

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ И КОМПЛЕКСЫ ПРОГРАММ. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Владимир Семенович ШЕЙНКМАН¹

Юлия Юрьевна ЕРИНА²

Олег Анатольевич СИМОНОВ³

УДК 551.79 + 550.93

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КВАРЦ С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СИГНАЛА

¹ кандидат географических наук; старший научный сотрудник,
Институт криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук;
Тюменский индустриальный университет,
Тюменский институт криологии и криософии
Тюменского государственного университета
v.s.shejnkman@utmn.ru

² магистрант, Тюменский государственный университет,
инженер, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук
erina.yulya@inbox.ru; ORCID: 0000-0002-8577-1044

³ кандидат физико-математических наук, заместитель директора,
Тюменский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
s_o_a@ikz.ru; ORCID: 0000-0003-2362-3588

Цитирование: Шейнкман В. С. Численное моделирование воздействия радиоактивного излучения на кварц с дефектами кристаллической структуры и анализ термолюминесцентного сигнала / В. С. Шейнкман, Ю. Ю. Ерина, О. А. Симонов // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Том 6. № 4 (24). С. 158-178. DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-158-178

Аннотация

Для разработки методов термолюминесцентного (ТЛ) датирования по кварцсодержащим породам, в рамках зонной модели была проведена серия численных экспериментов по изучению темпов накопления электронов в дефектах кристаллической структуры кварца под воздействием радиоактивного излучения. В кристалле моделировались ловушки электронов двух разных типов и один центр свечения. Численно решалась система дифференциальных уравнений, связывающая скорости изменения концентраций электронов в дефектах кристаллической структуры и концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

Показано, что интенсивное радиоактивное облучение изменяет динамическое равновесие концентрации электронов в ловушках, что существенным образом изменяет форму стимулируемого ТЛ-сигнала, фиксируемого при нагреве образцов песчинок кварца. В соответствии с этим необходимая для абсолютного датирования чувствительность материала-маркера к дозе радиоактивного облучения образцов, получаемая посредством его интенсивного радиоактивного облучения, не может быть определена правильно. Численные эксперименты также подтвердили возможность датирования образцов по положению максимума ТЛ-сигнала на временной оси и получения датировок по амплитуде ТЛ-сигнала.

Ключевые слова

Термолюминесценция, абсолютное датирование, зонная модель полупроводника, ловушки электронов, центры свечения, дефекты кристаллической структуры кварца.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-158-178

Введение

Абсолютное датирование горных пород — важнейший инструмент геологических исследований, без которого невозможно отследить ход геологических процессов во времени и создать надежную основу для оценок окружающей среды.

Несмотря на то, что абсолютные датировки востребованы различными областями науки, их получение в нужном объеме и качестве часто проблематично для исследователей. Это связано с рядом причин. Традиционные методы датирования трудоемки, требуют дорогой и длительной процедуры пробоподготовки, сложного и далеко не всегда доступного для исследователей оборудования. В итоге исследователи не имеют возможности датировать требуемый им объем геологического материала и применять статистический контроль возрастных определений, который считается основным показателем достоверности данных. Кроме того, для ряда геологических объектов традиционные методы датирования [7] неприменимы.

Выход из сложившейся ситуации — поиск и применение новых методов и технологий датирования, новых подходов к интерпретации данных, позволяющих найти решение для назревших проблем.

Обзор методов и технологий датирования четвертичных отложений с оценкой их перспективности представлен в работе [8]. Автором рассмотрен метод ТЛ датирования объектов квартера, обоснованный еще в 1960-х гг. Г. В. Морозовым [5] и А. И. Шлюковым [22]. Несмотря на кажущуюся наглядность и простоту ТЛ-метода датирования, интерпретация ТЛ-сигнала с целью определения возраста (по абсорбированной минералом-таймером дозы радиации) требует серьезной теоретической и методологической доработки [6, 21].

ТЛ-датирование относится к дозиметрическим методам. В отличие от радиометрических, в которых материалом-таймером являются радиоактивные элементы (^{14}C , изотопы урана и т. д.), в дозиметрических, в частности — методах стимулированной люминесценции (СЛ), используют вещества-таймеры, способные накапливать информацию, в виде абсорбированной ими дозы облучения, о времени их нахождения в радиационном поле. В СЛ это минералы-люминофоры, как правило диэлектрики. При стимулировании в них люминесценции накопленная энергия высвобождается в виде излучения, фиксируемого приборами. Для вычисления возраста необходимо измерить параметры СЛ-сигнала, интенсивность фонового радиационного поля, вычислить максимальную дозу излучения, которую может накопить минерал, и определить скорость поглощения минералами излучения [6].

Стимулирование люминесцентного свечения может осуществляться разными способами [3]. Термический, в соответствии с которым получил название метод ТЛ-датирования, — один из наиболее отработанных, а главное — при определенной методике он позволяет проводить серийный отбор и статистический контроль датировок и может быть доступен для исследователей любого профиля.

Как правило, в качестве минерала-таймера в ТЛ-датировании используют силикаты, в число которых входит кварц. В этом методе он очень удобен. Кварц широко распространен в четвертичных отложениях, имеет строгую структуру, устойчивые свойства и позволяет охватить большой временной диапазон — первые сотни тысяч лет.

Точность и эффективность датирования ТЛ-методом по кварцу или другим силикатам зависят от разного рода факторов и помех при получении ТЛ-сигнала. Например, не каждый минерал может использоваться как таймер [7], что объясняется чувствительностью люминофоров к внешним условиям. Это обуславливает жесткие требования к пробоотбору [7].

Еще большее влияние на точность датировок оказывают методики расшифровки ТЛ-сигнала, определение чувствительности минерала-маркера к радиоактивному излучению и максимально возможной накопленной дозы. Сложность расшифровки ТЛ-сигнала обуславливается тем, что в общем случае уравнения, описывающие люминесценцию, не имеют аналитического решения.

Для математического описания люминофоров-диэлектриков с кристаллической решеткой используют зонную модель, предложенную в 1928 г. Блохом [8]. Модель определяет люминесценцию, как излучение, которым сопровождается переход электронов между определенными энергетическими уровнями. Схематично зонная модель изображена на рис. 1.

