

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

На правах рукописи



ДЮРЯГИНА Наталья Сергеевна

Электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов
при радиационном воздействии

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф.
Яловец Александр Павлович

Челябинск - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов. Обзор литературы	11
1.1 Обзор по функциональным свойствам нанокomпозиционных материалов	11
1.1.1 Радиационные свойства диэлектриков и полупроводников	14
1.1.2 Электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов на основе полимеров	17
1.1.3 Электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов на основе оксида алюминия	18
1.2 Методы описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов	19
1.3 Выводы к главе 1	31
Глава 2. Разработка метода описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов	32
2.1 Энергетический спектр локализованных состояний в нанокomпозиционном материале	32
2.1.1 Собственные локализованные состояния диэлектрических и полупроводниковых материалов	32
2.1.2 Локализованные состояния, обусловленные включением наночастиц	34
2.2 Генерация носителей заряда в нанокomпозиционном материале	43
2.2.1 Скорость объемной генерации носителей заряда в нанокomпозиционном материале при воздействии ионизирующего излучения	43
2.2.2 Скорость объемной генерации носителей заряда в нанокomпозиционном материале при термоионизации	46
2.3 Уравнение кинетики носителей заряда в нанокomпозиционном материале	47
2.4 Термостимулированная люминесценция нанокomпозиционного материала	49
2.5 Метод решения системы уравнений Роуза-Фаулера	55

Глава 3. Тестовые расчеты	59
3.1 Радиационная проводимость полиметилметакрилата	59
3.1.1 Радиационная проводимость полимера с двумя ловушками	59
3.1.2 Радиационная проводимость полимера с непрерывным спектром локализованных состояний	61
3.1.3 Устойчивость решения системы уравнений Роуза-Фаулера	64
3.2 Расчет коэффициента поглощения чистого ПММА	65
3.3 Термостимулированная люминесценция чистого оксида алюминия	66
Глава 4. Исследование радиационной проводимости и термостимулированной люминесценции нанокomпозиционных материалов	69
4.1 Начальные условия в нанокomпозиционном материале	69
4.2 Исследование радиационной проводимости нанокomпозиционного материала на основе полимера	71
4.2 Исследование радиационной проводимости нанокomпозиционного материала на основе оксида алюминия	76
4.2.1 Радиационная проводимость чистого оксида алюминия	76
4.2.2 Радиационная проводимость Al_2O_3+SrO в зависимости от размера и концентрации включений	84
4.3 Исследование термолюминесценции облученных нанокomпозиционных материалов на основе оксида алюминия	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	102
ПУБЛИКАЦИИ В СБОРНИКАХ ТЕЗИСОВ И ДОКЛАДОВ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Наноконпозиционные материалы получают путем смешения различных функциональных материалов при условии, если хотя бы один из используемых материалов в размерах не превышает 100 нм. В настоящее время наноконпозиционные материалы широко используются в различных областях науки и техники, и исследование электрофизических (проводящих, оптических, диэлектрических) свойств таких материалов является актуальной и важной задачей современной физики твердого тела, поскольку на их основе можно создать новые функциональные материалы с уникальными свойствами. Это обусловлено тем, что свойства таких сред могут значительно отличаться от свойств, как объемных материалов, так и отдельных наночастиц, формирующих наноконкомпозит, и зависеть от размеров, формы, упорядоченности и концентрации наночастиц [1-74].

На сегодняшний момент существует большое число экспериментальных работ, посвященных исследованию электрофизических свойств наноконпозиционных материалов [1-75].

Известно, что электрофизические свойства диэлектрических и полупроводниковых материалов определяются кинетикой носителей заряда и зависят от энергетического спектра локализованных состояний. Кроме того, в работах [1, 52-60] показано, что оптические свойства наноконпозиционных материалов зависят от размеров и концентрации включений, что обусловлено изменением спектра разрешенных состояний в запрещенной зоне (эффектом квантового ограничения). Эти точки зрения на сегодняшний день являются общепризнанными, однако до настоящего времени нет теоретических работ, в которых бы они учитывались в общем виде.

Следовательно, теоретическое описание электрофизических свойств наноконпозиционных материалов является актуальной и важной задачей, поскольку ее решение позволит достичь понимания наблюдаемых в эксперименте явлений.

Модель эффективной среды [75-79] позволяет определить эффективные параметры нанокompозита (коэффициент преломления, диэлектрическую проницаемость) нанокompозиционного материала в зависимости от размера и формы включений. В других моделях [80-89] учитывают только поляризационные взаимодействия, но не учитывают кинетику, что также не позволяет применить их для решения поставленной задачи.

Система уравнений Роуза-Фаулера наиболее полно описывает кинетику носителей заряда [90]. В рамках данной модели описывают радиационную проводимость чистых полимеров, в том числе полиметилметакрилата [91-94], а также термолюминесцентный выход беспримесного Al_2O_3 [95-98]. Однако реализуемые для этого методы решения системы уравнений Роуза-Фаулера получены для ограниченного числа локализованных состояний, либо для случая, когда спектр ловушек подчиняется экспоненциальному закону распределения.

Диэлектрические или полупроводниковые материалы, которые используют в качестве матрицы, обладают своими собственными локализованными состояниями, обусловленными различными структурными дефектами. Такие состояния будем называть «собственными» локализованными состояниями (собственными ловушками).

Нанокompозиционные материалы получают путем внедрения наночастиц в некоторый матричный материал. В результате, в запрещенной зоне образуются локализованные состояния, на которые могут захватываться электроны и дырки, подобно тому, как примеси в полупроводниках приводят к появлению акцепторных и донорных примесных состояний. Исходя из этой аналогии, в данной диссертационной работе локализованные состояния, обусловленные внедрением наночастиц, будем называть «примесными» локализованными состояниями (примесными ловушками).

Важно отметить, термин «примесное локализованное состояние» заимствован из раздела физики по собственной и примесной проводимости полупроводников. Поскольку в данной диссертационной работе под примесью

понимается включение наночастиц, пространственный масштаб ловушки будет не размер атома, а размер наночастицы.

Таким образом, существующие методы решения системы уравнения Роуза-Фаулера не позволяют в полной мере описать электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов, поскольку внедрение наночастиц в некоторый матричный материал приводит к появлению дополнительных локализованных состояний, энергетический спектр которых зависит от размера и концентрации наночастиц.

В качестве объекта исследования были выбраны нанокomпозиты полиметилметакрилат (ПММА) с включением наночастиц CdS, который обладает дырочной проводимостью, и оксид алюминия с включением наночастиц SrO (электронная проводимость). На основе нанокomпозита ПММА+CdS создают различные фотогальванические и оптоэлектронные приборы [67,73], и условия повышенной радиации не должны влиять на работу данных приборов, поэтому возникает вопрос о радиационной стойкости данного материала. Под радиационной стойкостью понимают способность материала сохранять электрофизические свойства при воздействии радиации. Оксид алюминия и нанокomпозиты на его основе, наоборот, являются чувствительными к облучению материалами, способными запоминать информацию о поглощенной дозе достаточно долгое время, пока образец не будет подвержен внешнему воздействию, например нагреву [74, 95-98]. Нанокomпозит Al_2O_3+SrO был выбран в качестве модельного материала с электронной проводимостью.

Отсюда следует, что актуальной и важной задачей является исследование электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов при воздействии ионизирующего излучения.

Цель диссертационной работы – разработать теоретическую модель для описания электрофизических свойств нанокomпозиционного материала при воздействии ионизирующего излучения и исследовать зависимость этих свойств от размеров и концентрации наночастиц.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработка физической модели описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов.

2. Нахождение энергетического спектра локализованных состояний при включении наночастиц в зависимости от радиуса и концентрации наночастиц.

3. Обобщение модели на случай радиационного облучения, а именно учет ионизации как матричного материала, так и наночастиц.

4. Разработка модели описания термостимулированной люминесценции (ТСЛ) нанокomпозиционных материалов.

5. Исследование радиационной проводимости нанокomпозиционных материалов в зависимости от размера, концентрации включений, а также мощности излучения и времени его воздействия.

6. Исследование ТСЛ нанокomпозиционных материалов в зависимости от размера, концентрации включения, мощности излучения и времени его воздействия.

Научная новизна работы. Впервые для описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов применена модель Роуза-Фаулера.

Разработан новый численный метод решения системы уравнений модели Роуза-Фаулера, который позволяет описать кинетику зарядов в случае произвольного спектра локализованных состояний.

Получены новые результаты по радиационной проводимости и термостимулированной люминесценции нанокomпозиционных материалов в зависимости от мощности ионизирующего излучения, длительности воздействия, а также размера и концентрации наночастиц.

Научная и практическая ценность. Данное научное исследование позволит оптимизировать выбор параметров нанокomпозитов (материалы матрицы и включений, размер и концентрация включений) с целью получения новых материалов с заданными свойствами.

Достоверность научных результатов. В основу предложенной модели положено описание кинетики Роуза-Фаулера, которая является общепринятой и широко используется для интерпретации и прогнозирования обратимых процессов электрофизических свойств полимерных диэлектриков в полях ионизирующих излучений.

Представленные результаты находятся в хорошем согласии с данными, полученными с помощью других аналитических и численных методов описания радиационной проводимости чистых полимеров, а также с данными экспериментов по термостимулированной люминесценции чистого оксида алюминия. Результаты, полученные в данной работе для нанокomпозиционных материалов, качественно согласуются с наблюдаемыми в экспериментах явлениями.

Положения, выносимые на защиту.

1. Физическая модель описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов, основанная на рассмотрении кинетики носителей заряда в рамках модели Роуза-Фаулера с учетом ионизации включений.
2. Энергетический спектр и коэффициент захвата локализованных состояний, обусловленных включением сферических наночастиц в зависимости от размера.
3. Новый численно-аналитический метод решения системы уравнений Роуза-Фаулера для произвольного спектра локализованных состояний.
4. Время релаксации проводимости к равновесному значению возрастает с увеличением концентрации мелких примесных центров, что обусловлено уменьшением скорости рекомбинации носителей заряда вследствие захвата свободных зарядов на примесные центры.
5. Установившееся равновесное значение радиационной проводимости нанокomпозита определяется соотношением концентраций собственных и примесных локализованных состояний, причем наибольший рост проводимости относительно его темнового значения наблюдается при облучении нанокomпозита

с концентрацией «примесных» состояний, не превышающей концентрацию собственных состояний.

б. Внедрение в оксид алюминия наночастиц, приводящих к формированию электронных «примесных» ловушек, концентрация которых на порядок меньше концентрации «собственных» локализованных состояний, приводит к увеличению приращения интенсивности ТСЛ в зависимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения (чувствительность) при условии предварительного нагрева до 436 К. Увеличение чувствительности обусловлено более высоким коэффициентом захвата на «примесный» уровень в сравнении с собственным.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2014-2018 гг. Постановка цели и задачи исследования выполнены совместно с научным руководителем – профессором А.П. Яловцом. Решение системы уравнений Роуза-Фаулера, написание и отладка модели кинетики носителей заряда в нанокomпозиционном материале проводилась совместно с научным руководителем. Написание и отладка модели по термостимулированной люминесценции, моделирование отжига, а также проведение исследований и анализ полученных результатов – личный вклад диссертанта.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- 67-я научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов и сотрудников. Наука ЮУрГУ. Секции естественных наук. (г. Челябинск, 2015);
- 5th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Tomsk, 2016);
- XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2017);
- VI научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции». ФГБУН ИХФ РАН (г. Москва, 2018);

- XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Томск (г. Томск, 2018);
- 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects: (Tomsk, 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 11 печатных работах, в том числе четыре [1-4] – публикации в рецензируемых научных изданиях и журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, из них три [1,3-4] – в издании, входящем в системы цитирования Scopus и Web of Science; [5] – свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии. Полный объем диссертации 118 страниц, работа содержит 35 рисунков, 4 таблиц и список литературы, включающий 110 наименования.

Диссертационная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно исследовательская работа ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»), проводимая в рамках государственного задания №3.9684.2017/БЧ (№2017122-ГЗ).

Глава 1. Электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов. Обзор литературы

1.1 Обзор по функциональным свойствам нанокomпозиционных материалов

Нанокomпозиты – это материалы, полученные путем смешения различных функциональных материалов в матрице. Как правило, размер хотя бы одной из фаз не превышает 100 нм. В результате такого смешения можно получить нанокomпозитные материалы, которые широко применяются в различных областях науки и техники [1-75].

Включение полупроводниковых наночастиц в различные матричные материалы позволяет изучить многие из их оптических свойств, в том числе поглощение, флуоресценцию и люминесценцию. При добавлении керамических наночастиц твердотельных лазерных материалов в полимерные матрицы можно получить лазерно-активные материалы. Также с помощью композитных структур можно создать прозрачные материалы с необычно высоким показателем преломления и другими уникальными магнитными, электрическими, оптическими и механическими свойствами.

Известно, что свойства полупроводниковых нанокomпозитов зависят от размера частиц, их формы, гранулометрического состава и концентрации [1-41]. Если размер кристалла меньше боровского радиуса экситона в полупроводниках, то реализуется квантово-размерный эффект, который приводит к сдвигу края фундаментального поглощения в коротковолновую область [1, 52-72].

Размеры частиц влияют на величину смещения спектра поглощения, а их гранулометрический состав влияет на величину квантового эффекта при различных длинах волн, количество пиков в спектре поглощения [1-41]. На

рис. 1.1 показано смещение спектра поглощения в сторону коротких длин волн с уменьшением размера наночастиц PbS [1].

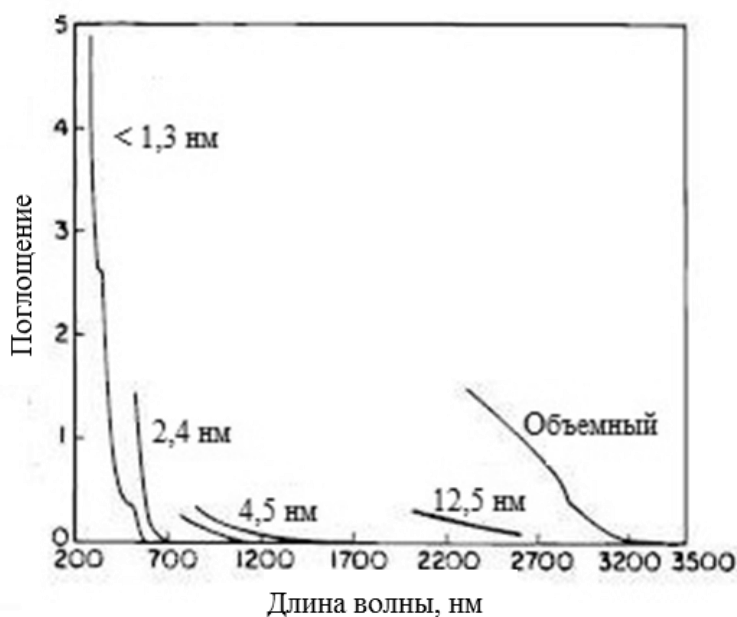


Рис. 1.1. Смещение спектра поглощения в зависимости от размера частиц PbS [1]

Квантово-размерный эффект заключается в ограничении движения носителей заряда в одном, двух или трёх измерениях, в результате чего локализованные состояния характеризуются появлением дискретных энергетических уровней носителей заряда [52-60]. В зависимости от числа измерений, по которым ограничено движение носителей заряда, выделяют: квантовые точки – движение носителей заряда ограничено по трём измерениям, квантовые нити – движение ограничено по двум измерениям и квантовые ямы – по одному измерению.

Впервые квантово-размерный эффект был обнаружен для нанокристаллов CuCl [56], позднее, для нанокристаллов кремния [57] и германия [58]. Maeda Y. с соавторами обнаружили коротковолновый сдвиг максимума фотолюминесценции при уменьшении средних размеров нанокристалла Ge в GeO₂ с 14 до 4 нм [59]. Таким образом, сдвиг поглощения и спектральные свойства могут рассматриваться, как мера размера частицы и гранулометрического состава кристалла.

Квантовые ямы являются двумерными структурами (обычно толщиной 1–10 нм), в которых движение носителей заряда ограничено в одном направлении, таким образом, движение заряда возможно только в плоскости. Квантово-размерный эффект проявляется когда характерный размер ямы становится сравним с длиной волны де Бройля частиц (обычно электронов или дырок), что приводит к появлению дискретного энергетического спектра электронов в направлении перпендикулярном плоскости ямы. Квантовые ямы встречаются в ламинарных нанокпозиционных материалах [75].

Квантовые нити, представляют собой одномерные структуры, в которых движение носителей заряда (например, электронов) возможно в одном измерении, в результате этого проявляется квантово-размерный эффект. Анизотропия электронных свойств, то есть сужение нити до размеров в несколько десятков атомов, приводит к квантованию энергетического спектра: электрон может перемещаться вдоль оси нанонити, если он находится на электронном уровне с наличием вакансий. В качестве квантовых нитей можно рассматривать также нанотрубки.

Квантовые точки представляют собой частицы (обычно размером 1–10 нм) материала с характерным размером, меньше боровского радиуса объёмного экситона в данном материале. Внутри квантовых точек потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами, таким образом, движение электрона ограничено во всех трех измерениях.

Наноккомпозит, полученный путем включения сферических наночастиц (квантовых точек), можно представить схематически [1]. На рис. 1.2 маленькие частицы обладают размерозависимыми оптическими свойствами, а матричный материал позволяет формировать пленки и волокна, с которыми удобно работать. В результате, электромагнитное излучение, проходящее через данный композит, претерпевает изменения, и на выходе получается измененный свет (усиленный, флуоресцирующий и т.д.).

При создании наноккомпозитов такого типа необходимо подбирать наночастицы таким образом, чтобы показатели преломления наночастиц и

матричного материала мало отличались друг от друга, чтобы избежать оптического рассеяния [1]. Однако, для очень маленьких частиц (как правило, меньше 25 нм) разница показателей преломления не имеет особого значения.

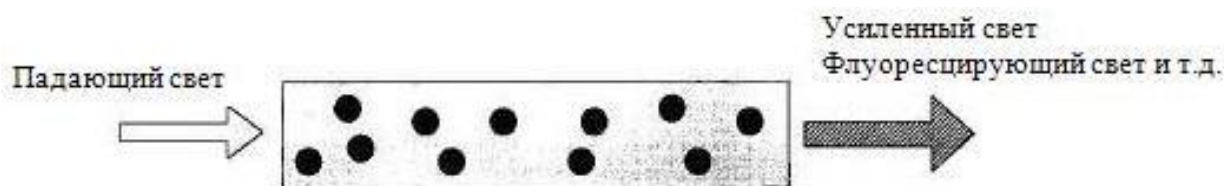


Рис. 1.2. Схема оптического композита, где ● – оптически функциональные частицы, □ – матричный материал в виде пленки или волокна [1]

В квантовых точках энергетический спектр электронов зависит от размера частиц и состоит из дискретных уровней как у изолированного атома, только расположение и число уровней у них различно. Именно за эту особенность, квантовые точки часто называют «искусственными атомами».

Таким образом, при описании свойств нанокomпозиционных материалов необходимо учитывать кинетику носителей заряда и эффекты квантово-размерного ограничения.

1.1.1 Радиационные свойства диэлектриков и полупроводников

Поглощение энергии ионизирующих излучений приводит к протеканию различных физических и химических процессов в материале, вызывающих наблюдаемые экспериментально обратимые (ионизация) и необратимые (образование радикалов, которые являются глубокими электронными ловушками) изменения свойств этого материала.

Прохождение через вещество рентгеновского и γ -излучения с энергией, не превышающей 10 МэВ, сопровождается такими процессами, как фотоэлектрическое поглощение квантов излучения, комптоновское рассеяние квантов и образование пар электрон-дырка. При фотоэлектрическом поглощении почти вся энергия кванта излучения (за вычетом энергии связи электрона в атоме) передается связанному электрону и переходит в его кинетическую энергию. В

результате возникает свободный электрон с достаточно большой энергией и незаполненный глубокий уровень, на который может перейти электрон атома, находящийся на более высоком энергетическом уровне, что приводит к испусканию кванта характеристического излучения. Избыток энергии может привести также к вылету электрона с внешней оболочки. Таким образом, в результате фотоэлектрического поглощения квант первичного излучения перестает существовать, и возникает свободный электрон с кинетической энергией, близкой к энергии кванта, вылетающий изотропно из атома [99].

Комптоновское расстояние представляет собой процесс рассеяния кванта излучения на атомном электроны, то есть возникает рассеянный квант с меньшей энергией и ускоренный электрон, которому передается часть энергии кванта. Кванты могут рассеиваться в любых направлениях, тогда как комптоновские электроны вылетают только преимущественно вперед.

При взаимодействии γ -излучения с кулоновским полем ядра происходит образование пар электрон-дырка. Энергия γ -кванта переходит в энергию электрона и дырки. Дырка может взаимодействовать с электроном среды, в результате чего образуется рекомбинационное излучение.

Все эти процессы приводят к генерации избыточных носителей заряда, в результате чего наблюдают увеличение радиационной электропроводности материалов при облучении. При рассмотрении импульсного облучения экспериментально наблюдаемый радиационный ток удобно разделить на мгновенную и задержанную компоненты. Это разделение является общепринятым и используется в моделировании радиационной проводимости полимеров в рамках модели Ван-Линта [99], но иногда это разделение носит чисто условный характер.

Мгновенная компонента характеризует изменение радиационной электропроводности в момент облучения и определяется переходом носителей заряда в проводящее состояние под действием излучения. Задержанная компонента электропроводности связана с термическим возбуждением

захваченных электронов и отражает процесс релаксации наведенной электропроводности после окончания облучения к равновесному состоянию.

Электрофизические свойства диэлектрических и полупроводниковых материалов определяются кинетикой носителей заряда и зависят от спектра локализованных состояний [99-100]. Экспериментальные данные по изучению оптических характеристик свидетельствуют о том, что избыточный заряд, созданный ионизирующим излучением, после прекращения облучения стабилизируется на ловушках и может там оставаться длительное время [99].

Локализованные состояния диэлектриков и полупроводников обусловлены различными структурными дефектами. Это могут быть нарушения ближнего или дальнего порядка, растянутые химические связи, различные инородные (на молекулярном уровне) примеси, которые приводят к изменению химического строения матрицы. В результате, локализованные состояния могут быть распределены по глубине E в широком интервале энергий и включать в себя, как мелкие ($E < kT$), так и глубокие ловушки ($E \gg kT$), термическое освобождение заряда с которых при комнатной температуре не возможно.

Широкий разброс локализованных состояний по энергиям наблюдается, например, у полимеров [99]. Такой разброс приводит к задержке релаксации обратимых процессов и делает полимерные материалы радиационно нестабильными. Однако полимеры обладают другими важными свойствами для производства оптоэлектронных и фотогальванических устройств. И одним из вариантов решения проблемы радиационной нестабильности диэлектрических материалов является внедрение в них полупроводниковых наночастиц и создание новых функциональных нанокomпозиционных материалов.

1.1.2 Электрофизические свойства нанокпозиционных материалов на основе полимеров

Полимерные материалы обладают высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами [51, 66-74]. Использование полимеров в качестве матричного материала позволяет формировать удобные в производстве тонкие пленки. Кроме того, такие полимерные материалы, как ПММА, прозрачны в области ближнего ИК-видимого света [51, 67-74], что делает его отличным матричным материалом для полупроводниковых наночастиц.

Полупроводниковые наночастицы, такие как CdS и CdSe, обладают способностью флуоресцировать в широком (ближний УФ – видимый – ближний ИК) диапазоне длин волн в зависимости от размера наночастиц [60-71]. Как уже говорилось, эта размерозависимость объясняется эффектом квантового ограничения, который тем сильнее выражен, чем меньше размер наночастиц. Наиболее интересными с этой точки зрения являются наночастицы размер, которых не превышает 10 нм (квантовые точки).

Внедрение полупроводниковых наночастиц в ПММА, позволяет защитить наночастицы от влияния окружающей среды и максимально реализовать их оптические свойства. Как правило, в экспериментах концентрация наночастиц не превышает 10 об.%, что позволяет равномерно распределить наночастицы в объеме матрицы и избежать эффекта туннелирования заряда.

На основе наноккомпозита ПММА+CdS создают различные фотогальванические и оптоэлектронные приборы [51, 67-74], и условия повышенной радиации не должны влиять на работоспособность данных приборов, поэтому возникает вопрос о радиационной стойкости данного материала.

Экспериментально показано [67-72], что внедрение наночастиц CdS в ПММА делает наноккомпозит радиационно и термически более стабильным, чем чистый ПММА. Причем эта стабильность тем выше, чем меньше размер

наночастиц. Также наблюдается увеличение коэффициента поглощения и уменьшение интенсивности фотолюминесценции в УФ-видимом диапазоне с увеличением концентрации наночастиц [71].

1.1.3 Электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов на основе оксида алюминия

Из оксида алюминия получают наночастицы [101], а также используют его в качестве матричного материала (корунд) [74]. Наночастицы оксида алюминия обычно внедряют в различные полимеры и, тем самым, улучшают его прочностные характеристики [101]. Поскольку в данной диссертационной работе мы исследуем электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов, такие как оптические и проводящие, ограничимся нанокomпозиционными материалами, в которых оксид алюминия используют в качестве матрицы.

Оксид алюминия и нанокomпозиты на его основе, в отличие от полимеров, являются чувствительными к радиационному облучению материалами, способными запоминать информацию о поглощенной дозе достаточно долгое время, пока образец не будет подвержен внешнему воздействию, например нагреву [74,95-98]. Нанокomпозиционные материалы на основе оксида алюминия используют для создания фото-, термолюминесцентных и комбинированных дозиметров.

Термолюминесцентная дозиметрия основана на том, что детекторы при нагревании испускают свет, и интенсивность испускаемого излучения пропорциональна поглощенной дозе, которую необходимо измерить.

В обзорной работе [74] рассматривается большое количество патентов по дозиметрам, в которых используют нанокomпозиционные материалы на основе оксида алюминия. Оксид алюминия используют в качестве пористого матричного материала, в который внедряют различные наночастицы, в основном, люминофоры.

Наноккомпозит $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SrO}$ был выбран в качестве модельного материала, поскольку внедрение наночастиц SrO теоретически приводит к формированию электронных «примесных» локализованных состояний.

1.2 Методы описания электрофизических свойств наноккомпозиционных материалов

Весьма широко в описании свойств наноккомпозитных сред применяется так называемая модель эффективной среды [7, 75]. В рамках данной модели можно определить эффективные параметры всей среды как целого, зная оптические параметры каждого из компонентов композитной среды, их концентрацию и геометрическую форму.

Данная модель заключается в том, что ансамбль наночастиц можно рассматривать как некую новую среду с эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} , которая находится из соотношения [75]:

$$\langle \vec{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \vec{E}_0,$$

где $\langle \vec{D} \rangle = (1/V) \int \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) d\vec{r}$ – усредненная по объему диэлектрическая индукция, \vec{E}_0 – напряженность внешнего электрического поля, а $\vec{E}(\vec{r})$ – локальное поле, которое зависит от формы частицы, V – объем наноккомпозита.

Как правило, в данном методе пользуются электростатическим приближением, условием которого является малые значения размера частиц и расстояния между ними.

Одними из самых применяемых моделей эффективной среды являются модели Максвелла-Гарнета и Бруггемана [7, 75, 76], что обусловлено их наглядностью.

В рамках модели изотропной среды рассматривают включение в виде шара с диэлектрической проницаемостью ε_1 , который окружен диэлектрической средой с проницаемостью ε_2 . Локальное поле внутри шара \vec{E}_1 складывается из внешнего

поля \vec{E}_0 и поля поляризованной сферы (поля Лоренца) $\vec{E}_d = -(4\pi/3)\vec{P}$, направление которого зависит от соотношения величин ϵ_1 и ϵ_2 [13]. Здесь \vec{P} – вектор поляризации.

Модели изотропной эффективной среды Максвелла-Гарнетта и Бруггемана базируются на решении задачи электростатики о локальном поле в шаре.

Модель Максвелла-Гарнетта применяется в случае, когда один материал представляет собой матрицу, а другой образует в ней изолированные включения, причем объемная доля последних невелика (так называемые матричные среды) [7, 74-79]. На рис. 1.3 представлен объем нанокompозитного материала, образованного средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 с редкими сферическими включениями с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 .

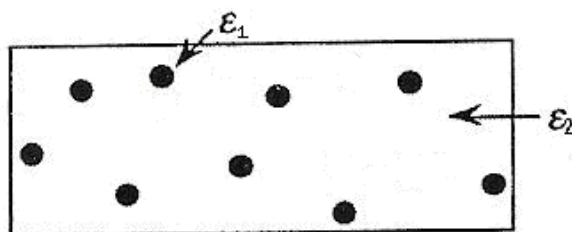


Рис. 1.3. Структура Максвелла-Гарнетта [7]

Эффективную диэлектрическую проницаемость такого нанокompозита можно найти по формуле Максвелла-Гарнетта:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_2}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2},$$

где $f_1 = (1/V) \sum_i V_i$ – объемная доля включений, а V_i – объем i – ой частицы.

Однако данную формулу нельзя применить в случае, когда, например, в композитной среде нельзя выделить матрицу и включения (статистическая среда).

В этом случае обычно пользуются *моделью Бруггемана* [7, 75] (рис. 1.4).

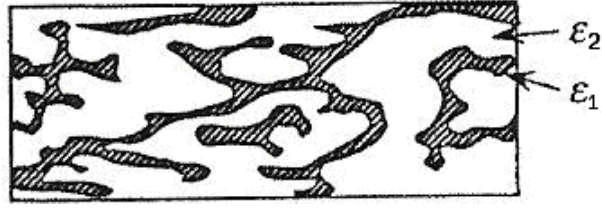


Рис.1.4. Структура Бруггемана [7]

В данной модели считается, что каждая частица помещена не в среду матрицы, а в некоторую эффективную среду с эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} , отличающейся от диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ каждого из компонентов, и делается предположение, что на каждый шар действует поле, усредненное по всему объему [75].

Таким образом, среднее поле $\langle \vec{E} \rangle$ определяется полями \vec{E}_1 и \vec{E}_2 , существующими в шарах с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 соответственно: $\langle \vec{E} \rangle = f_1 \vec{E}_1 + f_2 \vec{E}_2$, где f_1 и f_2 – соответствующие факторы заполнения ($f_1 + f_2 = 1$). В результате получаем формулу [7]:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0$$

Однако применение модели Бруггемана возможно при ограничении на факторы заполнения: $1/3 < f < 2/3$. Это обусловлено наличием контакта между нанокластерами.

