

**Tartu Ülikool**  
**Füüsika–keemiataduskond**  
**Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut**

Heiki Kasemägi

**Paramagneetiliste tsentrite termoionisatsiooni modelleerimine ja  
analüüs EPR baasil.**

**Magistritöö**  
**(Rakendusfüüsika)**

Juhendaja: Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituudi dotsent Ando Ots

Tartu 1999

## Sisukord

1.	Sissejuhatus	3
2.	Ülevaade probleemist	4
3.	Termoionisatsiooni modelleerimine	9
3.1.	Arrheniuse mudel	9
3.2.	Kristalli lineaarne soojenduskeem	10
3.3.	Lineaarne impulss-soojendus	12
3.4.	Paramagneetilise tsentri ionisatsioon Arrheniuse mudeli järgi parameetrite erinevate väärtuste korral	13
3.5.	Lähedaste aktivatsioonienergiatega ja erinevate sagedusfaktoritega tsentrid	16
3.6.	Süsteemaatilise temperatuurivea mõju aktivatsioonienergiale ja sagedusfaktorile	20
3.7.	Tagasihaardumine	22
3.8.	Elektronide ümberlaabumine ühelt tsentrilt teisele	25
4.	Kokkuvõte	27
5.	Kasutatud allikad	28
6.	Summary	29

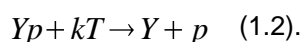
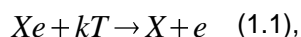
## 1. Sissejuhatus

Tahkistes olevate defektiivsenteid ja nendega seotud termostimuleeritud protsesse on uuritud juba pikemat aega nii Tartu Ülikoolis kui ka mujal Eestis ja maailmas. Protsesside uurimisel on kasutatud selliseid nähtusi nagu termoluminestsents, termostimuleeritud juhtivus, termiliselt stimuleeritud elektronide emissioon, elektronide paramagneetiline resonants (EPR) jt.

Nende nähtuste mõõtmisest saadud tulemuste ja järeldustega on koostatud ja koostatakse mitmesuguseid skeeme ja mudeleid, mille järgi tsentritel tsentritel toimuvad laengute termiliselt stimuleeritud ülekandeprotsessid võiksid toimuda. Nimetatud ülekandeprotsessid võivad olla vägagi mitmekesised ja aset leida sedavõrd keerulisel viisil, et neid protsesse kirjeldavatel diferentsiaalvõrrandil või diferentsiaalvõrrandite süsteemil puudub analüütiline lahend, mistõttu ainus viis neid protsesse modelleerida ja võrrandeid lahendada on kasutada numbrilisi meetodeid.

Käesolevas töös vaadeldakse paramagneetiliste tsentrite termoionisatsiooni modelleerimist. Modelleerimise aluseks on EPR mõõtmistest saadud kontsentratsioonikõverad, millele otsitakse analüütilist või kui see ei õnnestu, siis numbrilist kirjeldust. Seoses sellega, et aluseks on võetud EPR meetod, kaasnevad ka mõningad piirangud, millest on juttu edaspidi. EPR on aluseks ka seepärast, et temaga on hästi detekteeritav paramagnetiliste tsentrite kontsentratsioon ja ta annab laialdast infot defektide struktuuri kohta. Seepärast ongi oluline kasutada ära EPR pakutavat infot, et lisaks otsestele järeldustele toimuvate protsesside kohta püüda meid protsesse modelleerida. Parameetrite muutmise ja võrrandisse uute liikmete lisamisega, mis iseloomustavad uut aspekti vaadeldavates protsessides, saada aimu protsesside mehhanismidest ja nende kulgemise suundadest ühe või teise muutuse mõjul. Mitte vähem tähtis pole ka selgitamine, kui suur tohib üldse olla katseviga, et katsepunktide käitumise järgi otsustada toimuvate protsesside üle.

Madalatemperatuurilisel ergastamisel haarab diamagneetiline defekt X elektroni  $e$  või defekt Y augu  $p$ , muutudes paramagneetiliseks ja EPR abil detekteeritavaks. Proovi soojendamisel vabastatakse elektron või auk soojusenergia  $kT$  mõjul:



Tsentri termoionisatsioon on elektroni siire tsentri põhinivoolt juhtivustsooni, auktsentri termoionisatsioon on elektroni siire valentstsoonist defekti põhinivoole. Mõlemal juhul muutub paramagneetiline tsenter diamagneetiliseks.

Kuna tsentri lagunemise modelleerimine on analoogne nii elektronide kui ka aukude korral, siis lihtsuse mõttes vaadeldakse edaspidi ainult elektronide siirdumist juhtivustsooni.

Tsentril vabanenud elektron võib juhtivustsoonis käituda väga mitmel viisil. Kui läheduses on mõni tsenter, mis on võimeline elektroni haarama, siis ei pruugi elektron juhtivustsooni kuigi kauaks jääda. Samuti võib elektron viibida juhtivustsoonis lühikest aega, kui toimub rekombinatsioon valentstsooni oleva auguga või rekombinatsioon auguga läbi teise tsentri. EPR spektris on siis näha, et selle tsentri kontsentratsioon, millelt elektron vabanes, väheneb. Kui elektron haardub teisel tsentril ja see tsenter muutub paramagneetiliseks, võib (kuid ei pruugi) spektris detekteerida selle teise tsentri kontsentratsiooni, mis seni võis konstantsena püsida, kasvamist samas temperatuurivahemikus. Elektron võib ka jääda püsima metastabiilsele nivoole, siis uuesti juhtivustsooni liikuda ja haarduda kas sellel tsentril, millelt ta esialgselt vabanes või mõnel teisel läheduses oleval tsentril. Siit tuleneb hiljem vaadeldud elektronide relakseerumise pika aja põhjus. Elektroni haardumine samale tsentrile, millelt ta esialgselt vabanes, kajastub selles, et kontsentratsiooni käik ei vasta enam kõige lihtsamale mudelile, vaid temperatuuri kasvamisel selle tsentri kontsentratsiooni vähenemine aeglustub samas temperatuurivahemikus võrreldes juhuga, kus tagasihaardumist pole.

Kuigi EPR kasutatakse peale elektroonsete protsesside muu hulgas ka ionsete protsesside, mis on lihtsamad ja alluvad Arrheniuse mudelile paremini, uurimiseks, on käesolevas töös lähtealuseks valitud elektronprotsessid, sest nende kohta on olemas kohapealsed katseandmed, millest saadav info vajab töötlemist ja interpreteerimist.

Käesolevas töös seatakse järgnevad eesmärgid:

1. Selgitada, kas EPR kineetika baasil on võimalik termostimuleeritud protsesside kineetika kirjeldamiseks rakendatava Arrheniuse mudeli parameetrite üheaegne ühene määramine.
2. Täiendada Arrheniuse mudelit elektronprotsesside jaoks, mis katseandmete alusel ei allu lihtsale Arrheniuse mudelile, arvestades seejuures olulise protsessina elektronide tagasihaardumise võimalust ja selgitada, kuidas tagasihaardumine kajastub EPR kineetikas.
3. Lühidalt selgitada, kuidas mõjutavad analüüsi tulemusi katsevead, nt. süstemaatiline temperatuuriviga impulss-soojendamise korral.

## 2. Ülevaade probleemist

Modelleerimise lähetealuseks on Arrheniuse seadus, mille parameetrid aktivatsioonienergia ja sagedusfaktor on mudeli parameetriteks ja esinevad ka kõige keerulisemates seostes. Lähtemudelile tehakse numbriline täiendus samale tsentrile tagasihaardumise arvestamiseks. Seejärel vaadeldakse ja modelleeritakse olukordi, kus kahe erineva, kuid lähedase aktivatsioonienergiaga ning erinevate sagedusfaktoritega tsentrite termioionisatsioon avaldub on ERP kõverana, millel on mitu staadiumi, ja ühelt tsentrilt vabanenud elektronid harduvad teisel tsentril, mille tulemusena kontsentratsioon hakkab selles vahemikus, kus esimene tsenter laguneb, teise tsentri kontsentratsioon algkontsentratsiooniga võrreldes kasvama.

Termostimuleeritud protsesside kirjeldamisel [1, 2, 3] on tavaliselt lähtutud sellest, et ühe elektroni juhtivustsooni viimise tõenäosus ajaühikus on

$$S \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1),$$

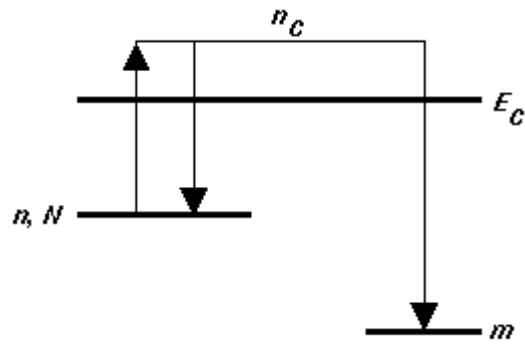
kus  $E_a$  on aktivatsioonienergia,  $S$  – sagedusfaktor,  $k$  – Boltzmanni konstant,  $T$  – absoluutne temperatuur. See seadus iseloomustab veel teisigi temperatuurist sõltuvaid suurusi nagu difusioonikoefitsiendid, elektroonne ja iooniline liikuvus, magnetrelaksatsioon jne. Seda eksponentsiaalset temperatuurisõltuvust kirjeldas esmakordselt Arrhenius 1889 ja sestap nimetatakse seda sõltuvust Arrheniuse seaduseks. Gibbs [4] andis palju üldisema selgituse tingimustele, mis viivad Arrheniuse seaduse ilmnemisele. Nimelt oletas Gibbs, et termiliselt aktiveeritud protsessi läbitegev süsteem koosneb nõrgalt interakteeruvatest alamsüsteemidest, millest igaühel on kahe miinimumiga potentsiaalne energia. Gibbs näitas, et Arrheniuse eksponentide ilmnemine on järeldus sellest, et potentsiaalibarjääri ületamise tõenäosus sõltub reservuaari alamsüsteemide asustatusest, mis erinevates kogumites saavutavad kollektiivse ülekaalu ja seepärast kannavad üle barjääri ületamise protsessiks vajaliku energia.

Selline mudel on üsna lihtsustatud ega kirjelda kuigi hästi olukordi, kus tuleb arvestada selliseid lisategureid nagu mittekiirguslik rekombinatsioon, pidevalt muutuva aktivatsioonienergiaga haardetsentrite kogum ja erinevat tüüpi haarde- või rekombinatsioonitsentrid, mis on üheaegselt aktiivsed ja mõjutavad üksteist.

Termoluminestsentsi tingimusi arvestades on pakutud välja [1] välja kolmest lineaarsest diferentsiaalvõrrandist koosneva süsteemi, mis kirjeldavad laengukandjate termilist ionisatsiooni, tagasihaardumist ja rekombinatsiooni. Nende kolme võrrandi üheaegne lahend pidanuks andma täieliku kirjelduse termoluminestsentsi nähtusele, kus osalevad üks hästi defineeritud aktivatsioonienergiaga haardetsenter ja üks rekombinatsioonitsenter. Kuid ilma lihtsustusteta, mis viivad esimest ja teist järku kineetikani, pole need võrrandid analüütiliselt lahenduvad.

Sellist süsteemi on kasutatud elektronide liikumise kirjeldamiseks haardetsentrite  $N$  ja rekombinatsioonitsentrite  $m$  vahel [1].





**Joonis 2.1: Tsooniskeem elektronide emiteerimisel juhtivustsooni, tagasihaardumisel ja rekombineerumisel.**

Selles süsteemis arvestatakse esmalt elektronide termiliselt stimuleeritud vabanemist haardetsentritelt nende võimalikku rekombinatsiooni aukudega või tagasihaardumist sama tüüpi haardetsentritele, millelt elektronid esialgselt vabanesid. Emissiooni intensiivsus  $I$  on võrdne negatiivse rekombinatsioonitsentrite kontsentratsiooni muutumise kiirusega. Mõlemad on võrdelised juhtivustsoonis olevate elektronide arvuga  $n_c$  ja tsentritel olevate aukude kontsentratsiooniga  $m$ :

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2.2),$$

kus  $A_m$  on rekombinatsiooni tõenäosus.

