотопроводимости. Более того, предусмотрена коррекция резонансной частоты и добротности пика поглощения СВЧ-мощности образцом с помощью регулировки вертикального щелевого зазора между коаксиальным резонатором и образцом кремния. Форма резонатора в лабораторной установке «TAYMETP-2M» отличается от изображённой на рис. 8 с учётом того, что через зазор резонатора для генерации фотоносителей поступает ещё и световое импульсное излучение от лазерного диода (1,06 мкм) с диаметром пятна 2 мм.

Внимание!

При измерении частотной зависимости коэффициента отражения CBЧ резонатора, нагруженного на образец кремния в диапазоне частот 4800-5300 МГц при некоторых значениях удельного сопротивления кремниевого образца возможно появление нескольких резонансных линий. Тогда необходимо провести измерения времени жизни HH3 на всех минимумах коэффициента отражения CBЧ мощности и проанализировать их. Лучший результат будет более точно аппроксимирован при расчёте эффективного времени жизни.

При измерении временной зависимости спада фотопроводимости при некоторых значениях удельного сопротивления кремниевого образца на кривых релаксации могут наблюдаться искажения формы линии. Для устранения данных искажений необходимо уменьшать мощность излучения и увеличить расстояние между СВЧ резонатором и образцом кремния.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с общими положениями настоящего методического пособия, касающихся используемых в работе методов определения основных электрофизических параметров полупроводника.

2. Ознакомится с лабораторными схемами по измерению ЭДС Холла и вольт-амперной характеристики (ВАХ) точечного контакта металл-полупроводник.

3. Ознакомится с инструкциями по эксплуатации приборов «POMETP» и «ТАУМЕТР-2М».

4. На лабораторных образцах полупроводникового кремния провести измерения ВАХ, УЭС (по 10 измерений), времени жизни ННЗ (по 10 измерений), ЭДС Холла.

5. Вычислить значения холловской подвижности и разности потенциалов на измерительных зондах четырёхзондовой головки.

6. Оформить письменный отчёт о проделанной работе (должен содержать краткие ответы на контрольные вопросы, перечисленные в конце методического пособия, протокол измерений в виде таблицы, для каждого образца содержащей данные – тип проводимости; значения рабочего тока образца при измерении УЭС и ЭДС Холла; толщина образца; коэффициент Холла; УЭС и относительная погрешность; подвижность; разность потенциалов на измерительных зондах 4-зондовой головки; эффективное и объёмное время жизни и относительная погрешность)

Контрольные вопросы

1. Объясните формы вольт-амперных характеристик контакта металлполупроводник (М-П), соответствующих p- и n- типу проводимости?

2. Какие показатели эффекта Холла говорят о типе проводимости?

3. Каковы преимущества и недостатки четырёхзондового метода измерения удельного электрического сопротивления?

4. Каким образом учитывать контактные сопротивления М-П при измерении удельного электрического сопротивления?

5. Как проводятся и что дают бесконтактные измерения электропроводности?

6. Какими способами устранить влияние ловушек захвата при измерении времени жизни ННЗ?

7. Как определить диффузионную длину ННЗ в полупроводнике?

8. Как узнать скорость поверхностной рекомбинации и время жизни ННЗ в объёме полупроводника?

9. Чем определяется требование к источнику фотовозбуждения?

Рекомендуемая литература

1. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учеб. для вузов по спец. «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы». Павлов Л.П. – М.: Высш. шк., 1987.-239с.: ил. (http://www.twirpx.com/file/276006/)

2. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с. (<u>http://www.twirpx.com/file/442698/</u>)

3. Измерение параметров полупроводников и диэлектриков на СВЧ. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Феклистов В.Б., Венинг С.Б. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2010. – 91 с.: ил. (http://solid.sgu.ru/rus/microwave2010.pdf)

Лабораторная работа 4

Фотостимулированная люминесценция кристаллов BaFBr:Eu

Цель работы

1. Ознакомление с механизмом фотостимулированной люминесценции.

2. Получение опыта работы на научной установке.

Используемое оборудование: Спектрометр LS55, рентгеновский аппарат.

Введение

Ионные кристаллы с добавкой определенных примесей играют важную роль в детектировании высокоэнергетичной радиации. Они преобразуют энергию первичной заряженной частицы или рентгеновского излучения в фотоны видимого или близкого ультрафиолетового диапазона, т.е. они сцинтиллируют. Некоторые кристаллы вдобавок к сцинтилляционной активности запасают некоторую поглощенную энергию в кристаллической структуре. Сохраненная энергия освобождается термической или оптической стимуляцией, которая приводит к свечению в видимом или близком диапазоне энергий. Известные фотостимулируемые фосфоры – щелочные галоиды RbBr(Tl) и CsI(Na), щелочноземельные фторгалоиды BaFX (X = Cl, Br, I), и сульфиды MeS (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) с примесью (Ce, Sm), (Eu, Sm) или Bi (Seggern 1989). B наиболее эффективных запоминающих фосфорах значительная доля поглощенной энергии от ионизирующей частицы запасается на метастабильные уровни называемые "центрами окраски". Освещение кристалла с предварительно созданными центрами окраски светом определенной длины волны, обычно в красной области, переводит электроны в зону проводимости. После рекомбинации с дырочными центрами энергия передается активатору и происходит испускание света характерного для активатора.

Материал BaFBr:Eu²⁺, обладающий способностью к фотостимулированной люминесценцией, используется в качестве нового запоминающего детектора рентгеновского излучения. Он впервые был предложен в 1985 году. В настоящее время он широко используется для изготовления запоминающих рентгеновских экранов в медицине биологии и физике (Iwabuchi 1994). В медицине использование запоминающих экранов из BaFBr:Eu позволяет примерно в 100 раз уменьшить лучевую нагрузку на пациента при рентгеновской диагностике. Фторбромид бария с примесью европия является важным запоминающим люминофором, в котором созданное рентгеновским излучением изображение стабильно в темноте при комнатной температуре. Его динамический диапазон для образования изображения превышает пять десятичных порядков, что значительно превосходит параметры обычных рентгеновских пленок и является очень важным для применения в медицине, кристаллографии и биохимии. Для считывания люминофор стимулируется оптически, часто светом He-Ne лазера (632,8 нм), что приводит к свечению европия при 390 нм. До сих пор механизмы запоминания и считывания не поняты, тормозя увеличение эффективности фундаментальную люминофора И оставляя нераскрытой проблему взаимодействия дефектов в запоминающих люминофорах. Принципиально ясно, что электронные и дырочные ловушки вовлечены в процесс, первые представляют собой F центры либо в подрешетке фтора, либо брома. Есть разные точки зрения на природу дырочных центров и механизм создания F центров. Неясно также, почему вещества BaFX:RE (где X-галоид, а REион) являются столь эффективными запоминающими редкоземельный люминофорами.

BaFBr:Eu²⁺ имеет структуру матлокита (PbFCl), где слои ионов фтора и двойные слои ионов брома разделены слоями ионов бария, а ионы европия случайным образом замещают ионы бария. Когда этот материал облучается ионизирующей радиацией, электроны возбуждаются в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Свободные электроны захватываются анионными вакансиями (вакансиями фтора и брома), образуя F(F⁻) и F(Br⁻) центры. Анионные вакансии обусловлены наличием примеси кислорода. Первая модель фотостимулированной рекомбинации запасенного заряда, предложенная Takahashi с сотрудниками, включает перенос электрона с F центра в зону проводимости, миграцию его к положительно заряженному иону Eu³⁺ и последующую излучательную рекомбинацию. Позднее von Seggern c сотрудниками (Thoms M. 1991) предположил, что свечение возникает когда электроны из возбужденного состояния F(Br⁻) центра туннелируют на соседнюю дырку, которая связана с ионом европия в так называемый фотостимулируемый люминесцентный комплекс (photostimulable luminescence complex). Впоследствии было показано, что фотостимулированная люминесценция сопровождается проводимостью (Iwabuchi 1994), но только при малых дозах облучения (Yi Dong 1995). Кроме того, на интенсивность фотостимулированной люминесценции влияют диффузионные процессы (А. Harrison 1996).

Исследованиями спин-спинового взаимодействия между ионами европия Eu^{2+} , кислорода O⁻ и F центрами доказано, что в кристаллах BaFBr: Eu^{2+} эти центры пространственно коррелированны друг с другом, а не распределены статистически. Предполагается, что пространственная корреляция не является жестко заданной, но допускает определенные статистические вариации. По всей видимости, среди созданных радиацией F, дырочных и европиевых центров достаточно много "тройных конфигураций" чтобы сделать возможной фотостимулированную люминесценцию без термической активации электрона в зону проводимости.

Известные фирмы Fuji и Kodak разработали экраны для рентгеновского изображения на приведенных выше принципах. В этих экранах запоминающий слой нанесен на подложку в виде порошка.

Общая схема процесса взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллами сводится к следующему. Ионизирующая частица или квант, попадая в кристалл, генерирует в конечном итоге низкоэнергетичные возбуждения: электронно-дырочные электронные пары И экситоны. Электроны и дырки могут захватываться примесными дефектами. Экситоны могут безизлучательно распадаться с рождением первичных дефектов – F и H центров. При фотостимуляции электроны высвобождаются из ловушек и попадают в зону проводимости. Энергия рекомбинации свободного электрона с захваченной дыркой может передаваться активатору и вызывать его свечение. Весь процесс целесообразно разбить на три этапа: генерационный, рекомбинационный и внутрицентровой.

Генерационный этап (т.е. генерация низкоэнергетичных электронных возбуждений в кристаллической решетке) включает в себя процессы размена энергии, начинающиеся с попадания в кристалл ионизирующей частицы (рентгеновского фотона) и заканчивающиеся созданием термализованных электронов, дырок и экситонов. Процессы, протекающие на генерационном этапе, определяют такую фундаментальную характеристику радиационных процессов, как средняя энергия создания одной электронно-дырочной пары.

