



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Φυσικής
Τομέας Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης

Διδακτορική Διατριβή

“Μελέτη φαινομένων προτρεπόμενης φωταύγειας με Φαινομενολογικά και μοντέλα Πρώτων Αρχών στις διαστάσεις μικροκλίμακας και νανοκλίμακας μέσω προσομοιώσεων σε προγραμματιστικό περιβάλλον”

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Δρ. Θεόδωρος Καρακασίδης (Επιβλέπων)

Ομ. Καθ. Δρ. Γεώργιος Κίτης (Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)

Ερευν. Δρ. Γεώργιος Πολυμέρης (Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)

Αν. Καθ. Δρ. Άγγελος Αβραμόπουλος

Αν. Καθ. Δρ. Δήμητρα Τζέλη

Καθ. Δρ. Χρήστος Τσώνος

Επ. Καθ. Δρ. Φίλιππος Σοφός

Ευστάθιος Τσουτσουμάνος
Φυσικός

*Στους γονείς μου, Δημήτρη και Χριστίνα
και τη σύζυγό μου, Ζένα*

Με ατομική μου ευθύνη και γνωρίζοντας τις κυρώσεις, που προβλέπονται από τις διατάξεις της παρ. 6 του άρθρου 22 του Ν. 1599/1986, δηλώνω ότι:

«Με ατομική μου ευθύνη και έχοντας επίγνωση της δυνατότητας επιβολής κυρώσεων από τη Γενική Συνέλευση του Τμήματος, δηλώνω υπεύθυνα ότι για τη συγγραφή της Διδακτορικής μου Διατριβής δεν χρησιμοποίησα ολόκληρο ή μέρος έργου άλλου δημιουργού ή τις ιδέες και αντιλήψεις άλλου δημιουργού χωρίς να γίνεται αναφορά στην πηγή προέλευσης (βιβλίο, άρθρο από εφημερίδα ή περιοδικό, ιστοσελίδα κ.τ.λ.). Επιπρόσθετα, δηλώνω ότι έλεγξα την πιθανότητα λογοκλοπής της τελικής έκδοσης της Διδακτορικής Διατριβής μέσω της ηλεκτρονικής πλατφόρμας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και κατέθεσα τη σχετική ανάλυση και τα αποτελέσματα της σε ηλεκτρονική και έντυπη μορφή στη Γραμματεία του Τμήματος.»

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε υπό την υποστήριξη του Τομέα Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Θετικών Επιστημών "Δημόκριτος".

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων καθηγητή μου και διευθυντή του εργαστηρίου Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης, Θεόδωρο Καρακασίδη, για την ευκαιρία που μου έδωσε ως υποψήφιο διδάκτορα και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, καθώς και για την συνεχή του αφοσίωση και καθοδήγηση. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις πολύτιμες συμβουλές του όλα αυτά τα χρόνια σε επιστημονικό, επαγγελματικό, και προσωπικό επίπεδο που με βοήθησαν να προχωρήσω και να εξελιχθώ εντός και εκτός της ακαδημίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή και διευθυντή του εργαστηρίου Ραδιοχρονολογήσεων με C-14 και λοιπών τεχνολογιών, του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας Γεώργιο Πολυμέρη για την πολύτιμη καθοδήγηση του σε όλα τα βήματα μου, την βοήθεια και την υποστήριξη του. Υπήρξε μέντορας και φίλος πάντα διαθέσιμος να μεταδώσει τις γνώσεις του σε επιστημονικά και καθημερινά ζητήματα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Γεώργιο Κίτη που με ενέπνευσε, όχι μόνο σαν επιστήμονα αλλά και σαν άνθρωπος, από τη πρώτη μέρα που μου άνοιξε την πόρτα του εργαστηρίου Πυρηνικής Φυσικής και Φυσικής Στοιχειωδών Σωματιδίων, όταν ακόμη ήμουν προπτυχιακός φοιτητής, κάνοντας με να αγαπήσω την έρευνα και τη Φυσική ακόμη περισσότερο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή Άγγελο Αβραμόπουλο για τις ιδέες του και προτάσεις του, αλλά και για εποικοδομητικά σχόλια για την βελτίωση και αναβάθμιση του περιεχομένου της διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον ερευνητή Νεκτάριο Λαθιωτάκη για την φιλοξενία του στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, που κατέστησε δυνατή την ενίσχυση της διεπιστημονικότητας και την αναβάθμιση του περιεχομένου της διατριβής μέσω της συνεργασίας μας. Θα ήθελα επιπλέον να τον ευχαριστήσω για την δυνατότητα που μου έδωσε να γνωρίσω και να εμβαθύνω σε ένα πολύ σημαντικό για τη θεωρητική έρευνα επιστημονικό πεδίο, και για τη συνεχή του καθοδήγηση, καθώς και για το ενδιαφέρον του και βοήθειά του για την προσωπική μου επαγγελματική και ακαδημαϊκή μελλοντική εξέλιξη.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επ. Καθηγητή Νικόλαο Λάσκαρη τόσο για την πολύτιμη βοήθεια του και υποστήριξη του σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο, όσο και για την φιλία του και τις εκτενείς συζητήσεις και σημαντικές ερευνητικές του ιδέες.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια Δήμητρα Τζέλη για τις γνώσεις της και τη συνεχή υποστήριξη και βοήθειά της στην ενίσχυση της διεπιστημονικής προσέγγισης της μελέτης. Θα ήθελα επιπλέον να την ευχαριστήσω για το ειλικρινές της ενδιαφέρον και την προσωπική της

αφοσίωση προκειμένου να αναδειχθεί η σημαντικότητα της συνύπαρξης θεωρητικής και πειραματικής έρευνας που αδιαμφισβήτητα οδηγεί σε χρήσιμα και αξιόλογα επιστημονικά ευρήματα.

Για την συνεισφορά τους με την παροχή των δεδομένων πειραματικών τους μελετών, αλλά και την βοήθεια τους στις δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη παρούσα διατριβή, ευχαριστώ θερμά τους, Επ. Καθ. Δρ. Volkan Altunal, Καθ. Δρ. Zehra Yegingil, και Καθ. Δρ. Purushottam Dinanath Sahare.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον, Δρ. Παύλο Κωνσταντινίδη, στο πρόσωπο του οποίου βρήκα έναν αγαπημένο φίλο και συνεργάτη επι σειρά ετών που συνέβαλε με οποιονδήποτε τρόπο στην επιτυχή εκπόνηση του διδακτορικού όντας πάντα διαθέσιμος να προσφέρει τις γνώσεις του, τις ιδέες του και την εμπειρία του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του εργαστηρίου Ραδιοχρονολογήσεων με C-14 και λοιπών τεχνολογιών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, τον Ομότιμο Ερευνητή Γιάννη Μανιάτη για τις οδηγίες και συμβουλές του, καθώς και την τεχνικό του εργαστηρίου Μαριγώ Κυριαζή για την καθημερινή της υποστήριξη.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους και φίλους που με στήριξαν σε κάθε μου βήμα κάνοντας την κάθε μέρα του ταξιδιού μου ως υποψήφιος διδάκτορας ακόμη πιο ευχάριστη και ξεχωριστή. Συγκεκριμένα, τους καλούς μου φίλους μεταδιδάκτορα Δρ. Benjamin Cutillas Victoria, και τις Δρ. Miriam Saleh, υπ. Δρ. Σοφία Κούκη, Δρ. Κέλλυ Χριστοδούλου, Δρ. Μαντώ Παναγοπούλου, υπ. Δρ. Milica Radović, και Δρ. Marta Valls.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές από το τμήμα Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Γεωργία Κιοσελάκη και Κωνσταντίνα Πρεβεζάνου και από το τμήμα Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών Νικόλαο Κοράκη και Ελευθερία Τραυλού.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Δημήτρη και Χριστίνα, και τη σύζυγό μου Ζένα, που πιστέψανε σε μένα όλα αυτά τα χρόνια και με στήριξαν σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάζει θεωρητικά τα φαινόμενα Προτρεπόμενης Φωταύγειας (Stimulated Luminescence, SL) χρησιμοποιώντας φαινομενολογικά μοντέλα και μοντέλα πρώτων αρχών, με στόχο την ανάλυση διαδικασιών στις διαστάσεις της μικροκλίμακας και νανοκλίμακας, αλλά και την ενίσχυση της κατανόησης και πρόβλεψης πειραματικών αποτελεσμάτων. Αρχικά, παρουσιάζεται η βασική θεωρία των φαινομένων προτρεπόμενης φωταύγειας, με έμφαση στο φωσφορισμό και τους μηχανισμούς θερμικώς και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας. Συγκεκριμένα εξετάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για δύο τύπους του Οξειδίου του Βηρυλλίου. Στη συνέχεια, αναλύονται θεωρητικά μοντέλα SL, συμπεριλαμβανομένων των καμπύλων θερμοφωταύγειας (Thermoluminescence, TL) και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας (Optically Stimulated Luminescence, OSL). Επίσης, μελετώνται ανόργανα νανοδομημένα υλικά με προσομοιώσεις των μοντέλων One Trap – One Recombination center (OTOR) και Interactive Multi-Trap System (IMTS) για πρόβλεψη συμπεριφοράς θερμοφωταυγειακών δοσιμέτρων (Thermoluminescent Dosimeters, TLDs). Τέλος, εφαρμόζεται η θεωρία πρώτων αρχών και η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) για προσομοίωση της θερμοφωταύγειας του Οξειδίου του Βηρυλλίου, διερευνώντας την επίδραση προσμίξεων και την ενσωμάτωση υπολογισμών DFT στο μοντέλο OTOR. Συνολικά, η διατριβή προτείνει θεωρητικές μεθοδολογίες για ερμηνεία και πρόβλεψη πειραματικών συμπεριφορών υλικών, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη θεωρητικών πρωτοκόλλων και πλαισίων για γρήγορη και οικονομική διερεύνηση υλικών.

Abstract

The present PhD thesis theoretically examines Stimulated Luminescence (SL) using phenomenological models and first-principles models, aiming to analyze processes at the micro and nanoscale dimensions and to enhance the understanding and prediction of experimental results. Initially, it presents the basic theory of SL phenomena, with an emphasis on phosphorescence and the mechanisms of thermally and optically stimulated luminescence. Specifically, the experimental results for two types of Beryllium Oxide are examined. Subsequently, theoretical SL models are analyzed, including thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) curves. Furthermore, nanostructured materials are studied using simulations based on the One Trap – One Recombination center (OTOR) and Interactive Multi-Trap System (IMTS) models in order to predict the behavior of thermoluminescent dosimeters (TLDs). Finally, first-principles models and Density Functional Theory (DFT) are applied to simulate the thermoluminescence of Beryllium Oxide, investigating the doping effects on two types of BeO, while also predicting their TL response by integrating DFT calculations into the OTOR model. Overall, the PhD thesis proposes theoretical methodologies for interpreting and predicting the experimental behavior during experimental processes, contributing to the development of theoretical protocols and frameworks for the rapid and cost-effective investigation of materials.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
Περίληψη	6
Abstract	7
Ορολογία	14
Λίστα Σχημάτων – Εικόνων	15
Λίστα Πινάκων	19
Εισαγωγή: Αντικείμενο, Διάρθρωση, Ευρήματα, και Συμβολή της παρούσας Διατριβής	20
I. Αντικείμενο και Στόχοι της διατριβής	21
II. Διάρθρωση της διατριβής	23
III. Κύρια ευρήματα και Συμβολή της διατριβής	25
Κεφάλαιο 1^ο: Μηχανισμός φαινομένων Προτρεπόμενης Φωταύγειας, και Θερμοφωταυγειακή απόκριση του Οξειδίου του Βηρυλλίου	29
I. ΘΕΩΡΙΑ	30
1.1 Βασική Θεωρία Φωταύγειας	30
1.1.1 Αναδρομή στο φαινόμενο της Προτρεπόμενης Φωταύγειας	30
1.1.2 Κατηγορίες Φωταύγειας	33
1.1.2.1 Βιοφωταύγεια και Χημειοφωταύγεια	33
1.1.2.2 Καθοδοφωταύγεια	34
1.1.2.3 Ηλεκτροφωταύγεια	34
1.1.2.4 Φωτοφωταύγεια	35
1.1.2.5 Πιεζοφωταύγεια και Τριβοφωταύγεια	35
1.1.2.6 Ραδιοφωταύγεια	35
1.1.2.7 Υπερηχοφωταύγεια	36
1.1.4 Μηχανισμός Θερμικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας - Θερμοφωταύγειας	38
1.1.5 Μηχανισμός Οπτικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας	40
1.1.5.1 Οπτικώς Προτρεπόμενη Φωταύγεια σταθερής έντασης σκανδαλισμού	41
1.1.5.2 Οπτικώς Προτρεπόμενη Φωταύγεια γραμμικά αυξανόμενης έντασης	41
1.1.6 Ενεργειακές Ζώνες και Ενεργειακό Χάσμα στους στερεούς ημιαγωγούς και μονωτές: Συμβολή στα φωταυγειακά φαινόμενα	42
1.1.7 Ατέλειες στο Κρυσταλλικό Πλέγμα	44
1.1.7.1 Κατηγορίες ατελειών στα στερεά	45
1.1.7.2 Παγίδες ηλεκτρονίων: Συμβολή στα φωταυγειακά φαινόμενα	46
1.1.8 Συστήματα Μέτρησης Φωταύγειας	48

1.1.9	Φωταυγειακά σήματα και παραγόμενες φωτοκαμπύλες.....	50
II.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	52
1.2	Θερμοφωταύγεια στερεών κρυσταλλικών υλικών	52
1.2.1	Προδιαγραφές ενός θερμοφωταυγειακού υλικού	52
1.2.2	Οξειδίο του Βηρυλλίου ως θερμοφωταυγειακό υλικό	53
1.2.2.1	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.....	53
1.2.2.2	Φωταυγειακά χαρακτηριστικά.....	56
1.2.3	Πειραματική Διαδικασία.....	58
1.2.3.1	Παραγωγή Δοσιμετρικών δισκίων	58
1.2.3.2	Πηγή ακτινοβόλησης δείγματος.....	59
1.2.3.3	Συσκευή και Λογισμικό.....	60
1.2.3.4	Ανόπτηση δείγματος (Annealing)	62
III.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	63
1.3	Οξειδίο του Βηρυλλίου για διαφορετικές προσμίξεις	63
1.3.1	Σύγκριση φωτοκαμπυλών Οξειδίου του Βηρυλλίου με διαφορετικές προσμίξεις.....	63
1.3.2	Σύγκριση φωτοκαμπυλών Οξειδίου του Βηρυλλίου για διαφορετικές δόσεις ακτινοβόλησης.....	64
1.3.3	Συμπεράσματα κεφαλαίου.....	65
Κεφάλαιο 2^ο: Μοντέλα Προτρεπόμενης Φωταύγειας και μελέτη φαινομένων πληρότητας παγίδων ηλεκτρονίων μέσω οπτικής και θερμικής έκλυσης.....		67
I.	ΘΕΩΡΙΑ.....	68
2.1	Θεωρία Μοντέλων Φωταύγειας.....	68
2.1.1	Αναδρομή στα μοντέλα Προτρεπόμενης Φωταύγειας.....	68
2.1.2	Μοντέλα Δυναμικών Συστημάτων – Φαινομενολογικά Μοντέλα.....	69
2.1.2.1	One Trap – One Recombination center (OTOR).....	69
2.1.2.2	Interactive Multi-Trap System (IMTS).....	71
2.1.3	Μοντέλα Ανάλυσης Φωτοκαμπυλών Θερμοφωταύγειας.....	72
2.1.3.1	Randall-Wilkins (1945).....	72
2.1.3.2	Garlick-Gibson (1948)	74
2.1.3.3	Adirovitch (1956)	75
2.1.3.4	May-Partridge (1964).....	77
2.1.3.5	Baunlich-Scharmann (1966)	78
2.1.3.6	Sweet-Urquhart (1980).....	79
2.1.3.7	Kitis-Gomez-Ros-Tuyn (1998)	80
2.1.3.8	Kitis-Vlachos (2013)	83
2.1.4	Μοντέλα Ανάλυσης Φωτοκαμπυλών Οπτικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας	86
2.1.4.1	Continuous Wave - OSL.....	86

2.1.4.2	Linearly Modulated - OSL	90
2.1.5	Προσομοίωση Φωταυγειακών φαινομένων μέσω Python	93
2.1.6	Στόχοι Κεφαλαίου	94
II.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	95
2.2	Προσομοιώσεις Μοντέλων Φωταύγειας	95
2.2.1	Προσομοιώσεις Πλήρωσης και Εκκένωσης Παγίδων Ηλεκτρονίων.....	95
2.2.2	Χρήση διαφορικών εξισώσεων OTOR.....	96
2.2.3	Πρωτόκολλα Προσομοιώσεων	97
2.2.4	Επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων προσομοίωσης.....	101
III.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	103
2.3	Αποτελέσματα Πλήρωσης και Εκκένωσης Παγίδων	103
2.3.1	Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων πλήρωσης παγίδων	103
2.3.2	Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων εκκένωσης παγίδων	104
2.3.3	Πρόταση καταλληλότερου τρόπου παρουσίασης	107
2.3.4	Συμπεράσματα κεφαλαίου	109
Κεφάλαιο 3^ο: Νανοδομημένα Θερμοφωταυγειακά Δοσιμέτρα (Nanostructured TLDs) και μελέτη της επίπτωσης του μεγέθους σωματιδίου (particle size) στις θερμοφωταυγειακές τους ιδιότητες		111
I.	ΘΕΩΡΙΑ	112
3.1	Βασική Θεωρία Νανοδομημένων Υλικών	112
3.1.1	Νανοδομημένα Υλικά.....	112
3.1.2	Μέθοδοι παρασκευής νανοδομημένων υλικών με εφαρμογές στη δοσιμετρία ..	113
3.1.3	Μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού νανοδομημένων δοσιμέτρων.....	114
3.1.4	Στόχοι Κεφαλαίου	116
3.1.4.1	Διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους στις θερμοφωταυγειακές ιδιότητες.....	116
3.1.4.2	Προσομοίωση αλληλεπίδρασης ενός νανοδομημένου δοσιμέτρου με την ακτινοβολία	117
II.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	119
3.2	Διερεύνηση Θερμοφωταυγειακών Χαρακτηριστικών	119
3.2.1	Διερεύνηση Θερμοφωταυγειακών Χαρακτηριστικών Δοσιμέτρων διαφορετικών μεγεθών μέσω περιπτώσεων πειραματικών μελετών (Case Studies)	119
3.2.2	FWHM και Κανονικοποίηση	119
3.2.3	Εκτίμηση γεωμετρικών χαρακτηριστικών	120
3.2.4	Εκτίμηση παραμέτρων παγίδων ηλεκτρονίων	122
3.2.5	Προσομοίωση της συγκέντρωσης των παγίδων ηλεκτρονίων για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων.....	124
3.2.6	Διαδικασία επιλογής κατάλληλων παραμέτρων	127

3.2.7	Επιβεβαίωση της αξιοπιστίας των προσομοιώσεων	130
III.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	132
3.3	Αποτελέσματα Θερμοφωταυγειακών Χαρακτηριστικών	132
3.3.1	Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δοσιμέτρων διαφορετικών μεγεθών.....	135
3.3.2	Χαρακτηριστικά παγίδων για δοσίμετρα διαφορετικών μεγεθών	137
3.3.3	Η περίπτωση του Φθοριούχου Λιθίου (LiF: Mg, Cu, P).....	138
3.3.4	Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων στο OTOR.....	140
3.3.4.1	Ασθενής ανταγωνισμός στο OTOR.....	140
3.3.4.2	Ισχυρός ανταγωνισμός στο OTOR	142
3.3.5	Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων στο IMTS.....	146
3.3.5.1	Ασθενής ανταγωνισμός στο IMTS.....	146
3.3.5.2	Ισχυρός ανταγωνισμός στο IMTS.....	148
3.3.6	Συμπεράσματα Κεφαλαίου	152
Κεφάλαιο 4ο: Προσομοίωση της κρυσταλλικής δομής του Οξειδίου του Βηρυλλίου και μελέτη της επίδρασης προσμίξεων. Αναπαράσταση Θερμοφωταυγειακού φάσματος μέσω της ενσωμάτωσης υπολογισμών DFT στο μοντέλο OTOR		154
I.	ΘΕΩΡΙΑ	155
4.1	Μοντέλα Πρώτων αρχών στη Θερμοφωταύγεια	155
4.1.1	Βιβλιογραφική ανασκόπηση της χρήσης μοντέλων πρώτων αρχών στο Οξείδιο του Βηρυλλίου	155
4.1.2	Τύποι Δοσιμέτρων Οξειδίου του Βηρυλλίου - Thermalox 995 και Radkor.....	156
4.1.3	Στόχοι Κεφαλαίου	158
II.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	159
4.2	Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας και Προσομοιώσεις στη Θερμοφωταύγεια	159
4.2.1	Density Functional Theory (DFT)	159
4.2.2	Συνδυασμός της μεθόδου DFT και των προσομοιώσεων OTOR.	161
4.2.3	Υπολογιστικές Λεπτομέρειες.....	162
4.2.3.1	Self-Consistent Field (SCF).....	162
4.2.3.2	Μέγεθος υπερκυττάρου και βελτιστοποίηση	164
4.2.4	Ηλεκτρονική δομή των ζωνών και πυκνότητα των καταστάσεων	167
4.2.5	Ανακατασκευή του σήματος TL βάσει του OTOR.....	168
III.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	169
4.3	Υπολογισμοί μοντέλων πρώτων αρχών στο Οξείδιο του Βηρυλλίου	169
4.3.1	Οξείδιο του Βηρυλλίου χωρίς προσμίξεις	169
4.3.2	Οξείδιο του Βηρυλλίου με προσμίξεις Si, και προσμίξεις Mg - Si.....	170

4.3.3	Ανακατασκευή του σήματος TL για τη διαμόρφωση με προσμίξεις Si, και προσμίξεις Mg - Si.....	173
4.3.4	Οξείδιο του Βηρυλλίου με προσμίξεις Cr, και προσμίξεις Mg - Cr	177
4.3.5	Ανακατασκευή του σήματος TL για τη διαμόρφωση με προσμίξεις Cr, και προσμίξεις Mg - Cr	180
4.3.6	Συμπεράσματα Κεφαλαίου	183
Γενικά Συμπεράσματα		186
I.	Συνολικά Συμπεράσματα	187
II.	Εφαρμογές στην επιστήμη υλικών και δοσιμετρία	189
III.	Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά.....	191
Βιβλιογραφία.....		194

Ορολογία

AES – Auger Electron Spectroscopy
ASC – American Standard Code
CGCD – Computerized Glow-Curve Deconvolution
CIF – Crystallographic Information File
CW-OSL – Continuous Wave Optically Stimulated Luminescence
DFT – Density Functional Theory
DOS – Density of States
EDX – Energy Dispersive X-ray
EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy
ESR – Electron Spin Resonance
FOM – Figure of Merit
FWHM – Full Width at Half Maximum
GGA – Generalized-Gradient-Approximation
GIXRD – Grazing Incidence X-ray Diffraction
GOK – General Order Kinetics
GOT – General One Trap
HAADF – High-Angle Annular Dark-Field Imaging
HF – Hartree-Fock
HK – Hohenberg-Kohn
ID – Isothermal Decay
IDE – Integrated Development Environment
IMTS – Interactive Multi-Trap System
KS – Khon-Sham
LM-OSL – Linearly Modulated Optically Stimulated Luminescence
ODEs – Ordinary Differential Equations
OSL – Optically Stimulated Luminescence
OTOR – One Trap - One Recombination center
PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof
PSM – Peak Shape Methods
QE – Quantum Espresso
RL – Radioluminescence
SAXS – Small-Angle X-ray Diffraction
SCF – Self-Consistent Field
SEM – Scanning Electron Microscopy
SL – Stimulated Luminescence
STEM – Transmission Electron Microscopy
TDDT – Thermally Disconnected Deep Trap
TEM – Transmission Electron Microscopy
TL – Thermally Stimulated Luminescence, Thermoluminescence
TLD – Thermoluminescent Dosimeter
TR-OSL – Time-Resolved Optically Stimulated Luminescence
TT-OSL – Thermally Transferred Optically Stimulated Luminescence
WinREMS – Windows Radiation Evaluation and Management System
XAS – X-Ray Absorption Spectroscopy
XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD – X-ray Diffraction

Λίστα Σχημάτων – Εικόνων

Σχήμα 1.1-1: (a) Το επίπεδο E αντιστοιχεί στην ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης, ενώ το επίπεδο G αντιπροσωπεύει την ενέργεια της βασικής κατάστασης. Αυτά τα δύο επίπεδα αποτυπώνουν την απορρόφηση και την εκπομπή κατά τη διάρκεια του φαινομένου του φθορισμού. (b) Το μετασταθές επίπεδο M προκαλεί καθυστέρηση ανάμεσα στη διέγερση και την εκπομπή κατά τη διάρκεια του φαινομένου του φωσφορισμού.

(Πηγή: Dallas, 2004).

Σχήμα 1.1-2: Αναπαράσταση του φαινομένου της φωταύγειας.

(Πηγή; Thomsen, 2004)

Σχήμα 1.1-3: Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος αγωγών, μονωτών και ημιαγωγών.

Σχήμα 1.1-4: Ατέλειες κρυστάλλων (στοιχειομετρικές ατέλειες)

Σχήμα 1.1-5: Ατέλειες κρυστάλλων (μη στοιχειομετρικές ατέλειες) Κέντρα F , οι θέσεις ανιόντων αντικαθιστώνται από αντίστοιχα ηλεκτρόνια

Σχήμα 1.1-6: Κατηγορίες παγίδων στα στερεά κρυσταλλικά πλέγματα

Σχήμα 1.1-7: Σχηματική απεικόνιση συστημάτων ανάγνωσης θερμοφωταύγειας και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας

(Πηγή: Bøtter-Jensen, 1997; Grün, 2000; Polymeris, 2006)

Σχήμα 1.1-8: Παράδειγμα φωτοκαμύλης. Αριστερά η ένταση της θερμοφωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας, και δεξιά η ένταση της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης.

Σχήμα 1.2-1: Αριστερά: Ορυκτός βρωμελλίτης, Μέση: Σκόνη οξειδίου του βηρυλλίου, και Δεξιά: Δοσιμετρικά δισκία οξειδίου του βηρυλλίου.

(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)

Σχήμα 1.2-2: Κρυσταλλική δομή του οξειδίου του βηρυλλίου

Σχήμα 1.3-1: Ενδεικτικές φωτοκαμύλες των BeO Thermalox 995 και BeO Radkor

Σχήμα 1.3-2: Αριστερό διάγραμμα, η απόκριση δόσης του BeO Thermalox 995, και δεξιό διάγραμμα η απόκριση δόσης του BeO Radkor. (Πηγή: Konstantinidis et al., 2023)

Σχήμα 2.1-1: Παράδειγμα Φωτοκαμύλης IM: Μέγιστη ένταση και TM η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην IM

Σχήμα 2.1-2: (Αριστερά) Επίδραση της τάξης κινητικής στο σχήμα της φωτοκαμύλης, (Δεξιά) Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών βάσει του μοντέλου του Adirovitch

Σχήμα 2.1-3: Μοντέλο ζωνών που αναπαριστά την κίνηση των φορέων φορτίου.

Σχήμα 2.1-4: Αναπαράσταση ενεργειακών σταθμών για το γενικό πρότυπο μιας παγίδας

(GOT) Σχήμα 2.3-1: Γραφική απεικόνιση των πρωτοκόλλων I-IV για την TL (a,c,e και g) και LM-OSL (b,d,f και h). Όλες οι παράμετροι των προσομοιώσεων διατηρήθηκαν σταθερές εκτός, από το ρυθμό θέρμανσης (a), το ρυθμό οπτικής προτροπής (b), δόσης (c και d), T_{iso} , t_{iso} (e και f), και t_{cw} (g)

και h). Οι ακριβείς τιμές των παραμέτρων σε κάθε πρωτόκολλο παρουσιάζονται στο Πίνακα 2.2-1 (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2022).

Σχήμα 2.3-1: Γραφική απεικόνιση των πρωτοκόλλων I-IV για την TL (a,c,e και g) και LM-OSL (b,d,f και h). Όλες οι παράμετροι των προσομοιώσεων διατηρήθηκαν σταθερές εκτός, από το ρυθμό θέρμανσης (a), το ρυθμό οπτικής προτροπής (b), δόσης (c και d), T_{iso} , t_{iso} (e και f), και t_{cw} (g και h). Οι ακριβείς τιμές των παραμέτρων σε κάθε πρωτόκολλο παρουσιάζονται στο Πίνακα 2.2-1 (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2022).

Σχήμα 2.3-2: T_m έναντι των παραμέτρων a και β , όπως εκφράζονται μέσω της παραμέτρου πληρότητας των παγίδων (n_0 / N), και τις αντιστροφής της (N/n_0)

Σχήμα 2.3-3: T_m έναντι της παραμέτρου β , σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Πρωτοκόλλου II (Αριστερά), t_m έναντι της παραμέτρου a , μαζί με το αντίστροφο της παραμέτρου πληρότητας των παγίδων (N/n_0)

Σχήμα 3.2-1: (Αριστερό Διάγραμμα) Διάμετρος σωματιδίου συναρτήσει του όγκου, (Μεσαίο Διάγραμμα) ο όγκος σωματιδίου συναρτήσει της μάζας, (Δεξιό Διάγραμμα) η συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων συναρτήσει της διαμέτρου σωματιδίου.

Σχήμα 3.3-1: Γραφική απεικόνιση των καμπυλών φωταύγειας των υλικών για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών στο αριστερό διάγραμμα, και η κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας στο δεξιό διάγραμμα, συναρτήσει της θερμοκρασίας (K). Κάθε γράμμα a, b, c, d, e, f, g, h, παρουσιάζουν κάθε υλικό της μελέτης. Συγκεκριμένα (a) CaSO_4 , (b & c) Φθοραπατίτης χωρίς απόσβεση και με ανώμαλη απόσβεση, (d) NaLi_2PO_4 , (e, f & g) BeO για διαφορετικές μεθόδους παρασκευής και (h) $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$. Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με κάθε υλικό, μέθοδο σύνθεσης, βιβλιογραφία, και χαρακτηριστικά, παρουσιάζονται στο Πίνακα 3.3-1

Σχήμα 3.3-2: (Πάνω) Ο παράγοντας συμμετρίας συναρτήσει του μεγέθους κρυσταλλιτών, και (Κάτω) το FWHM (ω) συναρτήσει του μεγέθους κρυσταλλιτών, για τα υλικά του Πίνακα 3.3-1.

Σχήμα 3.3-3: CGCD ανάλυση του $\text{LiNaSO}_4\text{:Eu}$ για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών.

Σχήμα 3.3-4: CGCD ανάλυση στο LiF:Mg,Cu,P για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών. Σχήμα 3.3-5: Καμπύλες TL του LiF:Mg,Cu,P μετά από έκθεση σε ακτινοβολία-γ και δόσεων (a) 0.1 Gy, (b) 1 Gy, (c) 10 Gy, (d) 100 Gy and (e) 1 kGy. Ο άξονας των τεταγμένων πολλαπλασιάζεται με τους αριθμούς κοντά στις καμπύλες για να προκύψουν οι σχετικές εντάσεις. (Πηγή: Sahare et al., 2010; Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Σχήμα 3.3-5: Καμπύλες TL του LiF:Mg,Cu,P μετά από έκθεση σε ακτινοβολία-γ και δόσεων (a) 0.1 Gy, (b) 1 Gy, (c) 10 Gy, (d) 100 Gy and (e) 1 kGy. Ο άξονας των τεταγμένων πολλαπλασιάζεται με τους αριθμούς κοντά στις καμπύλες για να προκύψουν οι σχετικές εντάσεις. (Πηγή: Sahare et al., 2010; Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Σχήμα 3.3-6: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού.

Σχήμα 3.3-7: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού

Σχήμα 3.3-8: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού.

Σχήμα 3.3-9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού

Σχήμα 3.3-10: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού. Σχήμα 3.3-11: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού

Σχήμα 3.3-11: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού

Σχήμα 3.3-12: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού.

Σχήμα 3.3-13: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού

Σχήμα 4.1-1: Ενδεικτικό αποσυνελιγμένο (deconvolved) φάσμα θερμοφωταύγειας μέσω της μεθόδου CGCD. Σε αυτό το γράφημα κάθε κορυφή φωταύγειας (I, II και III) αντιστοιχεί με στάθμη παγίδας που βρίσκεται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας.

Σχήμα 4.3-1: (αριστερά) Ηλεκτρονιακή δομή ζώνης και (δεξιά) Πυκνότητα Καταστάσεων του BeO. Οι μπλε ζώνες αντιπροσωπεύουν τις ενεργειακές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας (αρνητικές και θετικές ενέργειες αντίστοιχα). Το μηδέν στην ενεργειακή κλίμακα ορίζεται στο μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM). Στα δεξιά, παρουσιάζεται η πυκνότητα των καταστάσεων, καθώς και η προβολή της πυκνότητας καταστάσεων των ατόμων Be και O σε διαφορετικά χρώματα.

Σχήμα 4.3-2: (αριστερά) Ηλεκτρονιακή δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Si

Σχήμα 4.3-3: (αριστερά) Ηλεκτρονιακή δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Si και Mg

Σχήμα 4.3-4: (a) DOS της διαμόρφωσης Si, Mg που αναδύονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, και (b) θεωρητικό σήμα TL που προκύπτει μέσω των αποτελεσμάτων των υπολογισμών DFT. Ενδεικτικά, απεικονίζεται γραφικά το πειραματικό φάσμα φωταύγειας που προκύπτει μετά από ακτινοβολήση ενός λεπτού.

Σχήμα 4.3-5: (αριστερά) Ηλεκτρονιακή δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Cr

Σχήμα 4.3-6: (αριστερά) Ηλεκτρονιακή δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Cr και Mg

Σχήμα 4.3-7: (a) DOS της διαμόρφωσης Cr, Mg που αναδύονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, και (b) θεωρητικό σήμα TL που προκύπτει μέσω των αποτελεσμάτων των υπολογισμών DFT. Ενδεικτικά, απεικονίζεται γραφικά το πειραματικό φάσμα φωταύγειας που προκύπτει μετά από ακτινοβόληση ενός λεπτού.

Εικόνα 1.1-1: Φωταύγεια Φθορίτη μετά από ακτινοβόληση
(Πηγή: <https://fluorescentmineral.com/nevada/>)

Εικόνα 1.1-2: Κατηγορίες στις οποίες βρίσκεται εφαρμογή το φαινόμενο της Θερμοφωταύγειας
(Πηγή: Kalef-Ezra, 1980)

Εικόνα 1.2-1: Δοσιμετρικό δισκίο Οξειδίου του Βηρυλλίου

Εικόνα 1.2-2: Πηγή $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ που εκπέμπει ακτινοβολία β, σε θωράκιση μόλυβδου.

Εικόνα 1.2-3: Η συσκευή μέτρησης της θερμοφωταύγειας αποτελείται από ένα θάλαμο δείγματος, έναν ελεγκτή θερμοκρασίας δείγματος, έναν φωτοπολλαπλασιαστή και ένα μέρος καταγραφής.

Εικόνα 1.2-4: Παράθυρα ρύθμισης παραμέτρων μέσω του προγράμματος WinREMS

Εικόνα 1.2-5: Μια ενδεικτική μέτρηση θερμοφωταύγειας στο σύστημα WinREMS.

Εικόνα 3.1-1: Ενδεικτικά παραδείγματα τεχνικών μείωσης των δομικών διαστάσεων σε υλικά

Εικόνα 3.1-2: Τεχνικές χαρακτηρισμού δομών των υλικών

Εικόνα 3.2-1: Flowchart της μεθοδολογικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε μέσω Python

Εικόνα 4.2-1: Πρωτογενής κυψελίδα BeO (mp-2542, doi:10.17188/1200608), η οποία περιέχει 3 άτομα Be και 2 άτομα O.

Εικόνα 4.2-2: Οι κρυσταλλικές δομές και διατάξεις κάθε περίπτωσης. Το Βηρύλλιο απεικονίζεται με ανοιχτό πράσινο, το Οξυγόνο με κόκκινο, το Χρώμιο με μπλε, το Μαγνήσιο με πράσινο, και το Πυρίτιο με ροζ. Τα κύτταρα (a) και (b) δείχνουν τη μη ντοπαρισμένη δομή του BeO, το κύτταρο (c) παρουσιάζει το BeO ντοπαρισμένο με Cr, ενώ το (d) αντιστοιχεί στο BeO ντοπαρισμένο και με Cr και Mg, που προσεγγίζει τη δομή του BeO Radkor. Επίσης, το κύτταρο (e) παρουσιάζει το BeO ντοπαρισμένο με Si, και το (f) το BeO ντοπαρισμένο και με Si και Mg, το οποίο προσεγγίζει τη δομή BeO Thermalox.

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1-1: Είδη φωταύγειας και μέθοδος προτροπής
(Πηγή: Sunta, 2015)

Πίνακας 1.2-1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του οξειδίου του βηρυλλίου

Πίνακας 2.1-1: Όλες οι μαθηματικές εκφράσεις σχετικά με κάθε φαινόμενο προτρεπόμενης φωταύγειας
(Πηγή: Konstantinidis et al., 2021)

Πίνακας 2.2-1: Σύμβολα, μονάδες και τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις OTOR

Πίνακας 2.3-1: Δόση, μέγιστο καμπύλης, θερμοκρασία ισοθερμικής εξασθένισης και χρόνου, διάρκεια CW-OSL και πληρότητα παγίδας στα Πρωτόκολλα II, III και IV.

Πίνακας 3.2-1: Σύμβολα, μονάδες, φυσική σημασία, και τιμές των παραμέτρων OTOR και IMTS στις διαδικασίες προσομοιώσεων

Πίνακας 3.3-1: Γεωμετρικά και Φωταυγειακά χαρακτηριστικά όλων των υλικών που μελετήθηκαν
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Πίνακας 3.3-2: Για την περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού στο OTOR, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλινών

Πίνακας 3.3-3: Για την περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού στο OTOR, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλινών

Πίνακας 3.3-4: Για την περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού στο IMTS, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλινών

Πίνακας 3.3-5: Για την περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού στο IMTS, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλινών

Πίνακας 4.3-1: Ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας (eV), και θερμοκρασία (K) στο BeO: Si, Mg και Thermalox 995

Πίνακας 4.3-2: Ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας (eV), και θερμοκρασία (K) στο BeO: Cr, Mg και Radkor

Εισαγωγή: Αντικείμενο, Διάρθρωση, Ευρήματα, και Συμβολή της παρούσας Διατριβής

I. Αντικείμενο και Στόχοι της διατριβής

Η παρούσα διατριβή στηρίζεται στην ιδιότητα των κρυσταλλικών στερεών να δεσμεύουν και να αποθηκεύουν ένα μέρος της ενέργειας μετά από έκθεση τους σε ιονίζουσα ακτινοβολία, την οποίαν και εκλύουν σε μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα μετά από προτροπή του υλικού μέσω θερμικής ή οπτικής προτροπής (McKeever, 1985). Συγκεκριμένα η διατριβή μελετά τη θεωρία των φαινομένων προτρεπόμενης φωταύγειας, και πιο συγκεκριμένα των φαινομένων της θερμικώς προτρεπόμενης φωταύγειας ή θερμοφωταύγειας, και της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας. Τα υλικά που δεσμεύουν την ιονίζουσα ακτινοβολία και την επανεκπέμπουν σε μορφή φωτός, αποκαλούνται φωταυγειακά δοσίμετρα, και χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πλαίσιο εφαρμογών, όπως την ιατρική δοσιμετρία, την χρονολόγηση αρχαιολογικών και γεωλογικών δειγμάτων, την ανίχνευση περιβαλλοντικής ακτινοβολίας μετά από πυρηνικά ατυχήματα, καθώς επίσης σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, επιταχυντές, αεροδιαστημικούς σταθμούς κ.α (Kalef-Ezra, 1980; Kitis, 1988).

Παρόλο, που πολλά ανόργανα κρυσταλλικά υλικά εμφανίζουν φωταυγειακή συμπεριφορά, για να θεωρηθεί ένα υλικό ως φωταυγειακό δοσίμετρο θα πρέπει να εμφανίζει μια σειρά προδιαγραφών. Μερικές από τις κύριες προδιαγραφές είναι, 1) αποδοτικότητα στην εκπομπή φωτός που σχετίζεται με τη διαδικασία της έκθεσης, 2) καλή σταθερότητα αποθηκευμένης ενέργειας ως συνάρτηση του χρόνου αποθήκευσης και της θερμοκρασίας, 3) εμφάνιση μη πολύπλοκου φάσματος, τουλάχιστον μια καμπύλη φωτός για τη διευκόλυνση της ερμηνείας των δεδομένων, 4) εκπομπή φωτός αποδόσεως σε φάσμα ευαίσθητο στο σύστημα ανίχνευσης, 5) κύρια κορύφωση με ένα μέγιστο περίπου στους 120 - 250 °C, 6) γραμμική απόκριση δόσης για ολόκληρο το εύρος δόσεων που χρησιμοποιείται (Furetta, 2003, 2009).

Μέσα από τη διερεύνηση και τις πειραματικές παρατηρήσεις στην επιστημονική βιβλιογραφία, διαπιστώθηκε ότι πολλά υλικά και φωταυγειακά δοσίμετρα μπορούν να εμφανίσουν και να ενισχύσουν τις επιθυμητές προδιαγραφές μετά από διαδικασίες, στις οποίες προηγούνται πρωτόκολλα θερμικής ή οπτικής έκλυσης πριν από την τυπική μέτρηση. Επίσης, το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται όταν στα κρυσταλλικά στερεά μεσολαβήσουν τεχνικές μείωσης του μεγέθους των δομών τους, και συγκεκριμένα μετά την μετάβαση του μεγέθους των κρυσταλλιτών που συνθέτουν τα φωταυγειακά δοσίμετρα, από τη μικρο- στη νανο-κλίμακα (Lochab et al., 2007, 2008; Salah et al., 2009). Οι διαδικασίες αυτές επιτρέπουν, πέρα από την σταθεροποίηση και απλοποίηση της πολυπλοκότητας των σημάτων, την εξάλειψη θορύβων που προκαλούνται από ενδιάμεσα φαινόμενα.

Προηγούμενες μελέτες έχουν ερευνήσει τις υποκείμενες διεργασίες των φαινομένων φωταύγειας μέσω της χρήσης των καθιερωμένων θεωρητικών μοντέλων που βασίζονται στη θεωρία των ενεργειακών ζωνών (Randall and Wilkins, 1945a, 1945b; McKeever, 1985; Chen et al., 1997; Pagonis

et al., 2006; Chen and Pagonis, 2011, 2014). Επίσης, έχουν διεξαχθεί πειραματικές μελέτες που διερευνούν πρωτόκολλα έκλυσης και διαφορετικές τεχνικές μείωσης των δομών φωταυγειακών δοσιμέτρων, αλλά και την απόκριση τους σε διαφορετικές δόσεις ακτινοβολίας μέσω διαφορετικών χρόνων έκθεσης (Pandey et al., 2002; Salah et al., 2004, 2007; Polymeris et al., 2018; Altunal et al., 2018, 2020; Mandlik et al., 2020).

Η παρούσα διατριβή λαμβάνει υπόψιν ότι η πειραματική αναπαράσταση των διεργασιών αυτών στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσκολη, έχει υψηλό κόστος και απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και ειδικές συνθήκες διαχείρισης. Παράλληλα, η επεξεργασία των υλικών αυτών είναι επίσης δύσκολη, καθώς τα περισσότερα από αυτά τα υλικά είναι πολύ τοξικά και καρκινογόνα (Altunal et al., 2018, 2020). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται προσομοιώσεις για την αναπαράσταση των φαινομένων και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, ενώ επιτρέπουν με ικανοποιητική ασφάλεια την πρόβλεψη των αποκρίσεων τους για διαφορετικές συνθήκες και διαδικασίες.

Η διδακτορική διατριβή επικεντρώθηκε σε δύο κύρια σημεία, α) την επιβεβαίωση των ήδη διαθέσιμων δημοσιευμένων πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω θεωρητικών προσομοιώσεων, καθώς και την ερμηνεία των υποκείμενων διεργασιών που λαμβάνουν μέρος σε αυτές τις διαδικασίες, και β) την εξέλιξη των θεωρητικών προσομοιώσεων με σκοπό τη δημιουργία θεωρητικών πρωτοκόλλων που περιλαμβάνουν μοντέλα πρώτων αρχών, καθώς και επιτρέπουν την αναπαράσταση των δομών των πειραματικών δοσιμέτρων, ενώ προβλέπουν την απόκριση τους μέσα από διαδικασίες ανάλογες των πειραματικών διαδικασιών.

Συνοπτικά οι στόχοι με τα οποία ασχολήθηκε η παρούσα διατριβή, συνοψίζονται ως εξής:

1. Πως οι διαφορετικές προσμίξεις σε δύο τύπους Οξειδίου του Βηρυλλίου μεταβάλλουν τη δομή του φάσματος θερμοφωταύγειας, καθώς και πως μεταβάλλεται η ένταση του φάσματος για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στην ακτινοβολία, που ισοδυναμεί με μεγαλύτερες δόσεις απορρόφησης.
2. Ποια είναι η συμβολή των διαδικασιών θερμικής και οπτικής έκλυσης σε φαινόμενα πληρότητας και εκκένωσης των παγίδων ηλεκτρονίων υλικών που εμφανίζουν υψηλό ποσοστό επαναπαγίδευσης.
3. Ποια είναι η συμβολή του μεγέθους των σωματιδίων των φωταυγειακών δοσιμέτρων, καθώς επίσης πως μεταβάλλονται τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά κατά την διαδικασία μείωσης του μεγέθους των δομών.
4. Επιδίωξη της αναπαράστασης της κρυσταλλικής δομής δύο τύπων δοσιμέτρων του Οξειδίου του Βηρυλλίου, καθώς και αναπαράσταση των φωταυγειακών τους φασμάτων μέσω της χρήσης της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας και του μοντέλου μιας παγίδας - ενός κέντρου επανασύνδεσης.

II. Διάρθρωση της διατριβής

Η παρούσα διατριβή δομήθηκε, πέραν του Εισαγωγικού Κεφαλαίου (I. Αντικείμενο και Στόχοι της Διατριβής, II. Διάρθρωση της διατριβής, και III. Κύρια ευρήματα και Συμβολή της Διατριβής) σε άλλα τέσσερα επιμέρους Κεφάλαια.

Κεφάλαιο 1. Στο πρώτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η βασική θεωρία και η μεθοδολογία για τα φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας, με έμφαση στο φαινόμενο του φωσφορισμού και τους μηχανισμούς θερμικώς και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στα χαρακτηριστικά του Οξειδίου του Βηρυλλίου, με πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν τον τύπο εξάρτησης της έντασης της φωταύγειας συναρτήσει της έκθεσης στην ακτινοβολία, αλλά και την εξάρτηση των φωταυγειακών χαρακτηριστικών από την ύπαρξη προσμίξεων στη κρυσταλλική δομή και ενδιάμεσων καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα.

Κεφάλαιο 2. Το δεύτερο κεφάλαιο επικεντρώνεται στα θεωρητικά μοντέλα των φαινομένων προτρεπόμενης φωταύγειας, περιλαμβάνοντας την ανάλυση φωτοκαμπυλών θερμοφωταύγειας (Thermoluminescence, TL) και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας (Optically Stimulated Luminescence, OSL), καθώς και τις διαφοροποιήσεις στις καμπύλες φωταύγειας λόγω του ρυθμού θέρμανσης/προτροπής, διαφορετικού εύρους δόσεων, αλλά και μεσολάβηση πρωτοκόλλων οπτικής και θερμικής έκλυσης. Επίσης προτείνεται ένας εναλλακτικός τρόπος απεικόνισης των δεδομένων με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 3. Στο τρίτο κεφάλαιο, εξετάζονται τα ανόργανα νανοδομημένα υλικά και τα θερμοφωταυγειακά τους χαρακτηριστικά. Οι πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι η ένταση της φωταύγειας επηρεάζεται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, ενώ οι θεωρητικές προσομοιώσεις μέσω των μοντέλων One Trap – One Recombination center (OTOR) και Interactive Multi-Trap System (IMTS) παρέχουν πληροφορίες για τις υποκείμενες διεργασίες, και παράλληλα προσφέρουν την δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς, αλλά και των χαρακτηριστικών των θερμοφωταυγειακών δοσιμέτρων (Thermoluminescent dosimeters, TLDs).

Κεφάλαιο 4. Στο τέταρτο κεφάλαιο, η θεωρία των μοντέλων πρώτων αρχών και η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας εφαρμόζονται στην προσομοίωση της θερμοφωταύγειας του Οξειδίου του Βηρυλλίου. Μελετώντας την επίδραση των προσμίξεων στην ηλεκτρονιακή δομή και το σήμα φωταύγειας, ερευνάται η ενσωμάτωση υπολογισμών DFT στο μοντέλο του OTOR. Εφαρμόζοντας διαφορετικές διαμορφώσεις προσμίξεων και μεγέθη κυψελίδων, επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός υπερκυττάρου/υπερκυψελίδας (supercell) που επιτρέπει την επαρκή αναπαράσταση της δομής ενός πραγματικού δοσιμέτρου λαμβάνοντας πάντα υπόψιν την υπολογιστική ισχύ και υπολογιστικό κόστος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως μόνο κάποιες προσμίξεις δείχνουν να έχουν μεγαλύτερη επιρροή, ενώ μετά την ενσωμάτωση των υπολογισμών στο θεωρητικό πρωτόκολλο προσομοιώσεων, τα

αποτελέσματα συμπίπτουν ικανοποιητικά με τα σήματα φωταύγειας που προκύπτουν από την διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων.

Γενικά Συμπεράσματα. Στο τελευταίο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα συνολικά συμπεράσματα της παρούσας διατριβής. Γίνεται μια περίληψη των μεθοδολογιών που ακολουθήθηκαν στο εκάστοτε κεφάλαιο και συζητούνται τα κεντρικά αποτελέσματα του κεφαλαίου, καθώς και οι μελλοντικές προοπτικές. Συνολικά, η διατριβή παρέχει εκτενή μελέτη των φαινομένων προτρεπόμενης φωταύγειας, προτείνοντας την θέσπιση θεωρητικών μεθοδολογιών που μπορούν να ερμηνεύσουν, αλλά και να προβλέψουν τις πειραματικές συμπεριφορές υλικών. Η παρούσα διατριβή επιδιώκει νέες προοπτικές για την ανάπτυξη θεωρητικών πρωτοκόλλων και πλαισίων που επιτρέπουν τη γρήγορη και οικονομική διερεύνηση υλικών, συμβάλλοντας στη βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων πέρα από τη φαινομενολογική και πειραματική παρατήρηση.

III. Κύρια ευρήματα και Συμβολή της διατριβής

Από κάθε ενότητα των Κεφαλαίων 1 έως 4 εξήχθησαν χρήσιμα συμπεράσματα, ενώ συζητήθηκε και η συμβολή τους στα φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας, αλλά και στη πειραματική ανάλυση και διαδικασία. Περισσότερες λεπτομέρειες και συζήτηση σχετικά με τα συμπεράσματα γίνεται στην Ενότητα Συνολικά Συμπεράσματα. Στη παρούσα εισαγωγική ενότητα, τα ευρήματα συνοψίζονται ως εξής:

Στο **Κεφάλαιο 1**, προκύπτει ότι τα φωταυγειακά χαρακτηριστικά ενός υλικού εξαρτώνται άμεσα από τη κρυσταλλική δομή του. Η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος είναι σημαντική, καθώς οι ατέλειες της δομής συμβάλλουν στην δημιουργία ενδιάμεσων ενεργειακών σταθμών που δρουν σαν παγίδες ηλεκτρονίων. Αυτό επιτρέπει την αποθήκευση ενέργειας στο υλικό μετά από έκθεση σε ιονίζουσα ακτινοβολία, και εκπομπή της ενέργειας αυτής υπό μορφή φωτός μετά από προτροπή. Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή σε μία σειρά επιστημονικών και τεχνολογικών κλάδων, μέσα από μια σειρά θερμοφωταυγειακών δοσιμέτρων. Το οξειδίο του βηρυλλίου είναι ένα υλικό με θεμιτά χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την εφαρμογή του σε ένα εύρος εφαρμογών. Πέραν των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του, έχει φωταυγειακά χαρακτηριστικά που το διακρίνουν από άλλα εξίσου δημοφιλή και σημαντικά δοσιμέτρα, όπως το φθοριούχο λίθιο, το οξειδίο του αλουμινίου, το θειικό ασβέστιο, τα οξείδια λιθίου-βορίου, μαγνησίου-βορίου κ.α. Για την περαιτέρω μελέτη και διάκριση αυτών των φωταυγειακών χαρακτηριστικών, είναι απαραίτητη η θεωρητική ανάλυση μέσω φυσικών μοντέλων που περιγράφουν τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρο και επιτρέπουν την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με σκοπό την εξαγωγή φυσικών συμπερασμάτων και φυσικών παραμέτρων.

Στο **Κεφάλαιο 2**, η μέγιστη θερμοκρασία (T_m) και ο χρόνος (t_m) κάθε καμπύλης φωταύγειας για τις περιπτώσεις των κορυφών θερμικώς και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας διερευνήθηκαν και συγκρίθηκαν θεωρητικά, ως συναρτήσεις του ρυθμού θέρμανσης/προτροπής, της δόσης, της θερμικής έκλυσης και της οπτικής έκλυσης. Στο πρώτο Πρωτόκολλο, παρατηρήθηκε ότι η T_m και το t_m μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές καθώς ο ρυθμός θέρμανσης/οπτικής προτροπής αυξάνεται. Επίσης, το Πρωτόκολλο II δείχνει ότι τα T_m και t_m μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας και χρόνου καθώς η δόση αυξάνεται. Βάσει του Πρωτοκόλλου III, μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας και χρόνου καθώς το βήμα της θερμικής έκλυσης φτάνει τις καταγεγραμμένες μέγιστες θέσεις των T_m και t_m του κορεσμού. Το τελευταίο Πρωτόκολλο δείχνει ότι οι παράμετροι αυτοί μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές καθώς στο βήμα της οπτικής έκλυσης, ενώ ο χρόνος ανάγνωσης επεκτείνεται σε υψηλότερες χρονικές τιμές. Δεδομένου ότι το σήμα γραμμικής οπτικής αύξησης χρησιμοποιείται ως βασικό εργαλείο για την κατανόηση των μηχανισμών επανασύνδεσης, η αναγνώριση των επιμέρους συνιστωσών σε πειραματικές περιπτώσεις γίνεται αρκετά σημαντική στις διαδικασίες χαρακτηρισμού του σήματος. Οι συνιστώσες που μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές t_m

θα μπορούσαν πιθανώς να επιτρέψουν την ανάλυση αποκωδικοποίησης με καλύτερη ανάλυση, όταν πρόκειται για υλικά με υψηλό ποσοστό επαναπαγίδευσης. Ωστόσο, αυτή η αλλαγή δεν είναι ευνοϊκή από άποψη δοσιμετρίας, καθώς συνοδεύεται από σημαντική μείωση της φωταυγειακής έντασης. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι η μετατόπιση των T_m και t_m ως συνάρτηση της έκλυσης της παγίδας αποδεικνύεται, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, ότι ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με τη μετατόπιση των ίδιων παραμέτρων στο πρωτόκολλο διαφορετικού ρυθμού θέρμανσης, καθώς μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές. Συμπερασματικά, κατά την εκτέλεση ανάλυσης σήματος, συνιστάται έντονα η επιλογή πειραματικών συνθηκών που ευνοούν τη μετατόπιση του t_m , κάτι που θα μπορούσε να θεωρηθεί πολύ επιθυμητό για εφαρμογές πάνω στη δοσιμετρία.

Στο **Κεφάλαιο 3**, στην ανάλυση του πειραματικού σκέλος οι φωτοκαμπύλες θερμοφωταύγειας φαίνεται να μην επηρεάζονται ως προς το σχήμα και τις παραμέτρους τους, από τη σταδιακή αλλαγή του μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων στη νανοκλίμακα, ενώ μόνο η ένταση μειώνεται σε σχέση με το μέγεθος. Ως συμπέρασμα, συγκεντρώνοντας όλα τα δεδομένα που προκύπτουν από τις πειραματικές διαδικασίες, γίνεται κατανοητό ότι καμία προηγούμενη πληροφορία όπως το μέγεθος του υλικού ή τα ποσοστά των προσμίξεων δεν μπορούν να ανακτηθούν με ασφάλεια μόνο μέσω της άμεσης ανάλυσης μιας πειραματικής φωτοκαμπύλης. Έτσι, ενώ είναι δυνατή η ανάλυση πολλαπλών και πολύπλοκων σημάτων για την εκτίμηση και μελέτη των παραμέτρων της θερμοφωταύγειας για διάφορα υλικά και μεγέθη, η αντίστροφη διαδικασία μοιάζει ανέφικτη. Ωστόσο, δεν μπορεί να αποκλειστεί η δημιουργία μιας μεθόδου που αξιολογεί το ακριβές μέγεθος του δοσιμέτρου, κάτω από το οποίο, το σχήμα και οι παράμετροι της φωτοκαμπύλης αλλάζουν δραστικά. Αυτό φαίνεται να ισχύει για όλα τα υλικά, με το όριο να εξαρτάται από το ίδιο το υλικό.

Στο θεωρητικό σκέλος των προσομοιώσεων, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όταν η συγκέντρωση των διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων μειώνεται, είτε για ασθενή είτε για ισχυρό ανταγωνισμό, η ένταση της φωταύγειας μειώνεται σταθερά μαζί με τη διάμετρο των σωματιδίων. Σε όλες τις περιπτώσεις, το μοντέλο μιας παγίδας – ενός κέντρου επανασύνδεσης συμφώνησε με τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν όπως έχουν δημοσιευθεί και τα οποία εξετάζουν το ίδιο φαινόμενο από πειραματική σκοπιά. Ωστόσο, σε περιπτώσεις όπου τα υλικά αποκλίνουν από τη συμπεριφορά που προβλέπεται από το μοντέλο, είναι κρίσιμο να ληφθούν υπόψη φυσικοχημικοί ή πλεγματικοί παράγοντες που μπορούν να εισάγουν μια μορφή αποσταθεροποίησης στο σύστημά του υλικού. Σύμφωνα με το μοντέλο διαδραστικού συστήματος παγίδων, φαίνεται ότι λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ της ενεργούς παγίδας και της θερμικά αποσυνδεδεμένης βαθιάς παγίδας, η δεύτερη φαίνεται να "αιχμαλωτίζει" μια σημαντική ποσότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων. Πέραν ενός σημείου, όταν η συγκέντρωση των διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων μειώνεται σημαντικά, γίνεται ανίκανη να αποκτήσει περισσότερα ηλεκτρόνια, και το σύστημα τείνει να γίνει μη-αλληλεπιδραστικό. Αυτό οδηγεί σε μια αρχική αύξηση και τελική πτώση της έντασης της φωταύγειας. Τα ίδια αποτελέσματα

προέκυψαν και στην περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού, με τη μοναδική διαφορά να είναι ότι υπό υψηλές συγκεντρώσεις διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων, η ενεργή παγίδα εμφανίζει συμπεριφορά χαμηλού ποσοστού επαναπαγιδεύσεων, πιθανώς λόγω έντονου ανταγωνισμού. Πρέπει να αναφερθεί ότι η εφαρμογή του μοντέλου αυτού σε πραγματικές συνθήκες παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις. Μια πιθανή χρήση παρατηρήθηκε στην περίπτωση του Φθοριούχου Λιθίου, όπου επέδειξε τη δυνατότητα να χαρακτηρίσει την 5η κορυφή του ως θερμικά αποσυνδεδεμένη βαθιά παγίδα. Ωστόσο, είναι σημαντικό να τονισθεί ότι παραμένει πρωτεύον να διαπιστωθεί πρώτα πειραματικά μια τέτοια συμπεριφορά, μέσα από μια μελέτη για υλικά μεγαλύτερων, αλλά και μικρότερων κρυσταλλινών.

Στα βασικά ευρήματα της διατριβής απόρροιας των παραπάνω αποτελεσμάτων είναι τα παρακάτω:

- Τόσο η διεξαγωγή πειραμάτων όσο και προσομοιώσεων, μπορούν να παρέχουν πολύτιμες εκτιμήσεις των παραμέτρων παγίδευσης και χαρακτηρισμό των ενεργειακών επιπέδων.
- Αυτά τα αποτελέσματα θα πρέπει να ενσωματωθούν με προσοχή στα ευρήματα από άλλες μεθόδους.
- Η αναπαραγωγή πειραμάτων που εμπεριέχουν διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων σε νανοϋλικά είναι εξαιρετικά δύσκολη λόγω της τοξικότητας στο χειρισμό και δυσκολιών χαρακτηρισμού της δομής τους.

Παρόλα αυτά, τα φαινομενολογικά μοντέλα, ιδιαίτερα το μοντέλο μιας παγίδας – ενός κέντρου επανασύνδεσης, μπόρεσε να προβλέψει πειραματικά αποτελέσματα και να επεξηγήσει τις υποκείμενες διεργασίες. Ωστόσο, για να παρατηρηθεί πειραματικά ένας φυσικός μηχανισμός που να είναι ανάλογος με τον μηχανισμό του μοντέλου διαδραστικού συστήματος παγίδων, απαιτείται περαιτέρω έρευνα, κυρίως μέσω πειραμάτων με υλικά που εκδηλώνουν παρόμοιες αλληλεπιδράσεις. Αυτό θα ενισχύσει την εμπιστοσύνη στην πρακτική εφαρμογή τέτοιων μηχανισμών σε πραγματικά σενάρια.

Στο **Κεφάλαιο 4**, όσον αφορά τα συμπεράσματα της θεωρητικής μελέτης, οι διαμορφώσεις εξετάστηκαν με σκοπό την προσομοίωση των δομών δύο τύπων του οξειδίου του βηρυλλίου, Thermalox 995 και Radkor. Αρχικά, καθορίστηκε το μέγεθος της υπερκυψελίδας και βελτιστοποιήθηκε η δομή της, ακολουθούμενη από μια διερεύνηση της αντοπάριστης δομής. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλή συμφωνία με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Έπειτα, αναλύθηκαν οι διαφορετικές διακριτές περιπτώσεις, παρά τις πολλαπλές προσαρμογές, οι προσομοιώσεις έδειξαν ότι η τοποθεσία της πρόσμιξης είχε ελάχιστη επίδραση στα συνολικά αποτελέσματα. Και στις δύο περιπτώσεις, η εισαγωγή Si ή Cr φάνηκε να έχει τη σημαντικότερη επίδραση στη πυκνότητα των καταστάσεων και τη δομή ζωνών, ενώ το Mg έδειξε αμελητέα επίδραση. Για να επιβεβαιωθεί αυτή η παρατήρηση, διερευνήθηκε μια διαμόρφωση BeO ντοπαρισμένη μόνο με Mg, υποστηρίζοντας περαιτέρω το συμπέρασμα ότι το Mg είχε ελάχιστη επίδραση, ιδιαίτερα κοντά στο κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν χρησίμευσαν ως αρχικές συνθήκες για τις διαφορικές

εξισώσεις του μοντέλου μιας παγίδας – ενός κέντρου επανασύνδεσης για την θεωρητική ανακατασκευή των σημάτων θερμοφωταύγειας. Αυτά τα σήματα συγκρίθηκαν με πειραματικές μετρήσεις, και οι παράμετροι παγίδευσης ηλεκτρονίων τόσο στα ανακατασκευασμένα όσο και στα πειραματικά αποτελέσματα επικυρώθηκαν μέσω μεθόδων προσαρμογής των δεδομένων. Τα σήματα απεικονίστηκαν και για τις δύο περιπτώσεις εντός του εύρους θερμοκρασιών 0 - 650 K, του θερμοκρασιακού εύρους μέτρησης του εμπορικού συστήματος μέτρησης φωταύγειας. Στην πρώτη περίπτωση, παρατηρήθηκαν τρεις κύριες κορυφές TL, με θερμοκρασίες γύρω στους 340 K, 450 K και 590 K. Ενώ οι θεωρητικές και πειραματικές κορυφές TL ευθυγραμμίζονται, παρατηρήθηκε μείωση της έντασης για την πειραματική 1η κορυφή, η οποία αποδίδεται στην επιρροή της περιβαλλοντικής θερμοκρασίας δωματίου μέσω της απελευθέρωσης παγιδευμένων ηλεκτρονίων. Στη δεύτερη περίπτωση, παρατηρήθηκαν και πάλι τρεις κύριες κορυφές TL, με θερμοκρασίες γύρω στους 440 K, 475 K και 590 K. Σε αντίθεση με την πρώτη περίπτωση, παρατηρήθηκε μια αισθητή απόκλιση μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών σημάτων, με την πειραματική 1η κορυφή να εμφανίζεται ελαφρώς πιο πλατιά από τη θεωρητική κορυφή. Διάφοροι παράγοντες, όπως η ενδιάμεση συμπεριφορά κινητικής (intermediate kinetics) του υλικού και η παρουσία άλλων προσμίξεων που συμβάλλουν στο τελικό σήμα, ενδέχεται να ευθύνονται για αυτή την απόκλιση. Το Thermalox 995, λόγω της υψηλής καθαρότητάς του και των λιγότερων δευτερευόντων προσμίξεων, ήταν λιγότερο απαιτητικό στις συνθήκες προσομοίωσής του σε σύγκριση με την πιο σύνθετη δομή του Radkor.

Συνολικά, το θεωρητικό πλαίσιο που χρησιμοποιήθηκε απέδειξε με επιτυχία τη δυνατότητα προσομοίωσης της συμπεριφοράς θερμοφωταύγειας. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση. Συγκεκριμένα, είναι απαραίτητο να επαληθευτεί η συνέπεια των αποτελεσμάτων για μεγαλύτερες κρυσταλλικές δομές και περισσότερα σημεία, ενώ πρέπει να διερευνηθεί η συμβολή άλλων υπολογισμών, όπως η πυκνότητα των φωνονίων ή η εξάρτηση της πυκνότητας των καταστάσεων από τη θερμοκρασία, στη διαδικασία ανακατασκευής του σήματος. Επιπλέον, η διερεύνηση μεγαλύτερων δομών, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη προσθήκη άλλων προσμίξεων, μπορεί να προσφέρει επιπλέον πληροφορίες για τις πειραματικές ιδιότητες, επεκτείνοντας περαιτέρω την κατανόηση της πειραματικής έρευνας.

Κεφάλαιο 1^ο: Μηχανισμός φαινομένων Προτρεπόμενης Φωταύγειας, και Θερμοφωταυγειακή απόκριση του Οξειδίου του Βηρυλλίου

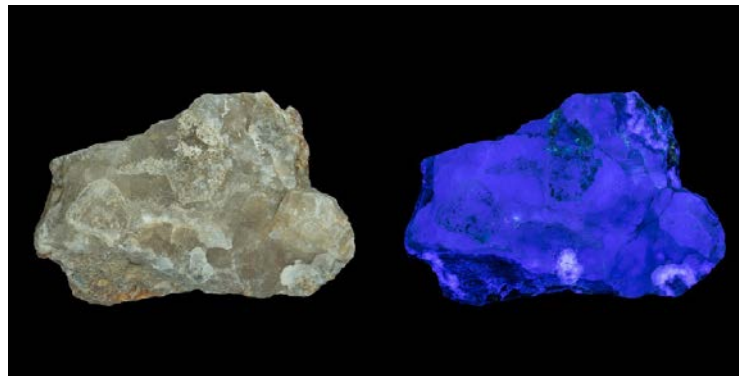
I. ΘΕΩΡΙΑ

1.1 Βασική Θεωρία Φωταύγειας

1.1.1 Αναδρομή στο φαινόμενο της Προτρεπόμενης Φωταύγειας

Όταν σε ένα στερεό υλικό προσπέσει ακτινοβολία, μέρος της ενέργειας αυτής μπορεί να απορροφηθεί από αυτό, ενώ στη συνέχεια μπορεί να εκπεμφθεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπό μορφή φωτός μετά από διέγερση μέσω εξωτερικής προτροπής. Αυτή η διαδικασία περιγράφει συνοπτικά το φαινόμενο της προτρεπόμενης φωταύγειας (Stimulated Luminescence, SL) και παρατηρείται σε ένα μεγάλο αριθμό και διαφορετικών τύπων στερεών (McKeever, 1985).

Η φωταύγεια ήταν γνωστή εμπειρικά από το 1663 όταν ο χημικός Robert Boyle σε γράμμα του στη Βασιλική Εταιρεία περιέγραψε την ύπαρξη λάμψης, όταν ένα διαμάντι θερμαινόταν καθώς ερχόταν σε επαφή με το σώμα του στο σκοτάδι. Εντατική μελέτη της θερμικώς προτρεπόμενης φωταύγειας (Thermally Stimulated Luminescence, Thermoluminescence, TL) ξεκίνησε στο πρώτο μισό του 20ού αιώνα. Το 1927, ο F.G. Wick ανέφερε την λάμψη φθορίτη (CaF_2) και άλλων υλικών μετά την ακτινοβόληση τους με ακτίνες X. Η πρώτη ποσοτική θεωρητική εξήγηση, βασισμένη στο μοντέλο των ενεργειακών ζωνών, αναπτύχθηκε το 1945 από τους J.T. Randall και M.H.F. Wilkins (Randall and Wilkins, 1945a, 1945b; Horowitz et al., 2017).



Εικόνα 1.1-1: Φωταύγεια Φθορίτη μετά από ακτινοβόληση
(Πηγή: <https://fluorescentmineral.com/nevada/>)

Η προτρεπόμενη φωταύγεια αποτελεί σημαντικό εργαλείο σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένης της αρχαιολογίας, της γεωλογίας, της χρονολόγησης ευρημάτων, καθώς και περιβαλλοντικών μελετών. Στην αρχαιολογία και αρχαιομετρία, η μέθοδος της θερμικώς προτρεπόμενης φωταύγειας ή θερμοφωταύγεια χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ηλικίας αρχαιολογικών ευρημάτων, όπως κεραμικά και πέτρινα εργαλεία, ενώ η μέθοδος της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας (Optically Stimulated Luminescence, OSL) βοηθά στη χρονολόγηση

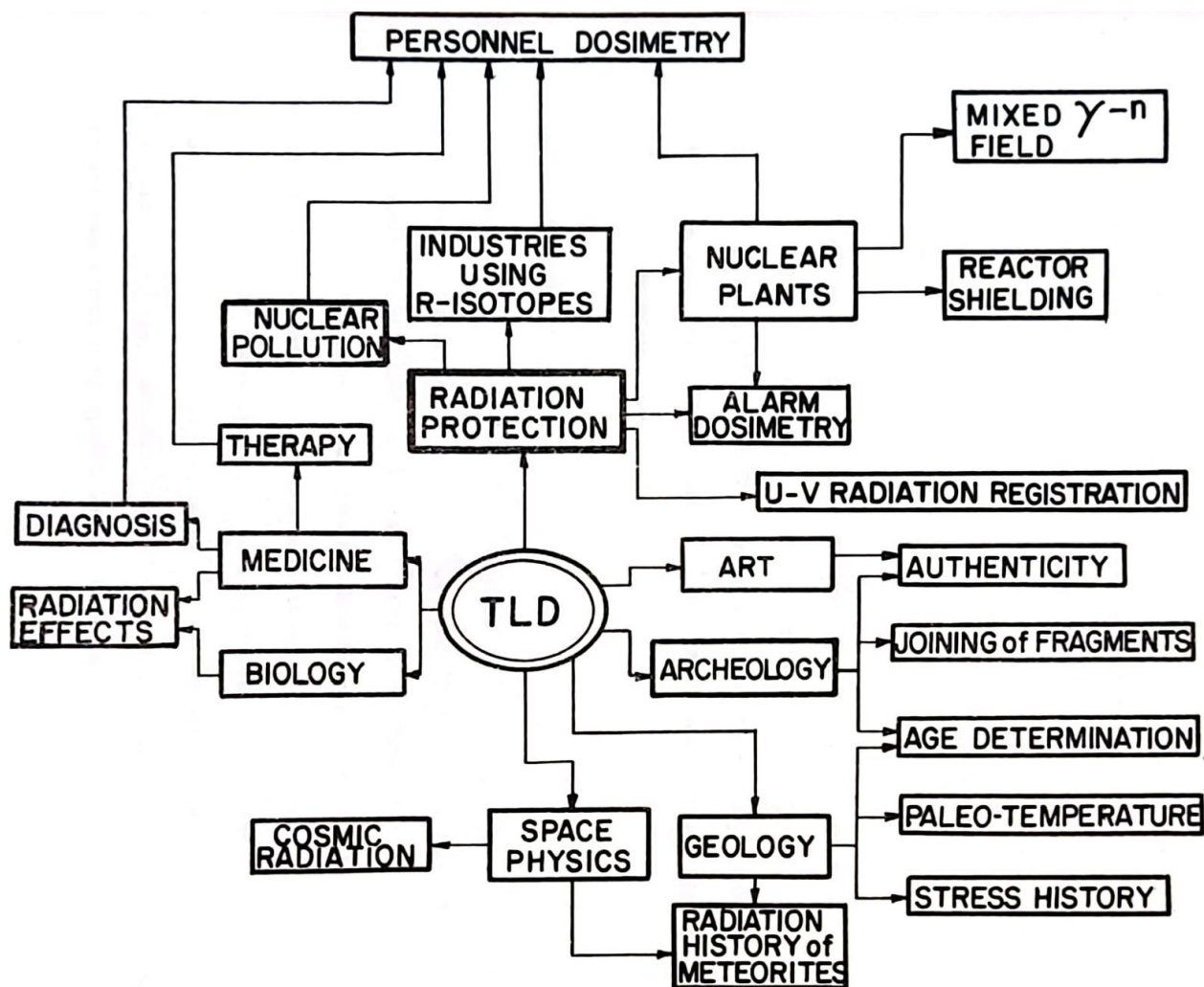
στρωμάτων χαλαζα ή άλλων υλικών που εκτίθενται σε ηλιακή (υπεριώδη) ακτινοβολία με σκοπό τον προσδιορισμό της ηλικίας γεωλογικών σχηματισμών. Σε περιβαλλοντικές μελέτες οι τεχνικές αυτές συμβάλλουν στο προσδιορισμό της έκθεσης σε ραδιενέργεια και τον έλεγχο της ποιότητας του περιβάλλοντος. Στην αρχαιολογία πέρα από την χρονολόγηση ευρημάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ταυτοποίηση της αυθεντικότητας ιστορικών κειμηλίων και έργων τέχνης. Οι δυνατότητες που προσφέρει σαν φαινόμενο συμβάλλει σημαντικά σε εφαρμογές σχετικές με τη Πολιτιστική Κληρονομιά, προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και την ανακάλυψη παλαιών περιβαλλοντικών αλλαγών (Kalef-Ezra, 1980; Aitken, 1985; Furetta, 2003, 2009; Laskaris and Liritzis, 2011; Liritzis et al., 2013; Athanassas and Fountoulis, 2013; Athanassas et al., 2016; Tsakalos et al., 2020, 2021; Polymeris et al., 2023).

Η φωταύγεια βρίσκει εφαρμογές επίσης στο τομέα της επιστήμης των υλικών, την νανοεπιστήμη, καθώς και σε πολλούς τομείς τεχνολογικών εφαρμογών. Στο πεδίο των υλικών, χρησιμοποιείται για την ανάλυση θερμικών ιδιοτήτων και φωτονικού αποτυπώματος σε ημιαγωγούς, μονωτές, κεραμικά και γυαλιά, σε πολλαπλές κλίμακες μεγεθών (μικροκλίμακα έως την νανοκλίμακα). Η εφαρμογή τεχνικών φωταύγειας περιλαμβάνει τη μέτρηση της ακτινοβολιακής διάβρωσης, την παρακολούθηση της εκτεταμένης έκθεσης σε ακτινοβολία, αλλά και την αξιολόγηση της απόδοσης υλικών σε ακραίες συνθήκες (Chen and Pagonis, 2011). Επίσης, έχει σημαντικές εφαρμογές και στην πυρηνική τεχνολογία. Στον τομέα αυτό, διαφορετικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της δόσης ακτινοβολίας και την αξιολόγηση της ασφάλειας σε περιβάλλοντα όπως πυρηνικούς αντιδραστήρες, επιταχυντές, και την ανίχνευση και παρακολούθηση ραδιενεργών υλικών και αποβλήτων (Ojovan and Lee, 2014).

Επιπλέον, σημαντικές εφαρμογές βρίσκει στον τομέα της ιατρικής και ακτινολογίας. Συγκεκριμένα, μεμονωμένα είτε και συνδυαστικά, οι μέθοδοι TL/OSL χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και την ποσοτική μέτρηση της δόσης ακτινοβολίας σε ανθρώπινους ιστούς και βιολογικά δείγματα. Μια δυνατότητα ιδιαίτερα χρήσιμη στη ραδιοθεραπεία, όπου οι ασθενείς υφίστανται ακτινοθεραπεία για τη θεραπεία του καρκίνου, καθώς και στην αξιολόγηση των δόσεων ακτινοβολίας που λαμβάνουν κατά τη διάρκεια της διάγνωσης και θεραπείας (Kalef-Ezra, 2002; Horowitz et al., 2017). Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ρύπανσης από ακτινοβολία σε ιατρικές συσκευές και εξοπλισμό, όπως ακτινολογικές συσκευές και νοσοκομειακά εργαστήρια, προσφέροντας έτσι επιπλέον διασφάλιση όσον αφορά την ασφάλεια των ασθενών και επαγγελματιών υγείας.

Τέλος, εφαρμογές της συναντώνται στην αεροδιαστημική τεχνολογία για την αξιολόγηση της επίδρασης της κοσμικής ακτινοβολίας, στα διαστημικά συστήματα, και σε διαστημικά αντικείμενα. Δεδομένου ότι οι αντικειμενικές συνθήκες στο διάστημα είναι διαφορετικές από αυτές στη Γη, η προστασία από την ακτινοβολία είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της λειτουργικότητας των συστημάτων και την προστασία των αστροναυτών. Σημαντική είναι η συμβολή της και κατά την διάρκεια

κατασκευής, όπως κατασκευή ειδικών θηκών προστασίας. Η ακριβής μέτρηση της δόσης που λαμβάνουν αυτά τα υλικά καθορίζει την αποτελεσματικότητα των συστημάτων προστασίας από την ακτινοβολία και την ασφάλειά τους κατά τη διάρκεια της αποστολής τους στο διάστημα (Chen and Pagonis, 2019).



Εικόνα 1.1-2: Κατηγορίες στις οποίες βρίσκει εφαρμογή το φαινόμενο της Θερμοφωταύγειας
(Πηγή: Kalef-Ezra, 1980)

Η συνεχής έρευνα και ανάπτυξη του φαινομένου επιφέρει συνεχείς βελτιώσεις στην κατανόηση και απόδοση των φυσικών διεργασιών που το διέπουν, ενώ παράλληλα ενισχύει την αξιοπιστία και εφαρμογή του φαινομένου σε διαφορετικά πεδία έρευνας και βιομηχανίας.

1.1.2 Κατηγορίες Φωταύγειας

Με τον όρο φωταύγεια περιγράφεται κάθε φαινόμενο στο οποίο παρατηρείται εκπομπή φωτός μέσω κάποιας διεργασίας που περιλαμβάνει την διέγερση ατόμων ή μορίων σε ένα υλικό. Ο τύπος της διέγερσης ποικίλει για κάθε φαινόμενο φωταύγειας και μπορεί να προκύπτει μέσω διαφορετικών διεργασιών. Συγκεκριμένα στο Πίνακα 1.1-1, παρουσιάζονται ενδεικτικά διάφορα είδη φωταύγειας καθώς και η μέθοδος προτροπής που τα προκαλεί (Sunta, 2015)

*Πίνακας 1.1-1: Είδη φωταύγειας και μέθοδος προτροπής
(Πηγή: Sunta, 2015)*

Φαινόμενο Φωταύγειας	Μέθοδος Προτροπής
Βιοφωταύγεια	Ενέργεια μέσω βιοχημικών αντιδράσεων
Καθοδοφωταύγεια	Καθοδικές ακτίνες
Χημειοφωταύγεια	Ενέργεια μέσω χημικών αντιδράσεων
Ηλεκτροφωταύγεια	Ηλεκτρικό πεδίο
Φωτοφωταύγεια	Φως (υπεριώδες, ορατό, υπέρυθρο)
Πιεζοφωταύγεια	Πίεση (10 τόνοι/m ²)
Τριβοφωταύγεια	Τριβή
Ραδιοφωταύγεια	Ιονίζουσα Ακτινοβολία
Υπερηχοφωταύγεια	Ηχητικά κύματα

Ενδεικτικά στις παρακάτω υποενότητες (1.1.2.1-1.1.2.7) θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν τα φαινόμενα φωταύγειας του Πίνακα 1.1-1, θα γίνει μια αναδρομή αυτών σε σύγκριση με τα κύρια φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας που επικεντρώνεται η παρούσα διατριβή.

