

مقایسه رابطه میان دو پارامتر مهم در دو مدل توصیف کننده ی ترمولومینسانس با کاربرد گسترده

هارونی آرانی^۱، سمیه^۱؛ زاهدی فر، مصطفی^۲؛ اقیری، معصومه^۳^{۱,۲,۳} گروه فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده

مدل مرتبه ی عام ترمولومینسانس که توسط رشیدی معرفی شده است با مدل مرتبه ی عام می و پارتریج و مدل مرتبه ی آمیخته ارائه شده توسط چن مقایسه شده است. مقایسه ی تغییرات مرتبه ی سینتیک b در مدل مرتبه ی عام رشیدی و می-پارتریج با پارامتر α در مدل مرتبه ی آمیخته نشان می دهد که مدل مرتبه ی عام رشیدی بهتر از مدل مرتبه ی عام می و پارتریج است.

Comparison of two main parameters in two widely used thermoluminescence models

Harooni Arani, Somayeh¹; Zahedifar, Mostafa²; Aghiri, Masoomeh³^{3, 2, 1} Physics department, University of Kashan, Kashan,

Abstract

The general order model presented by Rasheedy has been compared with general order model by May and Partridge and mixed order model proposed by Chen. Variation of kinetic order b versus parameter α in mixed order model indicates that the model proposed by Rasheedy is superior than the model of May and Partridge.

مقدمه

فعال سازی و $k(eV/K)$ ثابت بولتزمن است. مدل حدی دیگر، مدل سینتیک مرتبه ی دوم است که در سال ۱۹۴۸ توسط گارلیک و گیبسون مطرح شد [۲]. بر خلاف مدل مرتبه اول، که در آن بازترکیب غالب در نظر گرفته می شود، در این مدل آهنگ بازگیراندازی در مقایسه با بازترکیب غالب در نظر گرفته می شود. معادله شدت ترمولومینسانس در این مدل به صورت زیر است:

$$I(T) = -\beta \frac{dn}{dT} = \frac{s}{N} n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

که در آن $N(cm^{-3})$ تمرکز کل مراکزگیراندازی است. با توجه به اینکه معمولاً منحنی هایی که به طریق تجربی به دست می آمدند کاملاً منطبق با مدل سینتیک مرتبه ی اول و دوم نبودند و رفتاری بین این دو مدل را از خود بروز می دادند، ایده ی در نظر گرفتن مدلی که بتواند حا لتهای بینابینی را نیز تولید کند، شکل گرفت. در سال ۱۹۶۴ مدلی تحت عنوان مدل سینتیک مرتبه ی عام توسط می و پارتریج به صورت زیر مطرح شد [۳]:

اولین توصیف سیستماتیک از منحنی های تابش ترمولومینسانس به وسیله ی راندال و ویلکینز در سال ۱۹۴۵ بر پایه ی یک مدل ساده ارائه شد که در آن فرض بر این است که یک نوع مرکز گیراندازی و یک نوع مرکز بازترکیب وجود دارد. بر اساس این مدل الکترون هایی که در اثر تحریک گرمایی از مرکزگیراندازی به باند هدایت گسیل می شوند تماماً در مرکز بازترکیب با حفره ها ترکیب شده و فوتون آزاد می کنند و آهنگ بازگیراندازی قابل صرف نظر است [۱]. این مدل تحت عنوان سینتیک مرتبه ی اول نامگذاری شده است. معادله ی شدت ترمولومینسانس در سینتیک مرتبه ی اول به صورت زیر است:

$$I(T) = -\beta \frac{dn}{dT} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

که در آن I شدت ترمولومینسانس، $T(K)$ دما، $\beta(K/s)$ آهنگ افزایش دما، $n(cm^{-3})$ تمرکز الکترون هایی که در مرکزگیراندازی در دمای T قرار دارند، $s(s^{-1})$ فاکتور فرکانس، $E(eV)$ انرژی

رشدی رابطه ی مربوط به مدل مرتبه ی عام را به صورت زیر در نظر گرفت [6]:

(6)

$$I(T) = -\beta \frac{dn}{dT} = \frac{s}{N^{b-1}} n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

با حل معادله ی (6) رابطه ی شدت ترمولومینسانس به صورت زیر به دست می آید:

$$I(T) = n_0^b \frac{s}{N^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + n_0^{b-1} \frac{s}{N^{b-1} \beta} (b-1) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (7)$$