При прохождении через кристалл частицы или кванта, в результате ионизации атомов или ионов, создаются быстрые электроны. Пока энергия быстрых электронов превосходит энергию ионизации внутренних оболочек атомов кристалла, основным каналом потерь энергии для них является кулоновское столкновение с электронами внутренних оболочек, приводящее к ионизации – этим определяются, так называемые, ионизационные потери.

Такое лавинное размножение электронов продолжается до тех пор, пока энергия электронов в лавине не падает ниже потенциала ионизации внутренних оболочек атомов решетки, и длится примерно 10⁻¹³ с.

После этого характер процесса меняется. Быстрые электроны, сталкиваясь с электронами валентной зоны, отдают последним часть своей энергии, перебрасывая их в зону проводимости. Образовавшиеся при этом быстрые электроны и дырки, в свою очередь возбуждают вторичные частицы, и процесс лавинообразного размножения свободных электронов и дырок продолжается.

Когда энергия электрона падает ниже порогового значения E_i , единственным доступным для него каналом потерь энергии остается термализация в результате взаимодействия с фононами (квантами колебаний решетки небольшой энергии). Длительность генерационного этапа не превышает 10^{-10} с.

Рекомбинационный этап

Общую схему переходов для простого случая фотостимулированной люминесценции можно представить следующим рисунком.



Рис. 1. Схема переходов фотостимулированной люминесценции

Свет может переводить электроны из ловушек как непосредственно в зону проводимости (фотоионизация – левая вертикальная стрелка), так и переводить электроны на возбужденный уровень расположенный немного ниже дна зоны проводимости (фотоионизация – правая стрелка). На последнем этапе электрон переводится в зону проводимости термическим возбуждением. Такое возбуждение центров захвата, приводящее к их ионизации, называется фототермическим. Очевидно, вероятность фототермического возбуждения сильно зависит от температуры, тогда как вероятность прямого возбуждения в зону проводимости не зависит от температуры. Электрон, попав в зону проводимости, достигает дырочного центра. При рекомбинации электрона и дырки выделяется энергия, которая может передаваться соседнему активатору, переводя его в возбужденное состояние.

Внутрицентровый этап

Заключительным этапом является излучательный переход центра в основное состояние. Центрами свечения могут служить различные примесные и структурные дефекты.

Для некоторых центров свечения в области не слишком высоких температур выход люминесценции при внутрицентровом возбуждении близок к единице. Эффективными активаторными центрами являются так называемые ртутеподобные ионы (с внешней электронной конфигурацией s^2), редкоземельные ионы (с электронной конфигурацией f^n).

Таблица 1. Полосы свечения ртутеподобных ионов в кристалле KCl в эВ

Ион	Максимумы полос
	свечения, эВ
In^+	4.10, 2.94
Tl^+	5.05, 4.05
Ge ²⁺	5.20, 2.40
Sn^{2+}	4.45, 2.70
Pb^{2+}	4.70, 3.55
Ag^{2+}	5.47, 4.42

Ионы редких земель имеют оптические переходы в 4f внешней электронной оболочке. Число возможных орбитальных моментов равно 2l+1. Для *s*, *p*, *d*, *f* орбиталей моменты равны 0,1,2,3. Поэтому всего *f* орбиталей $2 \cdot 3+1 = 7$ (семь).

Ион	Название	Электронная	Наблюдаем
		конфигурация	ая
		для	валентность
		трехзарядного	
		состояния	
Ce	Церий	$4f^{I}$	3, 4
Pr	Празеодим	$4f^2$	3, 4
Nd	Неодим	$4f^3$	3
Pm	Прометий	4 <i>f</i> ⁴	3
Sm	Самарий	$4f^5$	2, 3
Eu	Европий	4f ⁶	2, 3
Gd	Гадолиний	$4f^{\vec{\prime}}$	3
Tb	Тербий	4 <i>f</i> ⁸	3, 4
Dy	Диспрозий	$4f^9$	3
Но	Гольмий	$4f^{10}$	3
Er	Эрбий	$4f^{II}$	3
Tm	Туллий	$4f^{12}$	3
Yb	Иттербий	$4f^{13}$	2, 3

Таблица 2. Электронная конфигурация для Re³⁺ и наблюдаемая валентность

Примесь Еu входит в кристаллы фторгалоидов бария в двухвалентном состоянии. Ионы Eu²⁺ имеют электронную конфигурацию $4f^3$. За счет обменного взаимодействия спины всех электронов в основном состоянии направлены параллельно. Поэтому согласно принципу Паули электроны занимают разные орбитали (с разными проекциями на выделенную ось Z {3, 2, 1, 0, -1, -2, -3}). Для того, чтобы два электрона не оказались на одной орбитали необходима параллельность их спинов. Поэтому, наинизшему энергетическому состоянию соответствует состояние, при котором все семь электронов находятся на разных *f* орбиталях с параллельными спинами. Суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю и терм – S. Суммарный спин всех семи параллельных электронов равен 7·1/2 = 7/2. Число

возможных ориентаций полного спинового момента (мультиплетность состояния) равно $2 \cdot 7/2 + 1 = 8$. Полный момент основного состояния равен сумме полного спинового и орбитального моментов 7/2 + 0 = 7/2. Итак, терм основного состояния запишется как ${}^{8}S_{7/2}$ (рис. 2).



Рис. 2. Энергетическая структура уровней Eu²⁺ в кристалле

Установлено, что как основной уровень иона Eu²⁺ так и возбужденные уровни $4f^7$, $4f^65d^1$ расположены в запрещенной зоне. Переходы $4f^7 - 4f^65d$ (далее просто f - d) разрешены правилами отбора для электродипольных переходов, и в основном они определяют спектр поглощения. Переходы $4f^7 - 4f^7$ (далее просто f - f) запрещены правилами отбора для электродипольных переходов и разрешены для магнитодипольных, и поэтому имеют малую интенсивность (сила осциллятора ~10⁻⁷). Они проявляются как гребенка на низкоэнергетическом склоне полосы поглощения соответствующей 4f-5d переходам.

После перехода в возбужденное состояние ион европия как бы слегка распухает. Причем увеличение размеров иона больше для 5d состояний чем для 4f, с ростом главного квантового числа растет и протяженность электронных волновых функций. Ионы окружающие, возбужденный европий, слегка расходятся (релаксируют), что понижает полную энергию возбужденного состояния. На рис. 2 этот процесс показан в зависимости от конфигурационной координаты – усредненного расстояния от европия до

соседних ионов фтора и брома для BaFBr. В кристаллах BaFBr энергия релаксированного возбужденного $4f^{6}5d$ состояния оказывается ниже, чем энергия $4f^7$ низшего возбужденного состояния. Поэтому в спектре свечения наблюдаются разрешенные электродипольные *d-f* переходы с временем затухания флуоресценции 0,8 мкс. В кристаллах BaFCl наинизшим по энергии $4f^7$ оказываются состояния И В спектре свечения наблюдаются магнитодипольные переходы f-f переходы временем С затухания флуоресценции около миллисекунды.

Доказано, что основными фотостимулируемыми центрами в люминофорах BaFBr:Eu²⁺ является F(Br) центры. F(Br) представляют собой вакансию брома, захватившую электрон. Центры имеют две полосы поглощения (и соответственно возбуждения) с энергиями 2,15 эВ и 2,4 эВ. Переходы 2,15 эВ ориентированы перпендикулярно главной оси кристалла, а переходы 2,4 эВ ориентированы параллельно главной оптической оси С.

Блок-схема установки

На рис. 3 представлена принципиальная блок-схема экспериментальной установки



Рис. 3. Блок-схема экспериментальной научной установки



Рис. 4. Оптическая схема спектрометра LS55 фирмы Perkin-Elmer.

Порядок выполнения работы

1. Включить спектрометр LS55.

2. Установить кристалл на держателе для облучения рентгеновским излучением.

3. Открыть подачу воды для охлаждения рентгеновской трубки. Включить напряжение на рентгеновской трубке, увеличить напряжение до 30 кВ., увеличить ток трубки до 5 мА.

4. Проверить нет ли открытых окон в криостате, в которые может выходить рентгеновское излучение. Включить дозиметр и проверить защиту рентгеновской трубки, убедиться в отсутствии рентгеновского излучения вокруг криостата.

5. Облучить кристалл от 1 до 5 минут. Выключить рентгеновскую трубку.

6. Измерить спектры фотостимуляции на спектрометре LS55.

Контрольные вопросы

1. Как наблюдается фотостимулированная люминесценция? Сформулируйте в наиболее общем виде процессы, приводящие к появлению фотостимулированной люминесценции.

2. Каковы основные преимущества BaFBr:Eu как фотостимулируемого люминофора? На каких длинах волн происходит возбуждение люминофора и регистрация его свечения? Какие дефекты возбуждаются и светятся?

3. Опишите общую схему взаимодействия ионизирующего излучения с люминофором. Генерационный, рекомбинационный и внутрицентровой этапы.

4. Опишите общую схему возбуждения и свечения ионов европия в кристалле.

5. Какие дефекты проявляются на измеренных спектрах возбуждения фотостимулированной люминесценции кристаллов BaFBr:Eu²⁺?

Рекомендуемая литература

- 1. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Зинатне, Рига, 1979.
- 2. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллических веществ. В двух частях. Иркутск, 1974 и 1977.
- 3. http:/en.wikipedia.org/wiki/Photostimulated_luminescence

Лабораторная работа 5

Люминесценция кристаллов при возбуждении рентгеновским излучением (Рентгенолюминесценция)

Цель работы Ознакомится с механизмом возникновения свечения материалов при воздействии высокоэнергетичного фотонного излучения. Измерить спектры излучения кристаллов фторидов в ультрафиолетовой и видимой области спектра.