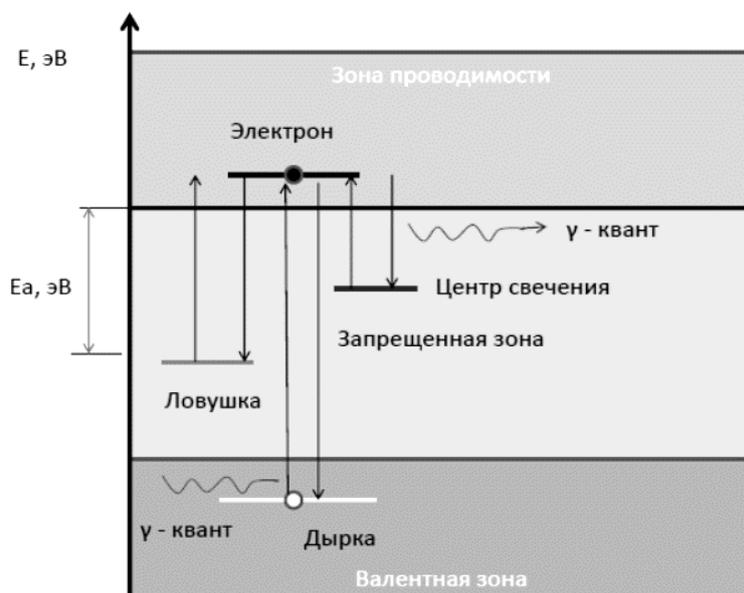


Рис. 1. Зонная модель диэлектрика: под воздействием внешнего радиоактивного излучения электрон переходит в зону проводимости, из которой он может попасть в ловушку, центр свечения или рекомбинировать с дыркой из валентной зоны; захват электрона центром свечения сопровождается излучением

Fig. 1. The band model of the dielectric: influenced by external radiation, an electron is transferred to the conduction band, from which it can fall into the trap luminescence center or recombine with a hole in the valence band; the capture center luminescence is accompanied by electron radiation

В идеальном кристалле валентные электроны после сообщения им дополнительной энергии вылетают в зону проводимости, при этом в валентной зоне образуется область с положительным зарядом — дыркой. Электроны в зоне проводимости свободно перемещаются по кристаллической решетке, затем возвращаются на валентный уровень рекомбинируя с дыркой. В запрещенной области — между валентной зоной и зоной проводимости, электронные переходы невозможны.

В реальном кристалле его кристаллическая решетка не совершенна и либо имеет дефекты строения, либо примеси других минералов [4, 9, 17, 19], вследствие чего возникают неоднородности электронной плотности, которые образуют центры притяжения отрицательных зарядов (электронов) и положительных зарядов (дырок). В рамках зонной модели эти неоднородности описываются локальным энергетическим уровнем в запретной зоне (ловушкой), способным захватывать и удерживать электроны из зоны проводимости. Захваченный ловушкой электрон может снова высвободиться и попасть в зону проводимости,

откуда затем, из-за необходимости минимизировать энергетическое состояние, может спуститься в валентную зону или в ловушки в запретной зоне. Величина энергии, необходимая для высвобождения электрона из ловушки, зависит от глубины локального уровня: для некоторых случаев достаточно энергии тепловых колебаний кристаллической решетки, для более глубоких ловушек необходимо внешнее сообщение энергии, например — термическое стимулирование.

Переход электронов между уровнями, зонами и дырками носит вероятностный характер и описывается в рамках квантовой механики: переход электрона из зоны проводимости на низшие энергетические уровни приводит к выделению энергии в виде излучения фотонов. Когда энергия этого излучения достаточно высока, имеется техническая возможность фиксировать его при помощи приборов — фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Количество фотонов в единицу времени определяет интенсивность люминесцентного сигнала.

Математическая модель зонной теории представлена системой дифференциальных уравнений [1, 3, 19], каждое из которых соответствует одному типу уровней захвата. Эта система отражает сложную структуру кристалла и может быть дополнена с учетом специфических процессов в конкретном образце. Однако система не имеет аналитического решения, что побуждало исследователей [18, 20, 21, 23] вводить допущения и искать более простые модели.

Первое и базовое упрощение, принимаемое во многих моделях [11, 13], — это условное принятие наличия в образце только двух типов дефектов кристаллической структуры. Первый тип, называемый еще центром свечения, ответственен за люминесценцию, захват электрона из зоны проводимости в такой дефект отвечает за излучение фотона. Второй тип дефекта называют ловушкой, и в них накапливается информация об интенсивности внешнего воздействия на минерал в виде количества захваченных электронов. В нашем случае это информация о возрасте горной породы, содержащей вещество-таймер. Такую модель называют простой [11]. Ей соответствует система из трех дифференциальных уравнений [1, 3, 11, 19], которая также не имеет аналитического решения.

В рамках простой модели, сделав определенные упрощения и допущения, можно построить другие, используемые также для ТЛ-датирования модели. Одна из таких моделей — OTOР (английская аббревиатура формулировки «одна ловушка, один центр рекомбинации») [23] — предполагает малую величину концентрации электронов в зоне проводимости в любой момент времени. Это условие возможно, если электроны из зоны проводимости сразу захватываются дефектами и обмена с валентной зоной не происходит. При таком допущении исходная система сокращается до одного уравнения, которое удобно использовать при расшифровке ТЛ-сигнала.

Другие известные модели, используемые для анализа люминофоров, основаны на представлениях о порядках кинетики люминесценции [14, 15]. Люминесценция описывается первым порядком кинетики [20], если центры свечения и ловушки близко расположены друг к другу. Это значит, что электрон после высвобождения из ловушки недолго находится в свободном состоянии и сразу

захватывается центром свечения. На основании этого допущения математическая модель упрощается также до одного уравнения, которому соответствует однопиковый ТЛ-сигнал с резким несимметричным затуханием.

Вторым порядком кинетики описывается случай, когда дефекты двух типов находятся далеко друг от друга и из-за этого электроны долго существуют в зоне проводимости и имеют большой пробег [16], в силу чего возникает вероятность их повторного захвата ловушками. Так будет продолжаться до тех пор, пока электроны не попадут в центр свечения. В таком случае затухание люминесценции затягивается и ТЛ-сигнал имеет симметричный пик.

На практике люминесценция реального образца не описывается только первым либо только вторым порядком кинетики, поэтому в работе [18] была предложена модель, в соответствии с которой порядок кинетики может быть дробным числом и определяется по форме экспериментальной ТЛ-кривой.

Описанные упрощенные модели помогают понять фундаментальные особенности люминесценции и создают базу для ее интерпретации. Однако реальные люминофоры обычно имеют более сложную структуру, большое количество различных ловушек, обусловленных примесями, подвергаются различным воздействиям (например, радиационным облучением), в результате чего допущения, позволяющие описывать люминесценцию упрощенными уравнениями, становятся недействительными.

Сегодня с имеющимся уровнем развития современных компьютерных программ и алгоритмов появилась возможность изучения полной многокомпонентной модели. Это позволяет, в частности, по-новому оценить существующие способы датирования по ТЛ-сигналу и сравнить их эффективность.

Например, в работе К. С. Чун и др. [14] была предпринята попытка автоматизировать расшифровку параметров дефектов и величин, отвечающих за временную компоненту, по реальному сигналу. Расшифровка осуществляется по простой модели и представлениям о порядках кинетики, при этом интегральный сигнал разбивался на отдельные пики, в предположении, что каждому пику соответствует определенный тип дефекта. Несмотря на то, что Чун [14] удалось сделать расшифровку более быстрой, простой и точной, вопросы к достоверности простых моделей в датировании остаются открытыми, т. к. их использование не позволяет смоделировать обмен электронов между различными ловушками.

Цель данной работы — провести численный эксперимент в соответствии с полной моделью, в ходе которого изучить накопление информации кварцем об абсорбированной дозе облучения и смоделировать реальный ТЛ-сигнал.