1.1.2.1 Βιοφωταύγεια και Χημειοφωταύγεια

Το φαινόμενο της βιοφωταύγειας (Bioluminescence), μέρος της χημειοφωταύγειας (Chemiluminescence), ανήκει στη κατηγορία φωταύγειας που προκαλείται μέσω βιοχημικών αντιδράσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι φαινόμενα βιοφωταύγειας εκδηλώνονται σε μια ευρεία κατηγορία οργανισμών, από την απλή ζωή μικροοργανισμών έως μεγάλα θαλάσσια πλάσματα. Είναι απαραίτητη για πολλές βιολογικές λειτουργίες, όπως η έλξη συντρόφων, η εύρεση τροφής καθώς και αποτροπή επιθέσεων (Harvey, 1932). Από την άλλη πλευρά η χημειοφωταύγεια αποτελεί έναν τύπο ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που παράγεται μέσω χημικής αντίδρασης. Περιγράφεται ως μέθοδος εκπομπής φωτονίων από διεγερμένες καταστάσεις σε βασικές καταστάσεις. Γενικά, ενδιάμεσα ριζικά

ασταθών προϊόντων διασπώνται για να δώσουν ηλεκτρικά διεγερμένα υποπροϊόντα και η απενεργοποίηση αυτών προσδίδει το ιδιαίτερο αυτό φαινόμενο. Η χημειοφωταύγεια κατηγοριοποιείται κυρίως σε δύο κατηγορίες βάσει διαφόρων διεργασιών εκπομπής φωτός, την άμεση και έμμεση, και εξαρτάται από το είδος του φθορισμού. Το χαρακτηριστικό της είναι ότι η εκπομπή φωτός οφείλεται αποκλειστικά στη διεργασία των χημικών αντιδράσεων, σε αντίθεση με το είδος του φθορισμού που προκύπτει όταν επιβληθεί σε χημική ουσία μια εξωτερική πηγή φωτός (Raval et al., 2023)

1.1.2.2 Καθοδοφωταύγεια

Το φαινόμενο της καθοδοφωταύγειας (Cathodoluminescence) είναι η διαδικασία εκπομπής που παρατηρείται όταν ένα υλικό, όπως π.χ. κεραμικά και ορυκτά (συμπεριλαμβανομένων μετάλλων και ημιαγωγών) εκτίθενται σε καθοδικές ακτίνες, δηλαδή ρεύματα ηλεκτρονίων που παρατηρούνται σε σωλήνες εκκένωσης. Συγκεκριμένα το φαινόμενο αυτό παρατηρείται κατά τη διάρκεια διεξαγωγής σάρωσης με ηλεκτρονικά μικροσκόπια, όπως Scanning Electron Microscope (SEM) και Transmission Electron microscope (TEM). Οι τεχνικές σάρωσης επιτρέπουν όχι μόνο την απόκτηση εικόνων και φασμάτων σε υψηλές χωρικές αναλύσεις, αλλά επίσης επιτρέπουν γρήγορες συγκρίσεις με τις μικροδομικές και μικροχημικές πληροφορίες που είναι διαθέσιμες από άλλα σήματα (π.χ. εικόνες ηλεκτρονίων που ανακλώνται προς τα πίσω). Ως εκ τούτου, η καθοδοφωταύγεια είναι ένα μέσο χαρακτηρισμού των μικροδομών όχι μόνο των μετάλλων και των γεωλογικών δειγμάτων, αλλά και των σύγχρονων κεραμικών υλικών, των οποίων οι μικροδομές είναι συχνά σε πολύ λεπτή χωρική κλίμακα, συμπεριλαμβανομένων των υλικών για ηλεκτρονικές συσκευές, όπου ατέλειες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση και τις λειτουργίες τους (Page and Barrett, 2016).

1.1.2.3 Ηλεκτροφωταύγεια

Η ηλεκτροφωταύγεια (Electroluminescence) είναι η εκπομπή φωτός που προκαλείται από την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου με ένα στερεό υλικό. Τα πάνελ ηλεκτροφωταύγειας έγιναν εμπορικά διαθέσιμα από τη δεκαετία του 1950 και χρησιμοποιούνται κυρίως για φωτισμό, όπως φωτισμό υποβάθρου και γραφικές εμφανίσεις. Το φως παράγεται μέσω σκόνης φωσφόρου ή από φιλμ φωσφόρου, που ενεργοποιείται από το ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται μεταξύ δύο παράλληλων πλακών ηλεκτροδίων. Ωστόσο, η πιο κοινή εφαρμογή της ηλεκτροφωταύγειας είναι στις φωτεινές διόδους (Light Emitting Diode, LED), οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως ως λυχνίες ενδείξεων και σε ένα μεγάλο αριθμό τεχνολογικών εφαρμογών. Η αρχή ότι η ακτινοβολία μπορεί να εκπέμπεται σε μια πολωμένη p-n διασταύρωση στους ημιαγωγούς πρώτα επιβεβαιώθηκε από τον Round το 1907. Ωστόσο, το 1962 ανακαλύφθηκε ότι μια συμβατική διασταύρωση γαλλίου-αρσενικού, με πόλωση

εμπρός κατεύθυνσης, ήταν ένας αποδοτικότερος πομπός. Από τότε σημειώθηκε σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη της τεχνολογίας LED ως πηγές φωτός και η εφαρμογή τους εξαπλώθηκε σε μια σειρά από τεχνολογίες (Lister and Waymouth, 2003).

1.1.2.4 Φωτοφωταύγεια

Η φωτοφωταύγεια (Photoluminescence) είναι ένα οπτικό φαινόμενο όπου οι ημιαγωγοί εκπέμπουν φως απορροφώντας εισερχόμενο φως, το οποίο η ενέργειά του είναι υψηλότερη από την ενεργειακή ζώνη του ημιαγωγού. Στον μηχανισμό αυτό, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια που παράγονται από οπτική διέγερση θα επιστρέψουν στη βασική τους κατάσταση, συνοδευόμενα από ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων. Οι μετρήσεις τέτοιων φασμάτων συνήθως χρησιμοποιούνται για να εξετάσουν τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά ακτινοβολίας των ημιαγωγών. Εξαρτώνται από την ισχύ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μελετήσουν τους τύπους επανασύνδεσης σε ημιαγωγούς, όπως ακτινοβολία από δι-μοριακή επανασύνδεση και άλλα σχετικά φαινόμενα (Wang et al., 2019).

1.1.2.5 Πιεζοφωταύγεια και Τριβοφωταύγεια

Η πιεζοφωταύγεια (Piezoluminescence) και τριβοφωταύγεια (Triboluminescence), είναι υποκατηγορίες που ανήκουν στο φαινόμενο της μηχανοφωταύγειας, και έχουν παρατηρηθεί σε οργανικά και ανόργανα υλικά τα οποία μετατρέπουν την συμπιεσμένη μηχανική πίεση είτε τριβή, σε εκπομπή φωτός με την προϋπόθεση να μην προκληθεί μηχανική θραύση και παραμόρφωση του υλικού (Monette et al., 2019). Επίσημη αναφορά του φαινομένου της πιεζοφωταύγειας πραγματοποιήθηκε από Atari (1982). Πρώιμη περιγραφή εκπομπής μέσω οποιουδήποτε είδους θραύσης παρατηρήθηκε από την διαδικασία στο τρίψιμο σκληρής ζάχαρης με μαχαίρι, πρώτος αναφέρθηκε στο φαινόμενο ο Francis Bacon το 1605 στο έργο του «Προαγωγή της Γνώσης». Η μηχανοφωταύγεια είναι συχνά ορατή στο ανθρώπινο μάτι, καθώς το φως που ανιχνεύεται από πολλά υλικά που υφίστανται διέγερση από τρίψιμο, κοπή, χάραξη, από υλικά όπως το κρύσταλλο, το διαμάντι, το αλάτι και κεραμικά μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, αρκετές τέτοιες περιπτώσεις έχουν αναφερθεί κατά μήκος των αιώνων (Dickinson, 2001).

1.1.2.6 Ραδιοφωταύγεια

Η ραδιοφωταύγεια (Radioluminescence) προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιονίζουσας ακτινοβολίας και ύλης. Αυτή η ακτινοβολία μπορεί να είναι σε μορφή σωματιδίων, όπως σωματιδίων α και β , και ακτινοβολίας κοσμικών ακτίνων ή φωτονίων, αλλά και ακτίνων X ή γ . Τα υλικά που εκδηλώνουν το φαινόμενο αυτό ονομάζονται σπινθηριστές (scintillators), και πήραν το όνομά αυτό

από τους σπινθηρισμούς ή εκρήξεις φωτός που προκύπτουν όταν η ακτινοβολία χτυπά το υλικό. Οι μηχανισμοί εκπομπής του φαινομένου είναι παρόμοιοι με αυτούς που αναφέρονται στην καθοδοφωταύγεια. Οι διεγερμένες καταστάσεις από ακτινοβολία X και γ προκαλούνται από την απώλεια ενέργειας των φωτονίων καθώς αλληλεπιδρούν με την ύλη. Για μεγαλύτερες ενέργειες, η απώλεια ενέργειας συμβαίνει μέσω φωτοϊονισμού. Τα υποστρώματα υψηλού ατομικού αριθμού απορροφούν ενέργεια πιο αποτελεσματικά από αυτά με χαμηλότερο ατομικό αριθμό λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων. Τα φορτισμένα σωματίδια και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που προκύπτουν από τις ακτίνες γ συμπεριφέρονται όπως τα φορτισμένα σωματίδια αερίων που χτυπούν μια επιφάνεια σε κενό. Ωστόσο, λόγω της διεισδυτικής ισχύος της ακτινοβολίας, η διέγερση μπορεί να διεισδύσει πολύ βαθύτερα (Demas and Demas, 2014).

1.1.2.7 Υπερηχοφωταύγεια

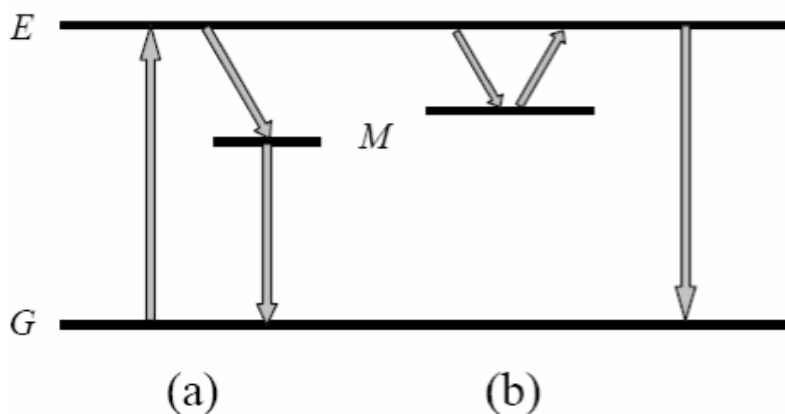
Η υπερηχοφωταύγεια (Sonoluminescence) παρατηρείται όταν ένα αρκετά έντονο ηχητικό κύμα προκαλεί την ταχεία κατάρρευση ενός αερίου εντός ενός υγρού. Αυτό το κενό μπορεί να πάρει τη μορφή μιας φυσαλίδας ή μπορεί να παράγεται μέσω μιας διαδικασίας που είναι γνωστή ως καυστήρωση (cavitation). Πρώτη φορά παρατηρήθηκε το 1934 από τους Frenzel και Schultes σαν έμμεση απόρροια στο πεδίο της έρευνας ακουστικών και υπερηχητικών ραντάρ. Σε εργαστηριακές συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί όταν μια μοναδική φυσαλίδα μπορεί να διογκώνεται και να καταρρέει ξανά και ξανά με περιοδικό τρόπο, εκπέμποντας μια έκρηξη φωτός κάθε φορά που καταρρέει. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, δημιουργείται ένας σταθερό ακουστικό κύμα εντός ενός υγρού, και η φυσαλίδα κάθεται σε έναν κόμβο πίεσης σταθερού κύματος. Οι συχνότητες της αντίδρασης εξαρτώνται από το σχήμα και το μέγεθος του δοχείου στο οποίο εμπεριέχεται η φυσαλίδα (Demas and Demas, 2014).

1.1.3 Βασικός Μηχανισμός Φωταύγειας – Διάκριση Φθορισμού και Φωσφορισμού

Φωταύγεια καλείται το φαινόμενο εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη μορφή φωτός, στο εύρος του ορατού φάσματος. Το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στο οποίο ένα υλικό εκπέμπει φως είναι μεγάλου μήκους κύματος, σύμφωνα με το νόμο μετατόπισης του Stokes, είναι χαρακτηριστικό του υλικού, ενώ είναι ανεξάρτητο του τύπου της ιονίζουσας ακτινοβολίας (McKeever, 1985; Chen & McKeever, 1997).

Η εκπομπή πραγματοποιείται για ένα χαρακτηριστικό χρόνο τ , ο οποίος εκφράζει το χρονικό διάστημα που ακολουθεί ανάμεσα από την απορροφούμενη ενέργεια και την εκπομπή φωτός. Ο χρόνος τ , είναι ο χρόνος ζωής (lifetime), και αποτελεί διαχωριστικό κριτήριο του φθορισμού (fluorescence) και φωσφορισμού (phosphorescence). Συγκεκριμένα, για εκπομπή φωτός σε χρόνο ζωής $\tau < 10^{-8} \text{ s}$ μετά την ακτινοβόληση, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φθορισμός, ενώ $\tau > 10^{-8} \text{ s}$, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φωσφορισμός (McKeever, 1985; Chen and McKeever, 1997). Επιπλέον, ο φθορισμός χαρακτηρίζεται ως το φαινόμενο στο οποίο ένα υλικό, που εκτίθεται στο φως σε μια διαδικασία άμεσης απόκρισης εκπέμπει φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας, και σε ατομικό επίπεδο, το σπίν του ηλεκτρονίου διατηρείται καθ' όλη την διάρκεια των μεταβάσεων. Αντίθετα ο φωσφορισμός προϋποθέτει την ύπαρξη μιας απαγορευμένης μετάβασης, ενώ χρειάζεται να αλλάξει το σπίν του ηλεκτρονίου κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου (Ahn et al., 2007).

Λαμβάνοντας υπόψη μια βασική ενεργειακή στάθμη G (ground state) και ένα διεγερμένο ενεργειακό επίπεδο E (excited state), ο φθορισμός είναι η εκπομπή φωτός που προκύπτει από τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη στάθμη G στην E και την αυθόρμητη αποδιέγερσή του από την E πίσω στην G (Σχήμα 1.1-1).



Σχήμα 1.1-1: (a) Το επίπεδο E αντιστοιχεί στην ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης, ενώ το επίπεδο G αντιπροσωπεύει την ενέργεια της βασικής κατάστασης. Αυτά τα δύο επίπεδα αποτυπώνουν την απορρόφηση και την εκπομπή κατά τη διάρκεια του φαινομένου του φθορισμού. (b) Το μετασταθές επίπεδο M προκαλεί καθυστέρηση ανάμεσα στη διέγερση και την εκπομπή κατά τη διάρκεια του φαινομένου του φωσφορισμού.
(Πηγή: Dallas, 2004).

Οι χρόνοι ζωής στη διεγερμένη κατάσταση μπορεί να είναι πολύ μικρής διάρκειας, φτάνοντας έως και αρκετά νανοδευτερόλεπτα. Εάν η επιστροφή στη βασική κατάσταση καθυστερεί λόγω ενός μετασταθούς ενδιάμεσου επιπέδου M, αυτό προκαλεί μεγαλύτερες καθυστερήσεις μεταξύ της διέγερσης και της εκπομπής. Εάν η μετάβαση στο ενδιάμεσο επίπεδο M συμβαίνει σε θερμοκρασία T, ενώ η ενέργεια ΔE που διαχωρίζει τα επίπεδα M και E είναι τέτοια ώστε $\Delta E \geq kT$, όπου k είναι η σταθερά Boltzmann, τότε υπάρχει πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να παραμείνει στη θέση M για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε αυτή την περίπτωση, η εκπομπή, σύμφωνα με την κατανομή Maxwell, εκφράζεται μέσω της εξαρτώμενης από τον χρόνο πιθανότητας p και δίνεται από την εξίσωση:

$$p = s \cdot e^{\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right)} \quad (1.1)$$

Όπου s , σταθερά με μονάδες αντίστροφου χρόνου. Το διάστημα μεταξύ της διέγερσης και της επιστροφής στην αρχική θέση, αυξάνεται εξαιτίας της καθυστέρησης που υφίσταται το σωματίδιο περνώντας από την ενδιάμεση μετασταθή κατάσταση. Ολόκληρη η διαδικασία είναι άμεσα συνδεδεμένη και εξαρτάται δραστικά από τη θερμοκρασία. Ο φθορισμός δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία, ενώ ο φωσφορισμός εξαρτάται έντονα από αυτήν. Η εξάρτηση ή μη του φαινομένου από τη θερμοκρασία αποτελεί ένα επιπλέον κριτήριο για τη διάκριση μεταξύ φθορισμού και φωσφορισμού. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης E και της μετασταθούς κατάστασης M είναι τόσο μικρή που μόνο οι δονήσεις του πλέγματος μπορούν να ανεβάσουν το ηλεκτρόνιο από την M στην E. Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η ενεργειακή διαφορά είναι σημαντικά μεγαλύτερη, καθιστώντας την αποδιέγερση δυνατή μόνο μετά από εξωτερικό ερέθισμα στο υλικό (Polymeris, 2006).

Σε περιπτώσεις όπου η προτροπή γίνεται μέσω θερμότητας, τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της Θερμικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας ή Θερμοφωταύγειας, ενώ αν πρόκειται για προτροπή με φως συγκεκριμένου μήκους κύματος, τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της Οπτικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας.

1.1.4 Μηχανισμός Θερμικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας - Θερμοφωταύγειας

Ένα στερεό υλικό που εκτίθεται σε ιονίζουσα ή υπεριώδη ακτινοβολία απορροφά ενέργεια, την οποία απελευθερώνει ως ορατό φως όταν του παρέχεται επιπλέον ενέργεια μέσω θερμικής προτροπής. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θερμικώς προτρεπόμενη φωταύγεια ή θερμοφωταύγεια (Thermally Stimulated Luminescence, Thermoluminescence, TL) και παρουσιάζεται σε πολλά φυσικά και τεχνητά υλικά τα οποία ενεργούν σαν ανιχνευτές ακτινοβολίας (Kitis et al., 2019).

The diagram illustrates the energy levels and transitions of a photosynthetic reaction center. The vertical axis represents energy, with E_C (Conduction band) and E_V (Valence band) marked. The horizontal axis is divided into three regions: I, II, and III.

- Region I:** Shows the ground state (I) with an electron in the valence band. An arrow indicates the initial excitation from the valence band to the conduction band.
- Region II:** Shows the excited singlet state (T_s) and the excited triplet state (T_t). The energy difference between the ground state and T_s is E_s , and the energy difference between T_s and T_t is E_t . Arrows indicate transitions between these states and the conduction band.
- Region III:** Shows the reduced state (R) in the conduction band. An arrow indicates the transition from the conduction band to the reduced state, labeled $h\nu_{lum}$. The reduced state is shown as a pair of circles, with one circle containing a dot.

The diagram also shows the valence band (labeled "Valence band") and the conduction band (labeled "Conduction band"). The energy levels are marked as E_C and E_V . The diagram is divided into three regions: I, II, and III.

Συγκεκριμένα τα τρία στάδια αποτελούνται από την ακτινοβολήση, την εναπόθεση και την προτροπή (McKeever, 1985; Furetta, 2003, 2009):

- 39

το βάθος (E_t) της παγίδας σε σύγκριση με τη ζώνη αγωγιμότητας. Μια ρηχή παγίδα T_s έχει μικρότερη ενέργεια από τη βαθιά παγίδα T_t ($E_t > E_s$) και συνεπώς είναι λιγότερο ευσταθής.

III. Προτροπή του δείγματος με θέρμανση ή έκθεση σε φως. Οι δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος οδηγούν σε αποπαγίδευση ηλεκτρονίων. Ορισμένα από αυτά τα ηλεκτρόνια φθάνουν στα κέντρα φωταύγειας και όταν συμβεί αυτό εκπέμπεται φως κατά την επανασύνδεση. Εναλλακτικά, ένα ηλεκτρόνιο είναι δυνατόν να επανασυνδεθεί σε ένα μη-φωταυγειακό κέντρο ή και να παγιδευτεί σε μια βαθύτερη παγίδα

Οι δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (φωνόνια) αλληλοεπιδρούν άμεσα με τα ηλεκτρόνια του πλέγματος και τα εκτοπίζουν. Με την θέρμανση του υλικού τα ηλεκτρόνια αποκτούν την απαραίτητη κινητική ενέργεια ώστε να ελευθερωθούν ενώ στη συνέχεια επανασυνδέονται με τις οπές στην βασική στάθμη (Thomsen, 2004).

Για να υπάρξει το φαινόμενο της φωταύγειας είναι απαραίτητο, το υλικό που μελετάται να είναι είτε ημιαγωγός είτε μονωτής, να απορροφά θερμότητα μετά την έκθεσή του σε ιονίζουσα ακτινοβολία και το φως το οποίο εκπέμπει να προέρχεται αποκλειστικά μετά από τη θέρμανση, ενώ τέλος σε περίπτωση εκ νέου άμεσης θέρμανσης θα πρέπει να μην επανεκπέμπεται φως από το υλικό (Chen and McKeever, 1997).

1.1.5 Μηχανισμός Οπτικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας

Οπτικώς προτρεπόμενη φωταύγεια είναι το φαινόμενο όταν ένα υλικό, το οποίο προηγουμένως έχει εκτεθεί σε ιονίζουσα ακτινοβολία, εκπέμπει φως μετά από προτροπή με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος (Bøtter-Jensen et al., 2003). Ο μηχανισμός του φαινομένου σχετίζεται άμεσα με το μηχανισμό του φαινομένου της Θερμοφωταύγειας, με μόνη διαφορά το μέσο προτροπής στο οποίο υπόκειται το δείγμα.

Ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων που παγιδεύονται σε ενδιάμεσες στάθμες είναι αποτέλεσμα της ακτινοβολίας που δέχεται το υλικό, ενώ η ένταση του φωτός που εκπέμπεται εξαρτάται από τη ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται. Από τα πλεονεκτήματα του φαινομένου έναντι του φαινομένου της Θερμοφωταύγειας, είναι ότι διεξάγεται κοντά στη θερμοκρασία δωματίου και μετρίεται μόνο το περιεχόμενο των παγίδων που είναι ευαίσθητες στο φως, γεγονός που είναι σημαντικό στη χρονολόγηση γεωλογικών δειγμάτων (Liritzis et al., 2013).

Η πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος μπορεί να εκπέμπει φως με μεταβλητή ισχύ, που επιτρέπει τη ρύθμιση της ενέργειας που απορροφά το δείγμα. Ανάλογα με τον τρόπο μεταβολής της ισχύος, μπορούν να διακριθούν δύο κατηγορίες Οπτικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας.

1.1.5.1 Οπτικώς Προτρεπόμενη Φωταύγεια σταθερής έντασης σκανδαλισμού

Η οπτικώς προτρεπόμενη φωταύγεια σταθερής έντασης σκανδαλισμού (Continuous Wave – Optically Stimulated Luminescence, CW-OSL) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές αναδρομικής μέτρησης της δόσης ακτινοβολίας (Bøtter-Jensen, 1997; Bøtter-Jensen et al., 2003; Chen and Pagonis, 2019; Kitis et al., 2019). Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το δείγμα εκτίθεται σε σταθερή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός. Αυτή η ένταση, όπως αποτυπώνεται σε σχέση με τον χρόνο, παριστάνεται από μια καμπύλη διάσπασης που καθώς περνάει ο χρόνος, οι παγίδες αδειάζουν, με αποτέλεσμα το εκπεμπόμενο φως να μειώνεται.

Η πλειονότητα του φωταυγειακού σήματος καταγράφεται κατά τη διάρκεια των πρώτων δευτερολέπτων του σκανδαλισμού, ενώ η καμπύλη διάσπασης καταλήγει σταθεροποιούμενη σε ένα χαμηλό επίπεδο έντασης, λόγω του υποστρώματος θορύβου. Για να προσδιοριστεί η καμπύλη διάσπασης αυτή, χρειάζεται να καθοριστούν ο χρόνος και η ένταση της έκθεσης στη φωτεινή δέσμη σκανδαλισμού. Αυτές οι παράμετροι συνήθως εκφράζονται ως ποσοστό της μέγιστης ισχύος της πηγής σκανδαλισμού. Η εισαγωγή της έννοιας της προθέρμανσης αποσκοπεί στο να διαχωριστεί το σταθερό από το ασταθές σήμα. Αυτή η διαδικασία προκαλεί αλλαγές στη θερμοκρασία του δείγματος, προκειμένου να εξουδετερωθούν οι ανεπιθύμητες συνεισφορές από ρηχές παγίδες. Τέλος, η προθέρμανση απαιτεί τον καθορισμό περισσότερων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία προθέρμανσης, ο χρόνος προθέρμανσης και η θερμοκρασία μέτρησης (Aitken, 1998; Bøtter-Jensen et al., 2003; Polymeris, 2006).

1.1.5.2 Οπτικώς Προτρεπόμενη Φωταύγεια γραμμικά αυξανόμενης έντασης

Εκτός από τη μέθοδο του σκανδαλισμού με δέσμη σταθερής έντασης, είναι εφικτό να εφαρμοστεί μια προσέγγιση όπου η ένταση της δέσμης αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Σε αυτή την περίπτωση, το σήμα φωταύγειας που καταγράφεται ονομάζεται Οπτικώς Προτρεπόμενη Φωταύγεια γραμμικά αυξανόμενης έντασης (Linearly Modulated – Optically Stimulated Luminescence, LM-OSL). Κατά τη διαδικασία αυτή, η ένταση της ακτινοβολίας σκανδαλισμού αυξάνεται γραμμικά από το μηδέν μέχρι μια άνω τιμή (Kitis et al., 2019).

Αρχικά, κατά το στάδιο της γραμμικής αύξησης της έντασης, ο ρυθμός απελευθέρωσης παγιδευμένων ηλεκτρονίων είναι χαμηλός λόγω της χαμηλής έντασης του φωτός σκανδαλισμού. Καθώς η ένταση αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται το σήμα μέχρι μια μέγιστη τιμή. Σε αυτό το μέγιστο σημείο, θεωρείται ότι η παγίδα έχει σχεδόν αδειάσει, επομένως μετά το σημείο αυτό το σήμα πέφτει απότομα και όχι γραμμικά. Το φάσμα της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας γραμμικά αυξανόμενης

οπτικής ομοιάζει το φάσμα που λαμβάνεται κατά τη διεξαγωγή του φαινομένου της θερμοφωταύγειας, ενώ αν απομονωθεί το μέρος του φάσματος από τη μέγιστη τιμή και μετά, το υπολειπόμενο μέρος αναπαριστά το φαινόμενο της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας με σταθερή ένταση σκανδαλισμού. Το χρονικό διάστημα στο οποίο αντιστοιχίζεται κάθε μέγιστο, εξαρτάται από την αύξηση της έντασης του σκανδαλισμού και την ενεργό διατομή φωτοϊονισμού της παγίδας που αδειάζει. Επομένως, όπως και στη TL, ο αριθμός των κορυφών είναι χαρακτηριστικός του αριθμού και του τύπου των παγίδων.

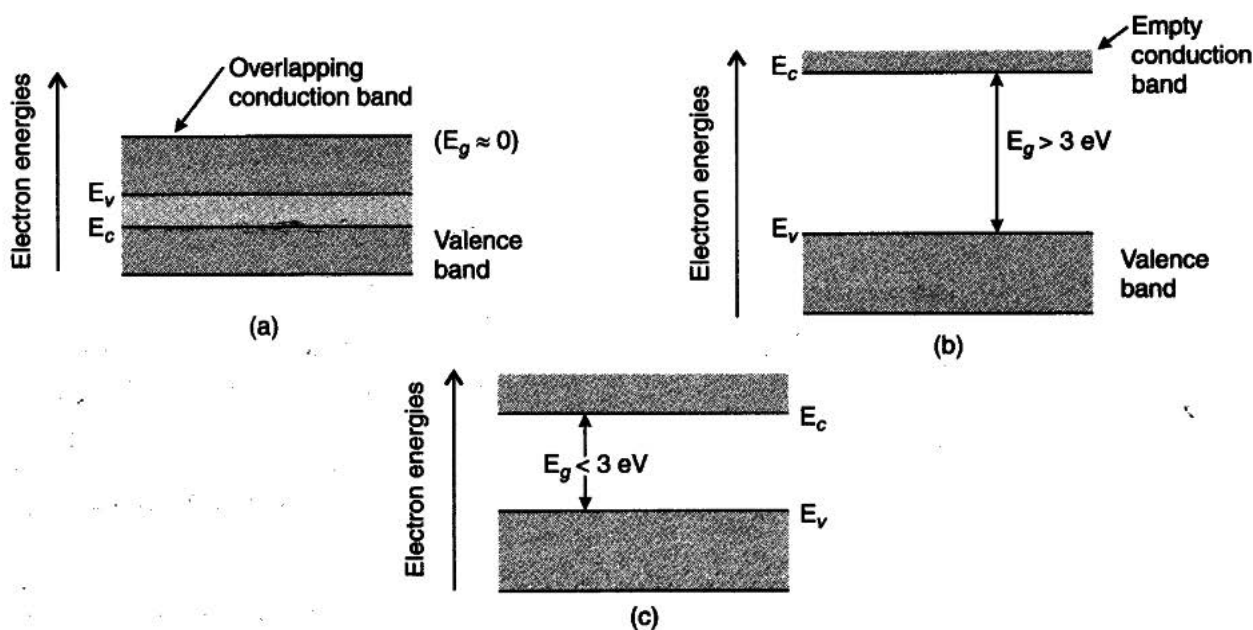
1.1.6 Ενεργειακές Ζώνες και Ενεργειακό Χάσμα στους στερεούς ημιαγωγούς και μονωτές: Συμβολή στα φωταυγειακά φαινόμενα

Για να παρατηρηθεί το φαινόμενο της φωταύγειας, το υλικό που μελετάται, θα πρέπει να είναι είτε ημιαγωγός είτε μονωτής, δηλαδή να υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια στο στερεό καταλαμβάνουν ενεργειακές στάθμες. Η τελευταία επιτρεπτή στάθμη που καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια λέγεται ζώνη σθένους (valance band). Η επόμενη επιτρεπτή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), και η περιοχή μεταξύ αυτών απαγορευμένη ζώνη ή ενεργειακό χάσμα (energy bandgap), καθώς δεν μπορεί να δεσμεύσει ηλεκτρόνια. Εάν θεωρηθεί E_V η ενέργεια στην ζώνη σθένους και E_C η ενέργεια στην ζώνη αγωγιμότητας, τότε η ενέργεια $E_g = E_C - E_V$ είναι η απαραίτητη ενέργεια που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο για να μεταπηδήσει από την πρώτη στην δεύτερη, καθώς σπάνε οι δεσμοί του κρυσταλλικού πλέγματος. Όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια τόσο πιο λίγα είναι τα ηλεκτρόνια που θα μεταπηδήσουν τις στάθμες, οπότε η συγκέντρωση τους στην ζώνη αγωγιμότητας θα είναι μικρότερη. Το μέγεθος και η ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος, επιτρέπει την διαφοροποίηση μεταξύ αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών (Σχήμα 1.1-3).

Στους αγωγούς, η ζώνη σθένους με την ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτεται και τα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα στις δύο ζώνες. Στους ημιαγωγούς, το χάσμα είναι αρκετά μικρό και υπάρχει η δυνατότητα να γεφυρωθεί με κάποιου είδους διέγερση. Στους μονωτές, το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο κάνοντας αδύνατη την μετακίνηση ανάμεσα στις δύο ζώνες. Αν η τιμή του είναι σχετικά μεγάλη ($\sim 3 - 10 \text{ eV}$), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μονωτής. Το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος μπορεί να μεταβληθεί μέσω προσμίξεων. Ανάλογα με το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος, τόσο μεγαλύτερο ή μικρότερο είναι το ποσό ενέργειας που χρειάζεται ώστε ένα ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους.

Σε ένα μονωτή, η πιθανότητα ενός ηλεκτρονίου να μεταβεί από τη ζώνη ενέργειας σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας χωρίς εξωτερική διέγερση είναι αμελητέα. Όταν το υλικό εκτεθεί σε ιονίζουσα ακτινοβολία, μέρος της ενέργειας της απορροφάται από την κρυσταλλική δομή του. Αυτή η ενέργεια μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία ιονισμών και να προσδώσει ενέργεια σε μερικά ηλεκτρόνια ώστε

να μεταβούν από τη ζώνη ενέργειας σθένους στη ζώνη ενέργειας αγωγιμότητας, με ένα μηχανισμό ανάλογο με αυτόν που παρουσιάζεται στα Σχήματα 1.1-1 και 1.1-2. Κατά τη διαδικασία της μετάβασης το ηλεκτρόνιο που διεγείρεται αφήνει πίσω του, στη ζώνη σθένους, μια θετικά φορτισμένη οπή (hole). Το άτομο που έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο διαθέτει μια οπή και όταν αυτό το άτομο αποκτήσει ένα ηλεκτρόνιο από ένα γειτονικό άτομο, τότε η οπή μεταφέρεται στο καινούργιο άτομο. Με αυτό το τρόπο η οπή καθίσταται σαν φορέας θετικού φορτίου.



Σχήμα 1.1-3: Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος αγωγών, μονωτών και ημιαγωγών.

(Πηγή: <https://ask.learncbse.in/t/write-any-two-distinguishing-features-between-conductors-semiconductors-and-insulators-on-the-basis-of-energy-band-diagrams/7629>)

Το ηλεκτρόνιο που έχει διεγερθεί από τη ζώνη σθένους, συνήθως παραμένει στη ζώνη αγωγιμότητας για ένα μικρό χρονικό διάστημα, της τάξεως κάποιων λίγων νανο-δευτερολέπτων. Στη συνέχεια, καθώς το ηλεκτρόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειας του, επανασυνδέεται στη ζώνη σθένους με μια οπή και η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία αυτή είτε εκπέμπεται υπό μορφή φωτός είτε μεταφέρεται ως θερμότητα.

Η διεξαγωγή των μηχανισμών αυτών γίνεται εμφανής όταν σε ένα κρυσταλλικό υλικό παρατηρούνται ατέλειες δομής (defects). Οι δομικές ατέλειες παρατηρούνται καθώς τα κρυσταλλικά στερεά δεν μπορούν να σχηματίσουν ιδανικά πλέγματα. Έτσι, τα ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να παγιδευτούν στις ατέλειες δομής δημιουργώντας τη δυνατότητα ύπαρξης επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Οι ενδιάμεσες ενεργειακές καταστάσεις αποκαλούνται ως παγίδες ηλεκτρονίων (electron traps) και χαρακτηρίζονται από την ενέργεια την οποία χρειάζεται το ηλεκτρόνιο προκειμένου να απο-παγιδευτεί από αυτές και να επανασυνδεθεί σε ένα κέντρο επανασύνδεσης. Η διαφορά τους με τις οπές είναι ότι οι οπές οφείλονται στην απώλεια ηλεκτρονίου

από μια δεδομένη θέση στο άτομο, γι' αυτό και θεωρούνται θετικές, ενώ αναφέρονται ως κέντρα φωταύγειας (luminescent centers). Επίσης οι οπές διαχέονται ελεύθερα μέσα στη ζώνη σθένους, συνεπώς παγιδεύονται όπως τα ηλεκτρόνια σε ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις παγίδες.

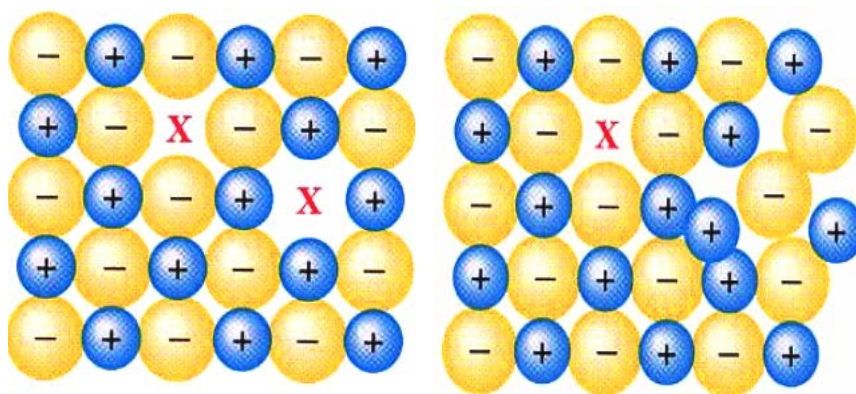
Κατά την διαδικασία της επιστροφή ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη αγωγιμότητας στην ζώνη σθένους υπάρχει η πιθανότητα να παγιδευτεί σε μια παγίδα, που έχει δημιουργηθεί λόγω των ατελειών ή και προσμίξεων στον κρύσταλλο. Έτσι, το ηλεκτρόνιο πρέπει να αποκτήσει την απαραίτητη ενέργεια για να ξεφύγει από την παγίδα και να συνεχίσει την πορεία του προς τη ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια παραμένουν παγιδευμένα μέχρι να τους δοθεί η απαραίτητη ενέργεια που χρειάζονται. Για ορισμένες ρηχές παγίδες (shallow traps), αυτή η ενέργεια μπορεί να προέλθει από τις ταλαντώσεις του πλέγματος. Για άλλες βαθιές παγίδες (deep traps), απαιτείται παροχή ενέργειας από εξωτερικό αίτιο. Παρόμοια, οι οπές παγιδεύονται στα λεγόμενα κέντρα φωταύγειας, που συνήθως βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους. Ένα ηλεκτρόνιο, καθώς ξεφεύγει από την παγίδα και κατευθύνεται προς τη ζώνη σθένους, μπορεί να παγιδευτεί ξανά ή να συλληφθεί από μία οπή σε κέντρο φωταύγειας. Αν η επανασύνδεση αυτή γίνει σε μη φωταυγειακό κέντρο, δεν υπάρχει εκπομπή φωτός, μόνο θερμότητα. Αντίθετα, η δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής σε κέντρο φωταύγειας συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου, δηλαδή φωταύγεια (Aitken, 1985; McKeever, 1985; Chen and Abraham, 1990; Chen and McKeever, 1997; Kortov, 2007).

1.1.7 Ατέλειες στο Κρυσταλλικό Πλέγμα

Η ύπαρξη ενεργειακών σταθμών (παγίδων) μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών του πλέγματος. Κυρίως οι ατέλειες αυτές μπορούν να διακριθούν σε δομικές και χημικές ατέλειες. Οι κρύσταλλοι, ανάλογα με τις συνθήκες ανάπτυξής τους, εμφανίζουν μικρές ή μεγάλες πλεγματικές ατέλειες οι οποίες επιδρούν σημαντικά στις μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες των κρυστάλλων. Η γνώση των ατελειών έχει σημασία στην κατανόηση των προβλημάτων διάχυσης, μεγέθυνσης των κρυστάλλων και ενεργότητας επιφανειών. Οι ατέλειες δομής χαρακτηρίζονται από την απόκλιση που παρουσιάζει μία συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή από την αντίστοιχη ιδεώδη δομή, ενώ με βάση το γεωμετρικό τους σχήμα, σχηματίζουν σημειακές, γραμμικές, δι-επιφανειακές και χωρικές ατέλειες (Crawford and Slifkin, 1972).

1.1.7.1 Κατηγορίες ατελειών στα στερεά

Η βασική κατηγορία διαχωρισμού των ατελειών στα στερεά είναι σε στοιχειομετρικές και μη στοιχειομετρικές ατέλειες, δηλαδή κριτήριο αποτελεί αν ο λόγος των ανιόντων προς κατιόντων διατηρείται σταθερός όπως ενδείκνυται από την χημική φόρμουλα της ένωσης. Σύμφωνα με αυτό, μπορούν να παρατηρηθούν διάφορες κατηγορίες ατελειών με βάση τη γεωμετρία της δομής, με κύριες τις σημειακές (point) ατέλειες. Στα φαινόμενα της Προτρεπόμενης Φωταύγειας κύρια συνεισφορά φέρουν τα άτομα προσμίξεων (impurities) σε ένα ιοντικό κρύσταλλο. Σε φυσικά ορυκτά (minerals), μεταξύ των διαφορετικών δομικών τύπων ατελειών που μπορούν να παρατηρηθούν, οι προσμίξεις χαρακτηρίζονται ως φυσικές καθώς δημιουργούνται τυχαία μέσα στο ορυκτό και είναι ανάλογες του υπεδάφους στο οποίο δημιουργήθηκε. Στα τεχνητά (artificial) υλικά που έχουν δημιουργηθεί υπό εργαστηριακές συνθήκες, ο έλεγχος των προσμίξεων είναι αυστηρός και το ποσοστό τους είναι καθορισμένο.

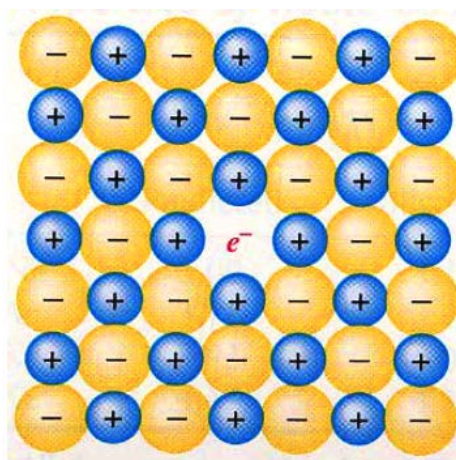


Σχήμα 1.1-4: Ατέλειες κρυστάλλων (στοιχειομετρικές ατέλειες)
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)

Αριστερά στο Σχήμα 1.1-4, παρουσιάζεται οι ατέλειες Schottky σε ιοντικό κρύσταλλο στον οποίο τα κενά *X* οφείλονται στην απομάκρυνση ιόντων (ανιόντων και κατιόντων), μεταβάλλοντας επίσης την πυκνότητα του κρυστάλλου. Δεξιά στο Σχήμα 1.1-4, η ατέλεια Frenkel στην οποία ένα ιόν (κατιόν) εγκαταλείπει την κανονική του θέση *X* για να καταλάβει μια γειτονική πλεγματική θέση αφήνοντας ένα κενό στο πλέγμα. Στη περίπτωση αυτή η πυκνότητα του κρυστάλλου διατηρείται σταθερή.

Οι χημικές ατέλειες εμφανίζονται σε κρυστάλλους μη στοιχειομετρικών ενώσεων και χαρακτηρίζονται από το ποσοστό των ξένων ατόμων που βρίσκονται στο πλέγμα, ενώ οι πλεγματικές ατέλειες είναι αυτές που οδηγούν στην εμφάνιση μη στοιχειομετρικών ενώσεων. Αυτές οι ατέλειες μπορεί να προκύψουν από αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του κατιόντος, η οποία υπερκαλύπτεται από τη δομική αταξία. Ένα απλό είδος χημικών ατελειών παρουσιάζουν τα χρωματικά κέντρα (Σχήμα 1.1-5).

Χρωματικό κέντρο καλείται μία ατέλεια του πλέγματος που απορροφά την ορατή, υπεριώδη ή υπέρυθη ακτινοβολία και προσφέρει ένα χαρακτηριστικό χρώμα στο στερεό.



Σχήμα 1.1-5: Ατέλειες κρυστάλλων (μη στοιχειομετρικές ατέλειες) Κέντρα F , οι θέσεις ανιόντων αντικαθιστώνται από αντίστοιχα ηλεκτρόνια
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)

Κάθε χρωματικό κέντρο συμπεριλαμβάνει την απουσία ενός ατόμου από την θέση όπου κανονικά θα βρισκόταν στο στερεό, και την σχέση ενός ηλεκτρονίου με μία τέτοια θέση ή ένα κενό.

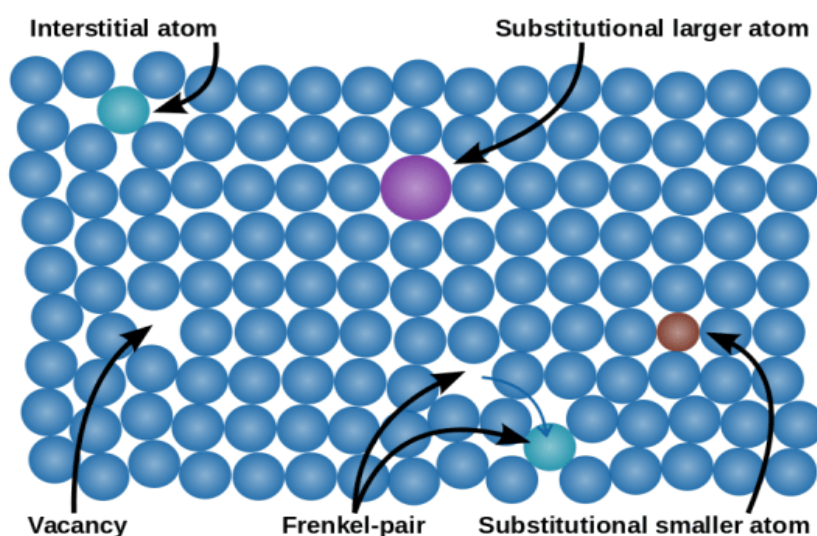
Το κέντρο F είναι από τα κέντρα που έχουν μελετηθεί εκτενώς, αποτελείται από μία παγίδα ηλεκτρονίου σε ένα κενό. Επιπλέον, μπορούν να εμφανιστούν καταστάσεις F^+ , όπου ένα κενό ανιόντος έχει αιχμαλωτίσει ένα ηλεκτρόνιο, αλλά και καταστάσεις F^0 , όπου ένα κενό ανιόντος έχει αιχμαλωτίσει δύο ηλεκτρόνια. Η ονομασία κέντρα F προκύπτει από τη λέξη *Fabre* που στα γερμανικά σημαίνει χρώμα (Kittel, 1956; Agullo-Lopez et al., 1988).

1.1.7.2 Παγίδες ηλεκτρονίων: Συμβολή στα φωταυγειακά φαινόμενα

Ο όρος της παγίδας ηλεκτρονίων συγχέει διαφορετικά αίτια όσον αφορά την προέλευση και τον τύπο της παγίδας που παρατηρείται σε ένα στερεό κρύσταλλο. Στη θεωρία της προτρεπόμενης φωταύγειας και το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός όσον αφορά τη φύση της παγίδας, καθώς η ύπαρξη μιας ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης μέσα στο ενεργειακό χάσμα μπορεί να οφείλεται είτε σε κάποιο κενό του πλέγματος, αντικατάσταση μέσω μιας πρόσμιξης, απουσία ενός ζεύγους ιόντων, είτε λόγω κάποιου χρωματικού κέντρου ή και κάποιο άλλο πιθανό αίτιο. Σύμφωνα με McKeever (1985), για τη μελέτη ατελειών στα στερεά χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τα φαινόμενα τη Θερμοφωταύγειας και της Οπτικής Προτρεπόμενης Φωταύγειας δημιουργούνται αρκετοί φραγμοί όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Μεγαλύτερο όφελος μπορεί να επιτευχθεί όταν οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άλλες πειραματικές μεθόδους,

όπως την απώλεια διηλεκτρικής σταθεράς, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, οπτική απορρόφηση, ηλεκτρονικό παραμαγνητικό συντονισμό κ.α. Επίσης τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μία μέθοδο πρέπει να εφαρμόζονται με προσοχή σε αποτελέσματα που προέρχονται από τις άλλες μεθόδους (McKeeever, 1985).

Ο όρος “παγίδα ηλεκτρονίων” περιγράφει την ομαδοποίηση των αίτιων που προκαλούν τις ενδιάμεσες ενεργειακές καταστάσεις χωρίς να επικεντρώνεται στη φύση ή την προέλευση τους. Ο κύριος ρόλος των παγίδων είναι να αιχμαλωτίζουν και να απελευθερώνουν φορείς φορτίου (charge carriers) συμβάλλοντας στα φαινόμενα φωταύγειας. Ανεξαρτήτως της προέλευσης των παγίδων, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αιχμαλωτίζονται στις ενδιάμεσες ενεργειακές καταστάσεις



Σχήμα 1.1-6: Κατηγορίες παγίδων στα στερεά κρυσταλλικά πλέγματα
(Πηγή: Chukalkin, 2013)

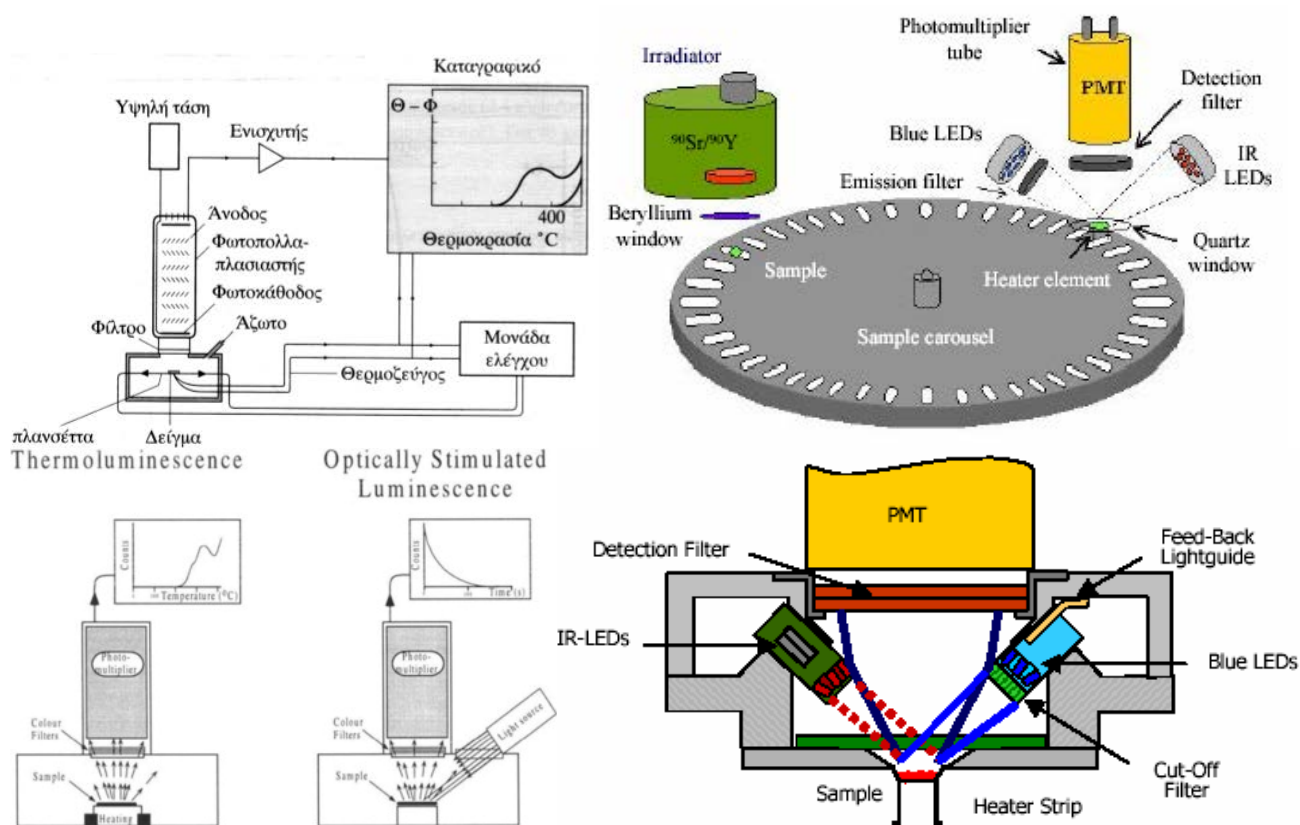
Μετά την παγίδευση ενός ηλεκτρονίου σε μια ενδιάμεση κατάσταση, παραμένει εκεί μέχρι να ελευθερωθεί από τις δονήσεις του πλέγματος. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται ή επιδρά το ορατό φως, οι δονήσεις γίνονται πιο έντονες και η πιθανότητα διαφυγής του ηλεκτρονίου αυξάνεται με ταχύ ρυθμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μέσα σε ένα πολύ μικρό εύρος θερμοκρασιών, η κατάσταση να αλλάζει τόσο, ώστε από το σημείο όπου τα ηλεκτρόνια ήταν παγιδευμένα, τώρα να είναι πλέον ελεύθερα να διαχέονται στον κρύσταλλο. Ένα “ελεύθερο” ηλεκτρόνιο μπορεί να αντιμετωπίσει διαφορετικές συνθήκες. Υπάρχει περίπτωση να επαναπαγιδευτεί (re-trapped) και στη συνέχεια να διαφύγει (re-evicted) ξανά. Ενώ, αν επαναπαγιδευτεί σε μια διαφορετική παγίδα, η οποία χρειάζεται ισχυρότερες δονήσεις του πλέγματος για να επαναδιαφύγει, τότε σημαίνει ότι έπεσε σε βαθύτερη παγίδα (deep trap). Επίσης υπάρχει η πιθανότητα να επανασυνδεθεί με ένα ιόν, από το οποίο έχει προηγουμένως χαθεί ένα ηλεκτρόνιο. Αυτή η επανασύνδεση μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή ακτινοβολίας με τη μορφή φωτός. Τα ιόντα ή τα άτομα στα οποία παρουσιάζεται επανασύνδεση με

εκπομπή φωτός, ονομάζονται κέντρα φωταύγειας (luminescence centers). Τα κέντρα φωταύγειας αποτελούν ένα συγκεκριμένο τύπο παγίδας και συνήθως οφείλονται σε προσμίξεις. Το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός είναι χαρακτηριστικό της πρόσμιξης. Τα εκδιωγμένα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να βρουν όλα τα κέντρα φωταύγειας που υπάρχουν στον κρύσταλλο, ενώ στη πραγματικότητα, μια συγκεκριμένη παγίδα μπορεί να βρίσκεται σε ευνοϊκή θέση κοντά σε συγκεκριμένο είδος κέντρου φωταύγειας ή και τα δύο να είναι μέρος της ίδιας σύνθετης παγίδας. Σε αυτήν την περίπτωση, το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός για τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην εκδίωξη του ηλεκτρονίου από την παγίδα μπορεί να διαφέρει από το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται κατά την αποπαγίδευση ενός ηλεκτρονίου από διαφορετική παγίδα για συγκεκριμένη θερμοκρασία. Το μήκος κύματος είναι είναι χαρακτηριστικό του είδους του κέντρου. Η ένταση του φωτός (δηλαδή ο αριθμός των φωτονίων) είναι ανάλογος του αριθμού των παγιδευμένων ηλεκτρονίων, ο οποίος με τη σειρά του είναι ανάλογος της έντασης της ιονίζουσας ακτινοβολίας, στην οποία εκτέθηκε ο κρύσταλλος (Aitken, 1985; Kitis, 1988; Polymeris, 2006; Konstantinidis, 2024).

1.1.8 Συστήματα Μέτρησης Φωταύγειας

Η θέρμανση και η συλλογή του φωτός πραγματοποιούνται μέσω ενός συστήματος ανάγνωσης (Σχήμα 1.1-7). Οι αναγνώστες TL (TLD readers) χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της εκπομπής φωτός που προκαλείται από τη θέρμανση δειγμάτων μετά από εκθέσεις σε ακτινοβολία. Αντίστοιχα, οι αναγνώστες OSL (OSL readers) επιτρέπουν τη μέτρηση του φωτός που εκπέμπεται από δείγματα μετά από εκθέσεις σε φως. Και οι δύο τεχνικές παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την παρουσία φωτοεκπομπών κέντρων στα υλικά, καθώς και για τον χρόνο εκθέσεων και την ένταση των ακτίνων που τα επηρεάζουν. Το σύνθετο σήμα θερμοφωταύγειας συναρτηθεί της θερμοκρασίας, ονομάζεται φάσμα θερμοφωταύγειας ή καμπύλη λάμψης (glow curve) ή φωτοκαμπύλη. Αντίστοιχα το ίδιο ισχύει και για το σήμα οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας συναρτηθεί του χρόνου, με συχνότερη χρήση του καμπύλης OSL (OSL curve).

Στην περίπτωση της Θερμοφωταύγειας, μια φωτοκαμπύλη αποτελείται από διαφορετικές κορυφές καθεμία από τις οποίες αντιστοιχεί σε διαφορετική ενεργειακή κατάσταση στον κρύσταλλο και εξαρτάται από το υλικό και από την πηγή ακτινοβολίας. Η βασική αρχή της λειτουργίας του εμπορικού συστήματος μέτρησης φωταύγειας είναι ίδια και για τα δύο φαινόμενα φωταύγειας. Ωστόσο η απόκλιση στην οργανολογία είναι σημαντική καθώς η σύλληψη του φωτός επιτυγχάνεται μέσω διαφορετικής διαδικασίας προτροπής.



Σχήμα 1.1-7: Σχηματική απεικόνιση συστημάτων ανάγνωσης θερμοφωταύγειας και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας (Πηγή: Bøtter-Jensen, 1997; Grün, 2000; Polymeris, 2006)

Το υλικό που μελετάται τοποθετείται σε ένα μεταλλικό πλακίδιο, την πλανσέτα. Στην περίπτωση της θερμοφωταύγειας, η πλανσέτα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του δείγματος λόγω του φαινομένου Joule. Η θερμοκρασία αυτή μετρείται με τη βοήθεια ενός θερμοζεύγους. Το ρεύμα από ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης επιλέγεται έτσι ώστε η αύξηση του σήματος του φωτός σε σχέση με τη θερμοκρασία να είναι γραμμική. Στην περίπτωση της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας, το δείγμα πάνω στην πλανσέτα εκτίθεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος.

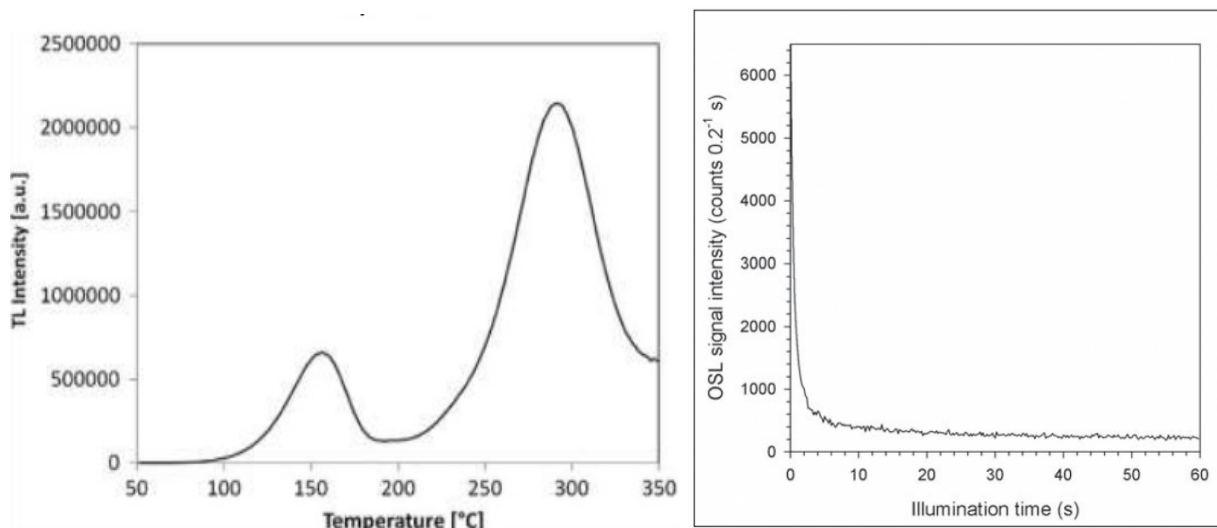
Το σύστημα συλλογής φωτός αποτελείται από τον φωτοπολλαπλασιαστή και το σύστημα οπτικών φίλτρων. Ο φωτοπολλαπλασιαστής χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της εκπεμπόμενης φωταύγειας, ενώ η καμπύλη καταγράφεται μέσω ηλεκτρικών σημάτων. Τα οπτικά φίλτρα χρησιμεύουν τόσο για την προστασία από το σκεδαζόμενο φως σκανδαλισμού όσο και για τον προσδιορισμό της φασματικής περιοχής ανίχνευσης που μας ενδιαφέρει (Bøtter-Jensen, 1997).

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε περιβάλλον καθαρού αέριου αζώτου για να αποφευχθεί η οξείδωση της επιφάνειας του κρυστάλλου, η οποία αν συμβεί προκαλεί χημειοφωταύγεια, δημιουργώντας ένα ανεπιθύμητο υπόβαθρο για το σήμα της θερμοφωταύγειας.

1.1.9 Φωταυγειακά σήματα και παραγόμενες φωτοκαμπύλες

Στη περίπτωση της θερμοφωταύγειας, η φωτοκαμπύλη (Σχήμα 1.1-8, αριστερά) που λαμβάνεται, παρέχει πληροφορίες σχετικά με το βάθος των παγίδων, τους συντελεστές συχνότητας που διέπουν την απελευθέρωση ηλεκτρονίων από τις παγίδες και ενδεικτικά ποσοστά παγίδευσης και αποπαγίδευσης/επανασύνδεσης. Από διάφορα φάσματα θερμοφωταύγειας προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διαφυγής, η ένταση της θερμοφωταύγειας μειώνεται, όπως και ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων. Έτσι, η ένταση της θερμοφωταύγειας θα φτάσει στο μέγιστο και στη συνέχεια θα μειωθεί στο μηδέν, όταν όλες οι παγίδες θα έχουν αδειάσει. Για υλικά με παγίδες ενός είδους ή ενός μόνο ενεργειακού επιπέδου, συνήθως καταγράφεται μια μονή φωτοκαμπύλη (single glow-peak) στο συνολικό φάσμα.

Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της φωτοκαμπύλης εξαρτάται από το βάθος των παγίδων, τον παράγοντα συχνότητας και τον ρυθμό θέρμανσης. Η διάρκεια του αδειάσματος είναι της τάξης μερικών δευτερολέπτων, και έτσι η φωτοκαμπύλη έχει πλάτος μερικές δεκάδες βαθμούς Κελσίου ($^{\circ}\text{C}$). Αν η θερμοκρασία συνεχίσει να αυξάνεται, θα αρχίσει το άδειασμα παγίδων με μεγαλύτερο βάθος E , και έτσι θα παρατηρηθούν και άλλες φωτοκαμπύλες. Οι διάφορες κορυφές είναι χαρακτηριστικές του κρυστάλλου και των προσμίξεων του.



Σχήμα 1.1-8: Παράδειγμα φωτοκαμπύλης. Αριστερά η ένταση της θερμοφωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας, και δεξιά η ένταση της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης.
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018; Polymeris, 2006)

Στη περίπτωση της προτρεπόμενης φωταύγειας, και ειδικότερα τη περίπτωση CW-OSL (Σχήμα 1.1-8, δεξιά), πρόκειται για μια καμπύλη φθίνουσα ως προς το χρόνο, η οποία κάποια στιγμή καταλήγει να σταθεροποιηθεί σε ένα χαμηλό επίπεδο έντασης, το οποίο οφείλεται αποκλειστικά στο υπόστρωμα θορύβου. Η πλειονότητα του σήματος καταγράφεται κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα του σκανδαλισμού.

Όσο μεγαλύτερη είναι η δόση ακτινοβολίας που έχει δεχθεί το δείγμα, τόσο αυξάνεται το σήμα στα πρώτα δευτερόλεπτα του σκανδαλισμού, ενώ το τέλος του φάσματος παραμένει σταθερό στα επίπεδα του υποστρώματος θορύβου.

Για κάθε καμπύλη διάσπασης της οπτικά προτρεπόμενης φωταύγειας, πρέπει αρχικά να καθοριστούν δύο πειραματικές μεταβλητές: ο χρόνος έκθεσης στη σταθερή φωτεινή δέσμη σκανδαλισμού και η έντασή της. Η ένταση αυτή εκφράζεται συνήθως ως ποσοστό επί της εκατό της μέγιστης ισχύος της πηγής σκανδαλισμού. Το γινόμενο αυτών των δύο παραμέτρων ισούται με το συνολικό ποσό ενέργειας που αποδίδεται από την πηγή σκανδαλισμού στο δείγμα (Bøtter-Jensen, 1997; Bøtter-Jensen et al., 2003).

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

1.2 Θερμοφωταύγεια στερεών κρυσταλλικών υλικών

1.2.1 Προδιαγραφές ενός θερμοφωταυγειακού υλικού

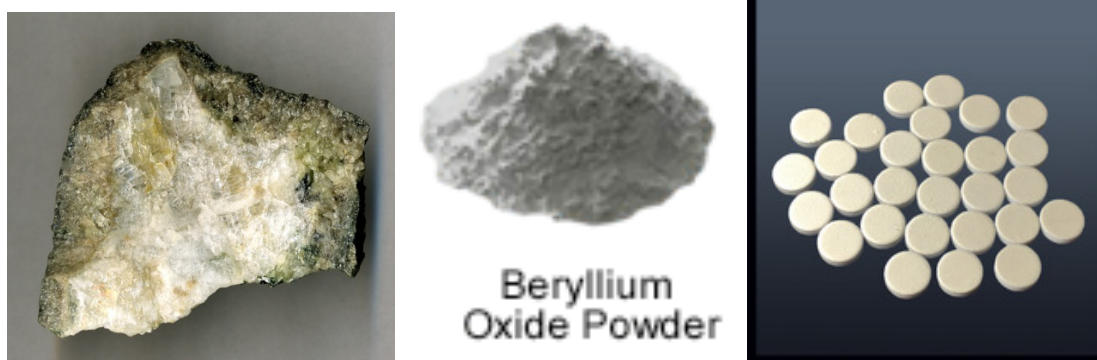
Ένα κρυσταλλικό στερεό για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις. Συγκεκριμένα, τα υλικά - κρύσταλλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θερμοφωτοαποδοτικά δοσιμέτρα πρέπει πληρούν τις παρακάτω απαιτήσεις (Furetta, 2003, 2009):

1. Υψηλή συγκέντρωση παγίδων και υψηλή αποδοτικότητα στην εκπομπή φωτός που σχετίζεται με τη διαδικασία της επανασύνδεσης.
2. Καλή σταθερότητα αποθηκευμένων φορτίων στις παγίδες ως συνάρτηση του χρόνου αποθήκευσης και της θερμοκρασίας.
3. Εμφάνιση τουλάχιστον μιας απλής καμπύλης φωτός για τη διευκόλυνση της ερμηνείας των δεδομένων όσο το δυνατόν περισσότερο.
4. Εκπομπή φωτός αποδόσεως σε φάσμα ευαίσθητο στο σύστημα ανίχνευσης [3000-5000 Å].
5. Η κύρια κορύφωση πρέπει να παρουσιάζει ένα μέγιστο περίπου στους 120 - 250 °C.
6. Τα υλικά πρέπει να εμφανίζουν σχετικά υψηλή αντοχή σε ανεπιθύμητους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το φως και η υγρασία.
7. Δεν πρέπει να υφίστανται καταστροφή λόγω ακτινοβολίας εντός του εύρους δόσεων που χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο πείραμα (Radiational Damage).
8. Εμφάνιση ελάχιστης μεταβολής για κάθε τιμή ενέργειας φωτός.
9. Γραμμική απόκριση δόσης για ολόκληρο το εύρος δόσεων που χρησιμοποιείται.
10. Μη τοξικό στην περίπτωση κλινικής χρήσης.
11. Η απόκριση στη δόση πρέπει να είναι ανεξάρτητη από το ρυθμό με τον οποίο παραδίδονται οι δόσεις.
12. Επίτευξη των χαμηλότερων δυνατών ορίων ανίχνευσης για δόσεις, ανάλογα με την προοριζόμενη χρήση του υλικού.
13. Ελαχιστοποίηση της αυτό-ακτινοβολίας εάν το υλικό περιέχει φυσικά ραδιοϊσότοπα.

1.2.2 Οξείδιο του Βηρυλλίου ως θερμοφωταυγειακό υλικό

1.2.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Το υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή ήταν το οξείδιο του βηρυλλίου (Beryllium Oxide, BeO) σε μορφή δοσιμετρικών δισκίων. Είναι μια ανόργανη ένωση, και το χημικά καθαρό οξείδιο του βηρυλλίου, σε κανονικές συνθήκες, είναι άχρωμο ή λευκό στερεό. Στην φύση συναντάται στην μορφή του ορυκτού βρωμελλίτη (Σχήμα 1.2-1).



Σχήμα 1.2-1: Αριστερά: Ορυκτός βρωμελλίτης, Μέση: Σκόνη οξειδίου του βηρυλλίου, και Δεξιά: Δοσιμετρικά δισκία οξειδίου του βηρυλλίου.
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)

Μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να παρασκευαστεί το οξείδιο του βηρυλλίου είναι με πυρόλυση ανθρακικού βηρυλλίου, αφυδάτωση υδροξειδίου του βηρυλλίου ή ανάφλεξη μεταλλικού βηρυλλίου:

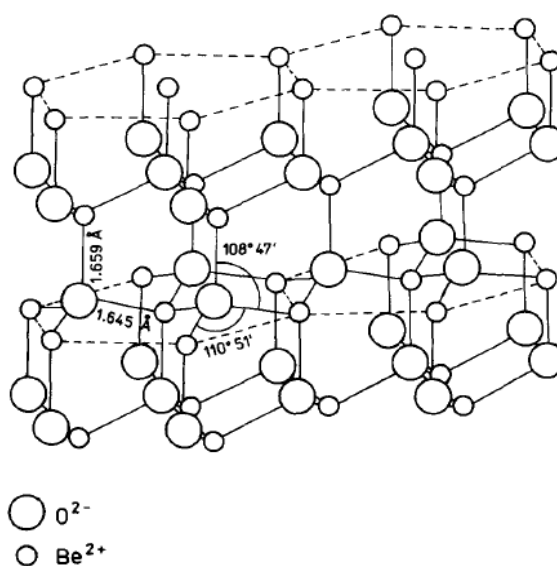
- $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BeO} + \text{CO}_2$
- $\text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Be} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{BeO}$

Είναι μονωτής, αλλά ταυτόχρονα έχει θερμική αγωγιμότητα υψηλότερη από κάθε άλλο μη μεταλλικό υλικό. Μάλιστα, η θερμική του αγωγιμότητα ξεπερνά και ορισμένα μέταλλα. Η υψηλή θερμοκρασία τήξης του οδηγεί στη χρήση του ως πυρίμαχο σκεύος. Έχει αμφοτερική συμπεριφορά σε αντίθεση με τα οξείδια άλλων αλκαλικών γαιών που έχουν βασική. Σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι χημικά αδρανές, πρακτικά αδιάλυτο στο νερό και μηχανικά ανθεκτικό.

Πίνακας 1.2-1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του οξειδίου του βηρυλλίου
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)

Χημικές και φυσικές ιδιότητες	
Χημικός τύπος	BeO
Μοριακή μάζα	25,01 amu
Σημείο τήξης	2507 °C
Σημείο βρασμού	3900 °C
Πυκνότητα	3020 kgr/m ³
Διαλυτότητα στο νερό	Πρακτικά αδιάλυτο
Δείκτης διάθλασης	1,7
Πλάτος ενεργειακού χάσματος (Bandgap)	~ 7,4 eV

Έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή που αποτελείται από τετραεδρικά κέντρα Be^{2+} και O^{2-} (Σχήμα 1.2-2), και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες η δομή του μετατρέπεται σε τετραγωνική μορφή.



Σχήμα 1.2-2: Κρυσταλλική δομή του οξειδίου του βηρυλλίου
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)

Το οξείδιο του βηρυλλίου παράγεται ως λευκή άμορφη σκόνη που μπορεί να επεξεργαστεί προς σχηματισμό διαφόρων μορφών. Είναι γεγονός ότι είναι καρκινογόνο και μπορεί να προκαλέσει βηρυλλίωση (χρόνια πνευμονική νόσος). Έχει αποδειχθεί πως είναι επιβλαβές σε μορφής σκόνης και ατμών αλλά εφόσον συντηχθεί σε στερεά μορφή είναι ασφαλές.

Τα οξειδία των αλκαλικών γαιών στα οποία ανήκει και το οξείδιο του βηρυλλίου, εμφανίζουν συχνά ορατό χρωματισμό όταν διεγείρονται με φωτόνια ή με διαφορετικά είδη ακτινοβολιών. Οι ατέλειες που ευθύνονται για αυτούς τους χρωματισμούς οφείλονται συχνά σε παραμαγνητικά κέντρα οπών, τα οποία απορροφούν σε ένα ευρύ φάσμα στο ορατό και στο εγγύς ορατό.

Οι ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου του βηρυλλίου κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- Ατέλειες στα υποπλέγματα κατιόντων και ανιόντων
- Ατέλειες προσμίξεων
- Ατέλειες ανάπτυξης και εξαρτώμενες από την ακτινοβολία
- Σημειακές και πολύπλοκες ατέλειες

Για να πραγματοποιηθεί η μελέτη του φαινομένου της Θερμοφωταύγειας στο οξείδιο του Βηρυλλίου είναι απαραίτητη η παρουσία προσμίξεων. Αυτές οφείλονται είτε σε προσμίξεις ανιόντων είτε κατιόντων. Τα κεραμικά του βηρυλλίου σε σύγκριση με τους μονοκρυστάλλους BeO , έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα προσμίξεων, οι οποίες αποτελούν πηγές ατελειών και έχουν ουσιαστική επίδραση στις ιδιότητες των κεραμικών. Αρκετοί τύποι τέτοιων ατελειών στα υποπλέγματα ανιόντων και κατιόντων του BeO ταυτοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR, electron paramagnetic resonance method).

Στις ατέλειες λόγω προσμίξεων κυρίαρχα είναι τα ιόντα Si^{4+} , Mg^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , και Li^{+} , τα οποία ισομορφικά αντικαθιστούν τα ιόντα Be^{2+} στο κατιονικό υποπλέγμα. Μέρος των ατελειών στα κεραμικά που υπερβαίνουν ποσοτικά την ισομορφική ικανότητα στο κρυσταλλικό πλέγμα, βρίσκονται στις επιφάνειες των μικροκρυστάλλων και των πόρων, σχηματίζοντας έτσι μικροδομές επιφανείας. Θα έπρεπε να διακριθούν οι προσμίξεις που διεισδύουν σε κεραμικά βηρυλλίου από την αρχική σκόνη BeO και οι προσμίξεις που εισάγονται σκοπίμως στην κεραμική σύνθεση για να προσδοθούν επακριβώς οι πρόσθετες φυσικοχημικές ιδιότητες, κάτι το οποίο πρακτικά είναι αδύνατο.

Κατά την δεκαετία του 60' η συνήθης εφαρμογή του BeO ήταν σε πυρίμαχα σκεύη, ως ψύκτης θερμότητας για ηλεκτρονικές συσκευές και ως συντονιστής υψηλής απόδοσης και ανακλαστήρας σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Σήμερα, τα αντικείμενα που κατασκευάζονται από κεραμικά βηρυλλίου χρησιμοποιούνται ευρέως ως πυρίμαχα υλικά και μονωτές απομάκρυνσης θερμότητας καθώς και σαν υποστρώματα τρανζίστορ και μικροκυκλωμάτων, παράθυρα μικροκυμάτων, μονωτές, σωλήνες διηλεκτρικής απόρριψης, σε συντονιστές και κυματοδηγούς σε λέιζερ αερίου, ανακλαστήρες νετρονίων κ.α. Τα κεραμικά οξειδία του βηρυλλίου (BeO) έχουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και έχουν μεγάλες δυνατότητες για την ηλεκτρονική, την πυρηνική, την αεροδιαστημική, την ηλεκτροτεχνία και άλλες προηγμένες εφαρμογές, όπως καθώς και στον τομέα της ιατρικής λόγω της ανάγκης για ανιχνευτές παθητικής ακτινοβολίας, την προσωπική και περιβαλλοντική δοσιμετρία. (Milsch et al., 1990; Kiiko et al., 1999; Ivanovskii et al., 2009; Akishin et al., 2011; Groppo and Caldas, 2014)

1.2.2.2 Φωταυγειακά χαρακτηριστικά

Το Οξειδίο του Βηρυλλίου (BeO) σαν κρυσταλλικό υλικό, έχει εκτενώς μελετηθεί ως ανιχνευτής ακτινοβολίας και ως υλικό δοσιμετρίας σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (Tochilin et al., 1969; Scrapa et al., 1970; Azorín, 2016; Ogorodnikov et al., 2016).

Οι εφαρμογές του στη δοσιμετρία είναι εξαιρετικής σημασίας για τους ακόλουθους λόγους:

1. Έχει ισοδύναμο ιστού, τιμή $Z_{\text{eff}} = 7,14$, η οποία μοιάζει στενά με την τιμή των βιολογικών ιστών ($Z_{\text{eff}} = 7,42$). Σύμφωνα με το ισοδύναμο ιστού, το δοσιμετρικό σύστημα προσφέρει ένα ευρύ φάσμα συσκευών ειδικά στην ιατρική συγκεκριμένα στον τομέα της ακτινοθεραπείας, ακτινοδιάγνωσης κ.α. Ως ισοδύναμο ιστού νοείται μια ουσία με ιδιότητες απορρόφησης και σκέδασης για μια δεδομένη ακτινοβολία που αντιστοιχεί επαρκώς σε εκείνες ενός συγκεκριμένου βιολογικού ιστού. Αυτό καθιστά το BeO βέλτιστο για διάφορες ιατρικές συσκευές που χρησιμοποιούνται στη ραδιοθεραπεία και στη διάγνωση ακτινοβολίας (Wattanabe et al., 2010). Χρησιμοποιείται ως παθητικός ανιχνευτής ακτινοβολίας και ως προσωπικός ή περιβαλλοντικός δοσιμετρητής.
2. Παρά το γεγονός ότι είναι μονωτής, το BeO επιδεικνύει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ακόμα και υπερβαίνοντας και αυτή κάποιων μετάλλων. Αυτό επιτρέπει την ταχεία και ομοιόμορφη μεταφορά θερμότητας κατά την ανάγνωση και εμφανίζει ευαισθησία TL παρόμοια με αυτή του TLD-100 (Becker et al., 1970). Επιπλέον, η απουσία φωτοκαμπύλης σε χαμηλή θερμοκρασία απλοποιεί τις διαδικασίες ανόπτησης.
3. Το BeO είναι ένα ανθεκτικό κεραμικό υλικό που δημιουργείται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ δεν αντιδρά με τις περισσότερες χημικές ουσίες. Δεν είναι διαλυτό στο νερό και επιδεικνύει υψηλή μηχανική αντοχή (Kiiko et al., 1999).
4. Τα κεραμικά του BO είναι εύκολα διαθέσιμα και οικονομικά.
5. Στη στερεά του μορφή, όχι σε σκόνη, το BeO είναι πρακτικά ακίνδυνο. Οι κίνδυνοι για την υγεία προκύπτουν όταν επεξεργάζεται, συντρίβεται ή διασπείρεται μέσω αντίδρασης/θραύσης (Stockinger, 1966).

Το πιο διαδεδομένο δοσίμετρο Οξειδίου του Βηρυλλίου είναι το Thermalox 995, το οποίο κατασκευάζεται από την Materion, Inc (πρώην Brush Beryllium Co.). Έχει σταθερή απόκριση μετά από πολλαπλές χρήσεις και σχεδόν μηδενικό σήμα υποβάθρου (Crase and Gammage, 1975). Το BeO Thermalox 995 (BeO_T), έχει ποσοστό καθαρότητας δομής 99.5% για το μεγαλύτερο εύρος φάσης του, και τα κύρια στοιχεία προσμίξεως του είναι τα Si , Mg , Fe , Ca , Al , Cr και Ti , επίσης στο θερμοκρασιακό εύρος των 100 με 250 °C, εμφανίζει μια φωτοκαμπύλη και μια δεύτερη στους 350 °C. Ένα βασικό βήμα στην παραγωγή ασφαλών δοσιμετρικών δισκίων γίνεται μέσω της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), η οποία διεξάγεται σε θερμοκρασία 1500 °C.

Ένα από τα μειονέκτημα αυτού του υλικού είναι η ισχυρή υπεργραμμικότητά του, η οποία μπορεί να ξεκινήσει ακόμα και από δόση 0.1 Gy (Crane and Gammage, 1975; Tochilin et al., 1969). Αντίθετα εμφανίζει γραμμική απόκριση σε φαινόμενα οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας, ιδιαίτερα σε περιοχή χαμηλών δόσεων. Μια σειρά πειραματικών μελετών έχουν αναφέρει γραμμική απόκριση έως και 10 Gy (Bulur and Goksu, 1998; Caraca Santos et al., 2014), ενώ ο κορεσμός έχει αρχίσει να εμφανίζεται από τα 5 Gy (Sommer and Henniger, 2006). Για μικρότερο εύρος δόσεων, από 25 μ Gy έως 2.5 mGy, εμφανίζει γραμμική απόκριση, καθιστώντας το κατάλληλο για προσωπική δοσιμετρία (Bulur and Yeltik, 2010). Άλλες μελέτες παρουσιάζουν τη γραμμική απόκριση του BeO σε φαινόμενα OSL στο εύρος 1 με 10 Gy, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας (Malthes et al., 2016). Το BeO_T , έχει επίσης εξεταστεί υπό εναλλακτικές τεχνικές οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας, όπως την Time-Resolved - Optically Stimulated Luminescence (TR-OSL), η οποία διεξάγεται όταν στο υλικό επιβληθεί οπτική προτροπή μέσω ενός παλμού ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μικρής διάρκειας, αλλά και την τεχνική Thermally Transferred – Optically Stimulated Luminescence (TT-OSL), στην οποία το δείγμα υπόκειται μια οπτική εκκένωση προτού επιβληθεί σε αυτό θερμική προτροπή (Yukihara, 2011, 2019). Ενώ εισήχθη και ένα νέο πρωτόκολλο το οποίο χρησιμοποιεί μικροκυκλώματα (chips) BeO για την αυτοματοποίηση της καταγραφής σήματος από αυτόματους αναγνώστες OSL όπως ο Risø TL/OSL reader (Yukihara et al., 2016).

Έχει παρατηρηθεί ότι η γραμμικότητα του BeO σε φαινόμενα OSL διαφέρει από αυτή της γραμμικότητας του σε φαινόμενα TL, ειδικότερα για διαφορετικούς τύπους ακτινοβολίας. Η απόκριση δόσης (dose response), δηλαδή ο λόγος αποθήκευσης ακτινοβολίας και εκπομπής φωτός, εμφανίζει μεγαλύτερο γραμμικό εύρος από αυτό της απόκρισης του σε φαινόμενα TL. Υπεργραμμικά τμήματα παρατηρούνται μόνο στις υψηλές δόσεις από ακτινοβολία βήτα (Gropo and Caldas, 2014).

Ένα άλλο φωταυγειακό χαρακτηριστικό που εμφανίζει το BeO, είναι ότι διαδραματίζεται ένα φαινόμενο ανταγωνισμού κατά τη διάρκεια των φάσεων ακτινοβολίας και θέρμανσης σε πειράματα απόκρισης δόσης (Polymeris et al., 2021). Στην περίπτωση αυτή το δείγμα πρέπει να υπόκειται σε μια διαδικασία ανόπτησης/προθέρμανσης στους 220 °C, ακολουθούμενη από μια μέτρηση OSL στους 100 °C. Αυτή η πειραματική μεθοδολογία επιτρέπει την γραμμική απόκριση δόσης του δείγματος, ενώ παράλληλα ελαχιστοποιεί τα φαινόμενα μεταφορών.