Используемое оборудование: установка ВУФ2, вакуумная система, криостат, монохроматор ВМ4.

Рентгенолюминесценцией называют люминесценцию, возникающую при возбуждении веществ рентгеновским излучением. Рентгенолюминесценция является частным случаем радиолюминесценции. Общая схема процесса сводится к следующему. Ионизирующая частица или квант, попадая в кристалл, генерирует в конечном итоге низкоэнергетические электронные возбуждения: электронно-дырочные пары и экситоны. Мигрируя по решетке возбуждения передают свою энергию центрам люминесценции, переводя их в возбужденное состояние. Переход центров люминесценции обратно в основное состояние сопровождается испусканием фотонов. Весь процесс целесообразно разбить на три этапа - генерационный, миграционный и внутрицентровой.

Генерационный этап (т.е. генерация низкоэнергетических электронных возбуждений в кристаллической решетке) включает в себя процессы размена энергии, начинающийся с попадания в кристалл ионизирующей частицы (рентгеновского фотона) и заканчивающийся созданием термализованных электронов, дырок и экситонов. Процессы, протекающие на генерационном этапе, определяют такую фундаментальную характеристику радиационных процессов, как средняя энергия создания одной электронно-дырочной пары.

При прохождении через кристалл частицы или кванта, в результате ионизации атомов или ионов, создаются быстрые электроны. Пока энергия быстрых электронов превосходит энергию ионизации внутренних оболочек атомов кристалла, основным каналом потерь энергии для них является кулоновское столкновение с электронами внутренних оболочек, приводящее к ионизации - так называемые ионизационные потери.

Такое лавинной размножение электронов продолжается до тех пор, пока энергия электронов в лавине не падает ниже потенциала ионизации внутренних оболочек атомов решетки, и длится примерно 10⁻¹³ с.

После этого характер процесса меняется. Быстрые электроны сталкиваясь с электронами валентной зоны, отдают последним часть своей энергии, перебрасывая их в зону проводимости. Образовавшиеся при этом быстрые электроны и дырки, в свою очередь возбуждают вторичные частицы, и процесс лавинообразного размножения свободных электронов и дырок продолжается.

Когда энергия электрона падает ниже порогового значения E_i , единственным доступным для него каналом потерь энергии остается термализация в результате взаимодействия с фононами (квантами колебаний решетки небольшой энергии). Длительность генерационного этапа не превышает 10^{-10} с.

Миграционный этап

Первые измерения энергетического выхода радиолюминесценции показали, что при концентрации активатора порядка 0.1 мол.% энергетический выход составляет около 10%, то есть на два порядка превосходит ожидаемую с точки зрения прямого возбуждения величину. Следовательно, должен быть какой-то весьма эффективный механизм передачи энергии возбуждения от основного вещества к активатору.

Согласно этим механизмам, возбужденное состояние центров люминесценции может возникать в результате либо взаимодействия с экситоном, либо последовательного захвата дырки и электрона (электронная рекомбинационная люминесценция) или электрона и дырки (дырочная рекомбинационная люминесценция).

При небольших концентрациях активатора эффективность экситонной передачи энергии значительно ниже чем электронно-дырочной. Основным механизмом передачи энергии центрам люминесценции является электроннодырочный механизм. Длительность миграционного может быть на несколько порядков больше, чем генерационного. Это связано с тем, что в процессе миграции электроны и дырки могут на некоторое время локализоваться на различных дефектах решетки (а дырки и автолокализоваться).

Такие промежуточные локализации сильно затягивают свечение.

В кристаллах с большими концентрациями активатора существенную роль играет ударное возбуждение центров свечения горячими электронами.

Внутрицентровой этап

Заключительным этапом является рекомбинация электрона и дырки на центре свечения, переводящая этот центр в возбужденное состояние, и последующий излучательный переход центра в основное состояние. Центрами свечения могут служить различные примесные и структурные дефекты. Наряду с излучательной рекомбинацией на дефектах наблюдается и рекомбинация в ненарушенной решетке, сопровождаемая свечением экситонов.

Для некоторых центров свечения в области не слишком высоких температур выход люминесценции при внутрицентровом возбуждении близок к единице.

Таблица 1. Полосы свечения ртутеподобных ионов в кристалле KCl в эВ.

In^+	4.10, 2.94
Tl^+	5.05, 4.05
Ge^{2+}	5.20, 2.40
Sn^{2+}	4.45, 2.70
Pb^{2+}	4.70, 3.55
Ag^{2+}	5.47, 4.42

Ионы Ce³⁺ в кристаллах щелочноземельных фторидов характеризуются сравнительно узкими полосами свечения 4.07, 4.35 эВ (285, 305 нм) - переходы 5d - 4f.



Рис. Обобщенная схема процессов взаимодействия высокоэнергетического фотона с кристаллом (А.Васильев. физфак МГУ 1999).

Очень удачно процессы взаимодействия высокоэнергетических фотонов с кристаллическим телом сведены на рисунке А.Васильевым.

Люминесценция экситонов

В щелочно-галоидных кристаллах люминесценция экситонов эффективна только при низких температурах. Обычно при температурах выше 100 К люминесенция экситонов не наблюдается. В кристаллах щелочноземельных фторидов (CaF₂, SrF₂, BaF₂) свечение экситонов при рентгеновском возбуждении наблюдается и при комнатной температуре.

Таблица 2.

Кристалл	Энергетическая щель, эВ	Поглощение экситонов, эВ	Свечение экситонов (полуширина), эВ
MgF ₂	12.4	11.6	3.2 (0.95)
CaF ₂	12.2	11.2	4.44 (1.1)
SrF ₂	11.44	10.6	4.13 (1)
BaF ₂	10.59	10	4.00 (0.9)
BaFBr			5.15
			4.2
BaFCl			3.3

Остовно-валентные переходы (или кросслюминесценция)

Этот вид люминесценции установлен относительно недавно. Люминесценция возникает при переходах электронов с валентной зоны на незанятые состояния в нижележащей остовной зоне металла. Характерна для кристаллов содержащих металлы с низкими ионизационными потенциалами Cs, Ba, и др. В BaF_2 наблюдались полосы остовно-валентных переходов при 5.6, 6.3 эВ.

Порядок выполнения работы

1. Разобрать по литературным источникам механизмы возбуждения радиолюминесценции. Генерационный, миграционный, внутрицентровой этапы. Экситонная люминесценция и остовно-валентные переходы. ([1] стр. 177, [2],[3])

2. Ознакомление с работой установки ВУФ2. Вакуумная система, криостат, монохроматор ВМ4. Порядок работы на установке.

3. Измерение спектров рентгенолюминесценции.

4. Составление отчета, включающего краткое введение о механизмах рентгено люминесценции, характеристику экспериментальной установки с

блок-схемой, измеренные спектры свечения, идентификацию полос свечения на основе имеющихся данных.

Контрольные вопросы

- 1. Опишите последовательность процессов взаимодействия высокоэнергетического излучения с кристаллом. Опишите временные этапы разных типов преобразования энергии.
- 2. Каковы потери энергии на различных этапах.
- Как оценить энергетический и квантовый выход люминесценции.
- **4.** Какие центры люминесценции наблюдаются при возбуждении рентгеновским излучением.

Рекомендуемая литература

- 1. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Зинатне, Рига, 1979
- 2. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллических веществ. том 1 и 2. Иркутск, 1974, 1977.
- Родный П А ,обзор в журнале Физика твердого тела 1992, 34, № 7, с. 1975-1998
- 4. Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gerard Panczer, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 356p.

Лабораторная работа 6

Исследование примесных центров с помощью электронного парамагнитного резонанса

Цель работы: ознакомление с методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), изучение работы ЭПР - радиоспектрометра, получение спектров ЭПР исследуемых веществ, практическое закрепление вопросов квантовой механики, связанных с квантованием углового момента и спина

Используемое оборудование: радиоспектрометр РЭ-1306, измеритель магнитной индукции Ш1-1, частотомер ЧЗ-54, двухкоординатный самописец, рабочие образцы

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) - это явление резонансного поглощения радиоволн (СВЧ - излучения) электронным парамагнетиком, находящимся во внешнем магнитном поле.

1. Квантование углового момента (момента количества движения)

При переходе от классической механики к квантовой вектору момента количества движения ставится в соответствие два оператора углового момента - один из которых задает направление (проекция углового момента на ось $z - \hat{J}_z$), а другой абсолютную величину углового момента (квадрат углового момента \hat{J}^2), при этом собственные значения для этих операторов принимают дискретные величины.

Проекция углового момента может принимать одно из значений, кратных $\hbar = h/2\pi$:

 $J\hbar$, $(J-1)\hbar$,- $(J-1)\hbar$, $-J\hbar$. При этом длина вектора углового момента, которая может быть измерена одновременно с его проекцией, имеет значение $\hbar\sqrt{J(J+1)}$, т.е. всегда превосходит величину максимально допустимой проекции. Другими словами угловой момент никогда не может быть направлен полностью вдоль оси z.

2. Соотношение между магнитными и угловыми моментами, gфактор

Величина момента количества движения J для электрона, движущегося по орбите (Puc.1) равна произведению массы электрона m на скорость v и на радиус r.



Рис.1. Круговая орбита вращения электрона вокруг ядра

Хотя эта формула и нерелятивистская, но для атома она должна быть достаточно хороша, ибо у захваченного на орбиту электрона отношение v/c равно по порядку величины $e^2/\hbar c = 1/137$, или около 1 %.