این مدل نسبت به مدل می و پارتیج دارای برتری است. این مدل علاوه بر اینکه به ازای $b = 1$ به مدل مرتبه ی اول تبدیل می شود، به ازای $b = 2$ نیز به مدل مرتبه ی دوم کاهش می یابد. همچنین می توان گفت که این مدل یک مدل کلی تری نسبت به مدل مرتبه عام می و پارتیج است. چون به ازای $N = n_0$ ، یعنی در حالت اشباع مرکز گیراندازی به مدل می و پارتیج تبدیل می شود. اضافه می شود که پارامترهای α و b بیانگر تقارن شکل پیک ترمولومینسانس هستند. چنانچه فاکتور تقارن پیک به صورت $(T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$ تعریف شود که در آن T_m دمای ماکزیمم پیک و T_1 و T_2 به ترتیب دماهای بالا و پایین که در آنها شدت پیک به نصف کاهش می یابد هستند، با افزایش α از صفر تا یک که متناظر با افزایش b از یک تا دو است، فاکتور تقارن از 0/42 تا 0/52 تغییر میکند. در این تحقیق هدف این است که با بررسی این مدل ها رابطه ی بین مرتبه ی سینتیک b در مدل مرتبه ی عام رشدی و پارامتر α در مدل مرتبه ی آمیخته را به دست آوریم و آن را با رابطه بین α در مدل آمیخته و b در مدل می و پارتیج مقایسه کنیم.

یافته ها

برای پیدا کردن رابطه ی بین α و b باید دید هر α همراه با مقدار مشخصی از سایر پارامترها، با چه مقداری از b متناظر است. برای این منظور یک منحنی را با استفاده از رابطه ی شدت ترمولومینسانس مدل مرتبه ی آمیخته به ازای یک مقدار مشخص α و همچنین مقدار مشخصی از سایر پارامترها به دست

$$I(T) = -\beta \frac{dn}{dT} = \frac{s}{n_0^{b-1}} n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

که در آن b پارامتر مرتبه ی سینتیک است و می تواند مقداری بین یک تا دو را اختیار کند و n_0 (cm^{-3}) تمرکز اولیه ی الکترون ها در مرکز گیراندازی را نشان می دهد. این مدل به ازای $b = 1$ دقیقاً به رابطه ی مربوط به مدل مرتبه ی اول میرسد، ولی به ازای $b = 2$ به رابطه ی مربوط به مدل مرتبه ی دوم تبدیل نمی شود. ضمن اینکه پارامتر b مستقیماً به کمیت های فیزیکی سیستم ارتباط ندارد. در سال 1960 هالپرین و برانر معادلات دیفرانسیل حاکم بر ترابرد الکترون ها و حفره ها را با تعمیم معادلاتی که برای بررسی افت فسفرسانس مطرح شده بود، با اعمال تصحیحاتی برای فرآیند ترمولومینسانس ارائه دادند [4]. با استفاده از آن معادلات چن در سال 1981 مدلی تحت عنوان مدل سینتیک مرتبه ی آمیخته را مطرح کرد [5]. این مدل که با فرض وجود یک مرکز گیراندازی، یک مرکز بازترکیب و یک مرکز عمیق پایه ریزی شده است، به صورت زیر است:

$$I(T) = -\beta \frac{dn}{dT} = \frac{s}{N+c} n(n+c) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

که در آن c (cm^{-3}) تمرکز الکترون ها در مراکز گیراندازی عمیق (مراکز) که در دماهای بالاتر نسبت به پیک مورد نظر تخلیه می شوند) است. با حل معادله فوق و با فرض $\alpha = n_0/(n_0 + c)$ ، رابطه ی شدت ترمولومینسانس در این مدل به صورت زیر بدست می آید:

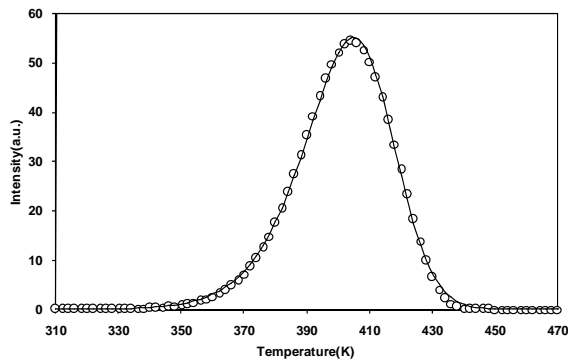
(5)

$$I(T) = \frac{c^2 s' \alpha \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(\frac{cs'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)}{\left(\exp\left(\frac{cs'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) - \alpha\right)^2}$$

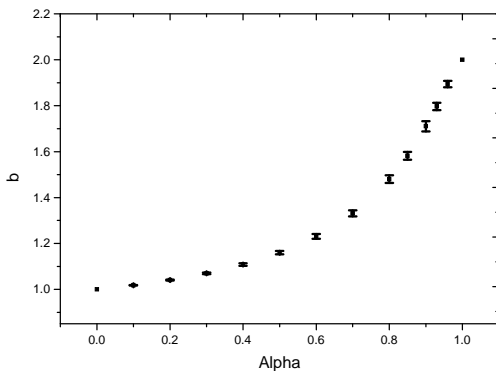
که در آن $s' = s/(N + c)$ و α مقداری بین صفر و یک است.