Есть и другие модели эффективной среды. Например, для пористых нанокомпозитов (рис. 1.5) хорошо подходит модель Бергмана [75]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 \left(1 - (1 - \rho) \int_0^1 \frac{g(x, \rho)}{\varepsilon_1 / (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - x} dx \right). \quad (1.1)$$

Здесь ρ – пористость, которая определяет количество пор в материале, а $g(x, \rho)$ – функция спектральной плотности, которая определяется через преобразование Фурье, x – фактором деполяризации.

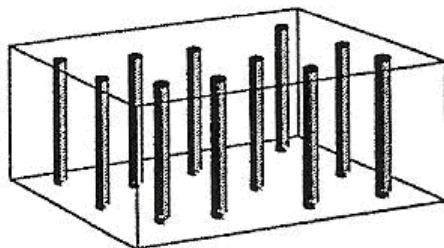


Рис. 1.5. Пористая структура [7]

Причем в (1.1) функция спектральной плотности не зависит от свойств материалов, образующих наноккомпозит, а определяется исключительно геометрией.

Один из примеров анизотропной среды – ламинарная структура или другими словами слоистая (рис. 1.6), то есть образованная чередующимися слоями с разными оптическими свойствами.

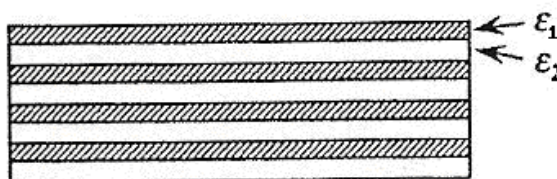


Рис. 1.6. Слоистая структура [7]

Если электрическое поле направлено перпендикулярно направлению стратификации структуры, то тогда [75]:

$$\varepsilon_{eff} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2, \quad (1.2)$$

где f_1 и f_2 – факторы заполнения для каждого из слоев.

В случае, когда электрическое поле направлено вдоль направления стратификации структуры, учитывая равенство нормальных составляющих электрической индукции на границах раздела, получаем:

$$\varepsilon_{eff}^{-1} = f_1 \varepsilon_1^{-1} + f_2 \varepsilon_2^{-1}, \quad (1.3)$$

Таким образом, диэлектрическая проницаемость зависит от направления электрического поля, следовательно, мы имеем дело с анизотропией,

обусловленной структурой системы и формой компонентов, образующих композитную среду. Такую анизотропию принято называть анизотропией формы. Нужно отметить, что выражения (1.2) и (1.3) дают, соответственно, верхний и нижний пределы для величин возможных эффективных диэлектрических проницаемостей в композитной среде любой геометрии [75].

Обобщенная модель Максвелла-Гарнетта и Бруггемана допустима на случай анизотропии формы [7, 75].

Для модели Максвелла-Гарнетта среда содержит редкие включения в форме эллипсоидов, тогда модифицированная формула будет иметь вид [75]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{L(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2) + \varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}. \quad (1.4)$$

Здесь $L(\varepsilon)$ – функция Ланжавена, определяющая угол между вектором электрического дипольного момента и внешним полем.

В модели Бруггемана рассматривают среду с эффективной диэлектрической проницаемостью, в которой находятся эллипсоиды из материалов с проницаемостями ε_1 и ε_2 . Обобщенная формула Бруггемана [13]:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff})} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff})} = 0. \quad (1.5)$$

Различным направлениям поля соответствуют различные факторы деполяризации, и, следовательно, различные величины эффективной диэлектрической проницаемости. Это позволяет учесть анизотропию при помощи модели эффективной среды. Отметим, что для наночастиц сферической формы ($L=1/3$) формулы (1.4) и (1.5) перейдут в (1.2) и (1.3) соответственно.

В рамках обобщенной модели Бруггемана было получено уравнение для эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} пористого кремния [75]:

$$\rho \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff})(L_{\parallel,\perp} - D_{\parallel,\perp} k_1^2 b^2 - i \frac{2}{9} k_1^3 b^3 \xi)} + (1 - \rho) \times$$

$$\times \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff})(L_{\parallel,\perp} - D_{\parallel,\perp} k_1^2 b^2 - i \frac{2}{9} k_1^3 b^3 \xi)} = 1. \quad (1.6)$$

Здесь $\xi = b/a$ – соотношение полуосей эллиптической частицы ($b > a$), $D_{\parallel,\perp}$ – факторы динамической деполяризации, где \parallel – поле направлено вдоль оси вращения эллипсоида, \perp – поле лежит в экваториальной плоскости, $L_{\parallel,\perp}$ – фактор деполяризации эллипсоида, рассчитанный в электростатическом приближении.

Применив выражение (1.6) для описания оптических свойств анизотропного пористого кремния, было показано, что учет эффектов динамической деполяризации приводит к росту показателей преломления n_{\parallel} и n_{\perp} .

Видно, что показатель преломления тем больше растет, чем короче длина волны и чем больше экваториальное значение b частиц.

Для модели Максвелла-Гарнетта среда содержит редкие включения в форме эллипсоидов, а в модели Бруггемана рассматривают среду с эффективной диэлектрической проницаемостью, в которой находятся эллипсоиды из материалов с проницаемостями ε_1 и ε_2 . Обобщенная модель позволяет определить эффективную диэлектрическую проницаемость, например, пористого кремния.

Модель эффективной среды продолжают совершенствовать, создавая на ее основе различные модели эффективного усреднения [84], но, не смотря на некоторые преимущества модели эффективной среды, эта модель не учитывает кинетику носителей заряда.

В модели межзонного поглощения света полупроводниковыми нанокристаллами [80-84] учитываются энергетические спектры пространственно ограниченной пары электрона и дырки и квантово-размерный эффект Штарка, согласно которому величины сдвигов размерного квантования дырки и глубины

потенциальной ямы под действием внешнего однородного электрического поля напряженностью E увеличиваются пропорционально E^2 .

Суть данной модели заключается в том, что носители заряда локализируются в окрестностях сферической поверхности раздела двух диэлектрических сред с ε_1 (матрица) и ε_2 (наночастица). Возникающее при этом поляризационное взаимодействие носителя заряда с индуцированным на сферической поверхности раздела зарядом зависит от величины относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1/\varepsilon_2$. При $\varepsilon < 1$ носители заряда притягиваются к внешней поверхности наночастицы, при $\varepsilon > 1$ – к внутренней.

В рамках данной модели было доказано, что поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью полупроводниковых нанокристаллов существенно влияет на процессы межзонного поглощения. Порог поглощения света претерпевает больший сдвиг в коротковолновую область ($\sim 0,2$ эВ) по сравнению с аналогичным сдвигом, полученным без учета поляризационного взаимодействия. Причем для полупроводниковых наночастиц, радиусы, которых не превышают боровский радиус экситона, результаты теоретических расчетов порога поглощения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, отличаясь от последних лишь незначительно ($\leq 6\%$).

В модели нелинейного пропускания света диэлектрическими *нанокомпозитами* [86-87] также учитывают эффект размерного квантования. Кроме того были приняты во внимание индуцирование дипольного электрического момента наночастицы и ориентация наночастиц вдоль направления поляризации этого поля. Данная модель является полуфеноменологической. В рамках данной модели рассматривают нанокомпозит, состоящий из диэлектрических наночастиц, внедренных в изотропную жидкую прозрачную диэлектрическую матрицу. Были получены спектры пропускания диэлектрического нанокомпозита, с частицами радиуса, который не превышает

некоторое критическое значение, пропорциональное боровскому радиусу электронов и дырок.

Модель локализации фононов в нанокристаллах кремния [89] позволяет рассчитать спектр комбинационного рассеяния света (КРС) для нанокристалла произвольного размера, в зависимости от функции, описывающей степень локализации фононов (колебательных мод на решетке). В качестве такой функции рассматриваются три вида функций, которые убывают при увеличении радиуса: 1) функция Гаусса; 2) убывающая экспонента и 3) функция $f \sim \sin(2\pi r/L)/r$ при $r \geq L/2$, иначе $f = 0$. Здесь L – диаметр нанокристалла. Данную модель продолжают совершенствовать, оптимизируя функцию смещения атомов в нанокристалле.

Улучшенная модель локализации фононов в нанокристаллах кремния [89] более адекватно описывает спектр КРС, учитывая различие дисперсии продольных оптических (одна ветвь) и поперечных оптических фононов (две ветви), а также продольных акустических (одна ветвь) и поперечных акустических (две ветви) фононов.

Рассмотренные выше модели учитывают поляризационные свойства наночастицы, однако для описания оптических свойств необходимо также учитывать изменение концентраций свободных носителей зарядов и носителей зарядов, захваченных на ловушках, с учетом фотовозбуждения и температурных эффектов.

Феноменологическая модель Роуза-Фаулера [90-100] наиболее полно описывает свойства диэлектриков, учитывая перенос и удержания зарядов. В основу данного метода положена модель диэлектрика с запрещенной зоной [102].

На рис. 1.7 представлена модель запрещенной зоны [102], где С – зона проводимости, V – валентная зона, FF – темновой уровень Ферми, AA – электронный уровень Ферми (при фотовозбуждении), BB – дырочный уровень Ферми (при возбуждении), E – мелкие электронные ловушки, H – мелкие дырочные ловушки, G – состояния, близкие к основному (рекомбинационные

центры, глубокие ловушки); 1- фотовозбуждение молекулы (дырка захватывается мелкой нейтральной ловушкой, электрон поднимается в зону проводимости и затем захватывается мелкой электронной ловушкой); 2 – термическая активация электрона с мелкой ловушки в зону проводимости с последующей рекомбинацией с дыркой на основном состоянии; 3 – термическая активация электрона в зону проводимости с последующим захватом на глубокий уровень; 4 – нейтрализация дырки, захваченной на мелкой дырочной ловушке, с электроном из валентной зоны с последующей ее рекомбинацией с электроном, захваченном на основном состоянии; 5 – мелкозахваченная дырка принимает электрон из валентной зоны и затем захватывается глубокой ловушкой. Движение носителей соответствует приложенному электрическому полю.

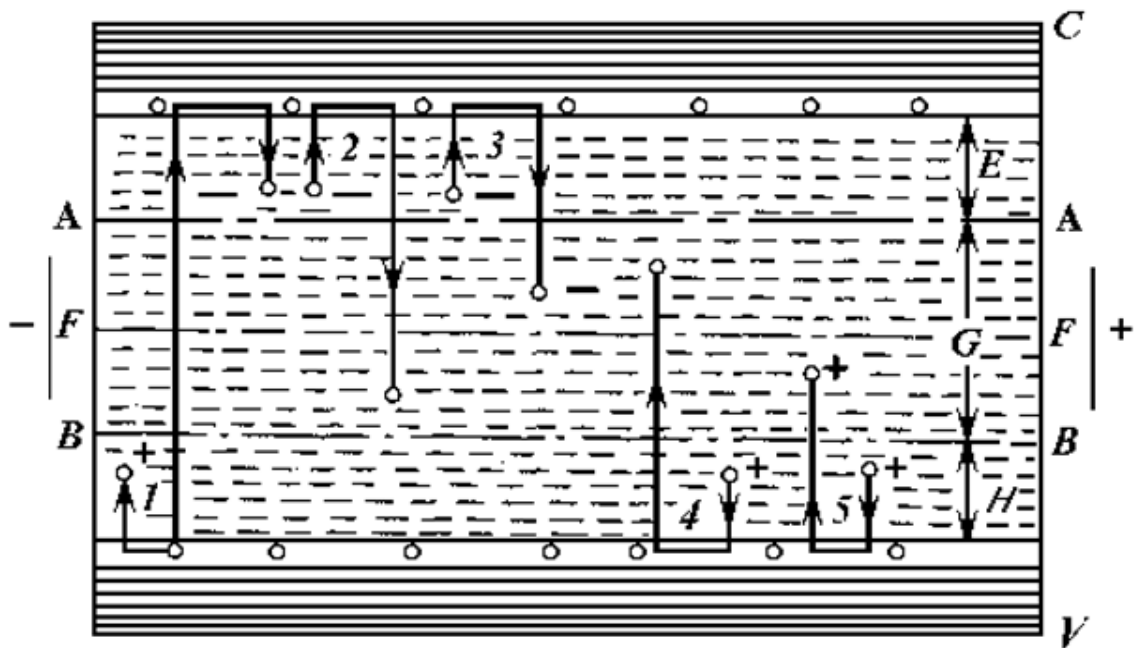


Рис. 1.7. Модель запрещенной зоны и акты захватов [102]

Суть данной модели заключается в том, что наличие примесей в кристаллической решетке и ее дефекты приводят к появлению в запрещенной зоне ряда локализованных состояний. Носители, находящиеся в любом из этих состояний, считаются связанными. Электроны на мелких уровнях или мелких ловушках находятся в тепловом равновесии с электронами из зоны проводимости.

Вероятность их переходов в эту зону в результате термического возбуждения достаточно высока.

Электроны в состояниях, близких к основному, с большей вероятностью захватывают свободные дырки и рекомбинируют с ними. Вероятность же перехода этих электронов в зону проводимости намного ниже, однако, время рекомбинации может быть весьма большим. В результате, состояния близкие к основному выступают в качестве глубоких ловушек и центров рекомбинации.

Основное состояние является нейтральным, когда занято электроном, и положительным – будучи свободным. Такое состояние является донорным. Акцепторное состояние наоборот нейтрально в отсутствие электрона и отрицательно заряжено, когда занято электроном.

Электроны, с энергиями вблизи уровня Ферми, имеют приблизительно равную вероятность для возбуждения в зону проводимости и для рекомбинации. Положение уровня Ферми зависит от концентрации свободных электронов. Для дырок ситуация совершенно аналогична.

На рис. 1.7 глубокие электронные и дырочные состояния, близкие к основному, располагаются между уровнями Ферми для электронной (AA) и дырочной (BB) систем.

Вызываемое облучением возбуждение приводит к генерации в материале равного числа электронов и дырок. Электроны поднимаются в зону проводимости, а затем постепенно захватываются мелкими ловушками и рекомбинируют, с дырками происходит обратное. Свободные электроны зоны проводимости и свободные дырки валентной зоны могут передвигаться под действием электрического поля, созданного в образце. Это передвижение является током проводимости. Подвижности электронов и дырок в общем случае различны. Перенос заряда может осуществляться также и другими способами, например, туннелированием электронов в зону проводимости под влиянием сильного электрического поля.

Модель Роуза-Фаулера применяется в частности для исследования радиационного заряжения диэлектриков [99]. Уравнения кинетики носителей

заряда, основанные на данной модели, учитывают инжекцию заряда, ионизационное образование электронно-дырочных пар, их взаимную рекомбинацию, захват и освобождение носителей заряда из ловушек, дрейф носителей заряда в созданном ими электрическом поле.

В одномерном случае система уравнений модели Роуза-Фаулера имеет вид [99]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N}{\partial t} = S + Q_n - \frac{\partial J_N}{\partial z} - \alpha \sum_{l=1}^L N \cdot p_l - \sum_{m=1}^M \frac{N}{T_m} \left(1 - \frac{n_m}{N_m} \right) + \sum_{m=1}^M \frac{n_m}{\tau_m}; \\ \frac{\partial P}{\partial t} = S + Q_p - \frac{\partial J_P}{\partial z} - \alpha \sum_{m=1}^M P \cdot n_m - \sum_{l=1}^L \frac{P}{T_l} \left(1 - \frac{p_l}{P_l} \right) + \sum_{l=1}^L \frac{p_l}{\tau_l}; \\ \frac{\partial n_m}{\partial t} = -\alpha P \cdot n_m + \frac{N}{T_m} \left(1 - \frac{n_m}{N_m} \right) - \frac{n_m}{\tau_m}, \quad m = 1, 2, 3, \dots; \\ \frac{\partial p_l}{\partial t} = -\alpha N \cdot p_l + \frac{P}{T_l} \left(1 - \frac{p_l}{P_l} \right) - \frac{p_l}{\tau_l}, \quad l = 1, 2, 3, \dots; \\ \rho = -e \left[(N - P) + \left(\sum_{m=1}^M n_m - \sum_{l=1}^L p_l \right) \right]; \\ \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}. \end{array} \right. \quad (1.7)$$

Здесь m и l – индексы отрицательных и положительных ловушек соответственно, $N(z, t)$ и $P(z, t)$ – плотности свободных отрицательных и положительных ловушек, n_m и p_l – концентрации захваченных носителей зарядов на ловушках, $N_m(z, t)$ – концентрация отрицательных ловушек m -того сорта, где $m = 1, 2, \dots, M$, $P_l(z, t)$ – концентрация положительных ловушек l -того сорта, где $l = 1, 2, \dots, L$, τ_m – время жизни отрицательного заряда в ловушках m -сорта, τ_l – время жизни положительного заряда в ловушках l -того сорта, T_m и T_l – время захвата отрицательного и положительного зарядов на ловушку, $\alpha = (\mu_+ - \mu_-)e / \varepsilon \varepsilon_0$ – коэффициент рекомбинации, где μ_+ и μ_- подвижности дырок и электронов, ε – диэлектрическая проницаемость, а ε_0 – электрическая

постоянная, S – скорость генерации электронно-дырочных пар вследствие ионизации среды, Q_N и Q_p – скорости генерации электронов и дырок за счет термализации, $J_N = -\mu_- NE$ и $J_p = \mu_+ PE$ – токи, обусловленные движением электронов и дырок, $E = -\partial\varphi/\partial z$ – напряженность электрического поля, φ – потенциал, ρ – плотность заряда.

В наноконпозиционных материалах включение наночастиц приводит к появлению энергетических уровней в запрещенной зоне, аналогично тому, как наличие примесей в диэлектриках приводят к примесной проводимости. Таким образом, зная спектры состояния, обусловленные включениями наночастиц, модель Роуза-Фаулера вполне можно применить к описанию оптических свойств наноконпозиционных материалов. Однако чтобы использовать модель Роуза-Фаулера для описания оптических свойств наноконпозиционного материала, необходимо эту модель модифицировать. А именно задать концентрацию локализованных состояний, обусловленных включениями. Внедрение частиц в матричный материал сопровождается различными контактными и поверхностными явлениями на границе включение-матрица, поэтому необходимо учесть эти явления [100].

В работе [95-98] используется частный случай модели Роуза-Фаулера, который реализован для двух локализованных состояний с параметрами ловушек из работы [95]. Полученные результаты имеют хорошее количественное согласие с экспериментами, однако описывать более сложные материалы, такие как наноконкомпозит, с помощью такой модели весьма затруднительно, из-за отсутствия метода решения реализованного для произвольного спектра локализованных состояний.

1.3 Выводы к главе 1

Наноконпозиционные материалы используются для создания различных оптоэлектронных устройств, на работоспособность которых не должны влиять условия повышенной радиации, и поэтому исследование электрофизических свойств наноконпозиционных материалов при радиационном воздействии – актуальная и важная задача.

Анализ литературы показал, что для описания электрофизических свойств наноконпозиционных материалов необходимо учесть зависимость энергетического спектра локализованных состояний от радиуса и концентрации наночастиц. Разработанные на сегодняшний день модели описания оптических свойств наноконпозиционных материалов учитывают поляризационные эффекты и позволяют определить различные параметры наноконпозиционного материала, такие как показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и коэффициент пропускания. Однако данные модели не учитывают кинетику носителей заряда и не позволяют описать явления, в которых кинетика носителей заряда является определяющим фактором.

Учет кинетики носителей заряда является обязательным условием наиболее полного описания электрофизических свойств, таких как электропроводность и термостимулированная люминесценция. Таким образом, необходимо разработать теоретическую модель на основе системы уравнений Роуза-Фаулера для описания электрофизических свойств наноконпозиционного материала при воздействии ионизирующего излучения. Однако существующие методы решения системы уравнений Роуза-Фаулера реализованы для ограниченного числа локализованных состояний и их применение для наноконпозиционных материалов весьма затруднительно, поэтому необходимо разработать метод решения системы уравнений Роуза-Фаулера для произвольного спектра локализованных состояний.

Глава 2. Разработка метода описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов

2.1 Энергетический спектр локализованных состояний в нанокomпозиционном материале

Электрофизические свойства диэлектрических и полупроводниковых материалов, в том числе проводящие и оптические свойства, определяются кинетикой носителей заряда и, следовательно, зависят от спектра локализованных состояний. Таким образом, для описания таких свойств нанокomпозиционных материалов как радиационная проводимость и термостимулированная люминесценция, необходимо знать энергетические спектры «собственных» и «примесных» локализованных состояний.

2.1.1 Собственные локализованные состояния диэлектрических и полупроводниковых материалов

Диэлектрические или полупроводниковые материалы имеют собственные локализованные состояния, обусловленные различными структурными дефектами [99]. Свойства локализованных состояний хорошо изучены для многих полимеров. Например, в таких полимерах, как ПММА, полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, полистирол, поликарбонат, политетрафторэтилен установлен дырочный механизм электропроводности, и спектр локализованных состояний описывается экспоненциальным распределением:

$$N(E) = (N_0/kT_1) \exp(-E/kT_1), \quad (2.1)$$

где N_0 - полная концентрация ловушек, $T_1 = 2150$ К - характеристическая температура распределения [94], E - энергия ловушки, отсчитанная от границы валентной зоны. Ширина запрещенной зоны ПММА $\Delta E = 2,5$ эВ.

Примером диэлектрика с электронной проводимостью является корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отличие от полимерных диэлектриков, таких как полиметилметакрилат, где дырочные ловушки подчиняются экспоненциальному закону и имеются как мелкие ловушки, так и глубокие, в оксиде алюминия определяющую роль играют глубокие электронные ловушки, из которых термическое освобождение заряда при комнатной температуре маловероятно.

В работах [95-98] оксид алюминия рассматривается как диэлектрик с двумя глубокими ловушками $E_1 = 1,3$ эВ и $E_2 = 1,6$ эВ и центром свечения, глубиной $E_3 \sim 0,86 - 1,5$ эВ [9]. Здесь E_1 и E_2 отсчитаны от дна зоны проводимости, а E_3 - дырочная ловушка, отсчитанная от потока валентной зоны. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 6,2$ эВ.

Захват свободных зарядов на уровень E ловушки характеризуется коэффициентом захвата $k_E = \nu \sigma_a(E)$, где ν - скорость свободного носителя заряда, $\sigma_a(E)$ - сечение захвата на соответствующий уровень.

Время термического освобождения захваченных на ловушки носителей заряда описывается выражением $\tau_E = \nu_0^{-1} \exp(E/kT)$, где ν_0 - частотный фактор. Для ряда полимеров значения k_E , ν_0 определены в работах [91-94], для оксида алюминия - в [95]. Для полимеров с дырочной проводимостью характерные значения констант $k_E \sim 10^{-16}$ м³/с, $\nu_0 \sim 10^4 - 10^{11}$ с⁻¹, для оксида алюминия (электронная проводимость) - $k_E \sim 10^{-20} - 10^{-25}$ м³/с, $\nu_0 \sim 10^{13}$ с⁻¹.

2.1.2 Локализованные состояния, обусловленные включением наночастиц

При включении наночастицы в матрицу, из-за разницы в уровнях Ферми материалов на границе наночастица-матрица, образуется сферическая потенциальная яма.

На рис. 2.1 показана потенциальная яма для случая, когда энергия Ферми наночастицы F_p больше, чем энергия Ферми матрицы F_M (то есть работа выхода наночастицы W_p меньше работы выхода из матрицы $W_p < W_M$). Электроны, стремясь к энергетическому минимуму, перетекают из наночастицы в матрицу. В результате наночастица заряжается положительно, и электроны, удерживаемые полем положительно заряженной наночастицы, локализуются в потенциальной яме.

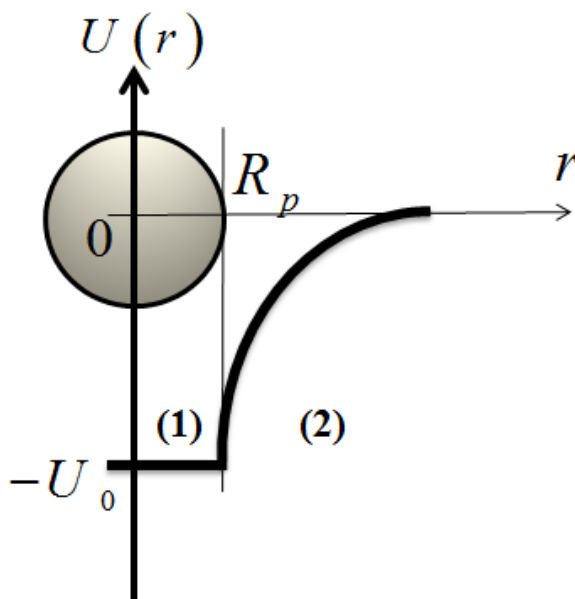


Рис. 2.1. Потенциальная яма на границе наночастица-матрица для случая $F_M < F_p$ ($W_M > W_p$)

На рис. 2.1 $U_0 = |W_M - W_p|$ – глубина потенциальной ямы (эВ), R_p – радиус наночастицы (нм).

Потенциальная яма, представленная на рисунке 2.1, описывается потенциалом (2.2). В области ($r \leq R_p$) глубина ямы постоянна и равна U_0 , в

области ($r \geq R_p$) яма описывается кулоновским потенциалом с учетом экранирования электронов.

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & r \leq R_p; \\ -U_0 \frac{R_p}{r} \exp\left[-\frac{(r - R_p)}{r_{Sh}}\right], & r \geq R_p. \end{cases} \quad (2.2)$$

Здесь r_{Sh} – радиус экранирования (радиус сферы влияния электрического поля отдельного электрического заряда в квазинейтральной среде).

Таким образом, для нахождения энергетического спектра необходимо решить уравнение Шредингера с потенциалом (2.2) в сферических координатах (r, ϑ, φ) :

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \psi(r, \vartheta, \varphi) + U(r) \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi),$$

где \hbar – постоянная Планка, m_e – масса электрона, $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ – волновая функция.

Поскольку потенциал (2.2) задан для двух областей, уравнение Шредингера можно решить отдельно для области (1) $r \leq R_p$ и (2) $r > R_p$ (рис. 2.1) со следующими граничными условиями:

$$\begin{cases} \psi_1(r = R_p) = \psi_2(r = R_p); \\ \left. \frac{d\psi_1}{dr} \right|_{r=R_p} = \left. \frac{d\psi_2}{dr} \right|_{r=R_p}. \end{cases} \quad (2.3)$$

$$\psi_2(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0. \quad (2.4)$$

Здесь (2.3) – условие непрерывности волновой функции, а (2.4) – условие конечности волновой функции.

Решим уравнение Шредингера для области (1) $r \leq R_p$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_1(r, \vartheta, \varphi) - (U_0 + E) \psi_1(r, \vartheta, \varphi) = 0.$$

где $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 / r^2$ – оператор Лапласа:

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right),$$

$$\nabla_{\vartheta,\varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Решение можно представить в виде произведения радиальной и угловой части: $\psi_1(r, \vartheta, \varphi) = R_1(r) Y_1(\vartheta, \varphi)$.

Разделив переменные, получаем следующее уравнение:

$$\frac{\nabla_r^2 R_1(r)}{R(r)} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (U_0 + E) = - \frac{\nabla_{\vartheta,\varphi}^2 Y_1(\vartheta, \varphi)}{Y_1(\vartheta, \varphi)} = \lambda,$$

где λ - постоянная.

Собственное значение оператора квадрата момента импульса есть $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, где l – орбитальное квантовое число, равное 0, 1, 2, ... , то есть $\lambda = l(l+1)$.

Решение для радиальной части волновой функции будем искать в виде $R_1(r) = \chi_1(r)/r$. Тогда уравнение для $\chi_1(r)$ будет иметь вид:

$$\frac{d^2 \chi_1(r)}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi_1(r) = 0, \quad (2.5)$$

где

$$k^2 = 2m_e (U_0 + E) / \hbar^2. \quad (2.6)$$

Решением уравнения (2.5) будет функция: $\chi_1(r) = \sqrt{r} \cdot Z_{l+1/2}(kr)$, где $Z_{l+1/2}(kr)$ – цилиндрические функции Бесселя с полуцелым индексом.

Ограниченность волновой функции требует, чтобы выполнялось условие $\chi_1(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$. Этому условию удовлетворяет лишь $Z_{1/2}(kr) = \sqrt{2/\pi kr} \cdot \sin(kr)$, то есть когда $l = 0$.

Отсюда решение уравнения Шредингера для области (1) $r \leq R_p$:

$$R_1(r) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \frac{\sin(kr)}{r}, \quad (2.7)$$

где C_1 – нормировочная константа, $p = \hbar k = \sqrt{2m_e (U_0 + E)}$.

Решение уравнение Шредингера для области (2) $r \geq R_p$ будем искать в виде $R_2(r) = \chi_2(r)/r$. Тогда после разделения переменных и с учетом того, что орбитального движения нет ($l = 0$), уравнение для $\chi_2(r)$ будет иметь вид:

$$\frac{d^2 \chi_2(r)}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(U_0 \frac{R_p}{r} + E \right) \chi_2(r) = 0. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) можно решить с помощью WKВ-метода. Решение будет иметь вид:

$$R_2(r) = \frac{C_2}{r \cdot \sqrt{p_2(r)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_r^R p_2(r) dr + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (2.9)$$

Здесь C_2 – нормировочная константа, R – радиус локализованного состояния соответствующего энергии E , который находится из выражения $U(R) = E$, $p_2(r)$ – импульс, который имеет следующий вид:

$$p_2(r) = \sqrt{2m_e \left(E + U_0 \frac{R_p}{r} \exp \left[-\frac{r - R_p}{r_{Sh}} \right] \right)}.$$

В соответствии с условием непрерывности (2.3), волновые функции (2.7), (2.9) и их производные должны быть равны в точке $r = R_p$. Заметим, что $p_2(r = R_p) = p_1$ и на $\sqrt{p_1}$ можно сократить, а также заменить $p_1/\hbar = k$. Принимая все это во внимание, получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} C_1 \sin(k R_p) - C_2 \sin \alpha_p = 0; \\ C_1 k \cos(k R_p) + C_2 [A_p \sin \alpha_p + k \cos \alpha_p] = 0. \end{cases} \quad (2.10)$$

Здесь:

$$\alpha_p = \frac{1}{\hbar} \int_{R_p}^{R_m} p_2(r) dr + \frac{\pi}{4};$$

$$A_p = \frac{1}{2p_1} \frac{dp_2(r)}{dr} \Big|_{r=R_p} = -\frac{U_0}{4(E + U_0)} \left[\frac{1}{R_p} + \frac{1}{r_{Sh}} \right];$$

$$\left. \frac{dp_2(r)}{dr} \right|_{r=R_p} = -\frac{m}{p_1} U_0 \left[\frac{1}{R_p} + \frac{1}{r_{Sh}} \right].$$

Система уравнений (2.10) будет иметь нетривиальное решение для C_1 и C_2 , если определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \sin(k R_p) & -\sin \alpha_p \\ k \cos(k R_p) & A_p \sin \alpha_p + k \cos \alpha_p \end{vmatrix} = 0. \quad (2.11)$$

Из (2.11) следует:

$$\left(1 - \frac{|E|}{U_0} \right) \sin(k R_p + \alpha_p) - \frac{1}{4k} \left[\frac{1}{R_p} + \frac{1}{r_{Sh}} \right] \sin \alpha_p \sin(k R_p) = 0. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) позволяет найти энергетический спектр разрешенных состояний, обусловленный включением заданного радиуса R_p . Трансцендентное уравнение (2.12) решается графически. Решением уравнения (2.12) является множество значений E_m – это и есть искомый энергетический спектр примесных локализованных состояний. Для электронов $E_m < 0$, для дырок $E_m > 0$.