Teine võrrand selles süsteemis kirjeldab elektronide liikumist haardetsentrite ja juhtivustsooni vahel. Elektronide kontsentratsiooni  $n$  muutumine haardetsentritel on võrdeline Boltzmanni funktsiooniga

$$\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.3)$$

ja võrdeteguriga  $S$ , mida nim. sagedusfaktoriks. Sagedusfaktorile on antud füüsikaline tähendus lihtsa mudeli abil [1, 5]. Haardetsentrit on kirjeldatud kui potentsiaaliauku, milles  $S$  on selle sageduse, millega elektronid põrkuvad vastu augu seinu ja peegeldusteguri korrutis. Seega peaks  $S$  olema suurusjärgult mitte suurem kui kristalli suurim võnkesagedus. Lisaks sellele, et teine võrrand arvestab elektronide paiskamist juhtivustsooni, peab ta ka arvestama võimalikku tagasihaardumist juhtivustsoonist. Tagasihaardumine peab olema võrdeline juhtivustsoonis olevate vabade elektronide kontsentratsiooniga  $n_c$  ja hõivamata haardetsentrite kontsentratsiooniga  $(N - n)$ , kus  $N$  on haardetsentrite koguarv ja  $n$  tsentritel haardunud elektronide arv. Seega peaks teine võrrand olema kujul

$$-\frac{dn}{dt} = S n \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c (N - n) A_n \quad (2.4),$$

kus  $A_n$  on tagasihaardumise tõenäosus.

Kolmandaks arvestatakse laengu jäävuse seadust, mis hoiab koos kogu protsessi. Lihtsaimal juhul, kui protsessi on haaratud vaid üks haardetsenter ja üks rekombinatsioonitsenter, avaldub see kujul

$$m = n + n_c \quad (2.5).$$

Seda laiendades saab neutraalsuse tingimuse avaldada kujul

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (2.6).$$

Selle võrrandi saab kirjutada kujul

$$\frac{dn_c}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c [mA_m + (N-n)A_n] \quad (2.7).$$

Seega moodustub kolmest diferentsiaalvõrrandist süsteem

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2.8),$$

$$-\frac{dn}{dt} = S n \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c (N-n) A_n \quad (2.9),$$

$$\frac{dn_c}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c [mA_m + (N-n)A_n] \quad (2.10).$$

See süsteem analüütiliselt ei lahendu. Etteantud parameetrite ja algtingimuste  $A_m$ ,  $A_n$ ,  $n_0$ ,  $m_0$ ,  $n_{c0}$ ,  $N$ ,  $E_a$ ,  $S$  ning  $T_0$  korral on leitud numbrilisi lahendeid.

Mitmete termostimuleeritud protsesside uurimisel on tehtud neile võrrandele kaks eeldust:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad (2.11),$$

$$n_c \ll n \quad (2.12).$$

Teise tingimuse mõte seisneb selles, et igal proovi soojendamise hetkel on elektronide hulk juhtivustsoonis palju väiksem elektronide hulgast haardetsentritel. Teine tingimus tähendab, et ei toimu olulist elektronide akumulereerumist juhtivustsooni. Neid tingimusi arvestades teiseneb süsteemi esimene võrrand kujule

$$I = \frac{-dm}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) A_m \frac{m}{[mA_m + (N-n)A_n]} \quad (2.13).$$

Kuna selles on kaks tundmatut funktsiooni  $m$  ja  $n$ , pole see lahendatav ilma edasiste eeldusteta, mille korral on see võrrand lähtepunktiks esimest ja teist järku kineetikele kui teatud piirjuhtudele.

Esimest järku kineetika korral on tagasihaardumine tühine. Protsessis vabastatakse tsentrilt elektron, mis rekombineerub kiiresti läbi juhtivustsooni teisel tsentril oleva auguga. See tähendab, et võrrandis (2.13)

$$mA_m \gg A_n (N-n) \quad (2.14).$$

Seejuures võib selle seose rangus protsessi käigus väheneda. Mõnedel juhtudel võib ka madalatel temperatuuridel esimest järku protsessi muutuda kõrgematel temperatuuridel muud järku protsessiks.

Seost (2.14) kasutades saadakse võrrandist (2.13)

$$I = -\frac{dm}{dt} = S n \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.15).$$

Kasutades eeldust

$$\left|\left(\frac{dn_c}{dt}\right)\right| \ll \left|\left(\frac{dn}{dt}\right)\right| \quad (2.16),$$

saadakse, et

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad (2.17)$$

ja võrrand (2.15) teisendub kergestilahenduvaks esimest järku võrrandiks

$$I = -\frac{dn}{dt} = S n \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.18),$$

mille lahend lineaarsoojendamise  $T(t) = T_0 + \beta t$  korral on

$$I = n_0 S \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (2.19).$$

Teist järku kineetika [5, 6] korral tehakse veel üks lisaeeldus

$$A_n(N - n) \gg mA_m \quad (2.20).$$

See tähendab, et keskmiselt haarduvad elektronid enne tsentriga rekombineerumist samale haardetsentriale tagasi ehk tagasihaardumise tõenäosus on suur. Kui arvestada, et haardetsentrid on küllastusest kaugel, s.t., et  $n \ll N$ , siis saadakse

$$I = \frac{-dn}{dt} = \frac{S A_m}{N A_n} n^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.21),$$

mis on teist järku võrrand, kus

$$S' = \frac{S A_m}{N A_n} \quad (2.22).$$

Üldist järku kineetika avaldub võrrandiga

$$I = \frac{-dn}{dt} = S' n^b \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.23),$$

kus  $b$  pole ei 1 ega 2, vaid neist erinev väärtus, seega ka murdarvuline.

Nagu eelnevalt märgitud, põhineb käesolev töö nähtustel, mida on märgatud EPR kineetika uurimisel. Võrreldes nt. termoluminestsentsiga on EPR meetodil see puudus, et ei saa kasutada lineaarset soojendamist, kuna mõõdetav signaal muutub liiga nõrgaks. Lineaarse soojendamise eeliseks on, et proovi temperatuuri saab sujuvamalt stabiilselt muutvana hoida. Temperatuur ei pea tegema suuri hüppeid, mida nõuab lineaarne impulss-soojendus.

Samas on EPR ja lineaarse impulss-soojendamise eeliseks, et madalal mõõtmistemperatuuril  $T_0$  saadakse maksimaalse tugevusega signaal ja seda ka kõrgemate temperatuuride piirkonnas.

EPR kõige olulisemaks eeliseks on see, et EPR signaal on võrdeline detekteeritava paramagneetilise tsentri kontsentratsiooniga. Võrdeteguriks on mõõteseadme tundlikkus, mille suurendamine võimaldab mõõta ka nõrkasid signaale.

Kolmas eelis seisneb selles, et EPR annab laialdast infot tsentrite struktuuri kohta [7]. Sellise info baasil saab tsentrite struktuuri ja kineetikat iseloomustavaid mudeleid ning mudelite parameetreid omavahel siduda, mis annab tsentritest üldisema iseloomustuse.

Modelleerimistes on kasutatud programmi *Octave ver. 2.0.13.90*, mille standardfunktsiooniga *quad* arvutatakse numbriliselt välja analüütilistes valemites esinev integraal, mis on alljärgnevat tüüpi:

$$\int_{x_0}^x \exp\left(\frac{-a}{x'}\right) dx', \quad (2.24),$$

kus  $x_0$  ja  $x$  on integraali rajad,  $x'$  on muutuja ja  $a$  on konstant. Seejuures on funktsiooniga *quad* arvutatud väärtuse suhteline viga  $1.49012\text{E}-008$ .

Joonistel ja ka tekstis on kümnendarvude esitamiseks kasutatud eksponentsitust, mille korral nt. arv

$$1.380658 \times 10^{-23} = 1.380658\text{E}-023 \text{ või } 1000000 = 1 \times 10^6 = 1\text{E}+006.$$

### 3. Termoionisatsiooni modelleerimine

#### 3.1. Arrheniuse model

Tsentrite termoionisatsioon on esimeses lähenduses kirjeldatav Arrheniuse mudeliga [1], kus elektronide vabanemiskiirus eelnevalt ergastatud paramagneetiliselt tsentritelt on esitatav seosega

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n(t) S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (3.1.1).$$

Siin  $n$  on tsentrite kontsentratsioon,  $t$  – aeg,  $S$  – sagedusfaktor,  $E_a$  – aktivatsioonenergia,  $k$  – Boltzmanni konstant ja  $T$  – absoluutne temperatuur.

Tsentri ionisatsiooni tulemusena muutub tsentri paramagneetiline olek diamagneetiliseks. Kontsentratsiooni leidmiseks teatud ajahetkel tuleb see diferentsiaalvõrrand lahendada:

$$\frac{dn(t)}{n(t)} = -S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] dt \quad (3.1.2)$$

$$n(t) = n_0 \exp\left\{-(t-t_0) S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]\right\} \quad (3.1.3)$$

$n_0$  on algkontsentratsioon. Et tavaliselt algaeg  $t_0 = 0$ , siis

$$n(t) = n_0 \exp\left(-t S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]\right) \quad (3.1.4)$$

Kuna EPR mõõtmiste tulemuseks on kontsentratsiooniga võrdeline suurus, siis on otstarbekas üle minna nn. normeeritud kontsentratsioonile

$$N(t) = \frac{n(t)}{n_0} = \exp\left(-t S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]\right) \quad (3.1.5).$$

Mõõtes kontsentratsiooni  $N(t)$  erinevatel temperatuuridel  $T$ , saadakse kõverate parv joonisel (3.2)

$N(t)$  kaudu, kui  $T = \text{const.}$  ei saa üheselt määrata protsessi iseloomustavaid parameetreid  $E_a$  ja  $S$ . Valemi (3.1.5) logaritmimeisel saadakse

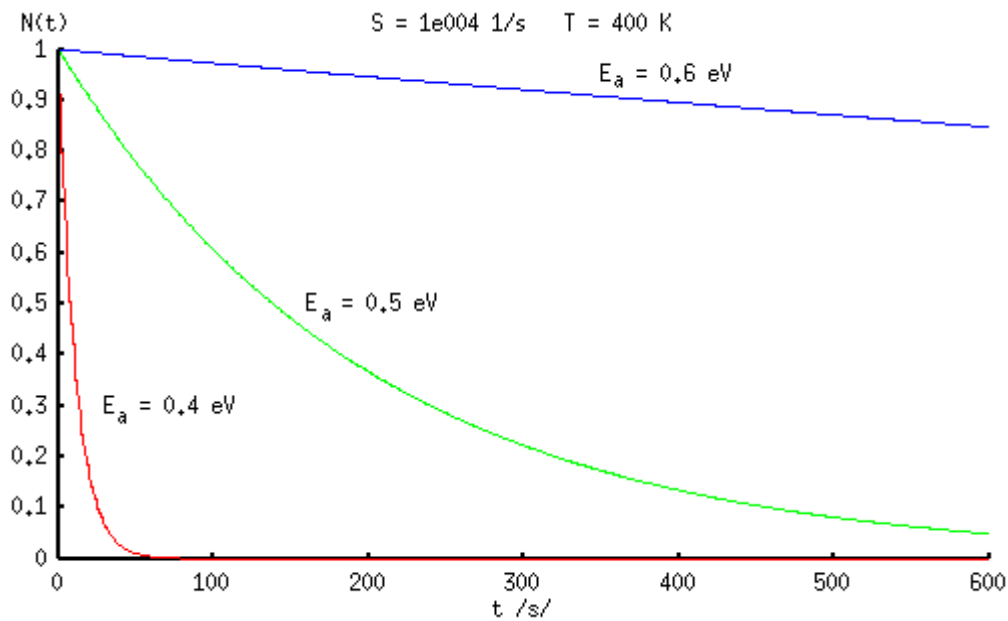
$$\ln\left(\frac{n(t)}{n_0}\right) = -t S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (3.1.6),$$

mis on sisuliselt sirge võrrand, mis läbib koordinaatide nullpunkti ehk mille algordinaat on null. Sirge tõus on

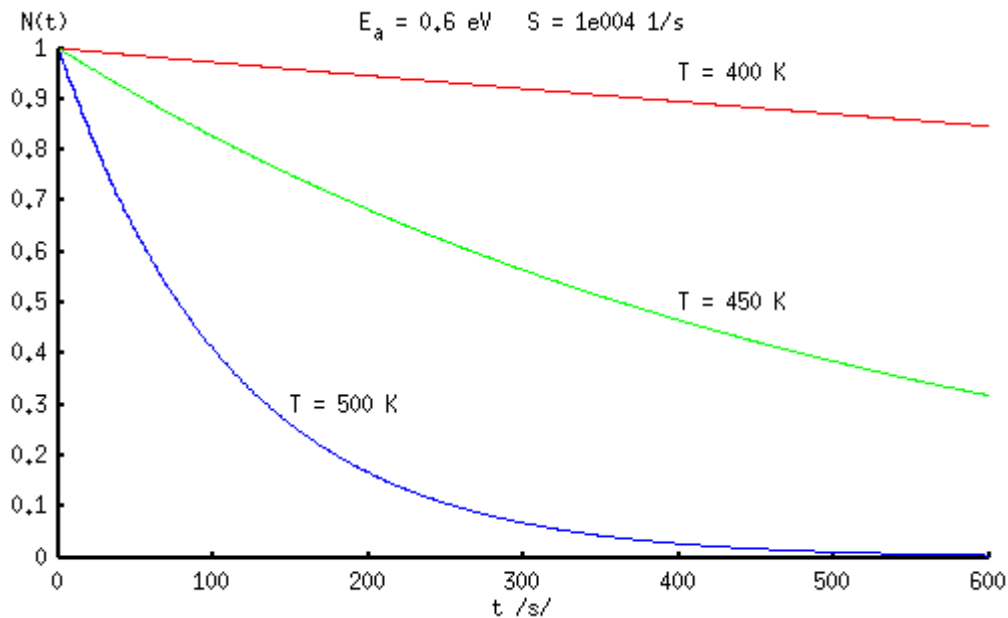
$$-S \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (3.1.7).$$

Siit ei ole  $S$  ja  $E_a$  üheaegse ühene arvutamine võimalik. Parameetrite arvutamine on võimalik sirgete

parve korral, mis on registreeritud erinevatel  $T$  väärtustel (joonisel 3.2).