Физическая модель и численное моделирование

Для численного эксперимента в нашем случае используется кварц: поскольку структура этого минерала хорошо изучена, он широко распространен в природе и часто используется для ТЛ-датирования. В первом численном эксперименте кварц захоронен в осадочной горной породе и поэтому подвергается воздействию только γ -излучения с определенной интенсивностью. Во втором эксперименте

кварц подвергается интенсивному кратковременному γ -облучению от источника радиации. В эксперименте учитывается влияние только γ -облучения, т. к. γ -кванты имеют значительно больший пробег (примерно полтора метра), чем α -излучение (десятки микрометров) и β -излучение (миллиметры).

Согласно работам [2, 4, 9, 17], в структуре кварца доказано существование одного типа центров рекомбинации (излучательный дефект) и двух ловушек. Некоторые исследования показывали наличие других, однако в рамках изучения полной модели люминесценции остановимся на трех дефектах, которым будет соответствовать три дифференциальных уравнения (3-5). В случае необходимости система уравнений может быть дополнена уравнениями для большего количества дефектов и центров свечения. В итоговую систему включено уравнение для зоны проводимости (7), через которую происходит обмен электронами, и для валентной зоны (6), в которую также с некоторой вероятностью возвращаются электроны, выбитые гамма-квантами радиационного поля горных пород.

Согласно [1, 3, 19], можно записать вероятность того, что электрон покинет дефект [с^{-1}] как

$$p = s \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}}, \quad (1)$$

где s и E_a — характеристики дефекта кристаллической структуры кварца. E_a — энергия активации [Дж], которую необходимо сообщить захваченному дефектом электрону, чтобы переместить его в зону проводимости. s — частотный фактор дефекта, [с^{-1}]; считается, что параметр постоянен [19] или слабо зависит от температуры [1], однако в одном и том же образце для разных типов ловушек величина s будет различна. k — постоянная Больцмана [Дж·К $^{-1}$], T — температура кристалла [°К].

Вероятность захвата электрона из зоны проводимости одним центром рекомбинации, согласно [10], определяется как [$\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$]:

$$A = \sigma \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_e}}, \quad (2)$$

где σ — сечение захвата электрона дефектом кристаллической структуры, второй множитель — тепловая скорость электрона, полученная из уравнения баланса кинетической и тепловой энергии. Следовательно, m_e — масса электрона. Остальные параметры определены.

Примем, как допущение, что сечение захвата и частотный фактор связаны, это соответствует моделям [3, 19].

В численном эксперименте моделируем кристалл кварца, у которого есть две ловушки: глубиной $E_{a1} = 1,5$ эВ и $E_{a2} = 1$ эВ — и один центр свечения, глубиной $E_{ah} = 1$ эВ. Выбор значений энергии активации обусловлен тем, что они условно соответствуют энергиям наиболее часто распространенных дефектов кристаллической структуры. Это ловушки: «пероксидный мост» — вакансия по кремнию (Si-O-O-Si, $E_a = 1,5$ эВ); «кислородно-дефицитный центр тип 1» —

вакансия по кислороду (Si-Si, $E_a = 1$ эВ); «трехкоординированный кремний» — вакансия по двум атомам кислорода (Si = Si, $E_a = 1$ эВ), центр свечения — «самозахватывающийся экситон» (O = Si-, $E_a = 1$ эВ). Характеристики дефектов взяты согласно [2, 17]. Частотный фактор первой ловушки $s_1 = 10^{12}$ [с⁻¹], частотный фактор второй ловушки $s_2 = 10^{12}$ [с⁻¹], частотный фактор центра свечения $s_h = 10^{14}$ [с⁻¹] и дырки $s_v = 10^{16}$ [с⁻¹].

Приняты следующие допущения: в момент начала расчета дырок в валентной зоне нет, начальная концентрация электронов во всех дефектах равна нулю, концентрация всех дефектов одинакова и равна 10^6 [м⁻³].

Тогда, с учетом (1-2) можем записать:

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = -h \cdot A_h \cdot n_c + (H - h) \cdot p_h & (3) \\ \frac{dn_1}{dt} = n_c \cdot A_{n_1} \cdot (N_1 - n_1) - n_1 \cdot p_{n_1} & (4) \\ \frac{dn_2}{dt} = n_c \cdot A_{n_2} \cdot (N_2 - n_2) - n_2 \cdot p_{n_2} & (5) \\ \frac{dn_v}{dt} = B \cdot w - n_c \cdot A_v \cdot n_v & (6) \\ \frac{dn_c}{dt} = \frac{dh}{dt} - \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_v}{dt} & (7) \end{cases}$$

где h — концентрация свободных центров свечения [м⁻³]; A_h — вероятность попадания электрона в один центр свечения [м³·с⁻¹]; n_c — концентрация электронов в зоне проводимости [м⁻³]; H — начальная концентрация центров свечения [м⁻³]; n_1, n_2 — концентрация электронов в ловушках первого и второго типа [м⁻³]; A_{n_1}, A_{n_2} — вероятность попадания электрона в ловушку определенного типа [м³·с⁻¹]; n_v — количество электронов появившихся в зоне проводимости под воздействием ионизирующего излучения [м⁻³], что равно концентрации дырок, возникших под воздействием ионизирующего излучения; A_v — вероятность электрона аннигилировать с одной дыркой [м³·с⁻¹]; B — интенсивность внешнего гамма-излучения [с⁻¹]; w — вероятность взаимодействия гамма-кванта с кристаллической решеткой кварца.

Система уравнений (3-7) похожа на систему дифференциальных уравнений Вальтерры-Лотки и, как следует из курса высшей математики, не имеет аналитического решения. Поэтому авторами были рассмотрены решения, полученные численно при помощи программного пакета MATLAB. Изучались зависимости накопления электронов в ловушках для различных значений параметра $B \cdot w$, т. е. зависимость от дозы радиации, которую образец получает в единицу времени.

Результаты моделирования и обсуждение

С учетом (1) всегда существует вероятность вылета электрона из любой ловушки, следовательно, в зоне проводимости всегда существуют электроны, которые перераспределяются между другими ловушками и центрами свечения.

Без внешнего воздействия материал-маркер находится в определенном равновесии, в котором скорости высвобождения электронов из ловушек будут равны скоростям попадания в них, то есть для каждой из ловушек будет справедливо $\frac{dn_i}{dt} = 0$, что определяет взаимосвязь концентрации электронов в зоне проводимости, концентрации «свободных» ловушек и рекомбинирующих центров свечения. Для всех ловушек в любой момент времени справедливо:

$$n_c = \frac{n_i p n_i}{A_{n_i} (N_i - n_i)} \quad (8)$$

Постепенно концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается, они, как записано в уравнении (6), вероятностно рекомбинируют с дырками, и через определенное время образец как бы очистится — все ловушки и все центры свечения станут свободны. Скорость этого процесса зависит от температуры образца.

Концентрация электронов в зоне проводимости может повышаться тогда, когда скорость их возникновения, обусловленная радиоактивным облучением, будет существенно превышать скорость их захвата ловушками и центрами свечения. Согласно (8), это должно привести к полному заполнению электронами всех дефектов кристаллической структуры.