Радиус локализованного состояния определяется из условия $U(r = R_m) = E_m$:

$$U_0 \frac{R_p}{R_m} \exp \left[-\frac{R_m - R_p}{r_{Sh}} \right] = |E_m|.$$

Из (2.12) для случаев $r_{Sh} = 0$ и $r_{Sh} \rightarrow \infty$ следуют известные решения.

Случай $r_{Sh} = 0$ – сферически симметричная яма с потенциалом:

$$\begin{cases} U(r \leq R_p) = -U_0; \\ U(r > R_p) = 0. \end{cases}$$

В этом случае $1/r_{Sh} \rightarrow \infty$, следовательно в (2.12) все слагаемые, кроме $(1/4k \cdot r_{Sh}) \sin \alpha_p \sin(k \cdot R_p) = 0$, пренебрежительно малы. Поскольку $1/(4k r_{Sh}) \neq 0$, $\alpha_p(r_{Sh} = 0) = \pi/4$, имеем $\sin(k R_p) = 0$.

Из последнего выражения с учетом (2.6) следует точный спектр состояний:

$$|E_m| = U_0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e} \frac{m^2}{R_p^2}.$$

В случае $r_{Sh} \rightarrow \infty$ – яма с чистым кулоновским потенциалом:

$$\begin{cases} U(r \leq R_p) = -U_0, \\ U(r > R_p) = -U_0 \frac{R_p}{r}. \end{cases}$$

В этом случае уравнение (2.12) примет вид:

$$\left(1 - \frac{|E_m|}{U_0}\right) \sin(k R_p + \alpha_p) - \frac{1}{4k R_p} \sin \alpha_p \sin(k R_p) = 0.$$

А радиус локализованного состояния определяется из условия $R_m = R_p U_0 / |E_m|$.

Для проверки результата была решена задача со следующими параметрами. Радиус наночастицы $R_p = 5,1$ фм (радиус ядра атома водорода), $U_0 = e/4\pi\epsilon_0 R_p \sim 1,44 \cdot 10^6$ эВ - потенциал взаимодействия электрона с атомом. В результате было получено решение $E = 13,6$ эВ, что соответствует энергии основного состояния атома водорода.

На рис. 2.2. представлена зависимость энергетического спектра примесных ловушек в зависимости от радиуса экранирования r_{Sh} . Чем больше радиус экранирования r_{Sh} , тем шире яма и больше энергетических уровней в ней (рис. 2.2) и при $r_{Sh} > 100$ нм решение стремиться к предельному случаю $r_{Sh} \rightarrow \infty$.

Таким образом, радиус экранирования r_{Sh} является параметром потенциальной ямы, который определяет ее ширину. Параметр r_{Sh} находился из условия, что в потенциальной яме заданной глубины U_0 число разрешенных состояний будет достаточным, чтобы локализовать все носители заряда, которые перетекают из матрицы в наночастицу, для достижения равновесия системы.

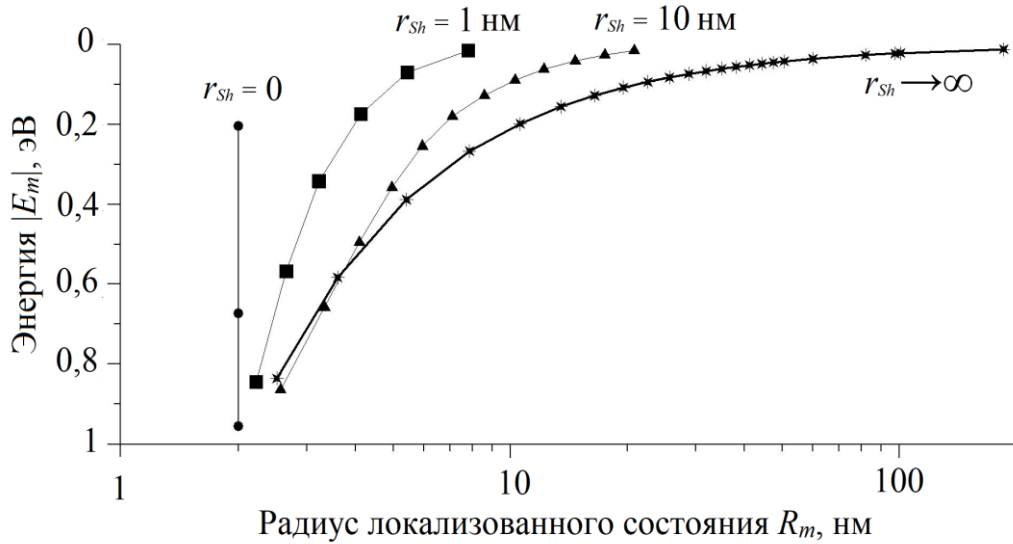


Рис. 2.2 Примесные локализованные состояния для некоторой наночастицы радиуса 2 нм в зависимости от радиуса экранирования r_{Sh} : (сплошная линия) – потенциал, (маркеры) – энергетические уровни

Для начала найдем заряд q , который должен перейти из наночастицы в матрицу (или, наоборот, в зависимости от соотношения работ выхода), чтобы образовалась потенциальная яма глубиной U_0 (эВ):

$$q = U_0 C_{pat},$$

где $C_{pat} = 4\pi\epsilon_0\epsilon R_p$ – емкость наночастицы радиуса R_p в м, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ (Ф/м) – диэлектрическая проницаемость в вакууме, ϵ – диэлектрическая проницаемость матрицы.

Отсюда найдем число электронов, которое образует этот заряд N_e :

$$N_e = \frac{q}{e}.$$

Таким образом, радиус экранирования r_{Sh} определяется из условия, что число энергетических уровней N_E должно быть не меньше, чем число электронов, которые локализуется в этой яме с учетом принципа Паули: $N_E \geq N_e/2$.

Отметим, что более строгое решение задачи о нахождении спектра локализованных состояний требует учета потенциальной энергии взаимодействия захваченных на ловушки носителей заряда, что сильно усложняет решение

данной задачи. Поскольку спектры собственных локализованных состояний определены приближенно, на данном этапе решения задачи влияние потенциальной энергии взаимодействия захваченных на ловушках зарядов пренебрегается.

Захват свободных зарядов на уровень E примесной ловушки характеризуется, как и выше, соответствующим сечением захвата, которое представим в виде $\sigma_a(E) = \pi r_E^2 K_a$, где r_E – радиус потенциальной ямы для состояния с энергией E , который находится из условия: $U(r_E) = E$, K_a – вероятность захвата заряда.

Частотный фактор, в выражении для оценки времени жизни заряда в примесной ловушке за счет термического освобождения, имеет вид: $\nu_0 \sim \nu_E / 2r_E$, где ν_E – средняя скорость захваченного заряда. Из соотношения неопределенности $2r_E m_* \nu_E \sim h$ следует выражение для частотного фактора $\nu_0 = h / (4 r_E^2 m_*)$, где m_* – эффективная масса.

Полагая, что физическая природа захвата и термического освобождения носителей заряда одинакова для собственных и примесных локализованных состояний, можно дать оценку константам K_a и m_* . Собственные локализованные состояния в различных средах обусловлены различного рода дефектами их строения. Пространственные масштабы дефектов для кристаллов составляют единицы – сотни постоянных кристаллической решетки, для полимеров – размеры макромолекул. Если в качестве оценки пространственного масштаба собственного локализованного состояния взять величину порядка 1 нм, то для включений с такими же размерами можно найти искомые константы из условия, что коэффициенты захвата и частотные факторы для собственных и примесных локализованных состояний одинаковы. Найденные таким образом константы для акцепторного включения – $K_a \sim 10^{-6}$, $m_* \sim 10^9 m_e$, для донорного включения – $K_a \sim 10^{-9}$, $m_* \sim m_e$.

Рассмотрим наноккомпозит на основе полиметилметакрилата ($W_{\text{ПММА}} = 4,68$ эВ) с включением в него наночастиц CdS ($W_{\text{CdS}} = 6,05$ эВ). Данное включение является акцепторным с глубиной дырочной потенциальной ямы $U_0 = 1,37$ эВ. Удобно для дальнейшего анализа выделить в спектре локализованных состояний глубокие ловушки, у которых $|E_m| \gg kT$ и, следовательно, термическое освобождение заряда при температуре T маловероятно.

При внедрении наночастиц CdS с $R_p = 2$ нм в потенциальной яме образуется 3 энергетических уровня для дырок глубиной $|E_m| = 0,52; 0,99$ и $1,27$ эВ. При 300 К все эти уровни являются глубокими. По мере увеличения размера наночастиц растет количество энергетических уровней: для наночастиц с $R_p = 5$ нм образуется 9 энергетических уровней, причем при 300 К глубокими являются 7; для $R_p = 10$ нм – из 19 уровней 14 глубоких. Для наноккомпозита ПММА+CdS радиус экранирования получился $r_{Sh} \sim 0$.

При внедрении наночастиц SrO с работой выхода $W_{\text{SrO}} = 2,0$ эВ в Al_2O_3 (работа выхода $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,05$ эВ) на границе наночастица–матрица образуется электронная потенциальная яма глубиной $U_0 = 1,05$ эВ, то есть, имеем примесь донорного типа.

При внедрении наночастиц SrO радиуса $R_p = 2$ нм ($r_{Sh} \sim 2$ нм) в потенциальной яме образуется 6 энергетических уровней для электронов. При комнатной температуре практически все являются мелкими, на самой глубокой «примесной» ловушке (0,0845 эВ) среднее время жизни электрона ~ 20 с. При радиусе наночастиц $R_p = 5$ нм ($r_{Sh} \sim 4,7$ нм) при комнатной температуре 8 уровней из 15 являются глубокими. При радиусе наночастиц $R_p = 10$ нм ($r_{Sh} \sim 8,7$ нм) из 32 электронных уровней 19 являются глубокими.

Важно отметить, что в отличие от собственных локализованных состояний, энергетический спектр примесных локализованных состояний принадлежит

определенной наночастице и захваченные на примесные ловушки заряды, стремясь к минимуму энергии, всегда будут стараться занять наиболее глубокие энергетические состояния при наличии на них вакансий.

В процессе облучения материалов спектр локализованных состояний может изменяться за счет радиационных повреждений. Учет этого фактора выходит за рамки данной работы и исследования радиационной проводимости нанокomпозиционных материалов рассматриваются здесь при неизменном спектре локализованных состояний.

2.2 Генерация носителей заряда в нанокomпозиционном материале

2.2.1 Скорость объемной генерации носителей заряда в нанокomпозиционном материале при воздействии ионизирующего излучения

Облучение вещества потоками быстрых заряженных частиц (электронами, ионами) или γ -квантами вызывает возбуждение и ионизацию атомов среды. При ионизации атома происходит освобождение атомного электрона, что приводит к образованию электронно-дырочных пар и, как следствие, к изменению электропроводности облучаемого материала. Для описания радиационной электропроводности материала следует задать скорость объемной генерации пар носителей заряда S . Обычно скорость генерации в однородной среде задается в виде $S = \rho \dot{D} / w_i$ где ρ – массовая плотность вещества, \dot{D} – поглощенная в единице массы вещества за единицу времени энергия излучения, w_i – средняя энергия образования пары свободных зарядов. Обычно для твердотельных диэлектриков величина w_i задается так, чтобы исключить из рассмотрения генерацию пар, с малым временем рекомбинации (менее 10^{-12} с), и составляет ~ 100 эВ [99].

При облучении композиционного материала необходимо учесть различие скоростей генерации пар носителей заряда в матрице и во включениях, что обусловлено различием мощности поглощенной энергии, массовой плотности и энергии ионообразования. Обозначая через f_{pat} объемную долю включений в нанокompозите, запишем скорости генерации пар носителей заряда в матрице S и во включениях S_{pat} в виде:

$$S = (1 - f_{pat}) \rho \dot{D} / w_i, \quad S_{pat} = f_{pat} \cdot (\rho \dot{D} / w_i)_{pat},$$

где величины в скобках с индексом «pat» определены для включений.

Скорость генерации носителей заряда в матрице S определяет скорость генерации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Ионизация включения нанометровых размеров сопровождается, как правило, удалением из него вторичного электрона. Такой вывод можно сделать на основании экспериментальных и теоретических исследований длины ослабления электронов низких энергий в различных материалах [103]. Для металлов, где концентрация свободных электронов велика и, следовательно, велика доля электрон-электронного взаимодействия, минимальная длина ослабления наблюдается в области энергий вторичных электронов 10-30 эВ и составляет порядка 3-4 нм. Длина ослабления в изоляторах существенно больше, что объясняется малой вероятностью испытать неупругое столкновение электрону низкой энергии со связанными электронами.

Поскольку включение является центром локализованного состояния, то удаление из него электрона приведет к изменению заселенности данного локализованного состояния.

В случае донорного включения, удаление электрона приведет к увеличению его положительного заряда, что приведет к захвату электрона из ловушки включением, то есть, по сути, имеет место освобождение электрона из ловушки. Полагаем, что ионизованное включение захватывает из ловушки электрон с минимальной энергией, то есть с наиболее глубокого уровня данного локализованного состояния. Образующиеся на глубоких уровнях вакансии

заполняются за счет переходов электронов с более высоких уровней. Таким образом, при ионизации донорного включения в единицу времени в единице объема образуется S_{pat} свободных электронов и такое же количество вакансий на примесных электронных уровнях.

В случае акцепторного включения, удаление из него электрона приведет, для восстановления термодинамического равновесия, к перетеканию из матрицы во включение электрона с минимальной энергией, то есть к генерации дырки с энергией, близкой к границе валентной зоны. Таким образом, при ионизации акцепторного включения в единицу времени в единице объема образуется S_{pat} свободных электронов и такое же количество захваченных на верхний уровень дырок.

Мощности дозы \dot{D} , поглощенной материалами матрицы и включения, находились для случая облучения квантами тормозного излучения, генерируемого электронами с начальной энергией 1 МэВ в вольфрамовом поглотителе толщиной 260 мкм. Перенос быстрых электронов рассчитывался методом [104]. Дифференциальное макроскопическое сечение рождения тормозных квантов описывалось формулами [105]. Перенос тормозных квантов в поглотителе описывался кинетическим уравнением без учета рассеяния с использованием таблиц коэффициентов ослабления [106].

При плотности тока электронного пучка 0.1 кА/см^2 в слое ПММА с массовой плотностью $1,14 \text{ г/см}^3$, расположенным за вольфрамовой мишенью, мощность поглощенной дозы вблизи контактной границы составила $\sim \dot{D}_{\text{ПММА}} = 1,9 \cdot 10^8 \text{ Вт/кг}$, в слое CdS (плотность $4,82 \text{ г/см}^3$) – $\dot{D}_{\text{CdS}} = 5,58 \cdot 10^8 \text{ Вт/кг}$. Для рассмотренного режима облучения при $w_i \sim 100 \text{ эВ}$ и $f_{pat} = 0,05$ имеем $S_{\text{ПММА}} = 1,29 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $S_{\text{CdS}} = 8,4 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, ионизация наночастиц CdS дает вклад в ионизацию нанокомпозита ПММА+CdS, сопоставимый с ионизацией матрицы.

Для Al_2O_3 (плотность $3,99 \text{ г/см}^3$) и SrO (плотность $4,7 \text{ г/см}^3$) при той же плотности тока мощности поглощенной дозы составили значения $\dot{D}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 10^8 \text{ Вт/кг}$ и $\dot{D}_{\text{SrO}} \sim 2 \cdot 10^8 \text{ Вт/кг}$.

Поскольку существуют источники излучения различных мощностей, в данной работе будут рассматриваться два режима облучения: первый режим – квазинепрерывное облучение длительностью от 3 до 10^4 с и мощностью $0,002 \text{ Вт/кг}$; второй режим – импульсное облучение длительностью 100 нс и мощностью излучения от 10^5 до 10^{10} Вт/кг .

Важно заметить, что при рассматриваемых в данной диссертационной работе значениях поглощенной энергии $D_\gamma \leq 10^3 \text{ Дж/кг}$ нагрев исследуемых материалов не превышает нескольких Кельвин, поэтому температурными эффектами можно пренебречь. Нагрев ПММА при его теплоемкости $\sim 1650 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ [107] составил $\delta T \sim 0,6 \text{ К}$; нагрев оксида алюминия $\delta T \sim 1,3 \text{ К}$ (теплоемкость оксида алюминия $\sim 775 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ [108]).

2.2.2 Скорость объемной генерации носителей заряда в нанокмпозиционном материале при термоионизации

При воздействии тепла электроны могут поглощать фононы и, если энергии фонона достаточно для перехода из валентной зоны в зону проводимости, то возможна ионизация материала.

Этот процесс противоположен рекомбинации носителей заряда, поэтому в термодинамическом равновесии объемную скорость генерации носителей заряда за счет термоионизации можно записать:

$$S_T = \alpha n_0 p_0,$$

где n_0 и p_0 – равновесные концентрации свободных носителей заряда, которые в термодинамическом равновесии [100]:

$$n_0 = p_0 = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T} \right).$$

Тепло может также привести к переходам типа зона-примесь. Освобождение носителей заряда с локализованных состояний за счет термоактивации уже учтено в модели Роуза-Фаулера временами жизни на ловушках.

Переходами типа валентная зона – электронная ловушка и дырочная ловушка – зона проводимости за счет термоионизации можно пренебречь, поскольку при малых концентрациях локализованных состояний вероятность того, что валентный электрон после поглощения фонона окажется вблизи локализованного состояния, пренебрежительно мала.

2.3 Уравнение кинетики носителей заряда в нанокomпозиционном материале

Поскольку на данном этапе нас будет интересовать только локальная электропроводность нанокomпозита при облучении, полагаем, что ионизация по объему однородна, эффекты заряжения [102] не существенны, и дрейфом носителей заряда можно пренебречь. Отметим, что рассмотренные здесь модель и метод её реализации без труда обобщаются на случаи неоднородного облучения, учета заряжения и дрейфа носителей заряда, включая многомерное рассмотрение.

Обозначим через n и p концентрации свободных электронов и дырок; n_m , p_l – концентрации захваченных на ловушки электронов и дырок, где $1 \leq m \leq m_0$, $1 \leq l \leq l_0$, m_0, l_0 – количество электронных и дырочных локализованных состояний. Пусть состояния $1 \leq m \leq \tilde{m}_0$, $1 \leq l \leq \tilde{l}_0$ относятся к локализованным состояниям матрицы нанокomпозита (собственные локализованные состояния), а состояния $\tilde{m}_0 + 1 \leq m \leq m_0$, $\tilde{l}_0 + 1 \leq l \leq l_0$ относятся к примесным локализованным состояниям, которые образовались в результате внедрения наночастиц. Другие

обозначения: α – коэффициент рекомбинации, $K_m = k_m (M_m - n_m)$, $K_l = k_l (L_l - p_l)$, k_m, k_l – коэффициенты захвата на электронные и дырочные ловушки, M_m, L_l – концентрации электронных и дырочных ловушек, $\tau_{m,l} = \exp(E_{m,l}/kT) / \nu_0$ – времена жизни зарядов на электронных и дырочных ловушках с энергией $E_{m,l}$ соответственно. Далее будем рассматривать включения одного сорта, то есть либо донорные, когда внедренная наночастица имеет положительный заряд ($q_{pat} > 0$), либо акцепторные, когда ($q_{pat} < 0$).

С учетом выше сказанного, система уравнений Роуза-Фаулера (1.7), описывающая динамику свободных и захваченных на ловушки зарядов, будет иметь вид:

$$\dot{n} = S - \alpha n \left[p + \sum_{l=1}^{l_0} p_l \right] - n \sum_{m=1}^{m_0} K_m + \sum_{m=1}^{m_0} \frac{n_m}{\tau_m} + S_{pat}; \quad (2.13)$$

$$\dot{p} = S - \alpha p \left[n + \sum_{m=1}^{m_0} n_m \right] - p \sum_{l=1}^{l_0} K_l + \sum_{l=1}^{l_0} \frac{p_l}{\tau_l}; \quad (2.14)$$

$$\dot{n}_m = K_m n - \frac{n_m}{\tau_m} - \alpha p n_m - S'_{pat} \delta_{m,m_0}, \quad 1 \leq m \leq m_0; \quad (2.15)$$

$$\dot{p}_l = K_l p - \frac{p_l}{\tau_l} - \alpha n p_l + (S_{pat} - S'_{pat}) \delta_{l,\tilde{l}_0+1}, \quad 1 \leq l \leq l_0, \quad (2.16)$$

где $S'_{pat} = S_{pat}$ для донорного включения, $S'_{pat} = 0$ для акцепторного.

Уравнения (2.13) и (2.14) описывают кинетику свободных электронов и дырок, которые генерируются в процессе ионизации матрицы S , ионизации включений S_{pat} и термической активации ловушек (четвертое слагаемое), и уменьшаются за счет процессов рекомбинации (второе слагаемое) и захвата на ловушки (третье слагаемое). При ионизации включений свободные дырки не генерируются (подраздел 2.2.1).

Кинетика захваченных на ловушках носителей заряда описывается уравнениями (2.15) и (2.16). Здесь первое слагаемое (захват носителей заряда на

ловушки) увеличивает концентрации локализованных носителей, второе и третье слагаемые уменьшают концентрации за счет процессов термической активации ловушек и рекомбинации захваченных носителей заряда со свободными, соответственно. Слагаемое $S'_{pat} \delta_{m,m_0}$ в (2.15) учитывает восстановление термодинамического равновесия после вырывания электрона из положительно заряженной наночастицы ($S'_{pat} = S_{pat}$) путем перехода электрона, локализованного на глубокой «примесной» ловушке, в наночастицу. Слагаемое $(S_{pat} - S'_{pat}) \delta_{l,\bar{l}_0+1}$ в (2.16) учитывает восстановление термодинамического равновесия после ионизации отрицательно заряженной наночастицы ($S'_{pat} = 0$) путем локализации избыточного положительного заряда, образованного в наночастице, на «примесной» дырочной ловушке.

В начальный момент времени концентрации носителей заряда имеют равновесные (темновые) значения n^0, p^0, n_m^0, p_l^0 . Эти значения могут быть найдены из решения системы (2.13)-(2.16) с нулевыми начальными условиями для концентраций свободных и захваченных на собственные ловушки зарядов и отсутствием вакансий на примесных ловушках при $S = S_{pat} = 0$.

Система уравнений (2.13)-(2.16) определяет кинетику носителей заряда, учитывая процессы генерации носителей заряда, их рекомбинации, а также захвата на ловушки и освобождения с них, что позволяет найти концентрации свободных и захваченных на ловушки носителей заряда и описать такие свойства как радиационная проводимость и термостимулированная люминесценция.

2.4 Термостимулированная люминесценция нанокomпозиционного материала

Испускательная способность материала определяется излучательной рекомбинацией носителей заряда. В идеальном полупроводниковом или

диэлектрическом материале возможно только излучение за счет рекомбинации свободных носителей заряда. В реальности, все материалы в той или иной мере дефектны, то есть имеют свой набор локализованных состояний, который обусловлен различными структурными дефектами, наличием примесей, а также внедрением наночастиц (нанокомпозиты). Таким образом, в спектр излучения помимо рекомбинации свободных носителей заряда будут давать вклад процессы рекомбинации свободных носителей заряда с носителями заряда, захваченными на ловушки.

Переходы электрона, которые сопровождаются рекомбинационным излучением, представлены на рис. 2.3. Межзонный переход 1 сопровождается рекомбинацией свободных носителей заряда. Переход 2 – рекомбинация свободного электрона с дыркой, захваченной на уровень E_l . Переход 3 – рекомбинация свободной дырки с электроном, локализованным на уровне E_m .

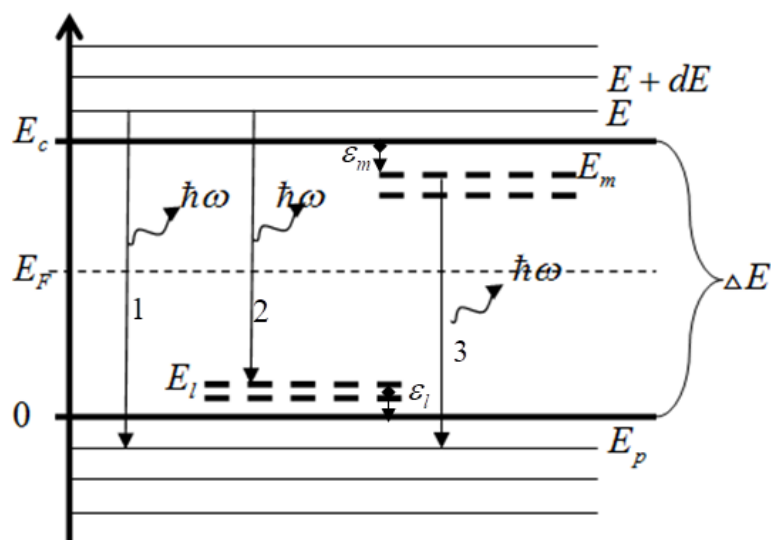


Рис. 2.3. Рекомбинационное излучение в нанокомпозиционном материале. E_m и E_l – энергии локализованных состояний, отсчитанные от потолка валентной зоны; ε_m и ε_l – глубины локализованных состояний.

Считая, что свободные носители заряда подчиняются распределению Больцмана [100], распределение по энергиям свободных электронов в зоне проводимости $N(E)$ и дырок в валентной зоне $P(E)$ будут иметь вид:

$$N(E) = C_n \sqrt{E - E_c} \exp[-(E - E_c)/kT];$$

$$P(E) = C_p \sqrt{-E} \exp(E/kT),$$

где C_n и C_p были найдены из условий: $\int_{E_c}^{\infty} N(E) dE = n$ и $\int_{-\infty}^0 P(E) dE = p$, и для распределений по энергиям свободных носителей заряда были получены следующие выражения:

$$N(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{n}{(kT)^{3/2}} \sqrt{E - E_c} \exp[-(E - E_c)/kT], \text{ для } E_c \leq E < \infty; \quad (2.17)$$

$$P(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{p}{(kT)^{3/2}} \sqrt{-E} \exp(E/kT), \text{ для } -\infty < E \leq 0. \quad (2.18)$$

Здесь n и p находятся из решения системы уравнений Роуза-Фаулера.

Рассмотрим рекомбинацию свободных носителей заряда при межзонном переходе 1 (рис. 2.3).

Спектральная интенсивность излучения определяется частотой рекомбинации свободных электронов в зоне проводимости в интервале энергий от E до $E + dE$ с дырками валентной зоны в интервале энергий от E_p до $E_p + dE_p$:

$$dq_1(\hbar\omega) = \alpha \hbar\omega N(E) dE \cdot P(E_p) dE_p.$$

Для испускания кванта с энергией $\hbar\omega$ необходимо, чтобы выполнялось условие $E - E_p = \hbar\omega$. При фиксированной энергии E_p спектральная интенсивность излучения:

$$dQ_1(\hbar\omega) = \frac{dq_1(\hbar\omega)}{d\hbar\omega} = \alpha \hbar\omega N(E_p + \hbar\omega) \cdot P(E_p) dE_p.$$

Интегрируя данное выражение по всем состояниям E_p , когда $\hbar\omega \geq \Delta E$ получаем:

$$Q_1(\hbar\omega) = \alpha \hbar\omega \frac{4}{\pi} \frac{np}{(kT)^3} \int_{E_c - \hbar\omega}^0 N(E_p + \hbar\omega) P(E_p) dE_p. \quad (2.19)$$

Подставляя (2.17) и (2.18) в (2.19) и отсчитывая энергии от потолка валентной зоны $E_V = 0$, то есть $E_C = \Delta E$, получаем:

$$Q_1(\hbar\omega) = \alpha \hbar\omega \frac{4}{\pi} \frac{np}{(kT)^3} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - \Delta E}{kT}\right) \int_0^{\hbar\omega - \Delta E} \sqrt{(\hbar\omega - \Delta E - E')E'} dE'. \quad (2.20)$$

Выделим полный квадрат в подкоренном выражении:

$$(\hbar\omega - \Delta E - E')E' = \left(\frac{\hbar\omega - \Delta E}{2}\right)^2 - \left(\frac{\hbar\omega - \Delta E}{2} - E'\right)^2.$$

Тогда интеграл из (2.20) будет равен табличному интегралу:

$$\int_0^{\hbar\omega - \Delta E} \sqrt{(\hbar\omega - \Delta E - E')E'} dE' = \int_{-a}^a \sqrt{a^2 - y^2} dy = \frac{a^2 \pi}{2},$$

где

$$y = \left(\frac{\hbar\omega - \Delta E}{2} - E'\right); \quad a = \left(\frac{\hbar\omega - \Delta E}{2}\right).$$

Таким образом, спектр излучения при рекомбинации свободных носителей заряда описывается формулой: (2.21).

$$Q_1(\hbar\omega) = \alpha \hbar\omega \frac{np}{(kT)^3} \frac{(\hbar\omega - \Delta E)^2}{2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - \Delta E}{kT}\right). \quad (2.21)$$

Спектральная интенсивность излучения dq_2 определяется частотой рекомбинации свободного электрона с энергией E с захваченной на ловушку E_l дыркой (переход 2, рис. 2.3) и сопровождается испусканием кванта $\hbar\omega = E - E_l$:

$$dq_2(\hbar\omega) = \alpha \hbar\omega \cdot N(E_l + \hbar\omega) p_l(E_l).$$

Спектральная интенсивность излучения dq_3 (переход 3, рис. 2.3), обусловленная рекомбинацией свободной дырки с энергией E_p с захваченным на ловушку E_m электроном, определяется аналогичным образом:

$$dq_3 = \alpha \hbar\omega \cdot P(E_m - \hbar\omega) n_m(E_m).$$

Поскольку спектры локализованных состояний E_m и E_l имеют дискретный характер, то просуммировав выражения для dq_2 и dq_3 по всем дискретным состояниям m и l соответственно, получим:

$$Q_2(\hbar\omega) = \alpha\hbar\omega \sum_l N(E_l + \hbar\omega) p_l(E_l); \quad (2.22)$$

$$Q_3(\hbar\omega) = \alpha\hbar\omega \sum_m P(E_m - \hbar\omega) n_m(E_m). \quad (2.23)$$

Подставляя выражения для свободных носителей заряда (2.17) и (2.18) в (2.22) и (2.23) соответственно, и выражая энергии локализованных состояний E_m и E_l через известные нам глубины локализованных состояний $E_m = \Delta E - \varepsilon_m$ и $E_l = \varepsilon_l$, получаем:

$$Q_2(\hbar\omega) = \alpha\hbar\omega \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{n}{(kT)^{3/2}} \sum_l p_l(\varepsilon_l) \sqrt{\varepsilon_l + \hbar\omega - \Delta E} \exp\left(-\frac{\varepsilon_l + \hbar\omega - \Delta E}{kT}\right); \quad (2.24)$$

$$Q_3(\hbar\omega) = \alpha\hbar\omega \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{p}{(kT)^{3/2}} \sum_m n_m(\varepsilon_m) \sqrt{\varepsilon_m + \hbar\omega - \Delta E} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m + \hbar\omega - \Delta E}{kT}\right). \quad (2.25)$$

Глубины ловушек ε_m и ε_l определены в заделе 2.1.