**Joonis 3.1:  $N(t)$  erinevatel aktivatsioonienergiate väärtustel.**



**Joonis 3.2:  $N(t)$  erinevate temperatuuride korral.**

Joonistelt 3.1 ja 3.2 on näha, et kontsentratsioon väheneb seda kiiremini, mida väiksem on aktivatsioonienergia, mida suurem on sagedusfaktor ja mida kõrgem on temperatuur.

### 3. 2. Kristalli lineaarne soojenduskeem

Eelnevalt vaadeldud kõverate parve saamiseks kasutatakse isotermilist soojendust.

Tsentri parameetrite  $S$  ja  $E_a$  üheaegset ühest määramist võimaldab kristalli lineaarne soojendamine, mis on ka eksperimentaalselt lihtsasti teostatav. Sel juhul avaldub proovi temperatuuri muutus ajas

lineaarse seosega

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (3.2.1),$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (3.2.2).$$

Siin  $\beta$  on soojenduskiirus ja  $T_0$  on mõõtmise algtemperatuur.

Tehes muutujate vahetuse

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{dn(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{dn(T)}{dT} \beta \quad (3.2.3),$$

saab minna kontsentratsiooni ajaliselt sõltuvusele üle minna kontsentratsiooni temperatuurilisele sõltuvusele

$$\frac{dn(T)}{dT} = -n(T) \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.2.4).$$

Selle diferentsiaalvõrrandi lahend annab kontsentratsiooni väärtuse temperatuuril  $T$ :

$$\frac{dn(T)}{n(T)} = -\frac{S}{\beta} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] dT \quad (3.2.5)$$

$$\ln\left(\frac{n(T)}{n_0}\right) = -\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] dT \quad (3.2.6)$$

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] dT\right) \quad (3.2.7)$$

Valemis (3.2.7) oleval integraalil pole analüütilist lahendit, kuid integraali väärtus arvutatakse edaspidise modelleerimise käigus välja programmi *Octave* standardfunktsiooniga *quad*.

Analoogselt ajalise sõltuvusega on otstarbekas kasutada normeeritud kontsentratsiooni

$$N(T) = \frac{n(T)}{n_0} = \exp\left(-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] dT\right) \quad (3.2.8).$$

Kui minna ajaliselt sõltuvusele üle temperatuurilisele sõltuvusele, siis saab tsentrit iseloomustavad parameetrid määrata ühelt kontsentratsioonikõveral. Teisendades valemit (2.4) järgmiselt

$$-\frac{\frac{dn(T)}{dT}}{n(T)} = \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.2.9)$$

$$\ln \left| -\frac{\frac{dn(T)}{dT}}{n(T)} \right| = \ln\left(\frac{S}{\beta}\right) - \frac{E_a}{kT} \quad (3.2.10),$$

on tulemuseks sirge ehk funktsioon  $y(1/T)$

$$y = ax + b \quad (3.2.11),$$

kus sirge tõus

$$a = -\frac{E_a}{k} \quad (3.2.12),$$

algordinaat

$$b = \ln\left(\frac{S}{\beta}\right) \quad (3.2.13),$$

funktsiooni argument

$$x = \frac{1}{T} \quad (3.2.14)$$

ja funktsiooni väärtus

$$y = y\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left| -\frac{\frac{dn(T)}{dT}}{n(T)} \right| \quad (3.2.15).$$

Siit on juba kerge üheselt leida lineaarregressiooniga sirge tõusu ja algordinaadi kaudu aktivatsioonienergiat ja sagedusfaktorit:

$$E_a = -ak \quad (3.2.16) \quad S = \beta \exp(b) \quad (3.2.17).$$

### 3.3. Lineaarne impulsssoojendus

Lineaarse soojenduskeemi puuduseks on asjaolu, et kõrgematel temperatuuridel võib väheneda EPR signaali intensiivsus sedavõrd, et see pole enam registreeritav. Seepärast tuleb EPR signaali mõõtmiseks jahutada proov temperatuurini  $T_0$ , kus EPR signaali intensiivsus on maksimaalne ja sellel temperatuuril signaali mõõta.

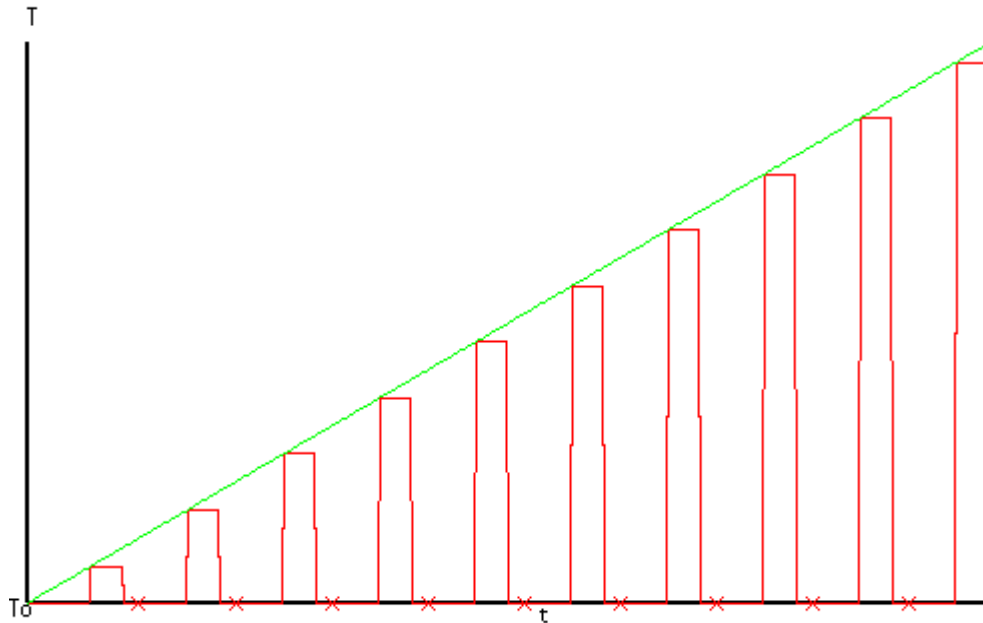


Temperatuuri muudetakse alljärgneva valemi (3.3.1) järgi:

$$P(t) := dt_1 + dt_2 \quad N(t) := \text{floor}\left(\frac{t}{P(t)}\right)$$

$$T(t) = \begin{cases} T_0, & \text{if } NP \leq t < NP + dt_1 \\ T_0 + \beta((N+1)dt_1 + Ndt_2), & \text{if } NP + dt_1 \leq t < (N+1)P \end{cases} \quad (3.3.1)$$

Funktsioon *floor* eraldab murdarvust täisosa.



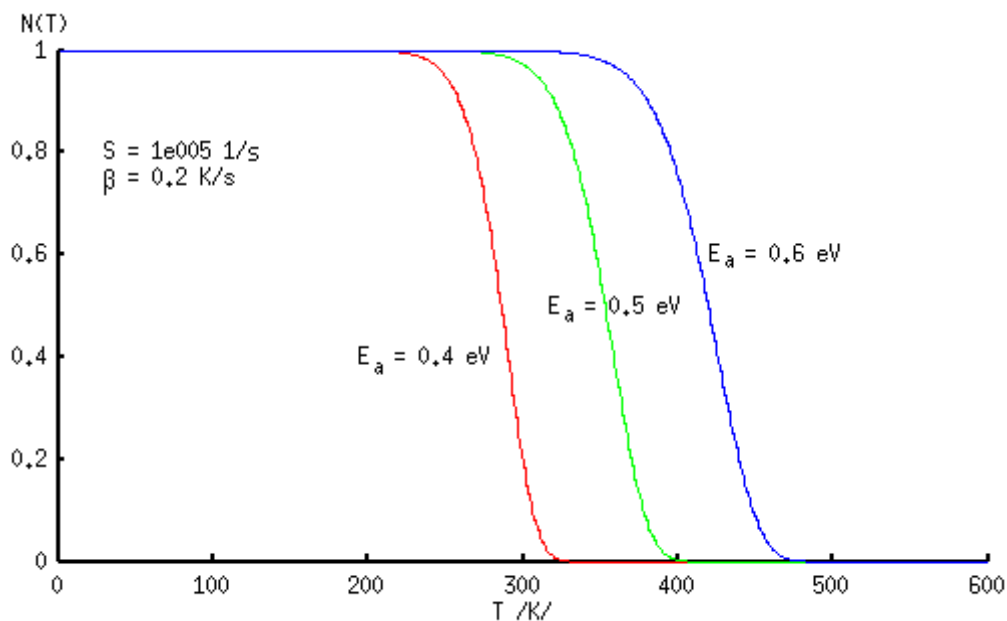
**Joonis 3.3: Lineaarne impulss-soojendus**

Reaalselt pole impulss-soojendamisel impulsi käik nii kiirete üleminekutega kui joonisel 3.3 kujutatud. Tõusufondil kasvab temperatuur eksponentsiaalselt soojenduskiirusega etteantud tasemeni. Tähtis on hoida impulsi platool temperatuur kindla aja jooksul konstantsena. Temperatuuri langemine  $T_0$ -ni toimub tõusufondiga võrreldes krüostaadi omadustest tingituna väiksema ajateguriga, ent ikkagi eksponentsiaalselt. Temperatuuril  $T_0$  võib proovi hoida mitmeid kümneid minuteid, et EPR spekter ära mõõta. Katses tehakse eeldus, et mõõtmistemperatuuril defektide ionisatsiooni ei toimu.

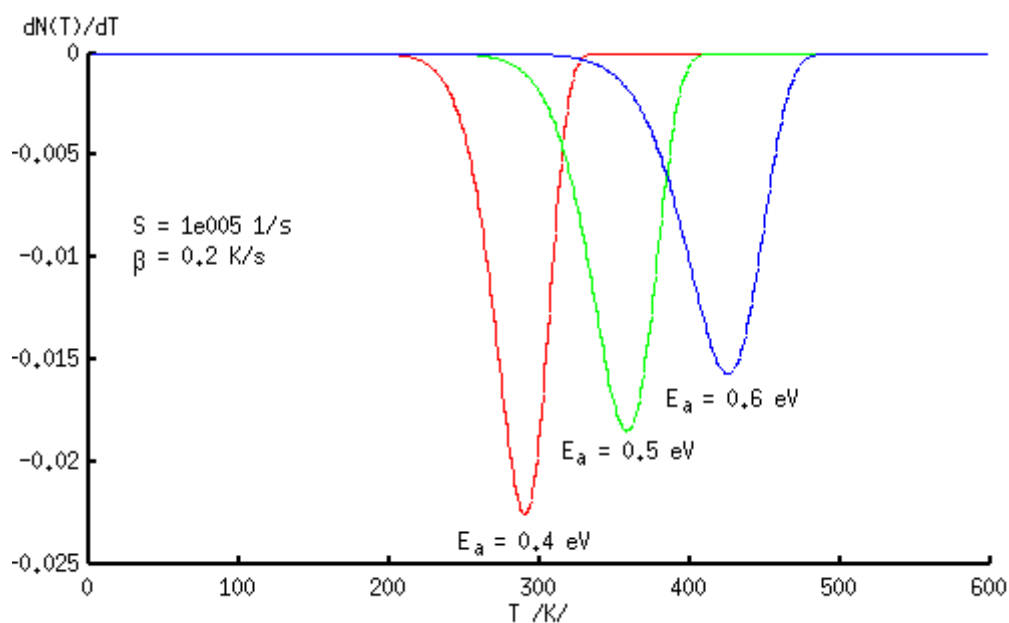
Oluline on jälgida, et soojendamise kestus oleks kõigi impulsside korral ühesugune. Temperatuurid peavad impulsside platool järgima soojenduskiirusega etteantud sirget. Kui temperatuur on sellest suurem või väiksem, muutub soojenduskiirus ja kontsentratsioonikõvera  $n(T)$  punktid saavad lisavea. Halvimal juhul on raske eristada, kas tegu on katseveaga või uue nähtusega, liiati kui lisaviga hõlmab mitut järjestikkust katsepunkti.