مهم ترین مزیت این مدل نسبت به مدل های قبلی این است که پارامتر α مستقیماً به کمیت های فیزیکی سیستم مربوط است و نیز این مدل وجود مراکز گیراندازی دیگری را نیز پیش بینی میکند. ضمن اینکه حالت های حدی را نیز شامل می شود. اما این مدل نسبت به مدل مرتبه ی عام برازش بهتری برای منحنی های تابش ترمولومینسانس تجربی از خود نشان نمی دهد. در سال 1993

در شکل 1 پارامترهای در نظر گرفته شده برای مدل مرتبه ی آمیخته به صورت $N = 10^{15} (cm^{-3})$ ، $n_o = 10^{13} (cm^{-3})$ ، $E = 1.2 (eV)$ و $s = 10^{16} (s^{-1})$ و $\beta = 2 (K/s)$ است و پارامترهای حاصل از برازش به صورت $N = 1.237 \times 10^{15} (cm^{-3})$ ، $n_o = 1.011 \times 10^{13} (cm^{-3})$ و $E = 1.0887 (eV)$ ، $s = 1.621 \times 10^{12} (s^{-1})$ و $\beta = 2 (K/s)$ است. همچنین مقدار FOM به دست آمده برای شکل 1 معادل 1/5314 درصد و برای سایر برازش ها کمتر از 1/8 درصد به دست آمده است.



شکل 1: پیکهای تابش ترمولومینسانس تولید شده با مدل‌های آمیخته و مدل عام رشیدی. دایره های توخالی مربوط به مدل مرتبه ی آمیخته و خط ممتد مربوط به مدل مرتبه ی عام رشیدی است که پارامترهای آن از برازش مدل عام با مدل مرتبه ی آمیخته به دست آمده است.



می آوریم. بعد این منحنی را با رابطه ی شدت ترمولومینسانس مدل مرتبه ی عام رشیدی برازش می کنیم تا مقدار b به دست آید. برای انجام برازش از یک برنامه ی کامپیوتری بر اساس الگوریتم لوبنرگ- مارگارت که در آزمایشگاه ترمولومینسانس دانشگاه کاشان تهیه شده، استفاده شده است [7]. معیار برازش FOM است که با رابطه ی زیر داده میشود:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100 \quad (8)$$

y_i شدت در کانال i م مربوط به پیک مورد نظر و f_i بهترین مقداری است که از طریق برازش به دست می آید و سیگما روی کل کانالها جمع می زند. هر چه FOM کوچکتر باشد انطباق بیشتری بین دو منحنی وجود دارد. مقادیر FOM کمتر از 2/5 درصد به معنای انطباق خوب است [8]. برای انجام برازش همه ی پارامترها آزاد در نظر گرفته شده است. این کار با در نظر گرفتن یک محدوده ی مشخص برای همه ی پارامترها انجام شده است تا میزان پراکندگی در مقادیر b به ازای هر مقدار از α با تغییر دسته پارامترهای مختلف نیز به دست آید. محدوده ی انتخابی برای پارامترها به صورت $N = 10^{15} - 10^{17} (cm^{-3})$ ، $E = 0.5 - 2.5 (eV)$ ، $n_o = 10^{13} - 10^{15} (cm^{-3})$ و $s = 10^{12} - 10^{17} (s^{-1})$ و $\beta = 1 - 5 (K/s)$ در نظر گرفته شده است. بازه ی N با توجه به اینکه تمرکز یونهای ناخالصی که مراکزگیراندازی را ایجاد می کنند در مقایسه با تمرکز یونهای موجود در شبکه ی کریستالی از مرتبه ی ppm است، انتخاب شده است. مقدار n_o نیز با توجه به محدوده ی انتخابی برای N در نظر گرفته شده است. بازه ی E و s با توجه به اینکه در کلیه ی کریستال های مورد مطالعه معمولاً مقادیر انرژی گیراندازی در این بازه مشاهده می شود، انتخاب شده است. همچنین برای β مقادیر بزرگتر از $5 K/s$ به دلیل اثر Thermal quenching که باعث کاهش شدت لومینسانس با افزایش دما می شود، استفاده نشده است. نمونه ای از این برازش ها در شکل 1 نشان داده شده است که در آن به ازای انتخاب یک دسته پارامتر خاص و در نظر گرفتن $\alpha = 0.6$ مقدار b برابر با 1/2275 به دست آمده است.