Результирующая испускательная способность, находится как сумма по всем процессам:

$$Q(\hbar\omega) = \sum_{i=1}^3 Q_i(\hbar\omega).$$

Процессы захвата носителей заряда на ловушки являются безизлучательными, испускаемая при таких переходах энергия поглощается решеткой [100].

Поглощение материала $\Sigma(\hbar\omega) = \Sigma_s(\hbar\omega) + \Sigma_p(\hbar\omega)$ определяется поляризационным взаимодействием носителей заряда с электромагнитным полем $\Sigma_p(\hbar\omega)$, а также межзонными переходами носителей заряда и переходами зона-примесь [109]:

$$\Sigma_s(\hbar\omega) \sim A_s(\hbar\omega - dE)^a. \quad (2.26)$$

Здесь A_s – коэффициент пропорциональности; $dE = \Delta E$ для случая межзонного перехода; $dE = E_{m,l}$ и $dE = \Delta E - E_{m,l}$ для переходов зона примесь; степень $a = 1/2$ для прямого разрешенного перехода, $a = 3/2$ для прямого запрещённого перехода, $a = 2$ для непрямого разрешенного перехода и $a = 3$ для непрямого запрещенного перехода. $\Sigma_p(\hbar\omega) = 2n''\omega/c$, ω – частота излучения, c – скорость света, $n''(\omega)$ – мнимая часть показателя преломления, которая определяется через мнимую $\varepsilon''(\omega)$ и действительную $\varepsilon'(\omega)$ части диэлектрической проницаемости [100]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau. \quad (2.27)$$

Здесь σ – проводимость материала, ε_∞ и ε_c – константы, которые не зависят от частоты. Физический смысл ε_∞ и ε_c – это диэлектрические проницаемости, которые соответствуют безынерционной поляризации P_∞ (значение, на которое моментально меняется поляризация при включении или выключении электромагнитного поля) и статической поляризации P_c (установившееся значение поляризации после релаксации). Поскольку ε_∞ и ε_c не зависят от частоты, то их можно определить, зная значения $\varepsilon'(\omega_0)$ и $\varepsilon''(\omega_0)$ для конкретной частоты ω_0 .

Зная испускательную способность нанокomпозиционного материала, а также его спектральный коэффициент поглощения, можно решить кинетическое уравнение переноса излучения через вещество и определить спектральную интенсивность излучения нанокomпозиционного материала. При отсутствии внешнего фотовозбуждения, пренебрегая рассеянием в силу малой концентрации включений, и считая, что испускание излучения изотропно, в одномерном рассмотрении кинетическое уравнение переноса излучения через вещество будет иметь вид:

$$I(z, \cos \vartheta, \omega) = \int_0^{\infty} \frac{1}{4\pi} Q(z - \xi \cos \vartheta, \omega) \exp[-\tau(z, z - \xi \cos \vartheta, \omega)] d\xi.$$

Здесь $z' = z - \xi \cos \vartheta$; $z \in [0, a]$ – координата по оси Z ; a – толщина образца; $d\xi = dz/\cos \vartheta$; ϑ – угол между направлением движения кванта и осью Z ; $\tau(z, z', \omega) = \int_0^{\xi} \Sigma(z', \omega) d\xi'$ – оптическая длина пути, пройденного излучением частоты ω от точки z' до z .

В одномерном случае спектральная интенсивность излучения $Y(a, \omega)$ и выход излучения $I(a)$ определяются формулами:

$$Y(a, \omega) = 2\pi \int_0^1 I(a, \cos \vartheta, \omega) \cos \vartheta d \cos \vartheta; \quad I(a) = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} Y(z, \omega) \cdot d\omega,$$

где ω_{\min} , ω_{\max} – минимальная и максимальная частота испускаемого кванта.

2.5 Метод решения системы уравнений Роуза-Фаулера

Общая идея решения системы (2.13)-(2.16) заключается в нахождении приближенного аналитического решения для некоторого временного интервала $\Delta t = t_{k+1} - t_k$, который выбирается так, чтобы минимизировать отклонение полученного аналитического решения от точного.

Обозначим полные концентрации носителей заряда для электронов n_t и дырок p_t :

$$n_t = n + \sum_{m=1}^{m_0} n_m; \quad p_t = p + \sum_{l=1}^{l_0} p_l. \quad (2.28)$$

Уравнения для полных концентраций носителей заряда следуют из системы (2.13)-(2.16):

$$\dot{n}_t = S + \tilde{S}_{pat} - \alpha \left(pn_t + n \sum_{l=1}^{l_0} p_l \right); \quad \dot{p}_t = S + \tilde{S}_{pat} - \alpha \left(np_t + p \sum_{m=1}^{m_0} n_m \right), \quad (2.29)$$

где $\tilde{S}_{pat} = S_{pat} - S'_{pat}$.

Из (2.29) следует, что в отсутствии дрейфа зарядов разность полных концентраций $\rho_t = p_t - n_t$ постоянна, то есть $\dot{\rho}_t = 0$. Отметим, что для нанокompозита с концентрацией включений n_{pat} , имеем $\rho_t = -q_{pat} n_{pat}$.

Уравнения (2.29) можно переписать в виде:

$$\dot{n}_t + \tilde{\alpha}(n_t + \rho_t)n_t = S_\Sigma; \quad \dot{p}_t + \tilde{\alpha}(p_t - \rho_t)p_t = S_\Sigma, \quad (2.30)$$

где $S_\Sigma = S + \tilde{S}_{pat}$, $\tilde{\alpha} = \alpha \left(1 - \sum_m n_m / n_t \sum_l p_l / p_t \right)$.

Если положить, что в интервале от t_k до t_{k+1} величина $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(t_k)$ остается постоянной, а значения $n_t(t_k) = n_t^{(k)}$, $p_t(t_k) = p_t^{(k)}$ известны, то решения уравнений (2.30) имеют вид:

$$n_t^{(k+1)} = A(1 - b_n) / (1 + b_n) - \rho_t / 2; \quad p_t^{(k+1)} = A(1 - b_p) / (1 + b_p) + \rho_t / 2, \quad (2.31)$$

где $b_n = \frac{A - n_t^{(k)} - \rho_t / 2}{A + n_t^{(k)} + \rho_t / 2} \exp(-2\tilde{\alpha}A\Delta t)$; $b_p = \frac{A - p_t^{(k)} + \rho_t / 2}{A + p_t^{(k)} - \rho_t / 2} \exp(-2\tilde{\alpha}A\Delta t)$;

$$A = \sqrt{S_\Sigma / \tilde{\alpha} + (\rho_t / 2)^2}.$$

В случае отсутствия облучения ($S_\Sigma \rightarrow 0$) и равенстве концентрации зарядов ($\rho_t = 0$) решение системы (2.30) имеет вид:

$$n_t^{(k+1)} = n_t^{(k)} / (1 + \tilde{\alpha}n_t^{(k)}\Delta t); \quad p_t^{(k+1)} = p_t^{(k)} / (1 + \tilde{\alpha}p_t^{(k)}\Delta t). \quad (2.32)$$

Для решения уравнений для свободных зарядов перепишем (2.13) и (2.14) в виде:

$$\dot{n} + A_n n = Q_n; \quad \dot{p} + A_p p = Q_p, \quad (2.33)$$

где $A_n = \alpha p_t + \sum_m K_m$; $Q_n = S + S_{pat} + \sum_m n_m / \tau_m$; $A_p = \alpha n_t + \sum_l K_l$; $Q_p = S + \sum_l p_l / \tau_l$.

Аналитическое решение (2.33) получим в том же приближении, что и решения (2.31), (2.32), то есть в предположении постоянства на шаге интегрирования суммарной заселенности уровней:

$$n(t) = W_n \exp(-A_n(t - t_k)) + V_n; \quad p(t) = W_p \exp(-A_p(t - t_k)) + V_p, \quad (2.34)$$

где $t_k \leq t \leq t_{k+1}$; $V_n = Q_n/A_n$; $W_n = n(t_k) - V_n$; $V_p = Q_p/A_p$; $W_p = p(t_k) - V_p$ – вычисляются в момент t_k .

Решение уравнений для локализованных зарядов (2.15), (2.14) выполняется в два этапа. На первом этапе учитываются процессы ионизации, захвата на ловушку, рекомбинации и термического освобождения. Запишем уравнения (2.15) и (2.14) в виде:

$$\begin{aligned} \dot{n}_m + a_m(t)n_m &= \beta_m n(t) - S'_{pat} \delta_{m,m_0}; \\ \dot{p}_l + a_l(t)p_l &= \beta_l p(t) + (S'_{pat} - S'_{pat}) \delta_{l,\tilde{l}_0+1}, \end{aligned} \quad (2.35)$$

где $a_m(t) = \alpha p + k_m n + \tau_m^{-1}$; $\beta_m = k_m M_m$; $a_l(t) = \alpha n + k_l p + \tau_l^{-1}$; $\beta_l = k_l L_l$.

Решения уравнений (2.35) с учетом (2.34) имеют вид:

$$\begin{aligned} n_m(t_{k+1}) &= -\Delta n_m \delta_{m,m_0} + n_m(t_k) \exp(-\gamma_m \Delta t) + \\ &+ \beta_m \left(W_n \frac{\exp(-\gamma_m \Delta t) - \exp(-A_n \Delta t)}{A_n - \gamma_m} + V_n \frac{1 - \exp(-\gamma_m \Delta t)}{\gamma_m} \right); \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} p_l(t_{k+1}) &= \Delta p_l \delta_{l,\tilde{l}_0+1} + p_l(t_k) \exp(-\gamma_l \Delta t) + \\ &+ \beta_l \left(W_p \frac{\exp(-\gamma_l \Delta t) - \exp(-A_p \Delta t)}{A_p - \gamma_l} + V_p \frac{1 - \exp(-\gamma_l \Delta t)}{\gamma_l} \right), \end{aligned} \quad (2.37)$$

где $\gamma_m = \alpha g_p + k_m g_n + \tau_m^{-1}$; $\gamma_l = \alpha g_n + k_l g_p + \tau_l^{-1}$; $g_n = V_n + W_n(1 - \exp(-A_n \Delta t))/A_n \Delta t$;

$g_p = V_p + W_p(1 - \exp(-A_p \Delta t))/A_p \Delta t$;

$\Delta n_m = S'_{pat} [1 - \exp(-\gamma_m \Delta t)]/\gamma_m$;

$\Delta p_l = (S'_{pat} - S'_{pat}) [1 - \exp(-\gamma_l \Delta t)]/\gamma_l$.

На втором этапе производится перераспределение носителей заряда, локализованных на «примесные» ловушки по распределению Больцмана, поскольку все состояния иницированы одним включением, и носители заряда стремятся занять более глубокое состояние.

Необходимо отметить, что в рассматриваемой задаче приходится проводить вычисления с величинами, отличающимися на много порядков, что неизбежно влечет появление ошибок округления. Чтобы минимизировать эти ошибки, после

каждого временного шага проверяется нормировка, то есть соответствие полных зарядов, вычисленных по формулам (2.28) и найденным по формулам (2.31) или (2.32). При необходимости выполняется перенормировка решений (2.34), (2.36) и (2.37). Вычисления показали, что нормировочный коэффициент всегда близок к единице.

Аналитические решения (2.31), (2.34), (2.36) и (2.37) получены в приближении постоянства на шаге интегрирования Δt суммарного количества носителей заряда на ловушках. Это приближение определяет величину шага интегрирования системы (2.13)-(2.16):

$$\Delta t = \xi \cdot \min \left(\sum_l p_l / \sum_l \dot{p}_l, \sum_m n_m / \sum_m \dot{n}_m \right), \quad (2.38)$$

где множитель ξ определяет допустимое относительное приращение суммарной заселенности ловушек, величины $\sum_l \dot{p}_l, \sum_m \dot{n}_m$ находятся из уравнений (2.35).

Как будет показано в главе 3 оптимальное значение $\xi \sim 0,001$. Изменение ξ в интервале $10^{-2} - 10^{-4}$ приводит к изменению решения в пределах нескольких процентов во временном интервале $10^{-10} - 10^9$ с.

Таким образом, выражения (2.31), (2.34), (2.36) и (2.37) позволяют найти концентрации свободных и захваченных носителей заряда во все моменты времени, что позволяет описать влияние облучения на различные электрофизические и оптические свойства нанокompозитов.

Глава 3. Тестовые расчеты

3.1 Радиационная проводимость полиметилметакрилата

Для проверки предложенного в разделе 2.2 метода решения системы уравнений Роуза-Фаулера были проведены тестовые расчеты радиационной проводимости $\sigma_p = n\mu_e$ чистой полимерной матрицы для случая двух ловушек и для экспоненциального распределения ловушек по энергиям. Здесь μ_e – подвижность электронов в зоне проводимости ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$).

3.1.1 Радиационная проводимость полимера с двумя ловушками

Случай, когда в энергетическом спектре локализованных состояний всего две ловушки, хорошо описывает модель Ван-Линта. Система кинетических уравнений для свободных и захваченных на ловушки электронов в модели Ван-Линта имеет вид [99]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = S - k_{agr}n(N_1 - n_1) - k_{agr}n(N_2 - n_2) + \frac{n_1}{\tau_1} + \frac{n_2}{\tau_2} - \alpha n(n + n_1 + n_2); \\ \frac{dn_1}{dt} = k_{agr}n(N_1 - n_1) - \frac{n_1}{\tau_1}; \\ \frac{dn_2}{dt} = k_{agr}n(N_2 - n_2) - \frac{n_2}{\tau_2}. \end{array} \right.$$

Здесь k_{agr} – коэффициент захвата ($\text{м}^3/\text{с}$); N_1 – концентрация мелких ловушек (м^{-3}) с временами жизни $\tau_1(\text{с})$; N_2 – концентрация глубоких ловушек (м^{-3}) с временам жизни $\tau_2(\text{с})$; n_1 и n_2 – концентрации захваченных электронов на мелкие и глубокие ловушки соответственно.

Заметим, что в качестве центров рекомбинации выступают мгновенно стабилизированные дырки, то есть фактически положительные ионы, которые рекомбинируют только со свободным электроном из зоны проводимости.

Аналитическое решение системы уравнений Ван-Линта для радиационной проводимости имеет вид [99]:

$$\sigma_P(t \leq \tau_H) = K_M R \left[1 + \frac{N_1}{N_2} (1 - \exp(-t/\tau_p)) + \frac{N_2}{N_1 + N_2} \frac{t}{\tau_2} \right];$$

$$\sigma_P(t \geq \tau_H) = K_M R \left[\frac{N_1}{N_2} (1 - \exp(-\tau_H/\tau_p)) \exp(-t'/\tau_p) \left(1 + \frac{t'}{\tau_{1/2}} \right)^{-1} + \frac{\tau_H}{\tau_2} \frac{N_1 + N_2}{N_2} \left(1 + \frac{t'}{\tau_{1/2}} \right)^{-1} \right].$$

Здесь: τ_H – время воздействия ионизирующего облучения (с); R – мощность поглощенной дозы (Вт/кг); $K_M = \eta_0 \mu_0 \tau_0 e$; η_0 – коэффициент пропорциональности в $S = \eta_0 R$; $t' = t - \tau_H$; $\tau_p = \tau_1 (N_1 + N_2) / N_2$; $\tau_{1/2} = \tau_1 / \tau_H \alpha S \tau_0$; $\tau_{1/2} = \tau_2 (N_1 + N_2) / \tau_H N_2 \alpha S \tau_0$; τ_0 – характерное время (с).

Расчеты были проведены для указанных ниже значений параметров системы и представлены на рис. 3.1: символы – модель Ван-Линта, сплошная линия – наши результаты.

Параметры системы: $N_1 = 10^{25}$ (м⁻³); $N_2 = 10^{24}$ (м⁻³); $\tau_1 = 10^{-5}$ (с); $\tau_2 = 1$ (с); $\mu_0 = 10^{-13}$ (м²В⁻¹с⁻¹); $k_3 = 10^{-15}$ (м³/с); $\alpha = 10^{-13}$ (м³/с); $\eta_0 = 3,13 \cdot 10^{19}$ (кг/Дж·м³); $R = 10^8$ (Вт/кг); $\tau_0 = 10^{-10}$ (с). Время воздействия ионизирующего излучения: $\tau_H = 2 \cdot 10^{-6}$ (с) и $\tau_H = 4 \cdot 10^{-8}$ (с); скорость генерации носителей заряда $S = 3,13 \cdot 10^{27}$ (м⁻³с⁻¹).

Из рис. 3.1 видно, что при воздействии ионизирующим излучением проводимость поддерживается на постоянном уровне, так как захват на ловушки компенсируется генерацией носителей заряда. После прекращения облучения происходит резкий спад в проводимости, обусловленный интенсивным захватом

на мелкие ловушки. Дальнейшее уменьшение проводимости при $t > 10^{-5}$ с обусловлено освобождением носителей заряда с мелких ловушек и их захватом на глубокие ловушки. При временах $t \geq 1$ с происходит освобождение носителей заряда с глубоких ловушек и их рекомбинация с дырками.

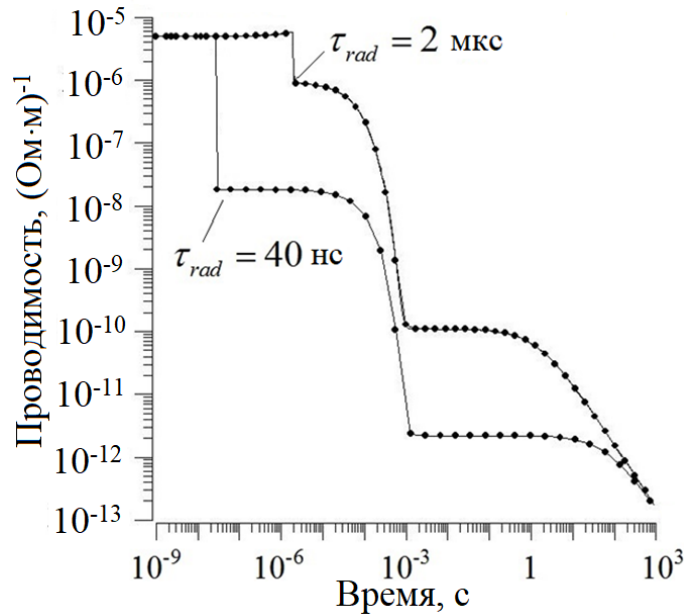


Рис. 3.1. Радиационная проводимость, рассчитанная для двухловушечной модели в рамках модели Ван-Линта (символы) и модели Роуза-Фаулера (сплошная линия)

На рис. 3.1 видно, что результаты, рассчитанные по нашей модели, полностью совпадают с результатами, полученными по модели Ван-Линта, что говорит об адекватности нашей модели в рамках двухловушечного случая.

3.1.2 Радиационная проводимость полимера с непрерывным спектром локализованных состояний

Как было сказано в разделе 2.1.1 энергетический спектр «собственных» локализованных состояний ПММА непрерывен и подчиняется экспоненциальному закону распределения (2.1). Для описания радиационной проводимости ПММА в рамках модели Роуза-Фаулера необходимо было заменить непрерывный спектр локализованных состояний на дискретный.

Поскольку число ловушек влияет на точность и скорость решения необходимо определить оптимальное число дискретных уровней для расчета.

На рис. 3.2 показано изменение радиационной проводимости при варьировании числа ловушек от 20 до 100 относительно значения, рассчитанного для $m_0 = 35$. Видно, что по мере уменьшения числа ловушек в спектре (кривые 1 и 2, рис. 3.2) значение радиационной проводимости уменьшается, а при увеличении числа ловушек (кривые 3 и 4, рис. 3.2) значение радиационной проводимости возрастает. Это обусловлено тем, что при одном и том же значении полной концентрации локализованных состояний (10^{25} м^{-3}) уменьшение числа дискретных уровней в спектре приводит к тому, что концентрация отдельного дискретного уровня увеличивается.

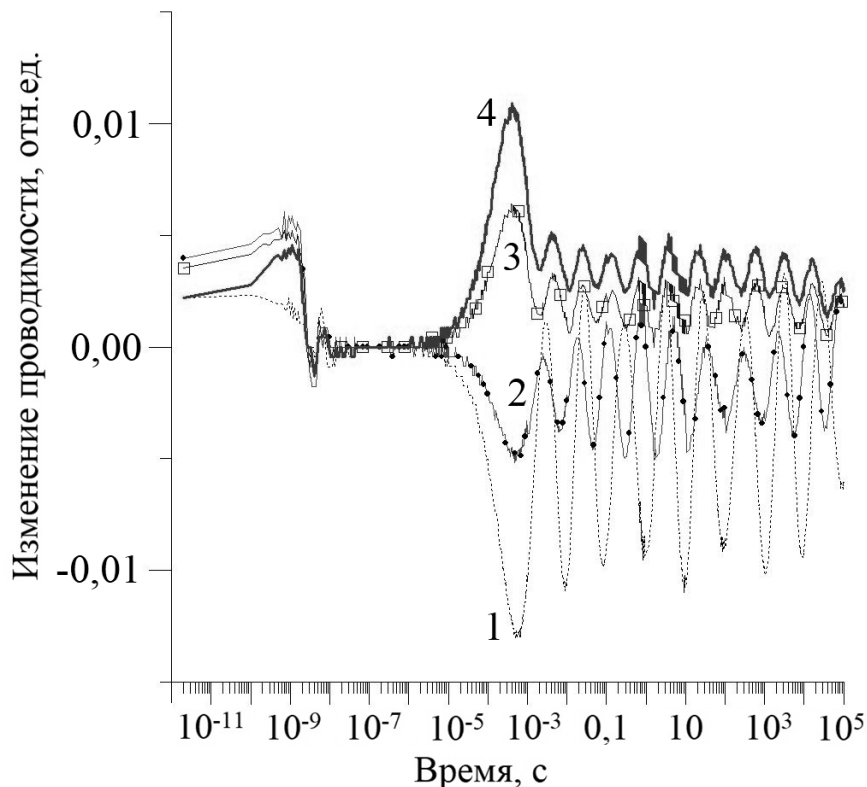


Рис. 3.2. Изменение радиационной проводимости относительно расчета для $m_0 = 35$ для различного числа ловушек в спектре m_0 : 1 – 25; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 100.

Оптимальным числом ловушек для дискретизации было выбрано $m_0 = 35$. При увеличении ловушек до 50 и 100 увеличивается время расчета, а относительное изменение радиационной проводимости по модулю не достигает и 2 %.

Для экспоненциального распределения ловушек было произведено сравнение с результатами работы [91] (рис. 3.3) для параметров распределения $T_1 = 300; 600; 3000$ К при температуре $T = 300$ К; полная концентрация носителей заряда $N_0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$; коэффициент захвата $k_s = 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$; коэффициент рекомбинации $\alpha = 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$; частотный фактор $\nu_0 = 10^4 \text{ с}^{-1}$; скорость объемной генерации $S = 6,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ в режиме непрерывного облучения.

Важно отметить, что в работе [91] рассматривают диэлектрический материал, которому свойственен дырочный спектр собственных состояний и дырочная проводимость: $\sigma_p = e\mu_p p$, где подвижность дырок $\mu_p = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

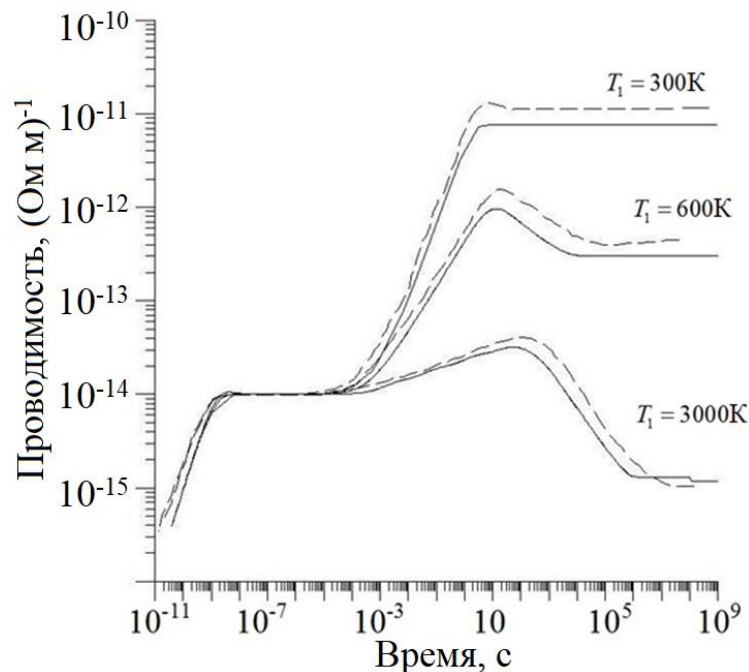


Рис. 3.3 Радиационная проводимость полимерной матрицы с экспоненциальным распределением ловушек для $T_1 = 300; 600$ и 3000 К: сплошная линия – полученные результаты, пунктир - результаты работы [105].

Уменьшение проводимости с увеличением параметра распределения T_1 связано с увеличением глубины ловушек, следовательно, времен жизни на них (рис. 3.3). На временах до $t < 10^{-8}$ с, когда генерация носителей заряда преобладает над процессами захвата и рекомбинации, происходит рост проводимости. Далее наблюдается плато, обусловленное освобождением носителей заряда с мелких ловушек и захватом на более глубокие ловушки со

средними временами жизни. Последующий рост проводимости до $t \approx 10$ с сопровождается освобождением носителей заряда с ловушек со средними временами жизни, а спад проводимости при $t > 10$ с сопровождается захватом носителей заряда на глубокие ловушки.

Видно, что полученные результаты для собственной радиационной проводимости хорошо согласуются и для двухловушечного, и для экспоненциального распределения, что говорит об адекватности предложенной модели Роуза-Фаулера.

3.1.3 Устойчивость решения системы уравнений Роуза-Фаулера

Для проверки устойчивости решения системы уравнений Роуза-Фаулера, было проведено исследование влияния выбора параметра ξ , который определяет временной шаг (2.38).

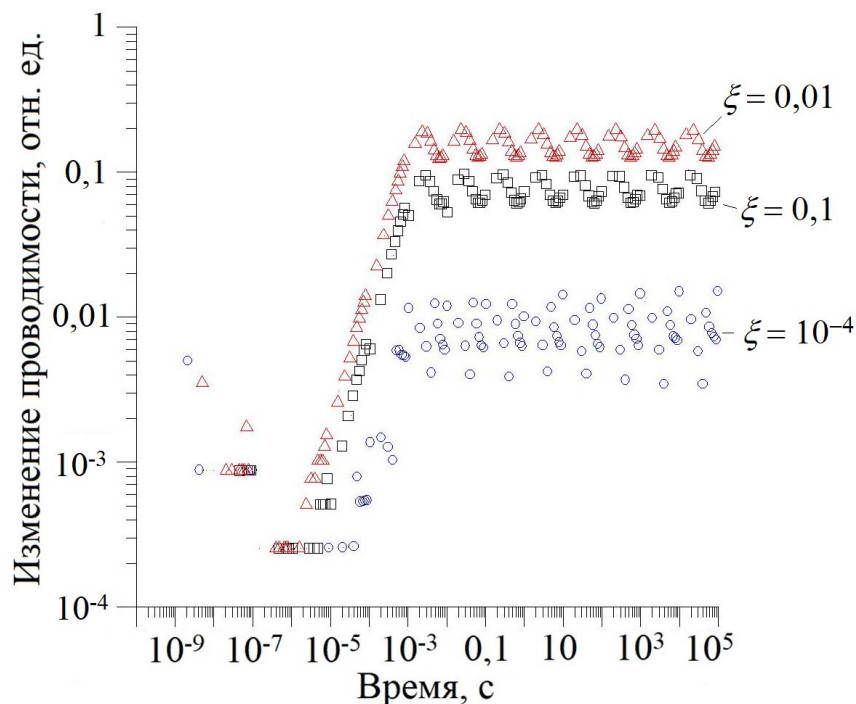


Рис. 3.4. Изменение значения радиационной проводимости при импульсном облучении в зависимости от параметра ξ относительно расчета с $\xi = 0,001$. Мощность излучения 10^8 Вт/кг, длительность 100 нс.

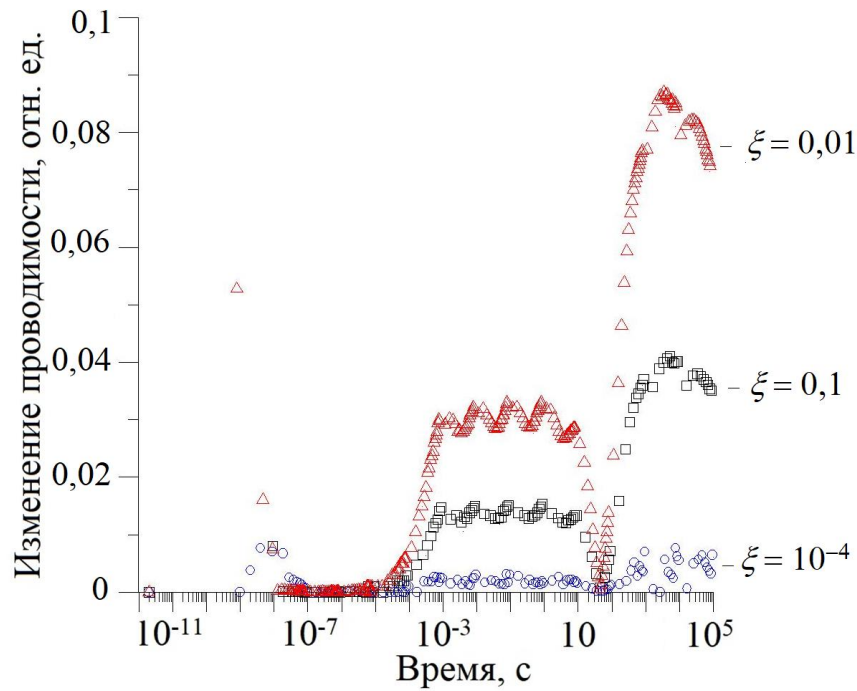


Рис. 3.5. Изменение значения радиационной проводимости при непрерывном облучении в зависимости от параметра ξ относительно расчета с $\xi = 0,001$. Мощность излучения 0,002 Вт/кг.