Если электрон движется по круговой орбите, то магнитный момент μ , который он создает, согласно магнитостатике, равен просто произведению тока на площадь. Ток равен положительному заряду, проходящему в единицу времени через любую точку на орбите, т.е. произведению заряда q на частоту вращения. А частота равна скорости, поделенной на периметр орбиты, так что

$$I = q \frac{v}{2\pi r}$$

Так как площадь равна πrr^2 , то магнитный момент будет равен

$$\mu = I \cdot \pi r^2 = \frac{q v r}{2} = \frac{q}{2m} J = -\frac{e}{2m} J$$

Магнитный момент тоже направлен перпендикулярно плоскости орбиты. И в случае электрона наблюдается противоположное направление для μ и **J** (Puc.1). Кроме орбитального движения с моментом количества движения

J = m v r

L, электрон совершает еще вращение вокруг собственной оси, и в результате этого вращения у него возникает момент количества движения (S - спин) и магнитный момент μ , однако по чисто квантомеханическим причинам отношение μ к J (для собственного вращения - спин электрона - S) в два раза больше, чем для орбитального движения крутящегося электрона. В общем случае для магнитного момента электрона имеем

$$\mu = -g\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)J = -g\mu_b J ,$$

где μ_b - электронный магнетон Бора, при этом, если *J*=*S* (спин электрона) g=2, при *J*=*L* (орбитальное вращение) g=1.

В том случае, когда момент количества движения для орбитального вращения и спин электрона отличны от нуля g - фактор принимает промежуточное значение между 1 и 2 и определяется формулой Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

где *J* - полный момент количества движения.

3. Энергия магнитного диполя в магнитном поле

Атомные магнитики, помещенные во внешнее магнитное поле, приобретают дополнительную магнитную энергию, которая зависит от компонента их магнитного момента в направлении поля. В общем случае энергия магнитного диполя в магнитном поле определяется выражением вида:

$$U = -\mu \cdot B$$

Выбирая ось z вдоль направления магнитного поля В, получаем

$$U = -\mu_{\tau} \cdot B$$

Используя выражение для магнитного диполя находим

$$U = -g\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)J_z \cdot B = -g\mu_b J_z \cdot B$$

Согласно квантовой механики, величина J_z может принимать только дискретные значения *j*, *j*-1,-*j*, поэтому изменения энергии в магнитном поле будет выглядеть в виде, показанном на Рис.2.



Рис.2. Схема энергетических уровней для простейшей системы, в которой может наблюдаться ЭПР поглощение (стрелками указаны направления магнитного дипольного момента).

4. Природа сверхтонкого (СТ) взаимодействия

Если бы электрон взаимодействовал только с внешним магнитным полем, то все спектры ЭПР состояли бы из одной линии. Существуют, однако, другие типы взаимодействий, благодаря которым могут получаться спектры с большим числом линий. Одним из таких дополнительных взаимодействий является взаимодействие магнитного момента электрона с расположенными поблизости ядрами (сверхтонкое взаимодействие).

Некоторые ядра обладают собственным спиновым моментом I отличным от нуля, с которым, как и в случае электрона, связан магнитным момент. Следовательно такие ядра создают вокруг себя дополнительное внутренее магнитное поле, в котором находится электрон. Величина такого магнитного поля пропорциональна проекции ядерного спина I_z , а энергия взаимодействия пропорциональна произведению $S_z I_z$. На Рис.3 показаны энергетические уровни системы с S=1/2 и I=1 (атом дейтерия).



Рис. 3. Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома дейтерия в постоянном магнитном поле.

5. Устройство ЭПР Спектрометра

Экспериментально подобрать условия парамагнитного резонанса можно двумя способами, поместив образец в постоянное магнитное поле H_0 , можно затем постепенно изменять частоту электромагнитного излучения. По достижении резонансной частоты образец начнет поглощать энергию. Именно так были устроены самые первые спектрометры ЭПР. Однако изменять частоту микроволнового излучения в широком диапазоне весьма непросто. Поэтому в дальнейшем стали использовать другой, технически гораздо более простой и удобный способ, когда при постоянном значении частоты v переменного поля медленно изменяют магнитное поле, добиваясь тем самым выполнения условия резонанса $hv = g\mu_b H_R$.



Схема простейшей установки для регистрации ЭПР представлена на рисунке 4. Спектрометры ЭПР включают в себя в качестве обязательных элементов следующие устройства.

1. Генератор электромагнитного излучения (обычно для этой цели используют устройства, называемые клистронами). В современных спектрометрах ЭПР чаще всего используется излучение трехсантиметрового диапазона СВЧ ($\lambda \approx 3cm$), которое соответствует частоте $v \approx 10^{10} \Gamma u$.

2. Волноводы - полые металлические трубы, имеющие в сечении прямоугольную форму. Волноводы предназначены для передачи электромагнитного СВЧ - излучения от генератора к образцу и от образца к детектору мощности СВЧ.

3. Объемные резонаторы, внутри которых концентрируется энергия электромагнитного излучения. Схема расположения силовых линий магнитного и электрического полей в резонаторе показана на рисунке. В центральной части резонатора, где имеется пучность переменного магнитного поля, помещается исследуемый образец.

4. Электромагнит, в зазоре которого находится резонатор. Меняя ток, протекающий через обмотку электромагнита, можно регулировать напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита. Для создания сильных магнитных полей (H₀>>50 кГс), которые необходимы для создания условий резонанса при использовании коротковолнового излучения CBЧ ($\lambda \approx 2$ мм), в настоящее время используют магниты со сверхпроводящим соленоидом.

5. Детектор электромагнитного излучения.

6. Электронный усилитель сигнала, выдаваемого детектором.

7. Регистрирующее устройство (осциллограф, самописец или ЭВМ), на которое подается сигнал ЭПР.

Необходимые формулы

1. Магнитное поле $H(\Gamma c)$ и резонансная частота протона v_p (МГц)

$$v_p = 4,257708 \cdot 10^{-3} H$$

 $H = 234,868 \cdot v_p$

2. Сверхтонкое взаимодействие и сверхтонкое расщепление

$$A(M\Gamma u) = 2,80247 \left(\frac{g}{g_e}\right) A(M\Gamma u)$$
$$A(M\Gamma u) = 0,356828 \left(\frac{g_e}{g}\right) A(M\Gamma u)$$

3. Расчет д – фактора

$$g = \frac{hv_{el}}{\mu_e H} = 0,714484 \frac{v_{el}(M\Gamma \mu)}{H(\Gamma c)},$$

где $V_{el}(M\Gamma u)$ резонансная частота электрона

4. g – фактор свободного электрона

 $g=2,0023192778\pm0,000000062$

Таблица

Ядерные спины, распространенность изотопов, гиромагнитные отношения и константы СТВ для некоторых магнитных ядер

Ядро	Спин	Природное	Гиромагнитное	Константа	Константа
			отношение ^{а)} ,	анизотропно	изотропного СТВ
		содержание	рад/Гс (х10-4)	го СТВ (В) ^{б)} ,	(A ₀) ^{в)} , МГц
		, %		ΜΓц	
$^{1}\mathrm{H}$	1/2	99,985	2,67510	-	1420
² H	1	0,015	0,41064	-	218
⁶ Li	1	7,42	0,39366	-	152*
⁷ Li	3/2	92,58	1,03964	-	402*(расч.291)
⁹ Be	3/2	100	-0,37594	-	-358
^{10}B	3	19,58	0,28748	17,8	672
¹¹ B	3/2	80,42	0,85828	53,1	2020

¹³ C	1/2	1,108	0,67263	90,8	3110
^{14}N	1	99,63	0,19324	47,8	1540
¹⁵ N	1/2	0,37	-0,27107	-67,1	-2160
¹⁷ O	5/2	0,037	-0,36266	-144	-4628
¹⁹ F	1/2	100	2,51665	1515	47910
²³ Na	3/2	100	0,70760	-	886
²⁵ Mg	5/2	10,13	-0,16370	-	-
²⁷ Al	5/2	100	0,69706	59	2746
²⁹ Si	1/2	4,70	-0,53141	-86,6	-3381
³¹ P	1/2	100	1,08290	287	10178
³³ S	3/2	0,76	0,20517	78	2715
³⁵ C1	3/2	75,53	0,26212	137	4664
³⁷ Cl	3/2	24,47	0,21818	117	3880
³⁹ K	3/2	93,10	0,12484	-	231*
⁴³ Ca	7/2	0,143	-0,17999	-	—
⁴⁵ Sc	7/2	100	0,64989	-	1833
⁴⁷ T1	5/2	7,28	-0,15079	-	-492
⁴⁹ Tl	7/2	5,51	-0,15083	-	-492
⁵¹ V	7/2	99,76	0,70323	-	2613
⁵³ Cr	3/2	9,55	-0,15120	-	-630
⁵⁵ Mn	5/2	100	0,65080	-	3063
⁵⁷ Fe	1/2	2,19	0,08644	-	450
⁵⁹ Co	7/2	100	0,63171	-	3666
⁶¹ Ni	3/2	1,19	-0,23905	-	1512
⁶³ Cu	3/2	69,09	0,70904	-	4952
⁶⁵ Cu	3/2	30,91	0,75958	-	5305
⁶⁷ Zn	5/2	4,11	0,16731	-	1251
⁷⁵ As	3/2	100	0,45816	255	9582
⁷⁷ Se	1/2	7,58	0,51008	376	13468
⁷⁹ Br	3/2	50,54	0,67021	646	21738
⁸¹ Br	3/2	49,46	0,72245	696	23432
⁸³ Kr	9/2	11,55	-0,10293	-	-
⁸⁵ Rb	5/2	72,15	0,25829	-	1012*
⁸⁷ Rb	3/2	27,85	0,87533	-	3417*
⁹⁵ Mo	5/2	15,72	0,17428	-	-3528
⁹⁷ Mo	5/2	9,46	-0,17796	-	-3601
^{107}Ag	1/2	51,82	-0,10825	-	-3520
^{109}Ag	1/2	48,18	-0,12445	-	-4044
127 I	5/2	100	0,53522	-	-
¹²⁹ Xe	1/2	26,44	-0,73995	33030	1052
131 Xe	3/2	21,18	0,21935	-	-
^{133}Cs	7/2	100	0,35089	-	2298*

²⁰⁷ Pb	1/2	22,6	0,55968	-	-
-------------------	-----	------	---------	---	---

a) Магнитный момент (эрг/Гс) можно получить из гиромагнитного отношения по формуле

$$\mu_N = \hbar I \gamma_N$$

в) Константы анизотропного СТВ получены по формуле

$$B=\frac{2}{3}h^{-1}g_N\mu_{Nb}g\mu_b\langle r^{-3}\rangle$$

где $\langle r^{-3} \rangle$ вычислено методом самосогласованного поля с учетом валентных р- электронов. Константы СТВ выбраны таким образом, чтобы, главные значения тензора с нулевым следом были равны указанному в таблице числу, умноженному на -1, - 1 и +2.