В естественных условиях глубоко захороненный образец кварца подвергается воздействию γ -излучения — в основном, в результате распада широко распространенного изотопа ^{40}K [8, 6, 23]. Другие основные распространенные в природе радиоактивные элементы, такие как ^{238}U и ^{232}Th , практически не принимают участие в ионизации образца, т. к. схемы распада этих элементов с образованием γ -кванта маловероятны, а α - и β -излучение, продуцируемое этими элементами, не обладают высокой проникающей способностью и не воздействуют на образец. Так, α -частица идентична ядру. В оболочку не проникают песчинки 20 мкм, этот слой при очистке образцов убирается плавиковой кислотой. А β -частицы идентичны электронам, их пробег составляет лишь первые миллиметры, и учитывая, что радионуклиды в горных породах очень разрежены и разбросаны в них беспорядочно, вероятность того, что источник радиации окажется в нескольких миллиметрах от тестируемых песчинок, очень мала. В то время как пробег γ -кванта около полутора метров прошивает практически все отложения, и именно его воздействие оказывается в нашем случае наиболее важным.

Воздействие γ -излучения приводит к ионизации кристалла [23] — фотоэффект (взаимодействие γ -кванта с орбитальным электроном в результате которого электрон переходит в зону проводимости), комптоновское рассеяние (рассеяние γ -кванта орбитальным электроном, в результате которого электрон переходит в зону проводимости, а γ -квант изменяет свою энергию) или к образованию электронно-позитронных пар (рассеянии γ -кванта на ядре атома в результате чего образуются свободный электрон и позитрон). Поскольку вероятность образования электронно-позитронных пар намного меньше вероятности других способов ионизации кварца [23], то с учетом предположения об

отсутствии повторного взаимодействия γ -кванта, рассеянного кристаллической решеткой, с изучаемым образцом справедливо уравнение (6).

В реальной горной породе реализуются все способы ионизации кристалла, излучаемые радиоактивными элементами γ -кванты имеют достаточно высокую энергию и не раз рассеиваются на электронах и ядрах породы. Информация о пролете одной частицы многократно дублируется, что может приводить к ошибкам датирования. Для минимизации влияния повторного рассеивания γ -частиц на точность датировок при анализе реальных образцов следует уделять внимание размеру изучаемого образца. Он должен быть намного меньше, чем длина свободного пробега γ -кванта в породе. Это должна быть как минимум мелкопесчаная фракция содержащей кварц породы (0,1-0,2 мм), лучше мельче, но тогда это будут пылеватые частицы, с которыми очень трудно работать, поскольку 20 мкм с них будет снято в процессе их очистки плавиковой кислотой.

В естественных условиях скорость накопления электронов за счет ионизации (6) сравнима со скоростями изменения концентрации электронов в зоне проводимости за счет других факторов, и поэтому равновесие (8) не нарушается. Концентрация электронов в зоне проводимости изменяется медленно, сохраняется взаимосвязь между глубиной ловушки и количеством электронов в ловушках каждого типа. Результаты численного моделирования приведены на рис. 2.

В данном случае образец условно подвергался облучению естественным радиоактивным фоном (он обычно очень мал — 0,1-0,13 мкЗв/ч) в течение 100 тыс. лет. Первоначально изменяется концентрация как в глубоких, так и в неглубоких ловушках, затем рост числа заполненных неглубоких ловушек практически останавливается, информацию о возрасте накапливают глубокие ловушки. После извлечения с места захоронения в нашем численном эксперимен-

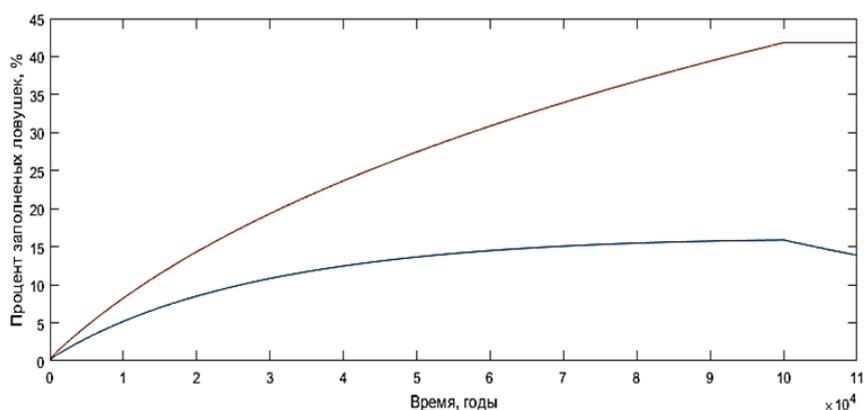


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов в ловушках от времени облучения. Коричневая кривая 1 — ловушка глубиной 1,5 эВ, голубая кривая 2 — ловушка глубиной 1 эВ

Fig. 2. The dependence of the concentration of electrons in the traps by irradiation time. Brown curve 1 — the trap depth of 1.5 eV, blue curve 2 — the trap depth of 1 eV

те оказались заполненными 41,83% глубоких ловушек и 15,89% неглубоких. Без воздействия внешнего радиоактивного излучения количество заполненных неглубоких ловушек начинает постепенно уменьшаться, что приводит к некоторому увеличению заполненных глубоких ловушек. Однако образец достаточно стабилен, за 10 тыс. лет количество заполненных неглубоких ловушек уменьшилось на 2,01%. Условная «доза» радиации, полученная образцов в численном эксперименте $2 \cdot 10^{10}$ столкновений с кристаллической решеткой кристалла в единице объема за время облучения.

При датировании ТЛ-методом необходимо определить чувствительность образца к воздействию радиации для чего подвергают образец интенсивному радиоактивному облучению. Процесс накопления электронов в ловушках при таком облучении показан на рис. 3.

В этом численном эксперименте за час образец получил такую же дозу радиации, что в первом расчете. В результате жесткого облучения (которое в лабораторных условиях даже самого слабого радиационного поля будет на порядки сильнее, чем в естественных условиях в толще горных пород) с валентных оболочек кристаллической решетки оказалось выбито большое количество электронов, кристалл ионизировался, возникли высокие плотности электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. После прекращения облучения продолжается процесс заполнения ловушек и рекомбинации электронов с дырками. Только через 15 часов у кристалла полностью заполняются все электронные ловушки. Но образец не находится в равновесии, сначала электроны из зоны проводимости рекомбинируют с дырками валентной зоны, в дальнейшем,

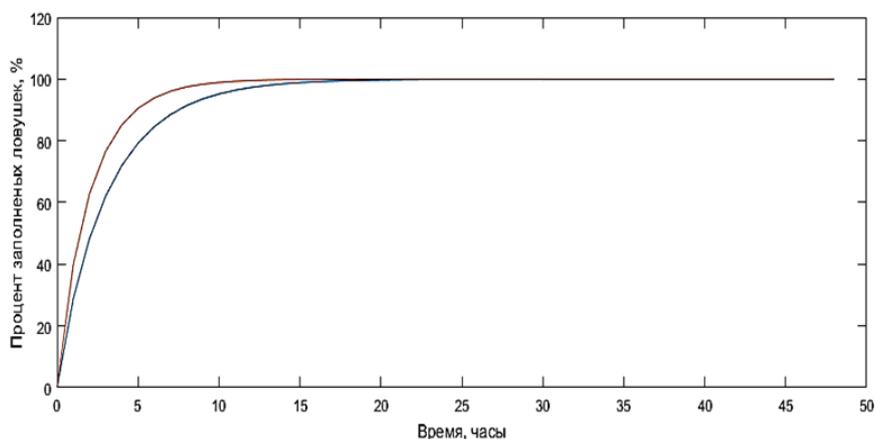


Рис. 3. Накопление электронов в ловушках при интенсивном радиоактивном облучении образца. Коричневая кривая 1 — ловушка глубиной 1,5 эВ, голубая кривая 2 — ловушка глубиной 1 эВ