Σε εναλλακτικές μορφές κεραμικών οξειδίου του βηρυλλίου με διαφορετικά στοιχεία προσμίξεων, μελετήθηκε η προσθήκη *Li*, *Na* (Yamashita et al., 1974). Τα κεραμικά δείγματα επεξεργάστηκαν σε μορφή σκόνης, που αποτελούταν από κόκκους μεγέθους από 100 έως 300 μ m, με κάθε δείγμα να περιέχει 25 mg σκόνης, η οποία κατόπιν σφραγίστηκε μέσα σε φιαλίδια γυαλιού διαμέτρου 2 mm και μήκους 12 mm. Σε μια άλλη παρόμοια προσέγγιση προσθήκης λιθίου, το στοιχείο πρόσμιξης χρησιμοποιήθηκε ως μέσο στη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, η οποία πραγματοποιήθηκε στους

1227 °C σε μειωτική ατμόσφαιρα με παρουσία άνθρακα. Μετά την πυροσυσσωμάτωση, κατάφεραν να δημιουργηθούν διάφανες, ορθογώνιες πλάκες διαστάσεων $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ (Kortov et al., 1993).

Τέλος, μια νεότερη μορφή δοσιμέτρου οξειδίου του βηρυλλίου έχει παρασκευαστεί από την Τουρκική εταιρεία Radkor (BeO_R), το οποίο εμφανίζει μια φωτοκαμπύλη στο θερμοκρασιακό εύρος των 100 – 300 °C και εμφανίζει μια επιπλέον κορυφή στους 350 °C, ενώ η σύνθεση του δεν διαφέρει σημαντικά από αυτή του BeO_T . Σε συνολική έρευνα που διεξήχθη από τους Aşlar et al. (2021), χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές, συμπεριλαμβανομένης και των TL και OSL, και τεχνικών όπως ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (Electron Spin Resonance, ESR), σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Scanning Electron Microscopy, SEM) συνδεδεμένου με αναλυτή ανακλαστικής ακτινοβολίας X (Energy Dispersive X-ray, EDX), και ανάλυσης διάχυσης ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD). Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραματικών διαδικασιών, όπως απόκριση δόσης, ελάχιστη ανιχνευσιμότητα δόσης, θερμική σταθερότητα, κατάσβεση, αναπαραγωγιμότητα και αποχρωματισμός. Σύμφωνα με τις παραπάνω πειραματικές τεχνικές και μεθοδολογίες, η διαφορά μεταξύ του BeO_R και BeO_T , οφείλεται στις διαφορετικές διαδικασίες πυροσυσσωμάτωσης κατά την κατασκευή, καθώς και η αυξημένη συγκέντρωση Cr , Mg και Sn στη σύνθεση του BeO_R (Aşlar et al., 2021; Konstantinidis et al., 2022).

1.2.3 Πειραματική Διαδικασία

1.2.3.1 Παραγωγή Δοσιμετρικών δισκίων

Τα στάδια κατασκευής δοσιμετρικών δισκίων (pellets), περιλαμβάνουν τα εξής βήματα:

- Εξόρυξη και επεξεργασία του υλικού: Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την εξόρυξη του υλικού από κάποια φυσική πηγή, τα περισσότερα τεχνητά υλικά συναντιούνται σε γεωλογικά ορυκτά τα οποία μπορεί να εμπεριέχουν διαφορετικές φάσεις, δευτερογενείς δομές και να χρειάζεται να γίνει απομόνωση της κύρια ουσίας ή εναλλακτικά να χρειάζεται να παραχθεί το στερεό μέσα από μια σειρά αντιδράσεων, ή ακόμα και καύσης του μεταλλικού του στοιχείου σε περιπτώσεις οξειδίων των μετάλλων.
- Προετοιμασία Σκόνης: Τα αρχικά υλικά, όπως το φθοριούχο λίθιο (LiF), το θειικό ασβέστιο (CaSO_4), το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), ή το οξείδιο του βηρυλλίου (BeO), αρχικά κονιορτοποιούνται σε μορφή λεπτής σκόνης χρησιμοποιώντας ειδικό εξοπλισμό αλέσματος (milling) και η διέλευση της σκόνης γίνεται μέσα από ειδικά δοχεία κοσκίνισματος. Αυτό οδηγεί στη διασφάλιση ομοιόμορφης κατανομής μεγέθους σωματιδίων στη σκόνη.
- Συμπίεση Δισκίων: Μετά το κοσκίνισμα το υλικό διαιρείται σε μικρότερα δείγματα με βάση το βάρος και πιέζεται σε μικρά δισκία (pellets) μέσω διαφόρων τεχνικών συσσωμάτωσης, όπως

πχ η διαδικασία της πυροσυσσώματωσης (sintering). Το προϊόν αυτής της διαδικασίας μπορεί είτε να υαλοποιηθεί, είτε να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία προς την κατασκευή ενός στερεού δισκίου με μορφή που ομοιάζει αυτή ενός φαρμακευτικού χαπιού. Το σχήμα του δισκίου μπορεί να καθοριστεί αναλόγως. Οι διαστάσεις ενός δισκίου τυπικά κυμαίνονται στα 4-6 χιλιοστά σε διάμετρο και 2-4 χιλιοστά σε ύψος.

- Στέγνωμα και Αποθήκευση: Μετά την συμπίεση, τα δισκία αποθηκεύονται σε δοχείο σφράγισης αέρα για το περιορισμό της υγρασίας και την προστασία από το φως. Αποθηκεύονται συνήθως για τουλάχιστον 8 εβδομάδες προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα συστατικά σε όλη την μάζα του υλικού, έπειτα το υλικό χαρακτηρίζεται ασφαλές για την διεξαγωγή πειραμάτων.

Η διαδικασία κατασκευής στοχεύει στην παραγωγή δισκίων με σταθερό μέγεθος, μάζα και ιδιότητες. Συνολικός στόχος είναι να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία σε μετρήσεις δόσης ακτινοβολίας, ενώ κατά την επανάληψη της διαδικασίας των μετρήσεων θα πρέπει να εξασφαλίζεται η αναπαραγωγή των ίδιων αποτελεσμάτων (McKeever, 1985; Horowitz and Olko, 2004).



*Εικόνα 1.2-1: Δοσιμετρικό δισκίο Οξειδίου του Βηρυλλίου
(Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018)*

Στη παρούσα διατριβή, για την εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών χρησιμοποιήθηκαν κυκλικοί δίσκοι (Εικόνα 1.2-1), με διαστάσεις των 2 mm πάχους και 5 mm διαμέτρου. Για να ελεγχθεί η αξιοπιστία των δειγμάτων, ακολουθήθηκε μια σειρά επαναληπτικών πειραματικών διαδικασιών με τα δείγματα να λαμβάνουν ένα εύρος δόσεων από 0.01 Gy έως 25 Gy.

1.2.3.2 Πηγή ακτινοβολήσης δείγματος

Οι ακτινοβολήσεις των δειγμάτων έγινε υπό την παρουσία πηγής $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, που εκπέμπει ακτινοβολία β (Εικόνα 1.2-2). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε απόσταση 1.7 cm από την πηγή και ακτινοβολήθηκαν για ένα λεπτό (1 min), το χρονικό αυτό διάστημα αντιστοιχεί σε δόση 0.56 Gy.

Η χρήση θωράκισης από μόλυβδο είναι απαραίτητη για την ελαχιστοποίηση της έκθεσης στην εκπεμπόμενη ακτινοβολία της πηγής. Η πηγή τοποθετείται σε ένα σκεύος θωράκισης από μόλυβδο και μεταφέρεται μέσα στο εργαστήριο. Σε κάθε μέτρηση, το δείγμα δέχεται τη δόση του, τοποθετημένο στο κέντρο της διάταξης, πάνω από την οποία βρίσκεται η πηγή. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας, το εργαστήριο παραμένει άδειο.



*Εικόνα 1.2-2: Πηγή $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ που εκπέμπει ακτινοβολία β , σε θωράκιση μολύβδου.
(Πηγή: Konstantinidis, 2024)*

Η απόσταση από την πηγή παραμένει σταθερή, επιτρέποντας τη σύγκριση της δόσης που δέχεται το δείγμα σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης ή, στην προκειμένη περίπτωση, τον ρυθμό θέρμανσης. Η διάταξη προσφέρει επίσης τη δυνατότητα να θερμαίνεται το δείγμα τόσο κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης όσο και μετά από αυτήν.

1.2.3.3 Συσσκευή και Λογισμικό

Το σύστημα μέτρησης για την θερμοφωταύγεια αποτελείται από δύο βασικά μέρη. Το σύστημα εκτέλεσης μετρήσεων και λήψης δεδομένων TLD Reader Harshaw 3500 (Εικόνα 1.2-3), και το λογισμικό Windows Radiation Evaluation and Management System (WinREMS). Οι ρυθμίσεις για τη θέρμανση καθώς και η προβολή και λήψη της φωτοκαμπύλης γίνονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Το δείγμα τοποθετείται σε ένα μεταλλικό πλακίδιο, όπου θερμαίνεται με γραμμική ακρίβεια 1 °C. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί είναι 400 °C. Το σύστημα παρέχει τη δυνατότητα τόσο της προθέρμανσης όσο και της ανόπτησης (annealing). Οι φωτοπολλαπλασιαστές

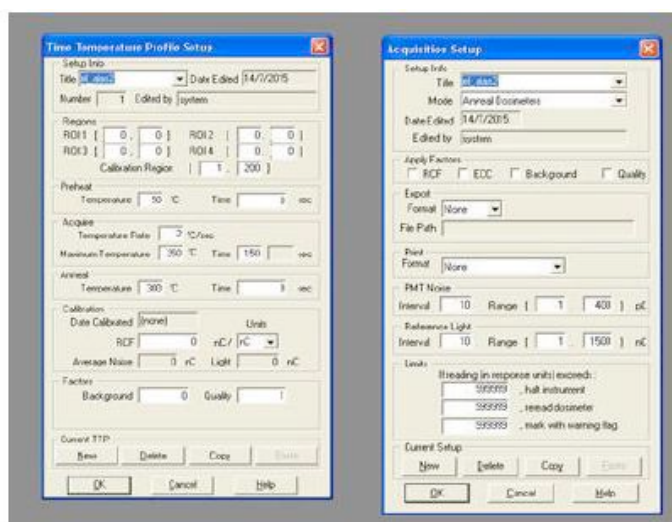
καταγράφουν το φως που εκπέμπεται από το δείγμα. Στον χώρο όπου τοποθετείται το δείγμα διοχετεύεται επίσης αέριο άζωτο.



Εικόνα 1.2-3: Η συσκευή μέτρησης της θερμοφωταύγειας αποτελείται από ένα θάλαμο δείγματος, έναν ελεγκτή θερμοκρασίας δείγματος, έναν φωτοπολλαπλασιαστή και ένα μέρος καταγραφής.

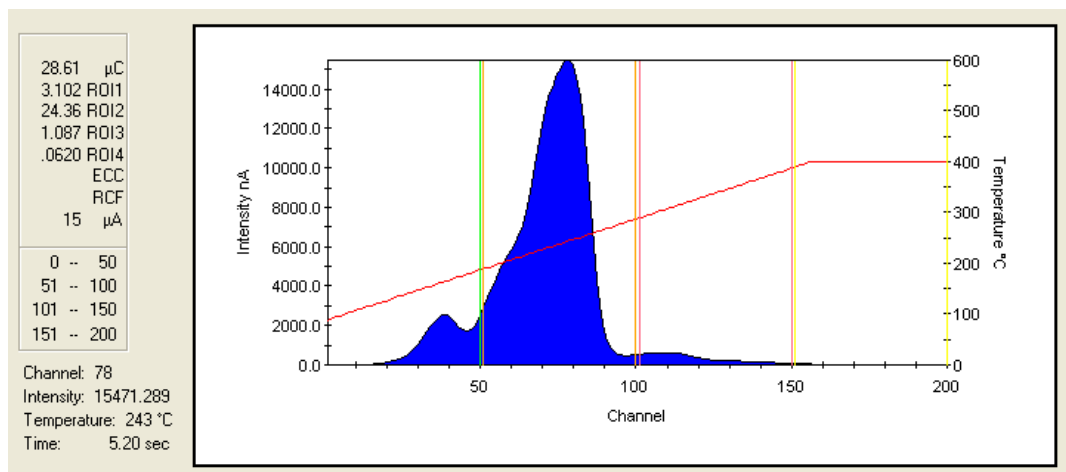
(Πηγή: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/3500TLDDSD3>)

Το φως που ακτινοβολείται από το δείγμα με αυξανόμενη θερμοκρασία ανιχνεύεται και μετράται με το φωτοπολλαπλασιαστή. Ταυτόχρονα καταγράφεται η σχέση μεταξύ της έντασης του ακτινοβολούμενου φωτός και της θερμοκρασίας του δείγματος συναρτήσεως του χρόνου, μετρώντας τη θερμοκρασία του δείγματος με ένα θερμοστοιχείο για να σχεδιαστεί μια φωτοκαμπύλη. Η θερμοκρασία μέτρησης ξεκινά από τη θερμοκρασία δωματίου και φτάνει μέχρι τους 400 °C. Η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι κάποια μερικά δεκάδες χιλιογραμμάρια (Uchikawa, 2001).



Εικόνα 1.2-4: Παράθυρα ρύθμισης παραμέτρων μέσω του προγράμματος WinREMS (Πηγή: Tsoutsoumanos, 2018; Konstantinidis, 2024)

Η αναγνώριση του σήματος από τον TLD Reader γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή, συγκεκριμένα μέσω του προγράμματος WinREMS. Ο υπολογιστής συνδέεται με το όργανο μέσω σειριακής θύρας (serial communication port) RS-232-C. Το πρόγραμμα αυτό παρέχει στον χειριστή τη δυνατότητα ρύθμισης πολλών παραμέτρων σχετικών με τις συνθήκες μέτρησης, όπως η μέγιστη θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος ανόπτησης.



Εικόνα 1.2-5: Μια ενδεικτική μέτρηση θερμοφωταύγειας στο σύστημα WinREMS.
(Πηγή: Konstantinidis, 2024)

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον αέριου αζώτου για να αποφευχθεί η οξείδωση της πλανσέτας και του δείγματος, καθώς και για να αποφευχθεί η μέτρηση χημιοφωταύγειας. Η εξαγωγή των δεδομένων των φωτοκαμπυλών γίνεται σε μορφή αρχείων ASC και η επεξεργασία των διαγραμμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση των προγραμμάτων Microsoft Excel και OriginPro 8, καθώς επίσης και με τη χρήση της βιβλιοθήκης Matplotlib της Python.

1.2.3.4 Ανόπτηση δείγματος (Annealing)

Ανόπτηση ενός δείγματος νοείται η θερμική επεξεργασία ενός θερμοφωταυγειακού δοσιμέτρου, πριν από την ακτινοβολήση ή πριν από την ανάγνωση του. Είναι μία από τις διαδικασίες "προετοιμασίας" του δοσιμέτρου, μαζί με τον καθαρισμό και την ενθυλάκωση του φωσφόρου θερμοφωταύγειας πριν από την ακτινοβολήση.

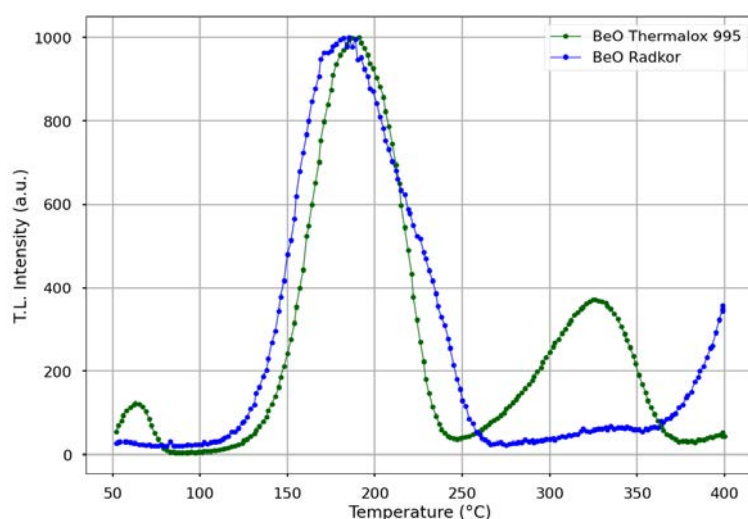
Η ανόπτηση πριν από την ακτινοβολία των δοσιμέτρων, γίνεται συνήθως για να διαγραφούν οι επιδράσεις προηγούμενης ακτινοβολίας και για να αναπροσαρμοστεί η ευαισθησία του δείγματος, ενώ γίνεται και ανασύνδεση πριν από την ανάγνωση, για να μειωθεί η απόκριση της θερμοφωταυγειακής δοσιμετρίας χαμηλών θερμοκρασιών. Στη παρούσα μελέτη η ανόπτηση του δείγματος έγινε στη συσκευή ανάγνωσης της θερμοφωταύγειας TLD Reader Harsaw 3500.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.3 Οξειδίο του Βηρυλλίου για διαφορετικές προσμίξεις

1.3.1 Σύγκριση φωτοκαμπυλών Οξειδίου του Βηρυλλίου με διαφορετικές προσμίξεις

Όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 1.2.2.2, η συμβολή διαφορετικών προσμίξεων στη δομή ενός υλικού είναι σημαντική, καθώς καθορίζει τα φωταυγειακά χαρακτηριστικά του. Τα δοσίμετρα που μελετήθηκαν ήταν τα BeO Thermalox 995 (BeO_T), το οποίο είναι το πιο διαδεδομένο δοσίμετρο Οξειδίου του Βηρυλλίου, και το BeO Radkor (BeO_R), ένα νέο δοσίμετρο το οποίο παρασκευάστηκε πρόσφατα και μελετήθηκε από τους Aslar et al. (2021). Το πλεονέκτημα αυτών των δύο δοσιμέτρων, λαμβάνοντας υπόψιν τα κύρια επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός θερμοφωταυγειακού δοσιμέτρου, εμφανίζουν και τα δύο μια κύρια φωτοκαμπύλη γύρω στους 200 °C.



Σχήμα 1.3-1: Ενδεικτικές φωτοκαμπύλες των BeO Thermalox 995 και BeO Radkor

Συγκεκριμένα όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το Σχήμα 1.3-1, το πλεονέκτημα του BeO_R φαίνεται να είναι η κύρια φωτοκαμπύλη στο θερμοκρασιακό εύρος από 50 – 400 °C, σε αντίθεση με το BeO_T , το οποίο εμφανίζει τρεις φαινομενικές κορυφές. Ωστόσο αυτές που διακρίνονται ως κύριες κορυφές είναι η δεύτερη και η τρίτη, η πρώτη χαρακτηρίζεται ως κορυφή ρηχών παγίδων (shallow traps), καθώς μπορεί να αδειάσει εύκολα για θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος και είναι χαμηλής έντασης. Αυτά τα χαρακτηριστικά την κατηγοριοποιούν ως ασταθή φωτοκαμπύλη. Για να μελετηθεί η ευαισθησία των δύο δοσιμέτρων, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από επαναληπτικές μετρήσεις στις οποίες για κάθε νέο κύκλο το δείγμα ακτινοβολούνταν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

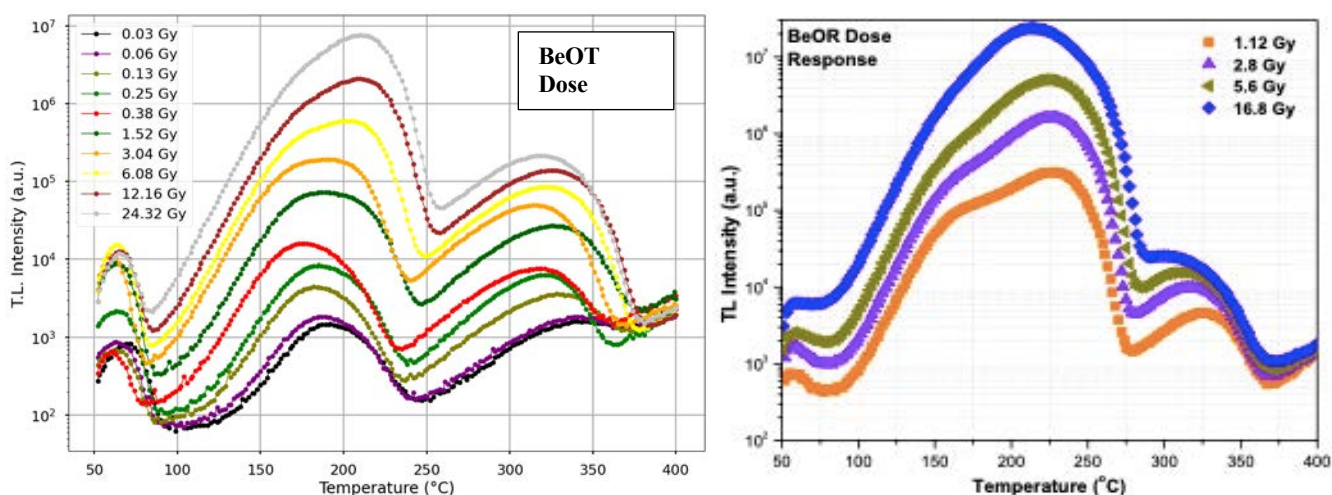
1.3.2 Σύγκριση φωτοκαμπυλών Οξειδίου του Βηρυλλίου για διαφορετικές δόσεις ακτινοβολήσης

Στη παρούσα ενότητα πραγματοποιήθηκε μια σειρά επαναληπτικών πειραματικών μετρήσεων, και τα δείγματα BeO_T και BeO_R έλαβαν ένα εύρος δόσεων που κυμάνθηκε από 0.01 έως 25 Gy. Συγκεκριμένα, στη περίπτωση αυτή, μετά την ακτινοβολήση του δείγματος πραγματοποιείται θέρμανση αυτού με ταυτόχρονη καταγραφή του σήματος του, όσο δηλαδή η δόση της ακτινοβολίας αυξάνεται στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια γεμίζουν τις παγίδες, στη συνέχεια λόγω θέρμανσης του δείγματος εγκαταλείπουν τις παγίδες αυτές. Μετά το πέρας της εκάστοτε μέτρησης, οι παγίδες έχουν αδειάσει και δεν παρατηρείται κάποιο υπολειπόμενο σήμα στον μετρητή.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε και στις δύο περιπτώσεις για τα δείγματα, ήταν η εξής:

1. Ακτινοβολήση του δείγματος λαμβάνοντας δόση $D = 0.03$ Gy, που αντιστοιχεί αναλογικά σε χρόνο 5.5 sec ακτινοβολήσης, δεδομένου του ρυθμού εκπομπής ακτινοβολίας της πηγής.
2. Μέτρηση του σήματος της έντασης μέχρι $T_{\max} = 400$ °C με ρυθμό θέρμανσης, $HR = 2$ °C/sec
3. Επανάληψη των βημάτων 1-2 με αλλαγή της δόσης ακτινοβολήσης.

Η δόση D παίρνει τιμές για το BeO_T , 0.03, 0.06, 0.13, 0.25, 0.38, 1.52, 3.04, 6.08, 12.16, 24.32 Gy, και αντίστοιχα για το BeO_R , 1.12, 2.8, 5.6 και 16.8 Gy (Konstantinidis et al., 2023).



Σχήμα 1.3-2: Αριστερό διάγραμμα, η απόκριση δόσης του BeO Thermalox 995, και δεξιό διάγραμμα η απόκριση δόσης του BeO Radkor. (Πηγή: Konstantinidis et al., 2023)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και τα δείγματα δεν ήρθαν σε επαφή με το φως. Από την σειρά των μετρήσεων αυτών προέκυψε το Σχήμα 1.3-2. Στο αριστερό διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του BeO_T , ενώ στο διάγραμμα δεξιά του BeO_R . Και στις δύο περιπτώσεις ο κάθετος άξονας y , που αντιστοιχεί στην ένταση TL και συνεπακόλουθα την ένταση του φωτός, έχει λογαριθμηθεί για να είναι δυνατή η συνολική παρουσίαση των διαδικασιών. Η λογαριθμική

κλίμακα επιτρέπει την απεικόνιση διαφορετικών τάξεων μεγεθών. Μπορεί να διακριθεί σχηματικά, ότι καθώς τα δείγματα υπόκεινται σε μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας, παράγουν φάσματα μεγαλύτερης έντασης φωτός σε κάθε μέτρηση. Αυτό είναι λογικό διότι καθώς το δείγμα ακτινοβολείται για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, διεγείρονται περισσότερα ηλεκτρόνια και δίνεται όλο και περισσότερος χρόνος να μετακινούνται μέσα στην απαγορευμένη ζώνη και επακόλουθα να παγιδεύονται στις παγίδες του χάσματος. Όσες περισσότερες παγίδες γεμίζουν με ηλεκτρόνια τόσο μεγαλύτερης έντασης είναι και το φως που παράγεται κατά την διαδικασία της θέρμανσης.

Καθοριστικός επίσης είναι και ο λόγος της δόσης της ακτινοβολίας συναρτήσει της έντασης. Ο τύπος της γραμμικότητας που εμφανίζει η αύξηση της έντασης, καθορίζεται από την φύση και «συμπεριφορά» των παγίδων στο συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο. Από την διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών προκύπτει ότι η κύρια κορυφή στους 200 °C, εμφανίζει γραμμική συμπεριφορά αύξησης συναρτήσει της δόσης, ενώ η κορυφή των 325 °C φαίνεται και στα δύο υλικά να εμφανίζει υπογραμμική συμπεριφορά, ειδικότερα στη περίπτωση του BeO_R . Αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα σημείο καμπής, από το οποίο και μετά, αν ακτινοβοληθεί επιπλέον το δείγμα, φαίνεται πως όλες οι υπάρχουσες παγίδες έχουν «γεμίσει» και πλέον δεν παγιδεύονται άλλα ηλεκτρόνια στο συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο (Polymeris et al., 2021; Konstantinidis et al., 2023).

1.3.3 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Στο παρών κεφάλαιο, έγινε μια Εισαγωγή στα Φαινόμενα Προτρεπόμενης Φωταύγειας, παρουσιάστηκε η βασική θεωρία των φαινομένων, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και τέλος παρατέθηκαν αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ενότητα έγινε μια ιστορική αναδρομή του φαινομένου και συζητήθηκαν οι εφαρμογές του σε μια σειρά από επιστημονικούς κλάδους και τεχνολογικές εφαρμογές. Αφού αναλύθηκαν τα διαφορετικά φαινόμενα φωταύγειας, δόθηκε ο ορισμός και συζητήθηκε η διάκριση μεταξύ φθορισμού και φωσφορισμού, ενώ παρουσιάστηκαν οι μηχανισμοί της θερμικώς και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας. Επίσης, συζητήθηκε η συμβολή των ενεργειακών ζωνών και του ενεργειακού χάσματος, καθώς και η συμβολή των ατελειών στα κρυσταλλικά πλέγματα των υλικών ως παγίδες ηλεκτρονίων. Έπειτα, έγινε αναφορά στα συστήματα μέτρησης φωταύγειας, στο τρόπο με τον οποίο γίνεται καταγραφή των μετρήσεων, και τα φάσματα φωταύγειας που προκύπτουν μαζί με την γραφική απεικόνιση τους.

Στη δεύτερη ενότητα, δόθηκαν οι προδιαγραφές τις οποίες πρέπει να πληροί ένα θερμοφωταυγειακό υλικό, και παρουσιάστηκαν τα φυσικοχημικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά του Οξειδίου του Βηρυλλίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε επεξήγηση της πειραματικής διαδικασίας, όπως η παραγωγή δοσιμετρικών δισκίων, η πηγή ακτινοβολήσης του δείγματος, καθώς και η ανόπτηση

τους. Ενώ έγινε και αναφορά στη συσκευή που διεξήχθησαν οι μετρήσεις, καθώς και το λογισμικό λειτουργίας του.

Τέλος, στην τρίτη ενότητα, παρατέθηκαν αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών με πρώτο τη σύγκριση φωτοκαμπυλών οξειδίου του βηρυλλίου με διαφορετικές προσμίξεις. Τα δύο κύρια θερμοφωταυγειακά δοσιμέτρα που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν το BeO Thermalox 995 (BeO_T) και το BeO Radkor (BeO_R). Στο Σχήμα 1.3-1, παρουσιάστηκαν δύο ενδεικτικές φωτοκαμπύλες των υλικών και από τα φάσματα που προέκυψαν, και παρατηρείται ότι τα δύο υλικά εμφανίζουν μια κύρια κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος των 150-250 °C, ένα θεμιτό χαρακτηριστικό σύμφωνα με τις προδιαγραφές που πρέπει να πληροί ένα θερμοφωταυγειακό δοσίμετρο (Furetta, 2003, 2009). Και τα δύο υλικά, εμφανίζουν εκτός της κύριας κορυφής τους, άλλη μια κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος των 250-400 °C, όμως η τρίτη φωτοκαμπύλη στο BeO_R είναι αρκετά χαμηλότερης έντασης συγκριτικά με αυτή του BeO_T . Επίσης, εξαίρεση αποτελεί και η πρώτη κορυφή που εμφανίζει το BeO_T γύρω στους 50 °C. Στη συνέχεια, για τη μελέτη της ευαισθησίας των δοσιμέτρων στην ακτινοβολία, έγινε μια σειρά μετρήσεων στις οποίες τα υλικά εκτέθηκαν για μεγαλύτερους χρόνους στην ακτινοβολία, που συνεπάγεται σε μεγαλύτερες δόσης πρόσληψης και αποθήκευσης ακτινοβολίας. Μέσω της πειραματικής διαδικασίας προέκυψε πως στις κύριες φωτοκαμπύλες των υλικών, η ένταση αυξάνεται γραμμικά μετά από μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης των υλικών στην ακτινοβολία, ενώ η αύξηση αυτή για τη κορυφή στους 325 °C εμφανίζει υπογραμμική συμπεριφορά. Στη περίπτωση της υπογραμμικότητας υποδηλώνεται ότι ακόμα και αν το υλικό εκτεθεί για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα στην ακτινοβολία δεν θα εκπέμψει μεγαλύτερης έντασης φως.

Συνολικά, προκύπτει ότι τα φωταυγειακά χαρακτηριστικά ενός υλικού εξαρτώνται άμεσα από τη κρυσταλλική δομή του. Η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος είναι σημαντική, καθώς οι ατέλειες της δομής συμβάλλουν στην δημιουργία ενδιάμεσων ενεργειακών σταθμών που δρουν σαν παγίδες ηλεκτρονίων. Αυτό επιτρέπει την αποθήκευση ενέργειας στο υλικό μετά από έκθεση σε ιονίζουσα ακτινοβολία, και εκπομπή της ενέργειας αυτής υπό μορφή φωτός μετά από προτροπή. Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή σε μία σειρά επιστημονικών και τεχνολογικών κλάδων, μέσα από μια σειρά θερμοφωταυγειακών δοσιμέτρων. Το οξείδιο του βηρυλλίου είναι ένα υλικό με θεμιτά χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την εφαρμογή του σε ένα εύρος εφαρμογών. Πέραν των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του, έχει φωταυγειακά χαρακτηριστικά που το διακρίνουν από άλλα εξίσου δημοφιλή και σημαντικά δοσιμέτρα, όπως το φθοριούχο λίθιο, το οξείδιο του αλουμινίου, το θειικό ασβέστιο, τα οξείδια λιθίου-βορίου, μαγνησίου-βορίου κ.α. Για την περαιτέρω μελέτη και διάκριση αυτών των φωταυγειακών χαρακτηριστικών, είναι απαραίτητη η θεωρητική ανάλυση μέσω φυσικών μοντέλων που περιγράφουν τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρο και επιτρέπουν την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με σκοπό την εξαγωγή φυσικών συμπερασμάτων και φυσικών παραμέτρων.

Κεφάλαιο 2^ο: Μοντέλα Προτρεπόμενης Φωταύγειας και μελέτη φαινομένων πληρότητας παγίδων ηλεκτρονίων μέσω οπτικής και θερμικής έκλυσης.

I. ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Θεωρία Μοντέλων Φωταύγειας

2.1.1 Αναδρομή στα μοντέλα Προτρεπόμενης Φωταύγειας

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1940, έχει ξεκινήσει η προσπάθεια της μοντελοποίησης του φαινομένου, και από τότε μέχρι σήμερα υπάρχει μια πληθώρα μαθηματικών μοντέλων που επιδιώκουν να ερμηνεύσουν τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα φαινόμενα της προτρεπόμενης φωταύγειας. Ενώ πολλές εξισώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί σαν εργαλεία για την επεξήγηση των πειραματικών δεδομένων.

Το μοντέλο της μιας παγίδας - ενός κέντρου επανασύνδεσης (One Trap – One Recombination center, OTOR) είναι ένα από τα πρώιμα και απλούστερα μοντέλα στο οποίο βασίστηκαν οι Randall και Wilkins (1945a, 1945b) και αργότερα αναπτύχθηκε μαθηματικά από τους Adirovitch, Halperin και Braner, Chen και Kirsh, και Chen και McKeever (Kitis et al., 2019). Υποθέτει ένα μοναδικό επίπεδο παγίδευσης και ένα μοναδικό κέντρο επανασύνδεσης, όπου τα θερμικά αποπαγιδευμένα ηλεκτρόνια επανασυνδέονται στο μοναδικό κέντρο. Το γενικό πρότυπο μιας παγίδας (General One Trap, GOT), που αναπτύχθηκε από τους Garlick και Gibson (1948), λαμβάνει υπόψη την επαναπαγίδευση των φορτίων κατά τη θέρμανση και βασίζεται, όπως και τα προηγούμενα μοντέλα, στη θεωρία των ενεργειακών ζωνών (Bos, 2017).

Το μοντέλο του διαδραστικού συστήματος πολλαπλών παγίδων (Interactive Multi-Trap System, IMTS), αρχικά ξεκίνησε να συλλαμβάνεται σαν υποπερίπτωση, και να πρώτο-διατυπώνεται από τους May και Partridge το 1964, ενώ μετέπειτα οι υποπεριπτώσεις αυτές μελετήθηκαν και από τους Winter et al. το 1969, Mayhugh το 1970 και Townsend et al. το 1979, βασιζόμενοι στη θεώρηση της αντιστοίχισης ενός ηλεκτρονίου με δυο οπές. Συγκεκριμένα, λαμβάνει υπόψη τον αλληλεπίδραση μεταξύ πολλαπλών επιπέδων παγίδευσης και κέντρων επανασύνδεσης, προσφέροντας μια περισσότερο σφαιρική και ρεαλιστική περιγραφή του φαινομένου (Chen et al., 2017).

Βασιζόμενοι πάνω σε αυτά τα μοντέλα, επιδιώχθηκε η εύρεση λύσης των δυναμικών συστημάτων των εξισώσεων τους, για εξαγωγή μιας αναλυτικής εξίσωσης, με σκοπό τη χρήση σε πειραματικές διαδικασίες και διαδικασίες ανάλυσης δεδομένων, αλλά και προσαρμογής αυτών με τα πειραματικά. Μια από αυτές, το μοντέλο γενικής κινητική τάξης (General Order Kinetics, GOK), που διατυπώθηκε πρώιμα και μελετήθηκε από τους Chen και McKeever (1997) και περαιτέρω εξελίχθηκε από τους Kitis et al. (1998), ενσωματώνει διάφορες φυσικές διαδικασίες όπως η επαναπαγίδευση (re-trapping), η θερμική ασβεστότητα (thermal quenching), και ο ανταγωνισμός μεταξύ παγίδων και κέντρων, προσεγγίζοντας μια πιο ολοκληρωμένη αναπαράσταση των διεργασιών. Ενώ τα επόμενα χρόνια, μετά

από περαιτέρω μαθηματική ανάλυση, προέκυψαν νέες ημι-αναλυτικές εξισώσεις που διασυνδέουν αμεσότερα τα υπάρχοντα μοντέλα του OTOR και IMTS, με τις πειραματικές διαδικασίες (Kitis and Vlachos, 2013; Prevezanou et al., 2022).

2.1.2 Μοντέλα Δυναμικών Συστημάτων – Φαινομενολογικά Μοντέλα

Μέσω των δύο θεμελιωδών φαινομενολογικών μοντέλων προτρεπόμενης φωταύγειας, το OTOR και το IMTS, προκύπτουν μέσω προσομοιώσεων θεωρητικές φωτοκαμπύλες TL. Η ανάλυση των προσομοιώσεων διεξάγεται μέσω αριθμητικής ολοκλήρωσης των διαφορικών εξισώσεων και για τα δύο μοντέλα στο προγραμματιστικό περιβάλλον της Python, συγκεκριμένα μέσω του module της *scipy.integrate.odeint*. Τόσο στις προσομοιωμένες όσο και στις πειραματικές φωτοκαμπύλες, είναι απαραίτητο να ληφθούν δεδομένα σχετικά με την ένταση της TL και τις κινητικές παραμέτρους κάθε κορυφής. Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής του σήματος συμβάλλοντας τόσο στην θεωρητική και πειραματική μελέτη του φαινομένου όσο και σε εφαρμογές.

2.1.2.1 One Trap – One Recombination center (OTOR)

Το μοντέλο OTOR έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στα περισσότερα TL υλικά για την περιγραφή του φαινομένου της θερμοφωταύγειας. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, κάθε παγίδα ηλεκτρονίων συνδέεται με ένα μόνο κέντρο επανασύνδεσης. Όταν ένα ηλεκτρόνιο παγιδεύεται σε μια ατέλεια του κρυσταλλικού πλέγματος, μπορεί να ανασυνδυαστεί με μια οπή που διεγείρεται θερμικά στη ζώνη αγωγιμότητας, εκπέμποντας ένα φωτόνιο που ανιχνεύεται σε μια μέτρηση TL. Το στάδιο της ακτινοβόλησης είναι το πρώτο βήμα κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας προσομοίωσης. Οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων μεταξύ παγίδων περιγράφονται από το ακόλουθο σύνολο διαφορικών εξισώσεων (Chen et al., 1997; Chen and Pagonis, 2011, 2014; Sadek and Kitis, 2018; Kitis et al., 2019).

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.1)$$

$$\frac{dR}{dt} = X \quad (2.2)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_c \cdot A_n \cdot (N_1 - n) - n \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.3)$$

$$\frac{dm}{dt} = A_h \cdot n_v \cdot (M_1 - m) - m \cdot A_m \cdot n_c \quad (2.4)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - n_c \cdot A_n \cdot (N_1 - n) - m \cdot A_m \cdot n_c + n \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - A_h \cdot n_v \cdot (M_1 - m) \quad (2.6)$$

Όπου $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$ αποτελεί τη συνάρτηση της θέρμανσης με $T_0 = 273 \text{ K}$, β είναι ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης (K/s), X ο ρυθμός σχηματισμού ζευγών ηλεκτρονίων-οπών με τη δόση διέγερσης, η οποία είναι ανάλογη με τον ρυθμό δόσης. Η δόση διέγερσης θα είναι $X = R(t)$, όπου t είναι η έκθεση στην ακτινοβολία σε sec. Οι εξαρτώμενες από το χρόνο μεταβλητές $n_v(t)$ και $n_c(t)$ σε cm^{-3} αποτελούν τις συγκεντρώσεις των ελεύθερων οπών στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Το N_1 (cm^{-3}) είναι η συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων με στιγμιαία παγίδευση $n(t)$, ενώ το A_n ($cm^{-3}s^{-1}$) είναι ο συντελεστής πιθανότητας παγίδευσης. Το M_1 (cm^{-3}) είναι συγκέντρωση των κέντρων επανασύνδεσης με στιγμιαίο επανασύνδεση $m(t)$, το A_h ($cm^{-3}s^{-1}$) είναι ο συντελεστής πιθανότητας των οπών στα κέντρα φωταύγειας και A_m ($cm^{-3}s^{-1}$) είναι ο συντελεστής πιθανότητας επανασύνδεσης ηλεκτρονίων.

Το στάδιο εναπόθεσης (relaxation stage) προσομοιώνεται με την επίλυση του ίδιου συνόλου διαφορικών εξισώσεων (2.1-2.6) για μια επιπλέον περίοδο μετά το πέρας της διέγερσης, συγκεκριμένα θέτοντας $X = 0$. Το στάδιο εναπόθεσης ορίστηκε στα 10 δευτερόλεπτα σε όλες τις περιπτώσεις

Στο τελικό στάδιο προσομοίωσης, γνωστό ως στάδιο θέρμανσης ή προτροπής, το ακόλουθο σύνολο διαφορικών εξισώσεων περιγράφει τη ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ των παγίδων:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c \cdot A_n \cdot (N_i - n_i) - n_i \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E_i}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.7)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \sum_i \{n_i \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E_i}{k_B \cdot T}\right)} - n_c \cdot A_n \cdot (N_1 - n_i)\} + m \cdot A_m \cdot n_c \quad (2.8)$$

$$\frac{dm}{dt} = -A_m \cdot n_c \cdot m \quad (2.9)$$

Όπου N_i (cm^{-3}) η συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων i με στιγμιαία παγίδευση $n_i(t)$, στην παρούσα περίπτωση όταν $i = 1$ τότε $n_1 = n$. Οι παράμετροι s (s^{-1}) και E_i (eV), αποτελούν το συντελεστή συχνότητας και την ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας ($E_1 = E$), και $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ (eV $\cdot K^{-1}$) η σταθερά Boltzmann. Για $i = 1, 2, 3, \dots$, περιγράφεται ένα διαδραστικό σύστημα πολλαπλών παγίδων και παρατηρούνται φαινόμενα αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, ενώ για $i = 0$, το σύστημα θεωρείται μη διαδραστικό (Sadek and Kitis, 2018).

2.1.2.2 Interactive Multi-Trap System (IMTS)

Σε αντίθεση με το μοντέλο OTOR, το μοντέλο Interactive Multi-Trap System (IMTS) δεν χρησιμοποιείται ευρέως, λόγω της πολυπλοκότητάς του στην περιγραφή των μηχανισμών της TL. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας το, είναι δυνατό να ερμηνευθεί θεωρητικά η υπεργραμμική απόκριση δόσης, μια συμπεριφορά που εμφανίζουν ορισμένα υλικά στη δοσιμετρία και τη χρονολόγηση. Το μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετές περιπτώσεις όπου υπάρχει απόκριση δόσης, προκειμένου να ερμηνευθούν τέτοια φαινόμενα υπεργραμμικότητας (Chen et al., 1997).

Επιπλέον, αυτός ο φυσικός μηχανισμός συμπεριλαμβάνει έναν ανταγωνιστή που μεταφράζεται ως μια θερμικά αποσυνδεδεμένη βαθιά παγίδα (thermally disconnected deep trap, TDDT) η οποία μπορεί να καταλειφθεί από ηλεκτρόνια κατά το στάδιο της ακτινοβόλησης.

Είναι γεγονός πως μόνο ένα μέρος των διεγερμένων ηλεκτρονίων μπορεί να προσληφθεί από μια ενεργή παγίδα. Καθώς οι ανταγωνιστές πλησιάζουν τον κορεσμό, οι αλληλεπιδράσεις τους με τις ενεργές παγίδες μειώνονται και το σύστημα τείνει στην εξάλειψη του φαινομένου της διαδραστικότητας. Το ακόλουθο σύνολο διαφορικών εξισώσεων εξηγεί ολόκληρη τη φυσική διαδικασία (Sadek et al., 2015).

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.10)$$

$$\frac{dR}{dt} = X \quad (2.11)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_c \cdot A_n \cdot (N_1 - n_1) - n_1 \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.12)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c \cdot A_d \cdot (N_2 - n_2) \quad (2.13)$$

$$\frac{dm}{dt} = A_h \cdot n_v \cdot (M_1 - m) - m \cdot A_m \cdot n_c \quad (2.14)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - n_c \cdot A_n \cdot (N_1 - n_1) - n_c \cdot A_d \cdot (N_2 - n_2) - m \cdot A_m \cdot n_c + n_1 \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.15)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - A_h \cdot n_v \cdot (M_1 - m) \quad (2.16)$$

Και πιο συγκεκριμένα, το στάδιο θέρμανσης ή προτροπής διέπεται από το ακόλουθο σύνολο διαφορικών εξισώσεων.

$$\frac{dn_1}{dt} = n_c \cdot A_n \cdot (N_1 - n_1) - n_1 \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.17)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c \cdot A_d \cdot (N_2 - n_2) \quad (2.18)$$

$$\frac{dm}{dt} = -m \cdot A_m \cdot n_c \quad (2.19)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \quad (2.20)$$

Όπου, το N_2 (cm^{-3}) αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση θερμικά αποσυνδεδεμένων βαθιών παγίδων ηλεκτρονίων με στιγμιαία παγίδευση $n_2(t)$. Οι υπόλοιπες παράμετροι παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν προηγουμένως στην Ενότητα 2.1.2.1.

2.1.3 Μοντέλα Ανάλυσης Φωτοκαμπυλών Θερμοφωταύγειας

2.1.3.1 Randall-Wilkins (1945)

Μια από τις πρώτες μαθηματικές αναπαραστάσεις κάθε κορυφής που περιλαμβάνεται σε μια φωτοκαμπύλη, προέκυψε από τις μελέτες των Randall και Wilkins στον φωσφορισμό. Η μαθηματική τους προσέγγιση βασίστηκε στα μοντέλα ενεργειακών ζωνών και καταλήγει στην ευρέως γνωστή εξίσωση πρώτης τάξης (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2003, 2009; Sfampa, 2018). Η πιθανότητα p , ανά μονάδα χρόνου, ενός παγιδευμένου ηλεκτρονίου με δυνατότητα απελευθέρωσης από μια παγίδα, ή αλλιώς ο ρυθμός πιθανότητας αποπαγίδευσης ανά δευτερόλεπτο, δίνεται από την εξίσωση:

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Όπου E το βάθος της παγίδας (eV), k η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία (K) και s ο παράγοντας συχνότητας (s^{-1}).

Έστω ότι n , ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία T , και σε περιπτώσεις που η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, τότε το n μειώνεται ανάλογα με το χρόνο σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση όπου n_0 ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε χρόνο t_0 .

$$\frac{dn}{dt} = -pn \Rightarrow n = n_0 \cdot \exp\left[-s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot t\right] \quad (2.22)$$

Υποθέτοντας ότι:

- α) Η ακτινοβόληση του TL υλικού πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία έτσι ώστε κανένα ηλεκτρόνιο δεν εξέρχεται από τις παγίδες
- β) Ο χρόνος ημίσειας ζωής του ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας είναι περιορισμένος
- γ) Όλα τα φορτία που απελευθερώνονται από τις παγίδες επανασυνδέονται στα κέντρα φωταύγειας

- δ) Η απόδοση της φωταύγειας και οι συγκεντρώσεις των παγίδων στα κέντρα επανασύνδεσης είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία και τέλος
- ε) Κανένα ηλεκτρόνιο που απελευθερώνεται από μια παγίδα δεν επαναπαγιδεύεται, η ένταση TL I σε σταθερή θερμοκρασία είναι ανάλογη με τον ρυθμό αποπαγίδευσης:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = cpn \Rightarrow I(t) = n_o \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (2.23)$$

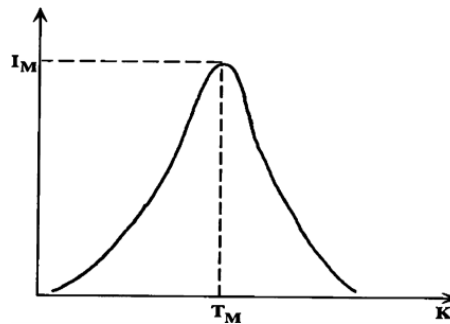
Η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται χρησιμοποιώντας σταθερό ρυθμό θέρμανσης, $\beta = \frac{dT}{dt}$ σε:

$$I(T) = n_o \cdot s \cdot A \cdot B \quad (2.24)$$

$$A = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.25)$$

$$B = \exp\left[-\frac{s}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (2.26)$$

Από την τελευταία εξίσωση γίνεται κατανοητό ότι το $I(T)$ εξαρτάται από τις παραμέτρους E , s και β , όπου το E λαμβάνει τιμές περίπου $20 kT$ στο εύρος εμφάνισης των κορυφών TL.



Σχήμα 2.1-1: Παράδειγμα Φωτοκαμπύλης I_M : Μέγιστη ένταση και T_M η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην I_M (Πηγή: Sfampa, 2018)

Συμπερασματικά σημειώνονται οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Η τιμή A είναι της τάξης του 10^{-7} .
- Όταν $T \rightarrow T_0$ η τιμή $B \rightarrow 1$
- Όταν $T > T_M$ η μείωση του B είναι ταχύτερη από την αύξηση του A και το $I(T)$ μειώνεται μέχρι να αδειάσουν εντελώς οι παγίδες (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2003, 2009; Sfampa, 2018).
- Τέλος, όταν $T = T_M$

$$\frac{dI}{dT} = 0 \Rightarrow s = \frac{\beta}{k} \cdot \frac{E}{T_M^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \quad (2.27)$$

2.1.3.2 Garlick-Gibson (1948)

Αντίστοιχα, οι Garlick και Gibson υπέθεσαν μέσω των μελετών τους στο φωσφορισμό, ότι το ηλεκτρόνιο που απελευθερώνεται από μια παγίδα έχει ίση πιθανότητα είτε να επαναπαγιδευτεί είτε να ανασυνδυαστεί με μια οπή σε ένα κέντρο επανασύνδεσης. Αυτές αποτελούν τις πρώτες μελέτες στις οποίες γίνεται αναφορά του όρου «δεύτερη τάξη κινητικής» ο οποίος περιγράφει την κατάσταση στην οποία συμβαίνουν γεγονότα επαναπαγίδευσης (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2003, 2009; Sfampa, 2018).

Η πιθανότητα ενός ηλεκτρονίου αποπαγιδευτεί και να επανασυνδεθεί σε ένα κέντρο μπορεί να εκφραστεί μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$\frac{m}{N-n+m} = \frac{n}{N} \quad (2.28)$$

Όπου το N εκφράζει τη συγκέντρωση των παγίδων, n τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τις N , m η συγκέντρωση των κέντρων επανασύνδεσης και $n = m$ σε περίπτωση ουδέτερου φορτίου (charge neutrality condition).

Η ένταση φωσφορισμού I εκφράζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$I = -\frac{dn}{dt} = c \left(\frac{n}{N}\right) \cdot \left(\frac{n}{\tau}\right) = c \frac{n^2}{N} s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Rightarrow I(t) = \frac{n_0^2 \cdot s^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + s' \cdot t \cdot n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^2} \quad (2.29)$$

Η ποσότητα $s' = \frac{s}{N}$ ονομάζεται προεκθετικός παράγοντας. τ είναι η μέση διάρκεια ζωής της παγίδας. Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την υπερβολική εξασθένιση του φωσφορισμού.

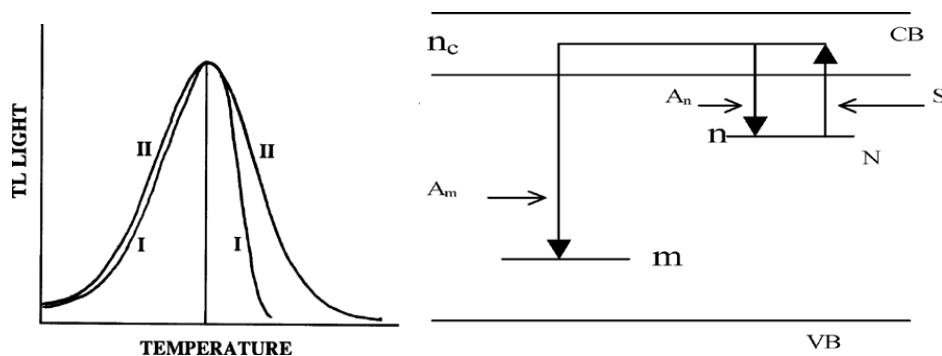
Για άλλη μια φορά χρησιμοποιείται ένας γραμμικός ρυθμός θέρμανσης $\beta = \frac{dT}{dt}$ και για την συνθήκη στο μέγιστο όπου $T = T_M$, ορίζεται ότι $\frac{dI}{dT} = 0$, καταλήγοντας στην ακόλουθη εξίσωση:

$$s' = \frac{1}{n_0} \left[\frac{2kT_M^2 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{\beta E} - \frac{\int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'}{\beta} \right]^{-1} \quad (2.30)$$

2.1.3.3 Adirovitch (1956)

Ο Adirovitch χρησιμοποίησε ένα σύνολο τριών διαφορετικών εξισώσεων προκειμένου να εξηγήσει το φαινόμενο της εξασθένισης (decay) του φωσφορισμού σε μια γενική περίπτωση. Το ίδιο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε αργότερα και από τους Hearing-Adams και τους Halperin-Braner το 1960 ώστε να ερμηνευθεί η ροή φορτίου μεταξύ εντοπισμένων και μη εντοπισμένων ενεργειακών σταθμών κατά τη διάρκεια της εκκένωσης των παγίδων (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2003, 2009; Sfampa, 2018).

Η επίδραση της τάξης κινητικής στο σχήμα της φωτοκαμπύλης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.1-2). Στην περίπτωση της δεύτερης τάξης κινητικής το T_M αυξάνει κατά 1% σε σχέση με τη θερμοκρασία του μεγίστου μιας κορυφής πρώτης τάξης. Βασική διαφορά αποτελεί το γεγονός ότι το φως παράγεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_M καθώς η παγίδευση καθυστερεί την απελευθέρωση των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2.1-2: (Αριστερά) Επίδραση της τάξης κινητικής στο σχήμα της φωτοκαμπύλης, (Δεξιά) Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών βάσει του μοντέλου του Adirovitch (Πηγή: Sfampa, 2018)

Υποθέτοντας ότι η επαναπαγίδευση ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε παγίδες ίδιας ενεργειακής κατάστασης με εκείνες από τις οποίες εγκατέλειψαν κατά την αποπαγίδευσή τους, η ένταση της εκπομπής, I , εκφράζεται ως

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2.31)$$

Όπου m είναι η συγκέντρωση των κέντρων επανασύνδεσης (οπές σε κέντρα), (cm^{-3}); n_c είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, (cm^{-3}) και A_m είναι η πιθανότητα επανασύνδεσης ($cm^3 \cdot sec^{-1}$).

Σχετικά με την ποσοτική διακύμανση των ηλεκτρονίων στις παγίδες, n (cm^{-3}), και λαμβάνοντας υπόψη τη διεγερσή τους στη ζώνη αγωγιμότητας, καθώς και την πιθανή τους επαναπαγίδευση, καταλήγουμε στην εξής εξίσωση:

$$\frac{dn}{dt} = -sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + n_c(N - n)A_n \quad (2.32)$$

Όπου A_n ($cm^3 \cdot sec^{-1}$) είναι η πιθανότητα επαναπαγίδευσης και N (cm^3) είναι η συνολική συγκέντρωση των παγίδων.

Σχετικά με την ουδετερότητα φορτίου (charge neutrality):

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c mA_m - n_c(N - n)A_n \quad (2.33)$$

Υποθέτοντας ότι $n_c \ll n \Rightarrow \left|\frac{dn_c}{dt}\right| \ll \left|\frac{dn}{dt}\right| \Rightarrow dn_c = 0$, η ένταση της TL δίνεται από:

$$I = -\frac{dm}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 - \frac{\sigma(N-n)}{\sigma(N-n)+m}\right] \quad (2.34)$$

Όπου $\sigma = \frac{A_n}{A_m}$ είναι ο λόγος διατομής επαναπαγίδευσης-επανασύνδεσης. Αυτή η εξίσωση αποτελεί την εξίσωση του γενικού μοντέλου μιας παγίδας (GOT) για την ένταση TL και μέσω αυτής είναι δυνατό να ληφθούν τόσο οι εξισώσεις κινητικής πρώτης όσο και δεύτερης τάξης.

$$1^{η} \text{ τάξης : } mA_m \gg (N - n)A_n \Rightarrow \sigma = 0 \rightarrow I = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.35)$$

$$2^{η} \text{ τάξης : } mA_m \ll (N - n)A_n \rightarrow I = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N - nA_n} \quad (2.36)$$

Υποθέτοντας ότι οι παγίδες απέχουν πολύ από τον κορεσμό:

$$N \gg n \text{ και } m = n \rightarrow I = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 s A_m \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N A_n} \quad (2.37)$$

Για ίσες πιθανότητες επανασύνδεσης και επαναπαγίδευσης και σύμφωνα με το Wrzesinska, 1956 (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2009; Sfampa, 2018):

$$A_m = A_n \rightarrow I = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.38)$$

Όπου $s' = \frac{s}{N}$ ταυτίζεται με την εξίσωση Garlick-Gibson .

2.1.3.4 May-Partridge (1964)

Σε ενδιάμεσες περιπτώσεις όπου δεν πληρούνται τα απαραίτητα κριτήρια για τη χρήση των εξισώσεων 1^{ης} ή 2^{ης} τάξης, χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις γενικής τάξης κινητικής. Οι May και Partridge υπέθεσαν ότι το ενεργειακό επίπεδο των παγίδων είναι μοναδικό και ότι ο αριθμός n των φορέων φορτίου που υπάρχουν, είναι ανάλογος του n^b καταλήγοντας σε μια εμπειρική έκφραση (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2009; Sfampa, 2018). Το ποσοστό πιθανότητας διαφυγής είναι:

$$\frac{dn}{dt} = -s'n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.39)$$

Όπου s' είναι ο προεκθετικός παράγοντας.

Η παραπάνω εξίσωση είναι η σχέση κινητικής γενικής τάξης, και συνήθως το b κυμαίνεται από 1 έως 2. Ο προεκθετικός παράγοντας s' εκφράζεται σε $cm^{3(b-1)} \cdot s^{-1}$. Πρέπει να τονιστεί ότι οι διαστάσεις του s' αλλάζουν βάσει της τάξης b . Επιπλέον, το s' μειώνεται στον προεκθετικό παράγοντα της εξίσωσης Garlick και Gibson όταν $b = 2$.

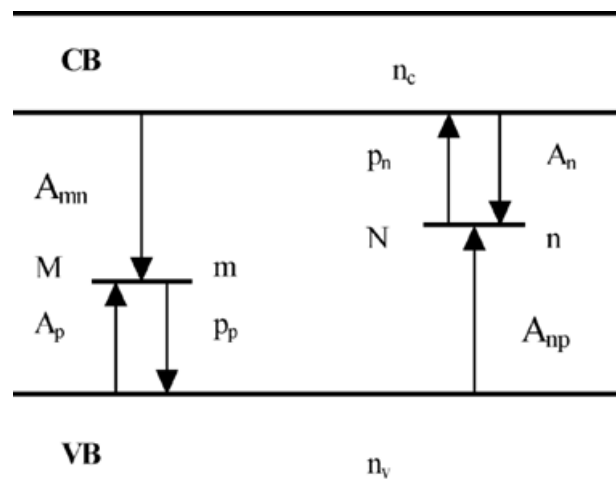
Η ένταση $I(T)$ δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I(T) = s''n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.40)$$

Με $s'' = s'n^{b-1}$, να είναι ο συντελεστής συχνότητας, είναι σταθερός για μια δεδομένη δόση και η μεταβολή του εξαρτάται από την αντίστοιχη της δόσης, αντίστοιχα $\beta = dT/dt$, για ένα γραμμικό ρυθμό θέρμανσης. Η παραπάνω εξίσωση είναι εξ' ολοκλήρου εμπειρική, δεδομένου ότι δεν μπορεί να προκύψει από το σύνολο των διαφορικών εξισώσεων που αφορούν τη ροή των φορέων φορτίου μέσω προσεγγίσεων. Κατά συνέπεια, δεν υπάρχει φυσικό μοντέλο που να οδηγεί στην τάξη γενικής κινητικής. Επιπλέον, οι May-Partridge αναφέρουν την ύπαρξη μιας κινητικής τάξης μικρότερης της 1^{ης} ($b < 1$). Συγκεκριμένα, εξήγησαν τα πειραματικά τους ευρήματα χρησιμοποιώντας δύο ανταγωνιστικές διαδικασίες, μια πρώτης φάσης ακτινοβόλησης του δείγματος και μια μηδενική φάση χωρίς ακτινοβόληση (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2009; Sfampa, 2018).

2.1.3.5 Baunlich-Scharmann (1966)

Μια φυσική ερμηνεία της κινητικής TL μπορεί να βασίζεται σε μια πιο σύνθετη περιγραφή των κέντρων φωταύγειας στο ενεργειακό χάσμα (energy bandgap). Οι Braunlich και Scharmann το 1966, εξήγαγαν ένα σύνολο διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν την κίνηση των φορέων φορτίου, κατά τη διάρκεια της θερμικής προτροπής, κάνοντας αναφορά στο σχήμα ενεργειακών σταθμών. Αυτό το σχήμα περιέχει μία παγίδα ηλεκτρονίων, μία παγίδα οπών και τις μεταβάσεις επαναπαγίδευσης των απελευθερωμένων φορέων πίσω στις αντίστοιχες παγίδες τους. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το μοντέλο ζωνών έτσι όπως χρησιμοποιείται για την περιγραφή της κίνησης των φορέων φορτίου.



Σχήμα 2.1-3: Μοντέλο ζωνών που αναπαριστά την κίνηση των φορέων φορτίου.
(Πηγή: Sfampa, 2018)

Οι παράμετροι που αναφέρονται στο Σχήμα 2.1-3, είναι οι παρακάτω:

- n_c = συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας,
- n_v = συγκέντρωση οπών στη ζώνη σθένους,
- n = συγκέντρωση παγιδευμένων ηλεκτρονίων,
- N = συγκέντρωση ηλεκτρονιακών παγίδων,
- m = συγκέντρωση παγιδευμένων οπών,
- M = συγκέντρωση κέντρων ανασυνδυασμού (παγίδες οπών),
- A_n = πιθανότητα επαναπαγίδευσης των ηλεκτρονίων στις N ,
- A_{mn} = πιθανότητα ανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων στα M ,
- A_p = πιθανότητα επαναπαγίδευσης των οπών στα M ,
- A_{np} = πιθανότητα ανασυνδυασμού των οπών στις N ,
- $p_n = s_n \exp(-(E_n/kT))$, είναι η πιθανότητα θερμικής διέγερσης των ηλεκτρονίων από τις N

στη ζώνη αγωγιμότητας,

• $p_p = s_p \exp(-(E_p/kT))$, είναι η πιθανότητα θερμικής διέγερσης των οπών από τα Μ στη ζώνη σθένους,

- E_n = ενέργεια ενεργοποίησης παγίδας ηλεκτρονίων,
- E_p = ενέργεια ενεργοποίησης παγίδας οπών.

Το σύνολο των διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{dn_c}{dt} = np_n - n_c A_n (N - n) - n_c m A_{mn} \quad (2.41)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = mp_p - n_v A_p (M - m) - n_v n A_{np} \quad (2.42)$$

$$\frac{dn}{dt} = -np_n + n_c A_n (N - n) - n_v n A_{np} \quad (2.43)$$

$$\frac{dm}{dt} = -mp_p + n_v A_p (M - m) - n_c m A_{mn} \quad (2.44)$$

2.1.3.6 Sweet-Urquhart (1980)

Οι Sweet και Urquhart πρότειναν το μοντέλο δύο παγίδων προκειμένου να εξηγήσουν την περίπτωση κατά την οποία δύο κορυφές είναι τόσο κοντά που φαίνονται ως μια ενιαία κορυφή (Pagonis et al., 2006; Furetta, 2009; Sfampa, 2018).

Αρχικά, οι ακόλουθοι παράμετροι ορίζονται ως εξής:

- $E_1, E_2 = (> E)$ = βάθη δύο πολύ κοντινών παγίδων (eV),
- N_1, N_2 = συγκεντρώσεις κέντρων παγίδευσης (m^{-3}),
- n_1, n_2 = συγκεντρώσεις παγιδευμένων ηλεκτρονίων (m^{-3}),
- M = συγκέντρωση κέντρων ανασυνδυασμού (m^{-3}),
- m = συγκέντρωση παγιδευμένων οπών στα κέντρα επανασύνδεσης (m^{-3}),
- n_c, m_v = συγκεντρώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και ελεύθερων οπών

στη ζώνη σθένους (m^{-3}), αντίστοιχα και τα δύο θεωρούνται αμελητέα,

- A_{n1}, A_{n2} = σταθερές ρυθμού παγίδευσης ($m^3 s^{-1}$),
- A_m = σταθερά ρυθμού ανασυνδυασμού ($m^3 s^{-1}$),
- $\gamma_1, \gamma_2 (= s_i \exp(-E_i/kT))$ = πιθανότητες ηλεκτρονίων από παγίδα στη ζώνη αγωγιμότητας.

Σύμφωνα με όλες τις παραπάνω θεωρήσεις, προκύπτει το ακόλουθο σύνολο εξισώσεων:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma_1 n_1 + n_c A_{n1} (N_1 - n_1) \quad (2.45)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\gamma_2 n_2 + n_c A_{n2} (N_2 - n_2) \quad (2.46)$$

$$\frac{dn_c}{dt} + \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_2}{dt} = -n_c A_m m \quad (2.47)$$

Στην περίπτωση ουδετερότητας φορτίου, και θέτοντας $m_v = 0$, προκύπτει:

$$m = n_c + n_1 + n_2 \quad (2.48)$$

Υποθέτοντας ότι:

Γραμμικός ρυθμός θέρμανσης $T = T_i + \beta\tau$, όπου T_i είναι η αρχική θερμοκρασία και $\beta = \frac{dT}{dt}$:

$$n_c \ll n_1 \Rightarrow \frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn_1}{dt} \quad (2.49)$$

$$n_c \ll n_2 \Rightarrow \frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn_2}{dt} \quad (2.50)$$

Συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω και επειδή η ένταση της φωτοκαμπύλης δίνεται από τη μείωση των παγιδευμένων οπών κατά την επανασύνδεση, η ένταση TL εκφράζεται ως εξής:

$$I(T) = -c \frac{dm}{dt} \Rightarrow I(T) = n_c A_m m = \frac{A_m (n_1 + n_2) (\gamma_1 n_1 + \gamma_2 n_2)}{A_m (n_1 + n_2) + A_{n_1} (N_1 - n_1) + A_{n_2} (N_2 - n_2)} \quad (2.51)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να μετατραπεί στην εξίσωση του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης θέτοντας ίσες με μηδέν τις παραμέτρους με τον δείκτη 2 και θεωρώντας ότι κυριαρχεί η επανασύνδεση. Μπορεί επίσης να προκύψει το μοντέλο κινητικής δευτέρας τάξης λαμβάνοντας υπόψη την υπόθεση επαναπαγίδευσης και υποθέτοντας ότι απέχει πολύ από τον κορεσμό των παγίδων.

2.1.3.7 Kitis-Gomez-Ros-Tuyn (1998)

Για την εύρεση σχέσης που επιτρέπει την διαδικασία της ανάλυσης πειραματικών δεδομένων, οι Kitis et al. (1998) βασίστηκαν στο μοντέλο γενικής κινητικής τάξης (General Order Kinetics, GOK), των May-Patridge (Pagonis et al., 2006). Σύμφωνα με αυτό η ένταση εκφράζεται ως:

$$I(T) = n_o \cdot s \cdot \exp \left[-\frac{E}{kT} \right] \cdot \left[1 + \frac{s \cdot (b-1)}{\beta} \cdot \int_{T_o}^T \exp \left(-\frac{E}{kT'} \right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.52)$$

Όπου:

n_o : αρχική συγκέντρωση παγιδευμένων ηλεκτρονίων

k (eV/K): σταθερά Boltzmann

β : ρυθμός θέρμανσης

T (K): απόλυτη θερμοκρασία

T_0 (K): αρχική θερμοκρασία

s (s^{-1}): παράγοντας συχνότητας

b : παράμετρος κινητικότητας

E (eV): ενέργεια ενεργοποίησης

Ο παράγοντας συχνότητας s συνδέεται με τη δόνηση του κρυσταλλικού πλέγματος, που οφείλεται σε συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια του πλέγματος της παγίδας. Η παράμετρος κινητικότητας b εκφράζει την κινητικότητα των ηλεκτρονίων που βρίσκονται μέσα στην παγίδα. Η πρώτης τάξης κινητική διακρίνεται για $b > 1$ και δεύτερης τάξης για $b = 2$. Ακόμη παρατηρούμε ότι ο εκθετικός όρος αυξάνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία, ενώ συμβαίνει το αντίθετο για τον όρο της παρένθεσης. Η περίπτωση της πρώτης τάξης ($b = 1$) η εξίσωση παρουσιάζει ασυνέχεια. Το ολοκλήρωμα που εμφανίζεται:

$$F(T, E) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (2.53)$$

Δεν μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά, αλλά μπορεί να βρεθεί με διαδοχική ολοκλήρωση:

$$F(T, E) = T \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{E}\right)^n (-1)^n n! \quad (2.54)$$

Διατηρώντας μόνο τους δύο πρώτους όρους σε αυτήν την προσέγγιση, το ολοκλήρωμα μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$F(T, E) = \frac{kT^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{1-2kT}{E}\right) \quad (2.55)$$

Χρησιμοποιώντας αυτή την προσέγγιση στο ολοκλήρωμα και λαμβάνοντας υπόψη την προϋπόθεση για τη θερμοκρασία T_m της εξίσωσης μέγιστης έντασης θερμοφωταύγειας, μπορεί να προκύψει η ακόλουθη έκφραση:

$$I(T) = I_m \cdot \exp\left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T} - \frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \cdot \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T}\right) - \frac{2kT_m}{E}\right] \quad (2.56)$$

Το πλεονέκτημα της χρήσης της για την προσέγγιση της, είναι ότι περιλαμβάνει δύο ποσότητες οι οποίες μετρούνται πειραματικά, η T_m και I_m . Η ενέργεια ενεργοποίησης E μπορεί να αντιμετωπιστεί

ως ρυθμιζόμενη παράμετρος. Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση των σειρών στην εξίσωση γενικής κινητικής τάξης, οι ακόλουθες εκφράσεις μπορούν να εξαχθούν με παρόμοιο τρόπο:

$$I(T) = I_m \cdot \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T}\right) \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} + (b-1) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \left(\frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T}\right)\right)\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.57)$$

Η ανάλυση των φωτοκαμπύλων είναι μια αναλυτική διαδικασία μέσω της οποίας γίνεται δυνατός ο διαχωρισμός μιας σύνθετης φωτοκαμπύλης στις επιμέρους φωτοκαμπύλες που την αποτελούν. Αυτή η διαδικασία είναι σημαντική γιατί επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμέτρων μιας παγίδας, κυρίως της ενέργειας από αρχικά ζεύγη θερμοφωταύγειας και θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια της προσαρμογής, τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με τη θεωρητική συνάρτηση, και οι παράμετροι της τελευταίας αλλάζουν έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα απόκλισης. Με αυτό τον τρόπο, επιτρέπεται η ερμηνεία των φυσικών μηχανισμών, η λήψη συμπερασμάτων όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του υλικού, και η εκτίμηση χρήσης του σε τεχνολογικές εφαρμογές (Pagonis et al., 2006; Sfampa, 2018). Το αποτέλεσμα της ανάλυσης που ικανοποιεί την Εξίσωση (2.58), εξετάζεται μέσω της μεταβλητής κέρδους figure of merit (FOM).

Για τον όσο δυνατό ακριβέστερο προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών, πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα *FOM* (%).

Ωστόσο, λόγω του γεγονότος ότι ήταν δυνατό πειραματικά να προσδιοριστεί μόνο η μέγιστη ένταση για κάθε φωτοκαμπύλη (I_m) και η αντίστοιχη θερμοκρασία αυτού του μεγίστου (T_m), απαλείφθηκε ο παράγοντας συχνότητας s έγιναν οι κατάλληλοι μετασχηματισμοί και η τελική σχέση γίνεται:

$$I(T) = I_m \cdot b^{\frac{b}{b-1}} \cdot \exp\left[\frac{E}{kT} \cdot \frac{T-T_m}{T_m}\right] \cdot \left[(b-1) \cdot (1-\Delta) \cdot \frac{T^2}{T_m^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.58)$$

Όπου,

- $\Delta = \frac{2kT}{E}$
- $Z_m = 1 + (b-1) \cdot \Delta_m$
- $\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}$

2.1.3.8 Kitis-Vlachos (2013)

Οι Kitis and Vlachos (2013), βασιζόμενοι στο μοντέλο OTOR επιδίωξαν τη εύρεση αναλυτικής λύσης που να επιτρέπει την χρήση μιας εξίσωσης (master equation) για την ανάλυση πειραματικών δεδομένων με τρόπο όμοιο αυτού του μοντέλου γενικής κινητικής τάξης (GOK).

Σύμφωνα με την Εξίσωση (2.5), και για $p(t) = s \cdot e^{\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right)}$, που εκφράζει την θερμική προτροπή τότε:

$$\frac{dn_c}{dt} = n \cdot p(t) - n_c \cdot A_n \cdot (N - n) - m \cdot A_m \cdot n_c \quad (2.59)$$

Θεωρώντας πως $\frac{dn_c}{dt} = 0$, τότε προκύπτει

$$n_c = \frac{n \cdot p(t)}{A_n \cdot (N - n) + m \cdot A_m} \quad (2.60)$$

Μέσω της εξίσωσης $\frac{dm}{dt} = -n_c \cdot m \cdot A_m$, αντικαθιστώντας με την εξίσωση (2.60), προκύπτει:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = p(t) \frac{n \cdot m \cdot A_m}{A_n \cdot (N - n) + m \cdot A_m} \quad (2.61)$$

Όπου εκφράζει την ένταση TL, αλλά και OSL, αναλόγως την σχέση της συνάρτησης $p(t)$, όπου εκφράζει την διαδικασία της προτροπής. Συγκεκριμένα για $p(t) = a \cdot t$, εκφράζεται η οπτική προτροπή όπου $a = \lambda/P$, με λ η ενεργός διατομή ή σταθερά διάσπασης (s^{-1}), και P ο συνολικός χρόνος προτροπής στο φως (sec).

Θεωρώντας πως $n \approx m$ ($n_c \ll n$), τότε η εξίσωση (2.61), μετασχηματίζεται σε:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = p(t) \frac{n^2}{(N - n) \cdot R + n} \quad (2.62)$$

Όπου $R = A_n/A_m$, που εκφράζει την πιθανότητα επαναπαγίδευσης. Με περαιτέρω μετασχηματισμούς προκύπτει:

$$-\frac{(N - n) \cdot R + n}{n^2} dn = p(t) dt \quad (2.63)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (2.63), παράγεται:

$$N \cdot R \cdot \int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} + (1 - R) \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{t_0}^t p(t) dt \quad (2.64)$$

Μέσω της λύσης των ολοκληρωμάτων, προκύπτει:

$$\frac{n_0}{n} + c \cdot \ln\left(\frac{n_0}{n}\right) = 1 + \frac{n_0}{N \cdot R} \int_{t_0}^t p(t) dt \quad (2.65)$$

Όπου, $c = \frac{n_0}{N} \frac{1-R}{R}$, εκφράζει μια φυσική σταθερά που διασυνδέεται άμεσα με το συντελεστή επαναπαγίδευσης R . Αν $A_n < A_m$, τότε αναλόγως $R < 1$, και $c > 1$. Αντιστρόφως, αν $A_n > A_m$, τότε αναλόγως $R > 1$, και $c < 1$. Οι Kitis and Vlachos (2013) και Kitis et al. (2019), τόνισαν πως η περίπτωση όπου $R > 1$, και συνεπώς $c < 1$, δεν εκφράζει πραγματικές φυσικές διεργασίες καθώς η πιθανότητα επαναπαγίδευσης δεν μπορεί να ξεπεράσει το 100%, καθώς δεν προκύπτει κάποιο αποτέλεσμα το οποίο να έχει φυσική σημασία.

Στη συνέχεια, βασιζόμενοι πάνω στο Corless et al. (1996), με την χρήση της βοηθητικής εξίσωσης Lambert-W, $f(z) = ze^z$, όπου το z μπορεί να πάρει τιμές οποιουδήποτε μιγαδικού αριθμού και ικανοποιεί την εξίσωση $W(z)e^{W(z)} = z$. Για πραγματικές τιμές του z , η εξίσωση $W(z)$ αντίστοιχα δίνει πραγματικές λύσεις (Kitis et al., 2019; Konstantinidis et al., 2021; Prevezanou et al., 2022).

$$z = \frac{1}{c} - \ln(c) + \frac{s}{(1-R)\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right)} dT \quad (2.66)$$

Όπου β , είναι ο ρυθμός θέρμανσης (T/s).

Οι Kitis et al. (2019) και Pagonis et al. (2020), τόνισαν ότι η παράμετρος R μπορεί να έχει μια ελεύθερη περιοχή τιμών βάσει της μαθηματικής ανάλυσης και των προδιαγραφών των προσομοιώσεων. Επίσης επεσήμαναν ότι η παράμετρος R μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της κινητικής τάξης.

Συγκεκριμένα, μπορεί να θεωρηθεί μια φυσική έννοια για τις περιπτώσεις όπου $R \ll 1$ και $R \rightarrow 1$. Οι χαμηλές τιμές περιγράφουν την κινητική τάξη πρώτης τάξης, ενώ η κινητική τάξη δεύτερης τάξης αντιστοιχεί στις υψηλότερες τιμές του R .

Μέσω εξέτασης διαφορετικών υποπεριπτώσεων και με ανάλογους μετασχηματισμούς και θεωρήσεις, προκύπτει ο Πίνακας 2.1-1 (Kitis et al., 2019; Konstantinidis et al, 2021).

Πίνακας 2.1-1: Όλες οι μαθηματικές εκφράσεις σχετικά με κάθε φαινόμενο προτρεπόμενης φωταύγειας (Πηγή: Konstantinidis et al., 2021)

	p(t)	z	I	Free parameters
TL	$s e^{-\frac{E}{kT(t)}}$	$\frac{1}{c} - \ln(c) + \frac{E e^{\frac{E}{kT_m}}}{kT_m^2} \frac{F(T, E)}{1 - 1.05R^{1.26}}$	$I = I_m \exp \left(\frac{E(T - T_m)}{kTT_m} \right) \frac{W[e^{z_m}] + W[e^{z_m}]^2}{W[e^z] + W[e^z]^2}$ where $T=T_m$ then $z_m=z$	I_m, E, T_m, R
CW-OSL	$aI = \lambda$	$\frac{1}{c} - \ln(c) + \lambda \frac{t}{1 - R}$	$I = \frac{I_0 \lambda}{W[e^z] + W[e^z]^2}$ $I_0 = \frac{NR}{(1 - R)^2}$	I_0, λ, R
LM-OSL	$\frac{aIt}{P} = \frac{\lambda t}{P}$	$\frac{1}{c} - \ln(c) + \lambda \frac{t^2}{2(1 - R)}$	$I = \frac{I_0 (\frac{\lambda t}{P})}{W[e^z] + W[e^z]^2}$ $I_0 = \frac{NR}{(1 - R)^2}$	I_0, λ, R

Όπως και στις προηγούμενες ενότητες, για τη περίπτωση της TL, E (eV) είναι η ενεργοποίηση της παγίδας, s (s^{-1}) είναι ο παράγοντας συχνότητας και T (K) είναι η θερμοκρασία. Όσον αφορά τις υπόλοιπες περιπτώσεις, και συγκεκριμένα τις CW-OSL και LM-OSL, λ (s^{-1}) είναι η σταθερά εξασθένισης που σχετίζεται με τον χρόνο ημιζωής $T_{1/2}$ με τη μαθηματική σχέση $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, t (s) είναι ο χρόνος, α (cm^2) είναι η οπτική διατομή της αλληλεπίδρασης, I (photons $\cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) αντιπροσωπεύει την πυκνότητα ροής φωτονίων και $P(s)$ είναι ο συνολικός χρόνος έκθεσης στο φως (Konstantinidis et al., 2021).

2.1.4 Μοντέλα Ανάλυσης Φωτοκαμπυλών Οπτικώς Προτρεπόμενης Φωταύγειας

2.1.4.1 Continuous Wave - OSL

Μια πρώιμη περιγραφή γίνεται μέσω του γενικού πρότυπου μιας παγίδας (General One Trap mode, GOT model), το οποίο περιλαμβάνει ένα μοναδικό είδος παγίδας, T , με ενεργειακό βάθος E , ένα κέντρο επανασύνδεσης R , και τη ζώνη αγωγιμότητας. Στις διαδικασίες παγίδευσης και επανασύνδεσης, συμμετέχουν μόνο ηλεκτρόνια. Όλη η κυκλοφορία των φορτίων πραγματοποιείται μέσω της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ κάθε επανασύνδεση συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας (Polymeris, 2006).