в) Константы изотропного СТВ получены по формуле

$$A_{0} = \frac{8\pi}{3} h^{-1} g_{N} \mu_{Nb} g \mu_{b} |\psi_{S}(0)|^{2},$$

где $\psi_s(0)$ - значение волновой функции S, рассчитанное методой самосогласованного поля, в точке ядра нейтрального атома. Звездочками отмечены экспериментальные значения, полученные методом атомных пучков.

Порядок выполнения работы

1. Знакомство с основными принципами электронного парамагнитного резонанса

-Квантование углового момента

-Соотношение между магнитными и угловыми моментами, g-фактор

-Энергия магнитного диполя в магнитном поле

-Природа сверхтонкого (СТ) взаимодействия

2. Устройство типичного ЭПР спектрометра (использовать предлагаемую литературу [1] Глава 2, [2])

3. Практическое выполнение лабораторной работы
- Измерение спектров ЭПР с помощью радиоспектрометра РЭ -1306

- Измерение напряженности магнитного поля с помощью измерителя магнитной индукции Ш1-1

- Измерение частоты СВЧ излучения с помощью частотомера ЧЗ-54

4. Обработка спектров ЭПР

- определение g – фактора (оценка электронного состояния примеси – спин (S), орбитальный момент (L))

- определение ядерного спина примеси (I), используя параметры СТ взаимодействия

- определение природы примеси, используя таблицу ядерных спинов стабильных изотопов и их распространенность в природе (таблица приведена в конце пособия).

5. Составление отчета, включающего краткое введение в теорию ЭПР, краткое описание экспериментальной установки и ее блок-схемы, измеренные спектры ЭПР, схему переходов ЭПР, анализ природы примеси.

Контрольные вопросы

- 1. Что такое момент количества движения материальной точки?
- 2. Что такое магнитный дипольный момент из курса магнитостатики?
- 3. Что называется тонкой структурой?
- 4. Что называется сверхтонкой структурой?
- 5. Как связаны магнитный дипольный и механический моменты электрона?
- 6. Что такое спин и как он квантуется?
- 7. Что такое орбитальный момент и как он квантуется?
- 8. Что такое g-фактор?
- 9. Какой спин у электрона, протона и нейтрона?
- 10. Что такое диполь-дипольное взаимодействие?

Рекомендуемая литература

1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР, М, "Мир", 1975

2. Радиоспектрометр РЭ 1306. Руководство по эксплуатации.

Лабораторная работа 7

Изучение методов гамма-спектрометрии на примере измерения сцинтилляционных характеристик кристалла NaI-Tl

Целью работы является изучение основных характеристик сцинтилляционного детектора на основе кристалла NaI-Tl.

Основными задачами работы являются:

- подготовка гамма-спектрометрического тракта к работе;

- изучение работы спектрометрического усилителя ORTEC 570;

- изучение программного комплекса Angamma для регистрации амплитудных спектров импульсов;

- измерение основных сцинтилляционных свойств кристалла NaI-Tl.

Используемое оборудование: сцинтиллятор; ФЭУ-39А, предусилитель, спектрометрический усилитель Ortec 570, высокоточный АЦП «Аспект» АЦП-8К-В2, персональный компьютер; блок питания ФЭУ.

Введение

Сцинтилляционный метод, применявшийся в начале нашего столетия (визуальный счет вспышек от α-частиц в спинтарископе с экраном из ZnS), сцинтиллятора был ОДНИМ ИЗ первых методов регистрации радиоактивного излучения. Спинтарископ быстро уступил место газоразрядным счетчикам и ионизационным камерам.

Замена глаза высокочувствительным фотоумножителем и применение более совершенных сцинтилляторов привели к тому, что сцинтилляционная методика регистрации радиоактивного излучения заняла одно из ведущих мест.

Впервые сообщения об успешном применении современного сцинтилляционного детектора появились в 1947 г. В настоящее время этот метод регистрации радиоактивного излучения развит очень широко.

Сцинтилляционный детектор состоит из сцинтиллятора, в котором ионизирующие частицы вызывают вспышку люминесценции, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), преобразующего световую вспышку в импульс электрического тока, и электронной системы, регистрирующей эти электрические импульсы.

Сцинтилляционные детекторы применяются не только для регистрации ионизирующего излучения, но и для детектирования γ-квантов и нейтронов. В этих случаях сцинтилляционный детектор регистрирует не сами фотоны и нейтроны, а возникающие при их столкновениях с атомами сцинтиллятора ионизующие частицы: электроны, ядра отдачи и осколки расщепленных ядер.

Таким образом, сцинтилляционные детекторы позволяют регистрировать все виды радиоактивного излучения, причем в отличие от газоразрядных счетчиков эффективность регистрации высокоэнергетичных у-квантов может быть в сцинтилляционных детекторах очень большой (50 или даже 100%).

Высокая временная разрешающая способность позволяет использовать сцинтилляционные детекторы при высоких скоростях счета и проводить измерения коротких интервалов вплоть до десятых долей секунды. Благодаря этому свойству стали возможны прямые измерения времени жизни короткоживущих возбужденных состояний ядер, позитронов и мезонов. Сцинтилляционный детектор может быть не только счетным прибором, регистрирующим число частиц, но и спектрометром - прибором для измерения энергии, поскольку амплитуда импульса на выходе ФЭУ однозначно связана с величиной энергии, потерянной частицей в сцинтилляторе.

Перечисленные свойства сцинтилляционных детекторов позволяют использовать сцинтилляционные счетчики очень широко не только в экспериментальной физике, но также в радиохимии, радиобиологии, медицине, системах безопасности и геологии.

Целью настоящей работы является ознакомление студентов с работой сцинтилляционного детектора, его основных частей: сцинтилляторов и фотоэлектронных умножителей, а также с использованием сцинтилляционного детектора в качестве γ — спектрометра.

Гамма-кванты с энергиями от нескольких кэВ до нескольких МэВ рождаются и поглощаются во множестве различных процессов. В переходах возбужденных ядер в состояния с меньшей энергией излучаются γ-кванты. Атомные ядра могут оказаться в возбужденных состояниях как в результате ядерных реакций, так и при α и β-распадах. На данном принципе построены γ-источники, которые представляют собой α- или β-излучатели, распадающиеся на различные возбужденные состояния. Кванты от таких источников имеют строго определенные энергии (монохроматические γ-кванты)

В качестве источников гамма-излучения выбирают, как правило, такие радиоактивные препараты, которые дают моноэнергетические γ - кванты. Таким источником, например, является препарат ¹³⁷Cs, схема распада которого показана на рис. 1. Ядро ¹³⁷Cs является нестабильным по отношению к β -распаду и с периодом полураспада 30 лет превращается в стабильный изотоп ¹³⁷Ba с испусканием электрона и электронного антинейтрино. При этом 92% β -переходов идет не в основное, а в первое возбужденное состояние ядра бария:

Переход из возбужденного состояния ядра бария в основное состояние происходит путем излучения *γ*-кванта с энергией 0.662 МэВ.

При прохождении γ-излучения через вещество, в результате их взаимодействия с атомами и ядрами вещества, происходит ослабление интенсивности пучка γ-квантов. Для γ-квантов с энергией примерно до 10 МэВ основными факторами ослабления пучков является взаимодействие с атомными электронами. К числу основных механизмов взаимодействия γквантов с веществом относятся:

 фотоэффект, при котором из внутренних оболочек атома выбивается электрон, а γ-квант поглощается;

2) эффект Комптона – рассеяние ү-квантов на свободном электроне, под «свободным» подразумевается электрон, энергия связи которого много меньше энергии первичного ү-кванта. При эффекте Комптона в конечном состоянии наблюдается электрон и вторичный фотон с более низкой энергией.

3) эффект образования пар - наблюдается при энергии фотонов выше 1 МэВ'а (более точно *hv*=1.022 МэВ, т.е. 2 массы покоя электрона).



Рис. 1: Схема распада радиоактивного изотопа ¹³⁷Cs.

Сцинтилляционный детектор

Сцинтилляционный детектор состоит ИЗ сцинтиллятора И фотоэлектронного умножителя. Для регистрации γ-излучения в сцинтилляционных спектрометрах используют взаимодействия у-квантов с веществом сцинтиллятора. При прохождении заряженных вторичных частиц через вещество сцинтиллятора их энергия тратится на возбуждение и ионизацию его вещества. Переходы с возбужденных состояний на более энергии сопровождаются излучением фотонов: низкие уровни В сцинтилляторе возникает световая вспышка. Таким образом, сцинтиллятор трансформирует энергию падающего у-кванта в большое количество вторичных γ-квантов низких энергий фотонов флюоресценции.