Анализ результатов, приведенных на рис. 3.4 и 3.5, показал, что оптимальное значение параметра $\xi = 0,001$. Уменьшение параметра ξ на порядок до 10^{-4} приводит к изменению решения, которое не превышает 2 %.

3.2 Расчет коэффициента поглощения чистого ПММА

Для проверки применимости формул (2.26) был проведен расчет спектрального коэффициента поглощения для чистого ПММА в УФ-видимом диапазоне. Постоянные $\varepsilon_{\infty} = 2,6$ и $\varepsilon_c = 3,4$ для расчета спектральных диэлектрических проницаемостей были определены по (2.27) для известных значений $\varepsilon'(\omega_0)$ и $\varepsilon''(\omega_0)$ при заданном ω_0 . Для $\omega_0 = 50$ Гц значения $\varepsilon'(\omega_0) = 3,4$ и $\varepsilon''(\omega_0) = 0,04$ [110]. Коэффициенты пропорциональности A_s из формулы (2.26) для ПММА были получены путем подбора и составили $\sim 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot (\text{Эрг})^{-a}$, что согласуется с литературными данными [109].

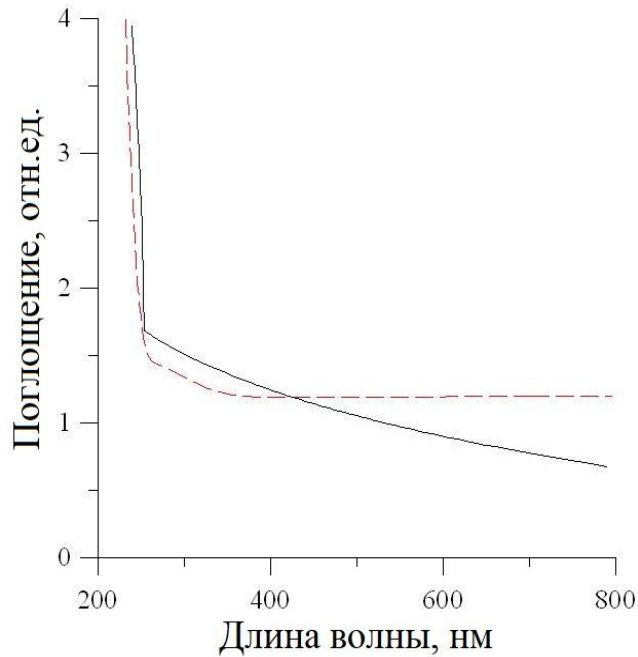


Рис. 3.6. Спектральный коэффициент поглощения чистого ПММА в УФ-видимом диапазонах: «пунктир» - эксперимент [51], «сплошная» – наш расчет.

На рис. 3.6 видно, что наши расчеты спектрального коэффициента поглощения качественно согласуются с экспериментальными результатами, полученными в работе [51].

ПММА является практически прозрачным для видимого диапазона, но при длине волны $\lambda \leq 350$ нм активно работает межзонное поглощение. Ширина запрещенной зоны ПММА $\sim 2,5-4,0$ эВ. Затем, при длинах волн до 600 нм работает поглощение, связанное с переходами зона-центр захвата. На больших длинах волн работает поляризационная составляющая коэффициента поглощения, которая зависит от концентрации свободных носителей заряда.

3.3 Термостимулированная люминесценция чистого оксида алюминия

В работе [95] описан эксперимент для получения кривых ТСЛ чистого оксида алюминия. В эксперименте уже облученный оксид алюминия сначала нагревался до 436 К, затем быстро охлаждался до комнатной температуры, после чего была записана кривая ТСЛ при нагреве от 300 до 620 К со скоростью 2 К/с. Данная обработка уменьшает населенность первой ловушки, что позволяет на

результатирующей картине наблюдать два сравнимых пика (кривая 1, рис. 3.7). Без обработки, второй пик не различим. Предварительный нагрев до 500 К приводит к полному опустошению первой ловушки, в результате на кривой ТСЛ наблюдается только один пик на $\sim 580\text{К}$. Эта проверка позволяет утверждать, что в спектре оксида алюминия две ловушки [95].

При моделировании ТСЛ чистого оксида алюминия мы повторили все этапы, описанные в эксперименте. На первом этапе, чистый оксид алюминия с начальными условиями – все ловушки пустые, был подвержен воздействию радиационным излучением мощностью $0,002\text{ Вт/кг}$ и длительностью 100 с. На втором этапе, как и в эксперименте, образец подвергался предварительной обработке (нагреву до 436 К и охлаждение до 300 К). На третьем этапе записывалась интенсивность ТСЛ оксида алюминия при нагреве до 620 К со скоростью 2 К/с .

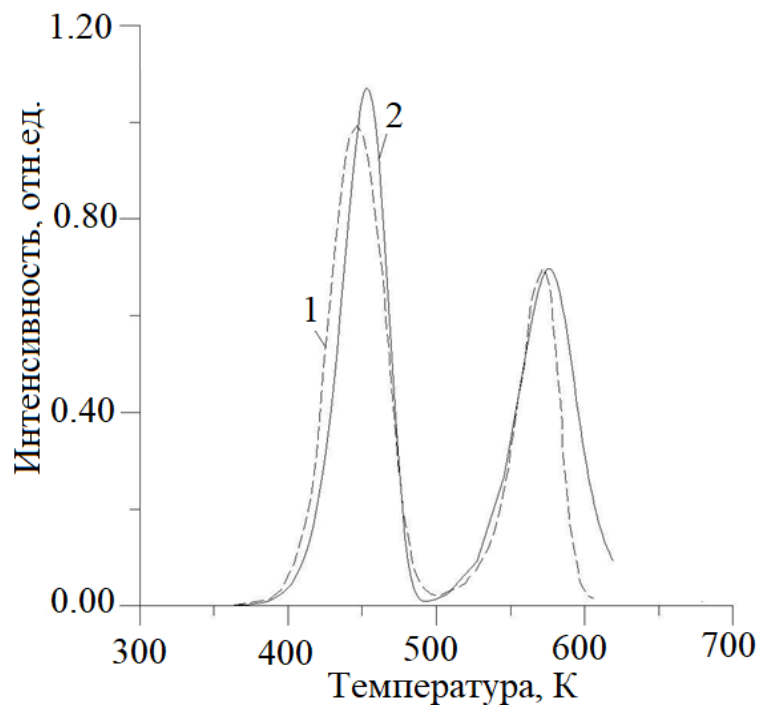


Рис. 3.7. Интенсивность термолюминесценции чистого оксида алюминия после предварительного нагрева: 1 – эксперимент [95], 2 – наши результаты. Скорость нагрева 2 К/с

Однако, нам не известна скорость охлаждения во время обработки материала, поэтому скорость охлаждения варьировалась от $0,1$ до 2 К/с . Результат, представленный на рис. 3.7, был получен при скорости охлаждения

0,2 К/с, соотношение концентраций захваченных носителей заряда после обработки составило $n_1/n_2 = 1,73$, концентрация дырок $p_1 = 1,23 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, что на порядок выше захваченных электронов. Видно, что результат довольно хорошо согласуется с экспериментом.

В таблице 3.1 представлено сравнение положения первого пика ТСЛ в зависимости от скорости нагрева, где видно, что отклонения наших результатов от эксперимента в основном находятся в пределах погрешности этого эксперимента.

Таблица 3.1

Положение первого пика интенсивности ТСЛ чистого Al_2O_3 в зависимости от скорости нагрева

Скорость нагрева β (К/с)	Положение пика ТСЛ		
	T_{\max}^a (К)	T_{\max}^b (К)	T_{\max}^c (К)
0,19	432±2	432±1	436
0,50	452±2	444±1	447
2,00	461±3	462±1	465
6,00	474±7	476±1	477
11.00	494±7	486±1	485

^a Эксперимент [95].

^b Моделирование [95].

^c Наши результаты.

Параметры локализованных состояний в оксиде алюминия взяты из работы [95]: $E_{m=1} = 1,3 \text{ эВ}$, $E_{m=2} = 1,6 \text{ эВ}$, $k_{m=1} = 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, $k_{m=2} = 10^{-25} \text{ м}^2/\text{с}$, $M_{m=1} = 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $M_{m=2} = 10^{20} \text{ м}^{-3}$, $\nu_{m=1} = 9,7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\nu_{m=2} = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Параметры центра рекомбинации (дырочной ловушки): $E_{l=1} = 1,1 \text{ эВ}$, $k_{l=1} \sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $L_{l=1} = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $\nu_{l=1} \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Глава 4. Исследование радиационной проводимости и термостимулированной люминесценции нанокomпозиционных материалов

Для того чтобы исследовать радиационные свойства нанокomпозиционных материалов необходимо определить что понимается под радиационной стойкостью и радиационной чувствительностью материалов.

Все материалы стремятся к некоторому равновесному состоянию. При расчете темновой проводимости также достигается равновесное значение проводимости, которое либо слабо меняется с течением времени, либо остается постоянным из-за равновесия между процессами рекомбинации, захвата на ловушки носителей заряда и освобождения с них.

После облучения нанокomпозиционный материал стремится к новому установившемуся равновесному состоянию, который достигается за счет рекомбинации и захвата на ловушки избыточного заряда, сгенерированного во время облучения. В случае, если новое равновесное состояние нанокomпозиционного материала после облучения полностью совпадает с изначальным равновесным состоянием, мы говорим об радиационной стойкости нанокomпозиционного материала.

Под радиационной чувствительностью понимается скорость изменения интенсивности или значения радиационной проводимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения.

4.1 Начальные условия в нанокomпозиционном материале

Перед тем, как исследовать электрофизические свойства нанокomпозиционных материалов необходимо определить начальные условия.

Как уже говорилось в разделе 2.1, при внедрении наночастиц в матричный материал из-за разниц уровней Ферми на границе наночастица-матрица образуется потенциальная яма с дополнительными локализованными состояниями. Считается, что на момент образования потенциальной ямы все разрешенные в ней состояния являются заполненными. Однако данная система не является равновесной, поскольку в энергетическом спектре «примесных» локализованных состояний могут быть мелкие ловушки ($E_m \leq kT$), с которых носители заряда могут освободиться за счет термоактивации и перезахватиться на более глубокую ловушку при наличии на ней вакансии.

Поэтому на первом этапе, необходимо рассчитать равновесное состояние системы без какого-либо внешнего воздействия при заданной температуре с начальными условиями: все собственные ловушки – свободны; все примесные ловушки – заняты; свободных носителей заряда нет.

В результате такого расчета, носители заряда, локализованные на мелких «примесных» ловушках, освобождаются за счет термоактивации и распределяются между «собственными» и «примесными» локализованными состояниями.

Равновесие достигается, когда процессы освобождения с мелких ловушек, компенсируются захватом на них, и значение проводимости остается постоянным, либо слабо меняется во времени. Полученные концентрации носителей заряда используются в качестве начального условия для моделирования кинетики носителей заряда в наноконпозиционном материале при радиационном воздействии.

Оксид алюминия и наноконпозиты на его основе используются в дозиметрии, для того, чтобы подготовить материал к работе его отжигают, чтобы опустошить ловушки. В процессе отжига при повышении температуры увеличивается доля мелких ловушек, с которых возможно освобождение заряда. В результате в отожжённом образце, «примесные» ловушки оказываются менее населенными по сравнению с неотожженным образцом.

Моделирование отжига проходило в два этапа. Первый этап – нагрев нанокompозита до 600 К со скоростью 2 К/с в течении 1 часа с начальными условиями – все примесные ловушки заполнены, все собственные ловушки пустые. Нагрев образцов толщиной 1 мм для определения ТСЛ осуществлялся равномерно по объему и по линейному закону с постоянной скоростью нагрева.

Второй этап – охлаждение и релаксация нанокompозита к равновесному состоянию при температуре, при которой в дальнейшем нанокompозит облучался.

Полученные населенности локализованных состояний использовались в качестве начальных условий для моделирования кинетики носителей заряда в отожжённом нанокompозиционном материале при радиационном воздействии.

4.2 Исследование радиационной проводимости нанокompозиционного материала на основе полимера

Как следует из обзора литературы, внедрение наночастиц CdS в ПММА увеличивает радиационную стойкость результирующего материала. Для исследования радиационной стойкости нанокompозита ПММА+CdS был проведен расчет радиационной проводимости чистого ПММА и ПММА с включением наночастиц CdS в зависимости от размера, концентрации наночастиц, а также в зависимости от мощности поглощенной дозы при импульсном воздействии γ -квантами мощностью $10^8 - 10^{10}$ Вт/кг. Длительность импульса 100 нс.

Сначала были рассчитаны значения темновой проводимости нанокompозита при начальных условиях: примесные ловушки полностью заняты, собственные ловушки – свободны. Для чистого ПММА темновая проводимость не превышает 10^{-20} (Ом·м)⁻¹. Добавление наночастиц приводит к появлению дополнительных носителей заряда и увеличению темновой проводимости нанокompозита. Затем полученное равновесное состояние нанокompозита считается начальным условием для расчета радиационной проводимости нанокompозиционного материала. Результаты расчета представлены на рис. 4.1.

В процессе облучения, когда процесс генерации преобладает над процессами захвата и рекомбинации, наблюдается рост радиационной проводимости до некоторого значения, которое поддерживается постоянным до конца облучения за счет равновесия между процессами генерации, рекомбинации и захвата на ловушки. После окончания облучения равновесие нарушается, происходит активный захват носителей заряда на ловушки, в результате проводимость резко падает на четыре порядка. После наблюдается некоторое плато, обусловленное освобождением носителей заряда с мелких ловушек, и их захватом на более глубокие ловушки. Дальнейшее падение проводимости связано с освобождением носителей заряда с глубоких ловушек и их рекомбинацией. Когда избыточные носители заряда противоположного знака полностью рекомбинируют, проводимость возвращается к своему равновесному состоянию за счет освобождения носителей заряда с ловушек.

Известно, что в процессе генерации образуется пара электрон и дырка, поэтому с увеличением мощности поглощенной дозы образуется больше пар носителей заряда, и процесс рекомбинации сильнее сказывается на проводимости нанокompозита. Поэтому при увеличении мощности поглощенной дозы перед возвращением к равновесному значению увеличивается провал проводимости (рис. 4.1б).

Радиационная проводимость нанокompозита в процессе облучения (рис. 4.2) с увеличением концентрации уменьшается, поскольку увеличивается концентрация локализованных состояний и возрастает вероятность захвата в процессе облучения. Для маленьких наночастиц CdS (2 нм) значение радиационной проводимости в процессе облучения превышает проводимость чистого ПММА, это обусловлено малым сечением захвата на примесные ловушки, обусловленные включением наночастиц CdS. В результате, при радиусе наночастиц 2 нм, коэффициент захвата на «примесные» ловушки оказывается меньше, чем на собственные локализованные состояния. В случае же наночастиц радиуса 5 и 10 нм коэффициент захвата на «примесные» ловушки оказывается больше, чем на собственные ловушки ПММА. Поэтому значение радиационной

проводимости нанокomпозиционного материала в момент облучения оказывается ниже, чем для чистого ПММА, и тем ниже, чем больше размер наночастиц.

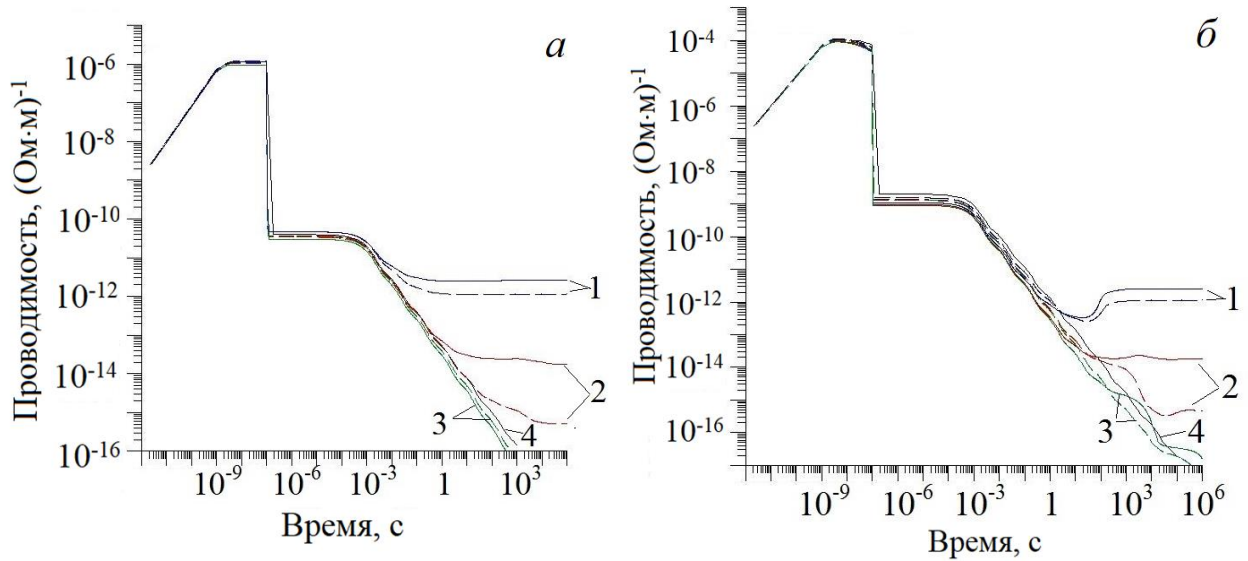


Рис. 4.1. Радиационная проводимость нанокomпозита ПММА с включением наночастиц CdS в зависимости от радиуса CdS (1) – 2 нм; (2) – 5 нм; (3) – 10 нм; (4) – чистый ПММА. Пунктир – 5 об.%; сплошная линия – 10 об. %. Мощность поглощенной дозы $\dot{D}_\gamma = 10^8$ (а) и 10^{10} Вт/кг (б)

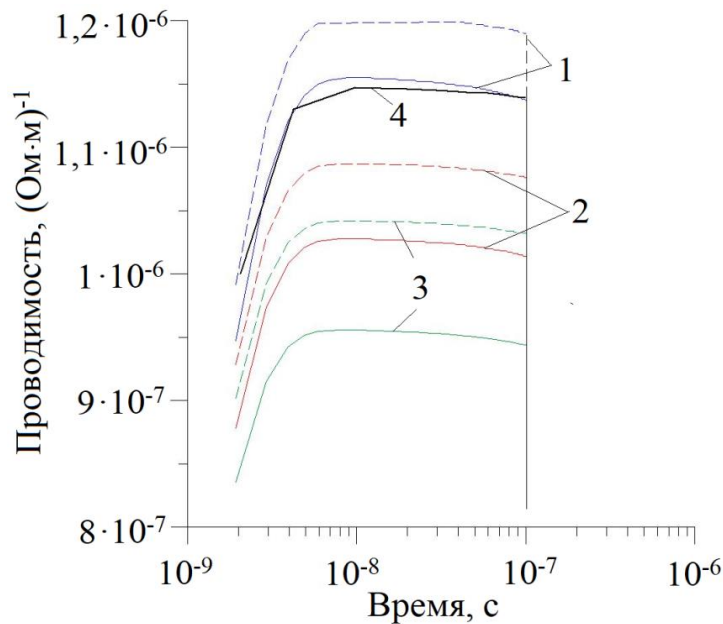


Рис. 4.2. Радиационная проводимость нанокomпозита ПММА+CdS в момент облучения $t < \tau_{rad} = 10^{-7}$ с в зависимости от радиуса и концентрации CdS. Радиус CdS (1) – 2 нм; (2) – 5 нм; (3) – 10 нм; (4) – чистый ПММА. Пунктир – 5 об.%; сплошная линия – 10 об. %. Мощность поглощенной дозы $\dot{D}_\gamma = 10^8$ Вт/кг

После окончания облучения проводимость нанокomпозита возвращается к своему равновесному состоянию, причем скорость релаксации зависит от радиуса наночастиц. Уменьшение скорости релаксации с ростом радиуса

наночастиц обусловлено увеличением доли мелких ловушек. Для наночастиц CdS радиуса 2 нм, время релаксации не превышает 1 с, а для наночастиц 5 и 10 нм, она достигает 10^4 с.

Поскольку расчет радиационной проводимости чистого ПММА проводился при начальных условиях – все собственные ловушки пустые, то мы можем наблюдать зависимость населенности собственных локализованных состояний от мощности поглощенной дозы (рис. 4.3). Наличие глубоких ловушек в спектре ПММА делает его чувствительным к радиационному облучению, однако, большая концентрация мелких ловушек увеличивает время релаксации к равновесному значению до $\sim 10^6$ с, что делает данный материал непригодным для дозиметрии (кривая 4, рис. 4.1).

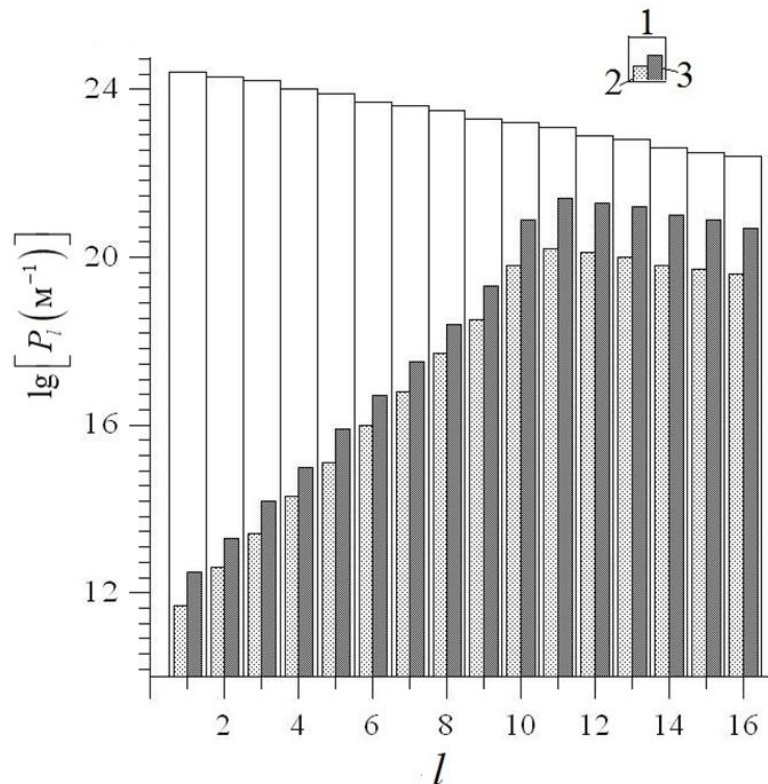


Рис. 4.3. Равновесная населенность собственных ловушек чистого ПММА после облучения в зависимости от мощности поглощенной дозы: 1 – концентрация локализованных состояний; 2, 3 – концентрация захваченных носителей заряда: 2 – при мощности поглощенной дозы 10^8 Вт/кг; 3 – 10^{10} Вт/кг

Внедрение наночастиц CdS радиуса от 2 до 10 нм, в случае, когда концентрация примесных центров с дополнительными носителями заряда на них превышает концентрацию собственных локализованных состояний, приводит к

тому, что дополнительные носители заряда, которые освобождаются с мелких примесных ловушек, полностью заполняют глубокие собственные состояния (рис. 4.4). Отсутствие вакансий на глубоких ловушках делает материал не способным к накоплению информации о поглощенной дозе, поскольку носители заряда, образованные при воздействии ионизирующего излучения, захватываются на недостаточно глубокие локализованные состояния, освобождаются с них за счет термоактивации и рекомбинируют.

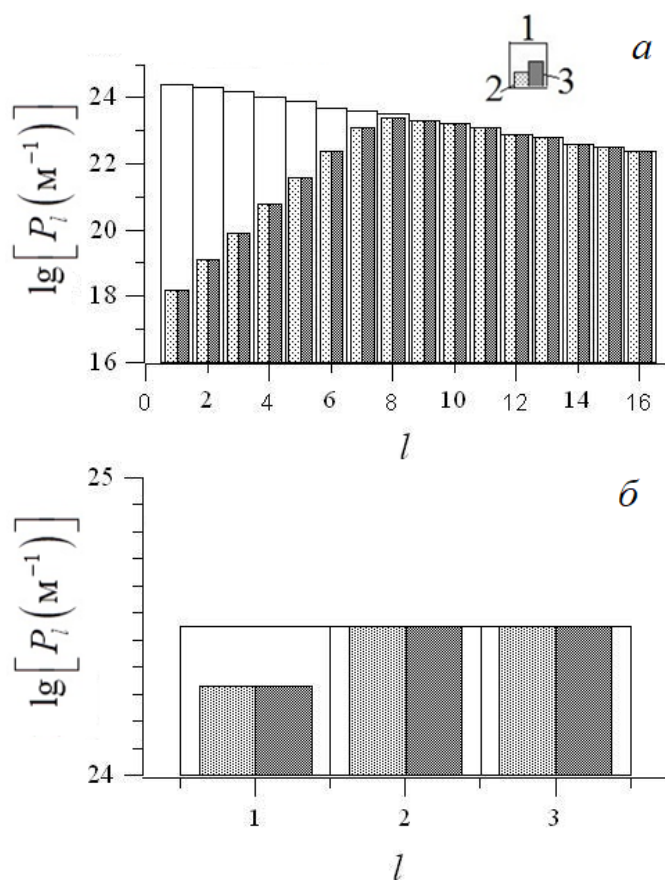


Рис. 4.4. Равновесная населенность локализованных состояний в нанокompозите ПММА+ CdS. Радиус нанчaностиц – 2 нм, концентрация 1 об.%. а – собственные ловушки ПММА; б – «примесные» ловушки, обусловленные включением CdS

Если же концентрация примеси не превышает концентрацию собственных ловушек, то дополнительные носители заряда, освобожденные с мелких примесных центров, заполняют глубокие собственные ловушки не полностью, делая нанокompозит способным к накоплению информации о поглощенной дозе. Однако большая доля мелких «собственных» ловушек задерживает скорость релаксации к равновесному состоянию, что делает данный нанокompозит не

пригодным для дозиметрии не смотря на его чувствительность к поглощенной дозе ионизирующего излучения.

4.2 Исследование радиационной проводимости нанокomпозиционного материала на основе оксида алюминия

Оксид алюминия и нанокomпозиты на его основе используют в термолюминесцентных детекторах ионизирующего излучения. Источниками ионизирующего излучения являются атомные электростанции, военная и мирная техника, использующая ядерные реакторы, космическое излучение и т.д. Мощности излучения могут быть различными, поэтому исследование радиационной проводимости оксида алюминия и нанокomпозита $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SrO}$ проводилось в квазинепрерывном режиме облучения излучением малой ($0,002 \text{ Вт/кг}$) мощности и импульсном режиме облучения излучением большой (от 10^5 Вт/кг) мощности.

4.2.1 Радиационная проводимость чистого оксида алюминия

Для начала исследуем радиационную проводимость чистого оксида алюминия в зависимости от поглощенной дозы при импульсном облучении (100 нс) и мощностью от 10^8 Вт/кг (скорость генерации порядка $10^{28} \text{ (м}^{-3}\text{с}^{-1})$ и выше).

В момент облучения, когда процесс генерации носителей заряда доминирует, наблюдается рост проводимости, которая тем выше, чем больше мощность поглощенной дозы (рис. 4.5). После отключения облучения значение проводимости на несколько микросекунд остается постоянным, поскольку концентрация свободных электронов не изменяется из-за низкой концентрации локализованных состояний и малых значений коэффициентов рекомбинации и захвата. В дальнейшем падение проводимости обусловлено рекомбинацией

носителей заряда и активным захватом носителей заряда на ловушки, после чего устанавливается равновесное состояние из-за равенства скоростей рекомбинации и термического освобождения носителей заряда с ловушек. Равновесное состояние тем выше, чем больше вложенная энергия, так как увеличивается концентрация свободных носителей заряда, а также заселенность ловушек. Большая глубина ловушек (>1 эВ) позволяет сохранять новое равновесное состояние в течение длительного времени и, следовательно, память о поглощенной дозе ионизирующего излучения.

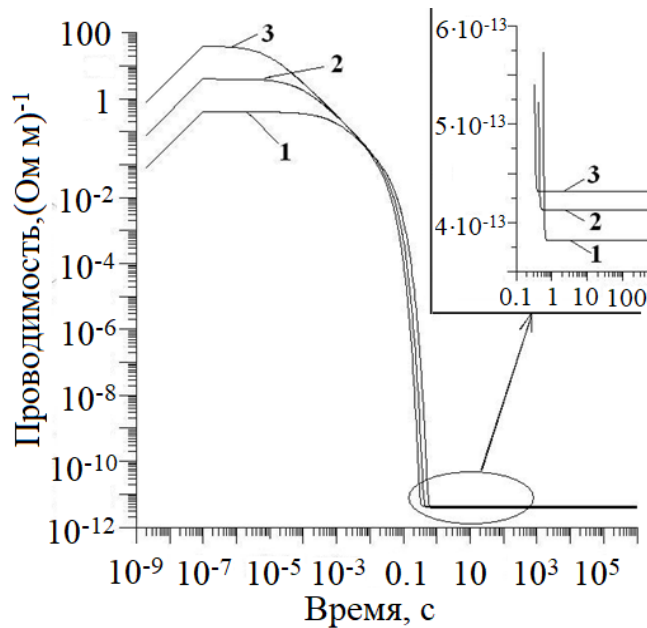


Рис. 4.5. Радиационная проводимость чистого оксида алюминия при импульсном воздействии (100 нс) ионизирующим излучением большой мощности: 1 – 10^8 Вт/кг, 2 – 10^9 Вт/кг, 3 – 10^{10} Вт/кг

В случае длительного облучения (от 1 до 100 с) при постоянной скорости генерации носителей заряда $4,99 \cdot 10^{17}$ ($\text{м}^3 \cdot \text{с}$) (мощность поглощенной дозы Al_2O_3 0,002 Вт/кг) также наблюдается рост проводимости в момент облучения, однако пик проводимости достигается раньше, чем облучение заканчивается (рис. 4.6). Это связано с тем, что с ростом свободных носителей заряда растет скорость рекомбинации, которая становится сравнимой со скоростью генерации, когда же скорость рекомбинации начинает превышать скорость генерации носителей заряда, значение радиационной проводимости начинает падать с ростом длительности облучения. После отключения облучения проводимость резко

падает из-за нарушения равновесия и активного захвата носителей заряда на ловушки. После чего достигается новое равновесное значение проводимости, которое тем больше, чем больше значение поглощенной энергии.