Ο ρυθμός με τον οποίο τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν την παγίδα λόγω θερμικής ή οπτικής προτροπής εξαρτάται από τον αριθμό των παγιδευμένων ηλεκτρονίων n και από την πιθανότητα αποπαγίδευσης ενός ηλεκτρονίου ανά μονάδα χρόνου p , σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση.:

$$\frac{dn_u}{dt} = -p \cdot n \quad (2.67)$$

Ο ρυθμός με τον οποίο τα ηλεκτρόνια επαναπαγιδεύονται είναι ανάλογος της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας n_c , της συγκέντρωσης παγίδων N καθώς και της πιθανότητας επαναπαγίδευσης p_t :

$$\frac{dn_d}{dt} = -p_t \cdot n_c (N - n) \quad (2.68)$$

Τέλος, ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι επίσης ανάλογος της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας n_c , της συγκέντρωσης οπών στο κέντρο επανασύνδεσης h καθώς και της πιθανότητας επανασύνδεσης p_r :

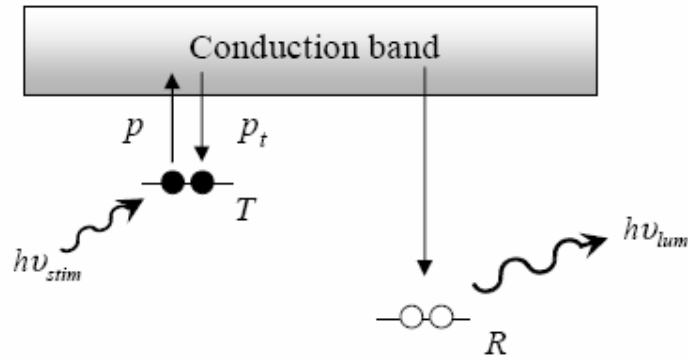
$$\frac{dh}{dt} = -p_r \cdot n_c \cdot h \quad (2.69)$$

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτουν οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν την κυκλοφορία των ηλεκτρονίων:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn_u}{dt} - \frac{dn_d}{dt} - \frac{dh}{dt} = p \cdot n - p_t \cdot n_c (N - n) - p_r \cdot n_c \cdot h \quad (2.70)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_u}{dt} + \frac{dn_d}{dt} = -p \cdot n + p_t \cdot n_c (N - n) \quad (2.71)$$

$$\frac{dh}{dt} = -p_r \cdot n_c \cdot h \quad (2.72)$$



Σχήμα 2.1-4: Αναπαράσταση ενεργειακών σταθμών για το γενικό πρότυπο μιας παγίδας (GOT)
(Πηγή: Polymeris, 2006; Sfampa, 2018)

Δεδομένου ότι όλες οι οπές που δημιουργούνται από τον αρχικό ιοντισμό βρίσκονται σε κέντρα επανασύνδεσης, ισχύει η επόμενη σχέση:

$$n + n_c = h \Rightarrow \left| \frac{dn_c}{dt} \right| = - \left| \frac{dn_c}{dt} \right| + \left| \frac{dh}{dt} \right| \quad (2.73)$$

Η εξίσωση (2.73), εκφράζει τη συνθήκη ουδετερότητας, για διαφορετικούς πληθυσμούς φορτίων [Larsen, 1999]. Συνεπώς η ένταση της εκπεμπόμενης φωταύγειας, σε φωτόνια ανά μονάδα χρόνου, εκφράζεται από τη σχέση:

$$I_{LUM}(t) = -\frac{dh}{dt} = -\frac{dn_c}{dt} - \frac{dn}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} \quad (2.74)$$

Η αναλυτική επίλυση της παραπάνω ομάδας διαφορικών εξισώσεων είναι εφικτή μόνο υπό την βασική υπόθεση ότι κάθε στιγμή η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή τους στην παγίδα, δηλαδή $n_c \ll n$. Αυτή η υπόθεση αποκαλείται συνθήκη ψευδο-ισορροπίας (quasi-equilibrium). Με βάση αυτήν την υπόθεση, η ένταση δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$I_{LUM}(t) \approx p \cdot n \cdot \left(1 - \frac{p_t(N-n)}{p_r \cdot h + p_t(N-n)} \right) \quad (2.75)$$

Για την οπτικά προτρεπόμενη φωταύγεια, η πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου αποπαγίδευσης ενός ηλεκτρονίου p είναι ανάλογη του ρυθμού ροής φωτονίων φ ($photons \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) από τη πηγή σκανδαλισμού:

$$p = \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \quad (2.76)$$

Με $\sigma(\lambda)$ συμβολίζεται η ενεργός διατομή φωτοϊονισμού ή αλλιώς οπτική διατομή αλληλεπίδρασης (Ενότητα 2.1.3.8, σελ.63) σε μονάδες επιφανείας, η οποία εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σκανδαλισμού. Η ακτινοβολία σκανδαλισμού είναι ακτίνα φωτός σταθερού μήκους κύματος, αλλιώς αποκαλείται και μονοχρωματική. Για οπτικά προτρεπόμενη φωταύγεια με σταθερή ένταση σκανδαλισμού, η ροή φ είναι σταθερή, ενώ στην περίπτωση γραμμικά αυξανόμενης οπτικής προτροπής, η ροή είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου.

Υποθέτοντας ότι η επανασύνδεση είναι κυρίαρχο φαινόμενο, στη περίπτωση της πρώτης κινητικής τάξης θεωρείται ότι δεν υπάρχει επαναπαγίδευση και δεν λαμβάνεται υπόψιν, στη περίπτωση αυτή ισχύει ότι $p_r \cdot h \gg p_t(N - n)$. Έτσι προκύπτει και η διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης κινητικής. Σημειώνεται η εξάρτηση της έντασης από τη πρώτη δύναμη του αριθμού των παγιδευμένων ηλεκτρονίων n :

$$I_{LUM}(t) = -\frac{dn}{dt} = p \cdot n \quad (2.77)$$

Η ροή των φωτονίων σκανδαλισμού σε αυτή την περίπτωση είναι σταθερή. Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση 2.77, την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου οπτικής αποπαγίδευσης ενός ηλεκτρονίου p από την εξίσωση (6.11) και ολοκληρώνοντας, προκύπτει ότι:

$$n = n_0 \cdot e^{[-\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t]} \quad (2.78)$$

Η τελική ένταση του σήματος φωταύγειας προκύπτει (Larsen, 1999; Bøtter-Jensen et al., 2003; Thomsen, 2004; Polymeris, 2006):

$$I_{OSL}(t) = I_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} = n_0 \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot e^{[-\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t]} \quad (2.79)$$

Το φάσμα OSL σχηματίζει μια καμπύλη, για πρώτη κινητική τάξη, που περιγράφεται από μια απλή εκθετική μείωση. Η χαρακτηριστική σταθερά τ εκφράζει το χρόνο διάσπασης και δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = (\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t))^{-1} \quad (2.80)$$

Εκτός από την περίπτωση της πρώτης κινητικής τάξης υπάρχει και η περίπτωση κατά την οποία τα φαινόμενα της επανασύνδεσης και της επαναπαγίδευσης είναι ισοπίθانا. Σε αυτή τη περίπτωση η ένταση της φωταύγειας είναι ανάλογη της δεύτερης δύναμης του αριθμού των παγιδευμένων ηλεκτρονίων n :

$$I_{LUM}(t) = -\frac{dn}{dt} = p \frac{p_r n^2}{p_t N} \quad (2.81)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση (2.81) την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου οπτικής αποπαγίδευσης ενός ηλεκτρονίου p από την Εξίσωση 2.76, ολοκληρώνοντας, και λαμβάνοντας υπόψιν και τη σταθερή ένταση της ακτινοβολίας σκανδαλισμού, προκύπτει ότι:

$$n = n_0 \left(1 + \frac{p_r n_0}{p_t N} \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \right)^{-1} \quad (2.82)$$

Με αντικατάσταση στην Εξίσωση 2.81, προκύπτει

$$I_{OSL}(t) = \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot \frac{p_r n_0^2}{p_t N} \left(1 + \frac{p_r n_0}{p_t N} \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \right)^{-1} \quad (2.83)$$

Οι δύο περιπτώσεις κινητικής που περιεγράφηκαν αντιπροσωπεύουν τις δύο ακραίες περιπτώσεις κινητικής. Οποιαδήποτε άλλη περίπτωση εκφράζεται ως μια ενδιάμεση κατάσταση. Αν συμβολίσουμε την παράμετρο κινητικής με b , οι τιμές που παίρνει αυτή ανήκουν στο διάστημα μεταξύ 1 και 2. Σε αυτήν την περίπτωση, η ένταση της φωταύγειας είναι ανάλογη της b δύναμης του αριθμού των παγιδευμένων ηλεκτρονίων n :

$$I_{LUM}(t) = -\frac{dn}{dt} = p \frac{p_r n^b}{p_t N} \quad (2.84)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση 2.84, την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου οπτικής από-παγίδευσης ενός ηλεκτρονίου p από την Εξίσωση 2.76, ολοκληρώνοντας, και λαμβάνοντας υπόψιν και τη σταθερή ένταση της ακτινοβολίας σκανδαλισμού προκύπτει ότι:

$$n = n_0 \left(1 + \frac{p_r n_0^{b-1}}{p_t N} \cdot (b-1) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \right)^{-\frac{1}{1-b}} \quad (2.85)$$

Με αντικατάσταση στην Εξίσωση (2.84), προκύπτει:

$$I_{OSL}(t) = \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot \frac{p_r n_0^b}{p_t N} \left(1 + \frac{p_r n_0}{p_t N} \cdot (b-1) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.86)$$

Αντίστοιχα, σύμφωνα με το Kitis and Vlachos (2013), μέσω του μοντέλου OTOR και της βοηθητικής εξίσωσης Lambert-W, η εξίσωση για το CW-OSL δίνεται από το Πίνακας 2.1-1 (Furetta and Weng, 1998; Larsen, 1999; Bøtter-Jensen et al., 2003; Thomsen, 2004; Polymeris, 2006; Kitis and Vlachos, 2013).

2.1.4.2 Linearly Modulated - OSL

Στην περίπτωση φωταύγειας γραμμικά αυξανόμενης οπτικής προτροπής, η ένταση του σήματος δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{OSL}(t) = n_0 \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot e^{-\int_0^t \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t') dt'} \quad (2.87)$$

Η ένταση της ακτινοβολίας σκανδαλισμού αυξάνει με γραμμικό ρυθμό $\varphi(t)$ (Bulur, 1996, 2000; Bulur et al., 2000; Polymeris, 2006):

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t^2}{2}} \quad (2.88)$$

Οπότε προκύπτει για την ένταση:

$$I_{OSL}(t) = n_0 \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \cdot e^{-\frac{\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t^2}{2}} \quad (2.89)$$

Για την περίπτωση της δευτέρης κινητική τάξης, η αντίστοιχη εξίσωση προκύπτει:

$$I_{OSL}(t) = n_0 \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot \frac{p_r n_0}{p_t N} \left(1 + \frac{p_r n_0}{p_t N} \int_0^t \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t') dt' \right)^{-2} \quad (2.90)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση 2.81, την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου οπτικής αποπαγίδευσης ενός ηλεκτρονίου p από την Εξίσωση 2.76, ολοκληρώνοντας, και λαμβάνοντας υπόψιν και το γραμμικό ρυθμό αύξησης για την ένταση της ακτινοβολίας σκανδαλισμού προκύπτει ότι (Bulur, 1996):

$$n = n_0 \cdot \left(1 + \frac{p_T n_0}{p_t N} \frac{\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t^2}{2} \right)^{-1} \quad (2.91)$$

Με αντικατάσταση στην Εξίσωση 2.81, προκύπτει:

$$I_{OSL} = \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \frac{p_r n_0^2}{p_t N} \left(1 + \frac{p_T n_0}{p_t N} \frac{\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t^2}{2} \right)^{-2} \quad (2.92)$$

Για την περίπτωση της γενικής κινητικής τάξης, σύμφωνα με την Εξίσωση 2.84, και αντικαθιστώντας την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου οπτικής αποπαγίδευσης ενός ηλεκτρονίου p από την Εξίσωση 2.76, ολοκληρώνοντας, και λαμβάνοντας υπόψιν τη σταθερή ένταση της ακτινοβολίας σκανδαλισμού προκύπτει ότι:

$$n = n_0 \cdot \left(1 + \frac{p_T n_0^{b-1}}{p_t N} (b-1) \frac{\sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t^2}{2} \right)^{-1} \quad (2.93)$$

Με αντικατάσταση από την Εξίσωση 2.84, προκύπτει:

$$I_{OSL} = \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot \frac{p_r n_0^b}{p_t N} \left(1 + \frac{p_T n_0^{b-1}}{p_t N} (b-1) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \varphi(t) \cdot t \right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.94)$$

Για την μετατροπή σημάτων CW-OSL, σε σήματα LM-OSL, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης μαθηματικών μετασχηματισμών που επιτρέπουν την εναλλαγή των φαινομένων. Συγκεκριμένα, στο Bulur (1996, 2000), μελετήθηκαν μετασχηματισμένες καμπύλες, οι οποίες μοιάζουν πολύ με καμπύλες φωταύγειας γραμμικά αυξανόμενης οπτικής προτροπής, και τελικώς ονομάστηκαν ψευδοκαμπύλες φωταύγειας γραμμικά αυξανόμενης οπτικής προτροπής (pseudo-LM-OSL curves).

Διατηρώντας τον συμβολισμό που υιοθετήθηκε στα άρθρα αυτά, ο μετασχηματισμός που προτάθηκε περιγράφεται από (Bulur, 2000):

$$u = \sqrt{2 \cdot t \cdot P} \Leftrightarrow t = \frac{u^2}{2 \cdot P} \quad (2.95)$$

Οπότε προκύπτει:

$$I(u) = I(t) \cdot \frac{u}{P} \quad (2.96)$$

Όπου, P συμβολίζεται ο ολικός χρόνος σκανδαλισμού, ο οποίος μετράται σε δευτερόλεπτα. Το t εκφράζει την μεταβλητή χρόνου κατά τη διάρκεια της καταγραφής του σήματος οπτικά προτρεπόμενης φωταύγειας σταθερής έντασης προτροπής, ενώ το u το μετασχηματισμένο χρόνο συναρτήσεως του οποίου εκφράζεται η ψευδοκαμπύλη LM-OSL.

Στην περίπτωση κινητικής πρώτης τάξης, κατόπιν αντικατάστασης του t από την Εξίσωση 2.95 στην Εξίσωση 2.79, προκύπτει:

$$I(u) = n_0 \cdot \frac{u \cdot B}{P} e^{\left(-\frac{B \cdot u^2}{2 \cdot P}\right)} \quad (2.97)$$

Η παράμετρος B , συμβολίζει τη χαρακτηριστική σταθερά διάσπασης της οπτικά προτρεπόμενης φωταύγειας, και ισούται με το αντίστροφο του χρόνου διάσπασης τ της Εξίσωσης 2.80. Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει και η εξίσωση που περιγράφει μια ψευδοκαμπύλη LM-OSL στη περίπτωση της γενικής τάξης κινητικής:

$$I(u) = n_0 \cdot \frac{u \cdot B}{P} e^{\left(1 + (b-1) \frac{B \cdot u^2}{2 \cdot P}\right)^{\frac{b}{1-b}}} \quad (2.98)$$

Αντίστοιχα, όπως και στις προηγούμενες ενότητες, η παράμετρος b συμβολίζει την παράμετρο κινητικής τάξης. Για ανάλογες τιμές της παραμέτρου b , προκύπτουν οι εξισώσεις για πρώτη, δεύτερη κινητική, αλλά και ενδιάμεσων κινητικών (Furetta and Weng, 1998; Larsen, 1999; Bøtter-Jensen et al., 2003; Thomsen, 2004; Polymeris, 2006).

2.1.5 Προσομοίωση Φωταυγειακών φαινομένων μέσω Python

Στη παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα προγραμματισμού της Python, και συγκεκριμένα το προγραμματιστικό περιβάλλον (Integrated Development Environment, IDE) της Jupyter. Το περιβάλλον αυτό, έναντι άλλων IDE όπως PyCharm, Spyder, IDLE κ.α., δίνει την δυνατότητα εκτέλεσης κώδικα Python (και άλλες γλώσσες προγραμματισμού) σε επιμέρους κελιά, επιτρέποντας την άμεση ανταπόκριση σε αλλαγές, καθώς και τη διερεύνηση διαφόρων υποπεριπτώσεων και παραμέτρων.

Η γλώσσα προγραμματισμού Python είναι μια ευέλικτη και δυναμική γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς, όπως ο επιστημονικός υπολογισμός, η ανάπτυξη λογισμικού, η διαδικτυακή ανάπτυξη και άλλες πολλές εφαρμογές. Έχει εύκολη σύνταξη και ένα μεγάλο αριθμό βιβλιοθηκών (modules) που την καθιστούν ιδανική για ταχεία ανάπτυξη πρωτοτύπων, αλλά και πολύπλοκων εφαρμογών.

Τα μοντέλα Προτρεπόμενης Φωταύγειας, όπως το OTOR και IMTS, ανήκουν στην κατηγορία των Δυναμικών Συστημάτων (Dynamical Systems), καθώς αποτελούνται από μια ομάδα διαφορικών εξισώσεων. Στη φυσική, ένα δυναμικό σύστημα περιγράφεται ως σωματίδιο ή σύνολο σωματιδίων του οποίου η κατάσταση μεταβάλλεται με τον χρόνο και επομένως υπόκειται σε διαφορικές εξισώσεις που περιλαμβάνουν παραγώγους ως προς τον χρόνο. Η πρόβλεψη σχετικά με τη μελλοντική συμπεριφορά του συστήματος, επιτυγχάνεται μέσω της αναλυτικής λύσης τέτοιων εξισώσεων ή την ολοκλήρωσή τους ως προς το χρόνο μέσω προσομοίωσης στον υπολογιστή (Katok and Hasselblatt, 1995).

Για την επίλυση τέτοιων συστημάτων χρησιμοποιείται η τεχνική της αριθμητικής ολοκλήρωσης (Leader, 2004). Στην ανάλυση, η αριθμητική ολοκλήρωση αποτελεί μια ευρεία οικογένεια αλγορίθμων για τον υπολογισμό της αριθμητικής τιμής ενός ορισμένου ολοκληρώματος. Επίσης, χρησιμοποιείται και ο όρος αριθμητική τετραγωνοποίηση (συνήθως συντομεύεται σε τετραγωνοποίηση), ο οποίος είναι συνώνυμος της αριθμητικής ολοκλήρωσης, ειδικά όσον αφορά τα μονοδιάστατα ολοκληρώματα.

Στην Python, η διεξαγωγή αριθμητικών προσομοιώσεων απαιτεί την αξιοποίηση διάφορων βιβλιοθηκών και ενοτήτων που έχουν σχεδιαστεί για επιστημονικούς υπολογισμούς. Ένα βασικό πακέτο για αριθμητικούς υπολογισμούς είναι η βιβλιοθήκη της NumPy (<https://numpy.org/>), η οποία παρέχει υποστήριξη για πίνακες, μαθηματικές συναρτήσεις, γραμμική άλγεβρα και παραγωγή τυχαίων αριθμών. Οι πίνακες στη NumPy διευκολύνουν την αποτελεσματική αποθήκευση και επεξεργασία αριθμητικών δεδομένων, αποτελώντας το κύριο εργαλείο πολλών προσομοιώσεων. Επιπλέον, μέσω της βιβλιοθήκης SciPy (<https://scipy.org/>) συνδυαστικά με τη NumPy, προσφέρεται μια ευρεία γκάμα εργαλείων για επιστημονικούς υπολογισμούς, συμπεριλαμβανομένων της βελτιστοποίησης, της ενσωμάτωσης, της αναγωγής, και της επεξεργασίας σήματος. Για την προσομοίωση διαφορικών

εξισώσεων ή δυναμικών συστημάτων, η εντολή ``scipy.integrate`` προσφέρει συναρτήσεις όπως την ``odeint`` για την επίλυση συνήθων διαφορικών εξισώσεων (Ordinary Differential Equations, ODEs), καθώς και άλλες όπως τη ``solve_ivp`` για την επίλυση προβλημάτων αρχικών τιμών. Αυτές οι συναρτήσεις χρησιμοποιούν αριθμητικές τεχνικές ολοκλήρωσης για να προσεγγίσουν τις λύσεις διαφορικών εξισώσεων κατά τη διάρκεια καθορισμένων χρονικών διαστημάτων.

Επιπλέον, σημαντική είναι και η κατανόηση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων, ειδικότερα στη περίπτωση της Προτρεπόμενης Φωταύγειας από την οποία προκύπτουν θεωρητικά φάσματα, αντίστοιχα με αυτά πειραματικών μετρήσεων. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται μέσω της οπτικοποίησης (visualization). Η βιβλιοθήκη Matplotlib (<https://matplotlib.org/>) επιτρέπει τη δημιουργία διαφόρων τύπων γραφημάτων, συμπεριλαμβανομένων γραφημάτων γραμμών, διασποράς, ιστογραμμάτων και τρισδιάστατων γραφημάτων. Ενώ επιτρέπει και την ταυτόχρονη παρουσίαση θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων, με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων.

2.1.6 Στόχοι Κεφαλαίου

Σε προηγούμενη μελέτη, οι Kitis et al. (2020) μελέτησαν τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας στο μέγιστο της έντασης, T_m ως συνάρτηση διαφόρων πειραματικών παραμέτρων, όπως (α) ρυθμός θέρμανσης, (β) δόση (πλήρωση παγίδων) και (γ) αποσβεστική εκκένωση παγίδων (άδειασμα παγίδων) για μια ποικιλία θερμοφωταυγειακών δοσιμέτρων (TLDs). Στη μελέτη αυτή, μπορούν να εκληφθούν τρεις παρατηρήσεις: (α) πρόκειται κυρίως για μια πειραματική μελέτη, (β) τα TLDs επιλέχθηκαν εσκεμμένα έτσι ώστε τα φάσματα TL να παράγουν τάξη κινητικής που εκτείνεται από την πρώτη έως τη δεύτερη τάξη, και τέλος (γ) τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η μεταβολή της T_m είναι εμφανής ως συνάρτηση τόσο του ρυθμού θέρμανσης όσο και του άδειασματος παγίδων. Ωστόσο, ήταν δύσκολο να παρακολουθηθεί μια τέτοια μεταβολή σε σχέση με τη δόση ακτινοβολίας (πλήρωση παγίδων).

Η παρούσα ενότητα ακολουθεί απευθείας την μελέτη αυτή (Kitis et al., 2020), και έχει διπλό στόχο, (α) να επιβεβαιώσει την μετατόπιση της θερμοκρασίας απεντοπισμού της κορυφής TL μέσω προσομοιώσεων χρησιμοποιώντας το μοντέλο One Trap – One Recombination center (OTOR), και (β) να προσομοιώσει θεωρητικά τέτοια συμπεριφορά στην περίπτωση του LM-OSL.

Στη παρούσα περίπτωση, εφόσον οι τρόποι προτροπής της TL και LM-OSL ακολουθούν όμοιες διεργασίες, η μία μέσω θερμικής γραμμικής αύξησης και η άλλη μέσω οπτικής, τα φάσματα εκπομπής έχουν και αυτά κοινά χαρακτηριστικά. Ωστόσο διαφέρουν σημαντικά ως φυσικά φαινόμενα, για αυτό και θα ήταν χρήσιμο να μελετηθούν οι επιδράσεις που προκαλούν το γέμισμα των παγίδων ή το άδειασμα τους, και για τις δύο περιπτώσεις.

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.2 Προσομοιώσεις Μοντέλων Φωταύγειας

2.2.1 Προσομοιώσεις Πλήρωσης και Εκκένωσης Παγίδων Ηλεκτρονίων

Στη παρούσα ενότητα, μελετήθηκαν τα φαινόμενα πλήρωσης και εκκένωσης των παγίδων ηλεκτρονίων στα φαινόμενα της θερμοφωταύγειας, TL, και της οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας γραμμικά αυξανόμενης έντασης, LM-OSL (Tsoutsoumanos et al., 2022). Συγκεκριμένα, μέσα από μια σειρά θεωρητικών πρωτοκόλλων, μελετήθηκαν περιπτώσεις που οδηγούν σε μεταβολές των φυσικών διεργασιών των ηλεκτρονίων, μέσα από φαινόμενα παρεμβολής, όπως οπτική έκλυση (bleaching) ή θερμική έκλυση μέσω του φαινομένου της ισοθερμικής εξασθένησης (isothermal decay).

Στη Προτρεπόμενη Φωταύγεια, το φάσμα LM-OSL που προκύπτει μέσα από μια μέτρηση είναι ανάλογο ενός φάσματος TL, όμως οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι διαφορετικές από αυτές της TL. Η κατανομή που σχηματίζεται σε σχήμα καμπάνας, αποτελείται μια σειρά διαφόρων πολύπλοκων πειραματικών καμπυλών LM-OSL και έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Σε αντίθεση με την εκτενή θεωρητική και πειραματική βιβλιογραφία για τα χαρακτηριστικά των καμπυλών TL, σε πρωτοπόρα και βασικά έργα από τη δεκαετία του 1980 (Chen and Kirsh, 1981; Böhm and Scharmann, 1981; Chen and McKeever, 1997; Martini and Meinardi, 1997; Bøtter-Jensen et al., 2003; Furetta, 2003; Pagonis et al., 2006; Chen and Pagonis, 2011; Yukihiro and McKeever, 2011), τα χαρακτηριστικά των καμπυλών LM-OSL έχουν λάβει λιγότερη προσοχή, η οποία ξεκίνησε από τα μέσα της δεκαετίας του 1990 (Bulur, 1996, 2000; Bøtter-Jensen et al., 2003; Polymeris et al., 2006, 2008, 2009; Kitis et al., 2007; Dallas et al., 2008a; Kiyak et al., 2008; Kitis και Pagonis, 2007). Αυτό ισχύει ακόμα περισσότερο για την περίπτωση της θεωρητικής έρευνας μέσω προσομοιώσεων. Παρά την εκτενή βιβλιογραφία για προσομοιώσεις TL, υπάρχουν λίγα άρθρα που αναφέρουν προσομοιωμένα αποτελέσματα LM-OSL (Kitis et al., 2009, 2019; Pagonis et al., 2019).

Και στις δύο περιπτώσεις των TL και LM-OSL, υπάρχουν κάποια χαρακτηριστικά που είναι καθοριστικά στην ερμηνεία των φαινομένων. Συγκεκριμένα, αυτά είναι η μέγιστη ένταση φωτός (I_m), και το θερμοκρασιακό ή αντίστοιχα χρονικό σημείο στο οποίο η ένταση του φωτός έχει μέγιστη τιμή (T_m ή t_m). Μέσω της χρήσης αυτών των παραμέτρων, μπορούν να υπολογισθούν και άλλα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, όπως το πλάτος της καμπύλης στο μισό τη μέγιστης έντασης (ω) κ.α., με σκοπό να υπολογίσουν καίρια φωταυγειακά χαρακτηριστικά όπως την ενέργεια ενεργοποίησης του επιπέδου ή την κινητική τάξη. Αυτές οι παράμετροι είναι υπεύθυνες στη διαδικασία προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων (Kitis and Pagonis, 2007; Kitis et al., 2009; Kitis and Vlachos, 2013; Pagonis, 2021). Η εξάρτηση τέτοιων παραμέτρων από πειραματικές ρυθμίσεις, όπως ο ρυθμός θέρμανσης και

η δόση, έχει αποτελέσει ένα κύριο θέμα ειδικά για τις φωτοκαμπύλες των TL τα τελευταία 30 χρόνια. Στην πρώτη περίπτωση, οδήγησε στη δημιουργία πειραματικών μεθοδολογιών για τον υπολογισμό είτε της ενέργειας ενεργοποίησης μέσω της μεθόδου διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης (Hoogenstraaten, 1958), είτε της αποδοτικότητας της θερμικής απόσβεσης σε υλικά όπως ο χαλαζίας (Petrov και Bailiff, 1997) και το $Al_2O_3:C$ (Dallas et al., 2008b). Για την τελευταία περίπτωση, η εξάρτηση του απεντοπισμού (delocalization) μιας φωτεινής κορυφής TL από τη δόση της ακτινοβολίας, μόνο για την περίπτωση της δεύτερης κινητικής τάξης, θεωρείται θεμελιώδης γνώση στη βιβλιογραφία της TL και σχετικών εφαρμογών (Garlick και Gibson, 1948; May και Partridge, 1964; Chen και McKeeever, 1997).

Ωστόσο, η πειραματική επιβεβαίωση της μετατόπισης της T_m προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της δόσης δεν έχει αναφερθεί συστηματικά στη βιβλιογραφία, ούτε για τις καμπύλες TL ούτε της t_m για τις καμπύλες LM-OSL. Δεδομένου ότι δεν είναι εύκολα εμφανές, η έλλειψη μετατόπισης θεωρείται η ιδανική πειραματική ένδειξη για τη περίπτωση της πρώτης τάξης κινητικής σε όλα τα φωταυγειακά φαινόμενα (Chen και McKeeever, 1997· Yukiara και McKeeever, 2011). Έτσι, προκύπτει ένα επιστημονικό επιχείρημα, σχετικά με το εάν η ανάλυση της προτρεπόμενης φωταύγειας έχει βάση μόνο για τη πρώτη τάξη κινητικής, που βασίζεται στην υπόθεση ότι δεν υπάρχει επαναπαγίδευση στο υλικό και, συνεπώς, δεν υπάρχουν φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ παγίδων και κέντρων. Επίσης, τέτοια φαινόμενα ανταγωνισμού δεν έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά, αλλά υπάρχουν περιπτώσεις όπου αυτή η υπόθεση φαίνεται να έχει μια ισχυρή βάση. Αλλιώς, σε περιπτώσεις όπου η πρώτη τάξη κινητικής κυριαρχεί, οι αντίστοιχες εξισώσεις πρώτης κινητικής τάξης είναι κυρίαρχες για την περιγραφή του φαινομένου.

2.2.2 Χρήση διαφορικών εξισώσεων OTOR

Στις περιπτώσεις των TL και LM-OSL, οι θεωρητικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα μπορούν να μελετηθούν από το μοντέλο One Trap – One Recombination center (OTOR) model (Randall, 1945a, 1945b; Garlick, 1948). Στην Ενότητα 2.1.2.1, αλλά και στο Chen and Pagonis (2011), έχει δοθεί μια ενδελεχής επεξήγηση του μοντέλου. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη, για τη προσομοίωση των φαινομένων ήταν οι εξής:

$$dn/dt = A_n \cdot (N - n) \cdot n_c - n \cdot p(t) \quad (2.99)$$

$$m = n + n_c \quad (2.100)$$

$$dn_c/dt = n \cdot p(t) - A_n \cdot (N - n) \cdot n_c - A_m \cdot m \cdot n_c \quad (2.101)$$

$$dm/dt = dn/dt + dn_c/dt \quad (2.102)$$

$$I(t) = -dm/dt = A_m \cdot m \cdot n_c \quad (2.103)$$

Όπου, $N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, είναι η συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων στο κρύσταλλο, $n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ είναι η συγκέντρωση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων, $n_c \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων φορτίων στη ζώνη αγωγιμότητας, $m \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ είναι η συγκέντρωση των κέντρων επανασύνδεσης στο κρύσταλλο, και εκφράζει επίσης τη συνθήκη ουδετερότητας (Εξίσωση 2.100). $A_n \text{ (cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ είναι η πιθανότητα σύλληψης των παγίδων ηλεκτρονίων, και $A_m \text{ (cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ είναι η πιθανότητα σύλληψης των κέντρων επανασύνδεσης, $I(t) \text{ (photos} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ εκφράζει την ροή φωτονίων (ένταση φωτός).

Ο όρος $p(t)$, αναπαριστά τη θερμική ή οπτική προτροπή των παγιδευμένων ηλεκτρονίων, και εκφράζεται ως $p(t)_{TL} = s \cdot \exp[-E/k_b \cdot T(t)]$, και $p(t)_{LM-OSL} = (\lambda/P) \cdot t$. Αναλόγως το φαινόμενο που προσομοιώνεται, ο όρος $p(t)$ αντικαθίσταται αναλόγως (Kitis et al., 2013; 2019).

Για την TL, $E \text{ (eV)}$, είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας, $s \text{ (s}^{-1}\text{)}$ είναι ο παράγοντας συχνότητας, k_b (ή k) είναι η σταθερά Boltzmann, και $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$ εκφράζει το ρυθμό θέρμανσης, στην οποία $T_0 = 273 \text{ K}$, β είναι η σταθερά θέρμανσης, η οποία αυξάνει γραμμικά συναρτήσει του χρόνου $t \text{ (s)}$.

Για το LM-OSL, $\lambda \text{ (s}^{-1}\text{)}$ είναι το μήκος κύματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) στο οποίο γίνεται η οπτική εκκένωση, εδώ αποκαλείται ως σταθερά εξασθένισης, $P(t) = 1/a \cdot I$, είναι ο συνολικός χρόνος έκθεσης στη μονοχρωματική ακτινοβολία και είναι η παράμετρος που δίνει τη χρονική εξάρτηση του φαινομένου κατά την καταγραφή του σήματος LM-OSL. Ο ρυθμός προτροπής $a \text{ (eV/s)}$ είναι η συνάρτηση της μεταβολή της οπτικής προτροπής, και $a \cdot I$ εκφράζει την πιθανότητα διαφυγής των παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε ένταση $I \text{ (a.u.)}$. Κάθε φορά η $I \text{ (a.u.)}$ δίνει την αρχική τιμή έντασης που δημιουργεί τη πιθανή συνιστώσα OSL, αν η ένταση ήταν σε εκείνο το σημείο. Στη περίπτωση σταθερή προτροπής, το φάσμα μοιάζει με τη μορφή σήματος σε περίπτωση σταθερής έντασης σκανδαλισμού, CW-OSL (Bulur, 1996). Τα άθροισμα των συνιστωσών αυτών, σχηματίζει την τελική καμπύλη LM-OSL, όπου η $I \text{ (a.u.)}$ αυξάνεται γραμμικά για συγκεκριμένο χρόνο έκθεσης $P(t)$ και αντίστοιχη μεταβολή της παραμέτρου $a \text{ (eV/s)}$ (Bulur, 1996; Bulur and Goksu, 1999; Pagonis, 2021; Konstantinidis et al., 2021).

2.2.3 Πρωτόκολλα Προσομοιώσεων

Οι τέσσερις θεωρητικές διαδικασίες αφορούν στη διερεύνηση της μετατόπισης θέσης της μέγιστης έντασης εξαιτίας διαφόρων μετατροπών, μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων, βασιζόμενες στην εργασία των Kitis et al. (2020). Μετά από την έκθεση σε μια συγκεκριμένη (σταθερή) δόση, η πρώτη διαδικασία (Πρωτόκολλο I) ορίζει τη θέση μέγιστης έντασης, T_m , η οποία στην περίπτωση της TL, μετατοπίζεται σε διαφορετικές τιμές ρυθμού θέρμανσης. Στην περίπτωση του LM-OSL, το ίδιο πρωτόκολλο μελετά τη μετατόπιση της t_m σε σχέση με το μεταβαλλόμενο ρυθμό διέγερσης.

Το Πρωτόκολλο II περιγράφει τη διαδικασία πλήρωσης των παγίδων ηλεκτρονίων, η οποία εξελίσσεται έπειτα από έκθεση σε μια χαμηλή δόση έως μια μέγιστη δυνατή δόση σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2-1. Στο Πρωτόκολλο III, μια διαδικασία επαναφοράς σήματος προσομοιώθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Ισοθερμικής Εξασθένησης (Isothermal Decay, ID), ενώ στο Πρωτόκολλο IV, η ίδια διαδικασία επαναφοράς σήματος πραγματοποιήθηκε μέσω προσομοίωσης μιας μέτρησης CW-OSL.

Στη προτρεπόμενη φωταύγεια, η μέθοδος ID είναι μια από τις πιο ευρέως γνωστές προσεγγίσεις για τη μέτρηση της ενέργειας ενεργοποίησης μιας παγίδας. Αφορά κυρίως στον προσδιορισμό της φθίνουσας έντασης του φωτός (φωσφορισμός) που εκπέμπεται από ένα ακτινοβολημένο υλικό ενώ βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία ακτινοβόλησης. Στη συνέχεια, η μορφή της καμπύλης εξασθένησης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των τιμών πολλών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την παγίδα που εμπλέκεται στη διαδικασία. (Furetta et al., 2007).

Στην περίπτωση της TL, όταν ένα ακτινοβολημένο δείγμα διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία (T), το ισοθερμικό σήμα TL εξασθενεί με μια σταθερά θερμικής εξασθένησης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία (λ). Η σταθερά εξασθένησης, στο πρωτόκολλο III, προσδιορίζεται από την παρακάτω εξίσωση (Chithambo and Niyonzima, 2014):

$$\lambda = s \cdot e^{-\frac{E}{kT_{iso}}} \quad (2.104)$$

Εδώ, όπως και προηγουμένως, το s (s^{-1}) είναι ο συντελεστής συχνότητας, E (eV) είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και T_{iso} είναι μια επιλεγμένη τιμή θερμοκρασίας ισοθερμικής εξασθένησης. Στην περίπτωση του LM-OSL, το t_{iso} αντιστοιχεί στη χρονική διάρκεια κατά την οποία εφαρμόστηκε η θερμοκρασία ισοθερμικής εξασθένησης T_{iso} .

Η CW-OSL είναι η πιο συμβατική μέθοδος για τη μέτρηση της οπτικά προτρεπόμενης φωταύγειας καταγράφοντας την άμεση εκπομπή φωτός κατά τη διάρκεια μιας προτροπής σταθερής έντασης φωτός. Σε αυτή την περίπτωση το σήμα OSL εξασθενεί με το χρόνο (Bulur et al., 2000).

Οι Pagonis et al. (2019) χρησιμοποίησαν τη μέθοδο Monte Carlo στο OTOR για να προσομοιώσουν φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας. Στην εργασία τους ολοκλήρωσαν αριθμητικά τις διαφορικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας τον όρο $p(t)$, ο οποίος αντιπροσωπεύει το ρυθμό θερμικής ή οπτικής προτροπής παγιδευμένων ηλεκτρονίων, όπως περιγράφεται από την εξίσωση:

$$p(t)_{CW-OSL} = \sigma \cdot I \quad (2.105)$$

Όπου σ (cm^2), αντιπροσωπεύει την οπτική ενεργός διατομή και $I(t)$ τη ροή φωτονίων ή ένταση του φωτός. Εφόσον $\lambda = \sigma \cdot I(t)$, η τιμή της παραμέτρου λ προσδιορίστηκε να είναι $0.5 s^{-1}$ (Konstantinidis et al., 2021).

Τα πρωτόκολλα διαμορφώθηκαν αναλόγως για τις περιπτώσεις TL και LM-OSL, και έχουν ως ακλουθεί:

Πρωτόκολλο I: Αύξηση θέρμανσης/ρυθμού προτροπής (β/α).

Βήμα 1: Χορήγηση δόσης D_i

Βήμα 2: Εκτέλεση υπολογισμών (readout) για συγκεκριμένο β και α για την περίπτωση TL και LM-OSL αντίστοιχα

Βήμα 3: Επανάληψη των βημάτων 1 και 2 για νέα β ή α

Πρωτόκολλο II: Πλήρωση παγίδων με αυξανόμενη δόση.

Βήμα 1: Χορήγηση δόσης D_i

Βήμα 2: Εκτέλεση υπολογισμών (redout) για συγκεκριμένο ρυθμό θέρμανσης/οπτικής προτροπής

Βήμα 3: Επανάληψη των βημάτων 1 και 2 για υψηλότερη D_i

Βήμα 4: Καταγραφή του σήματος υψηλότερης δόσης ως N και του ενσωματωμένου σήματος ως n_0

Πρωτόκολλο III: Εκκένωση παγίδας μέσω θερμικής έκλυσης (bleaching)

(Ισοθερμική εξασθένιση, Isothermal Decay).

Βήμα 1: Χορήγηση της μέγιστης δόσης, ενσωμάτωση και καταγραφή του σήματος της ως N

Βήμα 2: Θερμική έκλυση (bleaching) στις T_{iso} και t_{iso} στις περιπτώσεις TL για LM-OSL αντίστοιχα

Βήμα 3: Εκτέλεση υπολογισμών (redout) με ρυθμό ένα σημείο ανά βήμα ώστε να ληφθεί το υπολειπόμενο σήμα

Βήμα 4: Καταγραφή των χαρακτηριστικών του (ενσωματωμένο σήμα, n_0 και μέγιστη θέση κορυφής)

Βήμα 5: Επανάληψη των βημάτων 1 έως 4 για νέο υψηλότερο T_{iso}

Πρωτόκολλο IV: Εκκένωση παγίδας μέσω οπτικής έκλυσης (bleaching) (φωταύγεια οπτικά διεγερμένα από συνεχές κύμα).

Βήμα 1: Χορήγηση της μέγιστης δόσης, ενσωμάτωση και καταγραφή του σήματος της ως N

Βήμα 2: Οπτική έκλυση (bleaching) μέσω φωταύγειας που διεγείρεται από συνεχές κύμα για διαφορετικά εύρη υπολογισμών (redout spans) (tcw_i)

Βήμα 3: Εκτέλεση υπολογισμών (redout) με ρυθμό ένα σημείο ανά βήμα για να ληφθεί το υπολειπόμενο σήμα

Βήμα 4: Καταγραφή των χαρακτηριστικών του (ενσωματωμένο σήμα, n_0 και μέγιστη θέση κορυφής)

Βήμα 5: Επανάληψη των βημάτων 1 έως 4 για μια νέα υψηλότερη τιμή εύρους υπολογισμών (redout spans) (tcw_i)

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με τις επιλεγμένες παραμέτρους έκλυσης, η ισοθερμική εξασθένιση στην περίπτωση της καμπύλης LM-OSL λαμβάνει χώρα στους 352.4 K. Αυτή η θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 2.104 και επίλυσή της για T_{iso} . Έτσι, η t_{iso} δεν αποτελεί τη θερμοκρασία ισοθερμικής εξασθένιση αλλά τη διάρκεια της ισοθερμικής εξασθένιση.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση του OTOR, ο λόγος του R ($= A_n/A_m$) έχει αντικαταστήσει την κινητική παράμετρο b . Η μετατόπιση είτε του T_m είτε του t_m αναμένεται κυρίως για την περίπτωση δευτέρης τάξης κινητικών, στην οποία οι τιμές των A_n και A_m επιλέχθηκαν έτσι ώστε $R = 1$.

2.2.4 Επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων προσομοίωσης

Καθώς προσομοιώθηκαν οι βασικές διαδικασίες της πλήρωσης και εκκένωσης μιας παγίδας, συμπεραίνεται ότι είναι πολύ χρήσιμο και πρακτικό, η πλήρωση της παγίδας να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος προσομοίωσης. Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του Πίνακα 2.2-1, η πλήρωση και συνεπώς η δόση ακτινοβολήσης εκφράζονται μέσω της αναλογίας n_0 / N , που αντιπροσωπεύει το βαθμό πλήρωσης (trap occupancy), είτε της παγίδας που είναι υπεύθυνη για μια φωτοκαμπύλη TL, είτε για κάποιον δομικό παράγοντα LM-OSL.

Πίνακας 2.2-1: Σύμβολα, μονάδες και τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις OTOR (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2022)

<i>a/a</i>	<i>Σύμβολο (Μονάδες)</i>	<i>Τιμή</i>	<i>Μεταβλητότητα</i>
1	$N \text{ (cm}^3\text{)}$	$1 \cdot 10^{10}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
2	$A_n \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$1 \cdot 10^9$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
3	$A_m \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$1 \cdot 10^9$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
4	$s \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1 \cdot 10^{12}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
5	$E \text{ (eV)}$	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
6	$k_b \text{ (V/K)}$	$8.617 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
7	$\lambda \text{ (φωτόνια} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0.5	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
8	$\beta \text{ (K/s)}$	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια, εκτός από το Πρωτόκολλο I; (0.25 – 20)
9	$\alpha \text{ (E(eV)/s)}$	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια, εκτός από το Πρωτόκολλο I; (0.25 – 20)
10	$D_i \text{ (ηλεκτρόνια)}$	$1 \cdot 10^{10}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια, εκτός από το Πρωτόκολλο II; ($5 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^{10}$)
11	$T_{iso} \text{ (K)}$	-	Μόνο στο πρωτόκολλο III, όπου κυμαίνεται (350 – 385) στη TL και παραμένει σταθερή στην LM-OSL (352.4)
12	$t_{iso} \text{ (s)}$	-	Μόνο στο πρωτόκολλο III, όπου κυμαίνεται (5-175)
13	$tcw_i \text{ (s)}$	-	Μόνο στο πρωτόκολλο IV, όπου κυμαίνεται (10 – 50000)

Εδώ ο όρος N αντιπροσωπεύει τη συνολική συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού και το n_0 είναι το ολοκληρωμένο σήμα μετά την πλήρωση ή την εκκένωση. Για το Πρωτόκολλο II, η δόση αυξάνεται σε διάφορα στάδια. Έτσι, τελικά ο λόγος n_0 / N αυξάνεται μέχρι τον μέγιστο κορεσμό $n_0/N = 1$. Από την άλλη πλευρά, στα Πρωτόκολλα III και IV, καθώς το άδειασμα της παγίδας λαμβάνει χώρα από μια αρχική κορεσμένη κατάσταση, η τιμή αυτής της αναλογίας μειώνεται.

Συγκεκριμένα, στο Πρωτόκολλο III η μεταβαλλόμενη τιμή είναι το T_{iso} στο οποίο λαμβάνει χώρα η ισοθερμική TL, ενώ στο Πρωτόκολλο IV είναι το tcw_i αποτελεί τη διάρκεια του CW-OSL που μετράται πριν από την TL ή LM-OSL. Ωστόσο, καθώς τόσο η ισοθερμική εξασθένιση (isothermal decay) όσο και η έκλυση (bleaching) έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της κατάληψης της παγίδας, η τιμή του n_0 / N παρουσιάζεται επίσης στον Πίνακα 2.3-1. Οι παράμετροι προσομοίωσης σε κάθε πρωτόκολλο παρουσιάζονται με έντονους και πλάγιους χαρακτήρες ταυτόχρονα.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.3 Αποτελέσματα Πλήρωσης και Εκκένωσης Παγίδων

Οι καμπύλες φωταύγειας που προκύπτουν από τις διαδικασίες προσομοίωσης εμφανίζονται στο Σχήμα 2.3-1. Η μετατόπιση της T_m στην TL εμφανίζεται στα γραφήματα a, c, e και g, ενώ η μετατόπιση του t_m στο LM-OSL φαίνεται στα γραφήματα b, d, f και h. Επιπλέον, η μετατόπιση της T_m ή του t_m έναντι της πλήρωσης της παγίδας παρουσιάζεται στα γραφήματα c, e, g και d, f, h αντίστοιχα. Τα γραφήματα c και d αντιστοιχούν στη πλήρωση των παγίδων, ενώ τα υπόλοιπα στην εκκένωση των παγίδων. Τέλος, τα γραφήματα a και b υποδεικνύουν τη μετατόπιση της T_m και του t_m αντίστοιχα ως συνάρτηση των παραμέτρων που περιγράφουν τα μοντέλα προσομοίωσης. Είναι εμφανές ότι για υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης και οπτικής προτροπής, η ένταση (TL και OSL) μειώνεται, και οι καμπύλες φωτεινότητας μετακινούνται προς υψηλότερες θερμοκρασίες και τιμές χρόνου αντίστοιχα. Η προσομοίωση περιγράφει πολύ αποτελεσματικά τη μετατόπιση της μέγιστης θέσης, καθώς οι παράμετροι β και του α αυξάνονται.

2.3.1 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων πλήρωσης παγίδων

Μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά αυτών των μετατοπίσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3-1.c και Σχήμα 2.3-1.d, όπου οι T_m και t_m παρουσιάζονται ως συνάρτηση της πλήρωσης των παγίδων. Αρχικά, και για τις δύο περιπτώσεις προσφέρθηκε στο σύστημα μια μικρή δόση ηλεκτρονίων $D_i = 5 \cdot 10^5$ που αντιπροσωπεύει ένα πολύ μικρό μέρος της μέγιστης κατάληψης της παγίδας ($n_0/N = 0.00005$). Στην περίπτωση της TL, η T_m βρισκόταν στα 499.5 K και καθώς η δόση αυξανόταν αναλογικά μέχρι το σημείο όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων ήταν ίσος με τον αριθμό των διαθέσιμων παγίδων ($D_i = N = 1 \cdot 10^{10}$), η I_m εμφανίστηκε στα 368.2 K , που σημαίνει ότι για μια αρχική χαμηλή δόση μέχρι την κατάσταση κορεσμού (Πίνακας 2.3-1), η T_m μετατοπίστηκε κατά 131.3 K χαμηλότερα ($\Delta T = -131.3\text{ K}$). Για τη χαμηλότερη δόση του LM-OSL, το t_m βρισκόταν στα 1363.4 s . Καθώς η δόση αυξήθηκε μέχρι την κατάσταση κορεσμού, η μετατόπιση του t_m ήταν πολύ μεγαλύτερη, σε αντίθετα με τη περίπτωση της TL, καθώς το t_m βρέθηκε στα 18 s . Ειδικότερα, η διάρκεια όπου η κορυφή φτάνει στο I_m μειώθηκε κατά 1345.4 s . Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι η συνολική διάρκεια της διαδικασίας προσομοίωσης παρέμεινε σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις στα 3000 s .

Όσον αφορά την περίπτωση της πλήρωσης των παγίδων, η μείωση της T_m και του t_m καθώς ακολουθώς η δόση αυξάνεται, οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές δόσεις, όπου $n_0 \ll N$, η πιθανότητα επαναπαγίδευσης εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από τον αριθμό των προσβάσιμων παγίδων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό σημαίνει ότι τα απελευθερωμένα ηλεκτρόνια κάνουν άλματα

μεταξύ της ζώνης σθένους και των διαθέσιμων κενών παγίδων, αφήνοντας ένα ανεπαρκές αριθμό ηλεκτρονίων για επανασύνδεση. Ως αποτέλεσμα, τα ηλεκτρόνια δεν δαπανούν αρκετό χρόνο στην ζώνη αγωγιμότητας για να βρουν μια διαδρομή επανασύνδεσης (recombination pathway), έτσι η πιθανότητα μπορεί να αυξηθεί με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό το φαινόμενο είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση των T_m και του t_m σε υψηλότερες τιμές. Ωστόσο, καθώς η δόση αυξάνεται προς την κατάσταση κορεσμού ($n_0 \rightarrow N$), η επαναπαγίδευση μειώνεται και η πιθανότητα επανασύνδεσης αυξάνεται, προκαλώντας μια μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές των T_m και t_m . Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του πρωτοκόλλου πλήρωσης των παγίδων (Πρωτόκολλο II) μπορούν να επιβεβαιωθούν στο Πίνακα 2.3-1 και συμφωνούν με τη θεωρία πλήρωσης των παγίδων όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Kitis et al., 2020).

2.3.2 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων εκκένωσης παγίδων

Υπάρχει μια μετατόπιση των T_m και t_m ως συναρτήσεις της εκκένωσης των παγίδων μέσω θερμικής έκλυσης (Σχήμα 2.3-1.e και Σχήμα 2.3-1.f) και μέσω οπτικής έκλυσης (Σχήμα 2.3-1.g και Σχήμα 2.3-1.h) στα Πρωτόκολλα III και IV αντίστοιχα. Σε όλες τις διαδικασίες, πριν ξεκινήσουν τα στάδια εκκένωσης της παγίδας, το σύστημα διεγείροταν από τη μέγιστη δόση ($D_i = 1 \cdot 10^{10}$) και το n_0/N ήταν ίσο με τη μονάδα λόγω κορεσμού.

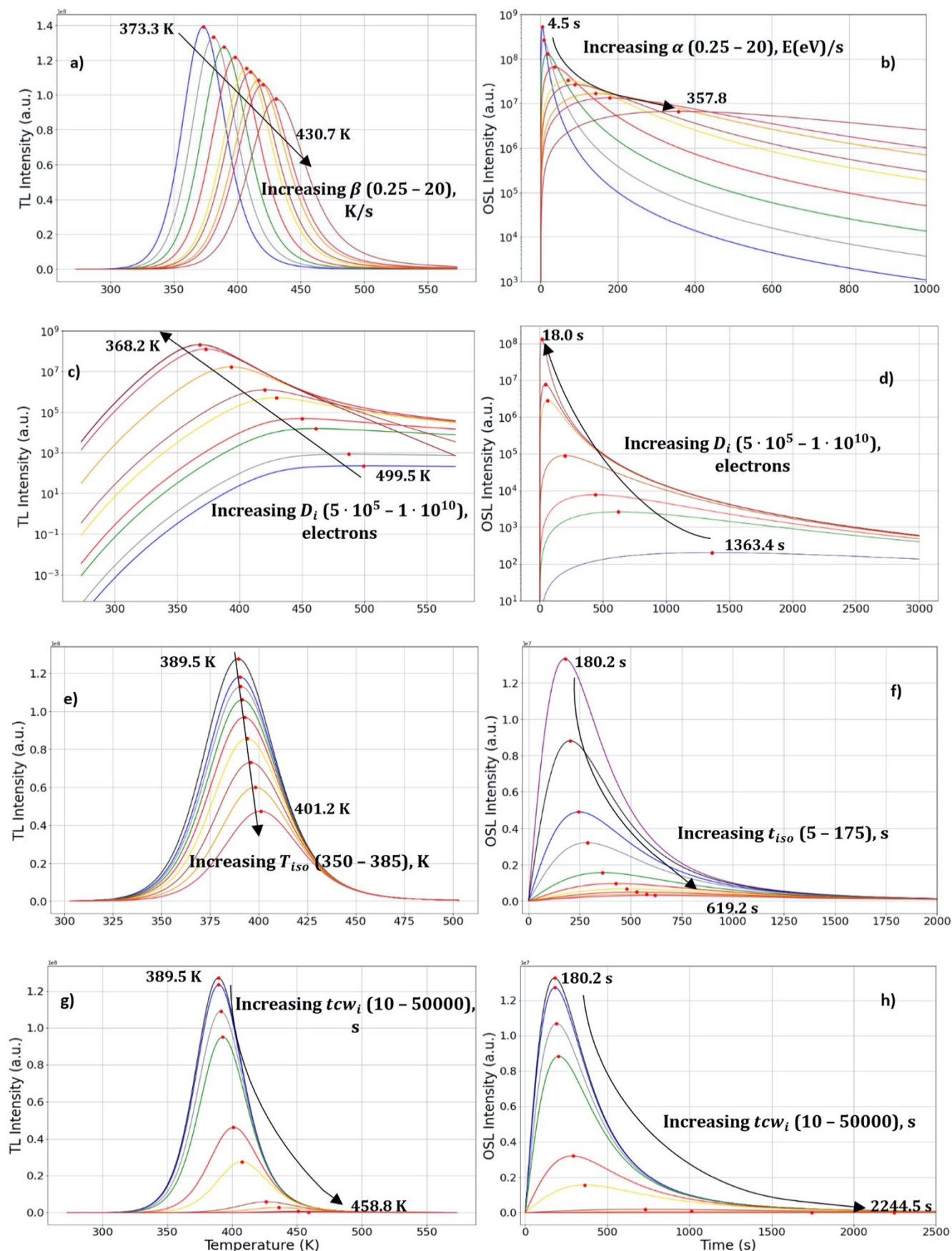
Στο Πρωτόκολλο III, Σχήμα 2.3-1.e, μετά τον καθορισμό της T_m στη κατάσταση κορεσμού, όλες οι παράμετροι παρέμειναν σταθερές εκτός από τη T_{iso} , η οποία έχει εύρος από 350 K έως 385 K, όπου παρατηρείται το I_m (Πίνακας 2.3-1). Πριν από κάθε εκτέλεση υπολογισμών (readout), μεσολαβεί ένα βήμα ID με διάρκεια 30 δευτερολέπτων, σε βήματα των 5 K, ακολουθούμενο από μια υπολείπουσα μέτρηση, η T_m σε αυτή τη περίπτωση μετατοπίζεται από 389.5 K έως 401.2 K ($\Delta T = 11.7$ K). Για την προσομοίωση LM-OSL (Σχήμα 2.3-1.f), η τιμή της T_{iso} , και κατ' επέκταση του λ , είναι σταθερή ενώ η τιμή του t_{iso} μεταβάλλεται από 5 s έως 175 s (έως το I_m). Τέλος, παρόμοια με την TL, το t_m μεταβάλλεται από 180.2 s έως 619.2 s ($\Delta t = 439$ s), πράγμα που σημαίνει ότι το t_{iso} φτάνει το t_m της κατάστασης κορεσμού.

Στο Πρωτόκολλο IV, Σχήμα 2.3-1.g και Σχήμα 2.3-1.h, όλες οι παράμετροι παρέμειναν σταθερές εκτός από την τιμή του tcw_i (διάρκεια έκλυσης CW-OSL), η οποία μεταβάλλεται από 5 s έως 50000 s. Στην TL, όπως αυξανόταν σε ακολουθία η διάρκεια CW-OSL, η T_m αυξήθηκε από 389.5 K έως 458.8 K, που σημαίνει μια μετατόπιση της τάξης των 69.3 K ($\Delta T = 69.3$ K). Στο LM-OSL, όπως καθώς αυξανόταν η διάρκεια CW-OSL, το t_m αυξήθηκε από 180.2 s έως 2244.5 s. Σε αυτήν την περίπτωση, η μετατόπιση αυξήθηκε κατά 2064.3 s ($\Delta t = 2064.3$ s), ενώ ο συνολικός χρόνος προτροπής της ανάγνωσης LM-OSL παρέμεινε σταθερός στα 3000 δευτερόλεπτα.

Όσον αφορά όλες τις περιπτώσεις εκκένωσης των παγίδων, το I_m μειώθηκε, ενώ η T_m και t_m μετατοπίστηκαν προς υψηλότερες τιμές. Να τονιστεί ότι, ανεξάρτητα από τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη πλήρωση των παγίδων, στο τέλος της ακτινοβόλησης θα υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός παγίδων γεμάτος με n_0 ηλεκτρόνια, και δεν θα υπάρξουν περαιτέρω κινήσεις μετά από αυτό το σημείο, με αποτέλεσμα το σύστημα να πέφτει σε μια ψευδο-ισορροπία. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι το n_0 αντιστοιχεί στο ανεπηρέαστο από την έκλυση φωταύγεια ολοκλήρωμα N παγίδων, όπου $n_0 = N$. Μετά τη θερμική ή οπτική έκλυση (bleaching), ένα μέρος των παγιδευμένων ηλεκτρονίων (n_{01}) θα δραπετεύσει, αφήνοντας αρκετές παγίδες (N_1) άδειες στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στη συνέχεια, μια αύξηση θερμικής ή οπτικής έκλυσης, θα οδηγήσει σε έναν υψηλότερο αριθμό άδειων παγίδων ($N - N_1$), αυξάνοντας την πιθανότητα επαναπαγίδευσης, η οποία είναι υπεύθυνη για τη μετατόπιση των T_m και t_m προς υψηλότερες τιμές. Τα συνολικά αποτελέσματα των πρωτοκόλλων εκκένωσης των παγίδων (Πρωτόκολλα III και IV) συμφωνούν με τη θεωρία εκκένωσης των παγίδας που αναφέρθηκε παραπάνω, και μπορούν επίσης να διαπιστωθούν στο Πίνακα 2.3-1, ο οποίος περιλαμβάνει τη μέγιστη θέση κορυφής και τις αλλαγές πληρότητας των παγίδων καθώς οι παράμετροι προσομοίωσης ποικίλλουν σε κάθε βήμα (Kitis et al., 2020).

Πίνακας 2.3-1: Δόση, μέγιστο καμπύλης, θερμοκρασία ισοθερμικής εξασθένησης και χρόνον, διάρκεια CW-OSL και πληρότητα παγίδας στα Πρωτόκολλα II, III και IV.
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2022)

Πρωτόκολλο II					Πρωτόκολλο III						Πρωτόκολλο IV				
D_{ir} ηλεκτρόνια	TL		LM-OSL		TL			LM-OSL			tcw_i , s	TL		LM-OSL	
	T_m, K	n_0/N	t_m, s	n_0/N	T_{iso}, K	T_m, K	n_0/N	t_{iso}, s	t_m, s	n_0/N		T_m, K	n_0/N	t_m, s	n_0/N
$5 \cdot 10^5$	499.5	0.00005	1363.3	0.00005	0	389.5	1.000	0	180.2	1.000	0	389.5	1.000	180.2	1.000
$1 \cdot 10^6$	487.5	0.0001	1363.4	0.0001	350	390.4	0.935	5	204.4	0.379	10	389.6	0.971	180.4	0.498
$5 \cdot 10^6$	461.0	0.0005	621.6	0.0005	355	390.8	0.901	15	246.5	0.254	50	391.4	0.862	190.4	0.442
$1 \cdot 10^7$	450.1	0.001	441.4	0.001	360	391.6	0.847	25	288.6	0.191	100	392.6	0.763	200.4	0.388
$5 \cdot 10^7$	429.6	0.005	198.2	0.005	365	392.8	0.775	50	360.7	0.116	500	401.1	0.388	290.6	0.195
$1 \cdot 10^8$	420.0	0.01	198.1	0.01	370	394.0	0.694	75	426.9	0.083	1000	407.7	0.239	360.7	0.120
$5 \cdot 10^8$	393.5	0.05	63.1	0.05	375	396.0	0.599	100	481.0	0.064	5000	426.3	0.058	731.5	0.028
$1 \cdot 10^9$	373.0	0.1	45.1	0.1	380	398.4	0.498	125	529.1	0.052	10000	435.9	0.029	1012.0	0.014
$5 \cdot 10^9$	368.1	0.5	45.0	0.5	385	401.2	0.398	150	577.2	0.043	30000	451.0	0.009	1743.5	0.004
$1 \cdot 10^{10}$	368.2	1	18.0	1	-	-	-	175	619.2	0.037	50000	458.8	0.005	2244.5	0.002



Σχήμα 2.3-1: Γραφική απεικόνιση των πρωτοκόλλων I-IV για την TL (a,c,e και g) και LM-OSL (b,d,f και h). Όλες οι παράμετροι των προσομοιώσεων διατηρήθηκαν σταθερές εκτός, από το ρυθμό θέρμανσης (a), το ρυθμό οπτικής προτροπής (b), δόσης (c και d), T_{iso} , t_{iso} (e και f), και tcw_i (g και h). Οι ακριβείς τιμές των παραμέτρων σε κάθε πρωτόκολλο παρουσιάζονται στο Πίνακα 2.2-1 (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2022).

2.3.3 Πρόταση καταλληλότερου τρόπου παρουσίασης

Όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 2.2.4, η πλήρωση της παγίδας εκφράζεται μέσω του λόγου n_0 / N που αντιπροσωπεύει το βαθμό κατάληψης, και αναπαρίσταται γραφικά έναντι των ρυθμών θέρμανσης (β) και οπτικής προτροπής (α). Ωστόσο, σύμφωνα με το Kitis et al. (2020), η πλήρωση της παγίδας προκύπτει χρησιμοποιώντας την αναλυτική εξίσωση του μοντέλου γενικής τάξης κινητικής (GOK) και ο συνολικός προ-εκθετών (pre-exponential factor) παράγοντας επηρεάζεται επίσης με τον ίδιο τρόπο, αλλά αντιστρόφως ανάλογα. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνονται οι τιμές των α και β , τόσο οι τιμές των T_m όσο και το t_m αυξάνονται, ενώ το n_0 / N μειώνεται. Λόγω αυτής της πολικότητας, η παρουσίαση ως συνάρτηση της κατάληψης της παγίδας και του ρυθμού διέγερσης στον ίδιο άξονα x είναι δύσκολη και μη πρακτική. Έτσι, χρησιμοποιώντας την αντίστροφη έκφραση της πλήρωσης των παγίδων, N/n_0 , μπορεί να αποφευχθεί αυτή η πολικότητα σε όρους παρουσίασης και να προκύψουν καλύτερα κατανοητές γραφικές παραστάσεις των αποτελεσμάτων. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η αντιστρόφως ανάλογη δόση στο στάδιο κορεσμού είναι επίσης ίση με τη μονάδα και εκφράζεται ως $N/n_0=1$.

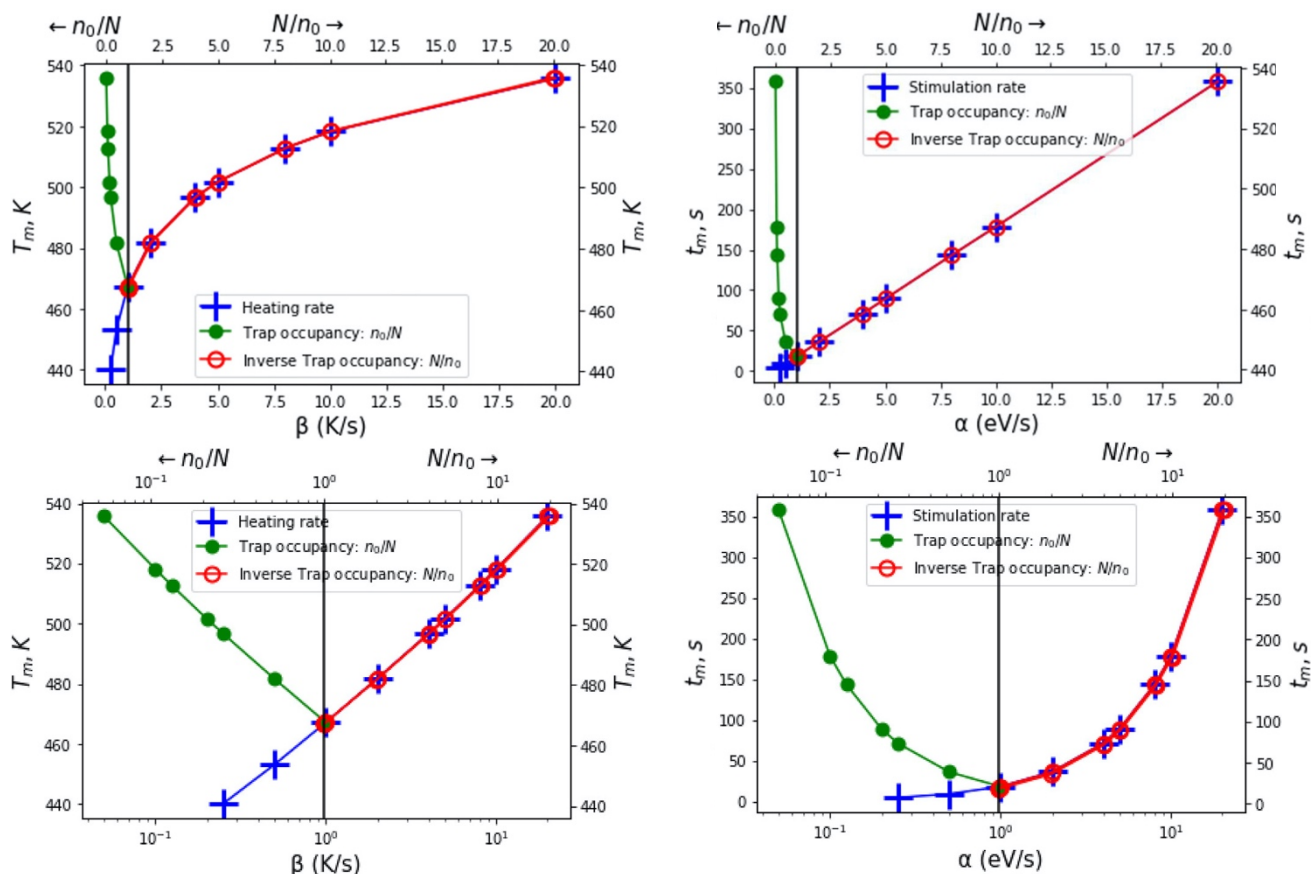
Στο Σχήμα 2.3-2, παράμετροι T_m , t_m , δίνονται ως συνάρτηση είτε του αντίστοιχου ρυθμού β ή α , καθώς και της κανονικής και αντίστροφης κατάληψης της παγίδας (n_0 / N , N/n_0) αντίστοιχα, για να τονιστεί η προαναφερθείσα πολικότητα και τα γραφήματα αναπαριστούν ευρήματα από θεωρητικές καμπύλες λαμπρότητας που παράγονται χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2.99 - 2.103) για δευτέρας τάξης κινητική ($R = A_n/A_m = 1$).

Αντίστοιχα στο ίδιο σχήμα (Σχήμα 2.3-2), οι παράμετροι θέρμανσης/προτροπής θεωρήθηκαν ως μαθηματικές μεταβλητές αντί για φυσικές, επιτρέποντας να λάβουν ευρύ φάσμα τιμών. Πρέπει να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με τους περιορισμούς των εμπορικών συστημάτων μέτρησης φωταύγειας σε πειραματικές διαδικασίες, ο ρυθμός θέρμανσης που εφαρμόζεται περιορίζεται πρακτικά σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 20 °C/s. Επίσης, για υψηλότερους ρυθμούς, οι αναγνώστες παρουσιάζουν φαινόμενα διακυμάνσεων στην καταγραφή καθαρού σήματος λόγω προβλημάτων οργάνων, κάτι που στις προσομοιώσεις αποτρέπεται λόγω της μαθηματικής φύσης τους.

Στα αριστερά γραφήματα στο Σχήμα 2.3-2, όταν ο άξονας x μετατρέπεται σε λογαριθμικό, τα δύο σκέλη των σχημάτων όσον αφορά τη συμπεριφορά της θέσης της κορυφής γίνονται κατοπτρικά. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κοινή αναπαράσταση που δείχνει τη μετατόπιση των T_m και t_m ως συνάρτηση τόσο του β όσο και του α , δεν είναι καθόλου πρακτική.

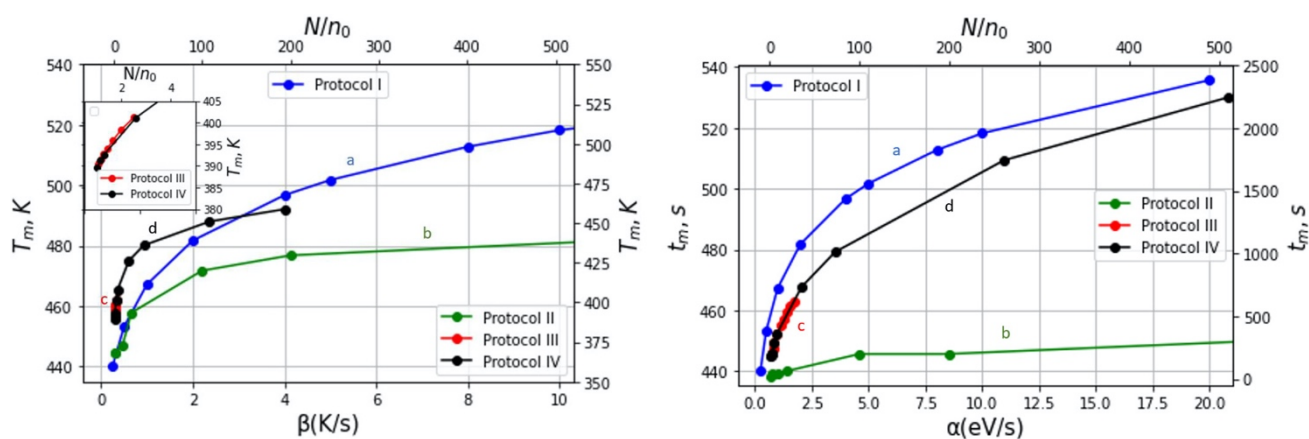
Επίσης, η αναπαράσταση της μετατόπισης των T_m και t_m σε σχέση με τις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου R είναι υψηλής σημασίας. Αυτές οι αναπαραστάσεις αναπαράγονται με την ποικιλία των λόγων των τιμών A_n και A_m ώστε να αποκτηθούν τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 1 (δευτέρας τάξης κινητική) και 10^{-2} (περίπου πρώτης τάξης κινητική). Είναι ενδιαφέρον ότι για έναν δεδομένο ρυθμό

διέγερσης, η μετατόπιση της θέσης της κορυφής εξαρτάται από την κινητική παράμετρο και συνεπώς τον λόγο επαναπαγίδευσης. Η μετατόπιση στην TL και στο LM-OSL είναι πιο έντονη στην περίπτωση όπου η επαναπαγίδευση και η επανασύνδεση είναι και οι δύο πιθανές. Ωστόσο, για την LM-OSL, λαμβάνει χώρα απειροελάχιστη μετατόπιση της τιμής του t_m στην περίπτωση της αμελητέας επαναπαγίδευσης.



Σχήμα 2.3-2: T_m έναντι των παραμέτρων α και β , όπως εκφράζονται μέσω της παραμέτρου πληρότητας των παγίδων (n_0 / N), και τις αντιστρόφους της (N/n_0) (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2022)

Το Σχήμα 2.3-3 δείχνει τα θεωρητικά αποτελέσματα όσον αφορά τις περιπτώσεις όλων των πρωτοκόλλων, όπου η καμπύλη (α), σύμφωνα με το Πρωτόκολλο I, αναπαριστά τη μετατόπιση της μέγιστης τιμής θερμοκρασίας και χρόνου (T_m και t_m) σε σχέση με τον ρυθμό θέρμανσης ή διέγερσης. Ταυτόχρονα, η καμπύλη (β) απεικονίζει την αλλαγή στο T_m και t_m σε σχέση με τη δόση, όπως μετρήθηκε από το Πρωτόκολλο II στο πλαίσιο της διαδικασίας γεμίσματος της παγίδας. Η καμπύλη (γ) αναπαριστά την αλλαγή στο T_m και t_m σε σχέση με την κατάληψη της παγίδας ως αποτέλεσμα της χρήσης του Πρωτοκόλλου III στην άδεια της παγίδας με θερμική έκλυση, ενώ η καμπύλη (δ) αναπαριστά τη μετατόπιση των T_m και t_m σε σχέση με την κατάληψη της παγίδας με βάση το Πρωτόκολλο IV, άδεια της παγίδας με οπτική έκλυση (optical bleaching).



Σχήμα 2.3-3: T_m έναντι της παραμέτρου β , σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Πρωτοκόλλου II (Αριστερά), t_m έναντι της παραμέτρου α , μαζί με το αντίστροφο της παραμέτρου πληρότητας των παγίδων (N/n_0) (Πηγή: Tsouisoumanos et al., 2022)

Σε όλες τις διαδικασίες των πρωτοκόλλων όσον αφορά τόσο την TL όσο και το LM-OSL, η υπόθεση ότι τα φαινομενολογικά μοντέλα οδηγούν σε μία μόνο καμπύλη λαμπρότητας βασίζεται στην παραδοχή ότι οι ηλεκτρονικές παγίδες (N) προϋπάρχουν στο υλικό και απλώς γεμίζουν κατά την ακτινοβόληση. Επιπλέον, υπονοείται ότι δεν δημιουργούνται νέες παγίδες κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.

2.3.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Στο παρών κεφάλαιο, έγινε μια αναδρομή στα μοντέλα που περιγράφουν τα φαινόμενα Προτρεπόμενης Φωταύγειας, παρουσιάστηκε η βασική θεωρία των φαινομένων πληρότητας και εκκένωσης των παγίδων ηλεκτρονίων, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και τέλος παρατέθηκαν θεωρητικά αποτελέσματα που προκύψαν μέσω προσομοιώσεων. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ενότητα έγινε μια ιστορική αναδρομή στα μοντέλα ανάλυσης φωτοκαμπυλών θερμοφωταύγειας και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας. Αφού αναλύθηκαν τα διαφορετικά μοντέλα, συζητήθηκε η βασική τους θεώρηση και πως διακρίνονται, ενώ παρουσιάστηκαν και οι μηχανισμοί τους. Επίσης, συζητήθηκε η προσομοίωση φωταυγειακών φαινομένων μέσω της προγραμματιστικής γλώσσα Python, καθώς και τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν. Στη δεύτερη ενότητα, συζητήθηκαν οι προσομοιώσεις πλήρωσης και εκκένωσης των παγίδων, και παρουσιάστηκαν οι διαφορικές εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση αριθμητικών προσομοιώσεων, καθώς και ποια είναι η φυσική σημασία των παραμέτρων. Στη συνέχεια, παρουσιάστηκαν τα πρωτόκολλα προσομοιώσεων που ακολουθήθηκαν, καθώς και ποια ήταν τα βήματα προσομοίωσης για κάθε βήμα του εκάστοτε πρωτοκόλλου. Ενώ τέλος, συζητήθηκε περαιτέρω η επιλογή των παραμέτρων για την εκτέλεση των προσομοιώσεων, και ποιες τιμές χρησιμοποιήθηκαν μαζί με την μεταβλητότητα τους για κάθε πρωτόκολλο ξεχωριστά. Στη τρίτη

ενότητα, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα πλήρωσης και εκκένωσης παγίδων, όπως προέκυψαν μέσω της εκτέλεσης των θεωρητικών πρωτοκόλλων και έγινε ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Συγκεκριμένα όσον αφορά την ερμηνεία, η μέγιστη θερμοκρασία (T_m) και ο χρόνος (t_m) κάθε καμπύλης φωταύγειας για τις περιπτώσεις των κορυφών TL και LM-OSL διερευνήθηκαν και συγκρίθηκαν θεωρητικά, ως συναρτήσεις του ρυθμού θέρμανσης/προτροπής, της δόσης, της θερμικής έκλυσης και της οπτικής έκλυσης.

Στο πρώτο Πρωτόκολλο, παρατηρήθηκε ότι η T_m και το t_m μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές καθώς ο ρυθμός θέρμανσης/οπτικής προτροπής αυξάνεται. Επίσης, το Πρωτόκολλο II δείχνει ότι τα T_m και t_m μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας και χρόνου καθώς η δόση αυξάνεται. Βάσει του Πρωτοκόλλου III, μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας και χρόνου καθώς το Βήμα 4 (Θερμική έκλυση) φτάνει τις καταγεγραμμένες μέγιστες θέσεις των T_m και t_m του κορεσμού του Βήματος 1. Το τελευταίο Πρωτόκολλο δείχνει ότι μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές καθώς στο Βήμα 4 (Οπτική έκλυση) ο χρόνος ανάγνωσης tcw_i επεκτείνεται σε υψηλότερες χρονικές τιμές.

Δεδομένου ότι το σήμα LM-OSL χρησιμοποιείται ως βασικό εργαλείο για την κατανόηση των μηχανισμών επανασύνδεσης OSL, η αναγνώριση των επιμέρους συνιστωσών OSL σε πειραματικές περιπτώσεις γίνεται αρκετά σημαντική στις διαδικασίες χαρακτηρισμού του σήματος. Οι συνιστώσες LM-OSL που μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές t_m θα μπορούσαν πιθανώς να επιτρέψουν την ανάλυση αποκωδικοποίησης με καλύτερη ανάλυση, όταν πρόκειται για υλικά με φωταύγεια που περιγράφονται μέσω της δεύτερης τάξης κινητική. Ωστόσο, αυτή η αλλαγή δεν είναι ευνοϊκή από άποψη δοσιμετρίας, καθώς συνοδεύεται από σημαντική μείωση της φωταυγειακής έντασης.

Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι η μετατόπιση των T_m και t_m ως συνάρτηση της έκλυσης της παγίδας (Πρωτόκολλα III και IV) στην TL και το LM-OSL αποδεικνύεται, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, ότι ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με τη μετατόπιση των ίδιων παραμέτρων στο Πρωτόκολλο I, καθώς μετατοπίζονται για υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης και οπτικής προτροπής σε υψηλότερες τιμές.

Συμπερασματικά, κατά την εκτέλεση ανάλυσης σήματος, συνιστάται έντονα η επιλογή πειραματικών συνθηκών και παραμέτρων LM-OSL που ευνοούν τη μετατόπιση του t_m , κάτι που θα μπορούσε να θεωρηθεί πολύ επιθυμητό για εφαρμογές πάνω στη δοσιμετρία.

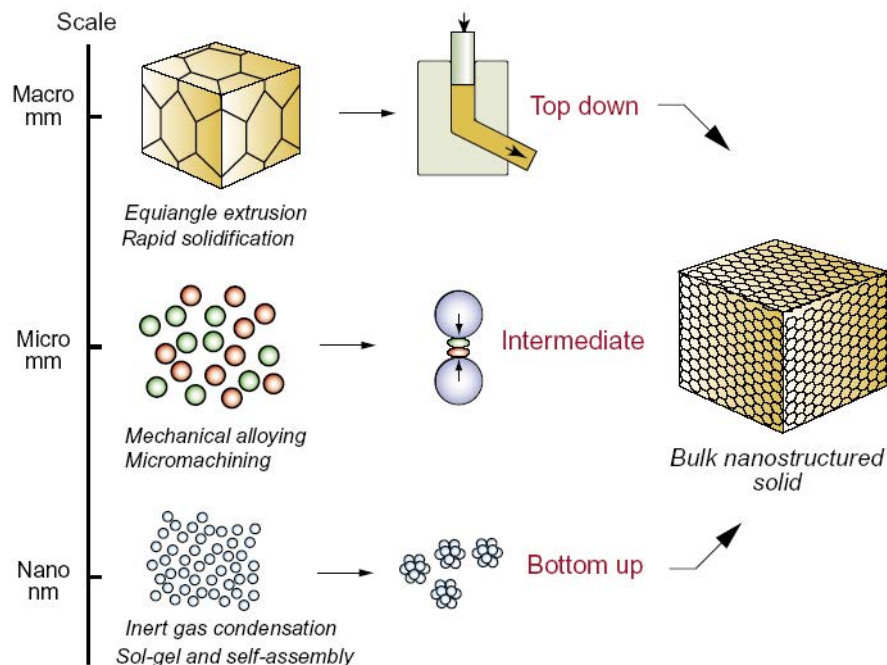
Κεφάλαιο 3^ο: Νανοδομημένα Θερμοφωταυγειακά Δοσόμετρα (Nanostructured TLDs) και μελέτη της επίπτωσης του μεγέθους σωματιδίου (particle size) στις θερμοφωταυγειακές τους ιδιότητες

I. ΘΕΩΡΙΑ

3.1 Βασική Θεωρία Νανοδομημένων Υλικών

3.1.1 Νανοδομημένα Υλικά

Τα νανοδομημένα υλικά (ή νανοϋλικά) αποτελούν μια κατηγορία υλικών με δομικά στοιχεία, όπως συσσωματώματα, κρυσταλλίτες ή μόρια, που έχουν διαστάσεις στην περιοχή από 1 έως 100 νανόμετρα (nm). Για την επίτευξη της παρασκευής τέτοιων υλικών, είναι απαραίτητες διάφορες τεχνικές μείωσης του μεγέθους της δομής τους. Η μείωση των υλικών μικρο-κλίμακας (bulk) σε νανοκλίμακα μπορεί να επιτευχθεί μέσω δύο κύριων προσεγγίσεων: των μεθόδων από-πάνω-προς-τα-κάτω (top-down) και από-κάτω-προς-τα-πάνω (bottom-up), καθώς και τον συνδυασμό των δύο (Εικόνα 3.1-1). Οι μέθοδοι από-πάνω-προς-τα-κάτω περιλαμβάνουν τη διάσπαση ή την αποσύνθεση των υλικών σε μικρότερες νανοδομές. Κάποιες κοινές τεχνικές περιλαμβάνουν τη μηχανική άλεση (milling), όπου τα υλικά υποβάλλονται σε υψηλές μηχανικές δυνάμεις για να διασπαστούν σε νανοςωματίδια, και τη λιθογραφία, η οποία χρησιμοποιεί τεχνικές όπως η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων για τη δημιουργία και τη χάραξη προτύπων σε νανοδομές.