### 3.4. Paramagneetilise tsentri ionisatsioon Arrheniuse mudeli järgi parameetrite erinevate väärtuste korral.

Valemist (3.2.8) on näha, et aktivatsioonenergia ja sagedusfaktor määravad üheselt kontsentratsiooni igal temperatuuril  $T$ , kui kontsentratsiooni muutumise kiirus allub valemile (3.2.5). Skaalas  $n(T)$ – $T$  määravad nii aktivatsioonenergia kui ka sagedusfaktor protsessi asukoha temperatuuriskaalas ehk kõvera käänupunkti ja temperatuurivahemiku, mille kestel toimub kontsentratsiooni vähenemine. Skaalas  $dn(T)/dT - 1/T$  määratakse vastavalt kõvera maksimum ja poollaius.



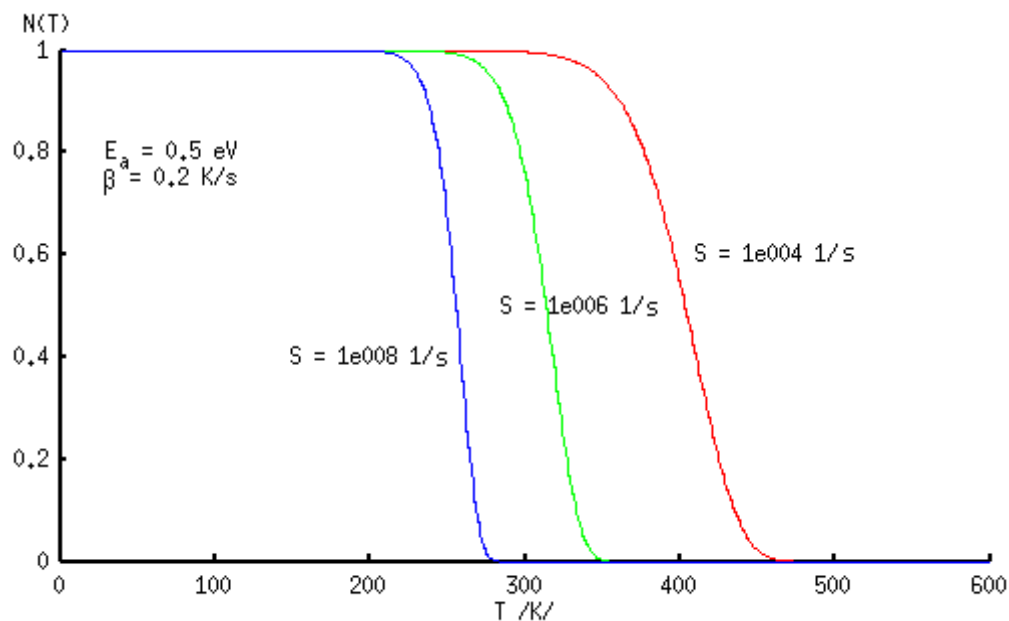
**Joonis 3.4: Normeeritud kontsentratsioon  $N(T)$  erinevate aktivatsioonienergiate korral.**



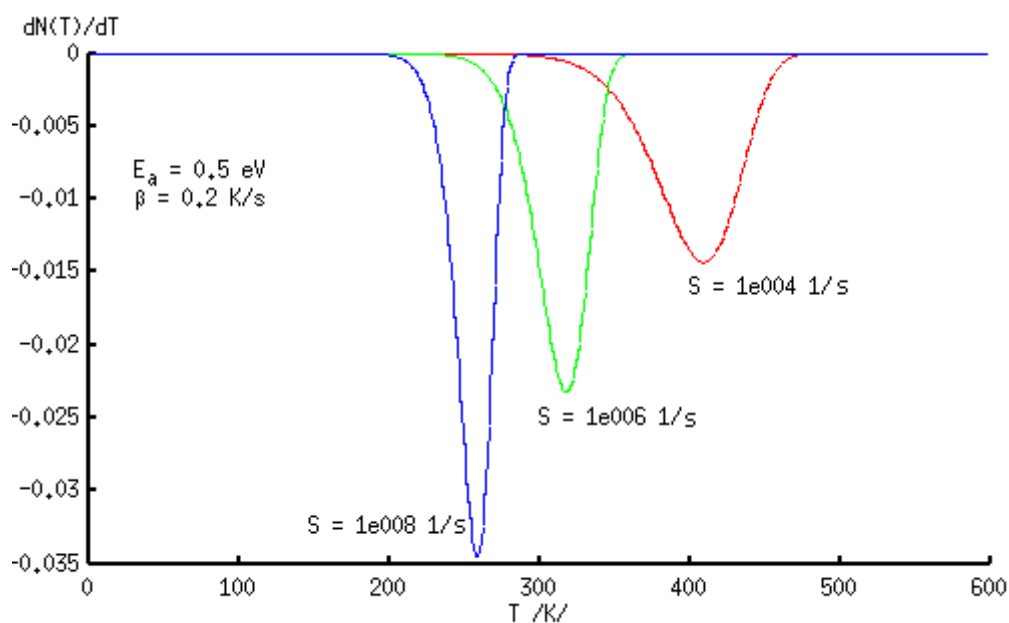
**Joonis 3.5: Normeeritud kontsentratsiooni tuletis erinevate aktivatsioonienergiate korral.**

Aktivatsioonienergia suurenemisel nihkub  $n(T)$  käänupunkt kõrgemate temperatuuride poole. Sellele vastab  $dn(T)/dT$  poollaiuse suurenemine. Seega algab kontsentratsiooni märgatav vähenemine suuremate aktivatsioonienergiate korral hiljem ja kestab kauem. Aktivatsioonienergia vähenemisel nihkub protsess madalamate temperatuuride poole ja kestab kiiremini.

Sagedusfaktori suurenemisel nihkub  $n(T)$  käänupunkt madalamate temperatuuride poole ehk  $dn(T)/dT$  poollaius väheneb.

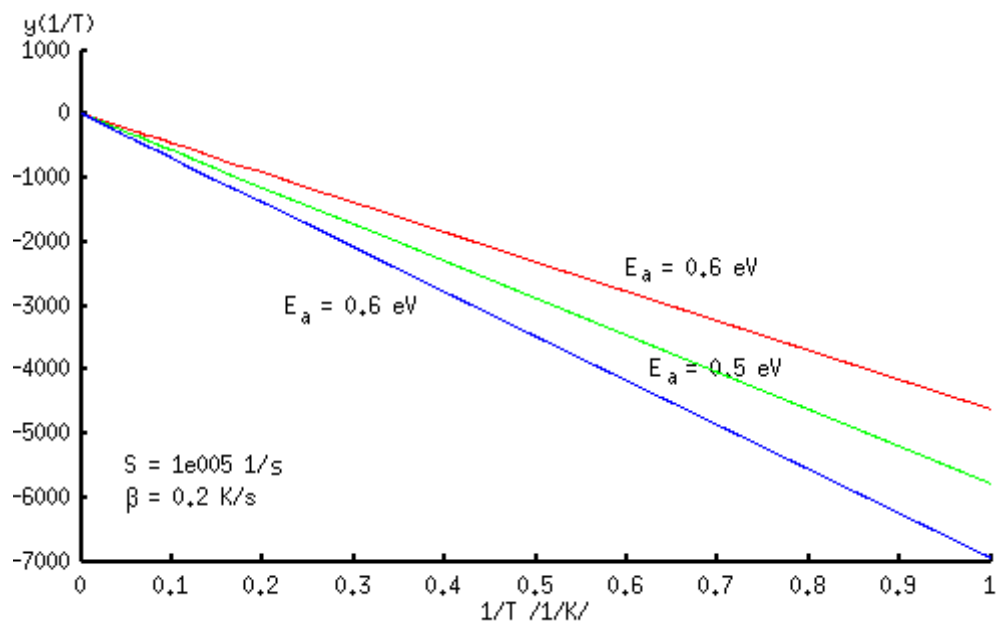


**Joonis 3.6: Normeeritud kontsentratsioon  $N(T)$  erinevate sagedusfaktorite korral.**

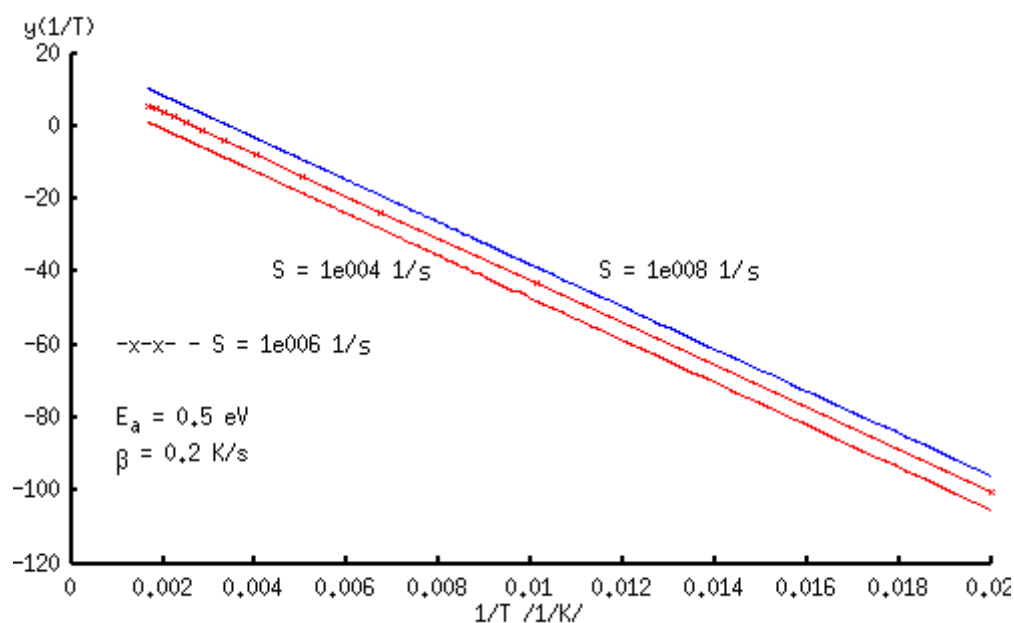


**Joonis 3.7: Normeeritud kontsentratsiooni tuletis erinevate sagedusfaktorite korral.**

Nagu juba varem mainitud, saab sirge tõusu ja algordinaati teades valemitest (3.2.16) ja (3.2.17) üheselt määrata aktivatsioonienergia ja sagedusfaktori. Jooniselt 3.8 on võimalik veenduda, et aktivatsioonienergia muutumine tähendab sirge (3.2.15) tõusu muutumist. Sagedusfaktori muutumisel muutub sirge algordinaat ehk toimub paralleellüke. Seega vastab kindlale funktsioonile  $n(T)$  üks kindel aktivatsioonienergia väärtus ja üks kindel sagedusfaktori väärtus.



Joonis 3.8: Funktsioon  $y(1/T)$  erinevate aktivatsioonienergiate korral.



Joonis 3.9: Funktsioon  $y(1/T)$  erinevate sagedusfaktorite korral.

### 3.5. Lähedaste aktivatsioonienergiatega ja erinevate sagedusfaktoritega tsentrid

Ergastatud kristallides võivad üheaegselt tekkida erinevad paramagneetilised tsentrid, ka sellised, millede parameetrid erinevad vähe [8]. Kui tsentritel on lähedased aktivatsioonienergiad, on neil tavaliselt ka erinevad sagedusfaktorid.