На рис. 2 показана схема устройства сцинтилляционного детектора.



Рис. 2. Схема сцинтилляционного детектора: 1 - сцинтиллятор; 2 - фотокатод; 3 - диафрагма; 4 - корпус ФЭУ; 5 - диноды; 6 - анод; 7 - делитель напряжения

Основными характеристиками сцинтилляторов являются конверсионная эффективность, спектр излучения и время высвечивания.

Конверсионная эффективность - это отношение энергии световой вспышки, к энергии, потерянной заряженной частицей в сцинтилляторе. Конверсионная эффективность характеризует эффективность преобразования сцинтиллятором энергии заряженной частицы в световую.

Количество света, испускаемое сцинтиллятором, характеризуется световым выходом.

Световой выход - это отношение энергии среднего числа фотонов люминесценции к энергии, потерянной ионизующей частицей в сцинтилляторе.

Конверсионная эффективность зависит 0T типа И качества сцинтиллятора; для обычно применяемых сцинтилляторов она лежит в диапазоне от долей процента до нескольких десятков процентов. В идеальных сцинтилляторах конверсионная эффективность не зависит от плотности ионизации, т.е. от энергии заряженной частицы. В этом случае энергия световой вспышки пропорциональна энергии, потерянной частицей в сцинтилляторе. В реальных сцинтилляторах, однако, это выполняется не всегда, и для частиц, обладающих различными ионизующими способностями, эффективность конверсионная может быть разной. Вообще говоря, конверсионная эффективность нелинейно зависит от плотности ионизации, причем с ростом последней конверсионная эффективность уменьшается. Поэтому медленные частицы и частицы с кратным зарядом дают меньший световой выход, чем быстрые однозарядные частицы. Эти потери светового для меньше неорганических сцинтилляторов. В выхода научных исследованиях нерелятивистские тяжелые частицы (α-частицы, протоны) регистрируются детекторами на базе неорганических сцинтилляторов, чаще всего кристаллов CsI, которые (в отличие от NaI) удобны своей негигроскопичностью.

Большая величина конверсионной эффективности вещества еще не определяет его пригодности в качестве сцинтиллятора. Действительно, чтобы зарегистрировать световую вспышку, необходимо, чтобы световые фотоны вышли за пределы сцинтиллятора. Отношение световой энергии, вышедшей из сцинтиллятора, к энергии, потерянной в нем заряженной частицей, называют техническим выходом или технической эффективностью. Технический выход зависит от величины сдвига спектров испускания и поглощения, т.е. от прозрачности сцинтиллятора к собственному излучению, а также от ряда чисто практических причин: толщины слоя сцинтиллятора, количества примесей, уменьшающих его прозрачность, состояния поверхности и пр.

Так как световая вспышка сцинтиллятора регистрируется при помощи фотоэлектронного умножителя, область спектральной чувствительности которого лежит в диапазоне длин волн видимого света и близкого ультрафиолета, то спектр частот, излучаемых сцинтиллятором, должен хорошо укладываться в чувствительной области ФЭУ.

В большинстве случаев интенсивность вспышки *I* с течением времени *t* спадает по экспоненциальному закону:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \tag{1}$$

Величина τ - время, в течение которого интенсивность падает в е раз, характеризует длительность свечения и называется временем высвечивания сцинтиллятора.

В решетке неорганического кристалла в результате взаимодействия атомов и ионов происходит возмущение энергетических уровней внешних электронов, что приводит к образованию ряда непрерывных "разрешенных" энергетических зон, разделенных "запрещенными" областями (рис. 3). Внутренние электронные уровни атома практически не возмущены и сохраняют своеобычное расположение. В обычных условиях нижние энергетические зоны кристалла заняты полностью, а более высокие - целиком не заполнены. В этих энергетических зонах, распространяющихся на весь электроны могут свободно перемещаться, получая кристалл, не дополнительной энергии активации. Самая верхняя заполненная зона отделена от наиболее низкой свободной зоны энергетическим интервалом в несколько эВ. При возбуждении, т.е. при поглощении энергии, электроны могут перейти из заполненной зоны в свободную. При этом в валентной зоне образуется электронная вакансия - "дырка", которая ведет себя как частица с положительным зарядом. При обратном переходе электронов из зоны проводимости в валентную зону (междузонная рекомбинация электрона и "дырки") возникает излучение с характерным для данного кристалла спектром - собственное излучение. Обычно вероятность междузонной рекомбинации мала.



Незаполненная зона проводимости

Запрещенная зона

Заполненная, валентная зона

Рис. 3. Схема энергетических зон в кристалле неорганического сцинтиллятора: а - центр люминесценции, б - центр локализации электронов

При различных изменениях в структуре кристалла, обусловленных различными дефектами и примесями, в запрещенной зоне могут возникать локальные энергетические уровни. Введение атомов активатора создает локальные уровни, лежащие вблизи валентной зоны. Если эти уровни не заняты, то на них могут попасть электроны, движущиеся в зоне проводимости. Если переход с этих уровней в валентную зону разрешен (такие центры называются люминесцентными), то возникает излучение, длина волны которого больше, чем в спектре поглощения. Таким образом, активатор приводит к сдвигу спектра излучения в сторону увеличения длин волн (т.е. сцинтиллятор становится более прозрачным для собственного излучения) и к увеличению интенсивности свечения.

Вместе с этим введение атомов активатора создает дефекты в кристаллической решетке, с ними связаны дополнительные метастабильные уровни, прямой переход с которых в валентную зону запрещен. Электроны с этих уровней могут перейти в зону проводимости при поглощении ими тепловой энергии колебаний решетки, а затем попасть в люминесцентные центры. Это приводит к замедленному испусканию фотонов (фосфоресценции).

Кроме этих центров (центров люминесценции и центров локализации электронов на метастабильных уровнях) могут возникать и так называемые

"центры тушения", в которых могут происходить нерадиационные тепловые потери энергии.

Характеристики сцинтилляционного детектора

Временные характеристики. Радиоактивное излучение, падающее на сцинтиллятор, находящийся в оптическом контакте с фотокатодом ФЭУ, вызывает в нем вспышку люминесценции. Световые фотоны, попадая на фотокатод ФЭУ, выбивают фотоэлектроны, которые дают начало лавине. В момент прихода лавины на анод ФЭУ на нем возникает импульс отрицательной полярности.

Рассмотрим развитие импульсов в ФЭУ во времени.

Если сцинтиллятор высвечивается по экспоненциальному закону со временем высвечивания τ (выраж. 1), то в предположении, что за время высвечивания анодная емкость С (суммарная паразитная емкость цепи анода по отношению к земле, рис. 2) не успевает разрядиться (обычно сопротивление анодной нагрузки R_a достаточно велико и $\tau << R_a C$), нарастание импульсов на аноде будет происходить по закону:

$$A_{(t)} = -\frac{Q}{C}(1 - e^{-t/\tau}),$$

где Q - весь заряд, приносимый на анод от одной вспышки люминесценции. После быстрого нарастания импульса до $A_0 = QC$ начнется медленная разрядка емкости C через сопротивление R_a , т.е. спад импульса по закону:

$$A_{(t)} = A_0 \exp(-t/R_a C).$$

где в сцинтилляторе на аноде ФЭУ будет возникать импульс, растянутый до 10⁻⁹ - 10⁻⁸ с, иначе говоря, ФЭУ обладает конечным временным разрешением.

При использовании в сцинтилляционных детекторах неорганических сцинтилляторов, время высвечивания которых сравнительно велико (>10⁻⁷ с), флуктуации времени пролета электронов через ФЭУ практически не играют никакой роли. В этом случае разрешающее время (разрешающее время детектора при счете числа частиц определяется как минимальный интервал во времени между приходом частиц в детектор, при котором эти частицы

регистрируются раздельно) сцинтилляционного детектора будет определяться только временем высвечивания сцинтиллятора.

разрешение. Энергетическое С помощью сцинтилляционного детектора можно не только регистрировать отдельные частицы, но и измерять энергию этих частиц (в этом случае прибор называется сцинтилляционным спектрометром). Для определения энергии частиц необходимо, чтобы интенсивность световой вспышки в сцинтилляторе была пропорциональна энергии частиц и чтобы амплитуда импульса на выходе ФЭУ была пропорциональна интенсивности световой вспышки. Большинство сцинтилляторов создают световые вспышки, по величине пропорциональные количеству поглощенной энергии. Фотоумножитель также усиливает сигнал пропорционально. Поэтому получить импульс, пропорциональный энергии, поглощенной в сцинтилляторе, вообще говоря, нетрудно. Однако в результате статистических флуктуаций во всех стадиях преобразования энергии частицы импульс напряжения амплитудное разрешение сцинтилляционного В спектрометра имеет всегда конечную величину, обусловленную разбросом амплитуд импульсов на выходе фотоумножителя.

Амплитуда импульса на выходе ФЭУ может быть определена из следующего соотношения:

$$A = \frac{Q}{C} = \frac{n_0 ek}{C} = E \frac{\alpha \beta \varepsilon}{C} ek.$$

Здесь n_0 - число электронов, вылетающих с фотокатода при вспышке, e - заряд электрона, k - коэффициент усиления ФЭУ, C - емкость анодной цепи ФЭУ, E - энергия в электрон-вольтах, потерянная в сцинтилляторе заряженной частицей, α - конверсионная эффективность сцинтиллятора, β - коэффициент, учитывающий неполное собирание света на фотокатод, ε - эффективность фотокатода, выраженная в числе фотоэлектронов на 1 эВ энергии света.

Из всех этих коэффициентов только заряд электрона *е* и емкость С являются постоянными величинами, а все остальные имеют некоторый разброс от случая к случаю.