Fig. 3. The accumulation of electrons in the traps with vigorous radioactive irradiation of the sample. Brown curve 1 — the trap depth of 1.5 eV, blue curve 2 — the trap depth of 1 eV

электроны чаще вылетают из неглубоких ловушек и рекомбинируют преимущественно с дырками, т. к. все глубокие ловушки заполнены, вследствие чего уменьшается концентрация заполненных неглубоких ловушек. Для того, чтобы установилось равновесие концентраций в ловушках (8), образцу в нашем численном эксперименте понадобится порядка 40 лет (рис. 4). Причем к распределению электронов в ловушках, полученному при условно естественном облучении, моделируемый кристалл не вернется никогда.

На следующей стадии численного эксперимента модельный кристалл, имеющий начальную температуру 273 °К после воздействия на него излучения, условно подвергался нагреву с постоянной скоростью 10 °К/сек до температуры 700 °К.

Кривые термолюминесцентного свечения приведены на рис. 5. Поскольку в моделируемом случае частотный фактор неглубокой ловушки и частотный фактор центра свечения различаются, ТЛ-сигнал будет иметь три выраженных максимума: первый связан с электронами, освобождающимися из неглубоких ловушек; второй — с электронами, покидающими центр свечения; третий — с электронами из глубоких ловушек. Интенсивное радиоактивное воздействие изменяет ТЛ-сигнал (рис. 5б). Увеличивается площадь под ТЛ-кривой и интенсивность пиков, связанных с неглубокими ловушками, возрастает амплитуда основного пика, изменяется кинетика затухания основного пика. Положение основного пика на временной шкале (т. к. нагрев равномерный, то и по шкале температуры тоже) практически не изменяется. Изменение кинетики затухания ТЛ-сигнала объясняется тем, что в радиоактивно возбужденном кристалле находится большое число дырок и вероятность электронов аннигилировать с ними

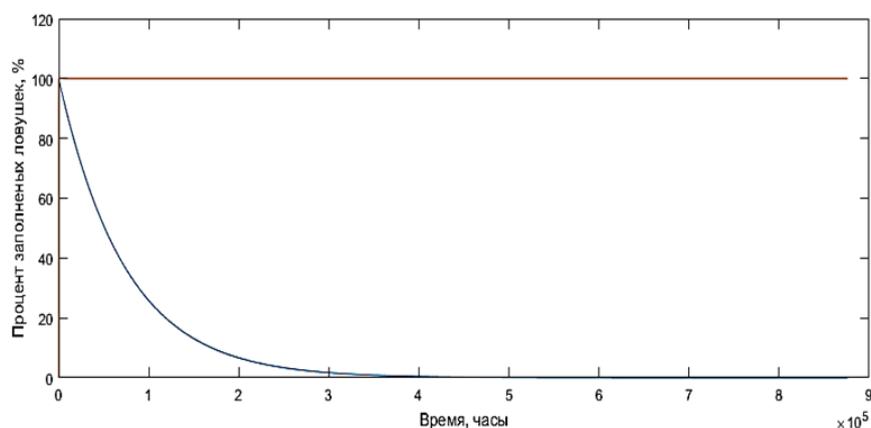


Рис. 4. Изменение концентрации электронов в ловушках для образца, подвергнутого интенсивному радиоактивному облучению. Коричневая кривая 1 — ловушка глубиной 1,5 эВ, голубая кривая 2 — ловушка глубиной 1 эВ

Fig. 4. Changing the concentration of electrons in traps for the sample subjected to intense radiation exposure. Brown curve 1 — the trap depth of 1.5 eV, blue curve 2 — the trap depth of 1 eV

гораздо больше. Длина свободного пробега электрона мала и люминесценция подчиняется первому порядку кинетики [3, 19]. Из этого же соображения следует, что в насыщенных образцах площадь под ТЛ-кривой не пропорциональна количеству накопленных в ловушках электронов.

В случае облучения кристалла естественным радиоактивным фоновым (рис. 5а) порядок кинетики (закон затухания ТЛ-сигнала) значительно отлича-

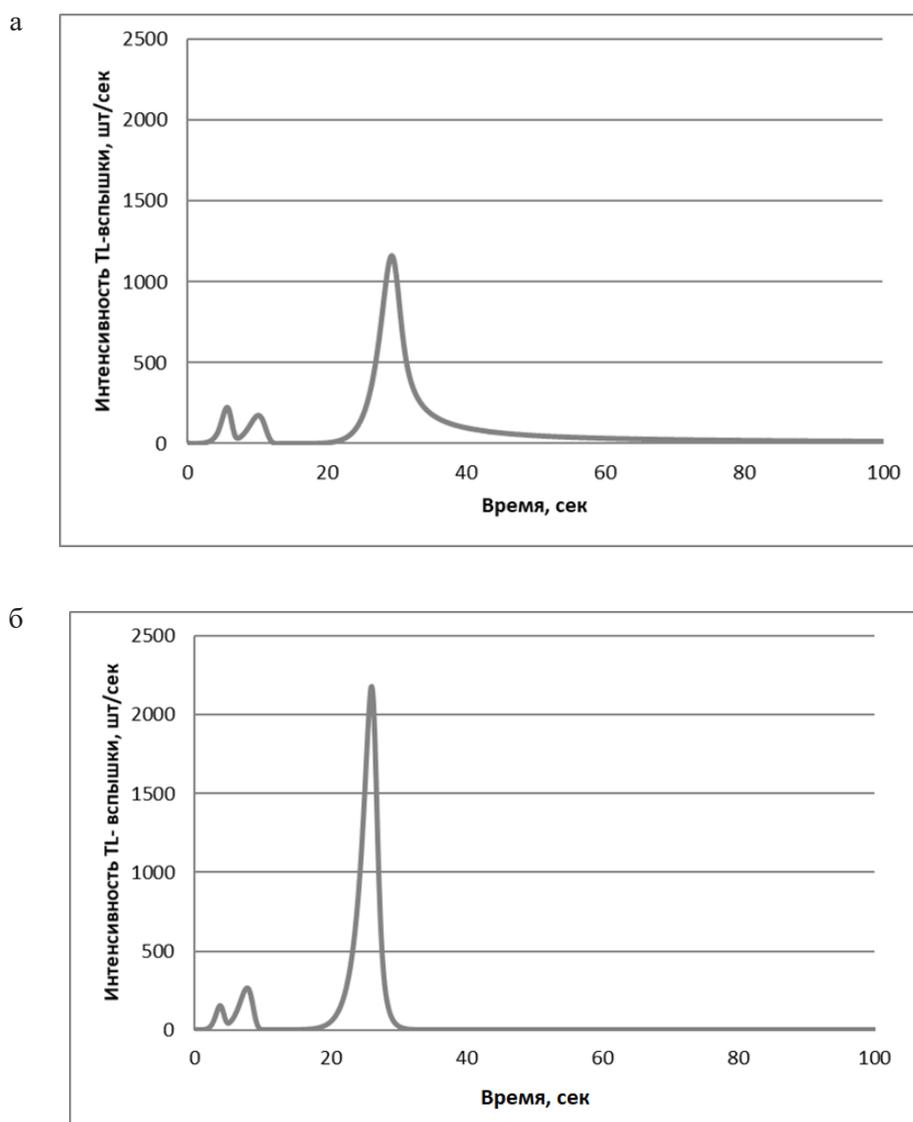


Рис. 5. ТЛ сигнал из моделируемого кристалла кварца:
а — при естественном облучении;
б — при интенсивном облучении