Modelleerimisel on mõistlik eeldada, et toimuvad kaks protsessi  $n_1(T)$  ja  $n_2(T)$ , millest ühe parameetrid on  $E_{a1}$  ja  $S_1$  ning teisel on parameetrid  $E_{a2}$  ja  $S_2$ . Edasi eeldame, et laengute ümberlaadumist ühelt paramagneetiliselt tsentritl teisele ei toimu. Samuti on eelduseks, et ei toimu tagasihaardumist. Kumbki protsess allub valemile (3.2.7):

$$n_1(T) = n_{10} \exp \left[ -\frac{S_1}{\beta_{T_0}} \int_{T_0}^{T_1} \left[ -\frac{E_{a1}}{kT} \right] dT \right] \quad (3.5.1),$$

$$n_2(T) = n_{20} \exp \left[ -\frac{S_2}{\beta_{T_0}} \int_{T_0}^{T_1} \left[ -\frac{E_{a2}}{kT} \right] dT \right] \quad (3.5.2).$$

Tervikprotsessi saame, kui liidame valemid (3.5.1) ja (3.5.2):

$$n(T) = n_{10} \exp \left[ -\frac{S_1}{\beta_{T_0}} \int_{T_0}^{T_1} \left[ -\frac{E_{a1}}{kT} \right] dT \right] + n_{20} \exp \left[ -\frac{S_2}{\beta_{T_0}} \int_{T_0}^{T_1} \left[ -\frac{E_{a2}}{kT} \right] dT \right] \quad (3.5.3).$$

Teeme lihtsuse mõttes tähistuse

$$X_i(T) = \exp \left[ -\frac{S_i}{\beta_{T_0}} \int_{T_0}^{T_1} \left[ -\frac{E_{ai}}{kT} \right] dT \right], \quad i = 1, 2 \quad (3.5.4).$$

Mõlemal osaprotsessil on oma algkontsentratsioon, ent kuna kahte tsentrit käsitletakse struktuurilt EPR spektris eristamatuna, siis on reaalselt detekteeritavaks suuruseks summaarne algkontsentratsioon

$$n_0 = n_{10} + n_{20} \quad (3.5.5).$$

Nüüd saame valemite (3.5.3)–(3.5.5) liitprotsessi jaoks:

$$n(T) = n_0 \left( \frac{n_{10}}{n_0} X_1 + \frac{n_{20}}{n_0} X_2 \right) \quad (3.5.6).$$

Katse põhjal on leitavad suurused  $n(T)$  ja  $n_0$ . Seni on tundmatuteks  $n_{10}$ ,  $n_{20}$ ,  $E_{a1}$  ja  $S_1$ .

Olgu  $E_{a2} > E_{a1}$ . Siis on võimalik katsekõvera lineariseerimist kasutades leida ka  $E_{a2}$  ja  $S_2$ , kuna on selgesti eristatavad 2 staadiumi. Sellel staadiumil, mis toimub kõrgemal temperatuuril, on suurem aktivatsioonenergia ning see staadium langeb teatud temperatuurivahemikus täpselt kokku valem (3.5.2) lineariseerimisel saadud sirgega. Seega saab sellelt lõigult määrata  $E_{a2}$  ja  $S_2$  ning nende kaudu ka  $X_2(T)$ .

Järgmisena tuleb leida osaprotsesside algkontsentratsioonid. Selleks teha teisendus

$$\frac{n_{20}}{n_0} = \frac{n_0 - n_{10}}{n_0} = 1 - \frac{n_{10}}{n_0} \quad (3.5.7).$$

Asendada valem (3.5.7) valemisse (3.5.6):

$$n(T) = n_0 \left( \frac{n_{10}}{n_0} X_1(T) + X_2(T) - \frac{n_{10}}{n_0} X_2(T) \right) \quad (3.5.8).$$

Edasi teha teisendused:

$$\frac{n(T)}{n_0} = \frac{n_{10}}{n_0} X_1(T) - \frac{n_{10}}{n_0} X_2(T) + X_2(T) \quad (3.5.9),$$

$$\frac{n(T)}{n_0} - X_2(T) = \frac{n_{10}}{n_0} X_1(T) - \frac{n_{10}}{n_0} X_2(T) \quad (3.5.10),$$

$$\frac{\frac{n(T)}{n_0} - X_2(T)}{X_2(T)} = \frac{\frac{n(T)}{n_0} X_1(T)}{n_0 X_2(T)} - 1 = \frac{n_{10} X_1(T)}{n_0 X_2(T)} - \frac{n_{10}}{n_0} = Z(T) \quad (3.5.11).$$

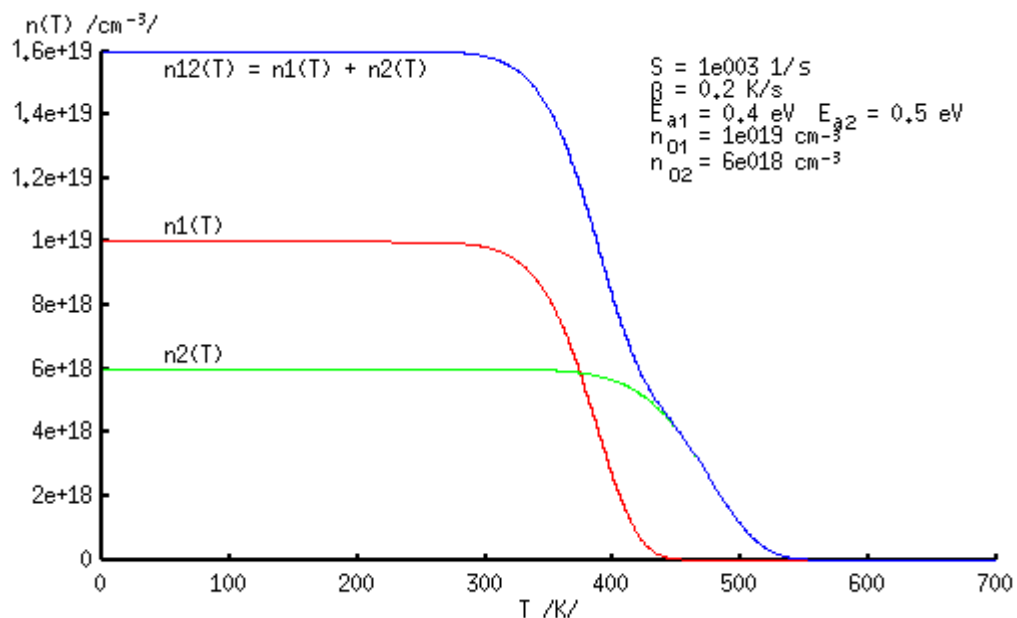
Leitud kõvera maksimaalne absoluutväärtus annab suhte

$$\frac{n_{10}}{n_0} = \max |Z(T)| \quad (3.5.12).$$

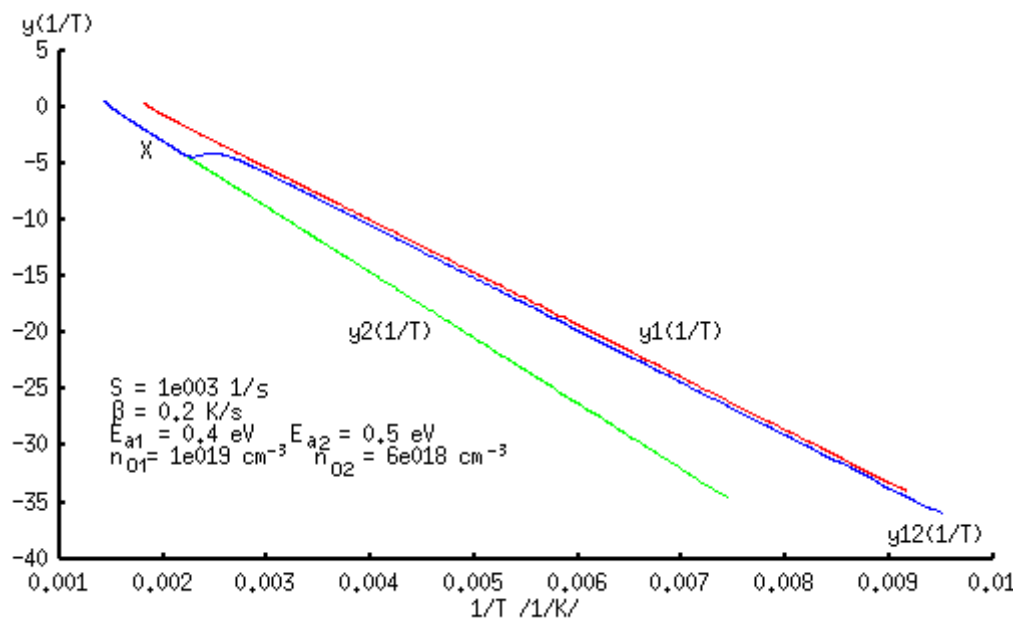
Valemitest (3.5.5) ja (3.5.12) saab avaldada suuruse  $n_{20}$  ja leida  $X_1(T)$ :

$$X_1(T) = \frac{n(T) - n_{20} X_2(T)}{n_{10}} \quad (3.5.13).$$

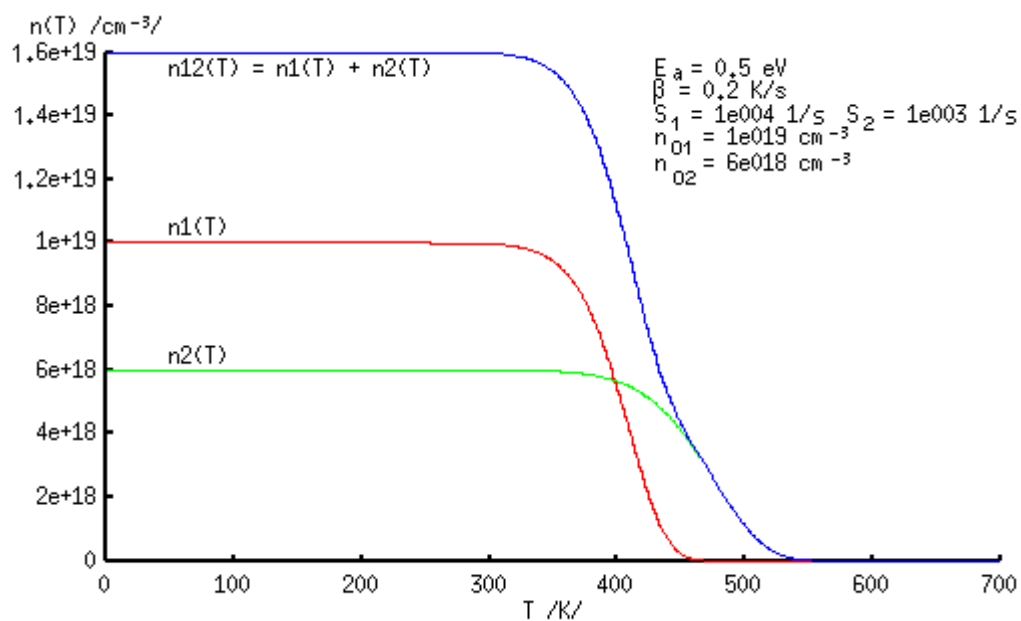
Valemi (3.5.13) lineariseerimisel valemi (3.2.15) järgi saab leida seni veel tundmatud suurused  $E_{a1}$  ja  $S_1$ .