Экспериментальной амплитудной разрешающей способностью сцинтилляционного спектрометра R называют отношение ширины распределения на половине высоты ΔA к средней амплитуде распределения при условии облучения сцинтиллятора моноэнергетическим излучением

$$R = \Delta A/A.$$

Так как *А* ~ *E*, то

$\mathbf{R} = \Delta \mathbf{E} \setminus \mathbf{E}$ (энергетическое разрешение) (см. рис. 4).

Так как интенсивность световой вспышки зависит от энергии, оставленной заряженной частицей в сцинтилляторе, то и разрешающая способность сцинтилляционного спектрометра оказывается зависящей от энергии регистрируемой частицы.

Результаты экспериментов показали, что с достаточной степенью точности величина амплитудного разрешения спектрометра определяется соотношением:

$$\mathbf{R} = \frac{\Delta E}{E} = \left(\mathbf{B} + \frac{D}{E}\right)^{1/2} ,$$

где *B* и *D* - постоянные, зависящие от статистических флуктуаций в процессе регистрации частицы. Коэффициенты *B* и *D* - постоянны для каждого сцинтилляционного детектора. Менее точно, но проще можно оценить энергетическое разрешение, считая, что

$$R = const / \sqrt{E}$$
.



Рис. 4. Расчет энергетического разрешения сцинтиллятора.

Эффективность регистрации. Еще одной важной характеристикой детектора является его эффективность - доля зарегистрированных частиц от полного числа частиц, прошедших через сцинтиллятор. В случае наблюдения заряженных частиц эффективность регистрации близка к 100%, так как каждая попавшая в сцинтиллятор частица теряет в нем хотя бы часть своей энергии в процессе ионизации.

Основными процессами взаимодействия γ -квантов с веществом являются: фотоэлектрическое поглощение, комптоновское рассеяние и образование пар. Вероятность взаимодействия γ -кванта при прохождении слоя сцинтиллятора толщиной d (предполагается, что параллельный пучок γ -квантов падает перпендикулярно поверхности сцинтиллятора) определяется выражением:

$$W = 1 - e^{-\mu d} = 1 - e^{-(\sigma_{ph} + \sigma_{com} + \sigma_n)Nd}$$

где σ_{ph} , σ_{com} , σ_n – эффективные поперечные сечения для фото-, комптон-эффектов и образования пар, рассчитанные на один атом, N – число атомов в 1 см³, μ – коэффициент поглощения гамма-квантов за счет этих процессов.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента поглощения *μ* в кристалле NaI(Tl) от энергии γ-квантов.



Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения µ для кристалла NaI(Tl).

Из рисунка видно, что наиболее сильная зависимость проявляется в фотоэффекта. Абсолютная фотоэффекта случае величина сечения пропорциональна пятой степени атомного номера $(\sigma_{ph} \sim Z^3)$. Поэтому относительно высокой эффективностью регистрации для у-квантов небольшой энергии обладает сцинтиллятор NaI(TI). Кроме того, этот сцинтиллятор выгоден и для регистрации у- квантов больших энергий, так как $\sigma_{com} \sim Z$ и $\sigma_n \sim Z^2$.

Амплитудные спектры импульсов

Остановимся подробнее на понятии амплитудного спектра импульсов, так как оно является важным для дальнейшей интерпретации результатов. Каждый импульс, регистрируемый детектором, несет важную информацию о взаимодействии ионизирующего излучения со сцинтиллятором. Если мы рассмотрим большое число таких импульсов, то их амплитуды не будут одинаковы. Разница может объясняться как различной энергией поглощенных сцинтиллятором частиц, так и флуктуацией в собственном отклике детектора на попадание в него частиц одной энергии. Распределение амплитуд импульсов является фундаментальным свойством сигнала, выходящего с детектора. Его можно использовать как для получения информации о частицах, которые попадают в сцинтиллятор, так и о свойствах сцинтиллятора.

Рассмотрим характерные особенности амплитудного спектра импульсов сцинтиллятора (рис. 6).

Параметром, характеризующим излучение в таком спектрометре, будет энергия частицы *E*, параметром, характеризующим сигнал – амплитуда импульса. Аппаратная форма линии спектрометра будет представлять собой спектр амплитуд импульсов, получающийся при исследовании моноэнергетического излучения. В общем случае этот спектр является непрерывным распределением с некоторым количеством пиков – более или менее узких колоколобразных распределений. Именно по параметрам таких пиков восстанавливается характеристика излучения.

В конце амплитудного спектра импульсов ($E=E_{\gamma}$, $A=A_0$) присутствует пик, соответствующий полному поглощению энергии детектором.

Неполное поглощение энергии может привести к общему смещению пика полного поглощения в область меньших амплитуд, увеличению ширины пика, его асимметрии, образованию непрерывного распределения и дополнительных пиков в области меньших амплитуд. Неполное поглощение энергии излучения в детекторе связано обычно с потерями энергии на пути к детектору или утечкой части энергии из чувствительного объема детектора: энергия частицы полностью не поглощается в детекторе, и частица вылетает из него, унося часть энергии.

Рассмотрим подробнее процессы, приводящие к образованию $E\gamma - E^*_{K}$ дополнительных пиков на кривой амплитудного спектра импульсов ($E < E\gamma$).

В области, соответствующей поглощенной энергии E=200-250 КэВ, наблюдается пик обратного рассеяния. Его образуют γ-кванты, рассеянные на пути к детектору на большие углы и попавшие затем на чувствительный объем детектора. При углах рассеяния больше 150° энергия рассеянных квантов практически не зависит от угла рассеяния и близка:

$$E'_{\gamma min} = \frac{mc^2}{mc^2/E_{\gamma} + 2}.$$

области, соответствующей, регистрируется пик утечки. Его В образование характерно при изучении у-квантов низких энергий, когда взаимодействия излучения с веществом основным видом является фотоэффект, причем из-за большого сечения фотоэффекта, он происходит в детектора. Фотоэффект основном V поверхности сопровождается образованием электронов и рентгеновских квантов, и поскольку они образуются у поверхности детектора, то вероятность их утечки из чувствительного объема детектора высока. Утечка электронов приводит к поднятию левого крыла пика. Утечка рентгеновских квантов – к образованию пика утечки.

Комптоновское рассеяние гамма-квантов также приводит к утечке энергии:

$$E = E'_{\gamma} = \frac{mc^2}{mc^2/E_{\gamma} + (1 - \cos\theta)}.$$

При этом минимальной энергия кванта E'_{ymin} будет в случае обратного рассеяния, то есть при $\sigma = \pi$. При $E\gamma >> mc^2 E'_{ymin} = mc^2/2=250$ КэВ. Амплитуды сигналов при этом имеют непрерывное распределение, соответствующее поглощению энергии электронов в области: 0 - (E_{γ} - E'_{ymin}), комптоновский континуум. Распределение является почти равномерным с подъемом вблизи (E_{γ} - E'_{ymin}), который называется комптоновским пиком.



Рис. 6. Амплитудные спектр импульсов спектрометров гамма-излучения с кристаллами NaI(Tl) и Ge(Li): 1 – пик полного поглощения, 2 – комптоновский пик, 3 – пик одиночного вылета, 4 – комптоновский континуум, 5 – пик двойного вылета, 6 – пик аннигиляционного излучения, 7 – пик утечки характеристического излучения из сцинтиллятора, 8 – пик обратного рассеяния, 9 – пик характеристического излучения защиты.



Экспериментальная установка

Рис. 7. Установка для измерения амплитудных спектров импульсов (1 – сцинтиллятор; 2 – ФЭУ-39А, 3 – предусилитель, 4 – спектрометрический усилитель Ortec 570, 5-высокоточный АЦП «Аспект» АЦП-8К-В2, 6 – персональный компьютер; 7 – блок питания ФЭУ).

На рис. 7 изображена установка для измерения амплитудных спектров импульсов. Для регистрации вспышек сцинтиллятора используется ФЭУ-39А, усиление сигнала происходит с помощью спектрометрического усилителя Ortec 570, с максимальным коэффициентом усиления 1500. Далее сигнал поступает в плату АЦП «Аспект».

Между сцинтиллятором и ФЭУ находится прозрачная в диапазоне люминесценции сцинтиллятора оптическая смазка, для улучшения светосбора.

Напряжение на ФЭУ регулируется с помощью блока питания. Рекомендуемые значения напряжений, подаваемых на ФЭУ лежат в диапазоне от 400 до 800 В.

В качестве источника гамма-излучения используется калибровочный источник ¹³⁷Cs.

Для выполнения работы необходимо изучить основные ручки регулировки усилителя Ortec. Ручка «Gain» регулирует множитель коэффициента усиления, который задается ручкой «Coarse Gain». Изменение величины Gain лежит в пределах от 0,01 до 1,5. Более грубой регулировкой коэффициента усиления является ручка «Coarse gain» (от 20 до 1000). Коэффициент усиления вычисляется умножением параметра «Gain» на «Coarse gain».

Ручка «Shaping time» связана с регулировкой времени интегрирования сигнала, поступающего от ФЭУ, которая зависит прежде всего от длительности свечения сцинтиллятора. Для того, что «собрать» как можно больше света, необходимо выставить как можно большее значение этого параметра. Величина «Shaping time» изменяется от 0,5 до 10 мкс.

После усилителя сигнал поступает в плату АЦП, обрабатывается ей и выводится на экран в программе Angamma.