Fig. 5. TL signal from the modeled quartz crystal:
a — at a background of natural saturation;
b — at a background of intensive irradiation

ется от первого. Затухание происходит более плавно вследствие того, что количество свободных дырок значительно меньше, чем при жестком радиоактивном воздействии, и вероятность попадания электронов в другую ловушку или в центр свечения возрастает.

В применении к датированию образцов из сказанного выше следует, что при определении возраста горных пород интегральным методом (расчет площади под кривой термовысвечивания) и соотношение этих данных к площади кривой под кривой термовысвечивания образца, насыщенного жестким радиоактивным излучением неминуемо приведет к грубым ошибкам датирования. Поскольку жесткое облучение приводит к нарушению естественного распределения концентрации электронов в ловушках, вследствие чего невозможно правильно определить чувствительность образца к радиоактивной дозе. Как показывают расчеты, для исследуемой модели в естественных условиях глубокие ловушки кварца заполняются за 2 млн лет, а неглубокие никогда не заполняются полностью. Следует отметить, что по тем же соображениям применение упрощенных моделей описания люминесценции возможно только для слабонасыщенных образцов и образцов в которых количество ловушек одного типа значительно превышает количество других дефектов кристаллической структуры, т. е. для образцов ТЛ-сигнал которых имеет один максимум.

Полученные выводы качественно совпадают с результатами экспериментальных исследований, представленных в работе [12]. Авторы этой работы отмечают, что чувствительность кварца к воздействию радиации многократно меньше при естественных условиях облучения чем в условиях лабораторного эксперимента.

Технологии датирования образцов по другим характеристикам ТЛ-сигнала в разное время предлагались разными исследователями. Например, в [7, 8] была рассмотрена идея датировать образец по соотношению амплитуды пиков ТЛ-сигналов из образцов: в состоянии обнуления, насыщения и тестируемого образца. Действительно, в относительно молодом (рис. 6) слабо ионизированном образце (ловушки заполнены менее чем на 10%) глубокие и неглубокие ловушки заполняются с близкой скоростью, следовательно, соотношение пиков ТЛ-сигнала будет постоянным. Но в более древних (рис. 6) стабильного среднего возраста образцах (ловушки заполнены менее чем на 50%) количество заполненных неглубоких ловушек практически не увеличивается, информацию о возрасте горной породы накапливают глубокие ловушки и соотношение пиков будет функцией времени. В условно старых образцах (ловушки заполнены более чем на 50%) количество свободных глубоких ловушек уменьшается, электроны из зоны проводимости аннигилируют в основном с дырками, возникшими вследствие ионизирующего излучения, информация о возрасте горной породы начинает логарифмически теряться.

Температура максимума интенсивности ТЛ-вспышки в рамках исследуемой модели кристалла кварца сильно зависит от возраста для условно молодого кварцевого образца: когда остаются незаполненными множество ловушек и центров свечения и реализуется порядок кинетики, отличный от первого. Зави-

симось положения температуры максимума от возраста горной породы показана на рис. 6 (неровность линии на графике — погрешность определения максимума ТЛ-сигнала).

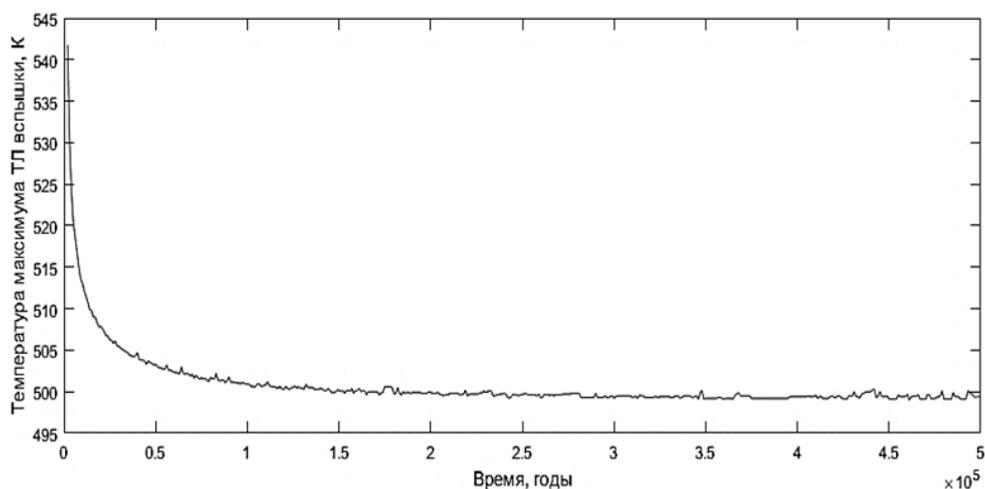


Рис. 6. Зависимость температуры максимума ТЛ-сигнала от времени нахождения образца под воздействием естественного радиоактивного излучения

Fig. 6. The dependence of the maximum temperature TL-signal from the sample residence time under the influence of natural radiation

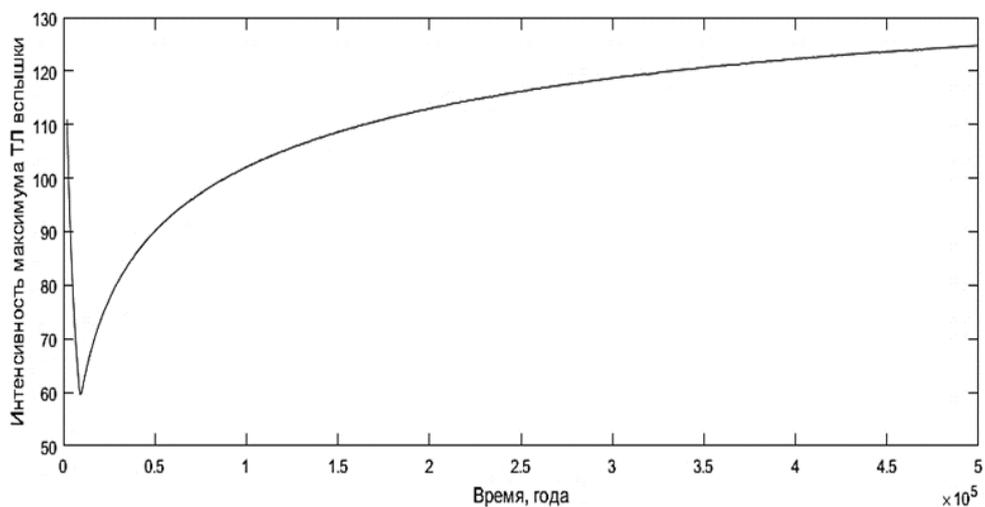


Рис. 7. Зависимость амплитуды максимума ТЛ-сигнала от времени нахождения образца под воздействием естественного радиоактивного излучения