Εικόνα 3.1-1: Ενδεικτικά παραδείγματα τεχνικών μείωσης των δομικών διαστάσεων σε υλικά
(Πηγή: <https://www.slideshare.net/slideshow/development-of-food-packaging-based-on-nanomaterials/77920735>)

Από την άλλη πλευρά, οι μέθοδοι από-κάτω-προς-τα-πάνω περιλαμβάνουν την κατασκευή νανοδομών από ατομικά ή μοριακά στοιχεία μέσω χημικών ή φυσικών διεργασιών. Παραδείγματα

αυτών των μεθόδων περιλαμβάνουν τη κατακρήμνιση (precipitation), όπου αφορά τη δημιουργία στερεών σωματιδίων από μια διάλυση μέσω της προσθήκης ενός μη διαλυτικού ή με την αλλαγή των συνθηκών όπως η θερμοκρασία ή το pH, και τη σύνθεση με sol-gel, όπου ένα κολλοειδές διάλυμα υφίσταται υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση για να σχηματίσει ένα δίκτυο γέλης, το οποίο ξηραίνεται και αφυδατώνεται για να παραχθούν νανοσωματίδια. Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν τη σύνθεση μικρογαλακτώματος, όπου χρησιμοποιούνται επιφανειοδραστικές ουσίες για να δημιουργηθούν αντιδραστήρια, και την κ κλώση, όπου ένα διάλυμα πολυμερούς συνθέτει νανοϊνες μέσω της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από παράγοντες όπως το επιθυμητό υλικό, τη μορφολογία, και τις απαιτήσεις κλίμακας και οικονομικής δυνατότητας. Ο συνδυασμός των μεθόδων από-πάνω-προς-τα-κάτω και από-κάτω-προς-τα-πάνω μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μοναδικές νανοδομές με προσαρμοσμένες ιδιότητες (Baig et al., 2021; Polyzou et al., 2021; Abin et al., 2022).

3.1.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοδομημένων υλικών με εφαρμογές στη δοσιμετρία

Στη προτρεπόμενη φωταύγεια, νανοδομημένα υλικά νοούνται τα ανόργανα στερεά με δομές νανοκλίμακας ή μερικών νανοδομών, όσον αφορά το μέγεθος τη κρυσταλλικής δομής και της κρυσταλλικής διαμέτρου (Salah, 2011). Τα χαρακτηριστικά της ύλης σε αυτή την κλίμακα διαφέρουν σημαντικά από εκείνα των μεμονωμένων ατόμων ή μορίων. Το μέγεθος και άλλα χαρακτηριστικά επηρεάζουν τις φυσικοχημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους, καθώς συχνά παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές σε σχέση με τα χαρακτηριστικά που έχουν στη μικροκλίμακα (bulk). Τα τελευταία χρόνια, έχουν προσελκύσει σημαντική αναγνωρίσιμη δραστηριότητα σε πολλούς διαφορετικούς τομείς της επιστήμης των υλικών. Εμφανίζουν μοναδικές φυσικές συμπεριφορές, από τομείς όπως τα θερμοηλεκτρικά υλικά μέχρι τη νανοβιοτεχνολογία (Hatzikraniotis et al., 2017; Kunz-Schughart et al., 2017; Vlachos et al., 2017; Polymeris et al., 2021; Yassen et al., 2022; Abaas et al., 2023). Στη Προτρεπόμενη Φωταύγεια (SL), η σημασία τους έχει λάβει σημαντική προσοχή, καθώς ενσωματώνονται αποδοτικά ως οπτικά μέσα σε εφαρμογές προβολής, χαμηλής ενέργειας επίπεδες οθόνες, μετατροπείς ηλιακής ενέργειας, οπτικούς ενισχυτές, αλλά και θερμοφωταυγεία δοσιμέτρα (TLDs) (Kortov et al., 2014; Nikiforov et al., 2014; Azorín-Nieto, 2015; Kadam et al., 2022). Λόγω της μονωτικής και ημιαγωγικής φύσης τους, τα νανοδομημένα TLDs έχουν εξεταστεί εκτενώς για την αλληλεπίδρασή τους με την ιονίζουσα ακτινοβολία. Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία (Lochab et al., 2007, 2008; Salah et al., 2009; Pei et al., 2021; Zhuang et al., 2021), έχει μελετηθεί λεπτομερώς η γραμμική συμπεριφορά απόκρισης δόσης τους, σε ένα ευρύ φάσμα έκθεσης σε υψηλές δόσεις. Το χαρακτηριστικό αυτό τα καθιστά ιδανικούς υποψήφιους για δοσιμετρία υψηλών δόσεων σε πυρηνικές

εφαρμογές, καθώς ανταποκρίνονται ανάλογα όταν υποβάλλονται σε ακτινοβολία υψηλών ενεργειών, όπως ακτίνες γ και βαριά φορτισμένα σωματίδια.

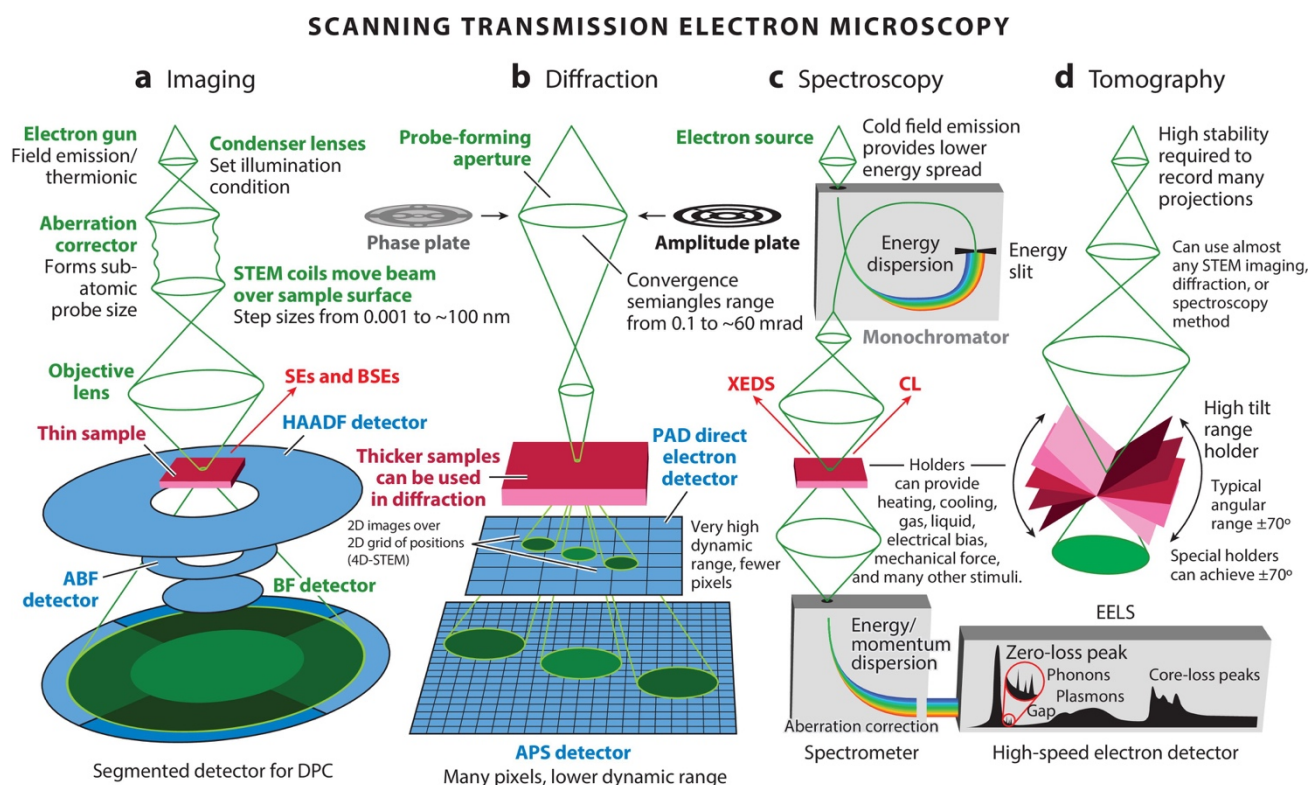
Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που εμφανίζουν τα νανοδομημένα TLDs, ειδικότερα στη θερμοφωταύγεια, είναι ότι καθώς μεταβαίνουν σε μικρότερα μεγέθη δομών, τα φωταυγειακά σήματα των υλικών τείνουν να αποπλέκονται και να απλοποιούνται, κάνοντας έτσι καλύτερη την διάκριση των ενεργειακών επιπέδων, αλλά και τις ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων (Salah et al., 2007). Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι κρίσιμο να διερευνηθούν περαιτέρω τα θερμοφωταυγειακά χαρακτηριστικά τους σε διάφορες περιπτώσεις, προκειμένου να κατανοηθούν οι υποκείμενοι μηχανισμοί και να εξαχθούν πολύτιμες πληροφορίες μελετώντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους μέσω πειραματικών σημάτων φωταύγειας, όπως και θεωρητικών προσομοιώσεων.

Η γεωμετρική δομή/μορφή μιας κορυφής TL αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό των παραμέτρων παγίδευσης σύμφωνα με τα διακριτά επίπεδα ενέργειας μέσα στη δομή του κρυστάλλου. Επιπλέον, αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο για την εγκυρότητα των αντίστοιχων φαινομενολογικών μοντέλων. Σε όλες τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτως της φύσης του υλικού και του μεγέθους των σωματιδίων του, μακροσκοπικά χαρακτηριστικά όπως το σήμα της κορυφής TL και οι αντίστοιχες παράμετροι, χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των κινητικών παραμέτρων και της ενέργειας ενεργοποίησης μιας απομονωμένης κορυφής λάμψης. Πιο συγκεκριμένα, ενδεικτικές παράμετροι όπως η μέγιστη ένταση (I_m) και η θερμοκρασιακή θέση που αντιστοιχεί σε αυτή την ένταση (T_m). Άλλα σημαντικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά είναι το πλάτος της κορυφής λάμψης στο μισό της μέγιστης έντασης (ω) και οι θερμοκρασιακές θέσεις (T_1, T_2) όπου η ένταση είναι η μισή της μέγιστης τιμής. Αυτές είναι οι ίδιες παράμετροι που σχετίζονται με την εξαγωγή των αναλυτικών εκφράσεων που χρησιμοποιούνται στην Αποσυνέλιξη Υπολογιστικής Καμπύλης Λάμψης (Computerized Glow-Curve Deconvolution, CGCD) (Εξίσωση 2.58, Πίνακας 2.1-1) των σύνθετων καμπυλών φωταύγειας, μαζί με την ενέργεια ενεργοποίησης (Kitis et al., 2019; Kundu et al., 2021).

3.1.3 Μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού νανοδομημένων δοσιμέτρων

Ο χαρακτηρισμός της δομής των νανοδομημένων υλικών είναι κρίσιμος για την κατανόηση των μοναδικών ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς τους. Διάφορες προηγμένες τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ανάλυση αυτών των υλικών στη νανοκλίμακα. Τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy, SEM), όπως η διαπεραστική ηλεκτρονική μικροσκοπία (Transmission Electron Microscopy, TEM) και η σαρωτική διαπεραστική ηλεκτρονική μικροσκοπία (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), είναι θεμελιώδεις για τον χαρακτηρισμό νανοδομών. Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούν δέσμη ηλεκτρονίων για την απόκτηση εικόνων υψηλής ανάλυσης και δομικών

πληροφοριών σε ατομική κλίμακα, αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες σχετικά με το μέγεθος, το σχήμα, την κρυσταλλικότητα και τα ελαττώματα των νανοσωματιδίων, νανοσωλήνων και άλλων νανοδομών. Προηγμένες τεχνικές όπως η απεικόνιση υψηλής γωνίας σκότους (High-angle annular dark-field imaging, HAADF) στο STEM μπορούν να παρέχουν ατομική ανάλυση χαρτογράφησης στοιχείων, επιτρέποντας τη μελέτη των συνθετικών διαφορών μέσα στις νανοδομές. Η περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και της φάσης σύνθεσης. Μέσω της ανάλυσης των προτύπων περίθλασης των ακτίνων Χ που διασκορπίζονται από το υλικό, μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη διάταξη των ατόμων, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την καταπόνηση. Προηγμένες τεχνικές XRD, όπως η περίθλαση σε χαμηλή γωνία (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD) και η σκέδαση ακτίνων Χ μικρής γωνίας (Small-angle X-ray Scattering, SAXS), μπορούν να παρέχουν πρόσθετες γνώσεις για τη δομή της επιφάνειας και την πορώδη δομή των νανοδομημένων υλικών.



Εικόνα 3.1-2: Τεχνικές χαρακτηρισμού δομών των υλικών
(Πηγή: Orphus, 2023)

Επίσης, διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της χημικής σύνθεσης, της δέσμευσης και της ηλεκτρονιακής δομής των νανοδομημένων υλικών. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES) μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τη σύνθεση της επιφάνειας και τις χημικές καταστάσεις των νανοδομών. Η

φασματοσκοπία Raman και η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι χρήσιμες για τη μελέτη των δονητικών φάσεων και της μοριακής δομής των νανοσωματιδίων. Καθώς και τεχνικές όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) και η φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) μπορούν να αποκαλύψουν λεπτομέρειες σχετικά με το τοπικό ατομικό περιβάλλον και την ηλεκτρονική δομή (Moriarty, 2001; Tasic et al., 2022).

3.1.4 Στόχοι Κεφαλαίου

3.1.4.1 Διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους στις θερμοφωταυγειακές ιδιότητες

Στην εκτενή βιβλιογραφία, η πλειονότητα των μελετών αναφέρει τις δοσιμετρικές ιδιότητες ενός προεπιλεγμένου μεγέθους κρυσταλλιτών για το κάθε εκάστοτε υλικό. Για μια εκτενή ανασκόπηση τέτοιων μελετών, οι αναγνώστες μπορούν να ανατρέξουν στους Salah et al. (2006), Lochab et al. (2007), Salah (2011), Kadam et al. (2022). Οι μελέτες που αναφέρουν εκτενώς, είτε τη μορφή, είτε τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καμπυλών TL σε σχέση με το κρυσταλλικό μέγεθος στη νανοκλίμακα, είναι αρκετά περιορισμένες. Η παρούσα ενότητα βασίζεται κυρίως σε προηγούμενες σχετιζόμενες μελέτες (Pandey et al., 2002, 2003; Salah et al., 2007; Altunal et al., 2020; Mandlik et al., 2020; Saran et al., 2021), που έχουν ερευνήσει και μελετήσει διάφορα υλικά για διαφορετικά δομικά μεγέθη, μέσω διαφόρων τεχνικών παρασκευής, για να ερευνήσουν την απόκριση φωταύγειας (είτε TL είτε OSL) αυτών των υλικών στην ιονίζουσα ακτινοβολία.

Στην παρούσα περίπτωση, δύο ζητήματα πρέπει να επισημανθούν: (α) τα TLDs των προαναφερόμενων μελετών επιλέχθηκαν σκόπιμα από τους ερευνητές που μελέτησαν διαφορετικές περιπτώσεις και επιδράσεις χωρίς όλες να ακολουθούν την ίδια επιστημονική κατεύθυνση. Ενώ κάποιες από αυτές τις μελέτες διερεύνησαν την απόκριση των TLDs σε υψηλές δόσεις, άλλες μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών τεχνικών παρασκευής και (β) πρόκειται κυρίως για μια ανασκοπική μελέτη που διερευνά τα μακροσκοπικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά διαφόρων σημάτων TL για διαφορετικά κλασματικά μεγέθη με σκοπό να μελετήσει την επίδραση της μετάβασης από μικρο- σε νανο-κλίμακα καθαρά από μια πειραματική άποψη που περιλαμβάνει την ανάλυση σήματος.

Κατά την παρασκευή και επεξεργασία λαμβάνονται υπόψη σοβαροί παράγοντες, όπως η τοξικότητα των νανοϋλικών και η δυσκολία στον χαρακτηρισμό των μεγεθών των σωματιδίων τους. Έτσι, η παρούσα ενότητα, συγκεντρώνει αρκετές ήδη δημοσιευμένες μελέτες περιπτώσεων δοσιμετρικών υλικών TL για ποικιλία μεγεθών κρυσταλλιτών, κυρίως στη νανοκλίμακα, ακολουθώντας δύο στόχους: (α) τη διερεύνηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών συγκεκριμένων κορυφών TL αναφοράς σε διάφορα νανοϋλικά σε σχέση με τα κλάσματα των κρυσταλλιτών σε όρους τυπικών

γεωμετρικών παραμέτρων όπως I_m , T_m και ω , και (β) την εξέταση της επίδρασης αυτών των αποτελεσμάτων στις κινητικές παραμέτρους που προέκυψαν είτε μέσω της Μεθόδου Σχήματος Κορυφής (Peak Shape Methods, PSM), είτε μέσω προσεγγίσεων αποσυνέλιξης. Οι μελέτες περιπτώσεων περιλαμβάνουν υλικά που μεταβαίνουν από μικροκλίμακα σε νανοκλίμακα κρυσταλλικών μεγεθών και έχουν τουλάχιστον περισσότερα από δύο κλασματικά μεγέθη στη νανοκλίμακα, συγκεκριμένα μεγέθη μικρότερα από 100 nm. Η θεμελιώδης βάση αυτής της μελέτης ήταν να διερευνήσει πώς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά διαφοροποιούνται ή ακόμα και αποκλίνουν πλήρως καθώς το υλικό μεταβαίνει από την μικροκλίμακα στη νανοκλίμακα. Δεδομένου ότι οι TL ιδιότητες για διαφορετικά κλασματικά μεγέθη δεν διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά τη γεωμετρική δομή, η μελέτη αυτών των περιπτώσεων με τη μέθοδο CGCD θα είναι επωφελής για την εξαγωγή ουσιαστικών πληροφοριών σχετικά με τους υποκείμενους φυσικούς μηχανισμούς. Επίσης συζητήθηκε, πώς αυτές οι περιπτώσεις πρέπει να αντιμετωπίζονται ή τι πρέπει να αναμένει κάποιος κατά τη μελέτη τους (Tsoutsoumanos et al., 2023a).

3.1.4.2 Προσομοίωση αλληλεπίδρασης ενός νανοδομημένου δοσιμέτρου με την ακτινοβολία

Οι θεωρητικές μελέτες για τα φαινομενολογικά μοντέλα της διεγερμένης φωταύγειας (SL), συγκεκριμένα οι προσομοιώσεις βασισμένες στα μοντέλα OTOR και IMTS, έχουν κερδίσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να αντιπροσωπεύουν κατάλληλα τις φυσικές διεργασίες του φαινομένου της θερμοφωταύγειας (TL). Η παρούσα ενότητα μελετά τους θεωρητικούς μηχανισμούς των μοντέλων για να περιγράψει την αλληλεπίδραση μεταξύ τηςιονίζουσας ακτινοβολίας και ενός θεωρητικού νανοδομημένου υλικού που μιμείται τα χαρακτηριστικά ενός πραγματικού δοσιμέτρου θερμοφωταύγειας (TLD), ιδίως καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται προοδευτικά. Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών μελετών στη βιβλιογραφία που εξετάζουν τα φωταυγειακά χαρακτηριστικά νανοδομημένων ανόργανων υλικών. Αυτές οι έρευνες συγκεκριμένα εξετάζουν την επίδραση της μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως η μηχανική άλεση, συγκεκριμένα την τεχνική ball milling (Pandey et al., 2003; Sahare et al., 2007, 2010; Polymeris et al., 2018; Saran et al., 2021; Mandlik et al., 2019), καθώς και άλλες μεθόδους σύνθεσης όπως sol-gel (Altunal et al., 2018, 2020) και precipitation (Pandey et al., 2002; Salah et al., 2007, 2009; Salah, 2011; Altunal et al., 2020). Πολλές από αυτές τις μελέτες εστιάζουν σε διάφορα θέματα, συμπεριλαμβανομένων των διαφορών στις μεθόδους παρασκευής και της εξάρτησης των υλικών από τη δόση ακτινοβολίας. Ωστόσο, δεδομένου ότι έχουν δημοσιεύσει πειραματικά δεδομένα για υλικά TLD για διαφορετικά κλάσματα μεγεθών και τις αντίστοιχες εντάσεις TL, αυτά τα δεδομένα μπορούν να συγκριθούν με τα αποτελέσματα που προκύπτουν μέσω των διαδικασιών προσομοίωσης.

Επιπλέον, υπάρχουν αρκετές ενδιαφέρουσες μελέτες που διερευνούν θεωρητικές πτυχές των φαινομένων SL (Morbit et al., 2002; Kortov et al., 2006; Chen and Pagonis, 2014; Popko and Weinstein, 2016; Gemechu et al., 2017; Pagonis and Truong, 2018; Merezhnikov et al., 2019, 2020; Benavente et al., 2020; Sadek, 2020; Pagonis, 2021). Έρευνες αυτού του είδους αποτελούν τη βάση για την εξέταση μιας ευρείας γκάμας διαφορετικών φυσικών προσεγγίσεων και έχουν σημαντική επίδραση στην πειραματική ανάλυση. Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, η παρούσα ενότητα επιδιώκει επίσης άλλον έναν διπλό στόχο: (α) τη δημιουργία θεωρητικών καμπυλών λάμπης TL μέσω των μοντέλων OTOR και IMTS τροποποιώντας τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των διαθέσιμων παγίδων και (β) τη διερεύνηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών αυτών των καμπυλών TL αναλύοντας βασικές γεωμετρικές παραμέτρους όπως I_m , T_m , ω , μαζί με τον υπολογισμό των παραμέτρων παγίδευσης ηλεκτρονίων, συμπεριλαμβανομένων της ενέργειας ενεργοποίησης (E_α) και της τάξης κινητικής (b). Αυτή η αναλυτική προσέγγιση διευκολύνει την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αυτές οι καμπύλες TL αναπτύσσονται και μεταβάλλονται (Gleiter, 2000; Lochab et al., 2007, 2008; Salah et al., 2009; Salah, 2011; Sun and Sakka, 2014; Pagonis and Chen, 2015; Mandlik et al., 2019; Saran et al., 2021; Tsoutsoumanos et al., 2023b).

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.2 Διερεύνηση Θερμοφωταυγειακών Χαρακτηριστικών

3.2.1 Διερεύνηση Θερμοφωταυγειακών Χαρακτηριστικών Δοσιμέτρων διαφορετικών μεγεθών μέσω περιπτώσεων πειραματικών μελετών (Case Studies)

Όπως προαναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες (Ενότητες 3.1.4.1 και 3.1.4.2), συλλέχθηκαν πειραματικά δεδομένα για περιπτώσεις όπου συγκεκριμένα δοσιμετρικά υλικά ήταν διαθέσιμα σε διαφορετικά κλασματικά μεγέθη, και συγκεκριμένα καθώς η κρυσταλλική διάμετρος των νανοδομημένων υλικών μειώνονταν σταδιακά. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη τη δυσκολία μείωσης του μεγέθους αυτών των υλικών μέσω διαφορετικών μεθόδων παρασκευής, η ιδανική περίπτωση ήταν να αναλυθούν πειραματικές καμπύλες TL για τουλάχιστον δύο μεγέθη κρυσταλλιτών ή περισσότερα, στη νανοκλίμακα. Η παρούσα ανάλυση περιλαμβάνει στερεά υλικά όπως το BeO (Altun et al., 2018, 2020) σε καθαρή μορφή, το LiF:Mg,Cu,P (Salah et al., 2007), το NaLiPO₄:Eu (Saran et al., 2021), το CaSO₄:Eu (Mandlik et al., 2020) και άλλες πολύπλοκες κρυσταλλικές δομές, όπως τα LiNaSO₄:Eu (Pandey et al., 2003), K₂Ca₂(SO₄)₃:Eu (Pandey et al., 2002). Όλα τα δεδομένα προέρχονται από προηγούμενες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία. Τέλος, μελετήθηκε και ένα γεωλογικό υλικό, ένας φθοροαπατίτης Ca₅(PO₄)₃F που προέρχεται από το Durango του Μεξικού για δύο διαφορετικά κλασματικά μεγέθη. Τα δεδομένα αυτά προήλθαν από τους συγγραφείς της μελέτης του Polymeris et al (2018).

3.2.2 FWHM και Κανονικοποίηση

Η ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών μιας φωτοκαμπύλης TL είναι η θεμελιώδης και πρακτική προσέγγιση για την εκτίμηση των χαρακτηριστικών των παγίδων του κρυστάλλου. Οι μετρήσεις λίγων αλλά συγκεκριμένων σημείων των δεδομένων στην φωτοκαμπύλη αποτελούν τη βάση για αυτές τις διαδικασίες (Grosswiener, 1953; Halperin et al., 1960). Σημείο εκκίνησης για την ανάπτυξη της προσδιορισμού χαρακτηριστικών του σχήματος της κορυφής είναι τα έργα Chen 1969a και 1969b. Μέσω αυτών, παρέχεται μια εμπεριστατωμένη προσέγγιση για τον προσδιορισμό των συντελεστών των εξισώσεων για πρώτη και δεύτερη τάξη κινητικής συνδυάζοντας επίσης όλες τις προϋπάρχουσες τεχνικές. Όπως προαναφέρθηκε στη παρούσα διατριβή, η στοιχειώδης βάση αυτής της μεθόδου εξαρτάται από ορισμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Με την εξέταση και την εξέλιξη αυτών των εκφράσεων, οι Kitis and Pagonis (2007), Kitis et al. (2008, 2019), Subedi et al. (2010) γενίκευσαν τη χρήση και την επίδραση αυτών των παραμέτρων, ειδικά στη θερμοφωταύγεια για υλικά

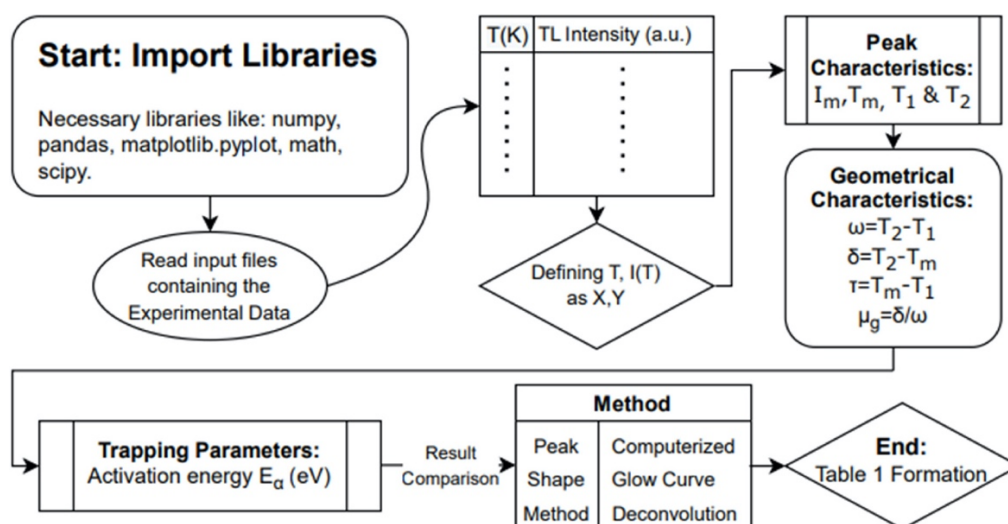
που εμφανίζουν μια κυρίαρχη μονή φωτοκαμπύλη. Αυτές οι γεωμετρικές ποσότητες μπορούν να οριστούν ως $\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$ και σημαντικότερα η $\omega = T_2 - T_1$ καθώς και το παράγοντα συμμετρίας (ή γεωμετρικός παράγοντας) $\mu_g = \delta/\omega$. Η αποκαλούμενη υπόθεση του τριγώνου, η οποία μπορεί να αναπαρασταθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους και καθένας από αυτούς οδηγεί σε μια μοναδική οικογένεια σχέσεων που παρέχει τη βάση για την παραγωγή των υπάρχουσών PSM και των φαινομενολογικών μοντέλων που προκύπτουν από αυτές (Kitis and Pagonis, 2007). Παρόλο που στη PSM, ο υπολογισμός του FWHM (ω) περιλαμβάνεται ως ένα βήμα προς τον υπολογισμό των παραμέτρων σχήματος της κορυφής, οι τιμές του ω θα χρησιμοποιηθούν ως ανεξάρτητες και αρχικές διερευνητικές παράμετροι για τη διαφοροποίηση των σχημάτων των κορυφών φωτοβολίας TL.

Συγκεκριμένα, στη παρούσα περίπτωση, μετά τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά εκτιμήθηκαν και ορίστηκαν για κάθε υλικό και κάθε μέγεθος κρυστάλλου. Ένα σημαντικό βήμα αυτής της μελέτης για την καλύτερη απεικόνιση οποιασδήποτε επίπτωσης σχετικά με αυτή τη διαδικασία ήταν η διαχείριση των δεδομένων, συγκεκριμένα η κανονικοποίηση των δεδομένων. Στην περιγραφική στατιστική, η κανονικοποίηση μπορεί να αναφέρεται σε διάφορες έννοιες και εφαρμογές, αλλά σε αυτή την περίπτωση ακολουθήθηκε η απλούστερη ορισμός της κανονικοποίησης των τιμών και πιο συγκεκριμένα η διαδικασία μετατροπής τους σε μια θεωρητικά κοινή κλίμακα, όλες οι τιμές μετατράπηκαν σε ένα εύρος μεταξύ 0 και 1 διαιρώντας κάθε σημείο δεδομένων με τη μέγιστη τιμή έντασης TL (I_m). Η κανονικοποίηση, φυσικά, μπορεί επίσης να σχετίζεται με πιο σύνθετες προσαρμογές σε πιο σύνθετες καταστάσεις όπου ο στόχος είναι να αντιστοιχιστούν πλήρεις κατανομές πιθανότητας των τροποποιημένων δεδομένων.

3.2.3 Εκτίμηση γεωμετρικών χαρακτηριστικών

Κατά τις πρακτικές εφαρμογές σε απλούστερες πειραματικές περιπτώσεις μεμονωμένων καμπυλών κορυφών φωτοβολίας, όπως αριθμητικές προσομοιώσεις μέσω μοντέλων όπως το One Trap – One Recombination Center (OTOR) ή τα μοντέλα Non-Interactive και Interactive Multi-Trap System (NMTS και IMTS) για προκαθορισμένες αρχικές συνθήκες, δεν προκύπτουν εμφανείς δυσκολίες στην εκτίμηση των γεωμετρικών συντελεστών από υπολογιστική άποψη. Ακόμα και χωρίς τη βοήθεια προϋπάρχοντος λογισμικού, μπορούν εύκολα να εκτιμηθούν οι περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες μέσω απλών παρατηρήσεων. Ένας άλλος στόχος αυτής της μελέτης ήταν η δημιουργία ενός script, όπου αυτοί οι παράγοντες θα μπορούσαν να εκτιμηθούν αυτόματα από έναν αλγόριθμο. Στην Εικόνα 3.2-1, περιλαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής (Flowchart) που περιγράφει όλη τη διαδικασία της ανάλυσης. Λόγω της αντίστοιχης αναγνωσιμότητας και ευκολίας, η Python επιτρέπει την ανάπτυξη τέτοιων λύσεων λογισμικού. Αρχικά, η όλη διαδικασία εκτίμησης προσεγγίστηκε καθαρά μαθηματικά. Αυτό είναι ιδανικό για προσομοιώσεις, επειδή ο αριθμός των σημείων δεδομένων σε αυτές τις

περιπτώσεις μπορεί να προκαθοριστεί, δεν παρουσιάζουν καμία αστάθεια, και οι εκτιμήσεις έχουν υψηλή ακρίβεια. Σχετικά με αυτή τη μελέτη, τα δεδομένα συλλέχθηκαν από διάφορες πειραματικές περιπτώσεις, όπου οι διαδικασίες καταγραφής του σήματος ακολούθησαν διαφορετικές συνθήκες. Ως εκ τούτου, τα πειραματικά δεδομένα δεν ακολούθησαν μια καθολικότητα στη δομή τους, καθώς διέφεραν σε παραμέτρους όπως ο αριθμός των σημείων δεδομένων.



Εικόνα 3.2-1: Flowchart της μεθοδολογικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε μέσω Python (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Επιπλέον, ορισμένα υλικά παρουσίασαν διακυμάνσεις και είχαν σύνθετα συστήματα καμπυλών, ενώ επίσης τα σήματα αυτών των υλικών καταγράφηκαν για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης ($^{\circ}\text{C/s}$). Άμεσες προσεγγίσεις όπως η χρήση της `scipy.interpolate.UnivariateSpline`, μιας συνάρτησης ικανής να βρει την καμπύλη σε οποιαδήποτε κατανομή, αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές λόγω της πολυπλοκότητας των δομών δεδομένων και των συστημάτων καμπυλών, και κυρίως επειδή αυτή η συνάρτηση εφαρμόζεται σε μη στρεβλωμένες κατανομές υψηλής κανονικότητας.

Για να εκτιμηθούν αλγοριθμικά οι γεωμετρικοί παράμετροι, αναπτύχθηκε ένα script όπου οι παράμετροι προσδιορίστηκαν με τη διαίρεση της καμπύλης κορυφής φωτοβολίας σε μια ανοδική και μια καθοδική σειρά χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς το T_m . Ένα σημαντικό μέρος της διαδικασίας βασίστηκε στον παρακάτω κώδικα:

```

### TL & T are the data series from the experimental measurements ###

# Find the Im and the corresponding temperature
Im = max(TL)
Tm = T[Im.argmax()]

#Create a DataFrame in order to find the right row and slice the series
df = pd.DataFrame(TL, columns = ['A'])
loc0 = df[df['A'] == Im].index[0]
  
```

```

# Low temperature half maximum
Im_half = max(TL[0:loc0])/2

# Find the low temperature that corresponds to the half maximum
x = T[0:loc0]
y = TL[0:loc0]

# y should be sorted for both of these methods
order = np.argsort(y)
y = y[order]
x = x[order]

def selection_point(input, x, y):
    return x[y.searchsorted(input, 'left')]

T1 = selection_point(Im_half, x, y)

# High temperature half maximum
im_half = max(TL[loc0:])/2

# Find the high temperature that corresponds to the half maximum
x' = T[loc0:]
y' = TL[loc0:]

# y should be sorted again for these method
order' = np.argsort(y')
y' = y'[order']
x' = x'[order']

T2 = selection_point(im_half, x', y')

```

Αυτή η μέθοδος αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική σε κάθε περίπτωση που δοκιμάστηκε, καθώς εφαρμόστηκε σε προσομοιώσεις θεωρητικών καμπυλών και τα αποτελέσματα συμφωνούσαν πλήρως με τις άλλες τεχνικές εκτίμησης.

3.2.4 Εκτίμηση παραμέτρων παγίδων ηλεκτρονίων

Ένα από τα πιο σημαντικά σημεία στην έρευνα της Θερμικά Διεγερμένης Φωταύγειας (TL) είναι η εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) από μια διακριτή καμπύλη φωτοβολίας TL (Borbón-Núñez and Furetta, 2017). Οι δύο κυρίαρχες μέθοδοι για την εκτίμηση τέτοιων ενεργειών είναι κυρίως η PSM (Chen 1969a, 1969b) και η μέθοδος CGCD (Kitis et al., 1998; Furetta, 2001). Και οι δύο αυτές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν σε πειραματικά σήματα, αλλά όπως προαναφέρθηκε, η PSM μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για περιπτώσεις μεμονωμένων φωτοκαμπυλών. Αντίθετα, η CGCD μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για συστήματα σύνθετων καμπυλών, σε μια διαδικασία που θεωρητικά διαχωρίζει κάθε υπάρχουσα καμπύλη μέσα στο σύστημα πολλαπλών παγίδων και παρέχει τα φυσικά χαρακτηριστικά για κάθε μία από αυτές. Ανάλογα με το υλικό και την TL απόκρισή του, ιδανικά και οι δύο μέθοδοι θα πρέπει να εφαρμόζονται για καλύτερη κατανόηση της φύσης και των χαρακτηριστικών

του, αλλά σε πολλές περιπτώσεις αυτή η διαδικασία γίνεται χρονοβόρα και επίσης μη πρακτική. Επιπλέον, για τη μελέτη των ελαττωμάτων σε στερεά μέσω της φωτοβολίας TL αποκλειστικά, αυτή η διαδικασία δημιουργεί αρκετά εμπόδια στην ερμηνεία του συνολικού αποτελέσματος.

Στη PSM, μέσω του ορισμού των παραμέτρων δ , τ , ω and μ_g (Ενότητα 3.2.2), οι μαθηματικές εκφράσεις που προκύπτουν δίνονται από:

$$C_\omega = \frac{\omega \cdot I_m}{\beta \cdot n_0} \quad (3.1)$$

$$C_\delta = \frac{\delta \cdot I_m}{\beta \cdot n_m} \quad (3.2)$$

$$C_\tau = \frac{\tau \cdot I_m}{\beta \cdot (n_0 - n_m)} \quad (3.3)$$

Όπου, I_m εκφράζει τη μέγιστη ένταση TL, β είναι ο ρυθμός θέρμανσης, $n_m = \int_{T_m}^{\infty} I dt$ είναι η συγκέντρωση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων στο μέγιστο (μισό ολοκλήρωμα στη μέγιστη υψηλή θερμοκρασία) cm^{-3} , $n_0 = \int_0^{T_{max}} I dt$ είναι η αρχική συγκέντρωση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων (συνολικό ολοκλήρωμα) cm^{-3} και οι C_ω , C_δ , C_τ είναι οι ποσότητες που χαρακτηρίζουν το βαθμό με τον οποίο η περιοχή μιας μεμονωμένης καμπύλης φωτοβολίας προσεγγίζει την περιοχή ενός τριγώνου. Για όλες τις φωτοκαμπύλες που παράγονται με ενέργειες ενεργοποίησης μεταξύ 0.1 και 1.6 eV και παράγοντες συχνότητας μεταξύ 10^9 και $10^{13} s^{-1}$, αυτές οι σταθερές αλλάζουν ελάχιστα (Chen, 1969a, 1969b; Kitis and Pagonis, 2007; Kitis et al., 2008).

Η εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης βασίζεται στην ω και στον ολοκληρωμένο συντελεστή συμμετρίας (ή παράγοντα χαρακτηριστικών), ο οποίος μπορεί να οριστεί ως ο λόγος της συγκέντρωσης των παγιδευμένων ηλεκτρονίων στο μέγιστο (n_m) προς την αρχική συγκέντρωση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων (n_0), δηλαδή $\mu'_g = \frac{n_m}{n_0}$. Έτσι, σύμφωνα με τους Kitis et al. (2008, 2019), η Εξίσωση 3.1 θα μπορούσε να εκφραστεί ως εξής:

$$E_a = C_\omega \cdot \left(b^{\frac{b}{b-1}} \right) \cdot \frac{k \cdot T_m^2}{\omega} - 2kT_m \quad (3.4)$$

Η εκτίμηση κάθε τιμής και η ερμηνεία της φυσικής της σημασίας εξαρτάται από το σχήμα της καμπύλης φωτοβολίας TL του υλικού. Σε περιπτώσεις όπου τα υλικά δεν αποδίδουν μία μεμονωμένη φωτοκαμπύλη, οι παράμετροι της μεθόδου PSM και οι αντίστοιχες υπολογιζόμενες τιμές δεν έχουν καμία φυσική σημασία. Στην παρούσα μελέτη, η παράμετρος μεγάλης σημασίας είναι ο συντελεστής συμμετρίας μ_g , καθώς ως παράμετρος μπορεί να απεικονίσει οποιαδήποτε αλλαγή από γεωμετρική άποψη. Η τιμή της κυμαίνεται από 0.42 έως 0.52, με μια τιμή γύρω στο 0.42 να απεικονίζει κινητική

πρώτης τάξης, ενώ μια τιμή 0.52 απεικονίζει ένα υλικό που ακολουθεί κινητική δευτέρης τάξης. Τιμές που είναι κοντά ή μεγαλύτερες από 0.52 υποδεικνύουν ότι το υλικό έχει ένα σύνθετο σύστημα καμπυλών και θα πρέπει να εφαρμοστούν περαιτέρω μέθοδοι για την απόκτηση αποτελεσμάτων με σωστή φυσική σημασία. Επιπλέον, για περιπτώσεις ενδιάμεσης κινητικής, οι Kitis and Pagonis (2007) και Kitis et al. (2008) παρείχαν μια θεωρητική βάση από τις εκφράσεις του Chen (1969a, 1969b) χρησιμοποιώντας το εμπειρικό μοντέλο της γενικής τάξης κινητικής, αντίστοιχα. Στην τρέχουσα κατάσταση της θεωρίας TL, η περιοχή της κινητικής ενδιάμεσης τάξης περιγράφεται κυρίως από εμπειρικά μοντέλα.

3.2.5 Προσομοίωση της συγκέντρωσης των παγίδων ηλεκτρονίων για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων

Πέρα από την ανάλυση υπάρχοντων πειραματικών δεδομένων νανοδοσιμέτρων, η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται και στην ακριβή προσομοίωση της μετάβασης των υλικών από τη μικροκλίμακα στη νανοκλίμακα όπως απεικονίζεται από τα μοντέλα OTOR και IMTS. Η μελέτη εξετάζει κυρίως τα χαρακτηριστικά των θεωρητικών κορυφών φωτοβολίας TL. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτά τα μοντέλα περιγράφουν θεμελιώδεις διαδικασίες και τους υποκείμενους μηχανισμούς διαφόρων φαινομένων θερμικά διεγερμένης φωτοβολίας, χωρίς να παρέχουν πληροφορίες για τις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού. Για την επίτευξη ακριβών προσομοιώσεων, είναι κρίσιμο να καθοριστούν ακριβείς αρχικές συνθήκες.

Αρκετοί σημαντικοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη διεξαγωγή προσομοιώσεων ή μοντελοποίησης νανοϋλικών, όπως το μέγεθος, το σχήμα και η σύνθεση του υλικού, η γεωμετρική διαμόρφωση και η διάταξη της μονάδας-κυψέλης, η επιλογή της μεθόδου προσομοίωσης και οι παράμετροι του μοντέλου. Επιπλέον, είναι κρίσιμο να επικυρωθούν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με πειραματικά δεδομένα και να κατανοηθούν οι σχετικοί περιορισμοί και αβεβαιότητες. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη διεξαγωγή φυσικά σημαντικών και υψηλής ακρίβειας προσομοιώσεων.

Στην παρούσα περίπτωση, ένα κρίσιμο βήμα στη διαδικασία προσομοίωσης της εκπομπής TL ενός υλικού είναι ο προσδιορισμός των διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων και, κατά συνέπεια, ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων που είναι ικανά να καταλάβουν αυτές τις διαθέσιμες θέσεις. Η διάμετρος των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της συγκέντρωσης των παγίδων ηλεκτρονίων, η οποία είναι μια ουσιαστική παράμετρος για τα μοντέλα OTOR και IMTS, επειδή επηρεάζει την εφαρμογή της μεταφοράς και σύλληψης φορέων φορτίου που λαμβάνει χώρα μέσα στο ενεργειακό χάσμα του κρυστάλλου.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η παρούσα μελέτη προσομοιώνει ένα υποθετικό υλικό διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων που αλληλεπιδρά με την ιονίζουσα ακτινοβολία. Λαμβάνοντας υπόψη προκαθορισμένες φυσικές ιδιότητες, η μελέτη εφαρμόζει τις αρχές των στατιστικών Fermi-Dirac. Συγκεκριμένα, η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac $f(E)$ χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της πιθανότητας εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση υπό συνθήκες θερμικής ισορροπίας. Αυτή η συνάρτηση κατανομής προκύπτει από την κβαντική στατιστική και ενσωματώνει την αρχή του αποκλεισμού, η οποία απαγορεύει σε δύο ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν την ίδια κβαντική κατάσταση ταυτόχρονα (Kittel, 2005; Neamen, 2018).

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{k_B \cdot T}} + 1} \simeq e^{-\frac{E-E_f}{k_B \cdot T}} = e^{\frac{E_f-E}{k_B \cdot T}} \quad (3.5)$$

Όπου, E (eV) αντιπροσωπεύει ένα δεδομένο επίπεδο ενέργειας ως σχετική θέση ενέργειας, E_f (eV) είναι το επίπεδο ενέργειας Fermi του υλικού, $T = 300$ (K) είναι περίπου η θερμοκρασία δωματίου, και $k = k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ είναι η σταθερά του Boltzmann. Σε αυτή τη μελέτη, για απλότητα στους υπολογισμούς και εφόσον το υλικό θεωρείται υποθετικό, το επίπεδο Fermi μπορεί να υιοθετήσει διάφορες τιμές. Ωστόσο, μια προσέγγιση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να αναπαρασταθεί μια σχετική θέση ενός επιπέδου ενέργειας σε σχέση με την ζώνη αγωγιμότητας. Στην πραγματικότητα, το επίπεδο Fermi καθορίζεται από τη συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή δομή και το διάγραμμα ενεργειακής ζώνης του υλικού (Parr and Yang, 1994).

Επιπλέον, ένα βασικό βήμα είναι η εκτίμηση του αριθμού των διαθέσιμων καταστάσεων ενέργειας ανά μονάδα ενεργειακού διαστήματος. Με βάση την εξίσωση Schrödinger για ελεύθερα σωματίδια σε τρεις διαστάσεις, στην βασική κατάσταση ενός συστήματος με N_e ελεύθερα ηλεκτρόνια, οι κατειλημμένες τροχιές αναπαριστώνται ως ένας σφαιρικός χώρος στον χώρο k . Για την εύρεση του συνολικού αριθμού αυτών των τροχιών σε μια δεδομένη ενέργεια E , για έναν σφαιρικό σωματίδιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω έκφραση (Kittel, 2005):

$$D(E) \equiv \frac{dN_e}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (3.6)$$

Όπου, $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3$ είναι ο όγκος του σωματιδίου, όπου d είναι η διάμετρος του σωματιδίου, m_e είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου ισούμενη με $9.109 \cdot 10^{-31}$ (kg), $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ (J · s) είναι η σταθερά του Planck και $E = 1$ eV είναι σχετική με τη ζώνη αγωγιμότητας. Το $D(E)$ αναπαριστά τον αριθμό των ορβιταλών ανά μονάδα ενεργειακού εύρους, ονομάζεται πυκνότητα καταστάσεων.

Η εκτίμηση της συγκέντρωσης παγίδων ηλεκτρονίων (N), βασισμένη στην κατανομή Fermi-Dirac $f(E)$, και στην πυκνότητα καταστάσεων $D(E)$, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$N = \int_E^{+\infty} D(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_f}{k_B T}} \int_E^{+\infty} (E - E_f)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{-E}{k_B T}} \cdot dE =$$

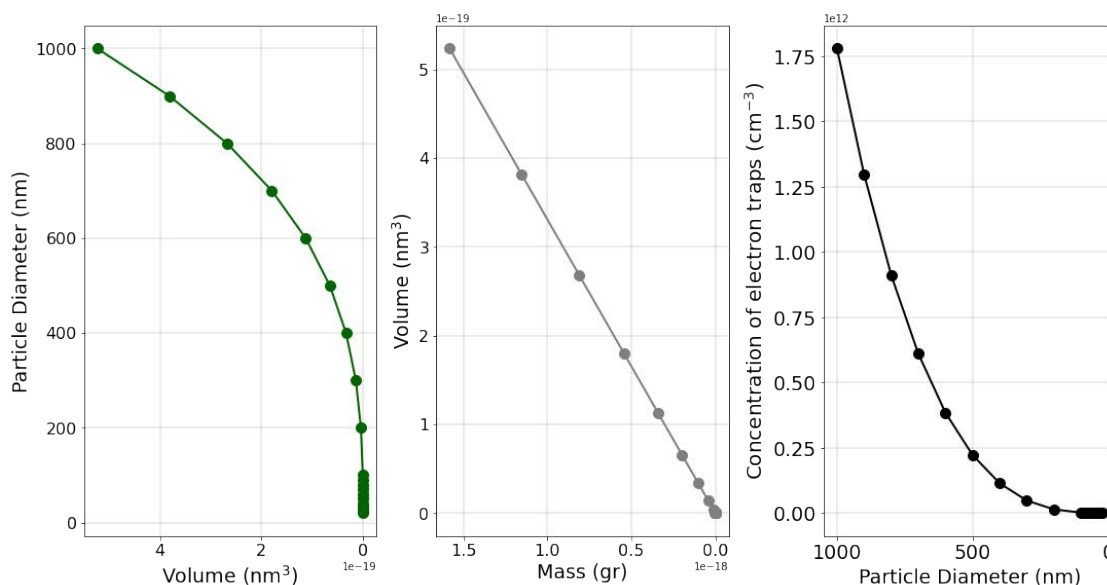
$$2V \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{E_f - E}{k_B T}} \quad (3.7)$$

Αυτή η εξίσωση συσχετίζει τη συγκέντρωση παγίδων ηλεκτρονίων με την κατάληψη μιας συγκεκριμένης ενεργειακής κατάστασης σε ένα υλικό (Chen and McKeever, 1997). Για παράδειγμα, σε έναν σφαιρικό σωματίδιο διαμέτρου 1000 nm, η συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων στο 1 eV θα μπορούσε να εκτιμηθεί περίπου στα $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Επιπλέον, για μια προσεγγιστική τιμή πυκνότητας $d \approx 3 \text{ gr/cm}^3$ (ως σημείο αναφοράς η τιμή της πυκνότητας του οξειδίου του Βηρυλλίου είναι $d_{BeO} = 3.02 \text{ gr/cm}^3$, η μάζα (gr) του σωματιδίου για κάθε κύκλο μείωσης μεγέθους μπορεί να εκτιμηθεί αντίστοιχα ($m = d \cdot V$). Να σημειωθεί πως η παρούσα μελέτη εξετάζει το τρέχον θέμα μόνο από φαινομενολογική σκοπιά, όπου κάθε σωματίδιο προέρχεται από τεχνική μείωσης μεγέθους από πάνω-προς-τα-κάτω (top-down), όπως η μηχανική άλεση (ball milling). Ολόκληρη η θεωρητική διαδικασία βασίζεται στην υπόθεση ότι λόγω της μεθόδου μείωσης μεγέθους, ένα ποσοστό της μάζας χάνεται κάθε φορά. Τα νανοσωματίδια υφίστανται επανειλημμένες συγκρούσεις με τα μέσα του μύλου, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν στην αποσπασματοποίηση αδύνατων δεσμών και στη δημιουργία νέων επιφανειών (Pandey et al., 2011). Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην απώλεια ορισμένων ατόμων ή μορίων από τα νανοσωματίδια, με αποτέλεσμα την ελάττωση της μάζας. Επίσης θεωρείται θεωρητικά ότι η πυκνότητα και η καθαρότητα του υλικού θα παραμείνουν σταθερές κατά τη διάρκεια όλων των διαδικασιών μείωσης, δηλαδή δεν θα εμφανιστούν νέες θέσεις κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας προσομοίωσης. Σε τεχνητά υλικά όπως το BeO ή το LiF, το ποσοστό καθαρότητας υπερβαίνει το 99%, με λιγότερο από το 1% του συνολικού όγκου να αντιπροσωπεύει τη μετατόπιση "ξένων" ατόμων μέσα στην πλεγματική δομή (Konstantinidis et al., 2020, 2022). Από την άλλη πλευρά, τα φυσικά γεωλογικά υλικά όπως ο χαλαζίας, οι άστριοι ή άλλα ορυκτά, εμφανίζουν χαμηλότερα ποσοστά καθαρότητας.

Το Σχήμα 3.2-1 απεικονίζει τη μεταβολή στον όγκο, μαζί με την αντίστοιχη μεταβολή στη μάζα κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου προσομοίωσης, και καθώς ο όγκος του σωματιδίου μειώνεται. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι καθώς η διάμετρος του σωματιδίου μειώνεται, ο όγκος του νανοσωματιδίου μειώνεται επίσης, αν και με πιο αργό ρυθμό. Κάτω από μια διάμετρο των 100 nm, η διαφορά γίνεται σχετικά μικρή αλλά συνεχίζει να μειώνεται. Υπό την προϋπόθεση ότι η πυκνότητα παραμένει σταθερή, η μάζα μειώνεται γραμμικά. Δεδομένου ότι η μάζα συνδέεται με τη συγκέντρωση των διαθέσιμων

παγίδων ηλεκτρονίων, είναι λογικό να συμπεράνουμε ότι η αποτελεσματική συγκέντρωση των διαθέσιμων θέσεων ανά μονάδα όγκου αλλάζει με τη διάμετρο του σωματιδίου.



Σχήμα 3.2-1: (Αριστερό Διάγραμμα) Διάμετρος σωματιδίου συναρτήσει του όγκου, (Μεσαίο Διάγραμμα) ο όγκος σωματιδίου συναρτήσει της μάζας, (Δεξιό Διάγραμμα) η συγκέντρωση των παγίδων ηλεκτρονίων συναρτήσει της διαμέτρου σωματιδίου. (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει την εκπομπή TL καθώς το υλικό μεταβαίνει στη νανοκλίμακα. Η αναπαράσταση αυτή θα πραγματοποιηθεί μέσω των μοντέλων OTOR και IMTS (Chen and Pagonis, 2014; Sadek et al., 2015; Ortega et al., 2017; Singh, 2020). Η ανάλυση των προσομοιώσεων και των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω Python. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται μέσω της διαδικασίας είναι χρήσιμες για την κατανόηση των υποκείμενων διεργασιών που διέπουν το φαινόμενο, καθώς συμβάλλουν στην εξέλιξη των εφαρμογών δοσιμετρίας (Chen et al., 1996; Bos, 2017; Sadek and Kitis, 2018; Yukihiro et al., 2022; Kitis and Pagonis, 2023).

3.2.6 Διαδικασία επιλογής κατάλληλων παραμέτρων

Είναι κρίσιμο να τονιστεί η σημασία των αρχικών συνθηκών και οι εγγενείς περιορισμοί και αβεβαιότητες που σχετίζονται με τις θεωρητικές έρευνες. Τα φαινομενολογικά μοντέλα απεικονίζουν κυρίως τις θεωρητικές πτυχές του φαινομένου TL, συγκεκριμένα την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων και παγίδων, και δεν παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την συμπεριφορά και ανταπόκριση ενός συγκεκριμένου υλικού. Σημαντική διαδικασία για την ακριβή και ρεαλιστική ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων, είτε είναι περίπλοκα είτε όχι, χωρίς την ανάγκη για πιο προηγμένες και πολύπλοκες μεθόδους (Chen and Pagonis, 2014; Kitis and Pagonis, 2023).

Όλη η βάση της θεωρητικής μελέτης βασίζεται στην προ-θεώρηση ότι καθώς η διάμετρος των σωματιδίων μειώνεται σταδιακά, η συγκέντρωση των διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων (N) που καταλαμβάνονται από διεγερμένα ηλεκτρόνια $n(t)$ επίσης μειώνεται, πράγμα που σημαίνει ότι εκλύονται λιγότερα φωτόνια (ένταση TL) με κάθε μείωση του μεγέθους. Αυτό το φαινόμενο έχει επίσης αναφερθεί σε αρκετές πειραματικές μελέτες, στις δημοσιεύσεις αυτές μπορούν να βρεθούν σχετικές πληροφορίες που αφορούν τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, τύπους και διαγράμματα πειραματικών διατάξεων (Pandey et al., 2002; Salah et al., 2004, 2007; Polymeris et al., 2018; Altun et al., 2018, 2020; Mandlik et al., 2020). Σύμφωνα με αυτές τις εργασίες, ο ακόλουθος μηχανισμός θα μπορούσε πιθανότατα να είναι υπεύθυνος στα νανοδομημένα TLDs, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα μικροκρυσταλλικά. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η επιφάνεια των TLD αυξάνεται σε σχέση με τον όγκο της, με αποτέλεσμα μια μεγαλύτερη αναλογία-επιφάνειας-προς-όγκο (surface-to-volume-ratio). Η μεγαλύτερη επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη επιφανειακή επανασύνδεση των διεγερμένων ηλεκτρονίων, αποσπώντας μερικά ηλεκτρόνια σε μη-ακτινοβόλα μονοπάτια αντί να συμβάλλουν στην ένταση TL, μειώνοντας έτσι τη συνολική ένταση TL. Ένας άλλος παράγοντας μπορεί να είναι η αύξηση των επιφανειακών ατελειών που προκαλούνται από παραμορφώσεις του πλέγματος, που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αποθήκευση μεγαλύτερης ποσότητας ενέργειας στο υλικό. Ωστόσο, η ενέργεια που απαιτείται για την απελευθέρωση αυτής της αποθηκευμένης ενέργειας ως εκπομπή TL μπορεί να είναι χαμηλή λόγω του σχηματισμού εξωτερικών καταστάσεων χαμηλής ενέργειας. Οι Salah et al. (2006) ανέφεραν αυτή τη διαδικασία ως υπεύθυνη για τη μείωση της έντασης TL σε νανοκρυσταλλικές δομές του $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (Salah et al., 2006).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όλη η διαδικασία προσομοίωσης είναι καθαρά θεωρητική, και επομένως, οι εκτιμώμενες συγκεντρώσεις των παγίδων ηλεκτρονίων και των διεγερμένων ηλεκτρονίων μπορεί να αποκλίνουν από μια πραγματική περίπτωση, είτε λόγω υπερεκτιμήσεων είτε υποεκτιμήσεων. Ο στόχος της μελέτης είναι να διερευνήσει αυτές τις αποκλίσεις και να αναλύσει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των προσομοιωμένων καμπύλων TL για να εντοπίσει πιθανές σχέσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών περιπτώσεων.

Ακολουθώντας τον παραπάνω συλλογισμό, στο Πίνακα 3.2-1 αναφέρονται όλες οι παράμετροι (αρχικές συνθήκες των προσομοιώσεων), οι τιμές τους και η δυνατότητα μεταβολής τους κατά τη διάρκεια των διαδικασιών προσομοίωσης.

Πίνακας 3.2-1: Σύμβολα, μονάδες, φυσική σημασία, και τιμές των παραμέτρων OTOR και IMTS στις διαδικασίες προσομοιώσεων (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Μοντέλοι	Σύμβολα (Μονάδες)	Φυσική Σημασία	Τιμή	Μεταβλητότητα
OTOR	X (electrons)	Λόγος σχηματισμού ηλεκτρονίων-οπών κατά την δόση ακτινοβολήσης	$1 \cdot 10^8$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	N (cm^{-3})	Συγκέντρωση διαθέσιμων παγίδων με ελεύθερα ηλεκτρόνια n(t)	$\sim 1.7 \cdot 10^{12} - 1.4 \cdot 10^7$	Αλλάζει σε κάθε προσομοίωση αναλόγως την διάμετρο σωματιδίου
	M (cm^{-3})	Συγκέντρωση κέντρων επανασύνδεσης	$\sim 1.7 \cdot 10^{12} - 1.4 \cdot 10^7$	Ακολουθεί τις τιμές του N
	A _n ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα παγίδευσης μια παγίδας ηλεκτρονίων	-	Ασθενής Ανταγωνισμός: $1 \cdot 10^{-7}$ Ισχυρός Ανταγωνισμός: $1 \cdot 10^{-5}$
	A _m ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα επανασύνδεσης ενός κέντρου επανασύνδεσης	$1 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	A _h ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα παγίδευσης μιας οπής σε ένα M	$1 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	s (s^{-1})	Παράγοντας συχνότητας	$1 \cdot 10^{12}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	E (eV)	Ενέργεια ενεργοποίησης	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	k _B (eV/K)	Σταθερά Boltzmann	$8.617 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	β (K/s)	Ρυθμός θερμικής προτροπής	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
IMTS	X (electrons)	Λόγος σχηματισμού ηλεκτρονίων-οπών κατά την δόση ακτινοβολήσης	$1 \cdot 10^8$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	N ₁ (cm^{-3})	Συγκέντρωση διαθέσιμων παγίδων με ελεύθερα ηλεκτρόνια n(t)	$\sim 1.7 \cdot 10^{12} - 1.4 \cdot 10^7$	Αλλάζει σε κάθε προσομοίωση αναλόγως την διάμετρο σωματιδίου
	N ₂ (cm^{-3})	Συγκέντρωση των θερμικών αποσυνδεδεμένων βαθιών παγίδων με ελεύθερα ηλεκτρόνια n(t)	$\sim 1.7 \cdot 10^{12} - 1.4 \cdot 10^7$	Αλλάζει σε κάθε προσομοίωσης (το ίδιο με το N ₁) αναλόγως την διάμετρο σωματιδίου
	M ₁ (cm^{-3})	Συγκέντρωση κέντρων επανασύνδεσης	$\sim 1.7 \cdot 10^{12} - 1.4 \cdot 10^7$	Ακολουθεί τις τιμές του N ₁
	A _n ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα παγίδευσης μια παγίδας ηλεκτρονίων	-	Ασθενής Ανταγωνισμός: $1 \cdot 10^{-7}$ Ισχυρός Ανταγωνισμός: $1 \cdot 10^{-5}$
	A _m ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα επανασύνδεσης ενός κέντρου επανασύνδεσης	$1 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	A _h ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα παγίδευσης μιας οπής σε ένα M	$1 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	A _d ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Πιθανότητα παγίδευσης μιας θερμικά αποσυνδεδεμένης βαθιάς παγίδας	$1 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	s (s^{-1})	Παράγοντας συχνότητας	$1 \cdot 10^{12}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	E (eV)	Ενέργεια ενεργοποίησης	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	k _B (eV/K)	Σταθερά Boltzmann	$8.617 \cdot 10^{-5}$	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια
	β (K/s)	Ρυθμός θερμικής προτροπής	1	Σταθερή σε όλη τη διάρκεια

Ο Πίνακας 3.2-1 χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, καθεμία παρουσιάζει τις αρχικές συνθήκες για τις προσομοιώσεις στα αντίστοιχα μοντέλα. Στόχος ήταν να αξιολογηθεί ο ανταγωνισμός μεταξύ των παγίδων ηλεκτρονίων και των συντελεστών σύλληψης του κέντρου επανασύνδεσης, σε περιπτώσεις ασθενούς ή ισχυρού ανταγωνισμού, καθώς και πώς αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν το σχήμα της κορυφής TL. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν περιπτώσεις όπου ο λόγος επαναπαγίδευσης ($R = \frac{A_n}{A_m}$) ήταν είτε 0.01 είτε 1 και στα δύο μοντέλα αντίστοιχα.

3.2.7 Επιβεβαίωση της αξιοπιστίας των προσομοιώσεων

Το κρίσιμο στοιχείο μιας διαδικασίας προσομοίωσης είναι η επικύρωση των αρχικών συνθηκών και επακόλουθα η αξιοπιστία των προσομοιώσεων, η οποία μπορεί να αξιολογηθεί μέσω διαδικασιών όπως οι μέθοδοι CGCD (Kitis et al., 1998; Kitis and Vlachos, 2013; Şahiner, 2017; Konstantinidis et al., 2021) ή η μέθοδος PSM (Chen, 1969a, 1969b; Kitis and Pagonis, 2007; Kitis et al., 2008).

Στη μέθοδο PSM, ορίζοντας τις ποσότητες $\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$, $\omega = T_2 - T_1$ και $\mu_g = \delta/\omega$, προκύπτουν μαθηματικές εκφράσεις, Εξισώσεις 3.1-3.3. Σε αντίθεση με την ανάλυση πειραματικών δεδομένων όπου τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά λαμβάνονται μέσω των ίδιων των δεδομένων, εδώ η κινητική τάξη μιας κορυφής φωτεινότητας TL προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας μια μέθοδο επαναλήψεων (iteration method) με την ακόλουθη μαθηματική έκφραση:

$$\mu'_g = \left[\frac{b}{1+(b-1) \cdot \Delta_m} \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (3.8)$$

Όπου $\Delta_m = 2 \cdot k_B \cdot T_m / E$. Η παράμετρος της ενεργοποίησης ενέργειας (E) προσδιορίστηκε με βάση τις αρχικές συνθήκες τόσο για τον ασθενή όσο και για τον ισχυρό ανταγωνισμό και ορίστηκε σε 1 και στα δύο σενάρια (Πίνακας 3.2-1). Η εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης έγινε μέσω της Εξίσωσης 3.4. Σχετικά με την επικύρωση των θεωρητικών αποτελεσμάτων μέσω της μεθόδου CGCD, όπως περιγράφεται από τους Konstantinidis et al. (2021) και Kitis and Pagonis (2023), οι μαθηματικές εκφράσεις προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση Lambert-W. Ο Lovedy Singh and Gartia (2013) πρότειναν επίσης μια έκφραση που εφαρμόζει τη συνάρτηση Wright omega. Στην παρούσα μελέτη, η επικύρωση αυτής της υπόθεσης διερευνήθηκε μέσω των ακόλουθων εκφράσεων:

$$I = I_m \exp \left(\frac{E(T-T_m)}{kTT_m} \right) \frac{W[e^{zm}] + W[e^{zm}]^2}{W[e^z] + W[e^z]^2} \quad (3.9)$$

$$z = \frac{R}{1-R} - \ln \left(\frac{1-R}{R} \right) + \frac{E e^{\frac{E}{kT_m}}}{kT_m^2} \frac{F(T,E)}{1-1.05R^{1.26}} \quad (3.10)$$

$$F(T, E) = T \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} + \frac{E}{k_B} \cdot Ei\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

Όπου $T(t) = t + T_0$ αναπαριστά την θερμοκρασία σε κάθε χρονικό σημείο, και t είναι ένα συγκεκριμένο σημείο στον χρόνο, $T_0 = 273 \text{ K}$, I_m (a.u.) είναι η μέγιστη ένταση TL, R είναι ο λόγος επαναπαγίδευσης, και $Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$ αναπαριστά το εκθετικό ολοκλήρωμα. Για περιπτώσεις όπου το z παίρνει υψηλές τιμές, η αριθμητική τιμή του e^z στις προηγούμενες εξισώσεις (Εξίσωση 3.9) ενδέχεται να οδηγήσει σε κατάρρευση (overflow), προκαλώντας τη συνάρτηση Lambert W να επιστρέφει κενές τιμές. Σε τέτοιες περιπτώσεις, μπορεί να γίνει η εξής εκτίμηση (Kitis and Pagonis, 2023):

$$W(e^z) = z - \ln(z) \quad (3.12)$$

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της κατάρρευσης της Lambert-W και λαμβάνοντας υπόψη ότι είναι ήδη εγκατεστημένη σε πολλά προγραμματιστικά περιβάλλοντα, η συνάρτηση Wright omega επιλέχθηκε ως εναλλακτική σε όλες τις περιπτώσεις. Έχει νόημα να σημειωθεί ότι η συνάρτηση Lambert-W και η συνάρτηση Wright omega σχετίζονται (Kitis and Pagonis, 2023), όπως διαπιστώνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$W(e^z) = \omega(z) \quad (3.13)$$

Όπου $\omega(z)$ είναι η γενικευμένη έκφραση για τη συνάρτηση Wright omega και το z υπολογίζεται μέσω των εξισώσεων 3.10 και 3.11. Η ποιότητα της προσαρμογής αξιολογήθηκε με την αξιολόγηση της καλής προσαρμογής μέσω της βελτιστοποίησης των τεσσάρων ελεύθερων παραμέτρων (I_m , T_m , E_a , R), καθώς και του δείκτη κέρδους (FOM). Το FOM ορίζεται ως:

$$FOM = \frac{\sum |y_i^0 - y_i^f|}{\sum |y_i^f|} \quad (3.14)$$

Αυτή η συνάρτηση εφαρμόζεται συνήθως σε περιπτώσεις ανάλυσης αποδιαμόρφωσης CGCD, όπως περιγράφεται από τους Horowitz και Yossian (1995). Σε αυτή τη συνάρτηση, το y_i^0 αντιστοιχεί στα προσομοιωμένα σημεία δεδομένων, ενώ το y_i^f αντιπροσωπεύει τα θεωρητικά σημεία δεδομένων που προκύπτουν από τις αλλαγές των ελεύθερων παραμέτρων.

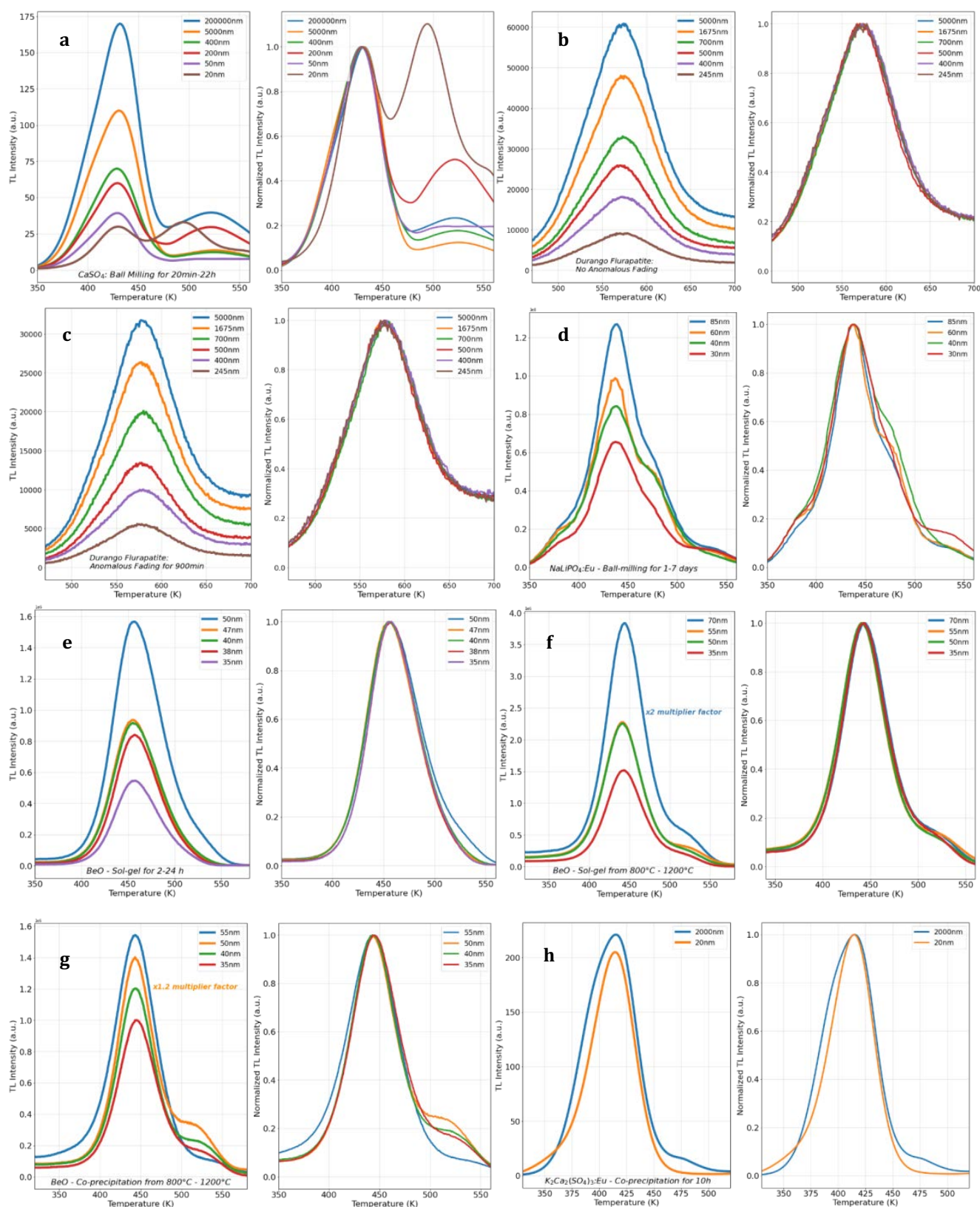
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.3 Αποτελέσματα Θερμοφωταυγειακών Χαρακτηριστικών

Οι πειραματικές καμπύλες TL για κάθε υλικό με διάφορα διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλινών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3-1, ενώ τα αποτελέσματα από όλη την πειραματική ανάλυση απεικονίζονται στο Πίνακα 3.3-1. Πιο συγκεκριμένα, κάθε γράφημα στο Σχήμα 3.3-1 χωρίζεται σε δύο μεμονωμένα διαγράμματα (μη κανονικοποιημένο στα αριστερά και κανονικοποιημένο στα δεξιά). Το αριστερό διάγραμμα, το οποίο περιέχει ένα γράμμα στην επάνω αριστερή γωνία (a, b, c, d, e, f, g και h), απεικονίζει την ένταση TL (a.u.) σε σχέση με τη θερμοκρασία (K), ενώ το δεξί διάγραμμα απεικονίζει την κανονικοποιημένη ένταση TL σε σχέση με τη θερμοκρασία, και στις δύο περιπτώσεις για κάθε μέγεθος. Η κανονικοποίηση πραγματοποιήθηκε πάνω από τη μέγιστη ένταση TL της κύριας δοσιμετρικής κορυφής TL. Από την άλλη πλευρά, ο Πίνακας 3.3-1 περιέχει όλα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά μαζί με πληροφορίες για κάθε υλικό, όπως η μέθοδος παρασκευής με την οποία μειώθηκε το μέγεθος ή ο ρυθμός θέρμανσης και η δόση στην οποία εκτέθηκαν για κάθε κρυσταλλικό μέγεθος. Όσον αφορά τη συνολική ανάλυση, η μελέτη επικεντρώνεται σε δύο κύριους πυλώνες.

Ο πρώτος αφορά το σχήμα της καμπύλης φωταύγειας και τα χαρακτηριστικά της, όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες, ενώ ο δεύτερος επικεντρώνεται στην εκτίμηση των παραμέτρων παγίδευσης μέσω PSM, ειδικά για περιπτώσεις μονών καμπύλων, καθώς και σε συνδυασμό με την ανάλυση CGCD για συστήματα τόσο μονών καμπυλών όσο και σύνθετων καμπύλων (Kitis et al., 2019). Ενώ ο πρώτος πυλώνας εφαρμόστηκε για όλες τις κορυφές φωτοβολίδας TL, ο υπολογισμός των παραμέτρων παγίδευσης πραγματοποιήθηκε μόνο για συγκεκριμένες περιπτώσεις.

Τα αποτελέσματα των θεωρητικών προσομοιώσεων, θα παρατεθούν και θα συζητηθούν σε ξεχωριστές υπο-ενότητες, καθώς επίσης θα σχολιαστούν σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα των νανοδοσιμέτρων της παρούσας μελέτης.



Σχήμα 3.3-1: Γραφική απεικόνιση των καμπυλών φωταύγειας των υλικών για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών στο αριστερό διάγραμμα, και η κανονικοποιημένη ένταση φωταύγειας στο δεξί διάγραμμα, συναρτήσει της θερμοκρασίας (K). Κάθε γράμμα a, b, c, d, e, f, g, h, παρουσιάζουν κάθε υλικό της μελέτης. Συγκεκριμένα (a) CaSO_4 , (b & c) Φθοροπατίτης χωρίς απόσβεση και με ανώμαλη απόσβεση, (d) NaLi_2PO_4 , (e, f & g) BeO για διαφορετικές μεθόδους παρασκευής και (h) $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$. Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με κάθε υλικό, μέθοδο σύνθεσης, βιβλιογραφία, και χαρακτηριστικά, παρουσιάζονται στο Πίνακα 3.3-1 (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Πίνακας 3.3-1: Γεωμετρικά και Φωταγωγιακά χαρακτηριστικά όλων των υλικών που μελετήθηκαν (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Υλικό: Μέθοδος Παρασκευής	β (°C/s), Δόση (Gy), T _{max}	Κρυστάλλινό μέγεθος (nm)	Αναφορά	I _m (a.u.)	T ₁ (K)	T _m (K)	T ₂ (K)	τ (K)	δ (K)	ω (K) - FWHM	μ_g	Ea (eV) PSM	Ea (eV) CGCD
CaSO ₄ :Eu - Ball Milling	1°C/s, 10 Gy, 569 K	20000	Mandlik et al. (2020) doi:10.1016/j.apradiso.2020.109080	170	398	431	453	33	22	55	0.40	0.92	1.04
		5000		110	395	431	453	36	22	58	0.38	0.91	1.00
		400		70	398	428	453	30	25	53	0.45	0.92	1.01
Apatite: No Fading - Ball Milling	1°C/s, 21.5 Gy, 573 K	200	Polymeris et al. (2018) doi:10.1016/j.illum.2017.11.034	60	396	430	454	34	23	57	0.40	0.92	1.00
		50		39	398	428	450	30	22	52	0.42	0.92	1.00
		20		30	-	429	-	-	-	-	-	-	-
Apatite: Anomalous Fading - Ball Milling	1°C/s, 21.5 Gy, 573 K	2700	Polymeris et al. (2018) doi:10.1016/j.illum.2017.11.034	60744	521	573	620	52	47	99	0.47	0.82	0.85
		1200		25723	520	566	617	46	51	97	0.53	0.81	0.88
		450		18143	519	571	623	52	52	104	0.50	0.80	0.88
Apatite: Anomalous Fading - Ball Milling	1°C/s, 21.5 Gy, 573 K	350	Polymeris et al. (2018) doi:10.1016/j.illum.2017.11.034	47499	522	570	621	48	51	99	0.52	0.81	0.90
		260		9170	518	570	622	52	52	104	0.50	0.81	0.85
		170		32641	522	571	621	49	50	99	0.51	0.82	0.85
NaLi ₂ PO ₄ :Eu - Ball Milling	2°C/s, 10 Gy, 650 K	2700	Polymeris et al. (2018) doi:10.1016/j.illum.2017.11.034	31610	531	576	630	45	54	99	0.55	0.80	0.89
		1200		13434	529	576	626	47	50	97	0.52	0.81	0.86
		450		9999	528	579	632	51	53	104	0.51	0.81	0.88
BeO - Sol-gel for different duration	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	350	Polymeris et al. (2018) doi:10.1016/j.illum.2017.11.034	26331	530	576	627	46	51	97	0.53	0.81	0.90
		260		5407	526	570	628	44	58	102	0.57	0.80	0.90
		170		19866	531	578	629	47	51	98	0.52	0.82	0.90
NaLi ₂ PO ₄ :Eu - Ball Milling	2°C/s, 10 Gy, 650 K	85	Saran et al. (2021) doi:10.1016/j.illum.2021.118207	1.27E+08	411	437	475	26	38	64	0.59	-	1.07
		60		9.76E+07	411	435	476	24	41	65	0.63	-	1.10
		40		8.41E+07	410	437	478	27	41	68	0.60	-	1.11
BeO - Sol-gel for different duration	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	30	Saran et al. (2021) doi:10.1016/j.illum.2021.118207	6.52E+07	411	435	474	24	39	63	0.62	-	1.10
		50		1567931	430	456	491	26	35	61	0.57	0.90	1.00
		47		936583	430	454	487	24	33	57	0.58	0.95	1.00
BeO - Co-precipitation for different duration	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	40	Altunal et al. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2020.110921	914301	430	454	488	24	34	58	0.59	0.94	1.00
		38		839069	432	456	487	24	31	55	0.56	0.90	1.00
		35		546569	432	457	487	25	30	55	0.55	0.91	1.00
BeO - Co-precipitation for different duration	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	40	Altunal et al. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2020.110921	4593624	406	439	471	33	32	65	0.49	0.80	1.00
		38		1998088	407	443	478	36	35	71	0.49	0.90	1.00
		37		1155066	410	442	476	32	34	66	0.52	0.81	1.00
BeO - Sol-gel for different temperatures	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	35	Altunal et al. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2020.110921	788186	413	438	475	25	37	62	0.60	0.75	1.00
		31		541604	418	443	474	25	31	56	0.55	0.80	0.99
		70		1920073	417	444	473	27	29	56	0.52	0.86	1.00
BeO - Co-precipitation for different temperatures	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	55	Altunal et al. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2020.110921	2278192	414	442	469	28	27	55	0.49	0.80	1.00
		50		2255975	414	442	470	28	28	56	0.50	0.83	0.98
		35		1520122	417	444	473	27	29	56	0.52	0.89	0.97
BeO - Co-precipitation for different temperatures	1°C/s, 0.5 Gy, 620 K	55	Altunal et al. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2020.110921	1544486	413	443	473	30	30	60	0.50	0.70	1.00
		50		1168981	417	443	471	26	28	54	0.52	0.79	0.98
		40		1203594	417	443	472	26	29	55	0.53	0.75	0.97
K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₂ :Eu - Co-precipitation	1°C/s, 1 Gy, 570 K	35	Altunal et al. (2020) doi:10.1016/j.materresbull.2020.110921	1001026	417	445	475	28	30	58	0.52	0.95	0.99
		2000		221	375	416	437	40	21	62	0.34	0.90	1.05
		20		205	380	414	436	34	22	56	0.39	1.25	1.14
LiNaSO ₄ :Eu - Ball Milling	1°C/s, 1 Gy, 490 K	1500	Pandey et al. (2003) doi:10.1088/0022-3727/35/21/309	1	414	434	451	20	17	37	0.44	1.31	1.23
		30		0.33	414	433	457	19	25	43	0.57	1.11	1.19
		1500		1.33E+08	470	490	498	20	8	28	0.29	3.30	2.2
LiF:Mg,Cu,P - Co-precipitation	2°C/s, 100 Gy, 670 K	28	Salah et al. (2007) doi:10.1016/j.illum.2006.04.004	1.01E+08	386	400	412	14	12	26	0.46	3.20	1.4

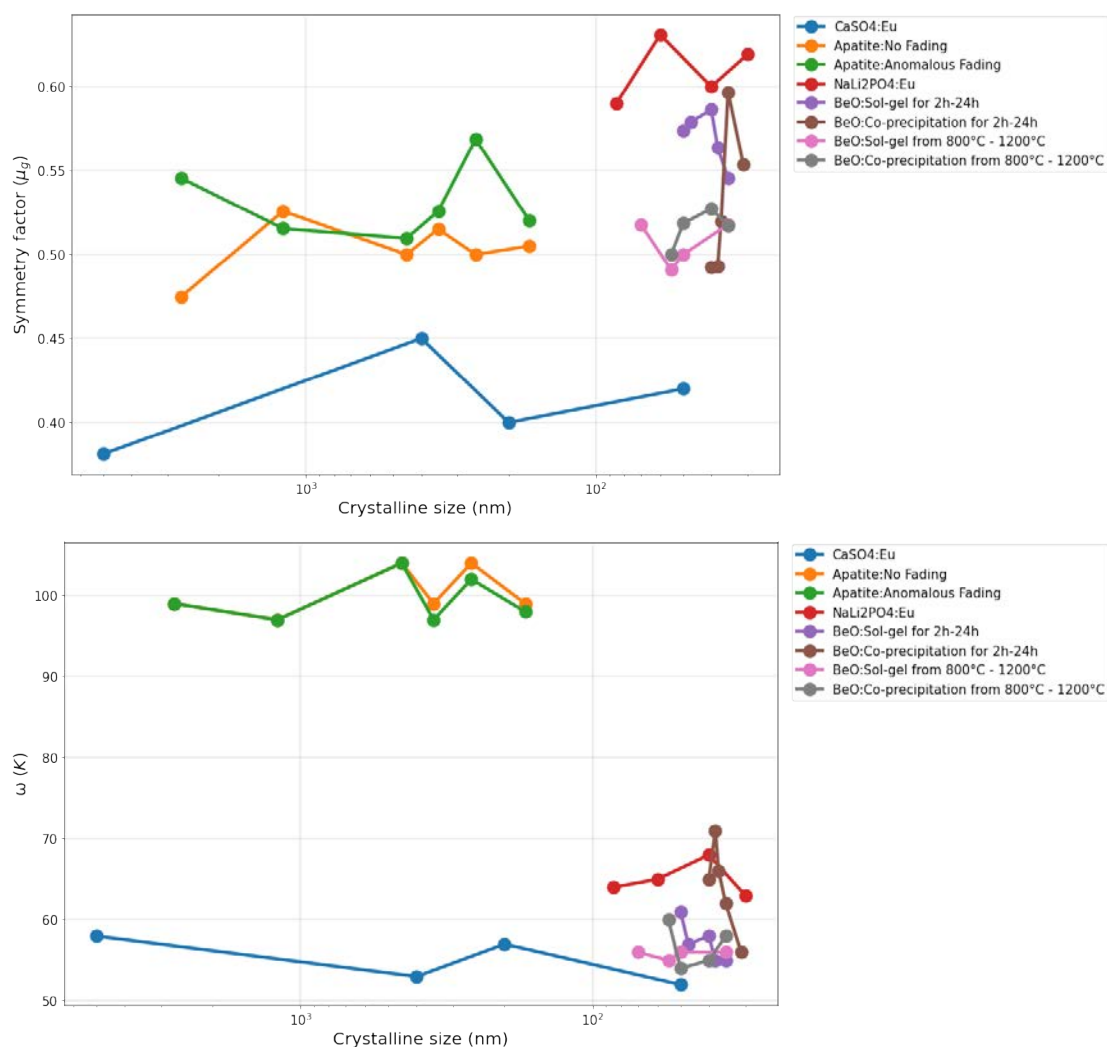
3.3.1 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δοσιμέτρων διαφορετικών μεγεθών

Μια οπτική παρατήρηση της φωτοκαμπύλης ή του συστήματος πολλαπλών φωτοκαμπυλών αφήνεται σε πολλές περιπτώσεις στην υποκειμενική αντίληψη του παρατηρητή. Αντίθετα, με την ενσωμάτωση μεθόδων και τεχνικών για την ανάλυση του σήματος TL κάθε υλικού, ολόκληρη η διαδικασία γίνεται πιο τεχνική, και πιο ακριβής λόγω της ποσοτικοποίησης αυτών των βασικών παραμέτρων περιγραφής. Με βάση αυτή την προσέγγιση, όπως φαίνεται ξεκάθαρα στον , σε όλες τις περιπτώσεις όσο μικραίνει το κρυσταλλικό μέγεθος, η μέγιστη ένταση TL (I_m) και, συνεπώς, η συσσώρευση της έντασης TL μειώνεται επίσης ως προς τις απόλυτες τιμές.