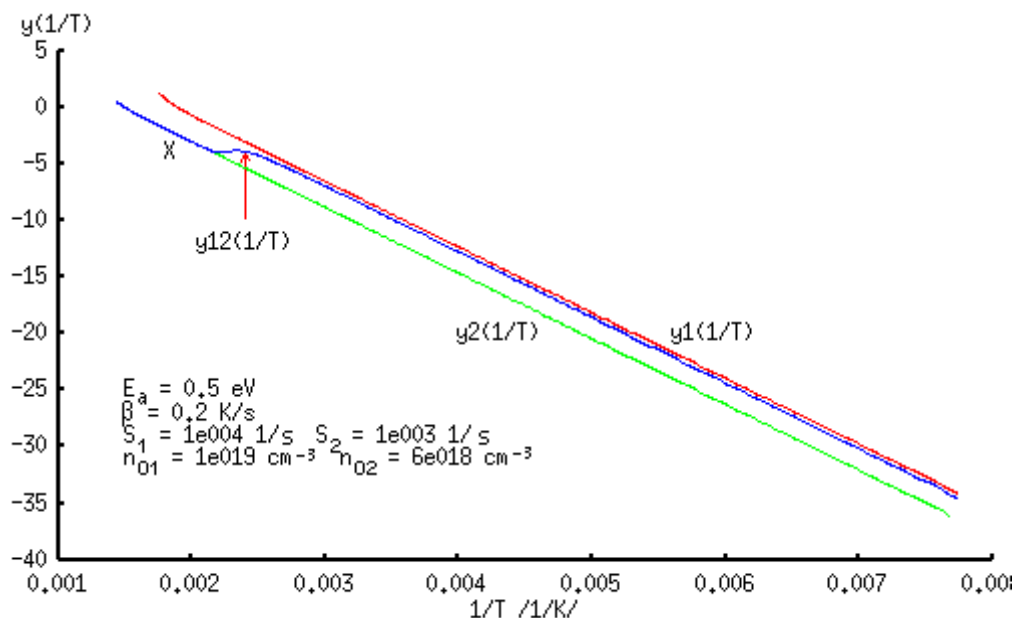
**Joonis 3.10: Kontsentratsioonid erinevate aktivatsioonienergiatega tsentrite kontsentratsioonide superpositsiooni korral.**



**Joonis 3.11: Funktsioonid  $y(1/T)$  erinevate aktivatsioonienergiatega tsentrite kontsentratsioonide superpositsiooni korral.**



**Joonis 3.12: Kontsentratsioonid erinevate sagedusfaktoritega tsentrite kontsentratsioonide superpositsiooni korral.**



**Joonis 3.13: Funktsioonid  $y(1/T)$  erinevate sagedusfaktoritega tsentrite kontsentratsioonide superpositsiooni korral.**

### 3.6. Süstemaatilise temperatuurivea mõju aktivatsioonienergiale ja sagedusfaktorile

Igasugustes füüsikalistes mõõtmistes saadud tulemused pole täpsed, vaid sisaldavad mõõtmisvigu. Siin pole erandiks ka EPR spektri mõõtmine. Nii esinevad kontsentratsiooni kui ka temperatuuri mõõtmisvead, mis koosnevad juhuslikest ja süstemaatilistest komponentidest. Alljärgnevalt modelleerime temperatuuri süstemaatilist mõõtmisviga ja selle mõju sõltuvuse  $n(T)$  käitumisele

EPR mõõtmistel asub proov krüostaadis. Temperatuuri mõõdetakse küll proovi vahetus läheduses asuva termopaariga, kuid kitsasse ruumalasse koondatud jahutava gaasi (heelium) vool loob suure temperatuurigradiendi proovi ümbruses. Seepärast ongi reaalne temperatuuri süstemaatilise vea esinemine, mille korral proovi tõeline temperatuur erineb mõõdetud temperatuurist mingi kindla väärtuse  $\delta T$  võrra.

Süstemaatilise temperatuurivea modelleerimiseks lähtume normeeritud kontsentratsiooni valemist (3.2.8). Selles valemis kasutame parameetrite  $E_a$  ja  $S$  absoluutselt täpseid väärtusi, modelleerides nii olukorda, kus eelnevalt on teada antud proovi iseloomustavad parameetrid. Seejärel arvutame välja normeeritud kontsentratsioonid  $N(T)$  juhtudel, kus temperatuuril on negatiivne ja positiivne nihe  $\delta T$ .

Valemi (3.2.8) alusel arvutatud väärtused on lähteandmeteks valemis (3.2.5), millega teostame normeeritud kõverate sirgestamine. Funktsioonist  $y(1/T)$  määrame lineaarregressioonil sirgete tõusudest ja algordinaatidest aktivatsioonienergia ja sagedusfaktorite väärtused  $E_a'$  ja  $S'$ . Need väärtused modelleerivad süstemaatilise temperatuuriveaga katses saadavaid tulemusi. Kuna normeeritud kontsentratsioonide arvutamisel on teada täpsed parameetrid  $E_a$  ja  $S$ , siis väljendame temperatuurivea mõju parameetritele nende suhteliste vigadena

$$\frac{\delta E_a}{E_a} = \frac{E_a' - E_a}{E_a} \quad (3.6.1),$$

$$\frac{\delta S}{S} = \frac{S' - S}{S} \quad (3.6.2).$$

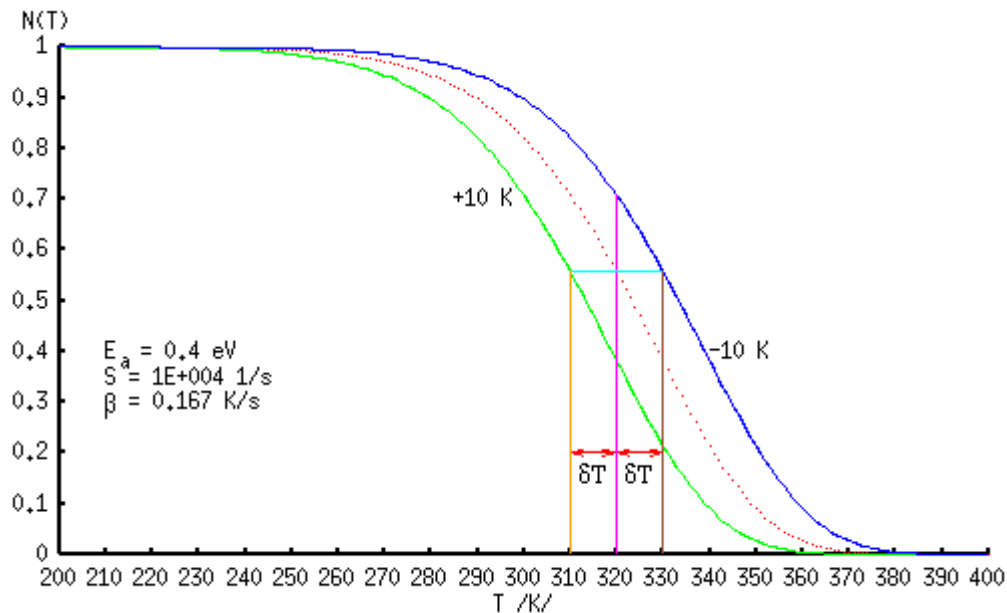


Seejuures on modelleerimisel eelduseks, et teisi mõõtmisvigu peale süstemaatilise temperatuurivea ei esine.

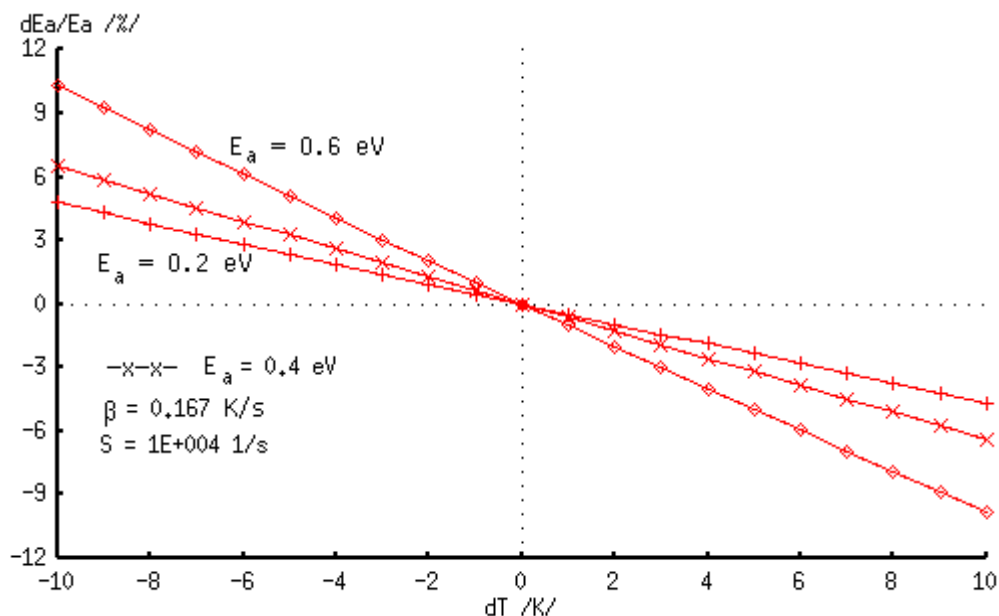
Joonisel 3.14 on näidatud, kuidas nihkub  $N(T)$  temperatuuriskaalas süstemaatilise temperatuurivea  $\pm\delta T$  juures. Kui proovi temperatuur on suurem mõõdetavast temperatuurist ehk  $\delta T$  on positiivne, siis toimub protsess kiiremini, kui oleks toimunud tegelikult mõõdetaval temperatuuril. Aktivatsioonienergia ja sagedusfaktor tegelikest parameetritest väiksemad. Kui proov on mõõdetavast temperatuurist madalamal temperatuuril ehk  $\delta T$  on negatiivne, saadakse tegelikkusest suuremad aktivatsioonienergia ja sagedusfaktori väärtused.

Joonisel 3.15 on näidatud aktivatsioonienergia suhtelise vea sõltuvust süstemaatilise temperatuuriveast aktivatsioonienergia erinevate väärtuste korral. Joonis näitab, et vähemasti kuni 10-kraadise temperatuurivea korral sõltub aktivatsioonienergia suhtviga süstemaatilise temperatuuriveast lineaarselt. Sama temperatuurivea korral on aktivatsioonienergia suhteline viga seda suurem, mida suurem on aktivatsioonienergia enda väärtus.

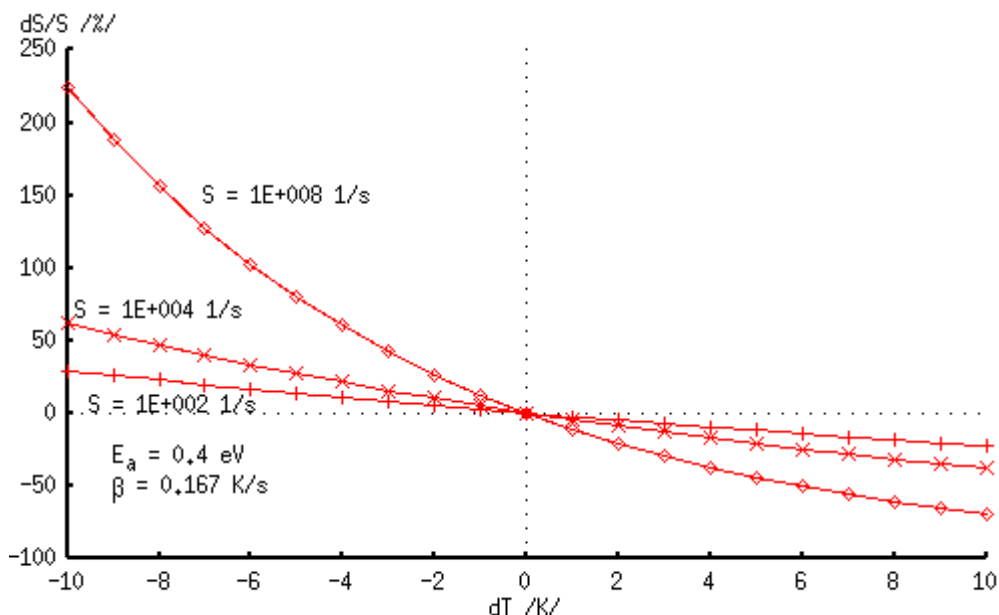
Joonisel 3.16 näidatud sagedusfaktori suhtelise vea sõltuvus temperatuuri süstemaatilise mõõtmisveast pole lineaarne. Seoste võib lugeda lineaarseks vaid mõne kraadise temperatuurivea jaoks. See asjaolu esitab eksperimenditehnikale ja –aparatuurile impulss-soojenduse korral juba tõsiseid nõudmisi, et tagada proovil võimalikult täpselt soojenduskiirusega etteantud temperatuur. Nagu aktivatsioonienergia korral, on ka sagedusfaktori suhteline viga sama süstemaatilise temperatuurivea korral seda suurem, mida suurem on sagedusfaktori enda väärtus. Seejuures sagedusfaktori väärtuse suurenemisel sagedusfaktori suhtvea ja süstemaatilise temperatuurivea vahelise sõltuvuse mittelineaarsus suureneb.



**Joonis 3.14: Normeeritud kontsentratsiooni  $N(T)$  käitumine süstemaatilise temperatuurivea korral.**



**Joonis 3.15:** Aktivatsioonienergia suhtelise vea sõltuvus süstemaatilisest temperatuuriveast aktivatsioonienergia erinevate väärtuste korral.