Fig. 7. Dependence of the maximum amplitude of the TL-signal from the sample residence time under the influence of natural radiation

Следовательно, для датирования достаточно молодых отложений применим метод датирования по температуре максимума ТЛ-сигнала. Для условно зрелых кварцев он работать не будет. В то же время функцией времени является количество электронов в глубоких ловушках (именно они несут информацию о породе самого древнего возраста на зрелой стадии — рис. 6 — как отмечалось выше), и именно количество электронов в глубоких ловушках определяет амплитуду ТЛ-сигнала. Зависимость амплитуды ТЛ-вспышки для моделируемого кристалла приведена на рис. 7.

На рис. 7 в начальный период времени максимум ТЛ-вспышки определяли неглубокие ловушки, поэтому расчет показывает уменьшение интенсивности с возрастом образца. Далее интенсивность ТЛ-сигнала определяется выходом электронов из глубокой ловушки и является функцией времени. Следует отметить, что ошибка определения возраста горной породы по величине максимума ТЛ будет нарастать с увеличением его возраста.

Заключение

Проведенное в рамках зонной модели численное моделирование позволило проанализировать зависимость основных показателей ТЛ-сигнала от структуры дефектов и интенсивности радиоактивного облучения и сделало возможным оценку границ применимости используемых методов абсолютного датирования горных пород и интерпретации люминесцентного сигнала.

По результатам численного эксперимента можно заключить, что при облучении под естественным радиоактивным фоном устанавливаются определенные равновесные концентрации электронов в ловушках разного типа, чего не наблюдается при жестком облучении. Вследствие чего наиболее широко распространенный так называемый интегральный метод датирования, т. е. определение площади кривой под ТЛ-сигналом (подсчет каждого фотона в выплеске ТЛ-сигнала) и соотнесение этой площади с интенсивностью вспышки возбужденного жестким радиоактивным излучением кристаллом кварца не может дать правильных результатов, т. к. чувствительность образца к дозе радиоактивного излучения не может быть определена корректно.

Анализ максимума ТЛ-сигнала показал, что как его положение на временной оси (или оси температуры), так и его амплитуда являются функциями времени. Метод датирования образцов по температуре максимума ТЛ-вспышки применим для относительно молодых (т. е. слабо насыщенных) образцов. Датирование более древних образцов горных пород, условно среднего возраста, возможно выполнять по амплитуде максимума пика на кривой ТЛ-сигнала, обеспечиваемого излучением из глубоких ловушек. Датирование самых древних горных пород по ТЛ-методике будет давать большие ошибки.

Следует отметить, что приведенные результаты не могли быть получены ни в рамках простой модели, ни в приближении ОТОР, ни в приближении порядка кинетики, т. к. этими моделями не предусмотрен обмен электронами между ловушками и вероятностный характер аннигиляции электронов с дырками.

Поэтому для расшивки ТЛ-сигнала следует применять зонную модель люминесценции, а одной из основных проблем абсолютного датирования ТЛ-методом является задача корректного определения основных характеристик ловушек и центров свечения образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров / В. В. Антонов-Романовский. М.: Наука, 1966. 325 с.
2. Гриценко В. А. Численное моделирование собственных дефектов в SiO_2 и Si_3N_4 / В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, А. В. Шапошников, Ю. Н. Мороков // Физика и техника полупроводников. 2001. Том 24. № 9. С. 1041-1049.
3. Кюри Д. Люминесценция кристаллов / пер. с фр. Н. М. Лозинской; под ред. [и с предисл.] Н. А. Толстого. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 199 с.
4. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. М.: Недра, 1975. 287 с.
5. Морозов Г. В. Применение термолюминесцентного метода для изучения отложений лессовой формации: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / Г. В. Морозов. Киев: АН УССР. Институт геологических наук, 1968. 23 с.
6. Хютт Г. И. Перспективы использования термолюминесцентного метода для определения возраста четвертичных отложений / Г. И. Хютт, А. В. Раукас // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. 1977. № 47. С. 77-83.
7. Шейнкман В. С. Новый подход к датированию мерзлых толщ: использование технологии термостимулированной люминесценции последнего поколения / В. С. Шейнкман, В. П. Мельников // Криосфера Земли. 2011. Том 15. № 4. С. 114-119.
8. Шейнкман В. С. Проблема Абсолютного Датирования Четвертичных Геоморфологических Комплексов Сибири / В. С. Шейнкман // География и природные ресурсы. 2013. № 4. С. 18-27.
9. Щербакова М. Я. Парамагнитные центры в кварце редкометальных гранитных пегматитов / М. Я. Щербакова, Л. Щ. Базаров, В. Е. Истомин, В. И. Гордеева, В. А. Сенина // Геология и геофизика. 1985. № 6. С. 79-87.
10. Bloch F. Uber die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern / F. Bloch // Zeitschrift für Physik. 1928. No. 52. Pp. 555-600.
11. Bos A. J. J. Theory of thermoluminescence / A. J. J. Bos // Radiation Measurements. 2007. No. 41. Pp. 45-56.
12. Chawla S. Quartz thermoluminescence: dose and dose-rate effects and their implications / S. Chawla, T. K. Gundu Rao, A. K. Singhvi // Radiation Measurements. 1998. No. 1. Pp. 53-63.
13. Chen R. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena / S. W. S. Chen, R. McKeever. Singapore: World Scientific, 1997.
14. Chung K. S. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves / K. S. Chung, H. S. Choe, J. I. Lee, J. L. Kim, S. Y. Chang // Radiation Protection Dosimetry. 2005. No. 1-4. Pp. 345-349.

15. El-Kinawy M. New designed software to deconvolute the thermoluminescence glow — curves / M. El-Kinawy, H. F. El-Nashar, Nabil El-Faramawy // *SN Applied Sciences*. 2019. No. 8. Pp. 1-7.
16. Garlick G. F. J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G. F. J. Garlick, A. F. Gibson // *Proceedings of the Physical Society*. 1948. No. 60. Pp. 574-590.
17. Griscom D. L. A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible near-IR absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled / D. L. Griscom // *Physics Research International*. 2013. Vol. 2013 (2-3). 14 p.
18. May C. E. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides / C. E. May, J. A. Partridge // *The Journal of Chemical Physics*. 1964. No. 40. Pp. 1401-1409.
19. McKeever S. W. S. *Thermoluminescence of Solids* / S. W. S. McKeever. London: Cambridge University Press, 1985.
20. Randall J. T. Phosphorescence and electron traps: I. The study of trap distributions / J. T. Randall, M. H. F. Wilkins // *Proceedings of the Royal Society of London Series A*. 1945. No. 184. Pp. 366-389.
21. Sheinkman V. S., Melnikov V. P. A new approach to TL dating and its realization in Siberia / V. S. Sheinkman, V. P. Melnikov // *Proceedings of the XVIII INQUA Congress*. Bern: Elsevier. 2011.
22. Shlukov A. I. A criticism of standard TL dating technology / A. I. Shlukov, S. A. Shakhovets, L. T. Voskovskaya, M. G. Lyashenko // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1993. No. 73. Pp. 373-381.
23. Sunta C. M. *Unraveling Thermoluminescence* / C. M. Sunta. Springer, 2015.