Αυτό το φαινόμενο ίσως οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης της αποτελεσματικής συγκέντρωσης διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται στη νανοκλίμακα. Φυσικά, ενδέχεται επίσης να οφείλεται και σε άλλους παράγοντες. Οι Salah et al. (2006) πρότειναν ότι μπορεί να οφείλεται σε αύξηση του λόγου επιφάνειας-προς-όγκο (surface-to-volume ratio) των διαθέσιμων φορτίων.

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι, όσον αφορά τη διαφοροποίηση στο κρυσταλλικό μέγεθος, η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση TL (T_m) παραμένει σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις. Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση παρατηρείται για λίγα υλικά που, για συγκεκριμένα μεγέθη κρυσταλλιτών, φαίνεται να εμφανίζουν μία κυρίαρχη καμπύλη. Για παράδειγμα, είτε το $K_2Ca_2(SO_4)_3:Eu$ στα 20 nm (Σχήμα 3.3-1.h) είτε η πρώτη κορυφή του $CaSO_4:Eu$ για μεγέθη μικρότερα από 5000 nm (Σχήμα 3.3-1.a), μπορεί να παρατηρηθεί από τις μορφολογίες ότι η πλειονότητα των υλικών παρουσιάζει ένα σύστημα σύνθετων καμπυλών με κορυφές που αλληλεπικαλύπτονται. Ο Πίνακας 3.3-1 παρέχει μια καλύτερη αναπαράσταση αυτών των φαινομένων και περιλαμβάνει επίσης όλες τις βασικές γεωμετρικές παραμέτρους για κάθε υλικό και κάθε κλασματικό μέγεθος που αναλύθηκε σε αυτή τη μελέτη. Παράμετροι όπως το FWHM (ω) και ο συντελεστής συμμετρίας (μ_g) χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες για να ποσοτικοποιήσουν αυτές τις αλλαγές στο σχήμα των κορυφών. Το Σχήμα 3.3-2 (Πάνω) απεικονίζει αυτή τη διαφοροποίηση του συντελεστή συμμετρίας καθώς το κρυσταλλικό μέγεθος μειώνεται σταδιακά και το Σχήμα 3.3-2 (Κάτω) απεικονίζει το ω σε σχέση με το κρυσταλλικό μέγεθος. Για αμφότερες τις παραμέτρους, η μεταβολή σε σχέση με τα μεγέθη κρυσταλλιτών είναι στατιστική, υποδεικνύοντας ότι τόσο το ω όσο και ο συντελεστής συμμετρίας παραμένουν σταθερά καθώς το κρυσταλλικό μέγεθος μειώνεται. Εκτός από τη στατιστική μεταβολή, δεν υπάρχει καμία σημαντική τάση που να υποδεικνύει αλλαγή. Αυτό το τελευταίο χαρακτηριστικό μπορεί επίσης να παρατηρηθεί και από τις κανονικοποιημένες κορυφές TL που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3-1. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι καμπύλες TL του ίδιου δοσιμέτρου συμπίπτουν.

Ακολουθώντας τις προαναφερθείσες προσεγγίσεις στο πρότυπο εύρος του συντελεστή συμμετρίας μεταξύ των τιμών 0.42 και 0.52, οι τιμές που βρίσκονται εκτός αυτών των ορίων και ειδικά οι τιμές μεγαλύτερες από 0.52 μπορούν να υποδηλώσουν με ασφάλεια ότι χρειάζονται περαιτέρω ανάλυση μέσω εμπειρικών μοντέλων και διαδικασιών αποσυνέλιξης (CGCD). Έτσι, στο Πίνακα 3.3-1, η ενέργεια ενεργοποίησης σύμφωνα με το PSM παρουσιάζεται μόνο για τις περιπτώσεις όπου η τιμή του συντελεστή συμμετρίας παρέχει ένα αποτέλεσμα με φυσική σημασία.



Σχήμα 3.3-2: (Πάνω) Ο παράγοντας συμμετρίας συναρτήσει του μεγέθους κρυσταλλιτών, και (Κάτω) το FWHM (ω) συναρτήσει του μεγέθους κρυσταλλιτών, για τα υλικά του Πίνακα 3.3-1. (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Είναι αρκετά ενδιαφέρον να σημειωθούν οι αρκετά χαμηλές τιμές για το κρυσταλλικό μέγεθος στην περίπτωση του οξειδίου του Βηρυλλίου. Τα δεδομένα σχετικά με την τελευταία περίπτωση είναι τα ίδια που παρουσιάστηκαν προηγουμένως για διαφορετικές μεθόδους προετοιμασίας και τις αλλαγές του συντελεστή συμμετρίας από τους Altun et al. (2020). Οι συγγραφείς αυτοί έχουν καθορίσει τα μεγέθη κρυσταλλιτών χρησιμοποιώντας είτε σάρωση μικροσκοπίας με SEM είτε ανάλυση περίθλασης

ακτίνων X (XRD). Αν και αυτές οι τεχνικές είναι ευρέως εφαρμοσμένες και αξιόπιστες, μπορεί να μην είναι κατάλληλες για τον χαρακτηρισμό νανοκρυσταλλικών μεγεθών λόγω της δημιουργίας συσσωμάτων νανოსωματιδίων. Πληροφορίες σχετικά με το φαινόμενο αυτό παρέχονται στα Vlachos et al. (2017) και Polymeris et al. (2021), όπου παρουσιάζονται αντίστοιχα παραδείγματα στις περιπτώσεις θερμοηλεκτρικών υλικών με βάση το Mg_2Si . Η βέλτιστη τεχνική εκτίμησης μπορεί να επιδιωχθεί μέσω της μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) που αποτελεί την βέλτιστη τεχνική χαρακτηρισμού για τον προσδιορισμό του σωστού μεγέθους κρυσταλλιτών στη νανοκλίμακα. Το TEM είναι επίσης σε θέση να παρακολουθεί τις μεταβάσεις στο μέγεθος και τις περιπτώσεις κρυσταλλικών συσσωματωμάτων που υπάρχουν μέσα στις κρυσταλλικές δομές και είναι υπεύθυνες για υποεκτιμήσεις ή υπερεκτιμήσεις των πραγματικών περιπτώσεων.

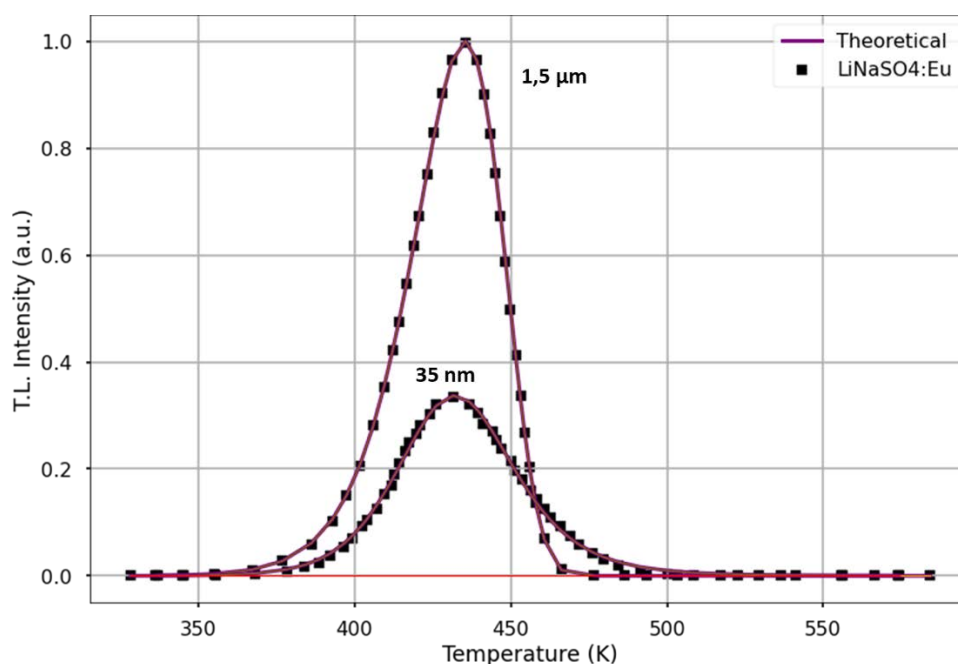
3.3.2 Χαρακτηριστικά παγίδων για δοσίμετρα διαφορετικών μεγεθών

Οι PSM και CGCD είναι τεχνικές ανάλυσης υψηλής σημασίας, καθώς μπορούν να διασφαλίσουν τις προκαθορισμένες αρχικές συνθήκες στις διαδικασίες προσομοιώσεων, αλλά και να αξιολογήσουν αποτελεσματικά τις φυσικές παραμέτρους στις πειραματικές διαδικασίες ανάλυσης σήματος. Υπάρχουν αρκετά εμπειρικά μοντέλα στη επιστημονική βιβλιογραφία που είναι ικανά να αναλύουν σήματα που προκύπτουν από πειράματα (Chen and Winer, 1970; Podgorsak et al., 1971; Chen and Kirsh, 1981; Bos et al., 1994; Kitis et al., 1998; Horowitz and Moscovitch, 2012; Kitis and Vlachos, 2013). Η παρούσα μελέτη προσεγγίζει τη διαδικασία αποσυνέλιξης χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση Lambert-W όπως αναφέρεται στο Kitis and Vlachos (2013) και Kitis et al. (2019), επιτρέποντας την εξαγωγή εκφράσεων απευθείας από το μοντέλο OTOR που εκτός από TL, εφαρμόζεται επίσης σε LM-OSL και CW-OSL φαινόμενα μέσω μιας γενικευμένης έκφρασης που ονομάζεται "κύρια εξίσωση" (Kitis et al., 2019; Peng et al., 2020; Konstantinidis et al., 2021; Tsoutsoumanos et al., 2022).

Η ανάπτυξη και η εφαρμογή αυτών των εκφράσεων ακολουθεί άμεσα τη διαδικασία της ανάλυσης CGCD και αποτελείται επίσης από τέσσερις παραμέτρους $I(I, T, E, R)$, που είναι ίδιες με το μοντέλο Γενικής Κινητικής Τάξης εκτός από την περίπτωση αυτή όπου ο λόγος επαναπαγίδευσης αντικαθιστά την τάξη κινητικής (b). Ο λόγος επαναπαγίδευσης (R), όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως, εκφράζει τη σχέση μεταξύ της πιθανότητας επαναπαγίδευσης των ηλεκτρονίων και της πιθανότητας επανασύνδεσης τους. Η σχέση μεταξύ του λόγου επαναπαγίδευσης και της τάξης κινητικής θα μπορούσε να περιγραφεί ως έμμεση· ωστόσο, αυτές οι δύο τιμές συνδέονται σε πολλές πτυχές.

Στο Σχήμα 3.3-3 και στο Πίνακα 3.3-1, παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό παράδειγμα ανάλυσης χρησιμοποιώντας τόσο το CGCD όσο και το PSM στο $LiNaSO_4:Eu$ και πιο συγκεκριμένα η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της παγίδας που προκύπτει και από τις δύο μεθόδους. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί μέσω της γραφικής παρουσίασης, αυτό το υλικό παρουσιάζει μια κυρίαρχη καμπύλη και

στα δύο μεγέθη κρυσταλλιτών, έτσι και το CGCD και το PSM μπορούν να εκτιμήσουν την ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας και η απόκλιση μεταξύ αυτών των τιμών και στις δύο μεθόδους είναι περίπου ~7%. Όσον αφορά την τάξη κινητικής και τον λόγο επαναπαγίδευσης, το PSM υποδεικνύει μια συμπεριφορά πρώτης τάξης κινητικής στα μικρομεγέθη κρυσταλλιτών, ενώ μεταβαίνοντας στη νανοκλίμακα, η τάξη φαίνεται να ακολουθεί μια πιο ενδιάμεση συμπεριφορά, κάτι που μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά λόγω της διεύρυνσης του σήματος σε υψηλές θερμοκρασίες.



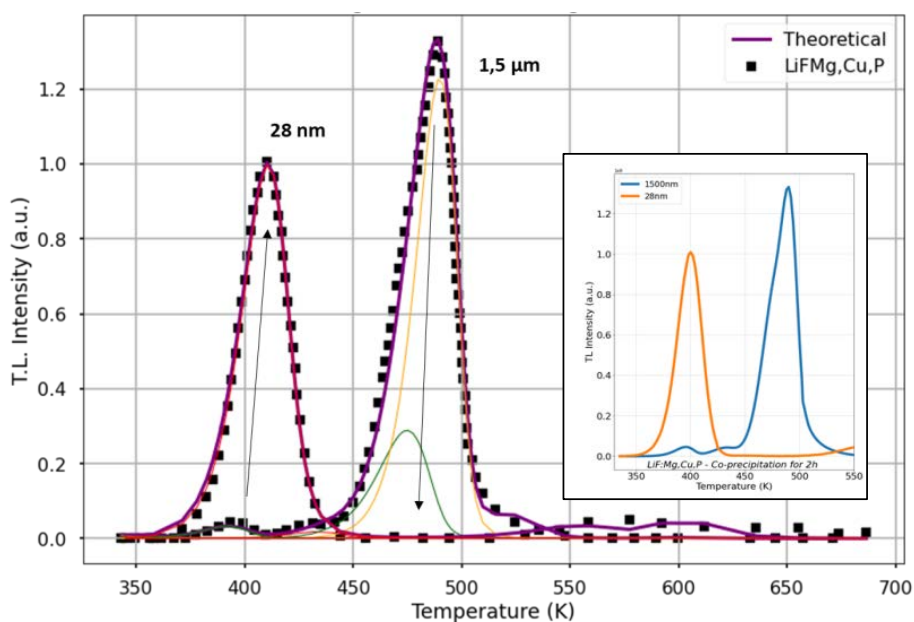
Σχήμα 3.3-3: CGCD ανάλυση του $\text{LiNaSO}_4:\text{Eu}$ για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών.
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)

3.3.3 Η περίπτωση του Φθοριούχου Λιθίου (LiF: Mg, Cu, P)

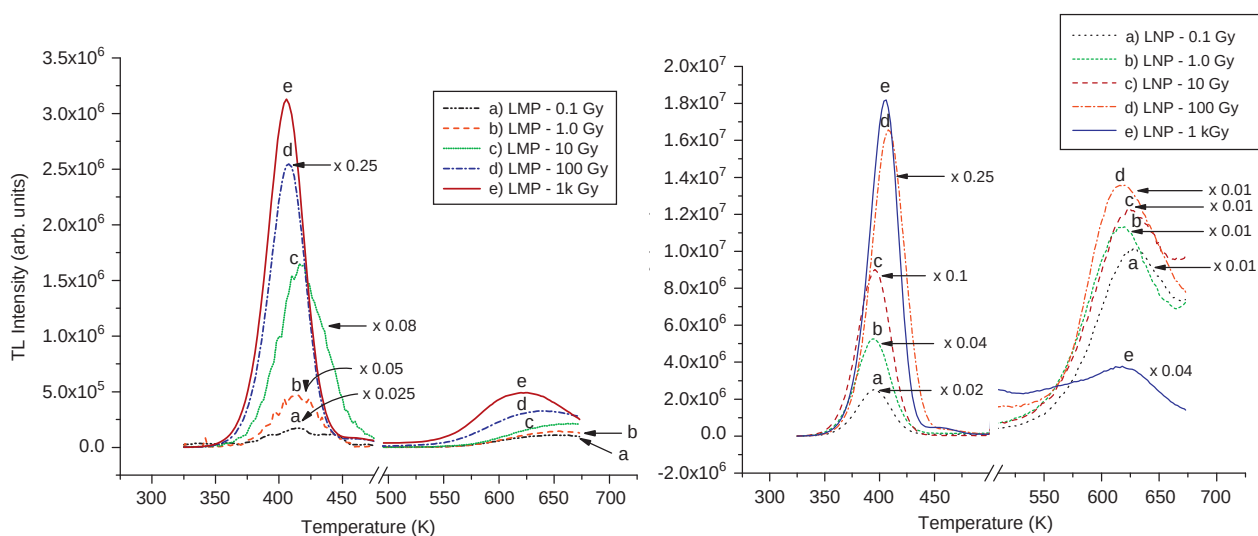
Στην παρούσα μελέτη, σχεδόν όλα τα υλικά παρουσίασαν φαινόμενα ασήμαντης διαφοροποίησης στη γεωμετρική δομή των σημάτων TL τους. Η μόνη περίπτωση όπου ένα υλικό φαίνεται να συμπεριφέρεται με εντελώς διαφορετικό τρόπο στη νανοκλίμακα είναι η περίπτωση του Φθοριούχου Λιθίου (LiF: Mg, Cu, P). Το μέγεθος της κρυσταλλικής δομής του εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τόσο την ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) όσο και τη μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) από τους Salah et al. (2007) μέσω μιας μόνο κορυφής περίθλασης χρησιμοποιώντας τον τύπο Debye–Scherrer και την ανάλυση εικόνας στο TEM. Σύμφωνα με τη γραφική αναπαράσταση στο Σχήμα 3.3-4, καθώς το κρυσταλλικό μέγεθος μειώνεται, λαμβάνει χώρα ένα από τα δύο υποθετικά σενάρια.

Επιπλέον, σύμφωνα με το Σχήμα 3.3-5, δεν παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή στη δομή της καμπύλης φωτοβολίδας ούτε στα μεγέθη κρυσταλλιτών της μικροκλίμακας (5-10 μm) ούτε της

νανοκλίμακας (60-70 nm), σύμφωνα με τους Sahare et al. (2010). Ωστόσο, όταν το ίδιο νανοκρυσταλλικό υλικό συγκρίνεται με το εμπορικά διαθέσιμο LiF: Mg, Cu, P (TLD-700H, μέγεθος σωματιδίων 10-20 μm), είναι αρκετά διαφορετικό (Salah et al. 2007). Εφόσον η κύρια δοσιμετρική κορυφή στα 10-20 μm (5η κορυφή) είναι σύνθετη, αποτελούμενη από δύο διακριτές υποκορυφές TL, ισχύει το υποθετικό σενάριο ότι είτε στο κρυσταλλικό μέγεθος των 28 nm η προϋπάρχουσα καμπύλη μετατοπίστηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400K), είτε ότι άδειασε εντελώς και η 3η κορυφή γέμισε με περισσότερα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 3.3-4: CGCD ανάλυση στο LiF:Mg,Cu,P για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών. (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023b)



Σχήμα 3.3-5: Καμπύλες TL του LiF:Mg,Cu,P μετά από έκθεση σε ακτινοβολία-γ και δόσεων (a) 0.1 Gy, (b) 1 Gy, (c) 10 Gy, (d) 100 Gy and (e) 1 kGy. Ο άξονας των τεταγμένων πολλαπλασιάζεται με τους αριθμούς κοντά στις καμπύλες για να προκύψουν οι σχετικές εντάσεις. (Πηγή: Sahare et al., 2010; Tsoutsoumanos et al., 2023b)

Για την επαλήθευση κάποιου εκ των δύο θεωρητικών σεναρίων, απαιτούνται περισσότερα μεγέθη κρυσταλλιτών για να είναι βέβαιο ποιο από τα δύο φαινόμενα λαμβάνει χώρα. Σύμφωνα με το Singh and Sahare (2012), η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να οφείλεται στην ενσωμάτωση ιόντων OH^- ή στην κατάσταση οξειδωσης του Cu (δηλ. Cu^+/Cu^{2+}). Ωστόσο, χρειάζονται περισσότερες μελέτες για να διερευνηθεί η εμφάνιση της κορυφής χαμηλότερης θερμοκρασίας των 400 K. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ο παράγοντας διαφοροποίησης μεταξύ του φαινομένου του μεγέθους και των ποσοστών προσμίξεων ή ο συνδυασμός των δύο. Δεδομένου ότι το υλικό δεν ακολούθησε καμία πρόσθετη διαδικασία αλλαγής στις προσμίξεις του κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε από τις τεχνικές παρασκευής, και δεδομένου ότι το εμπορικό τεχνητό υλικό έχει υψηλό ποσοστό καθαρότητας, μπορεί μόνο να υποθεθεί ότι καθώς το κρυσταλλικό μέγεθος μειώθηκε σταδιακά, οι προσμίξεις θεωρητικά διασκορπίστηκαν στα νανοσωματίδια αναλόγως.

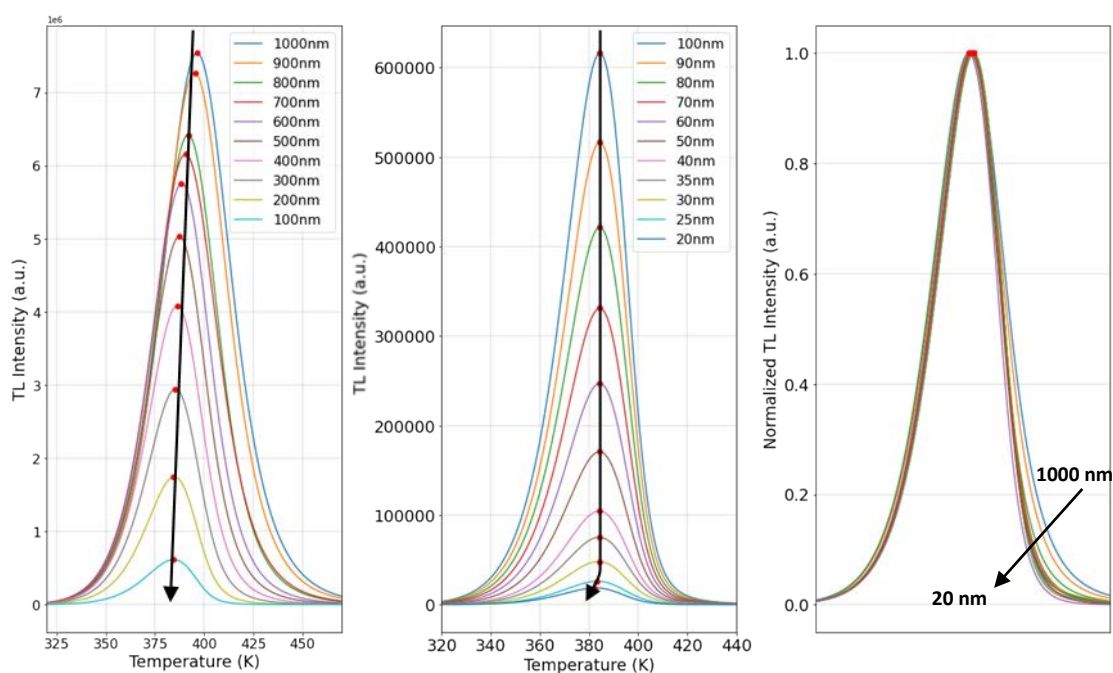
3.3.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων στο OTOR

3.3.4.1 Ασθενής ανταγωνισμός στο OTOR

Οι θεωρητικές καμπύλες TL για διάφορα μεγέθη σωματιδίων, μαζί με τις αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες κορυφές TL, που απεικονίζονται σε έναν αδιάστατο άξονα, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3-6. Τα αποτελέσματα επικύρωσης των προσομοιώσεων για τις θεωρητικές καμπύλες στη περίπτωση του ασθενούς ανταγωνισμού αναφέρονται στο Πίνακα 3.3-2, και απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3-7. Ο Πίνακας 3.3-2 παρουσιάζει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας το PSM, συμπεριλαμβανομένων της διαμέτρου των σωματιδίων (d), της μέγιστης έντασης TL (I_m) και της αντίστοιχης θερμοκρασίας (T_m). Επιπλέον, το PSM χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των ποσοτήτων δ , τ , ω , και μ_g , μ'_g μαζί με C_δ , C_τ , C_ω για κάθε διάμετρο. Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο, η τάξη κινητικής (b) και η ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας (E_a) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις Εξισώσεις 3.4 και 3.8. Για την περαιτέρω επικύρωση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος CGCD, ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία με αυτή του μοντέλου γενικής κινητικής τάξης (Kitis et al., 1998; Kitis and Vlachos, 2013). Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος επαναπαγίδευσης R χρησιμοποιείται αντί της τάξης κινητικής b .

Σε περίπτωση ασθενούς ανταγωνισμού ($A_n < A_m$), μπορεί να παρατηρηθεί μέσω του Σχήμα 3.3-6, Σχήμα 3.3-7 και του Πίνακα 3.3-2, μια σταδιακή μείωση της έντασης TL, τόσο ως προς το ύψος της κορυφής όσο και ως προς το ολοκλήρωμα του σήματος TL, καθώς μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αυτό συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν συζητηθεί στην Ενότητα 3.3.1 (Pandey et al., 2002; Salah et al., 2004, 2006, 2007; Chen and Pagonis, 2014; Altun et al.,

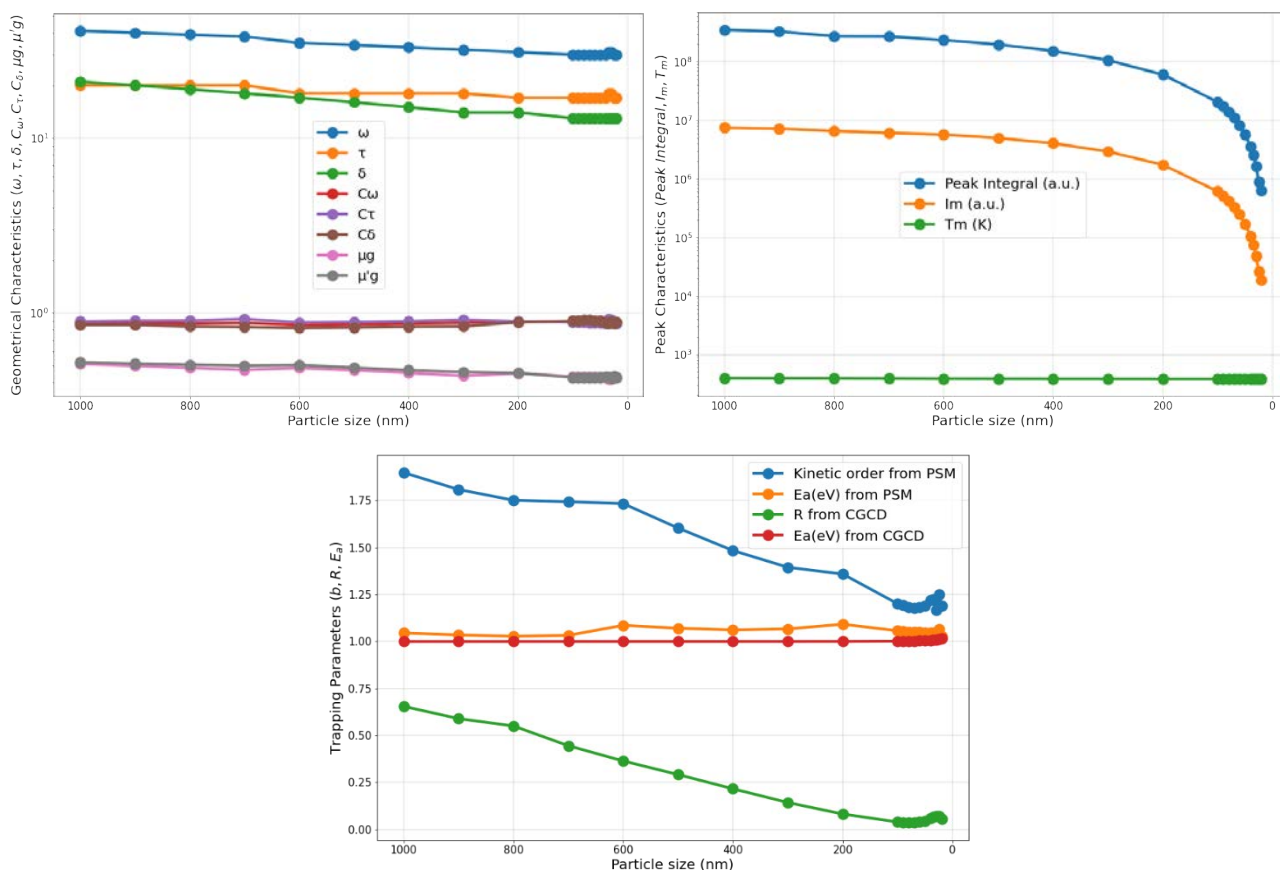
2018, 2020; Polymeris et al., 2018; Mandlik et al., 2020; Kitis and Pagonis, 2023;). Για διαμέτρους σωματιδίων στο εύρος μεταξύ 1000-200 nm, υπάρχει μια ελαφριά τάση για τη T_m να μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές. Η μετατόπιση, όπως φαίνεται στο Πίνακα 3.3-2, είναι περίπου 10 K για αυτό το εύρος μεγεθών. Αυτό μπορεί να περιγράψει από την ακόλουθη διαδικασία: καθώς η συγκέντρωση των διαθέσιμων ηλεκτρονίων μειώνεται σταδιακά, η διαδικασία της επαναπαγίδευσης εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων. Για υπερμεγέθη σωματίδια, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι υψηλή, υποδηλώνοντας ότι υπάρχουν ακόμη αρκετές διαθέσιμες θέσεις για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να αλληλεπιδρούν επανειλημμένα, οδηγώντας σε καθυστέρηση της επανασύνδεσης τους με τα κέντρα. Ως αποτέλεσμα, η διαδικασία αυτή παρατείνεται χρονικά. Αυτός είναι πιθανώς ο λόγος που για μεγαλύτερα σωματίδια, το T_m είναι υψηλότερο σε τιμή και μειώνεται σχετικά με το μέγεθος.



Σχήμα 3.3-6: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού.
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Επιπλέον, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων γίνεται μικρότερο, δεν υπάρχει αρκετή πυκνή συγκέντρωση διαθέσιμων θέσεων, και λόγω και του εξίσου μικρού αριθμού ελεύθερων ηλεκτρονίων, η επαναπαγίδευση αρχίζει να γίνεται ασήμαντη.

Από αυτό το σημείο και μετά, η T_m παραμένει σταθερή και μόνο η ένταση TL μειώνεται. Αυτό μπορεί επίσης να παρατηρηθεί μέσω των εκτιμώμενων τιμών CGCD της τάξης κινητικής και του λόγου επαναπαγίδευσης, οι οποίες επίσης φαίνεται να μειώνονται.

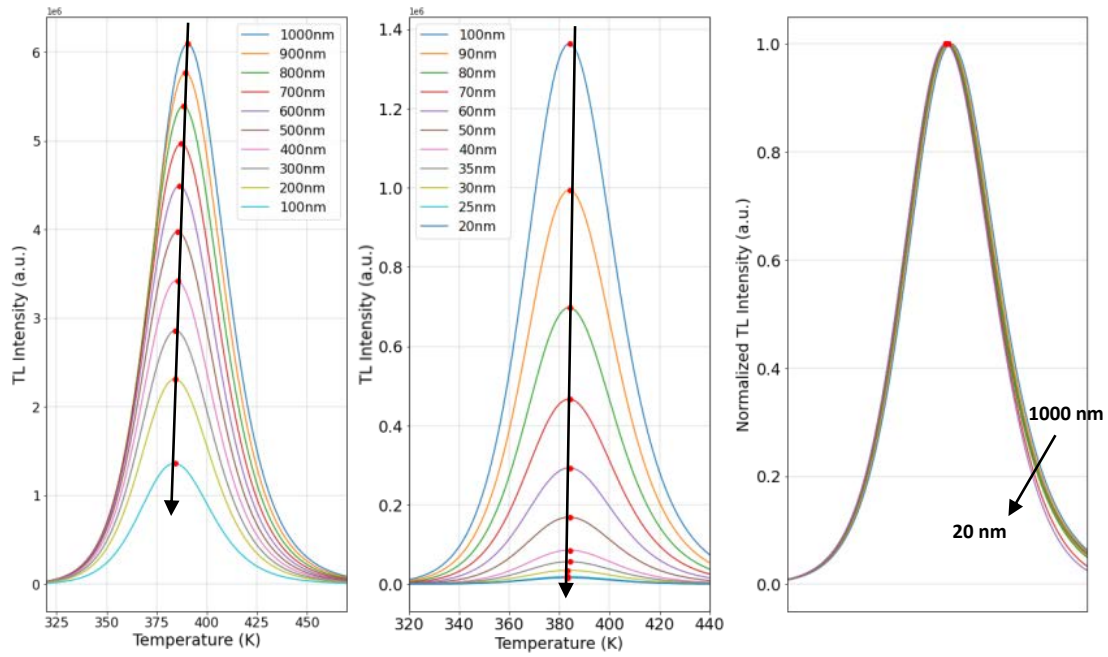


Σχήμα 3.3-7: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

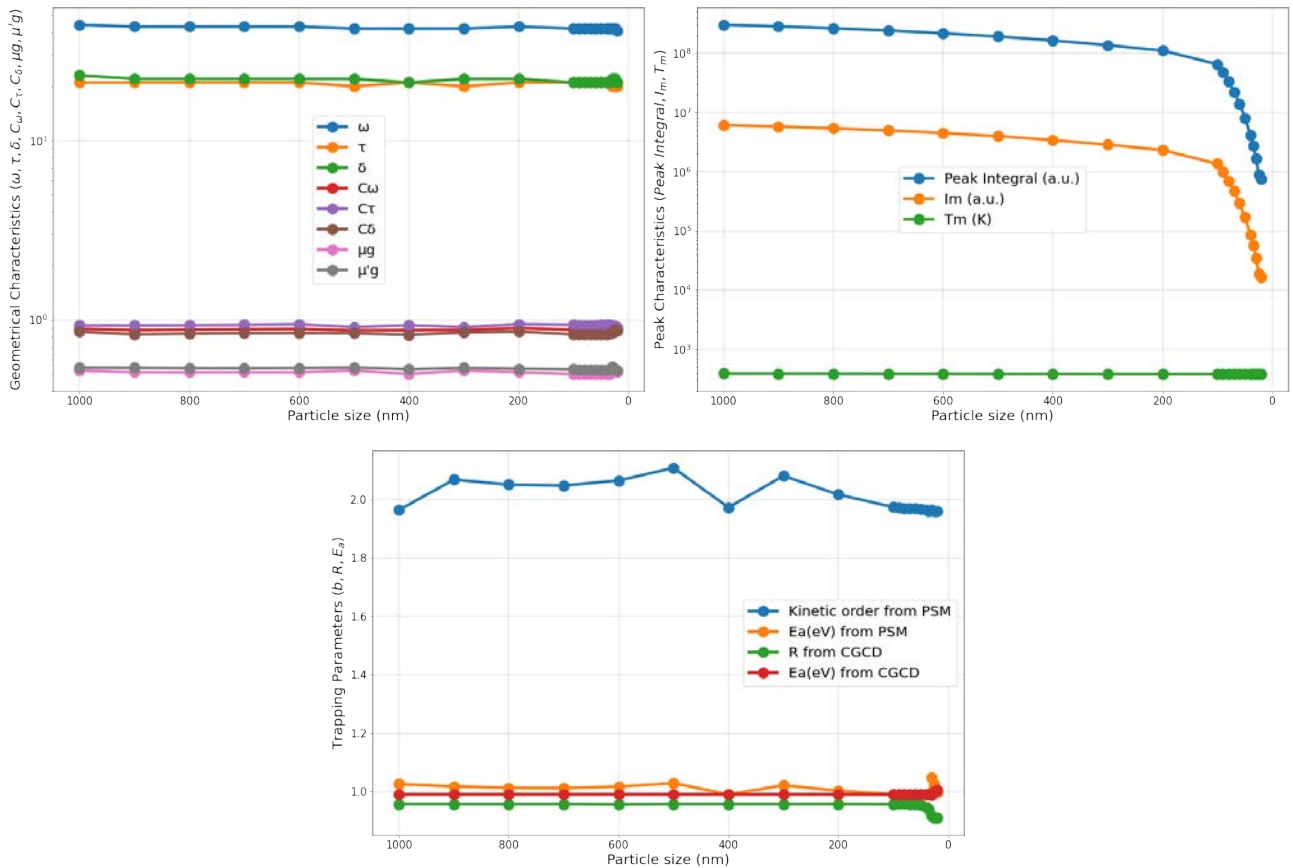
3.3.4.2 Ισχυρός ανταγωνισμός στο OTOR

Στην περίπτωση έντονου ανταγωνισμού ($A_n = A_m$), το Σχήμα 3.3-8 απεικονίζει την ένταση TL καθώς η διάμετρος των σωματιδίων μειώνεται. Επίσης, απεικονίζει τις επικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες κορυφές TL. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι, όπως και στην περίπτωση ασθενούς ανταγωνισμού, οι προσομοιώσεις φαίνεται να ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά.

Πιο συγκεκριμένα, η T_m που παρουσιάζεται στο Πίνακας 3.3-3, παραμένει σταθερή. Επιπλέον, η τάξη κινητικής (b) παραμένει σταθερή, ενώ και οι δύο ποσότητες (T_m και b) μειώνονται ελαφρώς με το μέγεθος (Σχήμα 3.3-9). Η διάκριση μεταξύ έντονου και ασθενούς ανταγωνισμού βασίζεται στη μεγαλύτερη επίδραση της πιθανότητας επαναπαγίδευσης, παρά τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαθέσιμων θέσεων. Συνεπώς, ακόμη και με λιγότερες διαθέσιμες θέσεις, τα ηλεκτρόνια συνεχίζουν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, καθυστερώντας έτσι την επανασύνδεσή τους με τα κέντρα υπό τέτοιες συνθήκες. Αυτό μπορεί επίσης να εξηγήσει τη σχετικά σταθερή τιμή της τάξης κινητικής στον Πίνακας 3.3-3 (Σχήμα 3.3-9) καθώς και την ευρύτερη κατανομή στο σχήμα των καμπυλών TL.



Σχήμα 3.3-8: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού.
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)



Σχήμα 3.3-9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο OTOR για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Πίνακας 3.3-2: Για την περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού στο OTOR, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

d (nm)	Μάζα (gr)	Ολοκλήρωμα Κορυφής (a.u.)	Im (a.u.)	Tm (K)	ω (K)	τ (K)	δ (K)	Cω	Cτ	Cδ	μg	μ'g	b	Eα (eV) PSM	R (=An/Am) CGCD	Eα (eV) CGCD
1000	1.09E-14	3.54E+08	7.54E+06	396.41	41.14	20.07	21.07	0.876	0.896	0.857	0.512	0.524	1.899	1.0454	0.655	1.0001
900	7.92E-15	3.32E+08	7.27E+06	394.4	40.13	20.07	20.07	0.88	0.904	0.857	0.5	0.514	1.809	1.0351	0.589	1.0000
800	5.56E-15	2.76E+08	6.62E+06	393.4	39.13	20.07	19.06	0.872	0.907	0.839	0.487	0.507	1.752	1.0279	0.551	1.0001
700	3.72E-15	2.75E+08	6.16E+06	391.39	38.13	20.07	18.06	0.88	0.926	0.834	0.474	0.5	1.744	1.0327	0.445	1.0001
600	2.34E-15	2.37E+08	5.76E+06	388.38	35.12	18.06	17.06	0.853	0.885	0.822	0.486	0.504	1.734	1.0860	0.364	1.0001
500	1.35E-15	2.00E+08	5.03E+06	387.38	34.11	18.06	16.05	0.86	0.889	0.829	0.471	0.488	1.604	1.0706	0.292	1.0002
400	6.96E-16	1.56E+08	4.09E+06	386.38	33.11	18.06	15.05	0.87	0.899	0.837	0.455	0.472	1.484	1.0618	0.216	1.0002
300	2.93E-16	1.07E+08	2.95E+06	385.37	32.11	18.06	14.05	0.882	0.918	0.84	0.438	0.46	1.395	1.0671	0.143	1.0002
200	8.69E-17	6.10E+07	1.75E+06	384.37	31.1	17.06	14.05	0.892	0.896	0.886	0.452	0.454	1.359	1.0918	0.082	1.0004
100	1.09E-17	2.08E+07	6.16E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.894	0.887	0.902	0.433	0.429	1.201	1.0572	0.039	1.0016
90	7.92E-18	1.74E+07	5.17E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.895	0.887	0.907	0.433	0.428	1.192	1.0550	0.037	1.0019
80	5.56E-18	1.42E+07	4.22E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.896	0.886	0.911	0.433	0.427	1.184	1.0523	0.036	1.0024
70	3.72E-18	1.11E+07	3.31E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.896	0.885	0.912	0.433	0.426	1.18	1.0504	0.037	1.0030
60	2.34E-18	8.32E+06	2.47E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.895	0.883	0.91	0.433	0.426	1.181	1.0488	0.039	1.0038
50	1.35E-18	5.78E+06	1.71E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.89	0.881	0.902	0.433	0.428	1.19	1.0475	0.045	1.0046
40	6.95E-19	3.59E+06	1.05E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.879	0.877	0.881	0.433	0.432	1.219	1.0483	0.059	1.0059
35	4.65E-19	2.59E+06	7.53E+04	384.37	31.1	18.06	13.04	0.904	0.926	0.876	0.419	0.433	1.223	1.0455	0.068	1.0076
30	2.93E-19	1.65E+06	4.82E+04	384.37	31.1	18.06	13.04	0.91	0.917	0.9	0.419	0.424	1.168	1.0263	0.070	1.0091
25	1.69E-19	8.90E+05	2.61E+04	383.37	30.1	17.06	13.04	0.884	0.891	0.876	0.433	0.437	1.251	1.0641	0.072	1.0114
20	8.69E-20	6.39E+05	1.87E+04	382.36	30.1	17.06	13.04	0.881	0.872	0.893	0.433	0.428	1.191	1.0274	0.054	1.0163

Πίνακας 3.3-3: Για την περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού στο OTOR, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

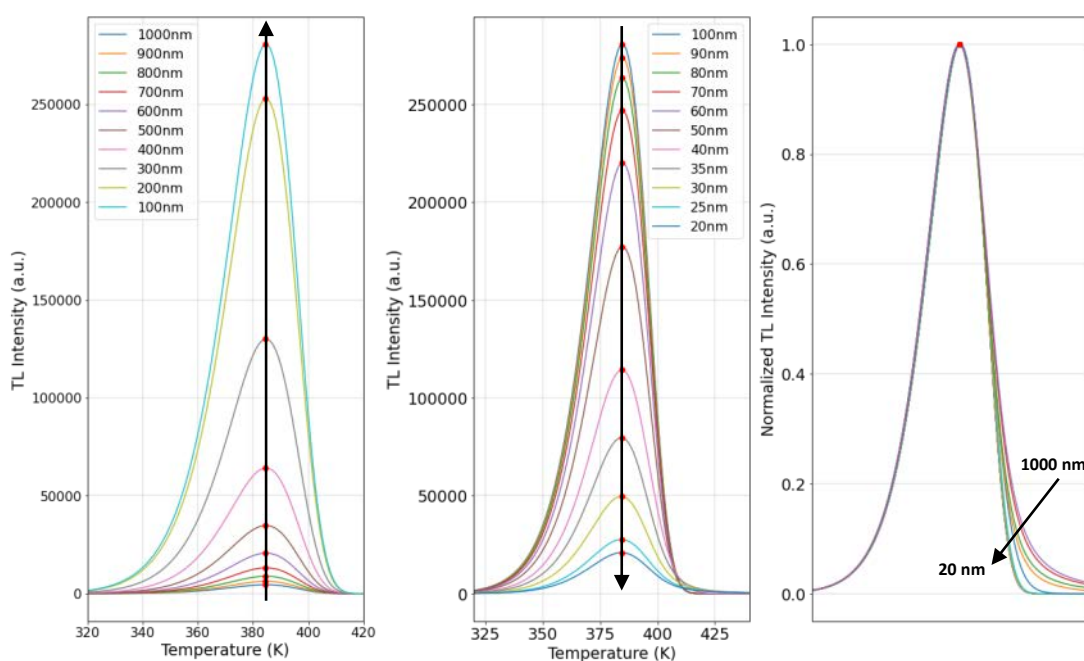
d (nm)	Μάζα (gr)	Ολοκλήρωμα Κορυφής (a.u.)	Im (a.u.)	Tm (K)	ω (K)	τ (K)	δ (K)	Cω	Cτ	Cδ	μg	μ'g	b	Eα (eV) PSM	R (=An/Am) CGCD	Eα (eV) CGCD
1000	1.09E-14	3.01E+08	6.09E+06	390.39	44.15	21.07	23.08	0.894	0.935	0.86	0.523	0.543	1.965	1.027	0.959	0.992
900	7.92E-15	2.83E+08	5.77E+06	389.39	43.14	21.07	22.07	0.879	0.934	0.832	0.512	0.541	2.069	1.019	0.959	0.992
800	5.56E-15	2.63E+08	5.39E+06	388.38	43.14	21.07	22.07	0.884	0.936	0.839	0.512	0.539	2.052	1.014	0.958	0.992
700	3.72E-15	2.41E+08	4.97E+06	387.38	43.14	21.07	22.07	0.888	0.94	0.844	0.512	0.538	2.049	1.013	0.959	0.992
600	2.34E-15	2.17E+08	4.49E+06	386.38	43.14	21.07	22.07	0.892	0.947	0.846	0.512	0.54	2.066	1.018	0.957	0.992
500	1.35E-15	1.91E+08	3.98E+06	385.37	42.14	20.07	22.07	0.875	0.914	0.843	0.524	0.544	2.109	1.030	0.959	0.992
400	6.96E-16	1.64E+08	3.42E+06	385.37	42.14	21.07	21.07	0.878	0.935	0.827	0.5	0.531	1.974	0.992	0.959	0.992
300	2.93E-16	1.37E+08	2.86E+06	384.37	42.14	20.07	22.07	0.88	0.914	0.852	0.524	0.541	2.082	1.023	0.959	0.992
200	8.69E-17	1.11E+08	2.31E+06	384.37	43.14	21.07	22.07	0.902	0.948	0.863	0.512	0.535	2.018	1.004	0.959	0.992
100	1.09E-17	6.51E+07	1.36E+06	384.37	42.14	21.07	21.07	0.882	0.94	0.831	0.5	0.531	1.975	0.992	0.958	0.991
90	7.92E-18	4.75E+07	9.94E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.882	0.939	0.832	0.5	0.53	1.972	0.991	0.959	0.992
80	5.56E-18	3.33E+07	6.98E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.883	0.939	0.832	0.5	0.53	1.971	0.991	0.959	0.992
70	3.72E-18	2.23E+07	4.67E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.883	0.939	0.832	0.5	0.53	1.971	0.991	0.958	0.992
60	2.34E-18	1.40E+07	2.93E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.883	0.939	0.833	0.5	0.53	1.971	0.992	0.957	0.991
50	1.35E-18	8.06E+06	1.69E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.883	0.94	0.833	0.5	0.53	1.969	0.992	0.954	0.991
40	6.95E-19	4.08E+06	8.57E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.885	0.94	0.835	0.5	0.53	1.966	0.992	0.947	0.991
35	4.65E-19	2.70E+06	5.68E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.886	0.941	0.837	0.5	0.529	1.96	0.992	0.939	0.991
30	2.93E-19	1.66E+06	3.50E+04	383.37	42.14	20.07	22.07	0.89	0.937	0.85	0.524	0.548	1.966	1.051	0.918	0.990
25	1.69E-19	8.90E+05	1.91E+04	383.37	42.14	20.07	22.07	0.906	0.927	0.888	0.524	0.535	1.96	1.026	0.911	1.001
20	8.69E-20	7.60E+05	1.64E+04	383.37	41.14	20.07	21.07	0.89	0.91	0.871	0.512	0.523	1.96	0.998	0.912	1.007

3.3.5 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσομοιώσεων στο IMTS

3.3.5.1 Ασθενής ανταγωνισμός στο IMTS

Τα αποτελέσματα της παρούσας ενότητας βρίσκονται στο Πίνακα 3.3-4, ο οποίος περιλαμβάνει ε από τις θεωρητικές κορυφές TL που προέκυψαν μέσω του μοντέλου IMTS για διάφορα μεγέθη σωματιδίων χρησιμοποιώντας τις μεθόδους PSM και CGCD, στη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού. Επιπλέον, το Σχήμα 3.3-10 απεικονίζει τις θεωρητικές κορυφές TL για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων μαζί με τις αντίστοιχες κανονικοποιημένες κορυφές TL, δείχνοντας τον βαθμό της επικάλυψής τους.

Όλες οι γεωμετρικές παράμετροι (δ , τ , ω , και μ_g , μ'_g μαζί με C_δ , C_τ , C_ω) που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τη PSM αναφέρονται στο συγκεκριμένο πίνακα. Ο πίνακας περιλαμβάνει επίσης τη διάμετρο των σωματιδίων (d), τη μέγιστη ένταση TL (I_m) και το αντίστοιχο σημείο θερμοκρασίας (T_m) στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη ένταση, υπολογισμένα για κάθε διάμετρο σωματιδίου.



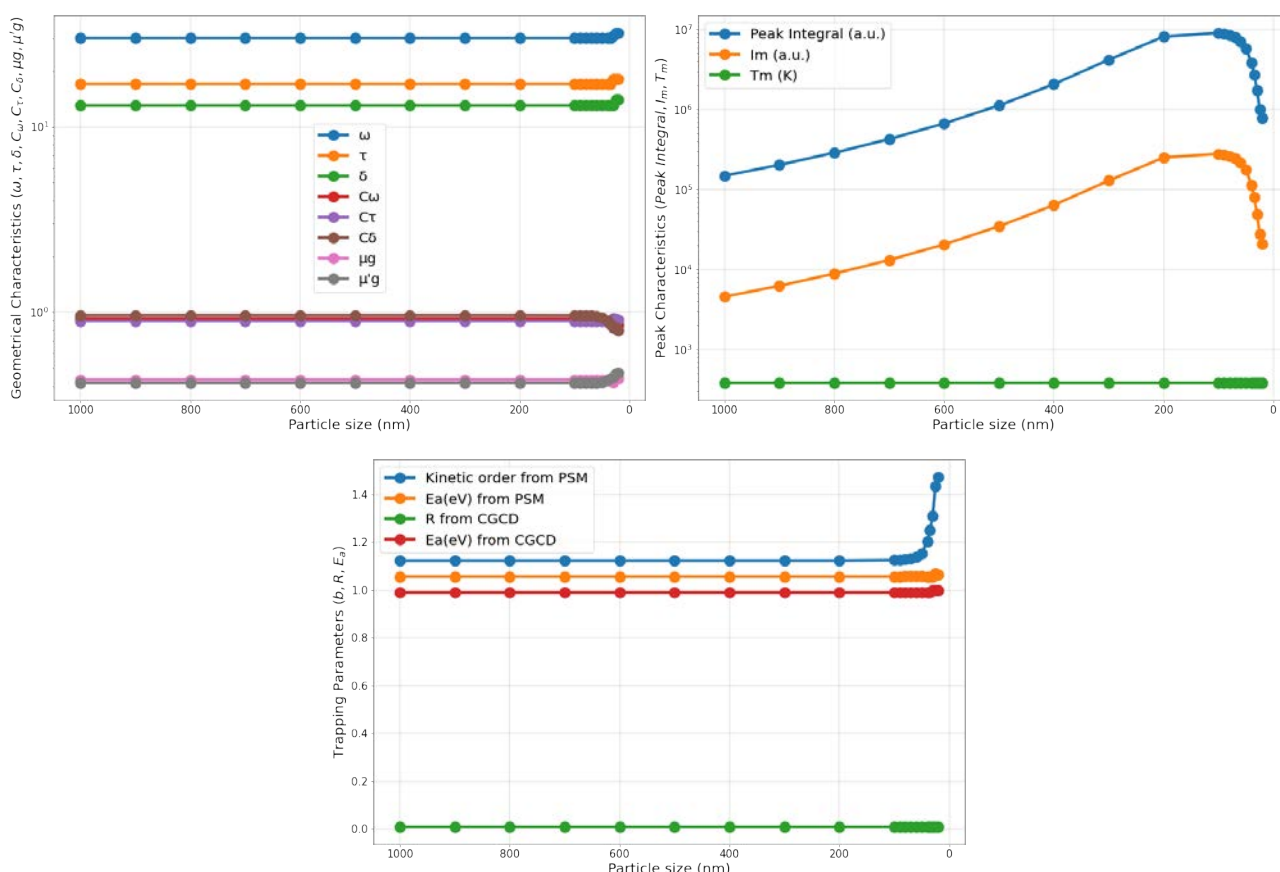
Σχήμα 3.3-10: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού.

(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Στο IMTS, για την περίπτωση ασθενούς ανταγωνισμού, είναι προφανές από το Σχήμα 3.3-10 (καθώς και από το Πίνακα 3.3-4) ότι η ένταση TL αρχικά αυξάνεται στο εύρος σωματιδίων 1000-200 nm, αντιστρόφως ανάλογα με τη μείωση του μεγέθους. Ωστόσο, καθώς η διάμετρος των σωματιδίων μειώνεται περαιτέρω ($d \downarrow$), η ένταση TL αρχίζει να μειώνεται. Αυτά τα αποτελέσματα, από θεωρητική άποψη, είναι ενδιαφέροντα αλλά απαιτούν προσεκτική ερμηνεία. Το μοντέλο αντιπροσωπεύει ένα

διαδραστικό σύστημα που αποτελείται από μια ενεργή παγίδα και μια θερμικά αποσυνδεδεμένη βαθιά παγίδα (Thermally Disconnected Deep Trap, TDDT). Επομένως, μπορεί να είναι δύσκολο να δηλωθεί με βεβαιότητα ότι μια πραγματική περίπτωση θα εμφανίσει ακριβώς την ίδια συμπεριφορά όπως απεικονίζεται στο μοντέλο.

Ωστόσο, μπορούν να προσφερθούν αρκετές πιθανές εξηγήσεις για αυτό το φαινόμενο. Πιθανότερα οφείλεται στην ενισχυμένη παγίδευση σε βαθιές παγίδες, γνωστό και ως φαινόμενο ανταγωνισμού. Όταν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση διαθέσιμων θέσεων και διαθέσιμων ηλεκτρονίων που μπορούν να καταλάβουν αυτές τις θέσεις, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια είναι πιο πιθανό να "αιχμαλωτιστούν" από μια βαθιά παγίδα. Λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ αυτών των δύο παγίδων, η παρουσία μιας θερμικά αποσυνδεδεμένης βαθιάς παγίδας μπορεί να λειτουργήσει ως "δεξαμενή" ελεύθερων φορέων φορτίου. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να συμβεί μέχρι ένα σημείο όπου το μέγεθος των σωματιδίων και η συγκέντρωση των διαθέσιμων θέσεων μειώνονται. Σε αυτό το στάδιο, η TDDT αρχίζει να χάνει ηλεκτρόνια, ενώ η ενεργή παγίδα προοδευτικά αποκτά όλο και περισσότερα.



Σχήμα 3.3-11: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Πέρα από ένα ορισμένο σημείο και μετά, πιο συγκεκριμένα μετά από ένας μέγεθος σωματιδίων, οι διαθέσιμες θέσεις γίνονται περιορισμένες. Ιδιαίτερα για μεγέθη μικρότερα από 100 nm, τόσο η

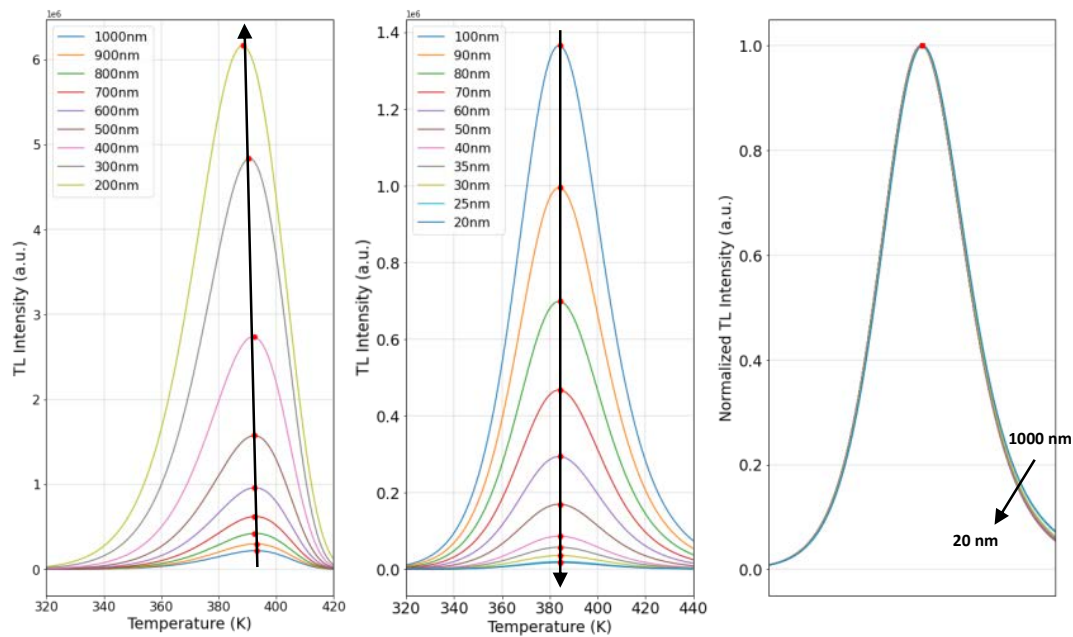
ενεργή παγίδα όσο και η TDDT καθίστανται ανεπαρκείς για να αιχμαλωτίσουν τον περιορισμένο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, το σύστημα τείνει να χάσει τη διαδραστική του φύση και γίνεται μη διαδραστικό.

Μια πιθανή, αν και όχι βέβαιη, συσχέτιση αυτού του μηχανισμού με μια πραγματική πειραματική περίπτωση μπορεί να παρατηρηθεί στην περίπτωση του LiF, όπως αναφέρθηκε από τους Salah et al. (2007) και Sahare et al. (2010). Στην Ενότητα 3.3.3, δόθηκαν μερικές εκτιμήσεις όσο αφορά την εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς. Από πλευράς προσομοιώσεων, αυτή η συμπεριφορά είναι εμφανής στη σχέση μεταξύ της 3ης και της 5ης κορυφής κατά τη μετάβαση από μακροκλίμακα (1,5 μm) σε νανοκλίμακα (~ 20 nm), όπου η ένταση της 5ης κορυφής μειώνεται ενώ η άλλη αυξάνεται.

Στο Πίνακας 3.3-4, όλες οι παράμετροι παραμένουν σχετικά σταθερές λόγω μικρών αλλαγών στις μορφές TL, όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 3.3-10. Σε αντίθεση με την περίπτωση ασθενούς ανταγωνισμού στο OTOR, η μόνη τιμή που διέφερε σημαντικά για κάθε μέγεθος ήταν η μέγιστη ένταση TL (I_m). Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), η τάξη κινητικής (b) και ο λόγος επαναπαγίδευσης (R), που προκύπτουν μέσω ανάλυσης PSM και CGCD, παρέμειναν σταθερές σε όλες τις περιπτώσεις (Σχήμα 3.3-11). Μόνο η τάξη κινητικής έδειξε μια ελαφρά αύξηση για μικρά μεγέθη σωματιδίων, πιθανώς λόγω της ελαφράς διεύρυνσης της κορυφής, ενώ ο λόγος επαναπαγίδευσης δεν κατέγραψε αυτή την αλλαγή.

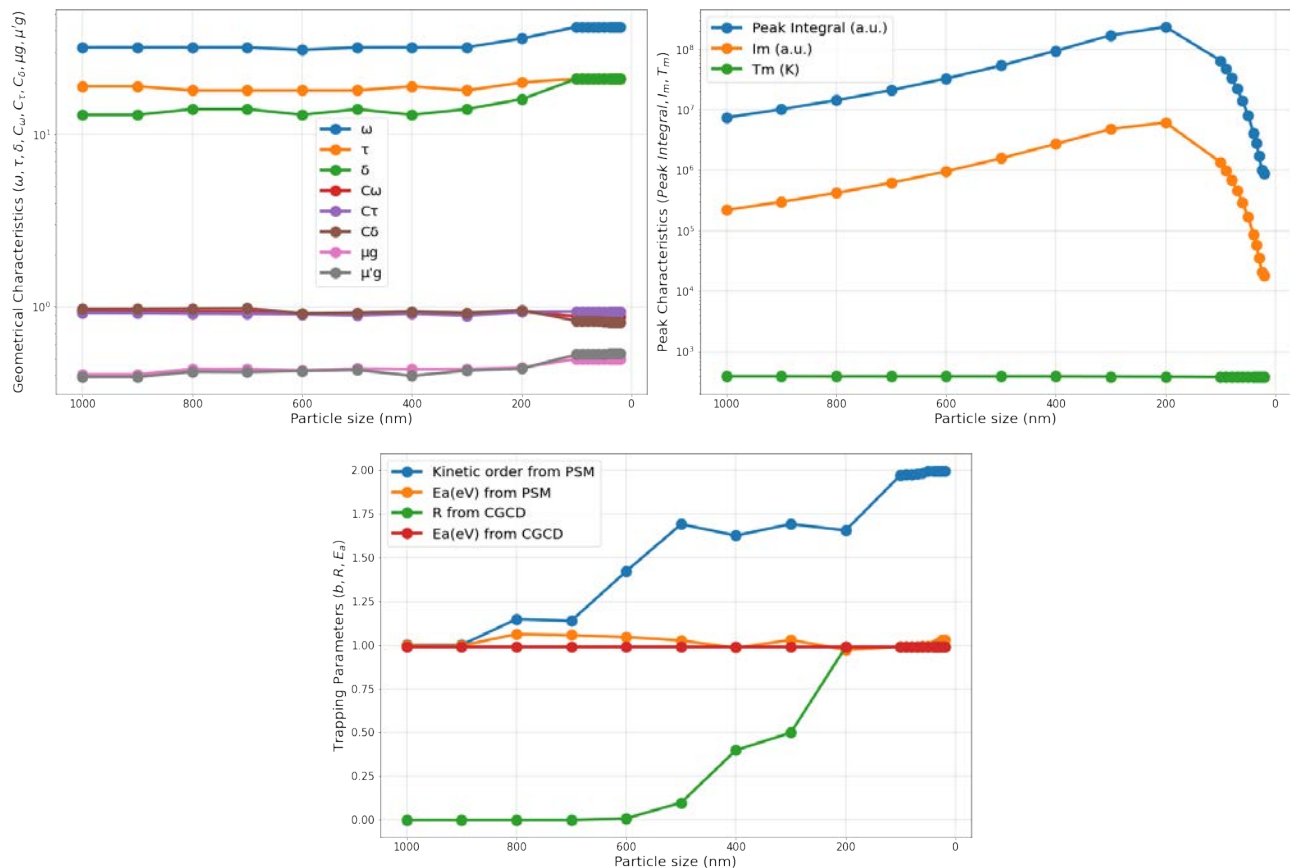
3.3.5.2 Ισχυρός ανταγωνισμός στο IMTS

Στην περίπτωση ισχυρού ανταγωνισμού, το Σχήμα 3.3-12 δείχνει ότι η ένταση TL μειώνεται καθώς η διάμετρος των σωματιδίων μειώνεται. Όπως και στο σενάριο ασθενούς ανταγωνισμού, οι προσομοιώσεις στην περίπτωση ισχυρού ανταγωνισμού φαίνεται να ακολουθούν την ίδια βασική αρχή. Συγκεκριμένα, ενώ το I_m αρχικά αυξάνεται για διαμέτρους σωματιδίων μικρότερες από 1000 nm, στη συνέχεια μειώνεται για μικρότερα μεγέθη σωματιδίων (κάτω από 100 nm). Επιπλέον, όλες οι εκτιμώμενες τιμές παρέχονται στο Πίνακας 3.3-5. Συγκρίνοντας τις μορφές TL που φαίνονται στο Σχήμα 3.3-10 και στο Σχήμα 3.3-12, μπορεί να παρατηρηθεί μια ελαφρά διεύρυνση της καμπύλης, η οποία αποδίδεται σε αλλαγές στις αρχικές συνθήκες. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 3.3-13, η ενεργοποίηση ενέργειας (E_a), παρέμεινε σταθερή. Η μοναδική σημαντική διαφορά που παρατηρείται είναι ότι για μικρές διαστάσεις, η κινητική τάξη εμφάνισε συμπεριφορά πρώτης τάξης κινητικής, και μικρό λόγο επαναπαγίδευσης (R). Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στη χαμηλή ένταση της TL που παρατηρείται για μεγαλύτερες διαστάσεις σωματιδίων είτε στην παρεμβολή των φαινομένων ανταγωνισμού από τη θερμικά αποσυνδεδεμένη βαθιά παγίδευση (TDDT), που επηρεάζει τη συμπεριφορά της ενεργής παγίδευσης. Ωστόσο, οι τεχνικές εκτίμησης έχουν επιβεβαιώσει τις αρχικές συνθήκες των προσομοιώσεων μέσω της ανάλυσης των προσομοιωμένων σημάτων TL.



Σχήμα 3.3-12: Καμπύλες TL συναρτήσει της θερμοκρασίας (αριστερό και μεσαίο διάγραμμα), και αλληλεπικαλυπτόμενες κανονικοποιημένες καμπύλες TL (δεξιό διάγραμμα) στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων στη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού.

(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)



Σχήμα 3.3-13: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά, χαρακτηριστικά φωτοκαμπυλών, παράμετροι παγίδας στο IMTS για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών και για τη περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού

(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

Πίνακας 3.3-4: Για την περίπτωση του ασθενή ανταγωνισμού στο IMTS, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλινών
(Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

d (nm)	Μάζα (gr)	Ολοκλήρωμα Κορυφής (a.u.)	Im (a.u.)	Tm (K)	ω (K)	τ (K)	δ (K)	Cω	Cτ	Cδ	μg	μ'g	b	Eα (eV) PSM	R (=An/Am) CGCD	Eα (eV) CGCD
1000	1.09E-14	1.50E+05	4.60E+03	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05646	0.01	0.99
900	7.92E-15	2.05E+05	6.29E+03	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05646	0.01	0.99
800	5.56E-15	2.90E+05	8.91E+03	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05646	0.01	0.99
700	3.72E-15	4.30E+05	1.32E+04	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05646	0.01	0.99
600	2.34E-15	6.73E+05	2.07E+04	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05646	0.01	0.99
500	1.35E-15	1.13E+06	3.48E+04	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05644	0.01	0.99
400	6.96E-16	2.09E+06	6.42E+04	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05649	0.01	0.99
300	2.93E-16	4.23E+06	1.30E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05645	0.01	0.99
200	8.69E-17	8.23E+06	2.53E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.925	0.898	0.964	0.433	0.416	1.123	1.05638	0.01	0.99
100	1.09E-17	9.14E+06	2.81E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.924	0.898	0.962	0.433	0.416	1.125	1.05652	0.01	0.99
90	7.92E-18	8.92E+06	2.74E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.924	0.898	0.961	0.433	0.417	1.126	1.05676	0.01	0.99
80	5.56E-18	8.58E+06	2.63E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.924	0.897	0.96	0.433	0.417	1.128	1.05708	0.01	0.99
70	3.72E-18	8.05E+06	2.47E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.923	0.897	0.958	0.433	0.417	1.131	1.05731	0.01	0.99
60	2.34E-18	7.20E+06	2.20E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.92	0.897	0.953	0.433	0.418	1.137	1.05749	0.01	0.99
50	1.35E-18	5.84E+06	1.77E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.913	0.894	0.939	0.433	0.421	1.154	1.05774	0.01	0.99
40	6.95E-19	3.86E+06	1.14E+05	384.37	30.1	17.06	13.04	0.891	0.885	0.899	0.433	0.43	1.202	1.05494	0.01	0.99
35	4.65E-19	2.75E+06	7.97E+04	384.37	30.1	17.06	13.04	0.872	0.879	0.864	0.433	0.437	1.25	1.05428	0.01	0.99
30	2.93E-19	1.75E+06	4.97E+04	384.37	31.1	18.06	13.04	0.88	0.924	0.826	0.419	0.447	1.31	1.05601	0.01	1
25	1.69E-19	1.01E+06	2.77E+04	384.37	32.11	18.06	14.05	0.876	0.922	0.824	0.438	0.465	1.433	1.07064	0.01	1
20	8.69E-20	7.83E+05	2.09E+04	384.37	32.11	18.06	14.05	0.858	0.912	0.798	0.437	0.471	1.473	1.06501	0.01	1

Πίνακας 3.3-5: Για την περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού στο IMTS, όλα τα γεωμετρικά και φωταυγειακά χαρακτηριστικά των θεωρητικών καμπυλών TL για διαφορετικά μεγέθη κρυσταλλιτών (Πηγή: Tsoutsoumanos et al., 2023a)

d (nm)	Μάζα (gr)	Ολοκλήρωμα Κορυφής (a.u.)	Im (a.u.)	Tm (K)	ω (K)	τ (K)	δ (K)	Cω	Cτ	Cδ	μg	μ'g	b	Eα (eV) PSM	R (=An/Am) CGCD	Eα (eV) CGCD
1000	1.09E-14	7.50E+06	2.21E+05	393.4	32.11	19.06	13.04	0.945	0.925	0.976	0.406	0.393	1.001	0.997	0.001	0.99
900	7.92E-15	1.02E+07	3.01E+05	393.4	32.11	19.06	13.04	0.944	0.923	0.976	0.406	0.393	1.001	0.997	0.001	0.99
800	5.56E-15	1.44E+07	4.24E+05	392.4	32.11	18.06	14.05	0.943	0.917	0.98	0.437	0.421	1.149	1.064	0.001	0.99
700	3.72E-15	2.12E+07	6.23E+05	392.4	32.11	18.06	14.05	0.942	0.913	0.983	0.437	0.419	1.139	1.057	0.001	0.99
600	2.34E-15	3.29E+07	9.62E+05	392.4	31.1	18.06	13.04	0.91	0.906	0.917	0.429	0.426	1.422	1.046	0.001	0.99
500	1.35E-15	5.41E+07	1.58E+06	392.4	32.1	18.06	14.04	0.906	0.893	0.925	0.439	0.431	1.691	1.026	0.001	0.99
400	6.96E-16	9.50E+07	2.74E+06	392.4	32.11	19.06	13.04	0.925	0.914	0.942	0.436	0.399	1.627	0.985	0.4	0.99
300	2.93E-16	1.72E+08	4.83E+06	390.39	32.11	18.06	14.05	0.905	0.89	0.924	0.437	0.428	1.692	1.030	0.5	0.99
200	8.69E-17	2.36E+08	6.16E+06	388.38	36.12	20.07	16.05	0.945	0.936	0.958	0.444	0.439	1.656	0.974	0.99	0.99
100	1.09E-17	6.52E+07	1.36E+06	384.37	42.14	21.07	21.07	0.882	0.939	0.831	0.5	0.53	1.973	0.991	0.99	0.99
90	7.92E-18	4.75E+07	9.95E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.882	0.939	0.831	0.5	0.531	1.975	0.992	0.99	0.99
80	5.56E-18	3.34E+07	6.98E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.882	0.939	0.831	0.5	0.531	1.976	0.992	0.99	0.99
70	3.72E-18	2.24E+07	4.68E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.881	0.939	0.83	0.5	0.531	1.979	0.992	0.99	0.99
60	2.34E-18	1.41E+07	2.94E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.881	0.94	0.828	0.5	0.532	1.985	0.993	0.99	0.99
50	1.35E-18	8.15E+06	1.70E+05	384.37	42.14	21.07	21.07	0.879	0.941	0.825	0.5	0.533	1.996	0.995	0.99	0.99
40	6.95E-19	4.17E+06	8.67E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.876	0.943	0.818	0.5	0.535	1.996	1.000	0.99	0.99
35	4.65E-19	2.79E+06	5.78E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.876	0.943	0.818	0.5	0.535	1.996	1.005	0.99	0.99
30	2.93E-19	1.75E+06	3.61E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.876	0.943	0.818	0.5	0.535	1.996	1.013	0.99	0.99
25	1.69E-19	1.01E+06	2.06E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.876	0.943	0.818	0.5	0.535	1.996	1.029	0.99	0.99
20	8.69E-20	8.94E+05	1.81E+04	384.37	42.14	21.07	21.07	0.876	0.943	0.818	0.5	0.535	1.996	1.031	0.99	0.99

3.3.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Στο παρών κεφάλαιο, παρουσιάστηκε η βασική θεωρία των Νανοδομημένων Υλικών, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, συγκεκριμένα η διερεύνηση των θερμοφωταυγειακών τους χαρακτηριστικών, ενώ τέλος παρατέθηκαν πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα για μια σειρά νανοδοσιμέτρων. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ενότητα αναφέρθηκαν οι μέθοδοι παρασκευής νανοδομημένων υλικών με εφαρμογές στη δοσιμετρία, οι μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού των φυσικοχημικών και θερμοφωταυγειακών ιδιοτήτων τους, συζητήθηκε η επίδραση του μεγέθους κρυσταλλιτών, και συζητήθηκε η διαδικασία διεξαγωγής προσομοιώσεων αλληλεπίδρασης ανόργανων νανοδομημένων υλικών με την ακτινοβολία.

Στη δεύτερη ενότητα, συζητήθηκε η διερεύνηση των θερμοφωταυγειακών χαρακτηριστικών μέσα από μια σειρά περιπτώσεων πειραματικών μελετών για δοσίμετρα διαφορετικών κρυσταλλικών μεγεθών και πως μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάλυση τους μέσω της κανονικοποίησης των σημάτων τους και του εύρους των φωτοκαμπυλών στο μισό της έντασης (FWHM). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε αναφορά στην εκτίμηση των γεωμετρικών και των παραμέτρων των παγίδων ηλεκτρονίων. Έπειτα παρουσιάστηκε η διαδικασία της προσομοίωσης της συγκέντρωσης των παγίδων ηλεκτρονίων για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων, αλλά και η διαδικασία επιλογής κατάλληλων παραμέτρων (αρχικών συνθηκών). Τέλος, συζητήθηκε η μέθοδος της επιβεβαίωσης της αξιοπιστίας των θεωρητικών προσομοιώσεων.

Στη τρίτη ενότητα, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τα χαρακτηριστικά των παγίδων για δοσίμετρα διαφορετικών μεγεθών, και έγινε αναφορά στην ιδιαίτερη περίπτωση του Φθοριούχου Λιθίου. Και τέλος παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων στο OTOR και IMTS για τις περιπτώσεις του ασθενή και ισχυρού ανταγωνισμού.

Όσον αφορά το μέρος της ανάλυσης πειραματικών περιπτώσεων, οι φωτοκαμπύλες TL φαίνεται να μην επηρεάζονται ως προς το σχήμα και τις παραμέτρους τους από τη σταδιακή αλλαγή του μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων στη νανοκλίμακα, ενώ μόνο η ένταση μειώνεται σε σχέση με το μέγεθος. Ως συμπέρασμα, συγκεντρώνοντας όλα τα δεδομένα που προκύπτουν από τις πειραματικές διαδικασίες, γίνεται κατανοητό ότι καμία προηγούμενη πληροφορία όπως το μέγεθος του υλικού ή τα ποσοστά των προσμίξεων δεν μπορούν να ανακτηθούν με ασφάλεια μόνο μέσω της άμεσης ανάλυσης μιας πειραματικής φωτοκαμπύλης. Έτσι, ενώ είναι δυνατή η ανάλυση πολλαπλών και πολύπλοκων σημάτων για την εκτίμηση και μελέτη των παραμέτρων της θερμοφωταύγειας για διάφορα υλικά και μεγέθη, η αντίστροφη διαδικασία μοιάζει ανέφικτη. Ωστόσο, δεν μπορεί να αποκλειστεί η δημιουργία μιας μεθόδου που αξιολογεί το ακριβές μέγεθος του δοσιμέτρου, κάτω από το οποίο, το σχήμα και οι παράμετροι της φωτοκαμπύλης αλλάζουν δραστικά. Αυτό φαίνεται να ισχύει για όλα τα υλικά, με το όριο να εξαρτάται από το ίδιο το υλικό.

Όσον αφορά το σκέλος των θεωρητικών προσομοιώσεων, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όταν η συγκέντρωση των διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων στο OTOR μειώνεται, είτε για ασθενή είτε για ισχυρό ανταγωνισμό, η ένταση της TL μειώνεται σταθερά μαζί με τη διάμετρο των σωματιδίων. Το OTOR σε όλες τις περιπτώσεις συμφώνησε με τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν όπως έχουν δημοσιευθεί στα Pandey et al. (2002), Salah et al. (2004, 2006), Mandlik et al. (2020), τα οποία εξετάζουν το ίδιο φαινόμενο από πειραματική σκοπιά. Ωστόσο, σε περιπτώσεις όπου τα υλικά αποκλίνουν από τη συμπεριφορά που προβλέπεται από το μοντέλο OTOR, είναι κρίσιμο να ληφθούν υπόψη φυσικοχημικοί ή πλεγματικοί παράγοντες που μπορούν να εισάγουν μια μορφή αποσταθεροποίησης στο σύστημά του υλικού.

Στο IMTS, φαίνεται ότι λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ της ενεργούς παγίδας και της θερμικά αποσυνδεδεμένης βαθιάς παγίδας (TDDT), η TDDT φαίνεται να "αιχμαλωτίζει" μια σημαντική ποσότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων. Πέραν ενός σημείου, όταν η συγκέντρωση των διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων μειώνεται σημαντικά, η TDDT γίνεται ανίκανη να αποκτήσει περισσότερα ηλεκτρόνια, και το σύστημα τείνει να γίνει μη-αλληλεπιδραστικό. Αυτό οδηγεί σε μια αρχική αύξηση και τελική πτώση της έντασης της TL. Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και στην περίπτωση του ισχυρού ανταγωνισμού, με τη μοναδική διαφορά να είναι ότι υπό υψηλές συγκεντρώσεις διαθέσιμων παγίδων ηλεκτρονίων, η ενεργή παγίδα εμφανίζει συμπεριφορά πρώτης τάξης κινητικής, πιθανώς λόγω έντονου ανταγωνισμού. Πρέπει να αναφερθεί ότι η εφαρμογή του IMTS σε πραγματικές συνθήκες παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις. Μια πιθανή χρήση παρατηρήθηκε στην περίπτωση του LiF, όπως αναφέρθηκε από τους Salah et al. (2007) και Sahare et al. (2010), όπου το IMTS επέδειξε τη δυνατότητα να χαρακτηρίσει την 5η κορύφη του LiF ως TDDT. Ωστόσο, είναι σημαντικό να τονισθεί ότι παραμένει πρωτεύον να διαπιστωθεί πρώτα πειραματικά μια τέτοια συμπεριφορά, μέσα από μια μελέτη για υλικά μεγαλύτερων, αλλά και μικρότερων κρυσταλλικών μεγεθών.