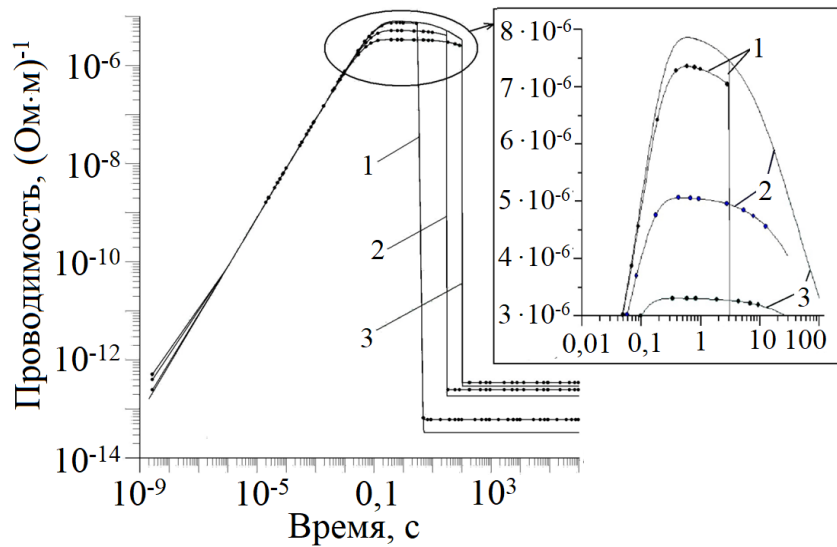


Рис. 4.6. Радиационная проводимость чистого оксида алюминия при воздействии ионизирующим излучением малой мощности 0,002 Вт/кг в зависимости от длительности облучения: 1 – 3 с, 2 – 30 с, 3 – 100 с. Сплошная линия – первое облучение, маркеры – повторное облучение

Также было рассмотрено повторное облучение чистого оксида алюминия (кривые с маркерами, рис. 4.6). При повторном облучении значение радиационной проводимости чистого оксида алюминия выросло при длительности облучения $\tau_{\text{rad}} = 3$ с в 1,7 раз, $\tau_{\text{rad}} = 30$ с – в 1,4 раза, $\tau_{\text{rad}} = 100$ с – в 1,2 раза, что означает, что концентрация свободных носителей заряда возросла. Также наблюдается падение значения пика проводимости в момент облучения в зависимости от его длительности. Это объясняется увеличением скорости рекомбинации генерируемых свободных электронов с неподвижными дырками, которые были образованы при первом облучении и, концентрация которых тем больше, чем больше длительность первого облучения. Отметим, что длительность повторного облучения, равна длительности предыдущего.

На рис. 4.7 показано, что радиационная проводимость оксида алюминия растет с увеличением поглощенной дозы ионизирующего излучения, однако, эта зависимость нелинейная. Это связано с ограничением накопления информации о

поглощенной дозе, а именно фиксированной концентрацией локализованных состояний. С увеличением дозы ионизирующего излучения, генерируется больше свободных носителей заряда, которые захватываются на локализованные состояния. Свободных ловушек становится меньше, и, следовательно, уменьшается вероятность дальнейшего захвата.

Важно отметить, что при одной и той же дозе значение радиационной проводимости оксида алюминия при облучении большой мощности оказалось меньше, чем при длительном облучении малой мощности. Это связано с тем, что при облучении большой мощности основным процессом становления равновесного состояния является рекомбинация, а при облучении малой мощности – захват на ловушки.

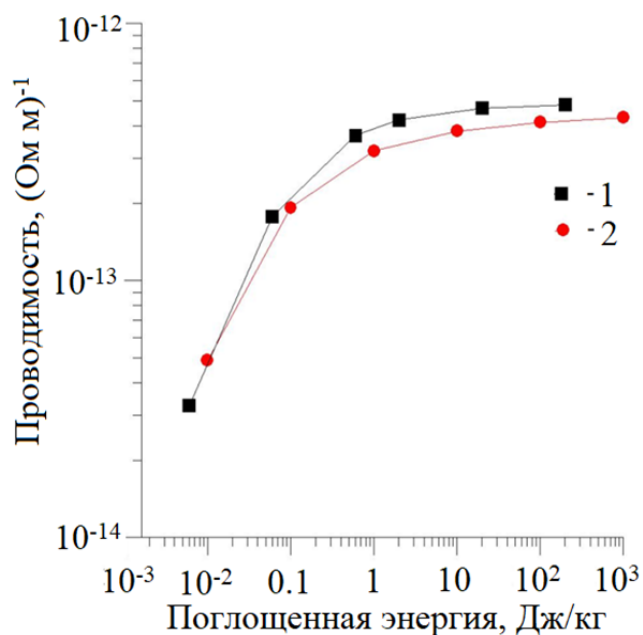


Рис. 4.7. Значение равновесной радиационной проводимости чистого оксида алюминия в зависимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения: 1 – облучение мощности 0,002 Вт/кг и длительности от 3 до 10⁴ с; 2 – облучение мощности от 10⁵ до 10¹⁰ Вт/кг и длительности 100 нс.

Как уже говорилось, собственные ловушки оксида алюминия глубокие (>1 эВ) и при комнатной температуре могут удерживать захваченные на них носители заряда до тех пор пока их не опустошат с помощью термо- или фотоактивации, что позволяет считать информацию о поглощенной дозе и подготовить оксид алюминия к новому облучению. На рис. 4.8 представлено

изменение радиационной проводимости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с отжигом перед повторным облучением.

Моделирование отжига проводилось поэтапно (а-г):

1 этап – первое облучение образца при комнатной температуре с начальным условием – все ловушки пустые (рис. 4.8а). На этом этапе, как уже обсуждалось выше, генерируются носители заряда (рисунок 4.9а), часть из которых захватывается на ловушки (рис. 4.10а);

2 этап – отжиг образца в течении 1 часа со скоростью нагрева 2 К/с до 600 К (рис. 4.8б). При увеличении температуры сначала наблюдается увеличение проводимости образца, что обусловлено уменьшением времен жизни на ловушках и, следовательно, активным освобождением носителей заряда с них. Затем при температуре близкой к 600 К наблюдается пик проводимости, когда концентрации свободных электронов становятся близкими к концентрации неподвижных дырок (P_{tot}) (рис. 4.9б), после чего вклад рекомбинации возрастает, и проводимость начинает стремительно падать;

3 этап – этап релаксации или охлаждения образца до комнатной температуры (рис. 4.8в). На этом этапе образец должен вернуться к своему первоначальному состоянию за счет процессов рекомбинации и захвата на ловушки. Понятно, что ловушки уже не могут быть полностью свободными (рис. 4.9в), но доля заполнения ничтожно мала и не зависит от заполнения ловушек после облучения, поэтому можно утверждать, что образец вернулся к своему исходному состоянию. Варьируя скорость охлаждения, было установлено, что конечный результат, а именно населенность ловушек и значение проводимости, не зависит от скорости охлаждения образца, и на этом этапе можно ограничиться релаксацией при постоянной температуре, при которой планируется дальнейшее облучение («мгновенное» охлаждение);

4 этап – этап повторного облучения (рис. 4.8-10г) с начальными условиями, полученными в результате релаксации на 3 этапе.

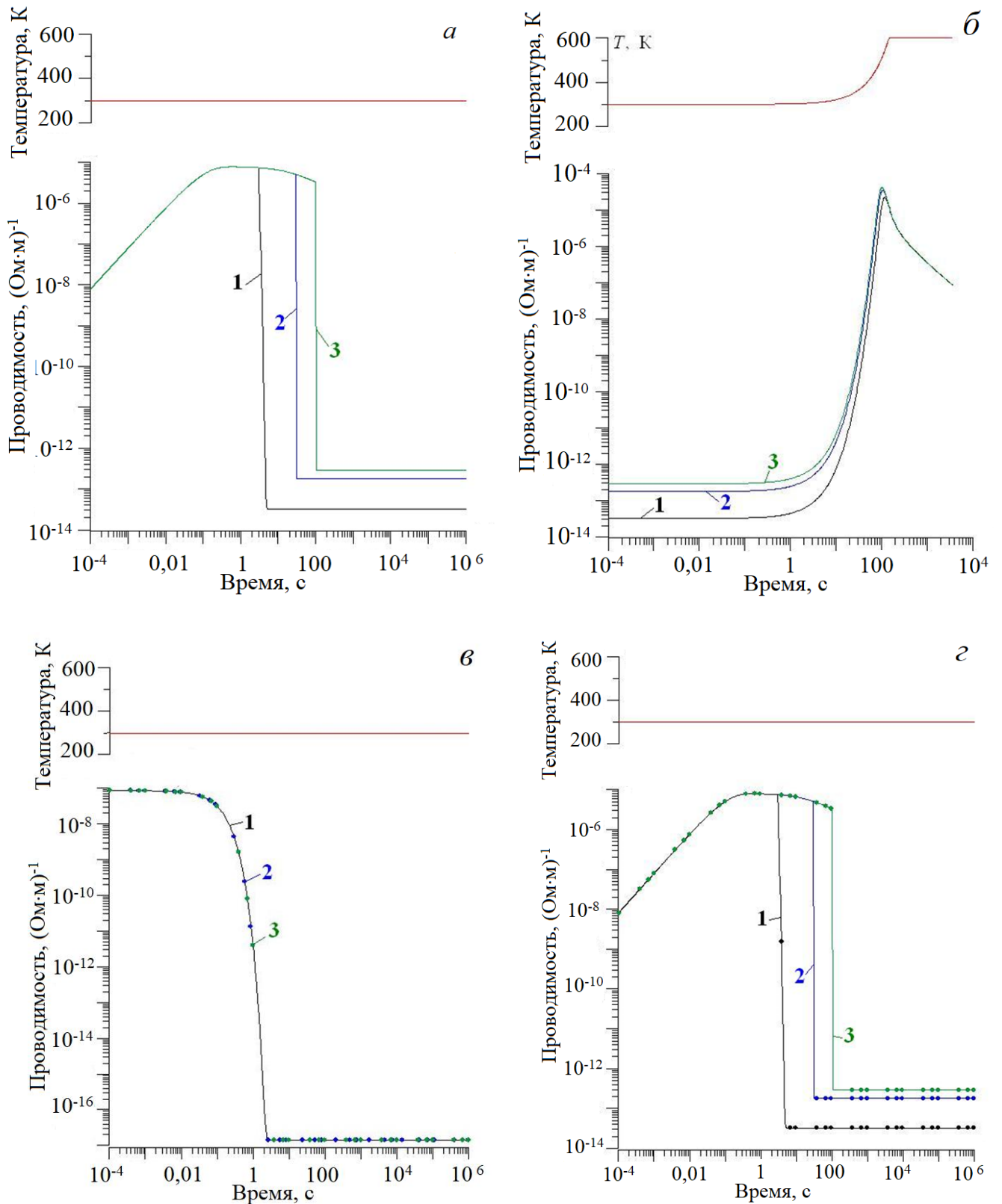


Рис. 4.8. Радиационная проводимость чистого Al_2O_3 по этапам: *a* – первое облучение образца с пустыми собственными ловушками; *б* – отжиг образца в течении 1 часа до температуры 600 К, скорость нагрева 2 К/с; *в* – релаксация при комнатной температуре (мгновенное охлаждение); *г* – сравнение повторного облучение образца (маркеры) с первым облучением образца (сплошная линия). Длительность импульса: 1 – 3 с, 2 – 30 с, 3 – 100 с.

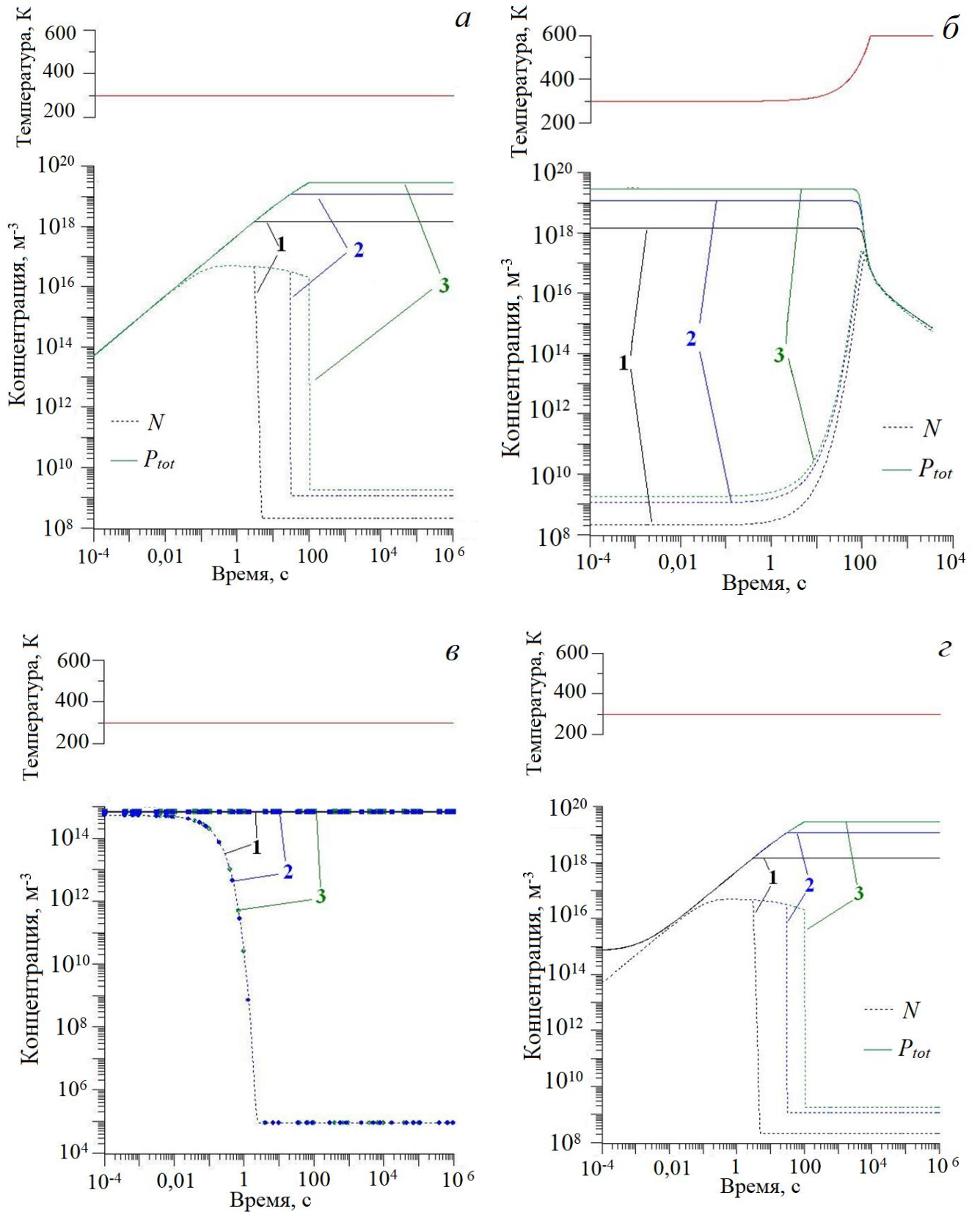


Рис. 4.9. Динамика носителей свободных электронов N (пунктир) и неподвижных дырок P_{tot} (сплошная линия) в Al_2O_3 по этапам: *a* – первое облучение образца с пустыми собственными ловушками; *б* – отжиг образца в течении 1 часа до температуры 600 К, скорость нагрева 2 К/с; *в* – релаксация при комнатной температуре (мгновенное охлаждение); *г* – повторное облучение образца. Длительность импульса: 1 – 3 с, 2 – 30 с, 3 – 100 с

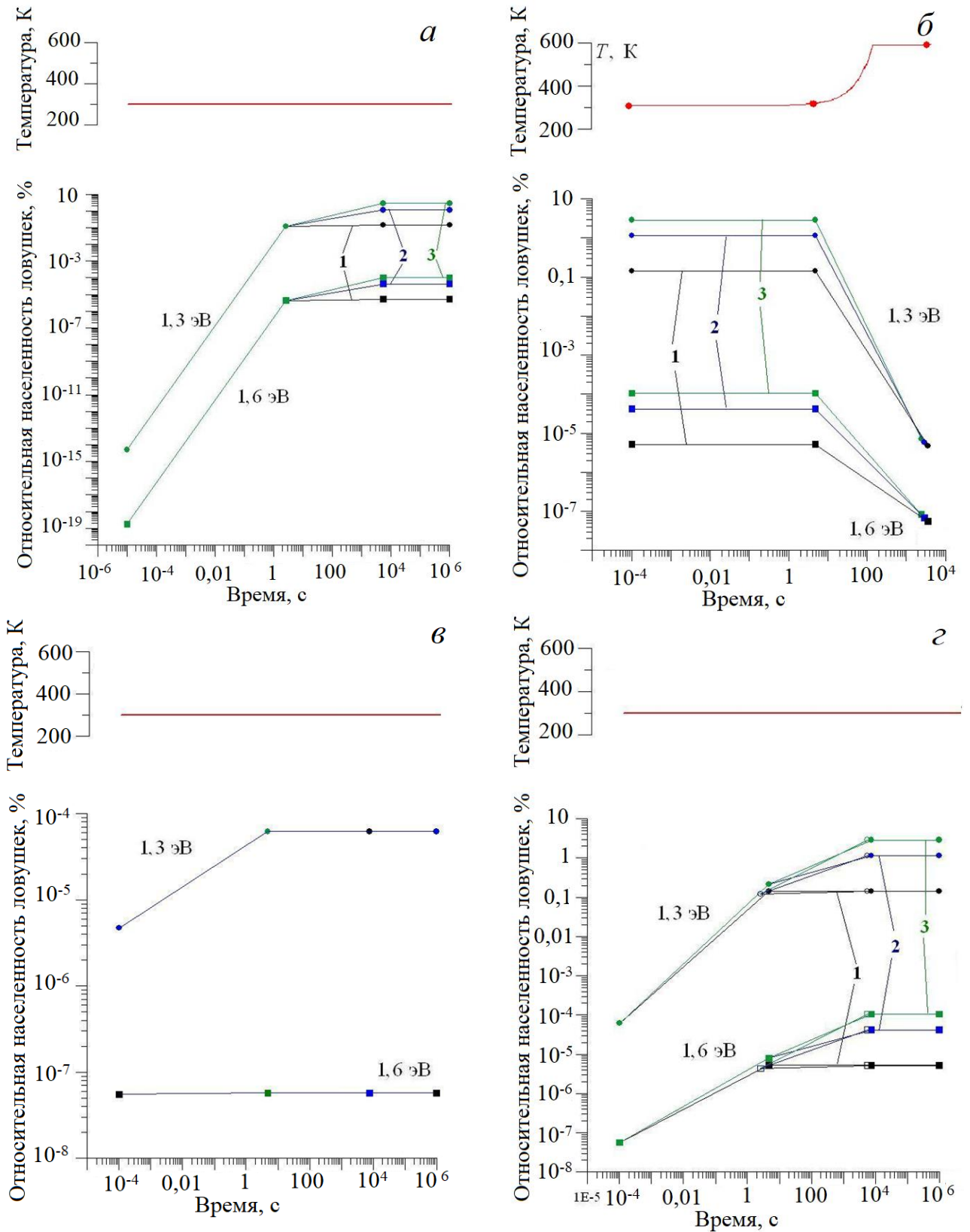


Рис. 4.10. Относительное изменение населенности собственных локализованных состояний в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по этапам: *a* – первое облучение образца с пустыми собственными ловушками; *б* – отжиг образца в течении 1 часа до температуры 600 К, скорость нагрева 2 К/с; *в* – релаксация при комнатной температуре (мгновенное охлаждение); *г* – повторное облучение образца. Длительность импульса: 1 – 3 с, 2 – 30 с, 3 – 100 с

Как видно из рисунков 4.8-10 *a* и *г* графики полностью совпадают с результатами, что говорит о том, что отжиг полностью вернул образец к исходному состоянию, и проводимость полностью определяется дозой ионизирующего излучения, поглощённого α - Al_2O_3 .

4.2.2 Радиационная проводимость $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SrO}$ в зависимости от размера и концентрации включений

Для исследования радиационной проводимости нанокomпозиционного материала с электронной проводимостью рассчитывалась радиационная проводимость нанокomпозита Al_2O_3 с включением наночастиц SrO в режиме квазинеprерывного облучения (от 3 до 100 с) малой мощности (0,002 Вт/кг) и в режиме импульсного облучения (100 нс) излучением большой мощности ($10^5 - 10^{10}$ Вт/кг).

Чтобы найти начальное состояние нанокomпозита (НК) перед облучением моделировался его отжиг, состоявший из двух этапов. Первый этап – нагрев нанокomпозита до 600 К со скоростью 2 К/с в течении 1 часа с начальными условиями – все примесные ловушки заполнены, все собственные ловушки пустые. Второй этап – охлаждение и релаксация нанокomпозита к равновесному состоянию при температуре, при которой в дальнейшем нанокomпозит облучался. Полученные населенности локализованных состояний использовались в качестве начальных условий для моделирования кинетики носителей заряда в нанокomпозиционном материале при радиационном воздействии.

Включение 1 об. % и выше наночастиц SrO , радиус которых не превышает 10 нм, приводит к появлению «примесных» центров, концентрация которых превышает концентрацию собственных локализованных состояний. В результате, после отжига все собственные локализованные состояния полностью заполняются и результирующие

проводящие свойства нанокompозита определяются только «примесными» центрами. «Примесный» спектр в свою очередь включает в себя мелкие ловушки, которые освобождаются за счет термической активации, поэтому темновая проводимость такого нанокompозита при 300 К намного больше проводимости чистого оксида алюминия и составляет $\sim 10 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ для наночастиц радиуса 2 нм и $1000 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ для наночастиц радиуса 5 и 10 нм.

Облучение ни как не влияет на радиационную проводимость нанокompозита, поскольку при таких концентрациях наночастиц глубокие ловушки всегда полностью заполнены, свободными оказываются только те ловушки, которые практически не задерживают носители заряда, и, следовательно, не препятствуют рекомбинации избыточного заряда.

Таким образом, чтобы свойства нанокompозита зависели от дозы поглощенного излучения, необходимо, чтобы концентрация «примесных» центров не превышала концентрацию собственных локализованных состояний. Так, например, при концентрации наночастиц SrO $5 \cdot 10^{-5}$ об.% радиуса 2 нм, концентрация примесных центров $1,45 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, что сопоставимо с концентрацией глубокой собственной ловушки ($\sim 10^{20} \text{ м}^{-3}$).

В таблице 4.1 представлены начальные условия для расчета кинетики носителей заряда, полученные при моделировании отжига, для случаев облучения нанокompозита при различных температурах.

В процессе нагревания все примесные ловушки глубиной $E_m \leq E_7$ из-за малого времени жизни на них практически полностью освобождаются, населяя собственные локализованные состояния E_1 и E_2 . Из-за полной населенности E_2 основную роль в накоплении заряда после облучения будет нести собственная ловушка E_1 . Отметим, что при 100 К примесные уровни E_7 и E_8 являются глубокими.

Таблица 4.1

Установившиеся равновесные населенности локализованных состояний для отожденного нанокompозита Al_2O_3 с включением наночастиц SrO радиуса 2 нм и концентрации $5 \cdot 10^5$ об.%

m	Энергия $E_m, \text{эВ}$	Температура 100 К		Температура 300 К	
		Населенность $\frac{n_m}{M_m} \cdot 100, \%$	Время жизни $\tau_m, \text{с}$	Населенность $\frac{n_m}{M_m} \cdot 100, \%$	Время жизни $\tau_m, \text{с}$
Собственные состояния					
1	1,3	5,9	$\rightarrow \infty$	7,91	$\sim 10^8$
2	1,6	~ 100		99,9	$\sim 10^{13}$
Примесные состояния					
3-7	0,0106 – 0,565	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
8	0,845	67,4	$\rightarrow \infty$		20,6

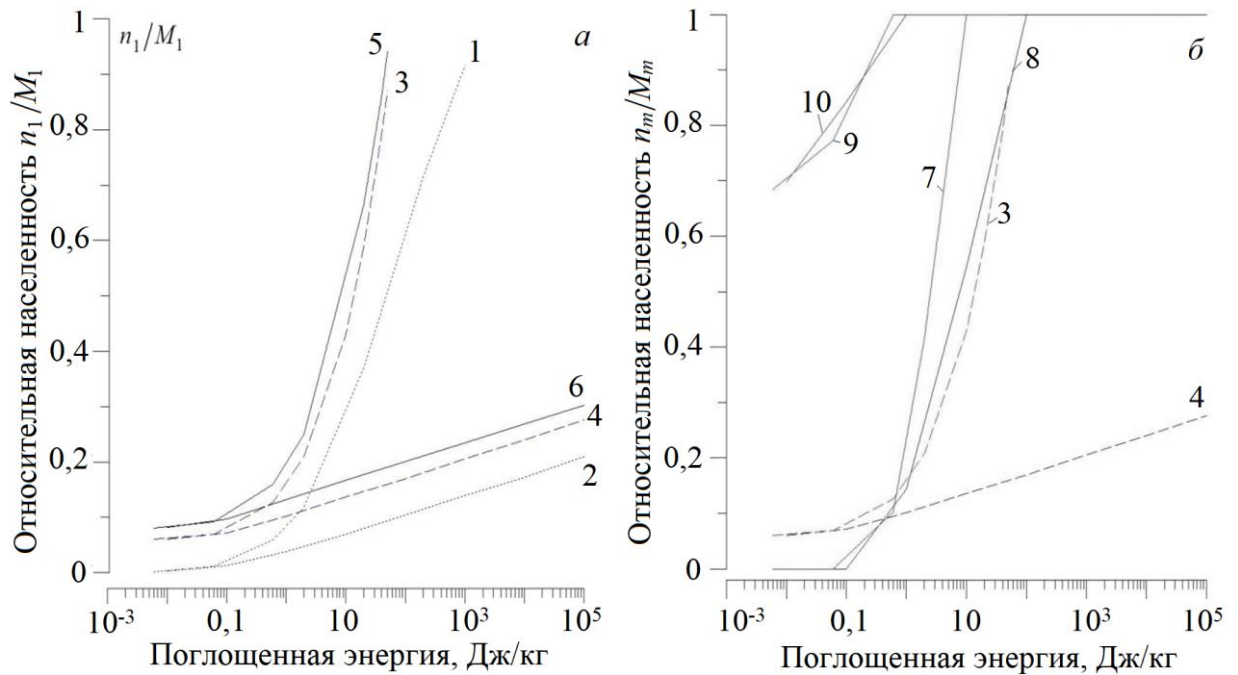


Рис. 4.11. Установившаяся после облучения населенность собственных E_1 (а) и примесных E_7, E_8 (б) локализованных состояний в зависимости от поглощенной энергии: а – кривые 1, 2 – чистый Al_2O_3 ; 3, 4 – НК при 100К; 5, 6 – НК при 300 К; б – населенность локализованных состояний в НК при 100 К: кривые 3, 4 – E_1 ; 7, 8 – E_7 и 9, 10 – E_8

Облучаемый НК накапливает носители заряда в первую очередь на собственную ловушку E_1 , ее установившаяся населенность в зависимости от

поглощенной энергии излучения и температуры в сравнении с чистым оксидом алюминия представлена на рис. 4.11а. В случае длительного облучения (от 3 с) малой мощности 0,002 Вт/кг (кривые 1, 3, 5 рис. 4.11а) ловушка населяется практически полностью уже при поглощенной энергии 20 Дж/кг. В случае импульсного облучения (100 нс) мощностью от 10^5 Вт/кг (кривые 2, 4, 6 рис. 4.11а) даже при 10^5 Дж/кг населенность ловушки не превысила 30 %. Как уже отмечалось выше, при большой мощности основным процессом становления равновесия является рекомбинация носителей заряда, а при малой – их захват на ловушки.

В отличие от чистого оксида алюминия, начальная населенность локализованных состояний ненулевая, поэтому установившаяся населенность локализованного состояния после облучения в НК оказывается выше (кривые 3-6, рис. 4.11а), чем в чистом оксиде алюминия (кривые 1-2, рис. 4.11а).

При облучении при $T=100$ К населенность собственной ловушки E_1 в нанокompозите уменьшается (кривые 3,4 рис. 4.11) в сравнении с населенностью при 300 К (кривые 5,6 рис. 4.11а), поскольку при низкой температуре часть заряда удерживается на глубоких примесных центрах (кривые 7-10, рис. 4.11б). Примесные локализованные состояния $E_m \leq E_6$ (табл. 4.1) даже при 100 К являются недостаточно глубокими для накопления и удержания заряда. Уже при поглощенной энергии ~ 5 Дж/кг (облучение длительностью от 3 с и мощности 0,002 Вт/кг – кривые 3, 7, 9 рис. 4.11б) и ~ 100 Дж/кг (облучение длительностью 100 нс и мощности от 10^5 Вт/кг – кривые 4, 8, 10 рис. 4.12б) примесные ловушки E_7 и E_8 оказываются полностью заполненными, и основным центром захвата становится собственная ловушка – E_1 .

Следует отметить, что в НК населенность уровня E_1 при малых интенсивностях облучения (кривые 3, 5 рис. 4.11а) растет несколько быстрее с ростом поглощенной энергии, чем в чистом оксиде алюминия (кривая 1 рис. 4.11а), что свидетельствует об увеличении чувствительности материала к поглощенной энергии.

На рис. 4.12 представлены временные зависимости населенностей уровней E_1 , E_7 , E_8 в НК при температуре облучения 100 К. Из него видно, что накопление заряда на ловушках идет более эффективно при малых мощностях облучения. Данная закономерность обусловлена тем, что основным процессом релаксации к равновесному состоянию в случае импульсного облучения является рекомбинация, а при длительном облучении – захват на ловушки.

Время релаксации к равновесному состоянию определяется долей мелких ловушек. Для нанокompозита при температуре 300 К оно составляет ~ 100 с, что на три порядка выше, чем у чистого оксида алюминия. С уменьшением температуры доля мелких ловушек в НК уменьшается и при 100 К время релаксации к равновесному состоянию составляет $\sim 0,1$ с, что сопоставимо с чистым оксидом алюминия. Время удержания заряда в нанокompозите при 300 К незначительно уменьшается по сравнению с чистым оксидом алюминия (~ 108 с).