Vladimir S. SHEINKMAN¹

Yuliya Yu. ERINA²

Oleg A. SIMONOV³

UDC 551.79 + 550.93

NUMERICAL MODELING OF RADIATION EXPOSURE ON A QUARTZ CRYSTAL STRUCTURE DEFECTS AND SIGNAL ANALYSIS THERMOLUMINESCENT

¹ Cand. Sci. (Geogr.); Senior Researcher,
Institute of Earth Cryosphere of Tyumen Scientific Center
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Industrial University of Tyumen;
Tyumen Institute of Cryology and Cryosophy,
University of Tyumen
v.s.shejnkman@utmn.ru

² Master Student, University of Tyumen;
engineer, Institute of Earth Cryosphere of Tyumen Scientific Center
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
erina.yulya@inbox.ru; ORCID: 0000-0002-8577-1044

³ Cand. Sci. (Phys.-Math.); Deputy Director
of Tyumen Scientific Center Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences
s_o_a@ikz.ru; ORCID: 0000-0003-2362-3588

Abstract

Developing thermoluminescent (TL) dating methods for quartz-containing deposits has required a series of numerical experiments within the framework of the band model to study the rate of electron accumulation in quartz crystal structure defects under radioactive radiation. The crystal model contained two different types of electron traps and one emission center.

Citation: Sheinkman V. S., Erina Yu. Yu., Simonov O. A. 2020. "Numerical modeling of radiation exposure on a quartz crystal structure defects and signal analysis thermoluminescent". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 6, no. 4 (24), pp. 158-178.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-158-178

A system of differential equations was solved numerically, relating the rates of change in the electron concentration in defects of the crystal structure and the electron concentration in the conduction band and holes in the valence band.

The results have shown that the intense radiation exposure alters the dynamic equilibrium concentration of electrons in the traps, which significantly modifies the TL signal. In accordance with this, the sensitivity marker material to the radioactive dose, required for absolute dating and received by its intense radiation exposure, cannot be determined correctly. In addition, the numerical experiments have confirmed the possibility of dating the samples by the position of the TL signal's maximum on the time axis, as well as the possibility of obtaining the dating by the TL signal's amplitude.

Keywords

Thermoluminescence, absolute dating, semiconductor band model, electron trap, luminescence center, crystal structure defects, quartz.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-158-178

REFERENCES

1. Antonov-Romanovsky V. V. 1966. Kinetics of Photoluminescence of Crystal Phosphors, Moscow: Nauka. 325 pp. [In Russian]
2. Gritsenko V. A., Novikov Yu. N., Shaposhnikov A. V., Morokov Yu. N. 2001. "Numerical modeling of intrinsic defects in SiO_2 and Si_3N_4 ". *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, vol. 24, no. 9, pp. 1041-1049. [In Russian]
3. Curie D. 1961. Luminescence of Crystals. Translated from French by N. M. Loinskaya; edited and foreword by N. A. Tolstoy. Moscow: Izdatelstvo inostrannoy literatury. 199 pp. [In Russian]
4. Marfunin A. S. 1975. Spectroscopy, Luminescence, and Radiation Centers in Minerals, Moscow: Nedra. 287 pp. [In Russian]
5. Morozov G. V. 1968. "Application of the thermoluminescent method for viewing the deposits of the loess formation". Cand. Sci. (Geol.-Mineral.) diss. abstract. Kyiv: Institute of Geological Sciences. 23 pp. [In Russian]
6. Hütt, G. I., Raukas A. V. 1977. "Prospects for using the thermoluminescent method for determining the age of quaternary deposits". *Byulleten komissii po izucheniyu chetvertichnogo perioda*, no. 47, pp. 77-83. [In Russian]
7. Sheinkman V. S., Melnikov V. P. 2011. "A new approach to the dating of permafrost: the latest generation of thermally stimulated luminescence technologies". *Kriosfera Zemli*, vol. 15, no. 4, pp. 114-119. [In Russian]
8. Sheinkman V. S. 2013. "The problem of the absolute dating of quaternary geomorphological complexes in Siberia". *Geograficheskyye i prirodnyye resursy*, no. 4, pp. 18-27. [In Russian]
9. Shcherbakova, M. Ya., Bazarov L. Shch., Istomin, V. E. 1985. "Paramagnetic centers in quartz of rare-metal granite pegmatites". *Geologiya i geofizika*, no. 6, pp. 79-87. [In Russian]
10. Bloch F. 1928. "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern". *Zeitschrift für Physik*, no. 52, pp. 555-600.

11. Bos A. J. J. 2007. "Theory of thermoluminescence". *Radiation Measurements*, no. 41, pp. 45-56.
12. Chawla S., Gundu Rao T.K., Singhvi A.K. 1998. "Thermoluminescence of quartz: dose and dose rate effects and their consequences". *Radiation measurements*, no. 1, pp. 53-63.
13. Chen R., McKeever S. V. 1997. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. Singapore: World Scientific.
14. Chung K. S., Choe, H. S., Lee, J. I. 2005. "Computer program for deconvolution of thermoluminescent glow curves". *Dosimetry of Radiation Protection*, no. 1-4, pp. 345-349.
15. El-Kinawi M. 2019. "New software for deconvolution of thermoluminescence glow curves". *Applied Science*, no. 8, pp. 1-7.
16. Garlick, G. F. J., Gibson A. F. 1948. "Mechanism of electron trap of luminescence in sulfide and silicate phosphorus". *Proceedings of the Physical Society*, no. 60, pp. 574-590.
17. Griskom D. L. 2013. "A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near-IR absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled". *Physics Research International*, vol. 2, pp. 1-14.
18. May S. E., Partridge J. 1964. "Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali metal halides". *Journal of Chemical Physics*, no. 40, pp. 1401-1409.
19. McKeever S. W. S. 1985. *Thermoluminescence of Solids*. London: Cambridge University Press.
20. Randall, J.T., Wilkins, M.H.F., 1945. "Phosphorescence and electron traps: I. The study of the distribution of traps". *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, no. 184, pp. 366-389.
21. Sheinkman V. S., Melnikov V. P. 2011. "A new approach to dating TL and its implementation in Siberia". *Proceedings of the XVIII Congress INQUA*. Bern: Elsevier.
22. Shlukov A. I., Shakhovets S. A., Voskovskaya L. T., Lyashenko M. G. 1993. "A criticism of standard TL dating technology". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, no. 73, pp. 373-381.
23. Sunta C.M. 2015. *Unraveling Thermoluminescence*. Springer.