Συνοψίζοντας, τόσο τα πραγματικά πειράματα όσο και οι προσομοιώσεις, μπορούν να παρέχουν πολύτιμες εκτιμήσεις των παραμέτρων παγίδευσης και χαρακτηρισμό των ενεργειακών επιπέδων. Αυτά τα αποτελέσματα θα πρέπει να ενσωματωθούν με προσοχή στα ευρήματα από άλλες μεθόδους. Η αναπαραγωγή πειραμάτων που εμπεριέχουν διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων σε νανοϋλικά είναι εξαιρετικά δύσκολη λόγω της τοξικότητας στο χειρισμό και δυσκολιών χαρακτηρισμού της δομής τους.

Παρόλα αυτά, τα φαινομενολογικά μοντέλα, ιδιαίτερα το OTOR, μπόρεσε να προβλέψει πειραματικά αποτελέσματα και να επεξηγήσει τις υποκείμενες διεργασίες. Ωστόσο, για να παρατηρηθεί πειραματικά ένας φυσικός μηχανισμός που να είναι ανάλογος με τον μηχανισμό του IMTS, απαιτείται περαιτέρω έρευνα, κυρίως μέσω πειραμάτων με υλικά που εκδηλώνουν παρόμοιες αλληλεπιδράσεις. Αυτό θα ενισχύσει την εμπιστοσύνη στην πρακτική εφαρμογή τέτοιων μηχανισμών σε πραγματικά σενάρια.

**Κεφάλαιο 4^ο: Προσομοίωση της
κρυσταλλικής δομής του Οξειδίου
του Βηρυλλίου και μελέτη της
επίδρασης προσμίξεων.
Αναπαράσταση Θερμοφωταυγειακού
φάσματος μέσω της ενσωμάτωσης
υπολογισμών DFT στο μοντέλο OTOR**

I. ΘΕΩΡΙΑ

4.1 Μοντέλα Πρώτων αρχών στη Θερμοφωταύγεια

4.1.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της χρήσης μοντέλων πρώτων αρχών στο Οξειδίο του Βηρυλλίου

Η θερμοφωταύγεια μέσω της επανεκπομπής φωτός χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών για εφαρμογές δοσιμετρίας, καθώς παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη συσσωρευτική έκθεση του υλικού στην ακτινοβολία (Boss, 2006). Χρησιμοποιείται από το 1953 και βρίσκει ευρεία εφαρμογή (Daniels et al., 1953; Boss, 2001). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το φαινόμενο, είναι κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές δοσιμετρίας εντός ορισμένης περιοχής δόσης. Φυσικά, τα διακριτικά χαρακτηριστικά αυτών των TLD μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τη δομή, τη σύνθεση ή το μέγεθός τους, καθώς και τις συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες υπόκεινται (Mandeville and Albrecht, 1954; McKeever et al., 1995).

Το παρών κεφάλαιο επικεντρώνεται σε μια ολοκληρωμένη εξέταση του οξειδίου του βηρυλλίου (BeO), από θεωρητική σκοπία μέσω της χρήσης μοντέλων πρώτων αρχών, εμβαθύνοντας στη σύνθεσή του, τις ιδιότητές του και τα πειραματικά χαρακτηριστικά θερμοφωταύγειας. Ένα σημαντικό μέρος της πειραματικής βιβλιογραφίας (Vij and Singh, 1997; Bulur and Göksu, 1998; Kortov et al., 2006; Bulur, 2007; Bulur and Saraç, 2013; Aşlar et al., 2017a, 2017b, 2019, 2020, 2021; Nikiforov et al., 2018, 2020; Yukihiro, 2019a, 2019b, 2020), και ένας μεγάλος αριθμός εργασιών που εξετάζουν τα φαινόμενα TL από θεωρητική οπτική (Mobit et al., 2002; Kortov et al., 2006; Subedi et al., 2010; Chen and Pagonis, 2014; Pagonis and Chen, 2015; Gemechu et al., 2017; Sature et al., 2017; Merezchnikov et al., 2018; Pagonis and Truong, 2018; Benavente et al., 2020; Jangrid et al., 2020; Kellerman et al., 2020; Mandlik et al., 2020; Bekker et al., 2021; Modak and Modak, 2021; Pagonis, 2021; Kitis et al., 2022; El-Kinawy et al., 2023; Kitis and Pagonis, 2023), έχουν διερευνήσει εκτενώς πτυχές της προτρεπόμενης φωταύγειας (SL) στο BeO και άλλα TLDs, για φαινόμενα όπως την απόκριση δόσης (Kortov et al., 2006; Nikiforov et al., 2018), τα χαρακτηριστικά OSL (Bulur and Göksu, 1998; Bulur, 2007; Bulur and Saraç, 2013; Aşlar et al., 2017a, 2017b, 2019, 2020, 2021; Yukihiro, 2019a, 2019b, 2020), τις δοσιμετρικές ιδιότητες (Vij and Singh, 1997; Aşlar et al., 2017a, 2017b) κ.λ.π. Έρευνες αυτού του είδους αποτελούν τη βάση για τη διερεύνηση μιας ευρείας γκάμας διαφορετικών φυσικών προσεγγίσεων και ασκούν σημαντική επιρροή στην πειραματική ανάλυση.

Το BeO είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο TLD κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, εμφανίζει ταχεία και συνεπή μεταφορά θερμότητας κατά τη φάση ανάγνωσης του σήματος TL, με αποτέλεσμα η ευαισθησία του να είναι συγκρίσιμη με άλλα υλικά (Konstantinidis et al., 2020, 2022; Polymeris et

al., 2021). Το ισοδύναμο ιστού του ($Z_{eff} = 7.14$) είναι παρόμοιο με τα ισοδύναμα βιολογικών ιστών ($Z_{eff} = 7.35 - 7.65$), αλλά και του νερού ($Z_{eff} = 7.51$), καθιστώντας το ιδανικό για χρήση στην ιατρική δοσιμετρία. Επιπλέον, είναι αδιάλυτο στο νερό, δεν αντιδρά με τους περισσότερους χημικούς παράγοντες, είναι ανθεκτικό σε μηχανικές δυνάμεις και μπορεί να διαμορφωθεί σε δίσκους ή ράβδους σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας (Watanabe et al., 2010; Polymeris, 2023).

4.1.2 Τύποι Δοσιμέτρων Οξειδίου του Βηρυλλίου - Thermalox 995 και Radkor

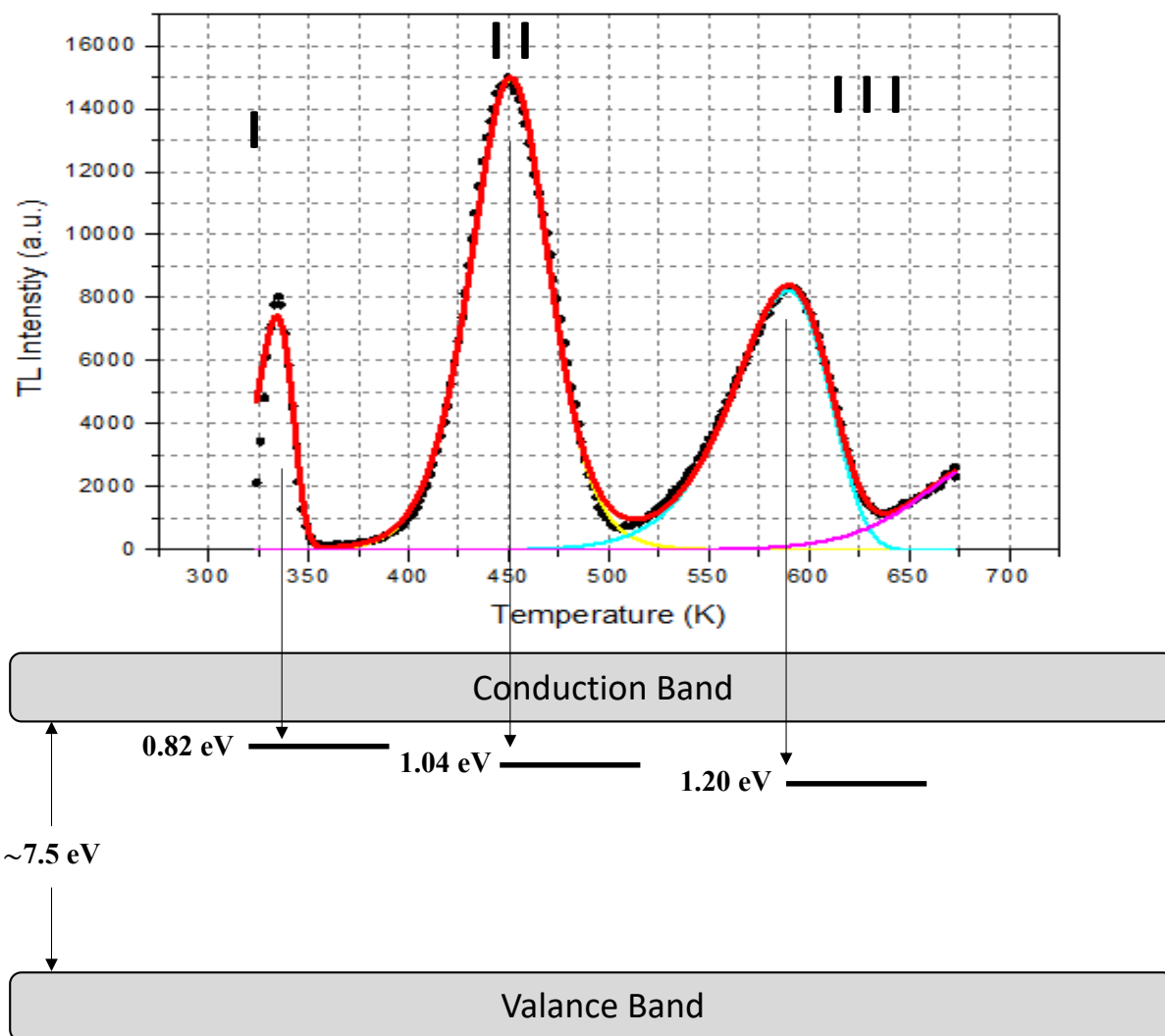
Πολλά κεραμικά του οξειδίου του βηρυλλίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειραματικές διαδικασίες, το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο δοσίμετρο BeO είναι το Thermalox 995, που κατασκευάζεται από την Materion Inc., πρώην Brush Beryllium Company. Σαν υλικό έχει σταθερή απόκριση μετά από πολλαπλές χρήσεις και σχεδόν μηδενικά σήματα θορύβου. Το BeO Thermalox 995 (BeO_T) έχει ποσοστό καθαρότητας 99.5% για τη μείζονα φάση του και οι κύριες προσμίξεις του περιλαμβάνουν Si , Mg , ενώ περιέχει επίσης ίχνη Fe , Ca , Al , Cr και Ti . Η καμπύλη θερμοφωταύγειας του BeO_T παρουσιάζει μία κύρια κορυφή εντός της περιοχής θερμοκρασίας 100 – 250 °C και μια ακόμη στους 350 °C (Konstantinidis et al., 2022), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1-1.

Παράλληλα, ένα νεότερο δοσίμετρο BeO έχει κατασκευαστεί από την τουρκική εταιρεία Radkor (BeO_R). Οι Aslar et al. (2021) έδειξαν ότι η σύνθεση του BeO_R είναι παρόμοια με εκείνη του BeO_T τόσο από άποψη δομής όσο και σύνθεσης, με υψηλότερη συγκέντρωση προσμίξεων Cr στο BeO_R σε σύγκριση με το BeO_T . Ωστόσο, πειραματικά, η κύρια διαφορά τους έγκειται στις καμπύλες θερμοφωταύγειάς τους, όπου το BeO_R παρουσιάζει μια διπλή κορυφή στην κύρια δοσιμετρική περιοχή (Polymeris et al., 2021).

Το οξείδιο του βηρυλλίου έχει πολλά πλεονεκτήματα και χαρακτηριστικά που το καθιστούν ιδανικό για χρήση ως δοσίμετρο (TLD), τα οποία έχουν αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών. Οι εφαρμογές του στη δοσιμετρία *in-vivo* έχουν μελετηθεί λεπτομερώς από τα Santos et al. (2015) και Kara et al. (2022), καθώς η απόκριση του υλικού ήταν κρίσιμη για ιατρικές εφαρμογές δοσιμετρίας. Το οξείδιο του βηρυλλίου έχει υποστεί προσμίξεις με διάφορα στοιχεία όπως B , N (Gorbunova et al., 2008; Abdullah et al., 2022a, 2022b), Cu (Liu et al., 2021) και ακόμη και Eu (Fonseca et al., 2023). Επιπλέον, πολλοί ερευνητές επικεντρώνονται στη σύγκριση του BeO με άλλα δοσίμετρα όπως Al_2O_3 και LiF (Spurny et al., 1976; Sarigul et al., 2019).

Από θεωρητική σκοπιά, η γεωμετρία και η ηλεκτρονιακή δομή νανοσωλήνων BeO με προσμίξεις C (Seif and Zahedi, 2011) και μονοστρωματικού BeO με προσμίξεις N ή B (Abdullah et al., 2022b) έχουν διερευνηθεί μέσω της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν την διαθέσιμη βιβλιογραφία, η ηλεκτρονιακή δομή του BeO με προσμίξεις Mg , Si (Thermalox 995) και Mg , Cr (Radkor), ειδικά σε σχέση με την αναπαραγωγή του

θεωρητικού σήματος TL, δεν έχει μελετηθεί ακόμη. Πρόσφατα στο Ozcan et al., (2024), μελετήθηκε και αναλύθηκε μέσω XRD και SEM κεραμικά BeO που συντέθηκαν μέσω της μεθόδου Sol-gel, και η συνεισφορά των προσμίξεων Si.



Σχήμα 4.1-1: Ενδεικτικό αποσυνελεγμένο (deconvoluted) φάσμα θερμοφωταύγειας μέσω της μεθόδου CGCD. Σε αυτό το γράφημα κάθε κορυφή φωταύγειας (I, II και III) αντιστοιχεί με στάθμη παγίδας που βρίσκεται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας.

Η ηλεκτρονική δομή μελετήθηκε μέσω της μεθόδου DFT και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα αυτά με πειραματικό υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος μέσω της εξίσωσης Tauc, ενώ παρατηρήθηκε και νέα ζώνη εκπομπής ραδιοφωταύγειας (Radioluminescence, RL) του ντοπαρισμένου με πυρίτιο BeO στο ορατό.

4.1.3 Στόχοι Κεφαλαίου

Το παρών κεφάλαιο στοχεύει στην εκμετάλλευση υπολογισμών πρώτων αρχών, και πιο συγκεκριμένα στον συνδυασμό υπολογισμών θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) με αριθμητικές προσομοιώσεις βασισμένες στο καθιερωμένο μοντέλο μιας παγίδας και ενός κέντρου επανασύνδεσης (OTOR). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η παρούσα μελέτη επιδιώκει έναν τετραπλό στόχο:

(α) Να ανακατασκευάσει μεθοδικά τις κρυσταλλικές δομές των BeO_T και BeO_R , λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις της στοιχειώδους κυψελίδας ανάλογα με τις προσμειξείς, εξασφαλίζοντας έτσι μια ρεαλιστική αναπαράσταση που ανταποκρίνεται στις πραγματικές συνθήκες εντός των υπολογιστικών περιορισμών.

(β) Να διερευνήσει τις ηλεκτρονικές δομές των εξεταζόμενων περιπτώσεων διενεργώντας εκτενείς υπολογισμούς, συμπεριλαμβανομένων αναλύσεων ηλεκτρονικών δομών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων (Density of States, DOS) σε διάφορες διαμορφώσεις.

(γ) Να χρησιμοποιήσει υπολογισμούς DFT για την εξαγωγή όσο το δυνατόν περισσότερων παραμέτρων που απαιτούνται για την ανακατασκευή κάθε μεμονωμένης κορυφής θερμοφωταύγειας και έτσι να δημιουργήσει θεωρητικές καμπύλες θερμοφωταύγειας μέσω του μοντέλου OTOR για κάθε υλικό. Αυτές οι παράμετροι-αποτελέσματα που ελήφθησαν από τους υπολογισμούς DFT ενσωματώθηκαν ως αρχικές παράμετροι προσομοίωσης για τις προσομοιώσεις OTOR.

(δ) Τέλος, σκοπεύει να συγκρίνει τις θεωρητικά ανακατασκευασμένες καμπύλες θερμοφωταύγειας με τις πειραματικές αντίστοιχες τους για τα δύο δοσόμετρα που βασίζονται στο BeO .

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην ανάπτυξη ενός θεωρητικού πλαισίου που συνδυάζει τις δύο αυτές μεθόδους. Αυτή η προσέγγιση επιδιώκει να προσφέρει ολοκληρωμένες γνώσεις σχετικά με τις εγγενείς ιδιότητες οποιουδήποτε υλικού Θερμοφωταύγειας Δοσιμέτρου (TLD). Ενσωματώνοντας υπολογισμούς DFT εντός του μοντέλου OTOR, αυτή η μεθοδολογία στοχεύει στην ενίσχυση της προβλεπτικής κατανόησης των πραγματικών υλικών πέρα από τις φαινομενολογικές και εμπειρικές παρατηρήσεις.

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.2 Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας και Προσομοιώσεις στη Θερμοφωταύγεια

4.2.1 Density Functional Theory (DFT)

Η μέθοδος DFT εισήχθη από τους Hohenberg και Kohn (1964), και βασίζεται στην υπόθεση ότι όλα τα παρατηρήσιμα μεγέθη, όπως η ολική ενέργεια, είναι συναρτησιοειδή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Μέσω της κατασκευής Kohn-Sham ενός βοηθητικού συστήματος μοναδικού σωματιδίου, έγινε ένα κυρίαρχο και πολυδύναμο θεωρητικό πλαίσιο (Kohn and Sham, 1964; Tzeliou et al., 2022).

Το DFT αποτελεί ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής μορίων και υλικών. Στο πλαίσιο αυτό, διατίθενται σήμερα πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις γνωστές ως συναρτησιοειδή ανταλλαγής και συσχέτισης, κατάλληλες για διαφορετικά συστήματα ιδιότητες, και περιπτώσεις. Η κυματοσυνάρτηση ορίζεται ως:

$$|\psi_1\rangle = \sum_a c_a |\psi_a\rangle = c_0 \psi_0 + c_1 \psi_1 + \dots \quad (4.1)$$

Ο συντελεστής c_a αφορά όλες τις πιθανές διεγέρσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση. Η κυματοσυνάρτηση θεωρείται σταθερό μέγεθος και οι συντελεστές επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η ενέργεια. Η πιθανότητα εύρεσης οποιουδήποτε ηλεκτρονίου πρέπει να είναι ίση με τη μονάδα, επομένως η κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση προκύπτει:

$$\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{R^3} \dots \int_{R^3} |\psi(r; \sigma_1; \dots; q_N)|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_N = 1 \quad (4.2)$$

Ολοκληρώνοντας την Εξ. 4.1 σε όλες τις χωρικές συνθήκες προκύπτει:

$$\rho(r) = N \cdot \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{R^3} \dots \int_{R^3} |\psi(r; \sigma_1; \dots; q_N)|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (4.3)$$

Η θεωρία DFT είναι μια υπολογιστική μέθοδος κβαντομηχανικής μοντελοποίησης, που διερευνά την ηλεκτρονιακή δομή, κυρίως της θεμελιώδους κατάστασης, πολυσωματικών συστημάτων. Μπορεί να προσομοιώσει διαφορετικές συνθήκες, όπως άτομα, μόρια, αλλά και πιο σύνθετες συμπυκνωμένες φάσεις. Στο πλαίσιο της υπολογιστικής επιστήμης υλικών, οι *ab initio* (πρώτων αρχών) υπολογισμοί με τη DFT επιτρέπουν την πρόβλεψη και τον υπολογισμό της συμπεριφοράς υλικών με βάση

κβαντομηχανικές παραμέτρους, χωρίς να απαιτούνται παράμετροι ανώτερης τάξης, όπως θεμελιώδεις ιδιότητες υλικών.

Συγκριτικά, η θεωρία DFT (Density Functional Theory) προσεγγίζει την ηλεκτρονιακή δομή με βάση την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και είναι συνήθως πιο υπολογιστικά αποδοτική για μεγάλα συστήματα. Ενώ άλλες θεωρίες, όπως η θεωρία Hartree-Fock (HF), στηρίζεται στη χρήση αντισυμμετρικών κυματοσυναρτήσεων και υπολογίζει τα μονοηλεκτρονικά τροχιακά λαμβάνοντας υπόψη την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μέσω ενός μέσου δυναμικού.

Σε αντίθεση με τη θεωρία HF, η DFT επικεντρώνεται στον προσδιορισμό της ολικής ηλεκτρονιακής ενέργειας μέσω της εξέτασης της συνολικής κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, E , περιγράφεται ως:

$$E[\rho(r)] = \int \frac{V_e}{ext(r)} \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (4.4)$$

Όπου $\int \frac{V_e}{ext(r)} \rho(r) dr$, αντιπροσωπεύει την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων και ενός εξωτερικού δυναμικού, παρόμοια με τις αλληλεπιδράσεις Coulomb με τους πυρήνες. Ο όρος $F[\rho(r)]$ περιγράφει την κινητική ενέργεια και τις συνεισφορές που προκύπτουν μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με το Kohn and Sham (1965), το $F[\rho(r)]$ θεωρείται ότι αποτελεί το άθροισμα των ακόλουθων τριών όρων:

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (4.5)$$

Όπου, το $E_{KE}[\rho(r)]$ είναι η κινητική ενέργεια ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, το $E_H[\rho(r)]$ είναι η ενέργεια Coulomb των ηλεκτρονίων, και το $E_{XC}[\rho(r)]$ είναι ένας όρος ενέργειας που περιλαμβάνει τις συνεισφορές από την ανταλλαγή και τη συσχέτιση, ενώ αντιστοιχεί επίσης σε διορθώσεις στην κινητική ενέργεια από τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Αυτός ο τελευταίος όρος προκύπτει από την αρχή της απαγόρευσης του Pauli και την ικανότητα των ηλεκτρονίων ιδίου σπιν να αποφεύγουν το ένα το άλλο (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965; Tzeliou et al., 2022). Η πυκνότητα ηλεκτρονίων θεωρείται ότι είναι το άθροισμα των τετραγώνων των ατομικών συναρτήσεων N ενός ηλεκτρονίου:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.6)$$

Η ενέργεια σχηματισμού που απαιτείται για τη δημιουργία μιας πρόσμιξης ή ατέλειας X σε κατάσταση φόρτισης q , ορίζεται ως:

$$E^f[X^q] = E_{tot}[X^q] - E_{tot}[Material, bulk] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_F + E_V + \Delta V] \quad (4.4)$$

Η συνολική ενέργεια, που δηλώνεται ως $E_{tot}[X^q]$, λαμβάνεται μέσω υπολογισμού στο υπερκύτταρο (supercell) που περιλαμβάνει την παρουσία μιας και μόνο προσμίξεως ή ατέλειας, X , εντός του κυττάρου. Η $E_{tot}[Material, bulk]$ είναι η συνολική ενέργεια για το αντίστοιχο υπερκύτταρο που περιέχει μόνο το bulk υλικό (στην παρούσα περίπτωση το BeO). Αντίστοιχα, το n_i υποδηλώνει τον αριθμό των ατόμων του ξενιστή ή των προσμίξεων τύπου i που έχουν εισαχθεί ($n_i > 0$) ή απομακρυνθεί ($n_i < 0$) από το υπερκύτταρο όταν δημιουργήθηκε η ατέλεια. Το μ_i δηλώνει τα αντίστοιχα χημικά δυναμικά του υλικού και αντιπροσωπεύει την ενέργεια των πηγών που εμπλέκονται στην ανταλλαγή ατόμων. Το E_F είναι το επίπεδο ενέργειας του Φέρμι και το E_V ή E_{VBM} είναι η ενέργεια της ζώνης σθένους που εκφράζει τις ενέργειες σχηματισμού των φορτισμένων καταστάσεων. Τέλος, σύμφωνα με την προσέγγιση Makov–Payne, το ΔV υποδεικνύει την ενέργεια σχηματισμού για μία σταθερή ένωση που χρησιμεύει ως διορθωτικός παράγοντας για την ευθυγράμμιση του δυναμικού αναφοράς με το ελλατωματικό υπερκύτταρο (Van de Walle and Neugebauer, 2004; Modak and Modak, 2021; El-Kinawy et al., 2023).

4.2.2 Συνδυασμός της μεθόδου DFT και των προσομοιώσεων OTOR.

Σε προηγούμενα κεφάλαια αναφέρθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανάλυση του σήματος θερμοφωταύγειας, καθώς και τα χαρακτηριστικά του. Κάθε φωτοκαμπύλη χαρακτηρίζεται από: τη μέγιστη ένταση της κορυφής, I_m , τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση, T_m (°C ή K), την ενέργεια ενεργοποίησης E (eV), τη τάξη κινητικής, b , ή τον συντελεστή επαναπαγίδευσης R , τον παράγοντα συχνότητας, s και το ολοκλήρωμα της συνολικής έντασης της κορυφής, η οποία σχετίζεται άμεσα με το συνολικό παγιδευμένο φορτίο, n_0 (Kitis et al., 2019).

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, η μέθοδος DFT παρέχει τις αρχικές τιμές για ορισμένες από τις προαναφερθείσες παραμέτρους. Η θεωρία μπορεί να παρέχει ποσοτικές τιμές τόσο για την ενέργεια ενεργοποίησης όσο και για τη συνολική ολοκλήρωση, ορίζοντας έτσι και την τιμή της παραμέτρου I_m . Η παράμετρος της τάξης κινητικής σχετίζεται άμεσα με τα γεωμετρικά/συμμετρικά χαρακτηριστικά της κορυφής TL και συνεπώς το FWHM (ω), καθιστώντας αδύνατη την απόκτηση αρχικής τιμής της αντίστοιχης παραμέτρου χρησιμοποιώντας αποκλειστικά το DFT. Το ίδιο ισχύει και για τη θερμοκρασία της μέγιστης έντασης, T_m . Έτσι, για αυτές τις δύο παραμέτρους θα χρησιμοποιηθούν οι τιμές σύμφωνα με την τυπική θεωρία TL. Η περίπτωση του παράγοντα συχνότητας είναι πιο περίπλοκη, καθώς το

DFT δεν μπορεί να παρέχει άμεσα αρχική τιμή για αυτόν. Παρ' όλα αυτά, αυτή η ποσότητα σχετίζεται με τη συχνότητα Debye, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί ως ο παράγοντας συχνότητας, s (Chen and Pagonis, 2014). Στην παρούσα μελέτη, εκτός από την τιμή της συχνότητας Debye, θα χρησιμοποιηθούν και οι τιμές από την αντίστοιχη βιβλιογραφία, όπως παρουσιάστηκε στις Ενότητες 4.1.1 και 4.2.2.

4.2.3 Υπολογιστικές Λεπτομέρειες

Όλοι οι ηλεκτρονικοί και δομικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό QUANTUM ESPRESSO (QE) (Giannozzi et al., 2009), μια εφαρμογή του DFT για περιοδικά συστήματα, η οποία βασίζεται στην επέκταση των κυματοσυναρτήσεων σε επίπεδα κύματα και ψευδοδυναμικά. Είναι ένας δημοφιλής κώδικας για μοντελοποίηση υλικών στη νανοκλίμακα εφαρμόζοντας περιοδικές συνθήκες. Η συνολική ενέργεια, οι ηλεκτρονικές και οι δομικές ιδιότητες λήφθηκαν χρησιμοποιώντας τη συναρτησιακή ανταλλαγής-συσχέτισης Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) στο πλαίσιο της γενικευμένης κλιμακωτής προσέγγισης (Generalized-Gradient-Approximation, GGA), σύμφωνα με το Perdew et al., (1996). Για την παρούσα μελέτη, οι εφαρμοσμένες ηλεκτρονικές διαμορφώσεις σθένους στα ψευδοδυναμικά είναι: [Be: $1s^2 2s^2$], [O: $1s^2 2s^2 2p^4$], [Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$], [Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$], και [Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$]. Μετά την απόκτηση των αποτελεσμάτων DFT, πραγματοποιήθηκε αριθμητική ολοκλήρωση του μοντέλου OTOR στη γλώσσα προγραμματισμού Python, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα τη *scipy.integrate.odeint*. Αυτή η διαδικασία είχε στόχο τη προσομοίωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ ιονίζουσας ακτινοβολίας και διαφόρων κρυσταλλικών διατάξεων για κάθε συγκεκριμένη περίπτωση.

4.2.3.1 Self-Consistent Field (SCF)

Βάση του θεωρήματος Hohenberg-Kohn (HK) και τις εξισώσεις Kohn-Sham (KS), η πυκνότητα των ηλεκτρονίων για ένα σύστημα με N ηλεκτρόνια ορίζεται ως το ακόλουθο πολλαπλό ολοκλήρωμα:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \quad (4.7)$$

Οπού, N είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, και $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$ υποδηλώνει τη κυματοσυνάρτηση του συστήματος. Η πιθανότητα εύρεσης οποιουδήποτε από τα N ηλεκτρόνια, εντός του στοιχειώδους όγκου $d\vec{r}_1$ τυχαίου σπιν, δίνεται από το ολοκλήρωμα πάνω σε όλες τις συντεταγμένες του σπιν και μιας χωρικής μεταβλητής (Koch and Holthausen, 2001).

Το θεώρημα του HK διατυπώνει ότι η ενέργεια της βασικής κατάστασης είναι μια συνάρτηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων και ελαχιστοποιείται μόνο όταν αυτή η συνάρτηση αναπαριστά ακριβώς την πραγματική βασική κατάσταση του συστήματος. Σύμφωνα με το φορμαλισμό KS, το σύστημα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων αντικαθίσταται από ένα βοηθητικό σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που υπόκειται σε ένα κατάλληλο δυναμικό, το δυναμικό Kohn-Sham.

Σε ένα Χαμιλτονιανό σύστημα ισχύει:

$$\hat{H}_u = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.8)$$

Όπου,

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N u(r_i) \quad (4.8)$$

Για το δυναμικό u απαιτείται η πυκνότητα, $n(r)$, του πραγματικού συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων να είναι ίση με τη πυκνότητα του μη αλληλεπιδρώντος δυναμικού.

$$n_s(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(r)|^2 \quad (4.8)$$

Το βοηθητικό σύστημα KS ορίζεται ώστε να αναπαράγει την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων με το σύστημα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Το δυναμικό KS έχει έναν όρο ανταλλαγής και συσχέτισης, ο οποίος πρέπει να προσεγγιστεί. Είναι μια συνάρτηση της πυκνότητας, επομένως, οι εξισώσεις KS πρέπει να λυθούν αυτο-συμβατικά. Η κινητική ενέργεια ορίζεται ως:

$$T(=T_s) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i''(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr \quad (4.8)$$

Η ενέργεια T , διαφέρει από την πραγματική κινητική ενέργεια του συστήματος. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η ασυμφωνία, τα υπολείμματα της πραγματικής κινητικής ενέργειας ενσωματώνονται ως ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης. Η έκφραση ενέργειας για αυτό το σύστημα μπορεί να περιγράψει ως το άθροισμα της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας που προκύπτει από την αλληλεπίδραση με το εξωτερικό δυναμικό (Kohn and Sham, 1965; Koch and Holthausen, 2001), συγκεκριμένα:

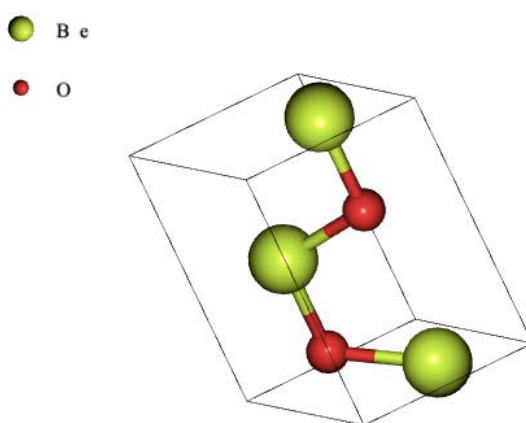
$$E_{xc}[n] = \Delta T[n] + \Delta E_{ee}[n] \quad (4.8)$$

Ο όρος $E_{xc}[n]$ εκφράζει το άθροισμα των ενεργειών ανταλλαγής και συσχέτισης. Η θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field, SCF) χρησιμοποιεί μια επαναληπτική μέθοδο, ξεκινώντας με την τυχαία επιλογή μιας συνάρτησης πυκνότητας ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια, οι εξισώσεις KS λύνονται βάσει αυτής της συνάρτησης, παράγοντας ένα σύνολο τροχιακών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μιας νέας συνάρτησης πυκνότητας ηλεκτρονίων. Η διαδικασία περιλαμβάνει έναν έλεγχο σύγκλισης, όπου η νέα συνάρτηση πυκνότητας ηλεκτρονίων συγκρίνεται με την προηγούμενη. Αν η διαφορά βρίσκεται εντός της επιθυμητής κλίμακας, ο υπολογισμός συνεχίζεται για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας του συστήματος και άλλων ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας την σύγκλιση της συνάρτησης πυκνότητας.

4.2.3.2 Μέγεθος υπερκυττάρου και βελτιστοποίηση

Για να προσομοιωθεί η ταυτόχρονη παρουσία διάφορων σημειακών ατελειών που προκύπτουν είτε από προσμίξεις είτε από την αλληλεπίδραση της ιοντίζουσας ακτινοβολίας με το κρύσταλλο, δημιουργήθηκε ένα αρχικό σύστημα λαμβάνοντας υπόψη πολλαπλές μονάδες, πρωτογενών κυψελίδων BeO, γνωστές ως υπερκύτταρο ή υπερκυψέλη. Η επιλογή του βέλτιστου μεγέθους υπερκυττάρου έγινε βάσει του μέγιστου δυνατού όγκου που επιτρέπει την παράλληλη προσομοίωση σημειακών ελαττωμάτων.

Για να γίνει κατανοητή η επίδραση κάθε σημειακής ατέλειας στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού, ήταν ουσιώδες να προσδιοριστεί η ελάχιστη αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατελειών (Εικόνα 4.2-1).



Εικόνα 4.2-1: Πρωτογενής κυψελίδα BeO (mp-2542, doi:10.17188/1200608), η οποία περιέχει 3 άτομα Be και 2 άτομα O.

Το αρχείο πληροφοριών κρυσταλλογραφικού αρχείου (Crystallographic Information File, CIF) λήφθηκε από το Materials Research project, μια βάση δεδομένων ανοιχτής πρόσβασης (Jain et al., 2013).

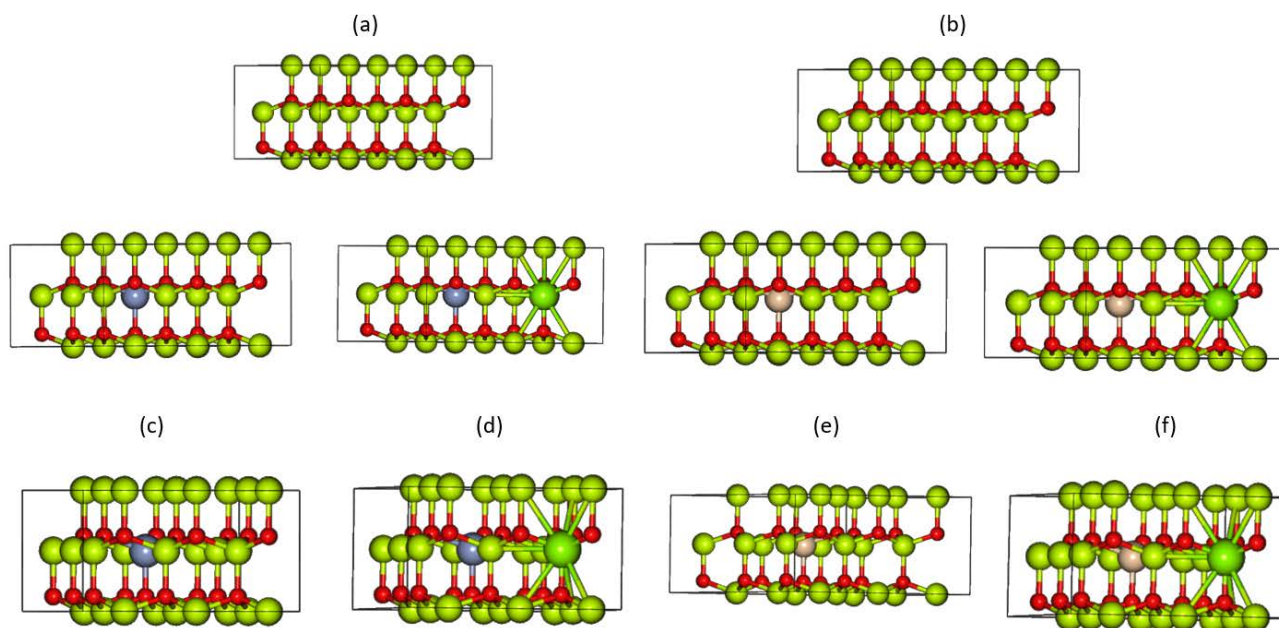
Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές δομές, κάθε μια με διαφορετικές διαστάσεις:

1. Μια δομή με διαστάσεις $3 \times 3 \times 1$, που αποτελείται από 27 άτομα *Be* και άτομα 18 *O*. Η αντικατάσταση ενός ατόμου *Be* αντιστοιχεί σε περίπου 3,7% ποσοστό προσμίξεων.

2. Μια δομή με διαστάσεις $3 \times 3 \times 2$, που περιλαμβάνει 45 άτομα *Be* και 36 άτομα *O*. Η αντικατάσταση ενός ατόμου *Be* σε αυτήν την περίπτωση οδηγεί σε περίπου 2,2% ποσοστό προσμίξεων.

3. Μια δομή με διαστάσεις $3 \times 3 \times 3$, αποτελούμενη από 63 άτομα *Be* και 54 άτομα *O*. Η αντικατάσταση ενός ατόμου *Be* σε αυτήν τη δομή οδηγεί σε περίπου 1,6% ποσοστό προσμίξεων.

Μια δομή $3 \times 3 \times 1$ παρέχει ένα ισορροπημένο ποσοστό προσμίξεων και υπολογιστικής αποδοτικότητας, παραμένοντας κάτω από το όριο του 10%, το οποίο θεωρείται ικανοποιητικό. Επιπλέον, για μια δεύτερη αντικατάσταση, στη παρούσα περίπτωση πρόσμιξης *Mg*, το ποσοστό προσμίξεων πλησιάζει το 7,4%, παραμένοντας κάτω από το όριο του 10%. Πειραματικές μελέτες σε τεχνητά δοσίμετρα έχουν επιδείξει ποσοστά προσμίξεων υψηλότερα του 10%. Για τη βέλτιστη δομική βελτιστοποίηση, η κύρια σημασία έγκειται στον προσδιορισμό της πιο σταθερής και ενεργειακά ευνοϊκής διάταξης των ατόμων σε ένα δεδομένο σύστημα. Το κύριο ενδιαφέρον αυτής της μελέτης επικεντρώνεται στην αντικατάσταση ενός εγγενούς ατόμου *Be* με ένα ξένο, ειδικότερα *Si*, *Cr* ή *Mg*, μέσα στις συμπαγείς δομές του *BeO*. Μέσω μιας προσεκτικής εξέτασης διαφόρων θέσεων, παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις με βάση τη συγκεκριμένη θέση του ξένου ατόμου μέσα στην κρυσταλλική δομή. Τα στερεά υπερκύτταρα με δομή $3 \times 3 \times 1$ με προσμίξεις *Cr* και *Si*, καθώς και με *Cr*, *Mg* και *Si*, *Mg*, προέκυψαν μοντελοποιώντας σε κάθε περίπτωση μια διαφορετική αντικατάσταση (Εικόνα 4.2-2).



Εικόνα 4.2-2: Οι κρυσταλλικές δομές και διατάξεις κάθε περίπτωσης. Το Βηρύλλιο απεικονίζεται με ανοιχτό πράσινο, το Οξυγόνο με κόκκινο, το Χρώμιο με μπλε, το Μαγνήσιο με πράσινο, και το Πυρίτιο με ροζ. Τα κύτταρα (a) και (b) δείχνουν τη μη ντοπαρισμένη δομή του BeO, το κύτταρο (c) παρουσιάζει το BeO ντοπαρισμένο με Cr, ενώ το (d) αντιστοιχεί στο BeO ντοπαρισμένο και με Cr και Mg, που προσεγγίζει τη δομή του BeO Radkor. Επίσης, το κύτταρο (e) παρουσιάζει το BeO ντοπαρισμένο με Si, και το (f) το BeO ντοπαρισμένο και με Si και Mg, το οποίο προσεγγίζει τη δομή BeO Thermalox.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν αλλάζοντας το Πυρίτιο, το Χρώμιο και το Μαγνήσιο (υποκατάστατα άτομα/προσμίξεις) μεταξύ δύο ισοδύναμων θέσεων για κάθε δομή. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μεθοδολογία DFT βασίζεται στη γενικευμένη προσέγγιση κλίσης (Generalized Gradient Approximation, GGA) με την Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) για την περιγραφή της ανταλλαγής και συσχέτισης των ηλεκτρονίων προκειμένου να ελαχιστοποιήσει την ενέργειά τους (Perdew et al., 1996).

Χρησιμοποιήθηκαν τα ψευδο-δυναμικά PBE του QE, δηλαδή Be.pbe-rrkjus.UPF, O.pbe-rrkjus.UPF, Si.pbe-rrkj.UPF, Cr.pbe-sp-van.UPF, Mg.pbe-spnl-rrkjus_psl.1.0.0.UPF, ενώ λήφθηκε υπόψη η επίδραση των φαινομένων διασποράς, η οποία συμβολίζεται με DFT-D3 (Schröder et al., 2017) του διάχυτου συναρτησιοειδούς. Το κόστος της κινητικής ενέργειας ήταν 25 Ry, το κατώφλι σύγκλισης του SCF ορίστηκε στο 10^{-6} και το κριτήριο παραμετροποίησης των υπολειπών δυνάμεων στο 10^{-3} . Για το δειγματοληπτικό διάστημα στον αντίθετο χώρο, χρησιμοποιήθηκε ένα δίκτυο Monkhorst-Pack $10 \times 10 \times 5 \times 0 \times 0 \times 0$, για όλους τους υπολογισμούς. Ένας ειδικός τύπος πλέγματος σημείου k. Τα σημεία k της δειγματοληψίας κατανέμονται ομοιογενώς στη ζώνη Brillouin, με σειρές ή στήλες σημείων k που εκτείνονται παράλληλα με τα αμοιβαία διανύσματα πλέγματος που εκτείνονται στη ζώνη Brillouin.

4.2.4 Ηλεκτρονική δομή των ζωνών και πυκνότητα των καταστάσεων

Η ηλεκτρονική δομή των ζωνών (Electronic Band Structure) και η πυκνότητα των καταστάσεων (Density of States, DOS) είναι κρίσιμες για την κατανόηση των ιδιοτήτων των υλικών. Η ηλεκτρονική δομή παρέχει πληροφορίες για την αντιστρέψιμη εξάρτηση των επιπέδων ενέργειας στο χώρο αντίστροφης κατεύθυνσης, καθορίζοντας τα απαγορευμένα εύρη ενέργειας που είναι γνωστή ως διάκριση των ζωνών, ενώ το DOS δίνει τη διανομή των ηλεκτρονικών καταστάσεων σε σχέση με την ενέργειά τους. Στην TL, η ακριβής απεικόνιση των καταστάσεων γίνεται ζωτική, καθώς επιτρέπει την άμεση συσχέτιση των καταστάσεων των παγίδων που ασκούν επιρροή κάτω από το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας.

Η διαδικασία υπολογισμού της ηλεκτρονικής δομής των ζωνών και του DOS περιλαμβάνει πρώτα την απόκτηση μιας συγκλίνουσας πυκνότητας με ένα τυπικό υπολογισμό αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF). Στη συνέχεια, αυτή η πυκνότητα χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί μια μη αυτοσυνεπής υπολογιστική διαδικασία για την απόκτηση της ηλεκτρονικής δομής και του DOS (Giannozzi et al., 2009; Chen et al., 2022) για ένα επιλεγμένο k -μονοπάτι, και ένα εμπλουτισμένο ομοιόμορφο πλέγμα αντίστοιχα. Είναι κρίσιμο να σημειωθεί ότι η παρούσα μελέτη ακολουθεί ένα θεωρητικό πλαίσιο και προ-θεωρεί ότι δεδομένου ότι οι παγίδες ηλεκτρονίων σε τεχνητά υλικά δημιουργούνται από προσμίξεις ή δομικές ατέλειες, αυτές είναι συσχετισμένες με το DOS. Συγκεκριμένα, μια υψηλή τιμή DOS (a. u.) σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο υποδεικνύει την παρουσία παγίδων που ευθύνονται για αυτές τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Επιπλέον, προ-ενδείκνυται ότι μια υψηλή τιμή DOS, μπορεί να συσχετίζεται με υψηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων που παγιδεύονται σε αυτές τις ενεργειακές καταστάσεις. Αυτή η διαδικασία οδηγεί και σε υψηλότερη ένταση TL.

4.2.5 Ανακατασκευή του σήματος TL βάσει του OTOR

Η ανακατασκευή του σήματος TL, ιδιαίτερα εντός του πλαισίου του μοντέλου μιας παγίδας - ενός κέντρου επανασύνδεσης (OTOR), απαιτεί μια φαινομενολογική διαδικασία που εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των ζωνών (Kitis et al., 2019; Kitis and Vlachos, 2013]. Η προσοχή επικεντρώνεται στον εντοπισμό του χαμηλότερου σημείου των πυκνών ορίων της ζώνης αγωγιμότητας, το οποίο λειτουργεί ως αναφορά για τον καθορισμό του ελάχιστου επιπέδου ενέργειας. Κάτω από αυτό το όριο, κάθε νέα ενεργειακή κατάσταση (λόγω προσμίξεων) θεωρείται ως παγίδα ηλεκτρονίου ή ενεργειακή κατάσταση της παγίδας, η ανάλυση TL σχετίζει το επίπεδο ενέργειας της παγίδας ηλεκτρονίων με τη ζώνη αγωγιμότητας (Konstantinidis et al., 2023). Η εκτίμηση αυτής της ελάχιστης τιμής επιπέδου ενέργειας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω στατιστικής προσέγγισης, η οποία περιλαμβάνει την εξέταση της επαναληψιμότητας των ενεργειακών τιμών που αντιπροσωπεύουν την πυκνή ζώνη της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτή η στατιστική εκτίμηση διασφαλίζει την αξιοπιστία και την αξιοπιστία του επιλεγμένου ορίου ενέργειας, διευκολύνοντας τον ακριβή χαρακτηρισμό των παγίδων ηλεκτρονίων εντός του υλικού.

Αφού καθοριστεί το ελάχιστο επίπεδο ενέργειας που αντιστοιχεί στο πυκνό όριο της ζώνης αγωγιμότητας, η διαδικασία προχωρά στον εντοπισμό των παγίδων ηλεκτρονίων με βάση το διάγραμμα DOS. Η τιμή της παγίδας/ενέργειας αξιολογείται με την εφαρμογή κάθε καμπύλης DOS και την απόκτηση της μέσης τιμής (σε αυτή την περίπτωση $\bar{E}$) μέσω μιας γκαουσιανής κατανομής. Σύμφωνα με το μοντέλο OTOR, οι παγίδες ηλεκτρονίων βρίσκονται κάτω από αυτό το ελάχιστο επίπεδο ενέργειας και λειτουργούν ως ικανές θέσεις οι οποίες μπορούν να 'αιχμαλωτίσουν' ηλεκτρόνια μετά από έκθεση του υλικού στην ακτινοβολία. Αυτά τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια παραμένουν εντοπισμένα (localized) μέχρι να ενεργοποιηθούν μέσω θερμικής ή οπτικής προτροπής, οδηγώντας στην επόμενη αποδέσμευσή τους και την εκπομπή φωτός.

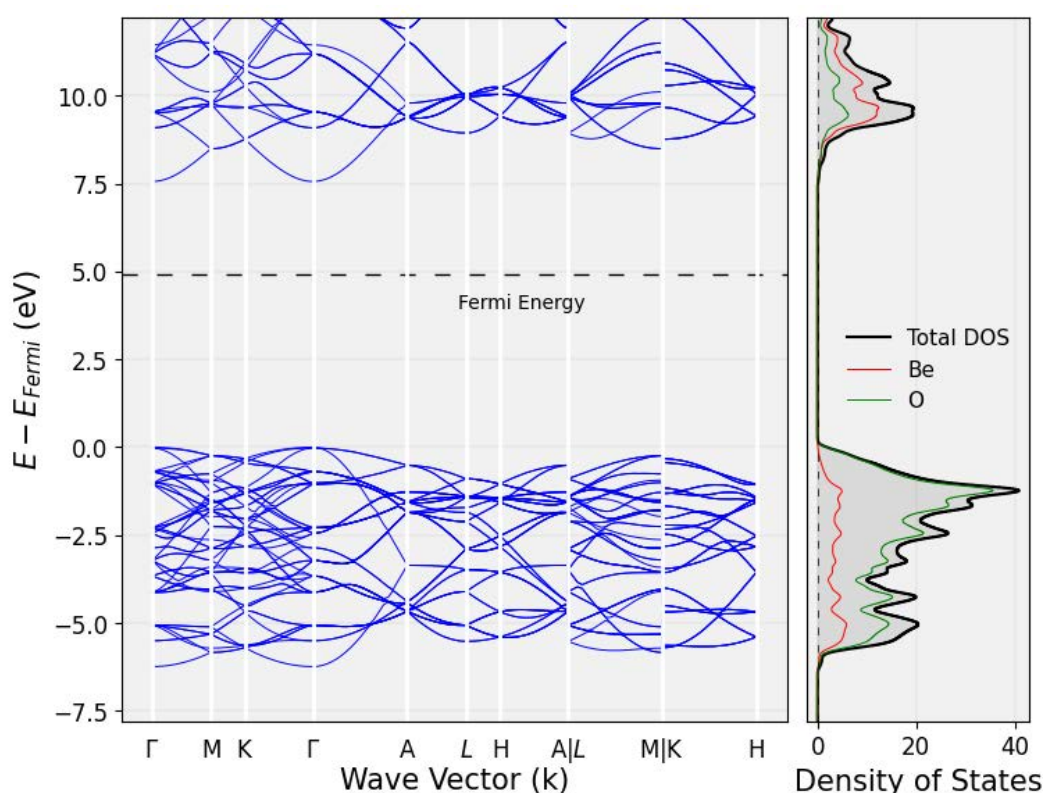
Επιπλέον, όπως έγινε αναφορά και σε προηγούμενα κεφάλαια, το μοντέλο OTOR παρέχει ένα θεωρητικό πλαίσιο για την ερμηνεία του σήματος TL και των παραμέτρων παγίδευσης. Τα χαρακτηριστικά των κορυφών και η κινητική εκπομπή του εκπεμφθέντος σήματος TL, προσφέρουν ενδείξεις για το κάθε εκάστοτε υλικό που μελετάται. Με την ανάλυση αυτών των χαρακτηριστικών, συμπεριλαμβανομένων των θερμοκρασιών κορυφών (T_m), των ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) και των φασμάτων εκπομπής (I_m), οι υποκείμενες επιπτώσεις μπορούν να ληφθούν υπόψη αναλόγως των εφαρμογών.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.3 Υπολογισμοί μοντέλων πρώτων αρχών στο Οξείδιο του Βηρυλλίου

4.3.1 Οξείδιο του Βηρυλλίου χωρίς προσμίξεις

Σε αυτή τη διαμόρφωση, θεωρήθηκε μια δομή οξειδίου του βηρυλλίου (BeO) χωρίς προσμίξεις, χαρακτηριζόμενη από τις ακόλουθες παραμέτρους πλέγματος: $a = 2.69 \text{ \AA}$, $b = 2.69 \text{ \AA}$, $c = 4.38 \text{ \AA}$, με γωνίες α και β ίσες με 90° και γωνία γ ίση με 120° . Αυτές οι παράμετροι βασίζονται σε υπολογιστική ανάλυση και είναι συνεπείς με εκείνες που αναφέρονται στη βάση δεδομένων Materials Project (Jain et al., 2013). Συγκεκριμένα, τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα αντιστοιχούν στο υλικό που ταυτοποιείται από το Materials Project ως mp-2542 (doi:[10.17188/1200608](https://doi.org/10.17188/1200608)), παρέχοντας μια αξιόπιστη αναφορά για τις δομικές ιδιότητες του BeO στη wurtzite φάση. Το BeO κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική ομάδα χώρου $P6_3mc$. Η υπολογισμένη ηλεκτρονική δομή ζώνης και η πυκνότητα καταστάσεων του απεικονίζονται στο Σχήμα 4.3-1.



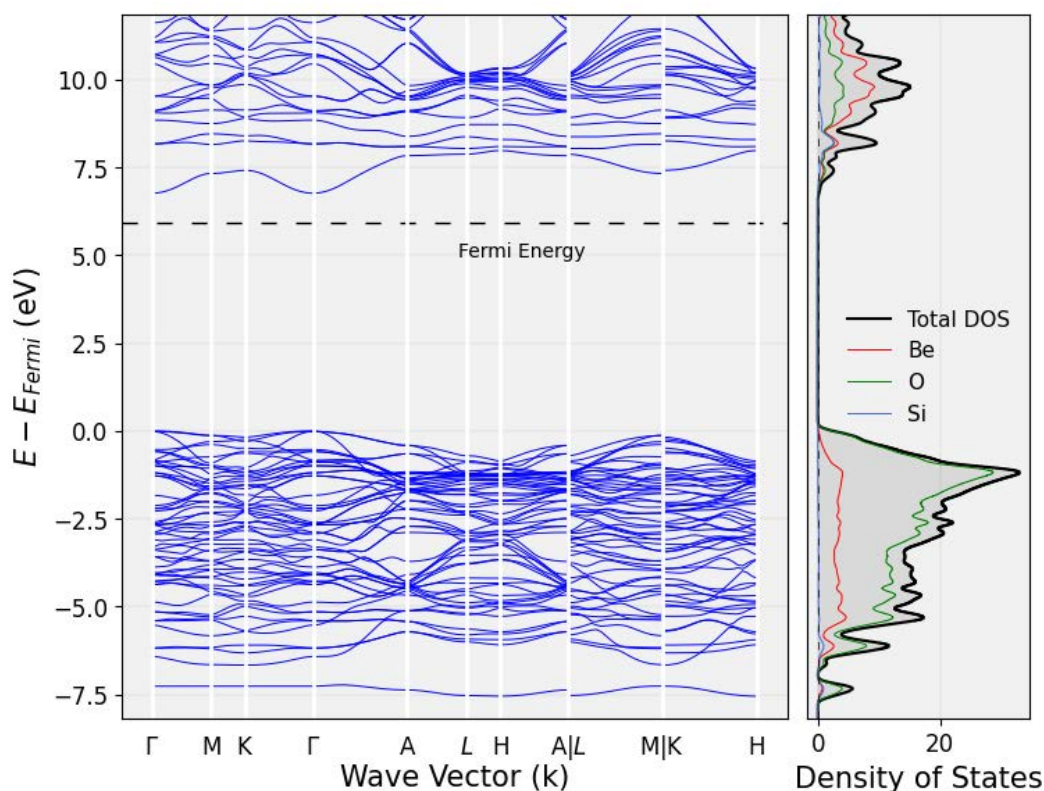
Σχήμα 4.3-1: (αριστερά) Ηλεκτρονική δομή ζώνης και (δεξιά) Πυκνότητα Καταστάσεων του BeO. Οι μπλε ζώνες αντιπροσωπεύουν τις ενεργειακές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας (αρνητικές και θετικές ενέργειες αντίστοιχα). Το μηδέν στην ενεργειακή κλίμακα ορίζεται στο μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM). Στα δεξιά, παρουσιάζεται η πυκνότητα των καταστάσεων, καθώς και η προβολή της πυκνότητας καταστάσεων των ατόμων Be και O σε διαφορετικά χρώματα.

Στη διαμόρφωση χωρίς προσμίξεις, παρατηρείται άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο Γ . Η ζώνη σθένους αποτελείται κυρίως από p καταστάσεις του οξυγόνου (O), ενώ η ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζει συγκρίσιμες αναλογίες s καταστάσεων του βηρυλλίου (Be) και του οξυγόνου (O), με μια σχετικά μεγαλύτερη ποσότητα από Be (κόκκινο) σε σύγκριση με το O (πράσινο). Το ενεργειακό χάσμα του BeO εκτιμήθηκε σε 7.55 eV, δείχνοντας καλή συμφωνία με την αναφερόμενη τιμή των 7.46 eV (mp-2542). Επομένως, το BeO είναι ένας μονωτής ευρέος ενεργειακού χάσματος (wide-gap insulator). Επιπλέον, το επίπεδο ενέργειας Fermi εκτιμήθηκε ότι βρίσκεται στα 4.93 eV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM). Η θέση του E_F καθορίζεται από την ουδετερότητα του φορτίου, εξασφαλίζοντας ότι το συνολικό φορτίο, συμπεριλαμβανομένων των συνεισφορών από πιθανές φορτισμένες ατέλειες, και κάθε άλλου τύπου φορέα εντός των ζωνών, εξισορροπεί στο μηδέν. Αυτή η αρχή απουσιάζει σε μονωτές όπως το BeO, και είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του υλικού (Chen et al., 2022).

Σε αυτή τη διαμόρφωση, η ανακατασκευή του σήματος θερμοφωταύγειας (TL) δεν είναι εφικτή λόγω της υπόθεσης μιας αντοπάριστης δομής. Η θεωρία της θερμοφωταύγειας εφαρμόζεται όταν υπάρχουν απαγορευμένα ενεργειακά επίπεδα που αποδίδονται σε πιθανές ατέλειες, προσμίξεις ή κενά, τα οποία παγιδεύουν ηλεκτρόνια μετά την έκθεση του υλικού σε ακτινοβολία. Δεδομένου ότι δεν έχει ληφθεί υπόψη καμία ατέλεια, πρόσμειξη ή κενό σε αυτή την περίπτωση, οι απαραίτητες συνθήκες για την ανακατασκευή του σήματος TL, όπως η παρουσία κέντρων παγίδευσης (παγίδες ηλεκτρονίων), δεν πληρούνται. Η ανακατασκευή του σήματος TL, στην οποία επικεντρώνεται το παρών κεφάλαιο, εξετάζεται για άλλες διαμορφώσεις.

4.3.2 Οξείδιο του Βηρυλλίου με προσμίξεις Si, και προσμίξεις Mg - Si

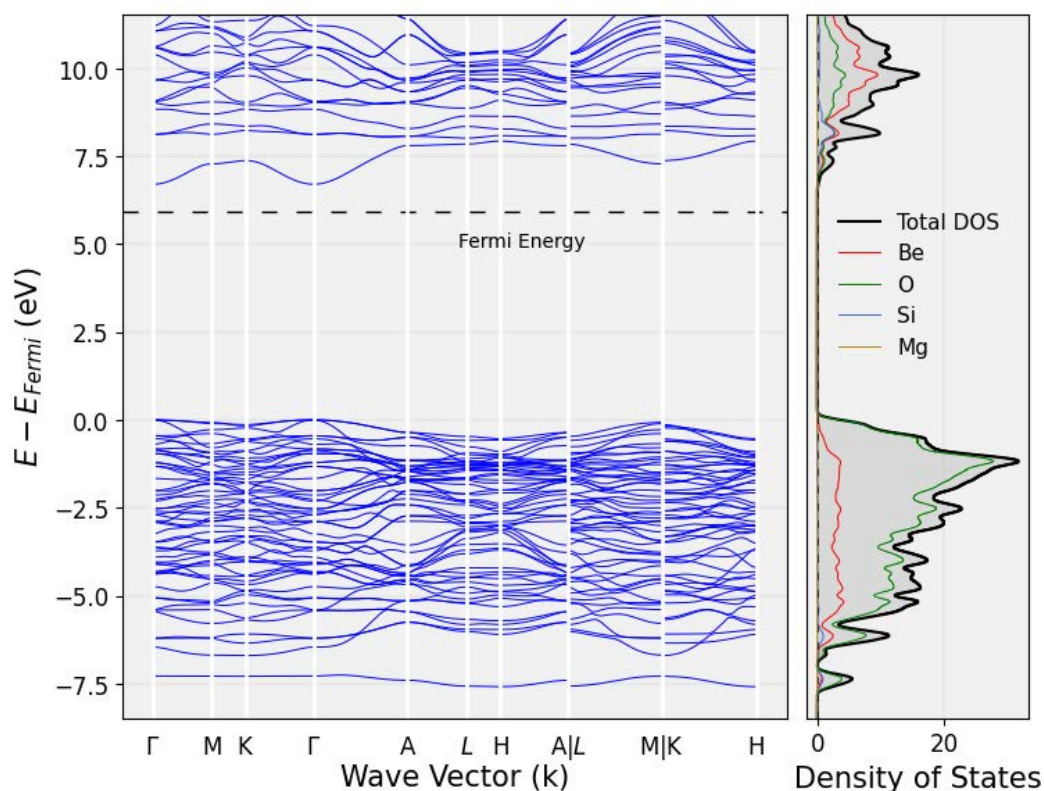
Δύο διακριτές προσεγγίσεις έχουν εξεταστεί σε αυτήν την ενότητα, καθεμία διερευνώντας τη λεπτομερή συμπεριφορά ξένων ατόμων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του BeO. Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει την μοναδική εισαγωγή ενός ατόμου Si που ουσιαστικά εκτοπίζει ένα άτομο Be από τη θέση του στο πλέγμα. Η υπολογισμένη ηλεκτρονιακή δομή ζωνών και η πυκνότητα καταστάσεων για το BeO απεικονίζονται στο Σχήμα 4.3-2.



Σχήμα 4.3-2: (αριστερά) Ηλεκτρονική δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Si

Στο Σχήμα 4.3-2, είναι εμφανές ότι νέες καταστάσεις εμφανίζονται μετά την εισαγωγή ενός ατόμου Si στο πλέγμα. Αυτές οι καταστάσεις, οι οποίες απουσιάζουν στο Σχήμα 4.3-1, εκδηλώνονται στο ενεργειακό εύρος γύρω από τα ~ 7.5 eV (σύμφωνα με τη θέσπιση των αξόνων). Τοποθετημένες στο κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας μετά την εκτόπιση ενός ατόμου Be, αυτή η περιοχή παρουσιάζει συγκρίσιμες αναλογίες καταστάσεων s του Be, O και Si, με παρόμοιες ποσότητες η καθεμία. Η ενέργεια Fermi υπολογίζεται στα 5.93 eV, ελαφρώς υψηλότερη από τις αναφερόμενες τιμές που κυμαίνονται από 5.11 έως 5.67 eV, πιθανώς επηρεασμένη και από άλλες ατέλειες (Chen et al., 2022). Επιπλέον, το ενεργειακό χάσμα ζώνης υφίσταται διεύρυνση, αυξανόμενο κατά περίπου 6% στα 7.93 eV από την αρχική τιμή των 7.46 eV.

Η δεύτερη περίπτωση εξετάζει τη συνύπαρξη δύο υποκατάστατων ατόμων, δηλαδή Si και Mg, εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, προσεγγίζοντας περαιτέρω τις ιδιότητες του BeO_T . Εδώ, τόσο τα άτομα Si όσο και Mg αντικαθιστούν ταυτόχρονα δύο άτομα Be. Η υπολογισμένη ηλεκτρονική δομή ζωνών και η πυκνότητα καταστάσεων για το BeO απεικονίζονται στο Σχήμα 4.3-3.



Σχήμα 4.3-3: (αριστερά) Ηλεκτρονική δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Si και Mg

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.3-3, η επίδραση του Mg φαίνεται να είναι σχετικά αμελητέα. Εντός του μελετώμενου ενεργειακού εύρους, δεν παρατηρείται μέσω παρατήρησης, η εμφάνιση νέων καταστάσεων, υποδηλώνοντας ότι το Mg έχει ελάχιστη έως καμία επίδραση. Μετά την εισαγωγή ατόμων Si και Mg στο πλέγμα, οι ίδιες καταστάσεις που εμφανίζονταν προηγουμένως γύρω από τα ~ 7.5 eV παραμένουν αμετάβλητες. Η ενέργεια Fermi υπολογίζεται στα 5.91 eV, σε σύγκριση με την προηγούμενη τιμή των 5.93 eV. Το ενεργειακό χάσμα ζώνης παραμένει επίσης σχετικά αμετάβλητο στα 7.94 eV. Από αυτή τη διαμόρφωση, μπορεί να δηλωθεί με ασφάλεια ότι το Mg φαίνεται να έχει ελάχιστη επίδραση, τουλάχιστον όσον αφορά την δημιουργία νέων ενεργειακών καταστάσεων που μπορούν να συσχετιστούν με παγίδες ηλεκτρονίων κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας.

4.3.3 Ανακατασκευή του σήματος TL για τη διαμόρφωση με προσμίξεις Si, και προσμίξεις Mg - Si

Για την ανακατασκευή του σήματος TL βάσει του μοντέλου OTOR, πρέπει πρώτα να προσδιοριστούν αρχικές παράμετροι. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν την ενέργεια που σχετίζεται με κάθε παγίδα ηλεκτρονίων, τις αρχικές συγκεντρώσεις αυτών των παγίδων, $N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, με τις στιγμιαίες καταλήψεις να αναπαρίστανται ως $n(t)$, καθώς και άλλες παραμέτρους όπως ο συντελεστής συχνότητας $s \text{ (s}^{-1}\text{)}$ και η τάξη κινητικής b .

Η ενέργεια κάθε παγίδας ηλεκτρονίων και οι αρχικές συγκεντρώσεις μπορούν να προκύψουν από υπολογισμούς DFT και τη DOS, ενώ ο συντελεστής συχνότητας και η τάξη κινητικής πρέπει να υποτεθούν από φυσικές παραδοχές. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο συντελεστής συχνότητας (s) συνδέεται με τη συχνότητα Debye, η οποία χαρακτηρίζει την υψηλότερη συχνότητα κανονικής ταλάντωσης σε στερεό, αντιπροσωπεύοντας το ανώτατο όριο των ταλαντωτικών συχνοτήτων εντός του πλέγματος. Για μια κορυφή ανόπτησης που παράγεται με ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ 0.1 και 1.6 eV, ο συντελεστής συχνότητας αντιστοιχεί σε τιμή μεταξύ 10^9 και 10^{13} s^{-1} (Chen, 1969a, 1969b; Kitis and Pagonis, 2007; Kitis et al., 2008).

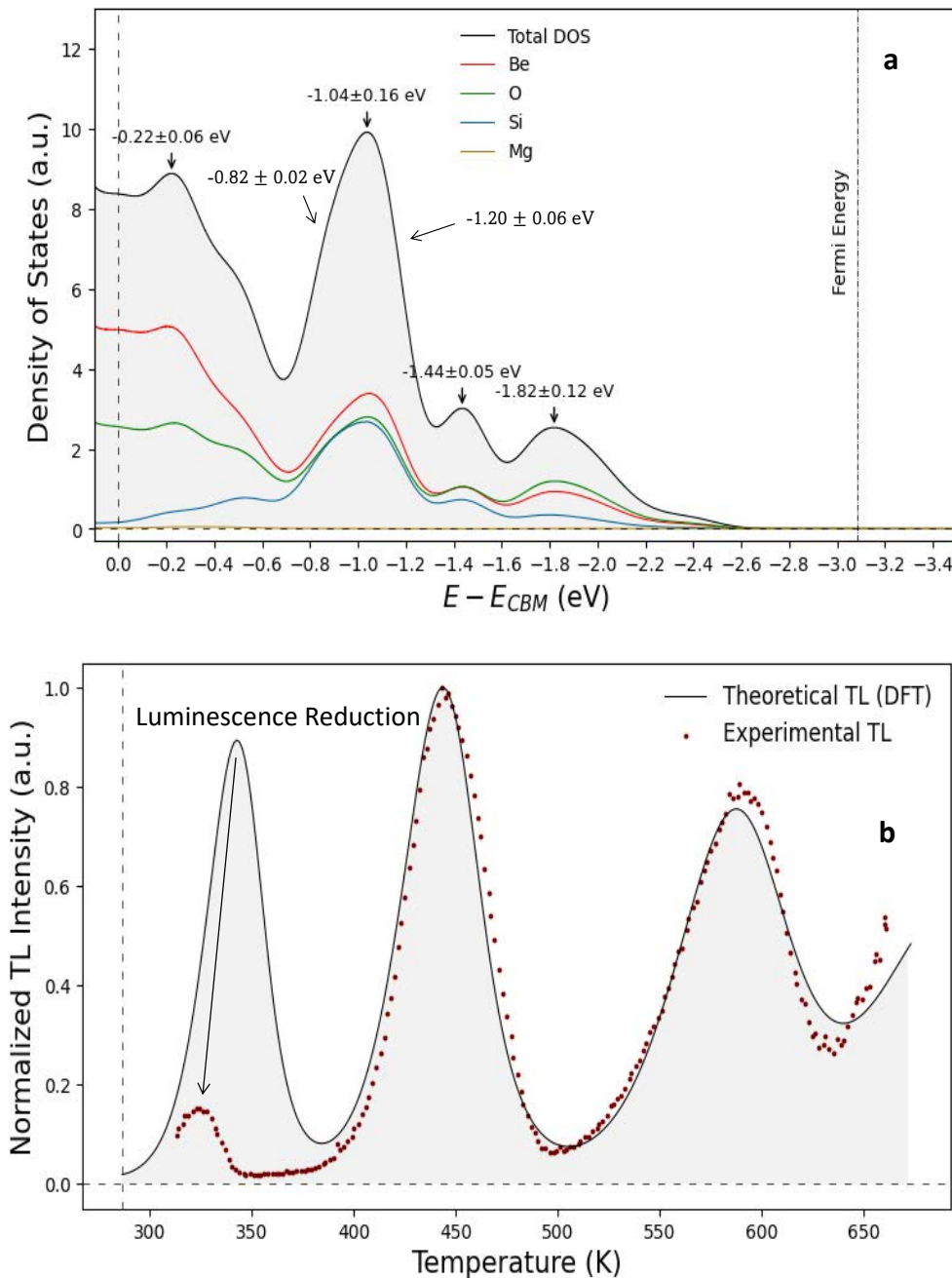
Συγκεκριμένα, το s αντιστοιχεί στη συχνότητα των θερμικά ενεργοποιημένων γεγονότων που εμπλέκουν κάθε κατάσταση παγίδευσης. Ο συντελεστής μπορεί να τεθεί βάσει υπάρχουσών αναφερόμενων πειραματικών τιμών ή να εκτιμηθεί για κάθε θερμικό γεγονός. Η επιλογή υπάρχουσών αναφερόμενων πειραματικών τιμών είναι συνήθως πλεονεκτική, καθώς οι ιδιότητες των υλικών και οι παράμετροι TL έχουν ήδη αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία (Kitis et al., 2019).

Επίσης, ενώ είναι δυνατό να εκτιμηθούν τιμές για κάθε θερμικό γεγονός, συνήθως αντιστοιχούν στη θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το σήμα TL. Πρώτα, πρέπει να διασφαλιστεί μια ακριβής αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής. Ενώ δεύτερον, για την εκτίμηση του συντελεστή συχνότητας μέσω της διασποράς φωνονίων (phonon dispersion), είναι απαραίτητο να συσχετιστούν με ακρίβεια οι κανονικές ταλαντώσεις για όλους τους κλάδους και τις επιλεγμένες κατευθύνσεις στον κρύσταλλο.

Όσον αφορά τη τάξη κινητικής b , το οξείδιο του βηρυλλίου (BeO) παρουσιάζει συμπεριφορά πρώτης τάξης κινητικής, παρόμοια με άλλα θερμοφωταυγειακά δοσίμετρα (TLD). Επομένως θεωρήθηκε για όλες τις περιπτώσεις των προσομοιώσεων μια τιμή μεταξύ 1 και 1,3. Αυτή η τιμή είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία, καθώς είναι καλά καταγεγραμμένο ότι το BeO εμφανίζει κατά κύριο λόγο κινητική πρώτης τάξης. Ωστόσο, υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν ότι η δεύτερη κορυφή TL, σε υψηλή θερμοκρασία, μπορεί να παρουσιάζει κινητική ενδιάμεσης τάξης. Παρ' όλα αυτά, για λόγους συνέπειας και ευθυγράμμισης με τις κυρίαρχες υποθέσεις στην έρευνα της θερμοφωταυγείας, θεωρήθηκε κινητική πρώτης τάξης σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός εάν παρατηρήθηκε σημαντική απόκλιση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Σε αυτή

την περίπτωση, θεωρήθηκε μια μικρή αύξηση στην πιθανότητα επαναπαγίδευσης για να ληφθεί υπόψη υψηλότερη κινητική τάξη.

Οι πειραματικές καμπύλες TL του BeO που παρουσιάζονται σε αυτή την ενότητα, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως αναφορά, μετρήθηκαν από την ερευνητική μας ομάδα και έχουν δημοσιευθεί σε προηγούμενες εργασίες: Aşlar et al. (2019), Konstantinidis et al. (2020) και Polymeris et al. (2021). Αυτά τα δεδομένα χρησιμεύουν ως σημείο αναφοράς για τη σύγκριση θεωρητικών προβλέψεων με βάση προσομοιώσεις DFT και OTOR. Επομένως, έχει υποτεθεί μια τιμή κοντά στη μονάδα για όλες τις περιπτώσεις (Vij and Singh, 1997; Bulur and Göksu, 1998; Bulur, 2007; Aşlar et al., 2017a, 2017b, 2020, 2021; Yukihiro, 2019a, 2019b, 2020; Tsoutsoumanos et al., 2023).



Σχήμα 4.3-4: (a) DOS της διαμόρφωσης Si, Mg που αναδύονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, και (b) θεωρητικό σήμα TL που προκύπτει μέσω των αποτελεσμάτων των υπολογισμών DFT. Ενδεικτικά, απεικονίζεται γραφικά το πειραματικό φάσμα φωταύγειας που προκύπτει μετά από ακτινοβολήση ενός λεπτού.

Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 4.3-4, το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει μια περιορισμένη περιοχή, παρούσα στο γράφημα DOS, που αντιστοιχεί στην περιοχή κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, όπως απεικονίζεται στην κατακόρυφη γραφική παράσταση του Σχήμα 4.3-3. Σε αυτό το διάγραμμα, το κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας χρησιμεύει ως σημείο αναφοράς. Κάθε κατάσταση που εμφανίζεται κάτω από αυτό το κατώφλι απεικονίζεται με αρνητικές τιμές προκειμένου να υποδηλώνεται η απόστασή τους σε σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η διαδικασία αναγνώρισης

διευκολύνεται μέσω της χρήσης εργαλείων όπως το *scipy.signal.find_peaks*. Επιπλέον, σε περιπτώσεις όπου πολλαπλές καμπύλες DOS επικαλύπτονται, γεγονός ιδιαίτερα εμφανές στην ενεργειακή περιοχή γύρω από τα -1 eV, αυτές οι επικαλυπτόμενες τιμές μπορούν να εξαχθούν με ακρίβεια χρησιμοποιώντας τεχνικές γκαουσιανής προσαρμογής (Gaussian Fitting).

Σχετικά με την ανακατασκευή του σήματος TL στο Σχήμα 4.3-4.b, η διαδικασία ξεκινά με τον προσδιορισμό της μέγιστης τιμής DOS στον άξονα y , η οποία συσχετίζεται με τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο. Ταυτόχρονα, προσδιορίζεται η ενέργεια στην οποία αντιστοιχεί αυτή η μέγιστη τιμή που αντιπροσωπεύει την ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας ηλεκτρονίων.

Αυτές οι δύο αρχικές τιμές χρησιμοποιούνται ως αρχικές συνθήκες για το μοντέλο OTOR. Ωστόσο, καθώς το διάγραμμα DOS παρέχει αυθαίρετες μονάδες στον άξονα y , είναι απαραίτητη η κανονικοποίηση της έντασης TL για να υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της έκλυσης φωτονίων και της συγκέντρωσης παγίδων ηλεκτρονίων. Η κανονικοποίηση επιτυγχάνεται διαιρώντας κάθε τιμή με τη μέγιστη τιμή έντασης, με αποτέλεσμα ένα τελικό διάγραμμα TL όπου οι τιμές έντασης κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1. Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε και στα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3-4.b. Αυτή η προσέγγιση διασφαλίζει ότι η ένταση TL αντιστοιχεί με ακρίβεια στην εκπομπή φωτονίων από αυτές τις παγίδες ηλεκτρονίων. Κανονικοποιώντας τις τιμές έντασης TL, οι πειραματικές μετρήσεις συσχετίζονται και συγκρίνονται πιο εύκολα με το ανακατασκευασμένο σήμα TL.

Τόσο στα θεωρητικά όσο και στα πειραματικά σήματα TL, το εύρος θερμοκρασιών κυμαίνεται από 0 έως 650 K, το οποίο αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος μετρήσεων του αναγνώστη δοσιμέτρων θερμοφωταύγειας (TLD) Harsaw. Σε αυτό το εύρος εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές TL: η 1η κορυφή εμφανίζεται γύρω στους ~340 K, η 2η κορυφή στους περίπου ~450 K και η 3η κορυφή κοντά στους ~590 K. Αυτές οι κορυφές υποδηλώνουν συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα στα οποία παγιδευμένα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται θερμικά, οδηγώντας σε εκπομπή φωταύγειας.

Η οπτική αναπαράσταση στο Σχήμα 4.3-4.b αναδεικνύει μια αξιοσημείωτη παρατήρηση, η ευθυγράμμιση των κορυφών TL μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων είναι εξαιρετικά κοντινή. Ωστόσο, μια σημαντική απόκλιση προκύπτει στα πειραματικά δεδομένα TL, ιδιαίτερα στην ένταση της 1ης κορυφής. Σε σύγκριση με τις θεωρητικές προβλέψεις, η ένταση της 1ης κορυφής παρουσιάζει μειωμένης έντασης φωταύγεια. Αυτή η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματικότητα της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (δωματίου) να απελευθερώνει ηλεκτρόνια από τις παγιδευμένες καταστάσεις τους, ήδη πριν από τη διεξαγωγή μέτρησης (μετέπειτα θερμική προτροπή). Δεδομένου ότι η θερμοκρασία αποτοπικοποίησης (delocalization) είναι γύρω στους 350 K, η παγίδα είναι ρηχή και έχει μικρή διάρκεια ζωής.

Ουσιαστικά, η θερμική προτροπή στη θερμοκρασία δωματίου διευκολύνει την πρόωμη απελευθέρωση ενός μεγάλου μέρους των παγιδευμένων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της

συνολικής έντασης TL που σχετίζεται με αυτή τη συγκεκριμένη κορυφή. Αυτό το φαινόμενο τονίζει τη σημασία της λήψης υπόψη περιβαλλοντικών παραγόντων και προϋπάρχουσων συνθηκών κατά την ερμηνεία μετρήσεων TL, ιδιαίτερα σε υλικά με πολύπλοκους μηχανισμούς παγίδευσης και επανασύνδεσης.

Τελικά, η επικύρωση τόσο των θεωρητικών όσο και των πειραματικών σημάτων TL επιτεύχθηκε μέσω της ανάλυσης CGCD και PSM. Ενώ η CGCD είναι εφαρμόσιμη σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς αποσυνθέτει αποτελεσματικά κάθε κορυφή TL, επιτρέποντας μια ολοκληρωμένη ανάλυση, το PSM χρησιμοποιείται ειδικά για κορυφές TL που δεν επικαλύπτονται. Σε αυτή την προσέγγιση, κάθε κορυφή αναλύεται ξεχωριστά για να διασφαλιστεί η ακριβής επικύρωση. Αυτά τα αποτελέσματα επικύρωσης απεικονίζονται στο Πίνακα 1.

Πίνακας 4.3-1: Ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας (eV), και θερμοκρασία (K) στο BeO: Si, Mg και Thermalox 995

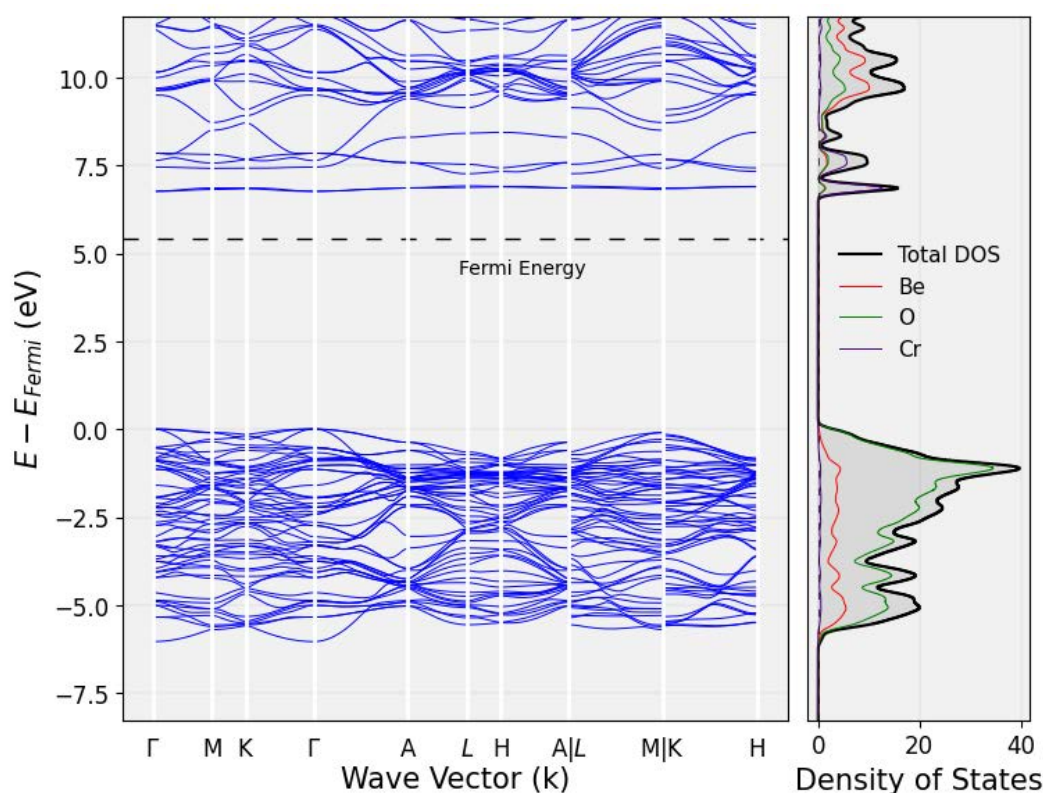
BeO: Si, Mg	Ενέργεια ενεργοποίησης (eV), Θερμοκρασία (K)		
	Πειραματικά (Thermalox 995)		Θεωρητικά (DOS - OTOR)
	CGCD	PSM	
Κορυφή #1	0.85 ± 0.01 eV, 334 K	0.84 ± 0.02 eV, 334 K	0.82 ± 0.02 eV, 347 K
Κορυφή #2	1.04 ± 0.02 eV, 449 K	1.05 ± 0.01 eV, 449 K	1.04 ± 0.07 eV, 448 K
Κορυφή #3	1.23 ± 0.02 eV, 587 K	1.23 ± 0.04 eV, 586 K	1.20 ± 0.06 eV, 585 K

Η σύγκριση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων δείχνει ότι οι τιμές των παραμέτρων συγκλίνουν και εμπίπτουν εντός μιας μικρής απόκλισης περίπου $\sim 1 - 2\%$. Τόσο η CGCD όσο και η PSM επικυρώνουν αποτελεσματικά τις αρχικές συνθήκες, ενισχύοντας περαιτέρω το θεωρητικό πλαίσιο της παρούσας μελέτης. Επιπλέον, οι τιμές θερμοκρασίας που αντιστοιχούν στη μέγιστη ένταση των κορυφών TL, βρέθηκαν να συμπίπτουν αρκετά με τις πραγματικές πειραματικές τιμές. Η ακρίβεια και η αξιοπιστία αυτών των σημάτων TL δικαιολογούν περαιτέρω τις προβλεπτικές ικανότητες του παρόντος πρωτοκόλλου.