Для измерения γ-спектров, а также параметров ФЭУ и сцинтилляторов регистрируются и обрабатываются амплитудные распределения импульсов на выходе линейного усилителя. Для этого применяется метод многоканального амплитудного анализа, суть которого изложена ниже. Исследуемый диапазон амплитуд разбивается на конечное число равных участков (в нашем случае 256), каждому из которых присваивается порядковый номер; эти участки называются каналами. Амплитуда каждого импульса, поступившего на вход АЦП, измеряется и определяется соответствующий ей номер канала, после

чего содержимое канала увеличивается на 1. Таким образом, за одинаковое для всех каналов время подсчитывается число импульсов, амплитуда которых лежит в пределах каждого канала и по окончании измерений непрерывное амплитудное распределение представляется в виде дискретного распределения (гистограммы). По оси абсцисс этого распределения отложены номера каналов (амплитуды), а по оси ординат – число отсчетов в каналах.

В дальнейшем это распределение обрабатывается с использованием методов математической статистики, в результате чего гистограмма аппроксимируется плавной кривой с использованием той или иной математической модели. В частности, в данной работе амплитудные распределения, соответствующие γ-линиям и светоизлучателю, аппроксимируются функцией Гаусса с учетом линейного фона в окрестности.

Необходимо знать полезные сочетания клавиш при работе с этой программой:

1) F2 – очистка буфера

2) F3 – старт набора

3) Alt-F3 – остановка набора

4) F4 – чтение спектра из буфера

5) Alt-F4 – передача спектра в буфер АЦП

6) Shift-F2 – задание параметров АЦП

7) Shift-F3 – задание параметров режима

8) Alt-V – наблюдение во время набора.

9) Shift-F5 – ввести комментарий

10) F5 – сохранить спектр в файл.

Спектры сохраняются в бинарный файл с расширением .spc. Формат файла бинарный. Основная структура файла следующая:

1) 80 и 81 байты – номер первого канала, 82, 83 – номер последнего канала.

2) С 256 по 512 байт – комментарий. Он состоит из четырех строк по 64 байта.

3) Далее идут данные, количество байт эквивалентно числу каналов, которые можно вычислить, вычитая из номера последнего канала номер первого.

Пример С-подобного кода чтения файла приведен ниже:

file fScan;

int ierr, ipos;

ushort Max_Channel_Global= 4096;

ushort n_Points;

string ddi;

/*

Открываем бинарный файл для чтения /* ipos = fScan.Seek(80, file::current);

// Мин. и макс. номер канала

ushort First_Ch, Last_Ch;

ierr = fScan.Read(&First_Ch, 2);

ierr = fScan.Read(&Last_Ch, 2);

if (Last_Ch-First_Ch+1>Max_Channel_Global)

n_Points=Max_Channel_Global;

else

n_Points=Last_Ch-First_Ch+1;

printf ("Number of first channel %d\n", First_Ch);

printf ("Number of the last channel %d\n", Last_Ch);

printf ("Number of points %d\n", n_Points);

// Пропуск 256-84=172 bytes

ipos=fScan.Seek(172, file::current);

// Читаем комментарий Размер=512-256=256 байт

string rrr="";

for (int ff=1;ff<257;ff++)

{

ierr=fScan.Read(&ddi, 1);

if (ff==64) printf("\n", ddi);

else

else

else

printf(ddi);

}

printf("\n", rrr);

printf("---End log--- \n",rrr);

//Читаем данные

for(int jj = 0; jj < n_Points; jj++)

{

ushort fCounts;

ierr = fScan.Read(&fCounts, 4);

int dsChannel[jj] = jj+1;

//Номер канала

ushort dsCounts[jj] = fCounts;

// Амплитуда

}

Порядок выполнения работы

Задание 1. Изучение зависимости амплитуды спектра от коэффициента усиления

1) Откройте программу Angamma. Изучите меню и основные настройки программы.

2) Поместите исследуемый сцинтиллятор на ФЭУ. Подайте напряжение 570 В на ФЭУ. Включите питание у блока усилителя.

3) Поместите калибровочный источник над блоком, в котором находится сцинтиллятор.

4) Запустите накопление спектра.

5) После того, как в пике полного поглощения накопится 500 событий запишите спектр и измените коэффициент усиления ручкой «Coarse gain».

6) Запишите получившийся спектр.

7) Проведите измерение для 5 различных коэффициентов усиления.

Задание 2. Изучение зависимости амплитуды спектра от напряжения на ФЭУ

1) Выключите питание усилителя.

2) Измените напряжение на ФЭУ на 500 В.

3) Включите питание усилителя. Выберите оптимальный коэффициент усиления.

4) Запишите получившийся спектр.

5) Изменяя напряжение с шагом 20 В измерьте амплитудные спектры импульсов, поднимая напряжение вплоть до 600 В. Запишите получившиеся спектры.

Задание 3. Изучение зависимости амплитуды спектра от shaping time усилителя

1) Установите питание на ФЭУ в 500 В.

2) C shaping time равным 10 мкс запишите спектр.

3) Меняя значение shaping time запишите спектры для 5 различных времен интегрирования.

Задание 4. Анализ файла данных

1) Напишите программу для конвертации бинарных файлов формата .spc в ASCII формат.

2) Постройте получившиеся графики.

Задание 5. Анализ полученных данных

1) Для полученных в Заданиях 1 – 3 данных определите амплитуду и энергетическое разрешение пика полного поглощения.

2) Постройте зависимость амплитуды и энергетического разрешения от коэффициента усиления, напряжения на ФЭУ и величины Shaping time

соответственно.

3) Объясните полученную зависимость.

4) По амплитудному спектру импульсов рассчитайте величину энергии Комптоновского края, пика обратного рассеяния и пика характеристического рентгеновского излучения. Объясните природу этих пиков. Сравните полученные энергии с рассчитанными теоретически.

Задание 6. Определение неизвестного источника гамма-излучения по калибровочному спектру, полученному с помощью источника 137Сs

1) Поместите на сцинтиллятор вместо калибровочного источника 137Cs неизвестный источник. Снимите его амплитудный спектр импульсов при тех же параметрах, для которых снимался спектр 137Cs.

2) Определите энергию γ-излучения по пику полного поглощения. Рассчитайте энергетическое разрешение пика полного поглощения.

3) По таблице в приложении 1 определите неизвестный источник.

Задание 7. Зависимость энергетического разрешения сцинтиллятора от поглощенной энергии

4) Снимите спектры амплитуд импульсов следующих калибровочных источников – 137Сs, 60Со, 239Рu.

5) Определите энергии *γ*-излучения по пику полного поглощения. Рассчитайте энергетическое разрешение пика полного поглощения.

6) Постройте зависимость энергетического разрешения сцинтиллятора от величины поглощенной энергии. Сделайте выводы.

Контрольные вопросы

1) Для чего измеряются амплитудные спектры импульсов? Как зависит вид спектра от размера сцинтиллятора?

2) При каком угле комптоновского рассеяния гамма-кванта на покоящемся электроне электрон получает максимальную кинетическую энергию?

3) Как с изменением энергии частицы изменяется энергетическое разрешение детектора?

4) Какие особенности спектрометрии гамма-квантов с использованием неорганического сцинтилляционного детектора? На что влияет плотность сцинтиллятора?

5) Чем определяется энергетическое разрешение сцинтиллятора?

Приложение 1. Источники радионуклидные эталонные фотонного излучения

Радионуклид	N⁰	Активность, кБк	Период полураспада	Е, МэВ	Выход, %
²² Na	308-07	106,6	2,602 года	1,27454	99,95
				0,511	181,1
⁵⁴ Mn	309-07	91,1	312,3 дня	0,83481	99,98
⁵⁷ Co	311-07	93,6	271,4 дня	0,122061	85,2
				0,136471	11,1
⁶⁰ Co	312-07	90,9	5,272 года	1,33251	99,98
				1,17322	99,87
⁶⁵ Zn	313-07	118,8	244,1 дня	1,11545	50,6
				0,511	2,82
⁸⁸ Y	314-07	212,1	106,60 дня	1,83613	99,6
				0,89804	95,1
				2,734	0,43
¹⁰⁹ Cd	315-07	1108	453 дня	0,088035	3,79
¹¹³ Sn	316-07	199,5	115,2 дня	0,391688	64,2
				0,25504	1,5
				0,6389	9,0
				0,6464	1,9
¹³³ Ba	317-07	45,0	10,5 года	0,35604	61,6
				0,08104	32,5
				0,30271	18,6
				0,38383	8,88
				0,27638	7,03
				0,07967	2,4
				0,5316	2,18
¹³⁷ Cs	318-07	101,9	30,174 года	0,66164	85,1
¹³⁹ Ce	319-07	155,5	137,63 дня	0,16585	80,1
¹⁵² Eu	320-07	51,7	13,2 года	0,12178	30,8
				0,34430	27,4
				1,40808	20,6
²⁰⁷ Bi	321-07	53,5	38 лет	0,56967	97,5
				1,06362	74,0

				0,23862	44,8
²²⁸ Th	322-07	88,9	1,913 года	2,61461	34,5
				0,58317	28,7
²⁴¹ Am	323-07	98,6	432,8 года	0,059536	35,3

Рекомендуемая литература

1. И. В. Савельев. Курс общей физики.т.3, 2-е изд., перераб. - М.: Наука, Гл. ред. физ-мат. лит., 1982.— 496с.

Э. В. Шпольский. Атомная физика. т.1 (7-е изд.), М., Наука, 1984, с. 552.
Knoll, G.G. Radiation detection and measurements and 3rd ed. - Wiley, 2000, pp. 860.

4. Волков Н.Г. Христофоров, В.А. Ушакова Н.П. Методы ядерной спектрометрии. Учебное пособие - Энергоатомиздат, 1990, 255 с.

5. http://www.detectors.saint-gobain.com

6. Райлли Д. и др. (ред.) PANDA - Пассивный неразрушающий анализ ядерных материалов. Справочник, Перевод с английского, ВНИИА, 2007, 720 с. Под редакцией Райлли Д., Энсслина Н., Смита Х., Крайнера С. Отчет Комиссии США по ядерному регулированию NUREG/CR-5550.