شکل 3: رابطه ی بین α و b همراه با پراکندگی در مقادیر b به ازای یک α مشخص بر اساس کار سونتا [9].

شکل 2: رابطه ی بین α و b همراه با پراکندگی در مقادیر b به ازای یک α مشخص.

نتیجه گیری

با توجه به مباحث مطرح شده می توان گفت که مدل مرتبه ی عام رشیدی مدل کلی تری نسبت به مدل مرتبه ی عام می و پارتریج است. با مقایسه ی شکل های 2 و 3 دیده می شود که مقادیر پراکندگی b به ازای یک α مشخص بر اساس مدل رشیدی بسیار کمتر از مدل مرتبه ی عام می و پارتریج است. که در این صورت می توان گفت که مدل رشیدی مدل بهتری نسبت به مدل می و پارتریج است. ضمن اینکه مدل رشیدی به ازای $n_0 = N$ به مدل مرتبه ی عام می و پارتریج تبدیل می شود. به عبارت دیگر مدل مرتبه ی عام می و پارتریج در یک حالت خاص یعنی در حالت اشباع مرکزگیراندازی با مدل رشیدی معادل می شود.

مرجع ها

- [1] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins; "Phosphorescence and electron traps: I. The study of trap distribution"; *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **184**, (1945) 366-389.
- [2] G. F. J. Garlick and A. F. Gibson; "The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors"; *Proc. Phys. Soc.*, **60**, (1948) 574-589.
- [3] C. E. May and J. A. Partridge; "Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides"; *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964) 1401-1415.
- [4] A. Halperin and A. A. Braner; "Evaluation of thermal activation energies from glow curves"; *Phys. Rev.*, **117**, (1960) 408-415.
- [5] R. Chen, N. Kristianpoller, Z. Davidson and R. Visocekas; "Mixed first and second order kinetics in thermally stimulated processes"; *Journal of luminescence*, **23**, (1981) 293-303.
- [6] M. S. Rasheedy; "On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak"; *J. Phys: Condens. Matter*, **5**, (1993) 633-636.

[7] کاویانی نیا، محمد جواد، یک برنامه کامپیوتری برای برازش منحنی های

تابش و کاربرد آن در تحلیل سینتیکی پدیده ترمولومینسانس، دانشگاه

کاشان، پایان نامه (1384).

- [8] H. G. Balian and N. W. Eddy; "Figure of Merit(FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness of fit of gamma ray spectra peaks"; *Nucl. Instrum. Meth.*, **145**, (1977) 389-395.
- [9] C. M. Sunta, W. E. F. Ayta, J. F. D. Chubaci and B. Watanabe; "General order and mixed order fits of thermoluminescence glow curves-a comparison"; *Radiat. Meas*, **35**, (2002) 47-57.

بدین ترتیب می توان رابطه ی α و b را همراه با پراکندگی در مقدار b به ازای هر مقدار α در قالب نموداری مشخص کرد. این نمودار در شکل 2 نشان داده شده است.

همان طور که دیده می شود در دو حالت حدی $\alpha = 0,1$ پراکندگی در مقادیر b صفر است. به عبارت دیگر به دلیل اینکه هر دو مدل مرتبه ی عام رشیدی و مدل مرتبه ی آمیخته در حالتهای حدی دقیقاً به روابط یکسانی منجر می شوند، پراکندگی در مقادیر b به ازای دسته پارامترهای مختلف ایجاد نمی شود. اما در نقاط میانی این پراکندگی وجود دارد. که آن هم به این دلیل است که ما در این حالت با دو مدل متفاوت روبرو هستیم. ضمن اینکه با افزایش α تا مقدار $0/9$ این پراکندگی زیاد می شود و بعد از آن کم شده تا به مقدار صفر می رسد. بررسی رابطه ی بین b و α توسط سونتا (2002) نیز انجام شده است که نمودار آن در شکل 3 نشان داده شده است [9]. سونتا در بررسی خود از مدل مرتبه ی عام می و پارتریج استفاده کرده است.

همان طور که دیده می شود نه تنها در نقاط ابتدایی و انتهایی پراکندگی بالاست، بلکه در نقاط میانی نیز میزان پراکندگی به مراتب بیشتر از حالتی است که از مدل مرتبه ی عام رشیدی برای بررسی رابطه ی بین α و b استفاده شده است.