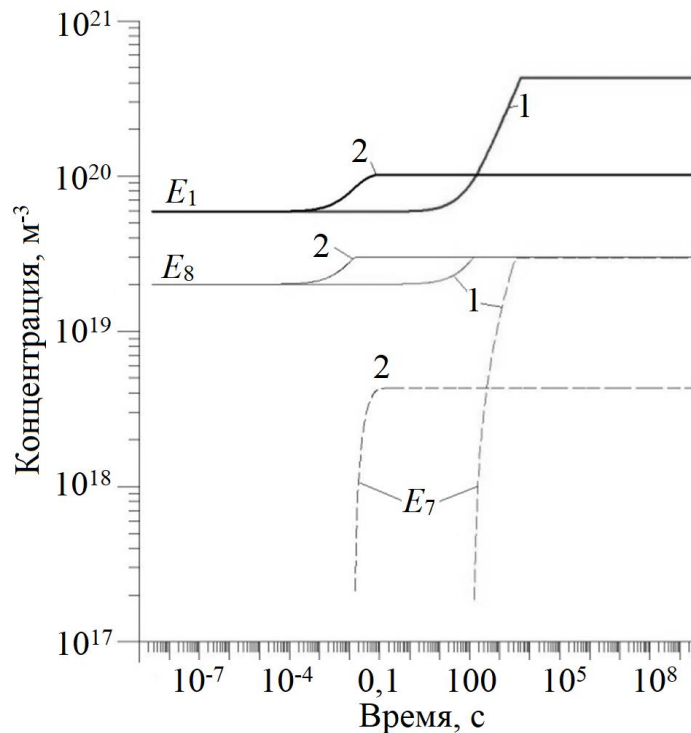


Рис. 4.12. Кинетика захваченного на ловушку заряда при облучении $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SrO}$ (2 нм, $5 \cdot 10^{-5}$ об.%) при дозе 10 Дж/кг: 1 – режим квазинепрерывного облучения (0,002 Вт/кг, $5 \cdot 10^3$ с); 2 – импульсное облучение (10^8 Вт/кг, 100 нс); $T=100$ К

При объемной доли наночастиц 10^{-4} % с радиусом 10 нм концентрация примесных центров составляет 10^{17} м^{-3} , что на 4 порядка меньше концентрации собственных ловушек. Установление равновесного состояния при 300 К дает значение темновой проводимости $\sim 3 \cdot 10^{-13} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$. В данном состоянии 30 из 32 ловушек примесного центра освобождены полностью, собственные ловушки заполнены лишь на 1,4 % и $5 \cdot 10^{-5}$ %. При отжиге практически все примесные центры освобождаются, а собственные ловушки заполнены на 1,5 % и $4 \cdot 10^{-4}$ %. Значение темновой проводимости имеет то же значение, что и при установлении равновесия без отжига.

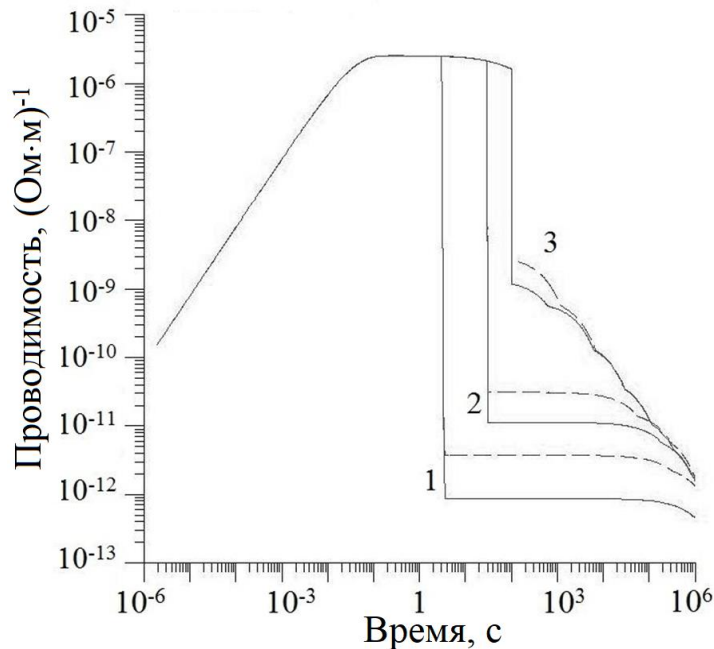


Рис. 4.13. Радиационная проводимость нанокompозита Al_2O_3 с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм и концентрации 10^{-4} об.% ($2 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$). (1) – облучение в течении 3 с; (2) – 30 с; (3) – 100 с. Мощность поглощенной дозы 0.02 Вт/кг. «Пунктир» – облучение без предварительного отжига, «сплошная линия» - облучение после отжига

Проведение отжига или его отсутствие отражается на радиационной проводимости нанокompозита при облучении малыми мощностями. Из рис. 4.13 видно, что проводимость неотожженного образца после облучения выше, чем у отожженного. Это различие тем больше, чем меньше время облучения (или доза). Причина такого отличия состоит в том, что у неотожженного образца имеется остаточная заселенность примесных уровней. По этой причине, при малых дозах облучения, населенность примесных

уровней у неотожженных образцов будет оставаться выше, чем у отоженных, что объясняет результаты, приведенные на рис. 4.13. При больших дозах облучения роль остаточной населенности у неотожженных образцов будет несущественной, что и показало численное моделирование.

Поведение радиационной проводимости во времени для больших мощностей дозы приведено на рис. 4.14. Важной закономерностью является неизменность значения проводимости во время облучения, как для чистого Al_2O_3 , так и для нанокомпозитов с различным объемным содержанием включений. Данная закономерность объясняется тем, что основную роль в формировании проводящих свойств, при концентрации ($<1\text{об.}\%$), играет ионизация матрицы.

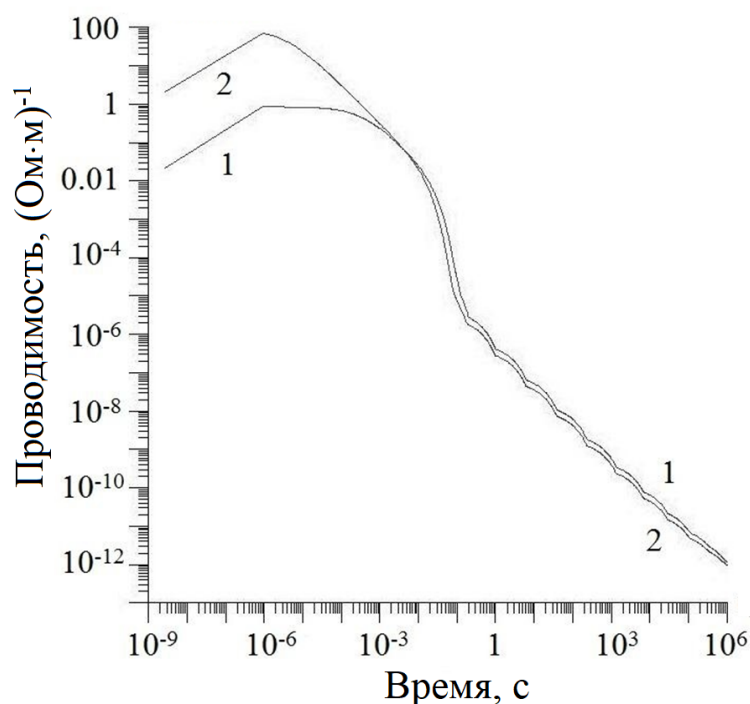


Рис. 4.14. Радиационная проводимость нанокомпозита Al_2O_3 с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм и концентрации 10^{-4} об.% ($2 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$). (1) – облучение 10^8 Вт/кг; (2) – 10^{10} Вт/кг. Длительность облучения 100 нс

Другой важной закономерностью является сильная зависимость от концентрации примесных центров как времени релаксации проводимости к равновесному значению после выключения облучения, так и самого значения равновесной проводимости. Данные закономерности хорошо видны из сравнения результатов, приведенных на рис. 4.5-6, 4.13-14.

4.3 Исследование термолюминесценции облученных нанокomпозиционных материалов на основе оксида алюминия

Нанокomпозиционные материалы на основе оксида алюминия используются в термолюминесцентных дозиметрах, поэтому необходимо провести исследование влияния размера и концентрации наночастиц на зависимость термостимулированной люминесценции от поглощенной энергии ионизирующего излучения.

Исследование ТСЛ облученных нанокomпозиционных материалов проводилось в несколько этапов:

На первом этапе, рассчитывалось равновесное состояние исследуемого нанокomпозиционного материала. Результирующие населенности представлены в таблице 4.2 для наночастиц радиуса 2 нм. В этом случае, ловушка 1,6 эВ практически не заполнена в отличие от отождѐнного нанокomпозита (таблица 4.1), где она была полностью заполнена.

На втором этапе проводилось облучение нанокomпозита ионизирующим излучением заданной мощностью и длительностью. Расчет проводился при комнатной температуре до некоторого нового равновесного состояния, к которому нанокomпозит стремился после облучения.

На третьем этапе проводилась обработка материала – предварительный нагрев до 436 К со скоростью 2 К/с.

На четвертом этапе материал охлаждали со скоростью 0,2 К/с до комнатной температуры.

На пятом этапе проводилась запись ТСЛ нанокomпозиционного материала со скоростью нагрева 2 К/с до 620 К.

Также проводилась запись ТСЛ нанокomпозиционного материала без предварительного нагрева, то есть пятый этап выполнялся сразу после облучения.

Таблица 4.2

Установившиеся равновесные населенности локализованных состояний для неотожженного нанокompозита Al_2O_3 с включением наночастиц SrO радиуса 2 нм и концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ об.%

m	Энергия $E_m, \text{эВ}$	Температура 300 К	
		Населенность $\frac{n_m}{M_m} \cdot 100, \%$	Время жизни $\tau_m, \text{с}$
Собственные состояния			
1	1,3	7,91	$\sim 10^8$
2	1,6	16,8	$\sim 10^{13}$
Примесные состояния			
3-7	0,0106 – 0,565	~ 0	~ 0
8	0,845	$\sim 1\%$	20,6

Перед исследованием ТСЛ нанокompозиционного материала посмотрим, как ведет себя интенсивность ТСЛ чистого оксида алюминия в зависимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения (кривые 1-3, рис. 4.15).

На рис. 4.15 представлена зависимость интенсивности первого пика ТСЛ чистого оксида алюминия (кривые 1, 5) в зависимости от поглощенной дозы ионизирующего излучения с предварительной обработкой (кривая 5), и без обработки (кривая 1).

Сначала рассмотрим облучение малыми мощностями (рисунок 4.15а) мощность излучения 0,002 Вт/кг, длительность излучения варьировалась от 3 до 10^5 с.

Увеличение интенсивности пика ТСЛ с ростом поглощенной энергии ионизирующего излучения связано с увеличением концентраций электронов и дырок, которые были сгенерированы во время облучения и захвачены на соответствующие локализованные состояния.

При исследовании радиационной проводимости было показано, что в случае, когда концентрация наночастиц превышает концентрацию собственных локализованных состояний, нанокompозит является

радиационно устойчивым, то есть неспособным к накоплению информации о поглощенной дозе. Поэтому в данном разделе будем исследовать наноккомпозит на основе Al_2O_3 , в котором концентрация наночастиц SrO не превышает концентрацию собственных локализованных состояний оксида алюминия.

На рис. 4.15 представлены интенсивности основного пика для наноккомпозита Al_2O_3 с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм (кривые 2, 5) и 2 нм (кривые 3, 6). Объемная доля наночастиц $5 \cdot 10^{-5}$ об.%. Параметры спектров обусловленных включениями наночастиц представлены в таблице 4.3, видно, что концентрация наночастиц на много меньше концентрации собственных ловушек оксида алюминия (10^{21} м^{-3}).

Таблица 4.3

Концентрация наночастиц в зависимости от размера при объемной доле $5 \cdot 10^{-5}\%$

Радиус наночастицы, (нм)	Концентрация наночастиц (м^{-3})	Энергетический диапазон ловушек (эВ)	Число ловушек в спектре (шт.)
2	$1,49 \cdot 10^{19}$	0,0106 – 0,85	6
5	$9,60 \cdot 10^{17}$	0,0255 – 1,03	15
10	$1,20 \cdot 10^{17}$	0,0105 – 1,05	32

На рис. 4.15 видно, что интенсивность ТСЛ для необработанного НК лежит выше, чем для чистого оксида алюминия. Наночастицы являются источниками дополнительных носителей заряда, поэтому в случае необработанного материала интенсивность пика ТСЛ для НК тем выше, чем меньше радиус наночастиц, поскольку при одной и той же объемной доле концентрация наночастиц меньшего радиуса максимальна.

В случае обработанных материалов наблюдается обратная зависимость интенсивности первого пика ТСЛ от радиуса наночастиц. Поскольку во время предварительного нагрева «примесные» ловушки опустошаются также, как и собственная ловушка 1,3 эВ.

Стоит заметить, что интенсивность ТСЛ обработанного НК с наночастицам радиуса 2 нм (кривая 6) лежит намного ниже других кривых, однако угол роста кривой 6 много выше. Во время обработки нанокompозита часть заряда, которая освобождается с «примесных» ловушек, а также с собственной ловушки глубиной 1,3 эВ, перезахватывается на «примесные» ловушки, поскольку их коэффициент захвата выше, чем на собственных ловушках. Большой коэффициент захвата уменьшает вероятность рекомбинации носителей заряда, что приводит к большему различию в значениях населенностей «примесных» ловушек при изменении дозы ионизирующего излучения. Для наночастиц радиуса 10 нм, не смотря на то, что сечения захвата на эти наночастицы больше, интенсивности первого пика ТСЛ для обработанных материалов практически идентичны чистому оксиду алюминия. Это обусловлено очень маленькой концентрацией наночастиц.

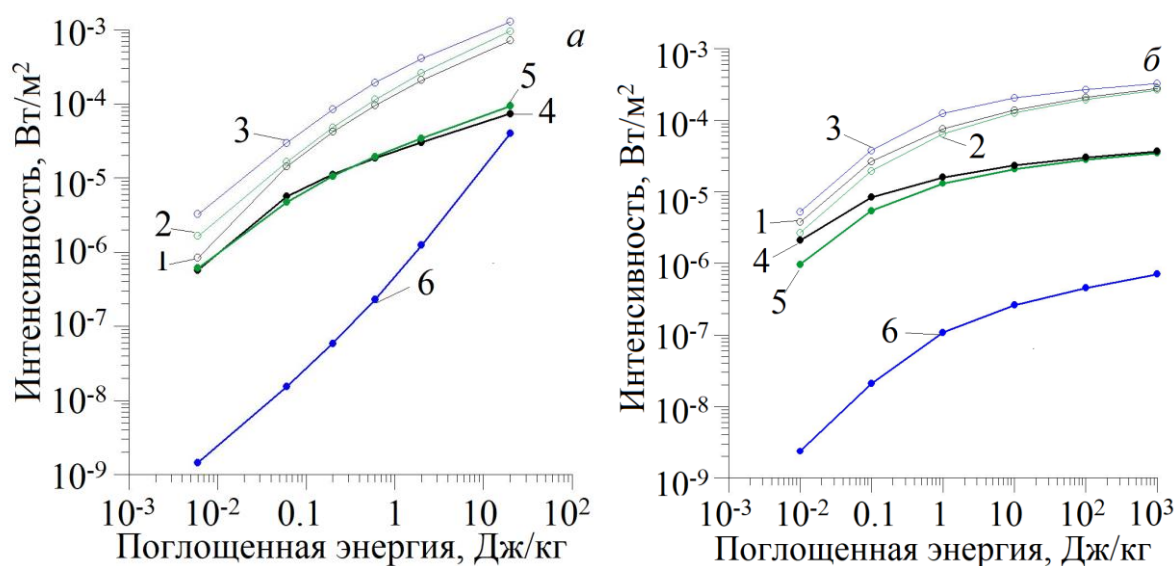


Рис. 4.15. Зависимость интенсивности основного пика ТСЛ от поглощенной энергии ионизирующего излучения: 1, 4 – чистый Al_2O_3 , 2-3, 5-6 – нанокompозит $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SrO}$. 1-3 – первый пик без предварительного нагрева, 4-7 – первый пик после предварительного нагрева. В зависимости от радиуса: кривые 2, 5 – 10 нм, 3, 6 – 2 нм. (а) длительность импульса от 3 до 1000 с, мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения 0.002 Вт/кг; (б) длительность импульса 100 нс, мощность поглощенной дозы варьировалась в диапазоне от 10^5 до 10^{10} Вт/кг

На рис. 4.15б представлено поведение интенсивности ТСЛ при облучении ионизирующим излучением большой мощностью: длительность облучения – 100 нс, мощность варьировалась в диапазоне от 10^5 до 10^{10} Вт/кг.

На рис. 4.15б наблюдается аналогичное поведение кривых интенсивности ТСЛ в зависимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения, что и при облучении малыми мощностями. Наибольшая чувствительность интенсивности ТСЛ к поглощенной дозе наблюдается в случае обработанного нанокompозита с наночастица радиуса 2 нм (кривая б).

Сравнивая рисунки 4.15а и 4.15б между собой, можно заметить, что интенсивность ТСЛ при облучении большими мощностями меньше, а также быстрее выходит на насыщение. Это объясняется разными процессами становления равновесия при облучении разными мощностями. В случае больших мощностей – основным процессом становления равновесия является рекомбинация носителей заряда, в случае малых мощностей – захват на ловушки.

На рисунке 4.16 показаны кривые ТСЛ нанокompозиционного материала Al_2O_3+SrO облученного ионизирующим излучением малой и большой мощностью в зависимости от радиуса включения в сравнении с чистым оксидом алюминия (кривая 1) без предварительной обработки.

На рисунке 4.16 представлены два пика ТСЛ, которые соответствуют мелким и глубоким локализованным состояниям. В случае нанокompозиционного материала в ТСЛ дают вклад также носители заряда, которые рекомбинируют после освобождения с «примесных» локализованных состояний. Большая интенсивность первого пика соответствует меньшему размеру наночастиц (2 нм, кривая 4), что связано с их большей концентрацией при одной и той же объемной доле и, следовательно, с большей концентрацией дополнительных носителей заряда, дающих вклад в ТСЛ. В случае 5 нм концентрация наночастиц меньше, и поведение нанокompозита ближе к чистому оксиду алюминия.

Чем больше размер наночастиц, тем меньше их концентрация при одной и той же объемной доле, и, соответственно, меньше интенсивность первого пика ТСЛ. Однако в случае наночастиц радиуса 10 нм второй пик кривой ТСЛ оказывается выше, чем у чистого оксида алюминия. В случае 2

нм, второй пик отсутствует. Это связано с сечением захвата «примесных» ловушек. В случае 2 нм сечение захвата и, соответственно, коэффициент захвата «примесных» ловушек много меньше, чем у 10 нм. При нагревании до 620 К в случае 2 нм примесный спектр активно освобождается и к 500 К оказывается практически полностью опустошенным. В случае 10 нм, сечение захвата больше, и при нагревании осуществляется активный перезахват на «примесные» центры.

Предварительный нагрев до 436 К перед записью кривой ТСЛ, приводит к частичному освобождению «примесных» ловушек и собственной ловушки 1,3 эВ. В результате такой обработки, первый и второй пики ТСЛ оказываются сравнимыми (рис. 4.17). Характер кривых в зависимости от размера включений сохраняется.

Также на рисунках 4.16-17 можно наблюдать смещение пика кривой ТСЛ в сторону меньших температур с уменьшением радиуса наночастицы. Энергетический спектр «примесных» центров для наночастицы 2 нм лежит немного выше, чем для наночастиц большего радиуса, таким образом, освобождение с этих ловушек начинается раньше. Также увеличение радиуса наночастиц приводит к увеличению коэффициента захвата на «примесные» ловушки. В результате увеличивается перезахват во время нагрева, что уменьшает скорость рекомбинации, уширяет пик кривой ТСЛ и сдвигает его в сторону больших температур.

На рис. 4.18 представлены дозовые зависимости интенсивности ТСЛ первого и второго пика для чистого оксида алюминия и нанокompозита с включением наночастиц SrO радиуса 5 и 10 нм.

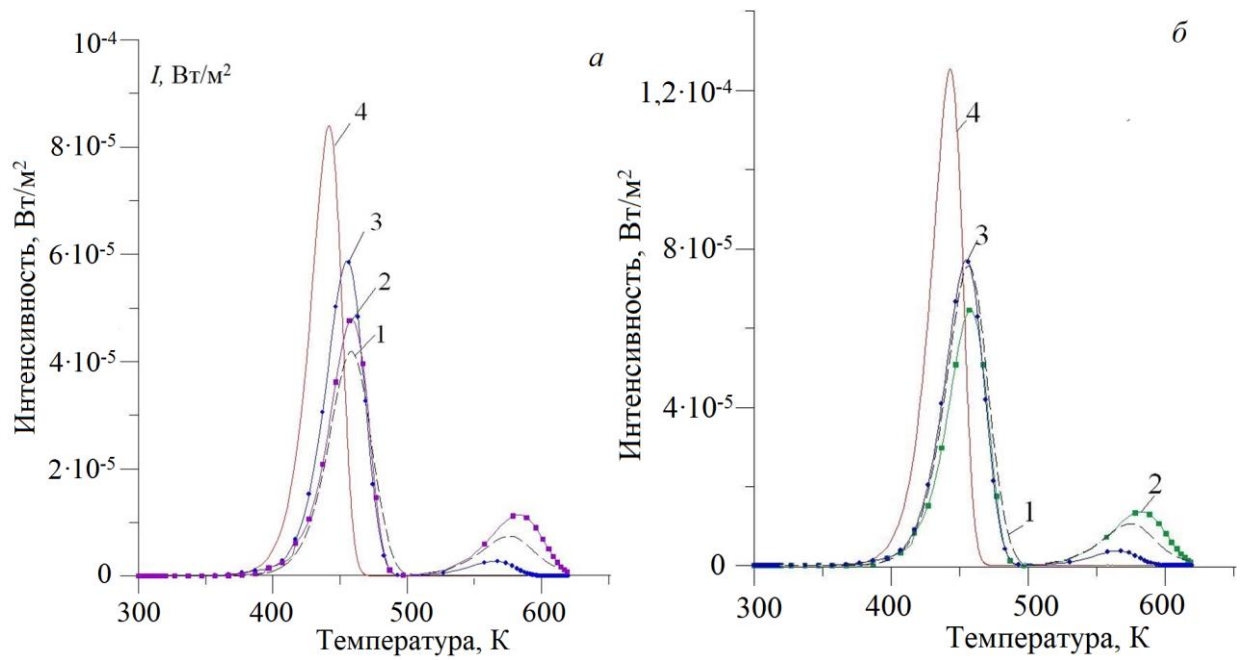


Рис. 4.16. Кривые ТСЛ в зависимости от размера наночастиц. 1 – чистый оксид алюминия; 2 – с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм; 3 – 5 нм, 4 – 2 нм; *a* – после облучения мощностью 0,002 Вт/кг и длительностью 100 с, *б* – после облучения мощностью 10^7 Вт/кг, и длительностью 100 нс. Результат без предварительной обработки

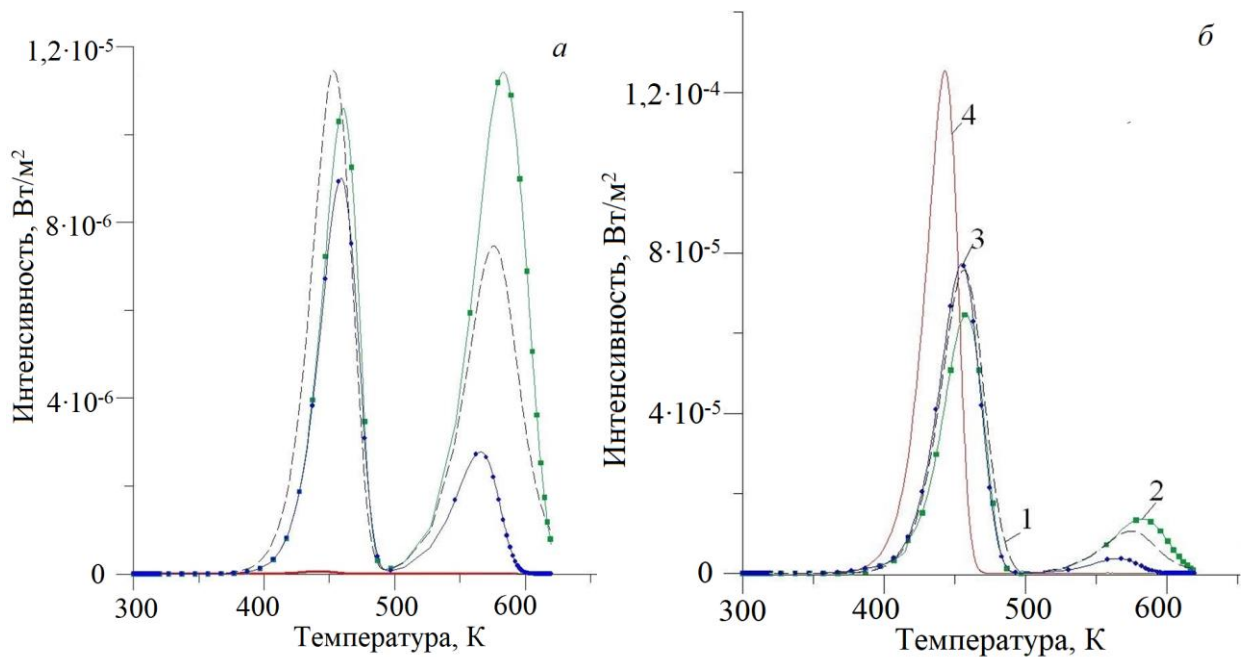


Рис. 4.17. Кривые ТСЛ в зависимости от размера наночастиц. 1 – чистый оксид алюминия; 2 – с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм; 3 – 5 нм, 4 – 2 нм; *a* – после облучения мощностью 0,002 Вт/кг и длительностью 100 с, *б* – после облучения мощностью 10^7 Вт/кг, и длительностью 100 нс. Результат после предварительной обработки

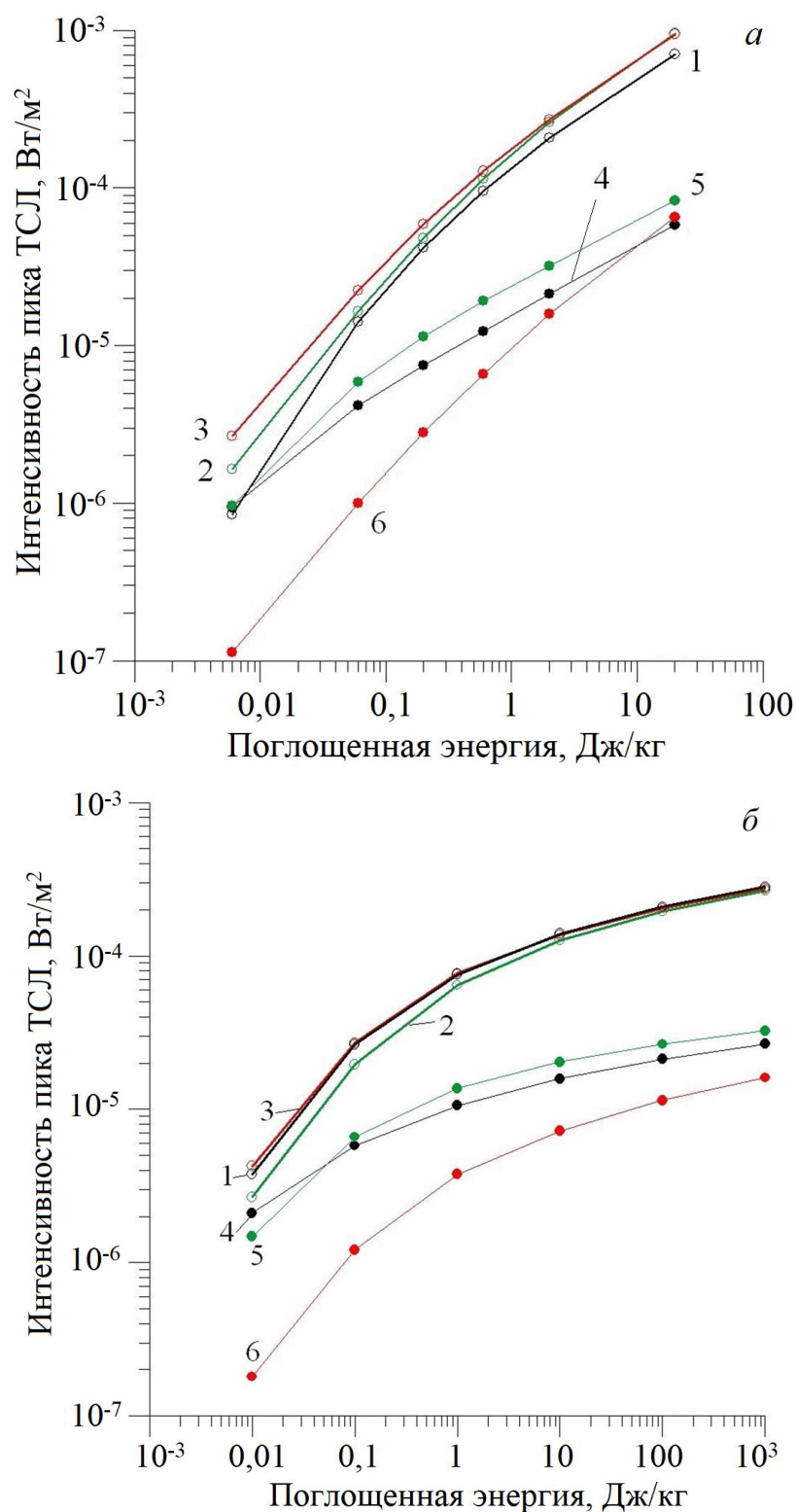


Рис. 4.18 Интенсивность второго пика ТСЛ для Al₂O₃+SrO в зависимости от размера наночастиц и поглощенной энергии ионизирующего вещества. 1,4 – чистый оксид алюминия; 2,5 – с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм; 3,6 – 5 нм. *а* – после облучения мощностью 0,002 Вт/кг и длительностью 100 с, *б* – после облучения мощностью 10⁷ Вт/кг, и длительностью 100 нс. 1-3 - результат без предварительной обработки; 4-6 – результат после предварительного нагрева.

Не смотря на то, что после расчета равновесной населенности собственная ловушка 1,6 эВ оказалась заполненной всего на 16 % (таблица 4.2), она не играет особой роли в накоплении заряда, из-за малого коэффициента захвата в сравнении с «примесными» ловушками, концентрация которых в случае 2 нм, достаточно высокая, чтобы удерживать носители заряда на себе и давать вклад в интенсивность первого пика.

Не смотря на то, что интенсивность второго пика у нанокompозита с включением наночастиц радиуса 10 нм оказалась выше, в сравнении с другими материалами, поведение интенсивности второго пика в зависимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения аналогично чистому оксиду алюминия. На рис. 4.18 можно наблюдать такую же закономерность, как и в случае первого пика ТСЛ для 2 нм (рис. 4.15). Чем меньше радиус наночастицы, тем ниже интенсивность, однако выше скорость приращения этой интенсивности в зависимости от поглощенной энергии ионизирующего излучения.