**Joonis 3.16:** Sagedusfaktori suhtelise vea sõltuvus süstemaatilisest temperatuuriveast sagedusfaktori erinevate väärtuste korral.

### 3.7. Tagasihaardumine

Arrheniuse mudelis, mida vaatlesime punktis 3.2 oli eelduseks, et kõik elektronid, mis jõuavad soojendusimpulsi kestel juhtivustsooni, lahkuvad sealt väga kiiresti, haardudes või rekombineerudes teiste tsentritega. Nullilähedane eluiga juhtivustsoonis välistab tagasihaardumise.

Uue mudelina võib käsitleda olukorda, kus sama tsester haarab uuesti juhtivustsoonest elektroni, mille tulemusena tsestri kontsentratsiooni vähenemine soojendamisel mõnevõrra aeglustub [9].

Juba termoluminestsentsialastes töodes [1, 3] on näidatud, et antud olukorda käsitlev

diferentsiaalvõrrandite süsteem pole analüütiliselt lahenduv. Liiatigi ei pruugi EPR anda üldse mingit infot nende tsentrite kontsentratsioonide muutuste kohta, kuhu elektron pärast vaadeldavalt tsentrilt lahkumist võib haarduda või rekombineeruda. Sellal põhjusel kasutame modelleerimiseks alljärgnevat numbrilist meetodit. Nimelt avaldame tsentrite kontsentratsiooni vähenemise soojendamisel kujul

$$dn(i) = -n(i-1) \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) (T(i) - T(i-1)) \quad (3.7.1).$$

Tagasihaardumiseta Arrheniuse mudel (3.2.7) ehk kontsentratsioon  $n(T)$  avaldub nüüd kujul

$$n(1) = n_0, \quad n(i) = n(i-1) + dn(i), \quad i = 2..x \quad (3.7.2).$$

$x$  – mõõtmispunktide arv,  $n$  – kontsentratsioon,  $n_0$  – algkontsentratsioon.

Tagasihaardumine on antud mudelis seatud sõltuvusse kahest parameetrist: elektronide elueast  $\tau$  juhtivustsoonis ja võrdetegurist  $g$ , mis näitab, milline osa tsoonis olevatest elektronidest antud tsentrile tagasi haardub. Eluiga  $\tau$  on integraalne aja dimensiooniga parameeter, mis kirjeldab teiste haardetsentrite ja rekombinatsiooni mõju juhtivustsooni elektronidele. Eelnevalt vaadeldud tagasihaardumiseta Arrheniuse mudel vastab olukorrale, kus  $\tau = 0$ . Füüsikaliselt tähendaks see seda, et juhtivustsooni sattunud elektron rekombineerub või haardub kindlasti teistel tsentritel, mitte ei haardu tagasi antud paramagneetilisele tsentrile.  $\tau = \infty$  oleks olukord, kus juhtivustsooni siirdunud elektronil pole võimalust haarduda või rekombineeruda teiste tsentritega. Reaalne olukord kristalli jääb nende kahe piirjuhu vahele. Nullist erineva eluea põhjuseks on kõige tõenäolisemalt metastabiilsete olekute tsentrid, mis haaravad elektroni ja vabastavad selle siis teatud lõpliku aja järel.

Eluea  $\tau$  korral väheneb juhtivuselektronide arv ajas eksponentsiaalselt:

$$\exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.7.3)$$

ehk minnes üle temperatuurile saame lineaarse soojendamise jaoks

$$\exp\left(\frac{T_0 - T(i)}{\beta \tau}\right) \quad (3.7.4).$$

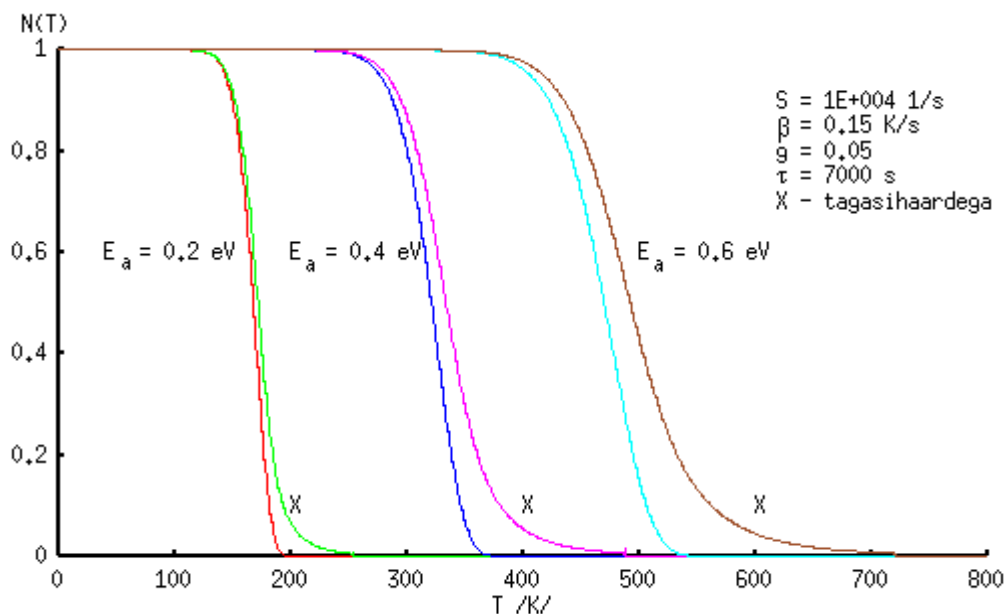
Vastavalt ülaltoodud numbrilisele mudelile on tagasihaarduvate elektronide arv

$$dn_i(i) = g * (n(1) - n(i-1)) \exp\left(\frac{T_0 - T(i)}{\beta \tau}\right) \quad (3.7.5).$$

$g$  – tagasi haaratavate elektronide osa juhtivustsoonis olevatest elektronidest.

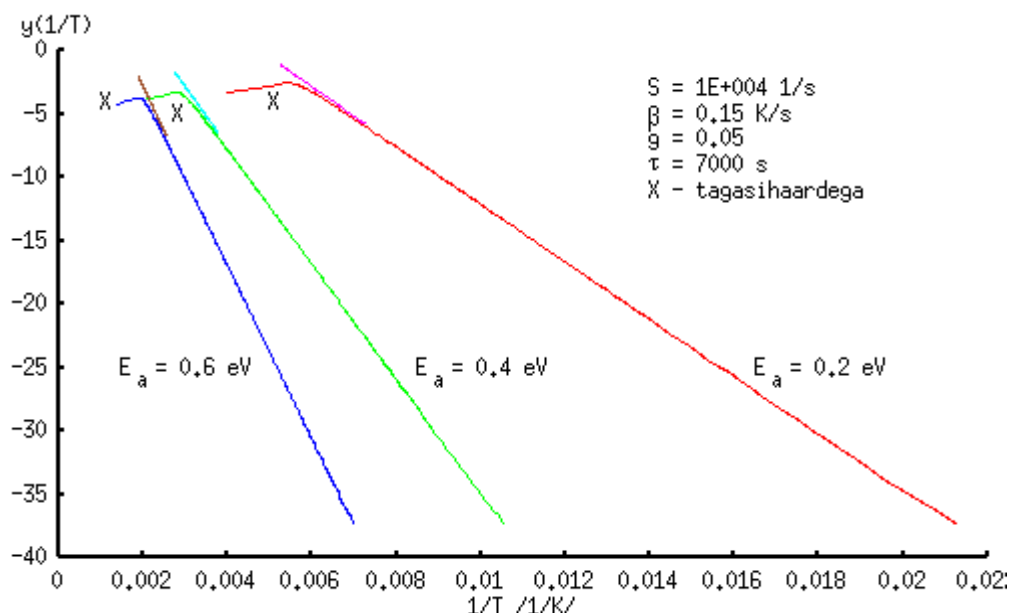
Kontsentratsiooni muutumine avaldub seosega

$$n(1) = n_0, \quad n(i) = n(i-1) + dn(i) + dn_i(i) \quad (3.7.6).$$



**Joonis 3.17: Normeeritud kontsentratsioon  $N(T)$  tagasihaardumiseta ja tagasihaardumisega.**

Funktsioon  $y(1/T)$  pole mitte sirge, vaid pisut keerulisema kujuga, nagu on näha joonisel 3.18.



**Joonis 3.18: Funktsioon  $y(1/T)$  tagasihaardumiseta ja tagasihaardumisega.**

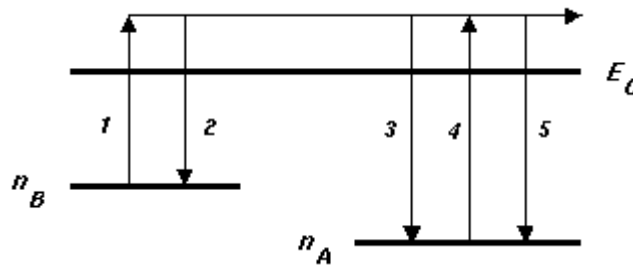
Tagasihaardumine on eriti jälgitav  $N(T)$  kõvera kõrgetemperatuurilises osas, kus  $N(T)$  enda väärtus on juba väike. Sellest tuleneb, et tagasihaardumise korralik detekteerimine sõltub oluliselt sellest, kui täpselt suudetakse katses selles temperatuurivahemikus kontsentratsiooni mõõta. See on eriti problemaatiline olukorras, kus protsessi iseloomustab kõrge sagedusfaktor, mille korral on kontsentratsioonikõveral väga kiire vähenemine väga väikeses temperatuurivahemikus. See omakorda vähendab katsepunktide arvu ja suurendab mõõtmisviga. Seega tuleks kas suurendada mõõteaparatuuri täpsust, mis pole mitte just lihtne ülesanne või kõrgemal temperatuuril suurendada mõõteseadme tundlikkust, et saada suurem signaal. Hilisemal töötlemisel tuleb tundlikkuse suurendamist loomulikult arvestada. Tundlikkuse suurendamisel tuleb aga omakorda jälgida, et tundlikkus püsiks konstantsena vajalikus temperatuuripiirkonnas ja oleks täpselt teada. Muidu tekitab tundlikkuse kõikumine lisavigu.

### 3.8. Elektronide ümberlaabumine ühelt tsentrilt teisele

Nii termoluminestsentsialastes kui ka EPR-alastest töödes [11, 8, 7] on ilmnenud väljasoojenduskõveratel kuju, mille korral algtemperatuuril  $T_0$  ergastatud tsentrite kontsentratsioon püsib temperatuuri tõstmisel alul konstantsena, seejärel hakkab hoopis kasvama ja peale maksimumi saavutamist kahaneb. See on seletatav elektronide ümberlaadumisega väiksema aktivatsioonienergiaga tsentrilt B suurema aktivatsioonienergiaga tsentrile A. See on võimalik, kui kristalli ergastamine toimus nii lühikest aega või kiirguse nii väikese intensiivsusega, et diamagneetilised tsentrid täideti elektronidega vaid osaliselt.

Kristalli soojendamisel toimuvaid protsesse selgitab skeem joonisel 3.19, tsentrite kontsentratsiooni muutusi soojendamisel aga joonis 3.20.

Lähedaste parameetrite korral ioniseerub tsester B pisut madalamas temperatuurivahemikus kui A. Nooded 1 ja 2 ning 4 ja 5 kirjeldavad vastavalt tsentrite B ja A ioniseerumist ja tagasihaardumist. Siire 3 kirjeldab tsentrilt B juhtivustsooni siirdunud elektroni haardumist tsentril A temperatuuril, mil A ioniseerimist veel ei toimu. Kui algab tsentri A ionisatsioon siirde 4 näol, siis pole siirded 3 ja 5 enam üksteisest eristatavad (kui jälgida ainult tsentri A kontsentratsiooni vähenemist).



**Joonis 3.19: Tsooniskeem elektronide ümberlaadumisel ühelt tsentrilt teisele.**

Soojenduskõverate modelleerimiseks kasutame eelpool vaadeldud numbrilist meetodit. Olgu haardetsentrile B tagasihaarduvate elektronide kontsentratsioon

$$dn_{iB}(i) = (n_B(1) - n_B(i-1)) g_B \exp\left[\frac{T_0 - T(i)}{\beta \tau}\right] \quad (3.8.1).$$

Tsentri B kontsentratsioon muutub järgmiselt:

$$n_B(1) = n_{0B}$$

$$n_B(i) = n_B(i-1) - n_B(i-1) \left(\frac{S_B}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E_{aB}}{kT(i)}\right) (T(i) - T(i-1)) + dn_{iB}(i), i = 2 \dots x \quad (3.8.2)$$

$g_B$  – defekte B tagasi haaratavate elektronide arv juhtivustsooni viidud elektronide arvust  
 $n_{0B}$  – tsentri B algkontsentratsioon.

Haardetsentrile A tagasihaarduvate elektronide kontsentratsioon

$$dn_{iA}(i) = (n_A(1) - n_A(i-1)) g_A \exp\left[\frac{T_0 - T(i)}{\beta \tau}\right] \quad (3.8.3)$$

Tsentri A poolt tagasi haaratavate elektronide koguarv:

$$dn_{hA}(i) = dn_{tA} + \frac{g_A * (1 - g_B) * dn_{tB}(i)}{g_B} \quad (3.8.4)$$

Tsentri A kontsentratsioon

$$n_A(1) = n_{0A}$$

$$n_A(i) = n_A(i-1) - n_A(i-1) \left( \frac{S_A}{\beta} \right) \exp\left(-\frac{E_{aA}}{kT(i)}\right) \times \quad (3.8.5).$$

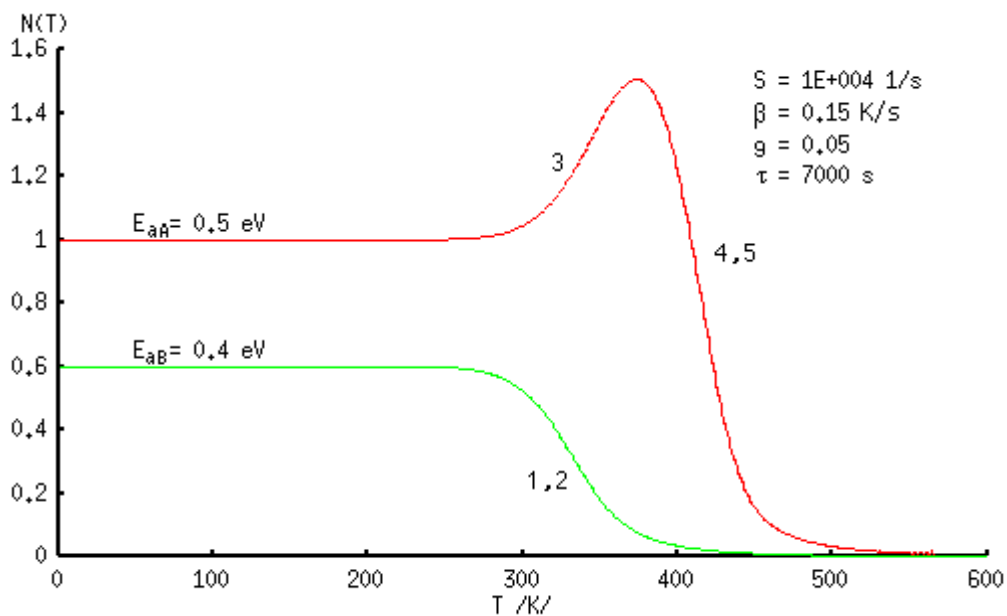
$$\times (T(i) - T(i-1)) + dn_{hA}(i), \quad i = 2 \dots x$$

$g_A$  – defektile A tagasi haaratavate elektronide arv juhtivustsooni viidud elektronide arvust  
 $n_{0A}$  – tsentri A algtkontsentratsioon.

Graafikul on võetud

$$g = g_A = g_B \text{ ja } S = S_A = S_B \quad (3.8.6).$$

Kontsentratsioonid on normeeritud tsentri A algtkontsentratsiooni järgi.



**Joonis 3.20: Tsentrite kontsentratsioonide muutumine elektronide ümberlaabumisel ühelt tsentrilt teisele.**

Tsooniskeemil kujutatud protsessid 1 ja 2 kajastuvad kõveral, mille  $E_{aB} = 0.4$  eV; 3, 4, 5 – kõveral, mille  $E_{aA} = 0.5$  eV.

## 4. Kokkuvõte

Nagu eelpool toodud modelleerimisest nähtub, pole EPR kineetika kirjeldamine mitte just kõige lihtsam. Kineetika kirjeldamiseks laialdaselt kasutatav Arrheniuse mudel sisaldab kahe parameetrina aktivatsioonienergiat ja sagedusfaktorit. Töötlusel selgus, et antud mudel on täiesti üheselt rakendatav kineetika kõige lihtsama juhu kirjeldamiseks, kus elektronid, mis tsentritelt lahkuvad, ei pöördu sinna enam tagasi. Mudeli parameetrite üheaegne määramine on üheselt võimalik. Lineaarse vähimruutude meetodiga saab reaalsete katseandmete korral hinnata nende parameetrite määramatusi.

Arrheniuse mudelit saab üsna lihtsalt laiendada juhule, kus kontsentratsioonikõveras on eristatav teatav astmelisus. Seda saab põhjendada sellega, et kaks lähedase aktivatsioonienergiaga ja erinevate sagedusfaktoritega tsentrit lagunevad üheaegselt lähedases temperatuurivahemikus. EPR kõver annab nende summaarse kontsentratsiooni muutumise, kuid ei anna otsest infot selle kohta, kuidas käituvad mõlema tsentri kontsentratsioonid eraldi võetuna. Tehes eelduse, et kumbki tsenter allub Arrheniuse mudelile, millel on erinevad parameetrite väärtused, siis võib EPR kõverat vaadelda tsentrite kontsentratsioonide superpositsioonina. Katseandmete korral on jällegi võimalik üheaegselt ja üheselt leida koos katseveaga mõlemat tsentrit iseloomustavate aktivatsioonienergiate ja sagedusfaktorite väärtused ning tsentrite algkontsentratsioonid.

Arrheniuse mudeli täiendamine tagasihaardumisega muudab mudeli matemaatiliselt keerulisemaks, nii et analüütilist lahendit pole võimalik leida. Numbriliselt saab tagasihaardumist arvestada ja simuleerida. Kõvera  $y(1/T)$  sirgelt osalt saab üheselt määrata Arrheniuse mudeli abil aktivatsioonienergia ja sagedusfaktorit, kuid antud numbrilise mudeli korral ei saa üheselt määrata parameetreid  $\tau$  ja  $g$ . Sellest hoolimata annab simuleerimine infot selle kohta, kuidas kineetikakõver käitub nende parameetrite muutmisel.

Arrheniuse mudelit saab laiendada ka elektronide ümberlaadumisprotsessile ühelt tsentrilt teisele, arvestades seejuures tagasihaardumist. Kuid antud mudeli korral pole katseandmetest võimalik ühtegi mudeli parameetrit määrata. Sellest hoolimata kirjeldab mudel, kuidas parameetrite varieerimisel protsess käitub.

EPR kineetika uurimisel ja katseandmete töötlemisel pole just vahetähtis funktsiooni  $y(1/T)$  kasutamine ehk kontsentratsioonikõvera  $n(T)$  "sirgestamine". Kõver  $n(T)$  annab funktsiooni  $y(1/T)$  kujuks sirge vaid puhta Arrheniuse mudeli korral. Juba tagasihaardumise ja elektronide ümberlaadumise korral on funktsioon  $y(1/T)$  spetsiifilise kujuga. Tihti ei pruugi kõveralt  $n(T)$  ilma töötluseta arugi saada, et toimumas on mingid lisaprotsessid. Arvutades aga funktsiooni  $y(1/T)$ , kasvab kohe kasutatava info hulk. Kui on teda funktsiooni  $y(1/T)$  kuju piisavalt paljude protsesside jaoks, saab katseandmete töötlemisel kiiresti selgeks, kas tegemist on juba tuntud protsessiga või esineb uusi nähtusi.

Asjaolu, et  $y(1/T)$  on lihtsa Arrheniuse korral sirge, võimaldabki üheselt selle mudeli parameetreid määrata.  $Y(1/T)$ -d kasutades on mudelite parameetrite täielik või osaline määramine võimalik ka keerulisemate mudelite korral.

Selline katseandmete töötlemine ja neist usaldusväärsete andmete saamine seab aga omaette nõuded katsepunktide määramatustele ja arvule kõveral  $n(T)$ . Kui katsepunktide määramatus sisaldab tundmatuid komponente, siis on üsna raske hinnata, kas katses ilmnes uus nähtus või oli tegemist katsepunkti suure fluktuatsiooniga.

Eelpool tehtud modelleerimistes on kõikjal temperatuuri samm 1 K. See on piisavalt väike intervall, et modelleerimises sammu diskreetsust mitte arvestada. Reaalsetes mõõtmistes pole nii väikese sammu saavutamine tihti võimalik ja ka mitte otstarbekas. Katseandmete parema töötlemise huvides tuleks katsepunkte võtta nii väikese sammu tagant, kui seda võimaldavad katseseadme täpsus, etteantud soojenduskiirus ja katseandmete kasutamise eesmärk. Töötluse seisukohast on eriti oluline tihe samm nendes temperatuuripiirkondades, kus kontsentratsioon muutub kiiresti kitsas temperatuurivahemikus. Vajadusel tuleb liiga hõredaid katsepunkte töötlemise käigus matemaatiliste meetoditega, nt. interpolatsioon ja polünoomidega lähendamine tihendada. Seejuures on soovitatav valida võimalikult täpsed lahendusalgoritmid, et parameetrite määramatused töötlusvigade tõttu ei kasvaks.

Käesolev meetodika on rakendatav ka ionsetele protsessidele, kus leiab aset paramagneetilise tsentri migreerumine kristallis ja annihileerumine teiste defektidega. Seal on olukord isegi mõnevõrra lihtsam, sest Arrheniuse mudelile pole vaja lisada tagasihaardumise arvestamist.

## 5. Kasutatud allikad

1. R. Chen, Y. Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes, International Series on the Science of the Solid State, Volume 15*, Pergamon Press
2. R. Chen, *Journal of Materials Science* **11** (1976) 1521–1541
3. R. Chen, *Journal of Applied Physics* Volume 40, Number 2 (February 1969)
4. J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4473 (1972)
5. M. S. Rasheedy, A. M. A. Amry, *Journal of Luminescence* **63** (1995) 149–154
6. R. Chen, D. J. Huntley and G. W. Berger, *phys. stat. sol. (a)* **79**, 251 (1983)
7. V. Seeman, M. Danilkin, A. Ots, E. Pedak, and L. Pung, *phys. stat. Sol. (b)* **208**, 367 (1998)
8. V. Seeman, M. Danilkin, M. Must, A. Ots, E. Pedak, L. Pung and E. Pärnoja, *J. Phys. Chem Solids* Vol 57, No. 9, pp. 1329–1335, 1996
9. K. E. Tarkpea and A. E.–R. Ots, *phys. stat. sol. (b)* **129**, 799 (1985)
10. C. B. Lushcik, *ENSV TA Füüsika ja astronoomia instituudi uurimused*, Nr. 3 (1955) (vene keeles)
11. K. E. Tarkpea, A. E.–R. Ots, *Solid State Physics*, Vol. 27, Nr 11 (1985)



## 6. Summary

The title of the present M.Sc. thesis is "Modelling and Analysis of the Thermal Ionisation of the Paramagnetic Centres on the EPR basis."

The basis of the thermally stimulated processes is usually the Arrhenius law that says the escape probability for the single electron per second to be exponentially dependent on the negative reciprocal of the absolute temperature  $T$ . One of the purposes of the thesis was to explain if it was possible to determine the all parameters of the Arrhenius model at the same time on the basis of EPR kinetic.

The second purpose was to complement the pure Arrhenius model for electron processes that did not follow the pure Arrhenius model. The complementing had to take to account the retrapping of electrons and had to explain how retrapping was expressed in EPR kinetic.

The third purpose was briefly to explain how the results of the analysis would be affected by the experimental errors like systematic temperature error on the impulse heating scheme.

For that purposes the behaviour of the pure Arrhenius model was studied on the impulse heating scheme and was concluded that determine of the parameters of the model at the same time was possible. In the case of retrapping was not possible to determine the all parameters and instead of the analytical solution had to be use the numerical one. The model to simulate the overcharging of centres was suggested.

The systematical temperature error was studied and was concluded that this kind of error makes less reliable the calculated values for the parameters of the model.

The method was suggested to calculate the parameters of the model of the overcharging centres.

The importance of the so called linearization of the EPR curve was emphasised to study the thermally stimulated processes. The linearization gave the straight line only on case of the pure Arrhenius model. The other cases had a unique shape for the linearization curve.