При получении результатов для отожжённого оксида алюминия наблюдается аналогичное поведение первого пика ТСЛ, в то время как интенсивность второго пика всегда постоянна, поскольку ловушка 1,6 эВ, которая отвечает за интенсивность второго пика изначально полностью заполнена и ее населенность никак не меняется при облучении и предварительном нагреве до 436 К (таблица 4.1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана физическая модель описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов, основанная на рассмотрении кинетики носителей заряда в рамках модели Роуза-Фаулера. Найден новый метод решения системы уравнений Роуза-Фаулера для произвольного спектра локализованных состояний. Тестовые расчеты продемонстрировали эффективность данного метода.

Из решения уравнения Шредингера был найден энергетический спектр локализованных состояний, обусловленных включением сферических наночастиц. Показано, что с увеличением размера наночастиц, увеличивается число энергетических уровней в спектре локализованных состояний, обусловленных включением наночастиц, причем увеличивается доля мелких ловушек. Также проведена оценка параметров (коэффициента захвата и частотного фактора) для «примесных» локализованных состояний.

Предложенная модель ионизации нанокomпозита учитывает как ионизацию матрицы, так и ионизацию включений. Ионизация включений учитывает изменение концентрации, как свободных носителей заряда, так и заселенность «примесных» энергетических состояний.

Исследование электрофизических свойств чистых ПММА и оксида алюминия, а также нанокomпозитов на их основе показало, что:

1. полупроводниковые наночастицы являются источником дополнительных носителей заряда, что приводит к увеличению значения темновой проводимости нанокomпозиционного материала с ростом концентрации наночастиц;

2. скорость релаксации к равновесному значению зависит от доли мелких ($E_m \leq kT$) ловушек в спектре, поскольку мелкие ловушки задерживают процесс рекомбинации и, следовательно, становление равновесия;

3. после облучения нанокomпозиционный материал стремится к новому равновесному значению, которое совпадает с темновым значением, в случае, когда концентрация «примесных» ловушек превышает концентрацию «собственных» ловушек матрицы. Поскольку глубокие ловушки ($E_m \gg kT$), которые отвечают за накопление заряда, в этом случае, оказываются полностью заполненными и не способными сохранять информацию о поглощенной дозе ионизирующего вещества;

4. в случае, когда концентрация «примесных» ловушек не превышает концентрацию собственных ловушек, нанокomпозиционный материал становится более чувствительным к радиации, чем чистый материал, поскольку «примесные» ловушки обладают большим сечением захвата и активнее захватывают носителей заряда во время облучения;

5. при облучении большими мощностями основным процессом становления равновесия является рекомбинация, при облучении малыми мощностями – захват на ловушки.

Исследование термостимулированной люминесценции чистого оксида алюминия и нанокomпозита с включением наночастиц SrO показало, что внедрение в оксид алюминия наночастиц, приводящих к формированию дополнительных электронных локализованных состояний, концентрация которых на порядок меньше концентрации собственных ловушек оксида алюминия, увеличивает зависимость интенсивности основного пика ТСЛ от поглощенной энергии ионизирующего излучения (чувствительность) при условии предварительного нагрева до 436 К. Увеличение чувствительности обусловлено более высоким коэффициентом захвата на «примесный» уровень в сравнении с собственным.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Dyuryagina, N.S. Using Rouse-Fowler Model to Describe Radiation-Induced Electrical Conductivity of Nanocomposite Materials / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // Journal of Physics: Conference series. – 2017. – V. 830, Iss. 1. P. 0123130–7.
2. Dyuryagina, N.S. Population kinetics of localized states in nanocomposite materials under radiation effect / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 58-67.
3. Дюрягина, Н.С. Радиационная электропроводность нанокomпозиционных материалов / Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88, № 6. – С. 864-873 / Dyuryagina, N.S. Radiation-induced electrical conductivity of nanocomposite materials / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // J. Technical Physics. – 2018. – V. 63, Iss. 6. – P. 838-847.
4. Dyuryagina, N.S. Thermoluminescence of Irradiated Nanocomposite Material Based on Aluminum Oxide / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // Journal of Physics: Conference series. – 2018. – V. 1115, № 5. – P. 052022-30.
5. Программа для ЭВМ «NANO_COM – программа расчета кинетики носителей заряда в нанокomпозиционном материале при воздействии ионизирующего излучения»: свидетельство № 201761931 / Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец; правообладатель ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)». Заявка 18.04.2017 № 2017613467; зарегистрирована в Реестре программ для ЭВМ 22.08.2017.

ПУБЛИКАЦИИ В СБОРНИКАХ ТЕЗИСОВ И ДОКЛАДОВ

6. Дюрягина, Н.С. Метод расчета электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов // Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец / Наука ЮУрГУ: материалы 67-й научной конференции преподавательского состава, аспирантов и сотрудников ЮУрГУ. Секции естественных наук. Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – С. 233–241.
7. Dyuryagina, N.S. Using Rouse-Fowler Model to Describe Radiation-Induced Electrical Conductivity of Nanocomposite Materials / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // 5th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016): Abstracts. Tomsk: TPU Publishing House, 2016. – P. 343.
8. Дюрягина, Н.С. Роль примесных локализованных состояний в формировании электрофизических свойств нанокomпозиционного материала / Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец // Тезисы докладов. XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18). Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2017. – С.183.
9. Дюрягина, Н.С. Влияние локализованных состояний на проводящие свойства нанокomпозиционного материала / Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец // Сборник тезисов докладов VI научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». Москва: ФГБУН ИХФ РАН, 2018. – С. 23-24
10. Dyuryagina N.S. Role of Localized States due to Nanoparticle Inclusion in Formation of electrical Conductive Properties of Nanocomposite Materials / N.S. Dyuryagina // Сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7т. Т. 1: Физика. Томск: Издательский Дом ТГУ, 2018. – С.24-26

11. Dyuryagina N.S. Thermoluminescence Spectra of Irradiated Nanocomposite Materials / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2018). Abstracts. Tomsk: TPU Publishing House, 2016. – P.505

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beecroft, L.L. Nanocomposite Materials for Optical Applications / L.L. Beecroft, C. K. Ober // *J. Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, Iss. 6. – P. 1302–1317.
2. Емельченко, Г.А. Наноконпозиты опал-ZnO: структура и эмиссионные свойства. / Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М.Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э.Н. Сааров, Е.Е. Якимов, С. Barthou, И.И. Зверькова. // *Физика и техника полупроводников.* – 2005. – Т. 39, № 11. – С. 1375–1379.
3. Nair, P.S. Preparation and characterization of polystyrene films containg PbS nanoparticles / P.S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V. Djokovic // *Journal of Materials Science.* – 2005. – V. 40. – P. 4407–4409.
4. Gorokhov, E. B. Study of optical properties of Ge nanoclusters in dielectric films using scanning ellipsometry / E. B. Gorokhov, V. A. Volodin, D. V. Marin, A. G. Cherkov, A. G. Borisov, S. V. Golod //14th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. – 2006. – V. 1. – P. 170–171
5. Gruzintsev, A.N. Luminescence of CVD ZnO nanocrystals of different shapes / A.N. Gruzintsev, A.N. Red'kin, E.E. Yakimov, Z.I. Makovei, C. Barthou, P. Benalloul // *Inorganic Materials, Nauka/Interperiodica.* – 2006. – V. 42. – P. 508–514.
6. Зотеев, А.В. Усиление комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых структурах / А.В. Зотеев, Л.А. Головань, Е.Ю. Круткова, А.В. Лактюнькин, Д.А. Мамичев, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.В. Астрова, Т.С. Перова // *Физика и техника полупроводников.* – 2007. – Т. 41, № 8. – P. 989–991.
7. Boyd R.W. Nonlinear optical properties of nanocomposite materials / R.W. Boyd, R.J. Gehr, G.L. Fischer, J.E. Sipe // *Pure and Applied Optics:*

Journal of the European Optical Society Part A – 1996. – V. 5, Iss. 5 – P. 505–512.

8. Разумов, К.А. Синтез и исследование полупроводниковых нанокompозитных материалов на основе сульфида кадмия / К.А. Разумов, А.Н. Ульзутуев, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 6. – С. 90–93.
9. Irimpan, L. Linear and nonlinear optical characteristics of ZnO-SiO₂ nanocomposites / L. Irimpan, B. Krishnan, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishna // Applied Optics. – 2008. – V. 2, Iss. 20. – P. 3044–3046.
10. Marin, D.V. Visible photoluminescence from Ge nanocrystals in GeO₂ matrix / D.V. Marin, V.A. Volodin, E.B. Gorokhov, H. Rinnert, P. Miska, M. Vergnat // 16th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. – 2008. – V. 1. – P.76–77.
11. Althues, H. Synthesis and Characterization of Transparent Luminescent ZnS:Mn/PMMA Nanocomposites / H. Althues, R. Palkovits, A. Rumpelcker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, S. Kaskel // Chemistry of Materials. – 2006. – V. 18. – P. 1068–1072
12. Irimpan, L. Spectral and Nonlinear Optical Characteristics of ZnO Nanocomposites / L. Irimpan, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan // Advances Materials. – 2010. –V. 2. – P. 117–137.
13. Gruzintsev, A.N. Dependence of the stimulated luminescence threshold in ZnO nanocrystals on their geometric shape/ A.N. Gruzintsev, A.N. Red'kin, C. Barthou // Semiconductors, SP MAIK Nauka/Interperiodica. – 2010. – V. 44. – P. 628–633 .
14. Гончар, К.А. Увеличение интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в одномерных фотонных кристаллах на основе пористого кремния / К.А. Гончар, Г.К. Мусабек, Т.И. Таурбаев, В.Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 5. – С. 625–628.

15. Lakshmi, J.S. Band gap tuning and improved optical properties of ZrO_2 - SnO_2 nanocomposite thin films prepared by sol-gel route / J.S. Lakshmi, I.J. Berlin, J.K. Thomas, P.V. Thomas, K. Joy // *Journal of Physics: Conferenc Series*. – 2011. – V. 23. – P. 1–6.
16. Kasim, F.A. Preparation and optical properties of CdS/Epoxy nanocomposites / F.A. Kasim, M.A. Mahdi, J.J. Hassan, S.K. Al-Ani, S.J. Kasim // *Int. J. Nanoelectronics and Materials*. – 2012. – V. 5, P. 57–66.
17. Pan, S. ZnS-Graphene nanocomposite: Synthesis, characterization and optical properties / S. Pan, X. Liu // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 191. – P. 51–56.
18. Алешин, А.Н. Электрические и оптические свойства светоизлучающих полевых транзисторов на основе композитных пленок полимера МЕН-PPV с наночастицами ZnO / А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусаков // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2388–2393.
19. Бахтинов, А.П. Морфология поверхности и электрические свойства гибридных структур, сформированных на основе слоистого полупроводника с наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями Au/Ni/<C>/n- Ga_2O_3 /p-GaSe<KNO₃> / А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.В. Нетяга, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46. – С. 356–368.
20. Шалин, А.С. Наноматериал повышенной прозрачности А.С. Шалин, А.С. Кадочкин // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2012. – Т. 14. – С. 1114–1119.
21. Цацульников, А.Ф. Композитные InGaN/GaN/InAlN-гетероструктуры, излучающие в желто-красной области спектра / А.Ф. Цацульников, В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, М.М. Рожавская, С.О. Усов, П.Н. Брунков, М.А. Синицын, Д.В. Дадыдов, М.Н. Мизеров, Н.А. Черкашин // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46. – С. 1304–1308.

22. Devi, S. Preparation-method-dependent morphological, band structural, microstructural, and photocatalytic properties of noble metal–GaNbO₄ nanocomposites / S.Devi, S. Kelkar, V. Kashid, H.G. Salunke, N.M. Gupta. // RSC Advances. – 2013. – V. 3. – P. 16817–16828.
23. Sanchez, V.M. Optical Properties of Au Nanoparticles Included in Mesoporous TiO₂ Thin Films: A Dual Experimental and Modeling Study / V.M. Sanchez, E.D. Martinez, M.L. Martinez Ricci, H. Troiani, G.J.A.A. SolerIllia // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – P. 7246–6725.
24. Денисюк, И.Ю. Исследование и разработка люминесцентных нанокompозитов для интегрально-оптических микрочипов / И.Ю. Денисюк, Ю.Э. Бурункова, Н.О. Собошук // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – Т. 6. – С. 116–118.
25. Panniello, A. Nanocomposites Based on Luminescent Colloidal Nanocrystals and Polymeric Ionic Liquids towards Optoelectronic Applications / A. Panniello, Ch. Ingrosso, P. Coupillaud, M.Tamborra, E. Binetti, M. Lucia Curri, A. Agostiano, D. Taton, M.Striccoli // Materials. – 2014. – V. 7. – P. 591–610.
26. Paul, S. Optical properties of ZnO thin films prepared by automatic sol-gel method / S. Paul, M.F. Hossain, M.H. Islam, M.A. Raihan, S. Chakladar // Electrical Information and Communication Technology, Electrical Information and Communication Technology (EICT) . – 2014. – V.1. – P.1–4.
27. Лядов, Н.М. Исследование оптических свойств ZnO и Al₂O₃, имплантированных ионами серебра / Н.М. Лядов, А.И. Гумаров, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, В.В. Базаров, И.А. Файзрахманов. // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – С. 62–65.
28. Wilcoxon, J.P. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals / J.P. Wilcoxon, P.P. Provencio, G.A.Samara // Phys. Rev. B, American Physical Society. – 2001. – V. 64. – P. 1–9.

29. Chen, W. Full-Color Emission and Temperature Dependence of the Luminescence in Poly-P-phenylene ethynylene – ZnS/Mn²⁺ Composite Particles / W. Chen, A.G. Joly, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, Sh. Wang // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – P. 6544–6551.
30. Jana, S. Optical and dielectric properties of PVA capped nanocrystalline PbS thin films synthesized by chemical bath deposition / S. Jana, R. Thapa, R. Maity, K.K. Chattopadhyay // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2008. – V.40. – P.3121–3126.
31. Alhamed, M. Structural and optical properties of ZnO:Al films prepared by the sol–gel method / M. Alhamed, W. Abdullah // *Journal of Electron Devices*. – 2010. – V. 7. – P. 246–252.
32. Hari, M. Linear and Nonlinear Optical Properties of Gold Nanoparticles Stablized with polyvinyl Alcohol / M. Hari, J.A. Santi, N. Balan, M. S, R.Kumar, G. Mishra, R.R. Yadhav, P. Radhakrishnan, V.P.N. Nampoori // *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. – 2011. – V. 20. – P. 467.
33. Christobel, G.J. Luminescence properties of ZnS-ZnO nanocomposites synthesized by solvothermal method / G.J. Christobel, C.K. Mahadevan // *International Conference on “Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies” (ICANMEET-2013)*. – 2013. – V. 1. – P. 309–312.
34. Muradov, M.B. Study of dielectric properties of CdS/PVA nanocomposites obtained by using successive ionic layer adsorption and reaction / M.B. Muradov, K.A. Yusifova, G.M. Eyvazova, R.K. Mammadov, A.Z. Salahova // *World Journal of Condensed Matter Physics*. – 2013. – V.3. – P.82–86.
35. Алешин, А.Н. Органические светодиоды на основе пленок поливинилкарбазола, легированных полимерными наночастицами / А.Н. Алешин, А.Д. Соколовская, И.П. Щербаков, П.Н. Брунков, В.П. Улин // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – С. 617–621.
36. Леденцов, Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С.

- Конев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 385–410.
37. Володин, В.А. Фотолюминесценция в пленках GeO_2 , содержащих нанокристаллы германия / В.А. Володин, Е.Б. Горохов, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, Д.А. Орехов // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т. 77. – С. 485–488.
38. Горохов Е.Б. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в пленках GeO_2 / Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов, А.Г. Черков, А.К. Гутаковский, В.А. Швец, А.Г. Борисов, М.Д. Ефремов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – С. 1210–1217.
39. Formo, E. Functionalization of electrospun TiO_2 nanofibers with Pt nanoparticles and nanowires for catalytic applications / E. Formo, E. Lee, D. Campbell, Y. Xia // Nano Letters. – 2008. – V.8, Iss.2. – P.668–672.
40. Талочкин, А.Б. Фотопроводимость многослойных структур Si/Ge с квантовыми точками Ge, псевдоморфными к Si-матрице / А.Б. Талочкин, И.Б. Чистохин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 42, № 9. – С. 1209–1213.
41. Kawai, T. Adsorption characteristics of polyvinyl alcohols on modified zeolites / T. Kawai. // Colloid and Polymer Science, Springer Berlin Heidelberg. – 2014. – V. 292. – P. 533–538.
42. Sahoo, N.G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan // Progress in Polymer Science. – 2010. – V. 35. – P. 837–867.
43. Faupel, F. Metal–Polymer Nanocomposites for Functional Applications / F. Faupel, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, M. Elbahri // Advanced Engineering Materials, WILEY–VCH Verlag. – 2010. – V. 12. – P. 1177–1190.

44. Liu, F. Electrical and Optical Properties of Polymer-Au Nanocomposite Films Synthesized by Magnetron Cosputtering / F. Liu, S. Shang, Y. Duan, L. Li // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 123. – P. 2800–2804.
45. Kubackaa, A. Tailoring polymer-TiO₂ film properties by presence of metal (Ag, Cu, Zn) species: Optimization of antimicrobial properties / A. Kubackaa, M. Ferrera, M. Fernandez-Garciaa, C. Serranob, M.L. Cerradab, M. Fernandez-Garcia // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 104. – P. 346–352.
46. Hu, K. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications / K. Hu, D.D. Kulkarni, I. Choi, V.V. Tsukruk // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – V. 1. – P. 1934–1972.
47. Jeon, I.-Y. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles / I.-Y. Jeon, J.-B. Baek // *Materials*. – 2010. – V. 3. – P. 3654–367.
48. Li, S. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications / S. Li, M.M. Lin, M.S. Toprak, D.K. Kim, M. Muhammed // *Nano Reviews*. – 2010. – V. 1. – P. 1–19.
49. Fanjung, L. Electrical and optical properties of polymer-Au nanocomposite films synthesized by magnetron cosputtering / L. Fanjung, Sh. Songmin, D. Yajun, L. Liang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 123. – P. 2800–2804.
50. Zidan, H.M. Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films / H.M. Zidan, M. Abu-Elnader // *Physica B*. – 2005. – V. 355. – P. 308–317.
51. Anthony, J.K. Particle size-dependent giant nonlinear absorption in nanostructured Ni-Ti alloys / J.K. Anthony, H.Ch. Kim, H.W. Lee, S. K. Mahapatra, H.M. Lee, Ch.K. Kim, K. Kim, H. Lim, F. Rotermund. // *Optics Express*. – 2008. – V. 16, Iss. 15. – P. 11193–11202.

52. Dirmyer, M.R. Thermal and electrical conductivity of size-tuned bismuth telluride nanoparticles / M.R. Dirmyer, J. Martin, G.S. Nolas, A. Sen, J.V. Badding // *Small*. – 2009. – V. 5, Iss. 8. – P. 933–937.
53. Wang, K. Size-related third-order optical nonlinearities of Au nanoparticles arrays / K. Wang, H. Long, M. Fu, G. Yang, P. Lu // *Optic Express*. – 2010. – V. 18, Iss. 13. – P. 13874–13879.
54. Banerjee, S. Influence of Al Particle Size and Lead Zirconate Titanate (PZT) Volume Fraction on the Dielectric Properties of PZT-Epoxy-Aluminum / S. Banerjee, K.A Cook-Chennault // *Journals of Engineering Materials and Technology*. – 2011. – V. 133, Iss. 041016. – P. 1–6.
55. Екимов, А.И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363–366.
56. Furukawa, S. Quantum size effect on the optical band gap of microcrystalline Si:H / S. Furukawa, T. Miyasato // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 38, Iss. 8. – P. 5726–5729.
57. Hayashi, S. Quantum size effects in Ge microcrystals embedded in SiO₂ thin films / S. Hayashi, M. Fujii, K. Yamamoto // *Japanese J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 28, Iss. 8. – P. L1464–L1466.
58. Maeda, Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of quantum-confinement mechanism / Y. Maeda // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 51, Iss. 3. – P. 1658–1670.
59. Boev, V.I. Incorporation of CdS nanoparticles from colloidal solution into optically clear ureasilicate matrix with preservation of quantum size effect / V.I. Boev, A. Soloviev, C.J.R. Silva, M.J.M. Gomes // *Solid State Sciences*. – 2006. – V. 8. – P. 50–58.
60. Мурадов, М.Б. Диэлектрическая релаксация в нанокompозитах CdS/ПВС / М.Б. Мурадов, Г.М. Эйвазова, Р.Г. Гаджимамедов // *Прикладная физика*. – 2008. – Т. 4. – С. 135–138.

61. Бачериков, Ю.Ю. Фотолюминесценция наночастиц CdSe в пористом GaP / Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк, Ю.И. Яценко, В.В. Кидалов, Е.В. Коломинская, Ю.Ф. Ваксман // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1473–1476.
62. Мисуркин, И.С. Электропроводность нанокомпозитов поли-п-ксилилен + CdS / И.С. Мисуркин, С.В. Титов, Т.С. Журавлева, И.В. Клименко, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, С.Н. Чвалун / Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 3. – С.534–540.
63. Белогорохов, А.И. Полярные оптические фононы в полупроводниковых нанокристаллах CdS / А.И. Белогорохов, И.А. Белогорохов, Р.П. Миранда, М.И. Василевский, С.А. Гаврилов. // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 131, № 1. – С. 123–132.
64. Pattabi M. Photoluminescence study of PVP capped CdS nanoparticles embedded in PVA matrix / M. Pattabi, B.S. Amma, K. Manzoor // Materials Research Bulletin. – 2007. – V.42. – P.828–835.
65. Raevskaya, A.E. Preparation and optical properties of polyethylene-imine-stabilized colloidal CdSe and CdS_xSe_{1-x} quantum dots / A.E. Raevskaya, G.Ya. Grodzyuk, A.V. Korzhak, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, V.N. Dzhagan, M.Ya. Valakh, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, N.N. Mel'nik, T.N. Zavaritskaya, T.N. Kucherenko, O.S. Plyashechnik // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2011. – V. 46, Iss. 6. – P. 416–421.
66. Shamilov, R.R. Polymethylmethacrylate nanocomposites based on quantum dots of CdSe and CdSe/CdS synthesized in a water-ethanol medium / R.R. Shamilov, Yu.G. Galyametdinov // Bulletin of the Kazan Technological University. – 2013. – V. 16, Iss. 15. – P. 322–324.
67. Popov, V. K. A route to diffusion embedding of CdSe/CdS quantum dots in fluoropolymer microparticles / V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, L.I. Krotova, A.O. Rybaltovskii, D.C. Smith, P.S. Timashev, J. Yang, Yu.S. Zavorotnyi , S.M. Howdle // Green Chemistry. – 2011. – V. 13, Iss. 10. – P. 2696–2700.

68. Tomczak, N. Designer polymer–quantum dot architectures / N. Tomczak, D. Janczewski, M. Han and G. J. Vancso // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – V. 34. – P. 393–430.
69. Jin, F. A facile layer-by-layer assembly method for the fabrication of fluorescent polymer|quantum dot nanocomposite thin films / F. Jin, M. Zheng, M. Zhang, Zh. Zhso And X. Duan // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 33206–33214.
70. Khanna, P. K. Light emitting CdS quantum dots in PMMA: Synthesis and optical studies / P. K. Khanna, N. Singh // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 127. – P. 474–482.
71. Kukhta, A.V. Polymer-Semiconductor Nanocomposites Thin Films for Field Emission Displays / A.V. Kukhta, E.E. Kolesnik, S.A. Vorobyova, A.I. Lesnikovich, A. Kudlash, P.K. Khanna // *SID Conference Record of the International Display Research Conference*. – 2007. – P. 334–336.
72. Viratyaporn, W. Effect of nanoparticles on the thermal stability of PMMA nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization / W. Viratyaporn, R.L. Lehman // *J. Therm Anal Calorim*. – 2011. – V. 103. – P. 267–273.
73. Padmaja, S. Tunable luminescence and transmittance nature of CdS:PMMA nanocomposites for optoelectronic applications / S. Padmaja, S. Jayakumar // *Optics and Laser Technology*. – 2019. – V. 112. – P. 409–412.
74. Кортов, В.С. Твердотельная дозиметрия // В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров // *Известия Томского политехнического университета*. = 2000. – Т. 303. – С. 35–45.
75. Головань, Л.А. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем / Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // *Успехи физических наук*. – 2007. – Т. 177, № 6. – С. 619–638.
76. Maxwell-Garnett, J.C. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films / J.C. Maxwell-Garnett // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 1904. – V. 203. – P. 385–420

77. Boyd, R.W. Nonlinear optical properties of nanocomposite materials / R.W. Boyd, R. J. Gehr, G. L. Fischer, J.E. Sipe // *J. Pure Appl. Opt.* – 1996. – Iss. 5. – P. 505–512.
78. Askari, A. Optical properties of a metalo-dielectric nanocomposite: small gold spherical nanoparticles in a cylindrical di-block copolymer / A. Askari, L. Rahimi, A. Bahrapour, G. Pepe // *The European Physical Journal B*, Springer-Verlag. – 2013. – V. 86. – P. 1–8.
79. Benchaabane, A. Performances of effective medium model in interpreting optical properties of polyvinylcarbazole: ZnSe nanocomposites / A. Benchaabane, Z.B. Hamed, F. Kouki, M.A. Sanhoury, K. Zellama, A. Zeinert, H. Bouchriha // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – P. 1–9.
80. Покутний, С.И. Квантово-размерный эффект Штарка в квазинульмерных полупроводниковых структурах / С.И. Покутний // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, № 9. – С. 1120–1124.
81. Покутний, С.И. Поглощение и рассеяние света на одночастичных состояниях носителей заряда в полупроводниковых квантовых точках / С.И. Покутний // *Физика и техника полупроводников*. – 2006 – Т. 40, № 2. – С. 223–229.
82. Шпак, А.П. Межзонное поглощение света полупроводниковыми нанокристаллами / А.П. Шпак, С.И. Покутний, В.А. Смынтына, В.Н. Уваров // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 83–95.
83. Покутний, С.И. Экситонные состояния в наносистемах / С.И. Покутний, А.П. Шпак, В.Н. Уваров, М.С. Покутний // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2009. – Т. 7. – С. 941–944.
84. Головань, Л.А.. Учет динамической деполяризации в модели эффективной среды для описания оптических свойств анизотропных наноструктурированных полупроводников / Л.А. Головань, С.В.

- Заботнов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 2. – С. 230–234.
85. Кульчин, Ю.Н. Спектр пропускания света диэлектрическими наночастицами в объемных гетерокомпозитах / Ю.Н. Кульчин, В.П. Дзюба, А.В. Щербаков // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 3. – С. 349–356.
86. Дзюба, В.П. Нелинейность показателя преломления диэлектрических композитов в слабых оптических полях / В.П. Дзюба, А.Е. Краснюк, Ю.Н. Кульчин // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 21. – С. 1–9.
87. Дзюба, В.П. Модель нелинейного пропускания света диэлектрическими нанокompозитами / В.П. Дзюба, А.Е. Краснюк, Ю.Н. Кульчин, И.В. Дзюба // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 3. – С. 306–311.
88. Лейман, В.И. Энергетическая дисперсия локализованных состояний в светочувствительных нанокристаллах / В.И. Лейман // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – С. 1689–1694.
89. Володин, В.А. Улучшенная модель локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния / В.А. Володин, В.А. Сачков // Журнал экспериментальной и технической физики. – 2013. – Т. 143, № 1. – С. 100–108.
90. Роуз, А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз. – М.: Мир, 1966. – 192 с.
91. Тютнев, А.П. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующего излучения / А.П. Тютнев, В.С. Саенко, К.Д. Пожидаев, Н.С. Костюков. – М.: Наука, 2005. – 453 с.
92. Тютнев, А.П. Численный анализ модели Роуза-Фаулера-Вайсберга / А.П. Тютнев, Д.Н. Садовничий, С.Г. Боев // Радиационная химия. – 1995. – Т. 29, № 2. – С. 115–119.
93. Tyutnev, A.P. Experimental and Theoretical Studies of Radiation-Induced Conductivity in Spacecraft Polymers / A.P. Tyutnev, V.S. Saenko, E.D.

- Pozhidaev, R. Ikhsanov // IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE. – 2015. – V. 43, Iss 9. – P. 2915–2924.
94. Вайсберг, С.Э. Исследование радиационной электропроводности полимеров / С.Э. Вайсберг, В.П. Сичкарь, В.Л. Карпов. // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. (A)13, № 11. – С. 2502–7.
95. Мильман, И.И. Температурное тушение в люминесценции анионодефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / И.И. Мильман, В.С. Кортов, В.И. Кирпа // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37, № 4. – С. 1139–1159.
96. Кортов, В.С. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // Физика твердого тела – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 916–920.
97. Nikiforov, S.V. Simulation of the superlinearity of dose characteristics of thermoluminescence of anion-defective aluminum oxide / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.G. Kazantseva // Physics of the Solid State. – 2014. – V. 56, Iss. 3. – P. 554–560.
98. Nikiforov, S.V. Simulation of sublinear dose dependence of thermoluminescence with the inclusion of the competitive interaction of trapping centers / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov // Physics of the Solid State. – 2014. – V. 56, Iss. 10. – P. 2064–2068.
99. Ванников, А.В. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства / В.К. Матвеев, В.К. Сичкарь, А.П. Тютнев. – М.: Наука, 1982. – 273 с.
100. Орешкин, П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П.Т. Орешкин – М.: Высшая школа, 1977. – 448 с.
101. Mohamad, N. The Effect of Filler on Epoxidised Natural Rubber-Alumina Nanoparticles Composites / N. Mohamad, A. Muchtar, M. Jameelah, Gh. Dahlan, Hj. Mohd, Ch.H. Azhari // European Journal of Scientific Research. – 2008. – V. 24, Iss. 4. – P. 538–547.

102. Электреты / под редакцией Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 486 с.
103. Ковалев, В.П. Вторичные электроны / В.П. Ковалев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 177 с.
104. Кононов, Б.А Перенос быстрых электронов в слоистых материалах / Б.А. Кононов, Ю.М. Степанов, А.П. Яловец // Атомная энергия. – 1977. – Т. 42, № 4. – С. 326–328.
105. Kosh, H.W. Bremstrahlung cross-section formulas and related data / H.W. Kosh, J.W. Motz // Rev.Mod. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 920–955.
106. Немец, О.Ф. Справочник по ядерной физике / О.Ф. Немец, Ю.В Гофман. – Киев: Наукова думка, 1975. – 416 с.
107. Новиченок, Л.Н. Теплофизические свойства полимеров / Л.Н. Новиченок, З.П. Шульман // Минск: «Наука и техника», 1971. – 120 с.
108. Шелудяк, Ю.Е. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров, Л.А. Малинин, В.Н. Цалков // М.: Научно-производственное объединение «Информация и технико-экономические исследования», 1992. – 185 с.
109. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках. / Ж. Панков. – М.:«Мир», 1973. – 457 с.
110. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. пос. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: «Профессия», 2003. – 240 с.