4.3.4 Οξείδιο του Βηρυλλίου με προσμίξεις Cr, και προσμίξεις Mg - Cr

Όπως περιγράφεται στη προηγούμενη ενότητα, δύο διακριτές προσεγγίσεις έχουν διερευνηθεί επίσης και στη παρούσα ενότητα, η καθεμία εξετάζοντας τις αλληλεπιδράσεις ξένων ατόμων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του BeO. Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει τη μοναδική εισαγωγή ενός

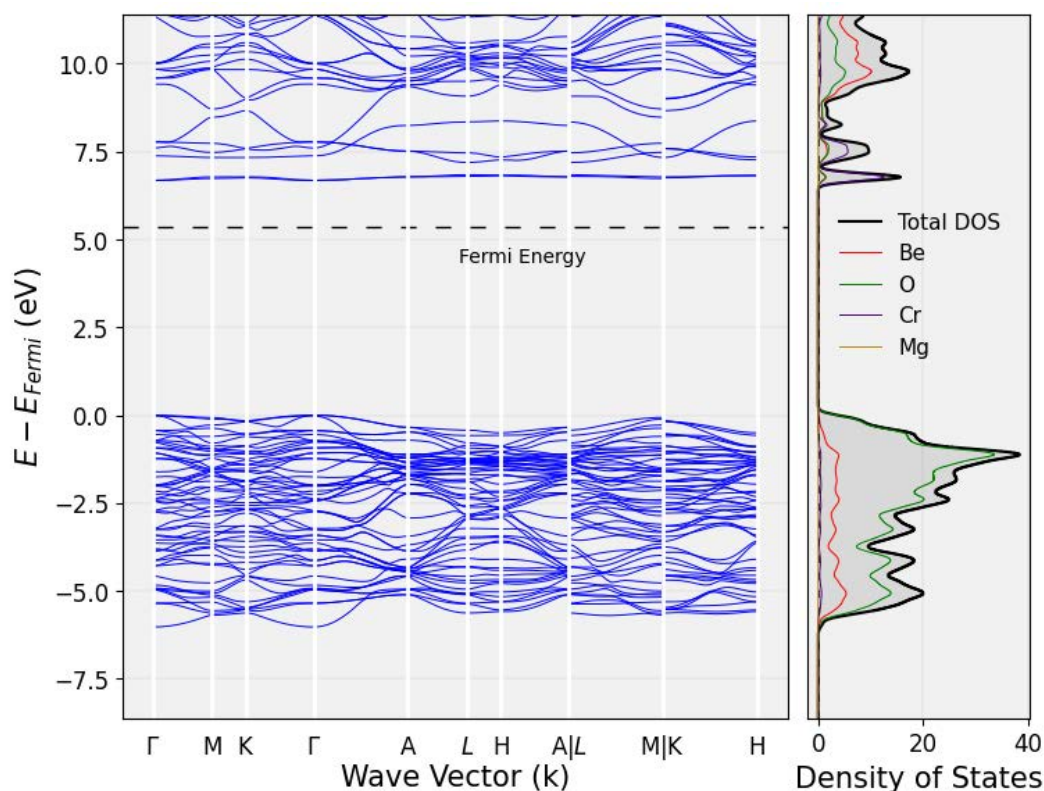
ατόμου Cr που εκτοπίζει ένα άτομο Be από τη θέση του στο πλέγμα. Η υπολογισμένη ηλεκτρονική δομή ζωνών και η πυκνότητα καταστάσεων για το BeO απεικονίζονται στο Σχήμα 4.3-5.



Σχήμα 4.3-5: (αριστερά) Ηλεκτρονική δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Cr

Στο Σχήμα 4.3-5, και πάλι νέες καταστάσεις εμφανίζονται μετά την εισαγωγή ενός ατόμου Cr στο πλέγμα. Αυτές οι καταστάσεις απουσιάζουν στο Σχήμα 4.3-1 και εκδηλώνονται στο ενεργειακό εύρος γύρω από τα ~ 7.5 eV. Αυτή η περιοχή παρουσιάζει συγκρίσιμες αναλογίες καταστάσεων του Be και O, ενώ πλησιέστερα στο κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας, φαίνεται να εμφανίζονται υψηλότερες αναλογίες καταστάσεων *s* του Cr. Η εκτιμώμενη ενέργεια Fermi είναι 5.43 eV, εμπίποντας εντός του αναφερόμενου εύρους τιμών από 5.11 έως 5.67 eV. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση, το ενεργειακό χάσμα ζώνης υφίσταται ελαφρά στένωση, μειώνοντας κατά περίπου 7% στα 6.93 eV από την αρχική τιμή των 7.46 eV.

Η δεύτερη περίπτωση εξετάζει τη συνύπαρξη δύο υποκατάστατων ατόμων, Cr και Mg, τα οποία αντικαθιστούν ταυτόχρονα δύο άτομα Be εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτή η διαμόρφωση προσομοιώνει τις ιδιότητες του BeO_R, όπως αναφέρθηκε από τους Aslar et al. (2021) και Konstantinidis et al. (2022). Η υπολογισμένη ηλεκτρονική δομή των ζωνών και η πυκνότητα καταστάσεων απεικονίζονται στην Εικόνα 9.



Σχήμα 4.3-6: (αριστερά) Ηλεκτρονική δομή ζωνών και (δεξιά) η ολική και ατομική προβαλλόμενη πυκνότητα καταστάσεων για BeO με προσμίξεις Cr και Mg

Στο Σχήμα 4.3-6, όμοια με τη διαμόρφωση Si, Mg, η παρουσία του Mg φαίνεται να έχει αμελητέα επίδραση στις ενεργειακές καταστάσεις, ενισχύοντας το συγκεκριμένο συμπέρασμα. Μετά την εισαγωγή ατόμων Cr και Mg στο πλέγμα, παρατηρούνται παρόμοιες καταστάσεις όπως προηγουμένως γύρω από τα ~7.5 eV. Παρόλα αυτά, η ενέργεια Fermi υπολογίζεται στα 5.33 eV, παρουσιάζοντας μια μείωση σε σύγκριση με την προηγούμενη τιμή των 5.43 eV. Ωστόσο, υπάρχει μια ελαφρά αύξηση στο ενεργειακό χάσμα ζώνης, φτάνοντας τα 7.04 eV, η οποία μειώνει την προηγούμενη απόκλιση σε περίπου ~5,8%.

Βάσει των ευρημάτων και από τις δύο διαμορφώσεις που περιγράφονται στη προηγούμενη και τη παρούσα ενότητα, είναι σαφές ότι το Mg ασκεί ελάχιστη επιρροή. Για την απαλλαγή όλων των αμφιβολιών, εξετάστηκε επίσης η διαμόρφωση που περιλαμβάνει μια μοναδική πρόσμιξη Mg. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του Mg εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του BeO έχει μικρή έως καθόλου επίδραση, ιδιαίτερα κοντά στο κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας, που αποτελεί την κύρια εστίαση αυτής της μελέτης.

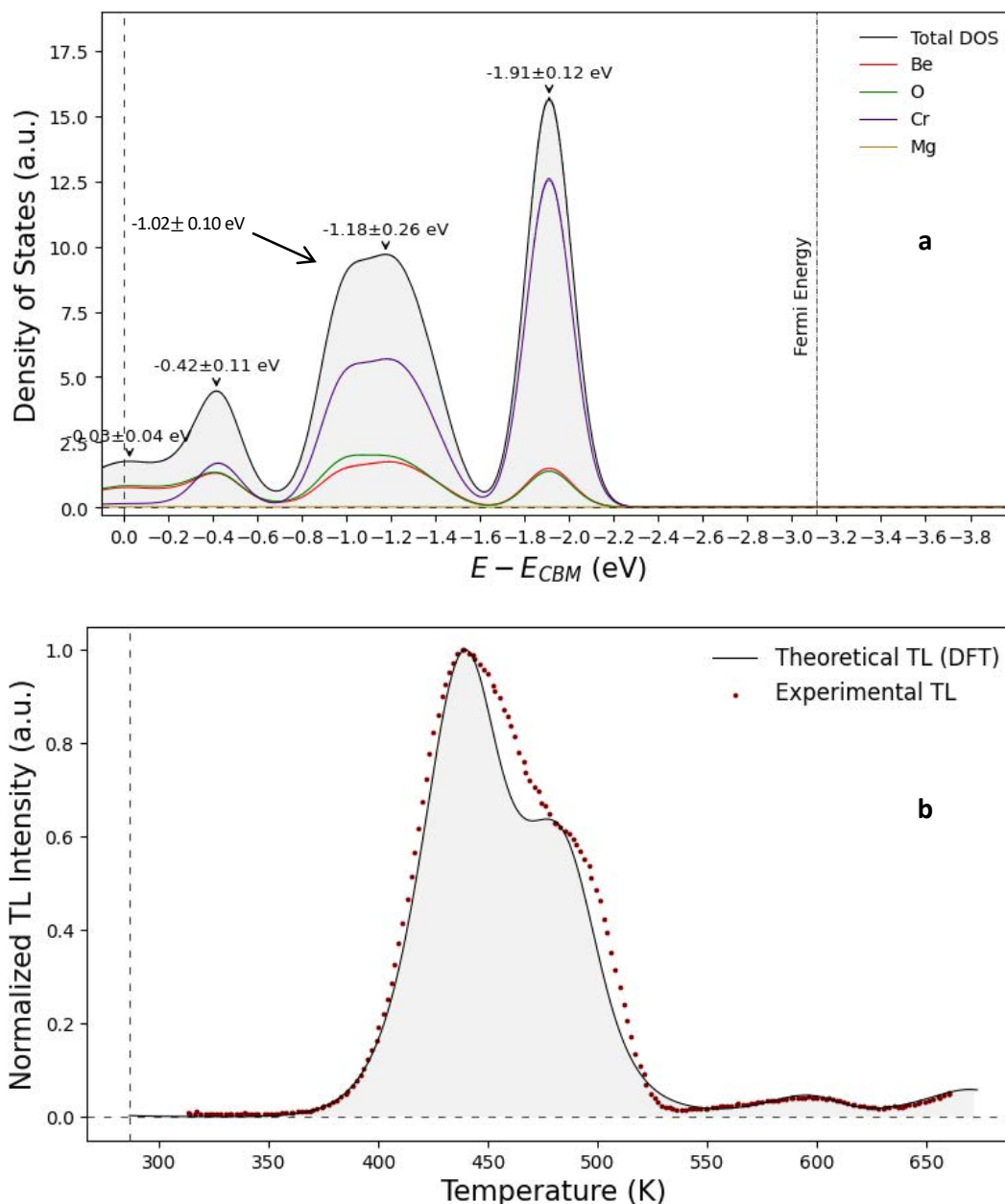
Υψηλότερα επίπεδα προσμίξεων Mg μπορεί να επηρεάσουν τη συμπεριφορά της θερμοφωταύγειας μέσω έμμεσων μηχανισμών, ακόμα και αν ο άμεσος αντίκτυπος στην πυκνότητα των καταστάσεων φαίνεται ελάχιστος. Ένας πιθανός μηχανισμός είναι η καταπόνηση του πλέγματος, καθώς η ενσωμάτωση ατόμων Mg σε σύγκριση με το Be μπορεί να παραμορφώσει το κρυσταλλικό

πλέγμα. Αυτή η καταπόνηση μπορεί να μεταβάλει το τοπικό ηλεκτρονικό περιβάλλον, επηρεάζοντας την κινητικότητα των φορέων φορτίου και τα κέντρα παγίδευσης, τα οποία είναι κρίσιμα για τις διεργασίες TL. Επιπλέον, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Mg μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό ατελειών, όπως κενά ή ενδοπλέγματα, που θα μπορούσαν να εισάγουν νέες ενεργειακές καταστάσεις ή να τροποποιήσουν τις υπάρχουσες παγίδες. Αυτές οι παραμορφώσεις του πλέγματος και οι ατέλειες, παρόλο που δεν αντικατοπτρίζονται έντονα στην DOS, μπορεί να παίζουν σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της συμπεριφοράς TL μέσω της επίδρασης στα ενεργειακά επίπεδα που είναι διαθέσιμα για επανασυνδυασμό και παγίδευση των φορέων φορτίου.

4.3.5 Ανακατασκευή του σήματος TL για τη διαμόρφωση με προσμίξεις Cr, και προσμίξεις Mg - Cr

Ακολουθώντας την ίδια θεωρητική διαδικασία όπως περιγράφεται λεπτομερώς στην Ενότητα 4.3.3, το σήμα TL ανακατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας το μοντέλο OTOR. Σε αυτή τη διαδικασία, οι αρχικές παράμετροι προσαρμόστηκαν βάσει του διαγράμματος DOS. Αυτή η προσαρμογή διασφάλισε ότι οι παράμετροι ορίστηκαν κατάλληλα για να αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια την ηλεκτρονική δομή και την κατανομή ενέργειας του υλικού.

Οι πειραματικές καμπύλες TL για BeO με προσμίξεις Cr και Mg, μετρήθηκαν και δημοσιεύτηκαν από τους Aşlar et al. (2019, 2021, 2022) και Konstantinidis et al. (2022). Αυτά τα δεδομένα της βιβλιογραφίας επιτρέπουν την άμεση σύγκριση με τις θεωρητικές μας ανακατασκευές, προκειμένου να επαληθευτεί η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου.



Σχήμα 4.3-7: (a) DOS της διαμόρφωσης Cr, Mg που αναδύονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, και (b) θεωρητικό σήμα TL που προκύπτει μέσω των αποτελεσμάτων των υπολογισμών DFT. Ενδεικτικά, απεικονίζεται γραφικά το πειραματικό φάσμα φωταύγειας που προκύπτει μετά από ακτινοβολήση ενός λεπτού.

Στο Σχήμα 4.3-7.b, η διαδικασία ανακατασκευής του σήματος TL ξεκινά με τον προσδιορισμό της μέγιστης τιμής DOS στον άξονα y , η οποία αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο. Αρχικά, προσδιορίστηκαν οι τιμές ενέργειας, ακολουθούμενες από την κανονικοποίηση της έντασης TL. Αυτή η διαδικασία κανονικοποίησης, όπως και προηγουμένως, είχε ως αποτέλεσμα ένα τελικό διάγραμμα TL όπου οι τιμές έντασης κλιμακώθηκαν ώστε να κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1.

Το εύρος θερμοκρασιών κυμαίνεται από 0 έως 650 K, ευθυγραμμιζόμενο με το θερμοκρασιακό εύρος μετρήσεων του αναγνώστη TLD. Σε αυτό το εύρος εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές TL: η 1η κορυφή εμφανίζεται γύρω στους ~440 K, η 2η κορυφή στους περίπου ~475 K και η 3η κορυφή κοντά στους ~590 K. Σε αντίθεση με το Σχήμα 4.3-4.b, το Σχήμα 4.3-7.b παρουσιάζει μια αισθητή απόκλιση μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών σημάτων TL, καθιστώντας αυτή την περίπτωση πιο δύσκολη για ακριβή αξιολόγηση. Συγκεκριμένα, η πειραματική 1η κορυφή φαίνεται ελαφρώς πιο πλατιά σε σύγκριση με τη θεωρητική κορυφή. Διάφοροι παράγοντες θα μπορούσαν να εξηγήσουν αυτή την παρατήρηση, με την πιο πιθανή εξήγηση να είναι η συμπεριφορά κινητικής (Aslar et al., 2021; Konstantinidis et al., 2022). Ενώ το θεωρητικό μοντέλο υποθέτει κινητική πρώτης τάξης σε όλες τις περιπτώσεις, οι πειραματικές παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι η 1η κορυφή πιθανότατα εμφανίζει ενδιάμεση τάξη κινητικής. Επιπλέον, αποκλίσεις στην πραγματική δομή σε σύγκριση με την προσομοίωση, ή η παρουσία άλλων προσμίξεων όπως το Sn ή το Er στο υλικό, θα μπορούσαν να συμβάλουν στις διαφορές που παρατηρούνται στο τελικό σήμα TL (Konstantinidis et al., 2022).

Τα θεωρητικά και πειραματικά σήματα TL επικυρώθηκαν χρησιμοποιώντας τις τεχνικές CGCD και PSM. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η CGCD, η οποία αποσυνθέτει κάθε κορυφή TL, επιτρέπει μια ολοκληρωμένη ανάλυση και είναι εφαρμόσιμη σε όλες τις περιπτώσεις. Αντιθέτως, η PSM χρησιμοποιείται για κορυφές TL χωρίς επικάλυψη. Τα αποτελέσματα αυτών των μεθόδων επικύρωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 4.3-2: Ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας (eV), και θερμοκρασία (K) στο BeO: Cr, Mg και Radkor

BeO: Cr, Mg	Ενέργεια ενεργοποίησης (eV), Θερμοκρασία (K)		
	Πειραματικά (Radkor)		Θεωρητικά (DOS - OTOR)
	CGCD	PSM	
Κορυφή #1	1.02 ± 0.12 eV, 442 K	-	1.02 ± 0.10 eV, 436 K
Κορυφή #2	1.18 ± 0.08 eV, 472 K	-	1.18 ± 0.26 eV, 469 K
Κορυφή #3	1.93 ± 0.09 eV, 587 K	1.90 ± 0.09 eV, 586 K	1.91 ± 0.12 eV, 588 K

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρόλο που οι θεωρητικές τιμές ευθυγραμμίζονται, εμπίπτοντας εντός μιας μικρής απόκλισης περίπου ~1 - 2% με τις πειραματικές τιμές, η επιρροή άλλων παραμέτρων περιπλέκει τη διαδικασία ανακατασκευής του σήματος TL. Λόγω της επικάλυψης της Κορυφής #1 και της Κορυφής #2, το PSM δεν μπόρεσε να εκτιμήσει την ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί σε αυτές τις καταστάσεις. Παρόλα αυτά, το CGCD επικυρώνει αποτελεσματικά τις αρχικές συνθήκες. Όσον αφορά το σημείο θερμοκρασίας που σχετίζεται με κάθε κορυφή, το πειραματικό σήμα

παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το θεωρητικό σήμα που προέρχεται από το OTOR. Αυτό υποδηλώνει ότι λόγω του διευρυμένου σήματος, απαιτείται ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία πριν ξεκινήσει η επανασύνδεση ηλεκτρονίων. Ειδικά για αυτή την περίπτωση, είναι σημαντικό να διερευνηθούν πρόσθετες προσαρμογές ή εναλλακτικές διαμορφώσεις για να βελτιωθεί περαιτέρω το υπάρχον πρωτόκολλο, λαμβάνοντας υπόψη το υπολογιστικό κόστος της διαδικασίας.

4.3.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Στο παρών κεφάλαιο, παρουσιάστηκε η βασική θεωρία των μοντέλων πρώτων αρχών, η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας και προσομοιώσεων στη θερμοφωταύγεια, ενώ τέλος διερευνήθηκαν οι υπολογισμοί μοντέλων πρώτων αρχών στη περίπτωση του οξειδίου του βηρυλλίου. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ενότητα έγινε βιβλιογραφική ανασκόπηση της χρήσης μοντέλων πρώτων αρχών στη προτρεπόμενη φωταύγεια, και στο οξείδιο του βηρυλλίου για διαφορετικές εφαρμογές, και συζητήθηκαν οι διάφοροι τύποι δοσιμέτρων BeO, όπως το Thermalox 995 και το Radkor.

Στη δεύτερη ενότητα, έγινε αναφορά στη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT), ενώ συζητήθηκε ο συνδυασμός της μεθόδου DFT με προσομοιώσεις στο OTOR. Έπειτα σχολιάστηκαν περαιτέρω οι υπολογιστικές λεπτομέρειες, όπως η θεωρία αυτοτελούς πεδίου (SCF), και το μέγεθος υπερκυττάρου ή υπερκυψελίδας (supercell), καθώς και η βελτιστοποίηση της δομής. Στη συνέχεια, συζητήθηκε η ηλεκτρονική δομή των ζωνών, η πυκνότητα των καταστάσεων, και ερευνήθηκε η ανακατασκευή του σήματος TL βάσει του συνδυασμού υπολογισμών DFT και του OTOR.

Στην τρίτη ενότητα, διεξήχθησαν υπολογισμοί πρώτων αρχών στο οξείδιο του Βηρυλλίου για διαφορετικές διαμορφώσεις. Η πρώτη διαμόρφωση που μελετήθηκε ήταν αυτή του BeO χωρίς προσμίξεις, έπειτα μελετήθηκε η περίπτωση με προσμίξεις Si και προσμίξεις Mg-Si και έγινε ανακατασκευή του σήματος TL για κάθε διαμόρφωση. Επίσης πραγματοποιήθηκε μελέτη των περιπτώσεων με προσμίξεις Cr και Mg-Cr, και έγινε και για αυτή τη περίπτωση ανακατασκευή του σήματος TL για κάθε διαμόρφωση.

Όσον αφορά τα συμπεράσματα της θεωρητικής μελέτης, οι διαμορφώσεις εξετάστηκαν με σκοπό την προσομοίωση των δομών TLD των Thermalox 995 και Radkor. Αρχικά, καθορίστηκε το μέγεθος της υπερκυψελίδας και βελτιστοποιήθηκε η δομή της, ακολουθούμενη από μια διερεύνηση της αυτοπάρστης δομής BeO. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλή συμφωνία με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Έπειτα, αναλύθηκαν οι διαφορετικές διακριτές περιπτώσεις, παρά τις πολλαπλές προσαρμογές, οι υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι η τοποθεσία της πρόσμιξης είχε ελάχιστη επίδραση στα συνολικά αποτελέσματα. Και στις δύο περιπτώσεις, η εισαγωγή Si ή Cr φάνηκε να έχει τη σημαντικότερη επίδραση στη DOS και τη δομή ζωνών, ενώ το Mg έδειξε αμελητέα επίδραση. Για να επιβεβαιωθεί αυτή η παρατήρηση, διερευνήθηκε μια διαμόρφωση BeO ντοπαρισμένη μόνο με Mg,

υποστηρίζοντας περαιτέρω το συμπέρασμα ότι το Mg είχε ελάχιστη επίδραση, ιδιαίτερα κοντά στο κατώτερο όριο της ζώνης αγωγιμότητας.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν χρησίμευσαν ως αρχικές συνθήκες για τις διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου OTOR (Ενότητα 2.1.2.1) για την θεωρητική ανακατασκευή των σημάτων TL. Αυτά τα σήματα συγκρίθηκαν με πειραματικές μετρήσεις, και οι παράμετροι παγίδευσης ηλεκτρονίων τόσο στα ανακατασκευασμένα όσο και στα πειραματικά αποτελέσματα επικυρώθηκαν μέσω CGCD και PSM. Τα σήματα TL απεικονίστηκαν και για τις δύο περιπτώσεις εντός του εύρους θερμοκρασιών 0 - 650 K, του θερμοκρασιακού εύρους μέτρησης του αναγνώστη TLD. Στην πρώτη περίπτωση, παρατηρήθηκαν τρεις κύριες κορυφές TL, με θερμοκρασίες γύρω στους 340 K, 450 K και 590 K. Ενώ οι θεωρητικές και πειραματικές κορυφές TL ευθυγραμμίζονται, παρατηρήθηκε μείωση της έντασης για την πειραματική 1η κορυφή, η οποία αποδίδεται στην επιρροή της περιβαλλοντικής θερμοκρασίας δωματίου μέσω της απελευθέρωσης παγιδευμένων ηλεκτρονίων. Στη δεύτερη περίπτωση, παρατηρήθηκαν και πάλι τρεις κύριες κορυφές TL, με θερμοκρασίες γύρω στους 440 K, 475 K και 590 K. Σε αντίθεση με την πρώτη περίπτωση, παρατηρήθηκε μια αισθητή απόκλιση μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών σημάτων TL, με την πειραματική 1η κορυφή να εμφανίζεται ελαφρώς πιο πλατιά από τη θεωρητική κορυφή. Διάφοροι παράγοντες, όπως η ενδιάμεση συμπεριφορά κινητικής (intermediate kinetics) του υλικού και η παρουσία άλλων προσμίξεων που συμβάλλουν στο τελικό σήμα TL, ενδέχεται να ευθύνονται για αυτή την απόκλιση. Το Thermalox 995, λόγω της υψηλής καθαρότητάς του και των λιγότερων δευτερευόντων προσμίξεων, ήταν λιγότερο απαιτητικό στις συνθήκες προσομοίωσής του σε σύγκριση με την πιο σύνθετη δομή του Radkor.

Συνολικά, το θεωρητικό πλαίσιο που χρησιμοποιήθηκε απέδειξε με επιτυχία τη δυνατότητα προσομοίωσης της συμπεριφοράς θερμοφωταύγειας (TL). Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση. Συγκεκριμένα, είναι απαραίτητο να επαληθευτεί η συνέπεια των αποτελεσμάτων για μεγαλύτερες κρυσταλλικές δομές που υπερβαίνουν τις διαστάσεις $3 \times 3 \times 1$ και περισσότερα k σημεία, ενώ πρέπει να διερευνηθεί η συμβολή άλλων υπολογισμών, όπως η πυκνότητα των φωνονίων ή η εξάρτηση της πυκνότητας των καταστάσεων από τη θερμοκρασία, στη διαδικασία ανακατασκευής του σήματος.

Τα φωνόνια, που αντιπροσωπεύουν τις θερμικές ταλαντώσεις του πλέγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δυναμική των φορέων φορτίου, ιδιαίτερα σε υλικά όπου οι ταλαντώσεις του πλέγματος επηρεάζουν τις διεργασίες παγίδευσης και επανασύνδεσης. Η ενσωμάτωση της πυκνότητας καταστάσεων των φωνονίων επιτρέπει την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ταλαντώσεων του πλέγματος και των ηλεκτρονικών καταστάσεων. Αυτή η προσέγγιση όχι μόνο ενισχύει την κατανόηση του παράγοντα συχνότητας (frequency factor), μιας παραμέτρου με σημαντική επίδραση στην έρευνα TL, αλλά βοηθά επίσης στην επαλήθευσή της. Επιπλέον, οι υπολογισμοί που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία μπορούν να λάβουν υπόψη μετατοπίσεις στα ενεργειακά επίπεδα και τις καταστάσεις παγίδων καθώς το υλικό θερμαίνεται,

βελτιώνοντας τη μοντελοποίηση των καμπυλών φωταύγειας TL υπό διάφορες θερμικές συνθήκες. Αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να γεφυρώσει περαιτέρω το χάσμα μεταξύ θεωρητικών προσομοιώσεων και πειραματικών παρατηρήσεων, οδηγώντας σε ακριβέστερες προβλέψεις των φαινομένων TL.

Τέλος, η διερεύνηση μεγαλύτερων δομών, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη προσθήκη άλλων προσμείξεων, μπορεί να προσφέρει επιπλέον πληροφορίες για τις πειραματικές ιδιότητες, επεκτείνοντας περαιτέρω την κατανόηση της πειραματικής έρευνας TL.

Γενικά Συμπεράσματα

I. Συνολικά Συμπεράσματα

Η παρούσα διατριβή μελετά μια σειρά φαινομένων Προτρεπόμενης Φωταύγειας μέσω θεωρητικής σκοπιάς, με τη χρήση φαινομενολογικών μοντέλων, αλλά και τη χρήση μοντέλων πρώτων αρχών. Το θεωρητικό πλαίσιο των προσομοιώσεων που ερευνήθηκαν επιδιώκει την διερεύνηση διαφόρων φαινομένων και υποδιεργασιών, στη μικροκλίμακα και στη νανοκλίμακα με απώτερο σκοπό να προσφέρει επιπλέον πληροφορίες για τις πειραματικές ιδιότητες και διαδικασίες, επεκτείνοντας περαιτέρω την κατανόηση της πειραματικής έρευνας. Κάθε κεφάλαιο χαρακτηρίζεται από την εφαρμογή διαφόρων θεωρητικών και πειραματικών μεθόδων. Σημαντικά ευρήματα έχουν παρουσιαστεί σε κάθε κεφάλαιο, και αυτή η καταληκτική ενότητα στοχεύει να συνοψίσει τα πιο σημαντικά συμπεράσματα που προέκυψαν από ολόκληρη τη μελέτη.

- Το πρώτο κεφάλαιο ασχολείται με τα Φαινόμενα Προτρεπόμενης Φωταύγειας, παρουσιάζοντας τη βασική θεωρία, τη μεθοδολογία και τα αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών. Αρχικά, έγινε μια ιστορική αναδρομή και ανάλυση των διαφόρων τύπων φωταύγειας, δίνοντας έμφαση στο φαινόμενο του φωσφορισμού. Συζητήθηκαν οι μηχανισμοί της θερμικώς και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας και ο ρόλος των ενεργειακών ζωνών και των ατελειών στα κρυσταλλικά πλέγματα ως παγίδες ηλεκτρονίων. Παρουσιάστηκαν οι προδιαγραφές των θερμοφωταυγειακών υλικών, με έμφαση στα χαρακτηριστικά του Οξειδίου του Βηρυλλίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ένταση της φωταύγειας αυξάνεται γραμμικά με την έκθεση στην ακτινοβολία, ενώ σε ορισμένες θερμοκρασίες εμφανίζεται υπογραμμική συμπεριφορά. Συμπερασματικά, τα φωταυγειακά χαρακτηριστικά ενός υλικού εξαρτώνται από την κρυσταλλική του δομή και το ενεργειακό χάσμα, με το Οξείδιο του Βηρυλλίου να αποτελεί ένα αποτελεσματικό θερμοφωταυγειακό υλικό λόγω των ιδιοτήτων του.
- Το δεύτερο κεφάλαιο εξετάζει τα μοντέλα που περιγράφουν τα φαινόμενα Προτρεπόμενης Φωταύγειας, με έμφαση στη θεωρία της πληρότητας και εκκένωσης των παγίδων ηλεκτρονίων, τη μεθοδολογία και τα θεωρητικά αποτελέσματα από προσομοιώσεις. Η ιστορική αναδρομή καλύπτει μοντέλα ανάλυσης φωτοκαμπυλών θερμοφωταύγειας και οπτικώς προτρεπόμενης φωταύγειας, ενώ συζητούνται οι διαφορικές εξισώσεις και οι παράμετροι των προσομοιώσεων μέσω Python. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μέγιστη θερμοκρασία (T_m) και ο χρόνος (t_m) των καμπυλών φωταύγειας μεταβάλλονται με τον ρυθμό θέρμανσης/προτροπής, τη δόση, τη θερμική και οπτική έκλυση. Οι μετατοπίσεις αυτές επηρεάζουν την ανάλυση των μηχανισμών επανασύνδεσης και τη δοσιμετρία, με το σήμα LM-OSL να είναι κρίσιμο για την κατανόηση αυτών των διαδικασιών. Προτείνεται η επιλογή

πειραματικών συνθηκών που ευνοούν τη μετατόπιση του t_m για καλύτερη ανάλυση και εφαρμογές δοσιμετρίας.

- Το τρίτο κεφάλαιο εξετάζει τη βασική θεωρία των Νανοδομημένων Υλικών και τα θερμοφωταυγειακά τους χαρακτηριστικά, παρουσιάζοντας μεθοδολογίες και πειραματικά-θεωρητικά αποτελέσματα. Αρχικά, αναλύονται οι μέθοδοι παρασκευής και χαρακτηρισμού αυτών των υλικών, η επίδραση του μεγέθους κρυσταλλιτών, και οι προσομοιώσεις αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία. Στη συνέχεια, διερευνώνται τα θερμοφωταυγειακά χαρακτηριστικά μέσω πειραματικών μελετών και αναλύονται οι παράμετροι των παγίδων ηλεκτρονίων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το σχήμα και οι παράμετροι των φωτοκαμπυλών TL δεν επηρεάζονται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, παρά μόνο η ένταση. Στις θεωρητικές προσομοιώσεις, το μοντέλο OTOR έδειξε ότι η ένταση της TL μειώνεται με τη διάμετρο των σωματιδίων, ενώ το IMTS ανέδειξε τις επιπτώσεις του ανταγωνισμού μεταξύ παγίδων. Τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τα φαινομενολογικά μοντέλα, ειδικά το OTOR, μπορούν να προβλέψουν τις υποκείμενες διεργασίες, αλλά απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την πειραματική επαλήθευση των μηχανισμών του IMTS. Συμπερασματικά, η μελέτη των νανοδομημένων ανόργανων υλικών παρέχει πολύτιμες εκτιμήσεις για τα χαρακτηριστικά τους, όμως η τοξικότητα και η δυσκολία χαρακτηρισμού της δομής τους καθιστούν την συγκεκριμένη έρευνα ως σημαντική πρόκληση.
- Στο τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάστηκε η θεωρία των μοντέλων πρώτων αρχών, η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) και οι προσομοιώσεις στη θερμοφωταύγεια, εστιάζοντας στους υπολογισμούς για το οξείδιο του βηρυλλίου (BeO). Αρχικά, έγινε ανασκόπηση της χρήσης μοντέλων πρώτων αρχών και του BeO σε διάφορες εφαρμογές, με αναφορά σε συγκεκριμένους τύπους δοσιμέτρων όπως το Thermalox 995 και το Radkor. Στη συνέχεια, αναλύθηκε η μέθοδος DFT και ο συνδυασμός της με το μοντέλο OTOR, εξετάστηκαν οι υπολογιστικές λεπτομέρειες και η ανακατασκευή του σήματος TL. Έγιναν υπολογισμοί για το BeO χωρίς προσμίξεις, με προσμίξεις Si και Mg-Si, καθώς και με Cr και Mg-Cr, αναλύοντας την επίδραση κάθε πρόσμιξης στην ηλεκτρονιακή δομή και το σήμα TL. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι προσμίξεις Si και Cr έχουν τη σημαντικότερη επίδραση, ενώ το Mg δείχνει να έχει ελάχιστη ως αμελητέα επίδραση. Οι θεωρητικές και πειραματικές κορυφές TL ευθυγραμμίζονται, με μικρές αποκλίσεις λόγω παραγόντων όπως η περιβαλλοντική θερμοκρασία και οι προσμίξεις. Το Thermalox 995 ήταν λιγότερο απαιτητικό στις συνθήκες προσομοίωσης από το Radkor. Συνολικά, το θεωρητικό πλαίσιο απέδειξε τη δυνατότητα προσομοίωσης της θερμοφωταύγειας, αλλά απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για μεγαλύτερες κρυσταλλικές δομές και άλλες παραμέτρους για βελτίωση της κατανόησης των πειραματικών ιδιοτήτων.

Συνολικά, η παρούσα διατριβή εξέτασε εκτενώς τα φαινόμενα της Προτρεπόμενης Φωταύγειας, εστιάζοντας στη θεωρία, τη μεθοδολογία και τα αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών. Τα φαινομενολογικά μοντέλα έχουν την δυνατότητα να μελετούν τις υποκείμενες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα φαινόμενα φωταύγειας, και να προσφέρουν σε ένα γενικό πλαίσιο καλές επεξηγήσεις. Τα θεωρητικά αυτά αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ερμηνεύσουν πειραματικές συμπεριφορές διαφόρων υλικών ανεξαρτήτως της φύσης και δομής τους. Ωστόσο υπάρχει η ανάγκη για βελτιστοποίηση των θεωρητικών μελετών, ειδικότερα σε περιπτώσεις που η πειραματική αναπαράσταση δείχνει να μην είναι εφικτή. Μέσω της βαθιάς κατανόησης των ήδη υπάρχοντων θεωρητικών πλαισίων είναι δυνατή η περαιτέρω διεύρυνση με συμπληρωματικές θεωρίες και μεθόδους, όπως η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας και γενικότερα μοντέλα πρώτων αρχών, με σκοπό το γρήγορο, φθηνό, και ασφαλή έλεγχο διαφορετικών διαμορφώσεων και περιπτώσεων σε υλικά.

Η παρούσα διατριβή έδειξε ότι σε πολλές περιπτώσεις τα θεωρητικά αποτελέσματα αναπαράγουν και ερμηνεύουν τα πειραματικά δεδομένα. Η συνολική έρευνα προσέφερε σημαντικές εκτιμήσεις για τα φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας και ειδικότερα της θερμοφωταύγειας, ανοίγοντας μια νέα προοπτική στην ανάπτυξη θεωρητικών πρωτοκόλλων και πλαισίων που επιτρέπουν τις προσομοιώσεις με βάση τη φύση και τις ιδιότητες του υλικού. Η διαδικασία αυτή θα επιτρέψει τη διεύρυνση και επέκταση της κατανόησης των φαινομένων εστιάζοντας στη φύση και τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε εξεταζόμενου υλικού, εμβαθύνοντας πέρα της φαινομενολογικής παρατήρησης.

II. Εφαρμογές στην επιστήμη υλικών και δοσιμετρία

Η θερμοφωταύγεια (TL) έχει βαθιές επιπτώσεις σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της επιστήμης των υλικών, της φυσικής και της ιατρικής δοσιμετρίας. Στην επιστήμη των υλικών, η TL χρησιμεύει ως ένα κρίσιμο εργαλείο για την κατανόηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των υλικών υπό διαφορετικές συνθήκες. Μελετώντας τις ιδιότητες θερμοφωταύγειας των υλικών, οι επιστήμονες μπορούν να αντλήσουν πληροφορίες για τη δομή, τη σύνθεση και τα ελαττώματά τους. Αυτή η γνώση είναι σημαντική για το σχεδιασμό νέων υλικών με προσαρμοσμένες ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως ημιαγωγοί με ενισχυμένες ιδιότητες φωταύγειας ή ανθεκτικά στην ακτινοβολία υλικά για πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Στη φυσική, η θερμοφωταύγεια παίζει κεντρικό ρόλο στην αποκάλυψη των υποκείμενων μηχανισμών φωταύγειας και των επαγόμενων από την ακτινοβολία διεργασιών σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Μέσω θεωρητικών ερευνών και προσομοιώσεων, δίνεται η δυνατότητα να επικεντρωθεί η έρευνα στην περίπλοκη δυναμική της μεταφοράς ενέργειας, της πλήρωσης παγίδων και των διαδικασιών επαναπαγίδευσης-επανασύνδεσης που διέπουν τη συμπεριφορά TL. Αυτές οι θεωρητικές

ιδέες όχι μόνο εμβαθύνουν την κατανόησή για τις θεμελιώδεις αρχές της φυσικής, αλλά επίσης ανοίγουν το δρόμο για την ανάπτυξη προηγμένων υλικών φωταύγειας και τεχνολογιών ανίχνευσης ακτινοβολίας.

Στον τομέα της ιατρικής δοσιμετρίας, τα δοσίμετρα θερμοφωταύγειας (TLDs) είναι απαραίτητα εργαλεία για τη μέτρηση των δόσεων ιονίζουσας ακτινοβολίας με υψηλή ακρίβεια. Τα TLDs χρησιμοποιούν τις ιδιότητες θερμοφωταύγειας ορισμένων υλικών για να καταγράφουν την ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφάται από έναν ασθενή κατά τη διάρκεια ιατρικών διαδικασιών όπως η ακτινοθεραπεία ή η διαγνωστική απεικόνιση. Η ικανότητα ακριβούς ποσοτικού προσδιορισμού των δόσεων ακτινοβολίας είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση της ασφάλειας των ασθενών και τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων της θεραπείας. Επιπλέον, οι εξελίξεις στη θεωρητική μοντελοποίηση και τις τεχνικές προσομοίωσης επιτρέπουν την σχεδίαση της βελτιστοποίησης των TLDs, και της ενίσχυσης της ευαισθησίας τους, ελαχιστοποιώντας αβεβαιότητες που σχετίζονται με τις μετρήσεις δόσης.

Η εισαγωγή νέων θεωρητικών τεχνικών και μεθόδων, όπως η συναρτησιακή θεωρία πυκνότητας (DFT) και τα μοντέλα πρώτων αρχών, φέρνει μια νέα προοπτική στη μελέτη των φαινομένων θερμοφωταύγειας. Αυτά τα υπολογιστικά εργαλεία επιτρέπουν στην αποσαφήνιση της ηλεκτρονιακής δομής και της ενέργειας των υλικών με αρκετά ασφαλή ακρίβεια και αποτελεσματικότητα. Συνδυάζοντας θεωρητικές γνώσεις με πειραματικές παρατηρήσεις, γίνεται δυνατό να ξεδιαλύνουν πολύπλοκα φαινόμενα και να δοθούν κατανοητές εξηγήσεις. Η κατασκευή θεωρητικών πρωτοκόλλων και διαδικασιών επιτρέπει τη συστηματική εξερεύνηση των μηχανισμών θερμοφωταύγειας σε ένα ευρύ φάσμα υλικών και συνθηκών, διευκολύνοντας τη διεύρυνση της γνώσης πέρα από τη φαινομενολογική σκοπιά.

Συμπερασματικά, η θερμοφωταύγεια έχει μεγάλη συνεισφορά στη κατανόησή της επιστήμης των υλικών, τη φυσική, τη πυρηνική τεχνολογία, την ιατρική δοσιμετρία, την γεωλογία, την αρχαιολογική-πολιτισμική έρευνα, αλλά και άλλες πολλές τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές (Εικόνα 1.1-2). Μέσω θεωρητικών ερευνών, προσομοιώσεων και ανάπτυξης νέων υπολογιστικών τεχνικών, γίνεται δυνατό να αποκαλυφθούν οι υποκείμενοι μηχανισμοί των φαινομένων TL και να αξιοποιηθούν οι δυνατότητές της για ποικίλες εφαρμογές. Ενσωματώνοντας θεωρητικά ευρήματα με πειραματικά δεδομένα, επιτρέπεται η περαιτέρω εξέλιξη καινοτόμων τεχνολογιών και μεθοδολογιών, ειδικότερα σε περιπτώσεις που η πειραματική αναπαράσταση φαινομένων είναι δύσκολο να διεξαχθεί. Η θέσπιση αυτών των μεθοδολογιών οδηγεί στη πρόοδο και ανάπτυξη σε αυτούς τους κρίσιμους τομείς.

III. Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά

Δημοσιεύσεις πάνω στη παρούσα διατριβή:

E. Tsoutsoumanos, D. Tzeli, A. Avramopoulos, N. Laskaris, P. G. Konstantinidis, E. Travlou, N. Korakis, N. Lathiotakis, G. Kitis, G. S. Polymeris, T. Karakasidis. "Theoretical Investigation of Substitutional Si, Mg, and Cr Doping Effects in BeO. Integration of Density Functional Theory Calculations on One Trap – One Recombination Center Model as an Innovative Approach to Thermoluminescence Analysis", (Submitted to Physica B: Condensed Matter)

E. Tsoutsoumanos, T. Karakasidis, N. Laskaris, P.G. Konstantinidis, G.S. Polymeris, G. Kitis. "Simulation study of a nanomaterial interacting with ionizing radiation through OTOR and IMTS models for different particle sizes", Materials Research Bulletin, 2024, Vol. 170, 112566, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112566>

E. Tsoutsoumanos, M. Saleh, P.G. Konstantinidis, V. Altunal. P.D. Sahare, Z. Yengigil, T. Karakasidis, G. Kitis, G.S. Polymeris. "Nanostructured TLDs: Studying the impact of crystalline size on the Thermoluminescence glow-curve shape and electron trapping parameters", Radiation Physics and Chemistry, 2023, Vol. 212, 111067, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111067>

E. Tsoutsoumanos, P.G. Konstantinidis, G.S. Polymeris, T. Karakasidis, G. Kitis. "Electron trap filling and emptying through simulations: Studying the shift of the maximum intensity position in Thermoluminescence and Linearly Modulated Optically Stimulated Luminescence curves", Radiation Measurements, 2022, Vol. 153, 106735, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106735>

Δημοσιεύσεις πάνω στα φαινόμενα προτρεπόμενης φωταύγειας:

P.G. Konstantinidis, G.S. Polymeris, E. Tsoutsoumanos, G. Kitis. "Are there discrete recombination pathways in the case of semi-localized thermoluminescence transitions: The significance of thermal treatments towards their discrimination", *Physica B: Condensed Matter*, 2024, Vol. 678, 415709, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415709>

P.G. Konstantinidis, G.S. Polymeris, E. Tsoutsoumanos, G. Kitis. "Optimization of an experimental TL protocol for discriminating the recombination pathways", *Applied Radiation and Isotopes*, 2024, Vol. 203, 111106, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111106>

M. Saleh, G.S. Polymeris, L. Panzeri, E. Tsoutsoumanos, G. Ricci, M. Secco, M. Martini, G. Artioli, S. Dilaria, A. Galli. "Analysis probes and statistical parameters affecting the OSL ages of mortar samples; a case study from Italy", *Radiation Physics and Chemistry*, 2023, Vol. 214, 111298, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111298>

P.G. Konstantinidis, E. Tsoutsoumanos, G.S. Polymeris, G. Kitis. "Discovering excited states; an innovative technique for the study of recombination pathways", *Radiation Physics and Chemistry*, 2023, Vol. 12, 111112, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111112>

K. Prevezanou, G. Kioselaki, E. Tsoutsoumanos, P.G. Konstantinidis, G.S. Polymeris, V. Pagonis, G. Kitis. "Implementation of expressions using Python in stimulated luminescence analysis", *Radiation Measurements*, 2022, Vol. 154, 106772, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106772>

P.G. Konstantinidis, E. Tsoutsoumanos, G.S. Polymeris, G. Kitis. "Recombination pathways in a BeO yielding two main dosimetric TL peaks", *Radiation Measurements*, 2022, Vol. 151, 106716, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106716>

G.S. Polymeris, S. Çoskun, E. Tsoutsoumanos, P. Konstantinidis, E. Aşlar, E. Şahiner, N. Meriç, G. Kitis. "Dose response features of quenched and reconstructed, TL and deconvolved OSL signals in BeO", *Results in Physics*, 2021, Vol. 25, 104222, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104222>

P. Konstantinidis, E. Tsoutsoumanos, G.S. Polymeris, G. Kitis. "Thermoluminescence response of various dosimeters as a function of irradiation temperature", *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, Vol. 177, 109156, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109156>

Βιβλιογραφία

A

Abaas, R. A., Salim, E. T., Mahdi, R. O. (2023) "A sight of view on hydrothermal synthesis of copper oxide," Engineering and Technology Journal, 41, 592–602, doi:

<https://doi.org/10.30684/etj.2023.138424.1391>

Abdullah, N. R., Abdullah, B. J., Gudmundsson, V. (2022a) "High thermoelectric and optical conductivity driven by the interaction of Boron and Nitrogen dopant atoms with a 2D monolayer Beryllium Oxide," Materials Science in Semiconductor Processing, 141, 106409, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106409>

Abdullah, N., Abdullah, B. J., Rshid, H., Tang, C. S., Manolescu, A., Gudmundsson, V. (2022b) "Enhanced electronic and optical responses of nitrogen- or boron-doped BeO monolayer: First principle computation," Superlattices and Microstructures, 162, 107102, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107102>

Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran. M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., Maqbool, M. (2022) "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review", Advances in Colloid and Interface Science, 300, 102597, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>

Agullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D. (1988) "Point defects in Materials", Academic Press, ISBN: 9780120445103

Ahn, T.S., Al-Kaysi, R. O., Müller, A. M., Wentz, K. M., Bardeen, C. J. (2007) "Self-absorption correction for solid-state photoluminescence quantum yields obtained from integrating sphere measurements", Rev. Sci. Instrum. 78, 086105, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2768926>

Aitken, M. J. (1985). "Thermoluminescence dating", Academic Press., ISBN: [0120463806](https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597)

Akishin, G.P., Turnaev, S.K., Vaispapir, V.Y., Kiiko, V. S., Shein, I. R., Pletneva, E. D., Timofeeva, M. N., A. L. Ivanovskii. (2011) "Composition of beryllium oxide ceramics", Refract Ind Ceram 51, 377–381, doi: <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9329-6>

Altunal, V., Guckan, V., Ozdemir, A., & Yegingil, Z. (2020) "A Calcination Study on BeO Ceramics for Radiation Dosimetry", Materials Research Bulletin, 110921. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110921>

- Altunal, V., Yegingil, Z., Tuken, T., Depci, T., Ozdemir, A., Guckan, V., Nur, N., Kurt, K., Bulur, E. (2018) "Optically stimulated luminescence characteristics of BeO nanoparticles synthesized by sol-gel method", *Radiation Measurements*, 118, 54-66, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.08.009>
- Altunal, V., Yegingil, Z., Tuken, T., Depci, T., Ozdemir, A., Guckan, V., Bulur, E. (2018) "Optically stimulated luminescence characteristics of BeO nanoparticles synthesized by sol-gel method", *Radiation Measurements*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.08.009>
- Aşlar, E., Meriç, N., Şahiner, E., Erdem, O., Kitis, G., & Polymeris, G. S. (2019). "A correlation study on the TL, OSL and ESR signals in commercial BeO dosimeters yielding intense transfer effects," *J. Lumin.*, vol. 24, p. 116533, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116533>
- Aşlar, E., Meriç, N., Şahiner, E., Kitis, G., & Polymeris, G. S. (2017a). "Calculation of thermal quenching parameters in BeO ceramics using solely TL measurements", *Radiation Measurements*, 103, 13-25. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.06.011>
- Aşlar, E., Şahiner, E., Polymeris, G. S., & Meriç, N. (2017b). "Determination of trapping parameters in BeO ceramics in both quenched as well as reconstructed thermoluminescence glow using various analysis methods", *Applied Radiation and Isotopes*, 129, 142-151. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.08.026>
- Aşlar, E., Şahiner, E., Polymeris, G. S., & Meriç, N. (2020). "Feasibility of determining Entrance Surface Dose (ESD) and mean glandular dose (MGD) using OSL signal from BeO dosimeters in mammography", *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 177, 109151, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109151>
- Aşlar, E., Şahiner, E., Polymeris, G. S., Meriç, N. (2021) "Thermally and optically stimulated luminescence properties of BeO dosimeter with double TL peak in the main dosimetric region", *Applied Radiation and Isotopes*, 170, 109635, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109635>
- Atari, N. A. (1982). "Piezoluminescence phenomenon", *Physics Letters A*, 90, 93-96, doi: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(82\)90060-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(82)90060-3)
- Athanassas, C. D., Bourlès, D. L., Braucher, R., Druitt, T., Nomikou, P., Leanni, L. (2016), "Evidence from cosmic ray exposure (CRE) dating for the existence of a pre-Minoan caldera on Santorini, Greece", *Bulletin of Volcanology*, 78, 35, doi: <https://doi.org/10.1007/s00445-016-1026-3>

Athanassas, C. D., Fountoulis, I (2013) "Quaternary neotectonic configuration of the southwestern Peloponnese, Greece, based on luminescence ages of marine terraces", *Journal of Earth Science*, 24, 410-427, doi: <https://doi.org/10.1007/s12583-013-0334-1>

Azorín-Nieto, J. (2015) "Current status and future trends of medical physics in Mexico", *Journal of Physics: Conference Series*, 582, 012003. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/582/1/012003>

Azorin, J. Nieto (2016) "Present status and future trends in the development of thermoluminescent materials", *Applied Radiation and Isotopes*, 117, 135-142. ,doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.11.111>

E. Aşlar, N. Meriç, E. Şahiner, O. Erdem, G. Kitis and G. S. Polymeris (2019). "A correlation study on the TL, OSL and ESR signals in commercial BeO dosimeters yielding intense transfer effects", *J. Lumin.*, vol. 24, 116533. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116533>

B

Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W. (2021) "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges", *Mater. Adv.*,2, 1821-1871, doi: <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>

Becker K. (1973) "Solid State Dosimetry", CRC Press, Cleveland Ohio, ISBN: 0878190465
9780878190461

Becker, K., Cheka J.S., Oberhofer M. (1970) "Thermally stimulated exoelectron emission, TL, and impurities in LiF and BeO", *Health physics*, 19, 391-403, doi: <https://doi.org/10.1097/00004032-197009000-00002>

Bekker, T. B., Yelisseyev, A. P., Solntsev, V. P., Davydov, A. V., Inerbaev, T. M., Rashchenko, S. V., Kostyukov, A. I. (2021) "The influence of co-doping on the luminescence and thermoluminescence properties of Cu-containing fluoride borate crystals", *CrystEngComm*, 23, 6599-6609, doi: <https://doi.org/10.1039/D1CE00556A>

Benavente, J. F., Gómez-Ros, J. M., Romero, A. M. (2020) "Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials," *Radiat. Phys. Chem.*, 170(July), 108671, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108671>

Bøhm M., Scharmann A. (1981) "Applied Thermoluminescence Dosimetry", Adam Hilger Ltd, Bristol, ISBN: 0852745443

- Borbón-Nuñez, H.A. and Furetta, C. (2017) "Activation Energy of Modified Peak Shape Equations", World Journal of Nuclear Science and Technology, 7, 274-283. doi: <https://doi.org/10.4236/wjnst.2017.74021>
- Bos A. J. J., Piters T. M., Gomez-Ros J. M. and Delgado A. (1994) "An Intercomparison of Glow Curve Analysis Computer Programs: II. Measured Glow Curves", Radiation Protection Dosimetry. doi: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a082143>
- Bos, A. J. J. (2001). "High sensitivity thermoluminescence dosimetry," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 184(1-2), 3–28, doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00717-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00717-0)
- Bos, A. J. J. (2006). "Theory of thermoluminescence," Radiation Measurements, 41, S45–S56, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>
- Bos, A.J.J. (2017) "Thermoluminescence as a Research Tool to Investigate Luminescence Mechanisms", Materials, 10, 1357, doi: <https://doi.org/10.3390/ma10121357>
- Bøtter-Jensen, L. (1997) "Luminescence techniques: Instrumentation and methods", Radiation Measurements, 27, 749-768, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00206-0)
- Bøtter-Jensen, L., McKeever, S. W. S., Wintle, A. G., (2003) "Optically Stimulated Luminescence Dosimetry", Elsevier, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50684-9.X5077-6>
- Bulur, E. (1996) "An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment", Radiation Measurements, 26, 701 – 709, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)82884-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)82884-3)
- Bulur, E. (2000) "A simple transformation for converting CW – OSL curves to LM – OSL curves", Radiation Measurements, 32, 141 – 145, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00247-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00247-4)
- Bulur, E. (2007). "Photo-transferred luminescence from BeO ceramics," *Radiat. Meas.*, vol. 42, pp. 334-340, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.065>.
- Bulur, E., & Saraç, B. E. (2013). "Time-resolved OSL studies on BeO ceramics", Radiat. Meas., vol. 59, pp. 129-138, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.04.009>
- Bulur, E., Bøtter – Jensen, L., Murray, A. S. (2000) "Optically stimulated luminescence from quartz measured using the linear modulation technique", Radiation Measurements, 32, 523 – 528, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(00\)00115-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(00)00115-3)

Bulur, E., Goksu, H. Y. (1998) "OSL from BeO ceramics: new observations from an old material", Radiation Measurements, 29, 639-650, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(98\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(98)00084-5)

Bulur, E., Göksu, H. Y. (1999) "Infrared (IR) stimulated luminescence from feldspars with linearly increasing excitation light intensity", Radiation Measurements, 30(4), 505–512, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00207-3)

Bulur, E., Yeltik, A. (2010) "Optically stimulated luminescence from BeO ceramics: An LM- OSL study", Radiation Measurements, 45, 29-34, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.08.007>

C

Caraça Santos, M. A., Mohammadi, M., Afshar, V. S. (2014) "Investigation of a fibre-coupled beryllium oxide (BeO) ceramic luminescence dosimetry system", Radiation measurements, 70, 52-58, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.09.007>

Chen R., Kirsh Y. (1981) "Analysis of Thermally Stimulated Relaxation Processes", Pergamon Press. ISBN: 9781483285511

Chen, R. (1969a) "Glow Curves with General Order Kinetics", Journal of The Electrochemical Society, 116(9), 1254. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2412291>

Chen, R. (1969b) "On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves", Journal of Applied Physics, 40(2), 570–585. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1657437>

Chen, R., & Winer, S. A. A. (1970) "Effects of Various Heating Rates on Glow Curves", Journal of Applied Physics, 41(13), 5227–5232. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1658652>

Chen, R., Fogel, G., Lee, C. K., (1996) "A New Look at the Models of the Superlinear Dose Dependence of Thermoluminescence", Radiat. Prot. Dosimetry, 65, 63–68, doi: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031683>

Chen, R., Lawless, J. L., Pagonis, V. (2017) "Thermoluminescence associated with two-electron traps", Radiation Measurements, 99, 10-17, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.002>

Chen, R., McKeever, S. W. S. (1997) "Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., ISBN: [978-1-119-99576-0](https://doi.org/10.1002/9781119995760)

Chen, R., Pagonis, V. (2011) "Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A Simulation Approach", John Wiley & Sons, Inc., doi: <https://doi.org/10.1142/2781>

Chen, R., Pagonis, V. (2014) "The role of simulations in the study of thermoluminescence", *Radiat. Meas.*, 71, 8–14, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.12.011>.

Chen, R., Pagonis, V. (2019) "Advances in Physics and Applications of Optically and Thermally Stimulated Luminescence", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.,
doi: <https://doi.org/10.1142/q0172>

Chen, Y., Abraham, M. (1990) "Trapped-hole centers in alkaline-earth oxides", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51, 747–764, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90147-8)

Chen, Y., Turiansky, M.E., Van de Walle, C.G. (2022) "First-principles study of quantum defect candidates in beryllium oxide", *Physical Review B*, 106, 174113, doi:
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.174113>

Chithambo, M. L., & Niyonzima, P. (2014) "On isothermal heating as a method of separating closely collocated thermoluminescence peaks for kinetic analysis", *Journal of Luminescence*, 155, 70–78, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.026>

Chukalkin, Y. G. (2013) "Amorphization of oxides under irradiation with fast neutrons", *Phys. Solid State*, 55, 1714–1717, doi: <https://doi.org/10.1134/S1063783413080076>

Corless, R.M., Gonnet, G.H., Hare, D.E.G. Jeffrey, D. J., Knuth, D. E. (1996) "On the LambertW function", *Adv Comput Math*, 5, 329–359, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02124750>

Cruse, K.W, Gammage, R.B. (1975) "Improvements in the use of ceramic BeO for TLD", *Health Phys.*, 29, 739–746, doi: <https://doi.org/10.1097/00004032-197511000-00014>

Crawford, J. H., Slifkin, L. M. (1972) "Point defects in solids", Plenum press, Volume 1: General and Ionic Crystals, doi: <https://doi.org/10.1002/cite.330451118>

D

Dal Corso, A. (2014) "Pseudopotentials periodic table: From H to Pu", *Computational Materials Science*, 95, 337–350, doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>

Dallas, G. I., (2004). Study of the response of crystalline materials - detectors to fields, Master's Thesis, Democritus University of Thrace, Xanthi.

Dallas, G. I., Afouxenidis, D., Stefanaki, E. C., Tsagas, N. F., Polymeris, G. S., Tsirliganis, N. C., & Kitis, G. (2008) "Reconstruction of the thermally quenched glow-curve of Al₂O₃:C", *Physica Status Solidi (a)*, 205(7), 1672–1679, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200824016>

Dallas, G. I., Polymeris, G. S., Stefanaki, E. C., Afouxenidis, D., Tsirliganis, N. C., & Kitis, G. (2008) "Sample dependent correlation between TL and LM-OSL in Al₂O₃:C", *Radiation Measurements*, 43(2-6), 335–340, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.018>

Daniels, F., Boyd, C. A., & Saunders, D. F. (1953). "Thermoluminescence as a Research Tool", *Science*, 117(3040), 343–349, doi: <https://doi.org/10.1126/science.117.3040.343>

Demas, J. N., Demas, S. E. (2014) "Luminescence", Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11000-5>

Dickinson, J. T. (2001) "Fractoemission", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition), 3254-3256, doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00579-9>

E

El-Kinawy, M., Abdel-Wahab, F., Seriani, N., El-Faramawy, N. (2023) "DFT study of the role of point and complex defects on luminescence, electronic, and thermodynamic properties of LiF: Mg", *Materials Research Bulletin*, 158, 112044, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112044>

F

Fonseca, D. P. da, Otsuka, A., Rezende, M. V. dos S., Santos, J. L.O., Souza, A. S., Altunal, V., Yegingil, Z., Lima, H. (2023) "Structural, mechanical, dielectric and defect properties of Eu-doped BeO ceramics: A computational and experimental approach", *Ceramics International*, 49(18), 29647-29658, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.193>

Furetta, C. (2003) "Handbook of Thermoluminescence". World Scientific. doi: <https://doi.org/10.1142/5167>

Furetta, C. (2009) "Handbook of Thermoluminescence, second edition", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., doi: <https://doi.org/10.1142/7187>

Furetta, C., Marcuzzó, J., Santiago, M., & Caselli, E. (2007) "Isothermal decay method for analysis of thermoluminescence: a new approach", *Radiation Effects and Defects in Solids*, 162(6), 385–391, doi: <https://doi.org/10.1080/10420150601122298>

Furetta, C., Weng, P. S. (1998) "Operational Thermoluminescence Dosimetry". World Scientific Publishing, Singapore, doi: <https://doi.org/10.1142/3789>

G

Garlick, G. F. J., & Gibson, A. F. (1948) "The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors", *Proceedings of the Physical Society*, 60(6), 574–590, doi: <https://doi.org/10.1088/0959-5309/60/6/308>

Gemechu, N., Senbeta, T., Mesfin, B., Mal'Nev, V. N. (2017) "Thermoluminescence from silicon quantum dots in the two traps–one recombination center model," *Ukr. J. Phys.*, 62(2), 140–145, doi: <https://doi.org/10.15407/ujpe62.02.0140>

Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M. (2009) "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 395502, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

Gleiter, H. (2000) "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure," *Acta Mater.*, 48(1), 1–29, doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)

Gorbunova, M., Shein, I., Makurin, Y., Ivanovskaya, V., Kijko, V., Ivanovskii, A. (2008) "Electronic structure and magnetism in BeO nanotubes induced by boron, carbon and nitrogen doping, and beryllium and oxygen vacancies inside tube walls", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(1), 164–168, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.07.002>

Groppo, D. P., Caldas, L. V. E. (2014) "Luminescent response from BeO exposed to alpha, beta and X radiations", *Radiation Measurements*, 71, 81–85, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.07.009>

Grossweiner, L. I. (1953). A Note on the Analysis of First-Order Glow Curves. *Journal of Applied Physics*, 24(10), 1306–1307. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1721152>

Grün, R. (2000) "Dating beyond the radiocarbon barrier using U-series isotopes and trapped charges", *Radiation in Art and Archeometry*, 472–493, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50066-3>

H

Halperin, A., & Braner, A. A. (1960) "Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves", *Physical Review*, 117(2), 408–415. doi: <https://doi.org/10.1103/physrev.117.408>

Harvey, E. N. (1932) "The evolution of bioluminescence and its relation to cell respiration", *Proceedings of the American Philosophical Society*, 71, 135–141

Hatzikraniotis, E., Polymeris, G. S., Symeou, E., Kyratsi, T., & Paraskevopoulos, K. M. (2017) "Experimental and modeling evidence for the reduction of thermal conductivity in Mg₂Si by fine tuning the nano & micro-structural features", *Materials Today: Proceedings*, 4(12), 12374–12382. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.006>

Hohenberg, P., Kohn, W. (1964) "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136, B864, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

Hoogenstraaten, W. (1958) "Electron traps in ZnS phosphors", *Philips Res. Rep.* 13, 515–562.

Horowitz, Y. S., & Moscovitch, M. (2012) "Highlights and pitfalls of 20 years of application of computerised glow curve analysis to thermoluminescence research and dosimetry", *Radiation Protection Dosimetry*, 153(1), 1–22. doi: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncs242>

Horowitz, Y. S., Yossian, D. (1995) "Computerised glow curve deconvolution: Application to thermoluminescence dosimetry," *Radiat. Prot. Dosimetry*, 60(1), 1–114, doi: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a082702>

Horowitz, Y., Chen, R., Oster, L., Eliyahu, I. (2017) "Thermoluminescence Theory and Analysis: Advances and Impact on Applications", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 444– 451., doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12096-7>

Horowitz, Y., Olko, P. (2004) "The effects of ionisation density on the thermoluminescence response (efficiency) of LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P", *Radiation Protection Dosimetry*, 109, 331–348, doi: <https://doi.org/10.1093/rpd/nch310>

I

Ivanovskii, A. L., Shein, I. R., Makurin, Yu. N., Kiiko, V. S., Gorbunova, M. A. (2009) "Electronic structure and properties of beryllium oxide", *Inorganic Materials* 45, 223–234, doi: <https://doi.org/10.1134/S0020168509030017>

J

Jain, A., Ong, S.P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W.D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., Persson, K.A. (2013) "The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation", APL Materials, 1, 011002, doi:

<https://doi.org/10.1063/1.4812323>

Jangid, P. K., Arora, G., Mali, D., Joshi, P. K., Kumar, K., Ahuja, B. L. (2020) "First principles calculations to probe electronic response of lithium tetraborate", Journal of Physics: Conference Series, 1504, 012017, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1504/1/012017>

K

Kadam, A. R., Parauha, Y. R., Michalska-Domanska, M., Dhoble, N. S., Dhoble, S. J. (2022) "Nanophosphors for radiation dosimetry", Radiation Dosimetry Phosphors: Synthesis, Mechanisms, Properties and Analysis, 251 – 277. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85471-9.00011-7>

Kalef-Ezra, J. (1980) "Study of the applicability of track structure theory to thermoluminescence", PhD thesis, Ben-Gurion University, Negev.

Kalef-Ezra, J. A., Boziari, A., Litsas, J., Tsekeris, P., Koligliatis, T. (2002) "Thermoluminescence Dosimetry for Quality Assurance in Radiation Therapy", Radiat. Prot. Dosimetry, 101 (1-4), 403-405, doi: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006011>

Kara, E., Hicsonmez, A. (2022) "Physical and dosimetric characteristic properties of BeO OSL for clinical dosimetric measurements," Appl Radiat Isot., 186, 110199, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110199>

Katok, A.; Hasselblatt, B. (1995) "Introduction to the Modern Theory of Dynamical Systems", Cambridge: Cambridge University Press, ISBN: [978-0-521-34187-5](https://doi.org/10.1017/BF02681339)

Kellerman, D. G., Kalinkin, M., Abashev, R., Medvedeva, N. I., Surdo, A., & Tyutyunnik, A. P. (2020) "Unusual intrinsic thermoluminescence in LiMgPO₄:Er", Physical Chemistry Chemical Physics, 22, 27632-27644. doi: <https://doi.org/10.1039/d0cp05185c>

Kiiko, V. S., Zolotukhina L. V., Zabolotskaya E. V., Dmitriev I. A. and Makurin Yu. N. (1999) "Defects in beryllium ceramics", Glass and Ceramics, 56, 346-349 doi: <https://doi.org/10.1007/BF02681339>

Kiiko, V.S., Zolotukhina, L.V., Zabolotskaya, E.V. et al. (1999) Defects in beryllium ceramics. Glass Ceram 56, 346–349, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02681339>

- Kitis, G. (1988) "A contribution to the study of Thermoluminescence and regenerated Thermoluminescence as a function irradiation conditions", PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, doi: <https://doi.org/10.12681/eadd/1957>
- Kitis, G., & Pagonis, V. (2007) "Peak shape methods for general order thermoluminescence glow-peaks: A reappraisal", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 262(2), 313–322, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.05.027>
- Kitis, G., Chen, R., Pagonis, V. (2008) "Thermoluminescence glow-peak shape methods based on mixed order kinetics", Physica Status Solidi (a), 205(5), 1181–1189. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200723470>
- Kitis, G., Furetta, C., & Pagonis, V. (2009) "Mixed-Order Kinetics Model for Optically Stimulated Luminescence", Modern Physics Letters B, 23(27), 3191–3207, doi: <https://doi.org/10.1142/S0217984909021351>
- Kitis, G., Gomez-Ros, J. M., Tuyn, J. W. N. (1998) "Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics", J. Phys. D: Appl. Phys., 31, 2636, doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/037>
- Kitis, G., Mouza, E., & Polymeris, G. S. (2020) "The shift of the thermoluminescence peak maximum temperature versus heating rate, trap filling and trap emptying: Predictions, experimental verification and comparison", Physica B: Condensed Matter, 411754, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411754>
- Kitis, G., Pagonis, V. (2007) "Peak shape methods for general order thermoluminescence glow-peaks: A reappraisal," Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, 262(2), 313–322, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.05.027>
- Kitis, G., Pagonis, V. (2023) "On the Need for Deconvolution Analysis of Experimental and Simulated Thermoluminescence Glow Curves," Materials (Basel)., 16(2), 1–16, doi: <https://doi.org/10.3390/ma16020871>
- Kitis, G., Polymeris, G. S., Pagonis, V. (2019) "Stimulated luminescence emission: From phenomenological models to master analytical equations", Applied Radiation and Isotopes, 153, 108797., doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.05.04>

- Kitis, G., Sadek, A., Polymeris, G., Pagonis, V. (2022) "Simulation of the effect of resolution between thermoluminescence peaks on the initial rise method of analysis," Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, 524(March), 1–7, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.05.004>
- Kitis, G., Vlachos, N. D. (2013) "General semi-analytical expressions for TL, OSL and other luminescence stimulation modes derived from the OTOR model using the Lambert W-function", Radiation Measurements, 48, 47-54, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.09.006>
- Kittel, C. (1956) "Introduction to Solids", John Wiley, 2nd edition., ISBN: 0852264674
- Koch, W., Holthausen, M. C. (2001) "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Second Edition, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-30372-4
- Kohn, W., Sham, L.J. (1965) "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev., 140, A1133–A1138, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Konstantinidis, P. G. (2024) "Discrimination of different recombination pathways of luminescence in thermoluminescence detectors: optimization over thermal stimulation and detector material", PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, doi: <https://doi.org/10.12681/eadd/55857>
- Konstantinidis, P. G., Tsoutsoumanos, E., Polymeris, G. S., Kitis, G. (2022) "Recombination pathways in a BeO yielding two main dosimetric TL peaks", Radiat. Meas., 151, 106716, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106716>
- Konstantinidis, P. G., Tsoutsoumanos, E., Polymeris, G. S., Kitis, G. (2023) "Discovering excited states; an innovative technique for the study of recombination pathways", Radiation Physics and Chemistry, 212, 111112, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111112>
- Konstantinidis, P., Kioumourtzoglou, S., Polymeris, G. S., Kitis, G. (2021) "Stimulated luminescence; Analysis of complex signals and fitting of dose response curves using analytical expressions based on the Lambert W function implemented in a commercial spreadsheet", Applied Radiation and Isotopes, 176, 109870, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109870>
- Konstantinidis, P., Tsoutsoumanos, E., Polymeris, G. S., Kitis, G. (2020) "Thermoluminescence response of various dosimeters as a function of irradiation temperature", Radiation Physics and Chemistry, 109156. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109156>

Konstantinidis, P.G., Tsoutsoumanos, E., Polymeris, G.S., Kitis, G. (2023) "Discovering excited states; an innovative technique for the study of recombination pathways", *Radiation Physics and Chemistry*, 212, 111112, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111112>

Kortov, V. (2007) "Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends", *Radiation Measurements*, 42, 576 – 581, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.067>

Kortov, V. S., Milman, I. I., Nikiforov, S. V., Moiseïkin, E. V. (2006) "Mechanism of formation of nonlinearity in the dose dependence of the thermoluminescence output for anion-defect α -Al₂O₃ crystals," *Phys. Solid State*, 48(3), 447–452, doi: <https://doi.org/10.1134/S1063783406030073>

Kortov, V. S., Milman, I. I., Slesarev, A. I., Kijko, V. S. (1993) "New BeO Ceramics for TL ESR Dosimetry", *Radiation Protection Dosimetry* 47, 267-270, doi: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081747>

Kortov, V.S. (2014) "Modern trends and development in high-dose luminescent measurements", *J. Phys. Conf. Ser.* 552, 012039. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/552/1/012039>

Kundu, M., Chakrabarty, S., Bhattacharyya, S., & Majumdar, P. S. (2021) "Reappraisal of Peak Shape Method Based on Average Geometrical Symmetry Factor and Its Application to Thermoluminescence Glow Curves", *Physica Status Solidi (b)*, 2100277. doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.202100277>

Kunz-Schughart, L. A., Dubrovskaya, A., Peitzsch, C., Ewe, A., Aigner, A., Schellenburg, S., ... Pokhrel, S. (2017) "Nanoparticles for radiooncology: Mission, vision, challenges", *Biomaterials*, 120, 155–184. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.12.010>

L

Larsen, N. A. (1999) "Dosimetry based on thermally and optically stimulated luminescence". PhD: thesis, Riso-R-1090 (EN), Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, link: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/30/013/30013970.pdf

Laskaris, N., Liritzis, I. (2011) "A new mathematical approximation of sunlight attenuation in rocks for surface luminescence dating", *Journal of Luminescence*, 131, 9, 1874-1884, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.04.052>

Leader, J. J. (2004) "Numerical Analysis and Scientific Computation", Addison Wesley, doi: <https://doi.org/10.1201/9781003042273>

Liritzis, I., Singhvi, A.K., Feathers, J.K., Wagner, G.A., Kadereit, A., Zacharias, N. (2013) "Luminescence Dating in Archaeology, Anthropology, and Geoarchaeology", Springer Cham, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00170-8>

Lister G. G., Waymouth, J. F. (2003) "Light Sources", Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), 557-595, doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00378-1>

Liu, Y., Liu, X., Chen, M. (2021) "Copper-doped beryllium and beryllium oxide interface: A first-principles study", Journal of Nuclear Materials, 545, 152733, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152733>

Lochab, S. P., et al. (2008) "Nanocrystalline Ba_{0.97}Ca_{0.03}SO₄:Eu for ion beams dosimetry," J. Appl. Phys., 104(3), 2–6, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2955459>

Lochab, S. P., Kanjilal, D., Salah, N., Habib, S. S., Lochab, J., Ranjan, R., Aleynikov, V.E., Rupasov, A.A., Pandey, A. (2008) "Nanocrystalline Ba_{0.97}Ca_{0.03}SO₄:Eu for ion beams dosimetry", Journal of Applied Physics, 104(3), 033520. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2955459>

Lochab, S. P., Pandey, A., Sahare, P. D., Chauhan, R. S., Salah, N., & Ranjan, R. (2007) "Nanocrystalline MgB₄O₇:Dy for high dose measurement of gamma radiation", Physica Status Solidi (a), 204(7), 2416–2425. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200622487>

Lochab, S. P., Pandey, A., Sahare, P. D., Chauhan, R. S., Salah, N., Ranjan, R. (2007) "Nanocrystalline MgB₄O₇: Dy for high dose measurement of gamma radiation," Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci., 204(7), 2416–2425, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200622487>

M

Malthez, L. M. C. A., Freitas, B. M., Yoshimura, M. E., Umisedo, K. N., Button, L. S. N. V. (2016) "OSL and TL techniques combined in a beryllium oxide detector to evaluate simultaneously accumulated and single doses", Applied Radiation and Isotopes, 110, 155-159, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.01.015>

Mandeville, C. E., & Albrecht, H. O. (1954). "Luminescence of beryllium oxide," Phys. Rev., 94, 494, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.494>

Mandlik, N. T., Rondiya, S. R., Dzade, N. Y., Kulkarni, M. S., Sahare, P. D., Bhatt, B. C., Dhole, S. D. (2020) "Thermoluminescence, photoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of CaSO₄:Eu phosphor: Experimental and density functional theory (DFT)

investigations," *Journal of Luminescence*, 221, 117051, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117051>

Mandlik, N. T., Sahare, P. D., & Dhole, S. D. (2020) "Effect of size variation and gamma irradiation on thermoluminescence and photoluminescence characteristics of CaSO₄:Eu micro- and nanophosphors", *Applied Radiation and Isotopes*, 109080. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109080>

Mandlik, N. T., Sahare, P. D., Dhole, S. D. (2020) "Effect of size variation and gamma irradiation on thermoluminescence and photoluminescence characteristics of CaSO₄:Eu micro- and nanophosphors," *Appl. Radiat. Isot.*, 159, 109080, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109080>

Mandlik, N. T., Sahare, P. D., Dhole, S. D. (2019) "Effect of size variation and gamma irradiation on thermoluminescence and photoluminescence characteristics of CaSO₄:Eu micro- and nanophosphors", *Appl. Radiat. Isot.*, 159, 109080, 2020, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109080>

Martini, M., & Meinardi, F. (1997) "Thermally stimulated luminescence: New perspectives in the study of defects in solids", *La Rivista Del Nuovo Cimento*, 20(8), 1–71.

McKeever, S. W. S. (1985) "Thermoluminescence of solids", Cambridge University Press., doi: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511564994>

McKeever, S. W. S., Moscovitch, M., & Townsend, P. D. (1995) "Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses", Ashford: Nuclear Technology Publishing, ISBN: 1-870965-19-1.

Merezhnikov, A. S., Nikiforov, S. V., Pagonis, V. (2019) "Simulation of TL kinetics in complex trap cluster systems: Some new approaches," *Radiat. Meas.*, 125(December), 78–84, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.021>

Merezhnikov, A. S., Nikiforov, S. V., Pagonis, V. (2020) "Simulation of thermoluminescence dose response in cluster systems with deep traps," *Radiat. Meas.*, 134(March), 106307, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106307>

Milsch, B., Kerbe, F., Michalowsky, L. (1990) "Defect centres in beryllium oxide ceramics studied by electron paramagnetic resonance (EPR)", *Ceramics International*, 16, 311-318, doi:

[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(90\)90045-H](https://doi.org/10.1016/0272-8842(90)90045-H)

Mobit, P., Horowitz, Y. S., Oster, L. (2002) "The use of Monte Carlo simulations for accurate dose determination with thermoluminescence dosimeters in radiation therapy beams," *Radiat. Prot. Dosimetry*, 101(1–4), 383–386, doi: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006007>

Modak, P., Modak, B. (2021) "Insight into enhanced thermoluminescence property of (Mg, Cu, Ag)-Doped LiF: A DFT study", *Journal of Luminescence*, 231, 117779, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117779>

Monette, Z., Kasar, A. K., Menezes, P. L. (2019) "Advances in triboluminescence and mechanoluminescence", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 19675–19690, doi: <https://doi.org/10.1016/10.1007/s10854-019-02369-8>

N

Neamen, D. (2018) "Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles", 4th ed. McGraw-Hill Education, ISBN: 978-0-07-352958-5

Nikiforov, S. V., Avdyushin, I. G., Ananchenko, D. V., Kiryakov, A. N., & Nikiforov, A. F. (2018) "Thermoluminescence of new Al₂O₃-BeO ceramics after exposure to high radiation doses," *Appl. Radiat. Isot.*, 141, pp. 15-20, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.08.003>

Nikiforov, S. V., Borbolin, A. D., Marfin, A. Yu, Ananchenko, D. V., & Zvonarev, S. V. (2020) "New luminescent ceramics based on anion-deficient Al₂O₃-BeO for high-dose dosimetry", *Radiation Measurements*, 134, 106303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106303>

Nikiforov, S. V., Kortov, V. S., Zvonarev, S. V., Moiseykin, E. V., & Kazantseva, M. G. (2014) "Basic thermoluminescent and dosimetric properties of Al₂O₃:C irradiated by pulse intensive electron beam", *Radiation Measurements*, 71, 74–77. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.010>

O

Ogorodnikov, I.N., Petrenko, M.D., Ivanov, V. Yu. (2016) "Low-temperature luminescence and thermoluminescence from BeO: Zn single crystals", *Optical Materials*, 62, 219-226, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.009>

Ojovan, M. I., Lee, W. E. (2014) "An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation (Second Edition)", Elsevier Ltd., doi: <https://doi.org/10.1016/C2012-0-03562-4>

Ophus, C. (2023) "Quantitative Scanning Transmission Electron Microscopy for Materials Science: Imaging, Diffraction, Spectroscopy, and Tomography", Annual Review of Materials Research, Vol. 53, 105-141, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-080921-092646>

Ortega, F., Molina, P., Marcazzó, J., Santiago, M., Lester, M., Caselli, E. (2017) "Interactive and non interactive multi-trap models in thermoluminescence: Closed expressions derived without approximations for analyzing glow curves," J. Lumin., 192(March), 957–962, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.040>

Ozcan, M., Altunal, V., Yegingil, Z. (2024) "Investigation of the electronic band gap tuning by Si doping on BeO using UV–VIS spectroscopy and density functional theory", Materials Today Communications, 39, 109328, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109328>

P

Page, T. F., Barrett R. (2016). "Ceramics, Cathodoluminescence Analysis of", Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03409-3>

Pagonis, V. (2021) "Luminescence Data Analysis and Modeling Using R", Springer, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-67311-6>

Pagonis, V., Chen, R. (2015) "Monte Carlo simulations of TL and OSL in nanodosimetric materials and feldspars," Radiat. Meas., 81, 262–269, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.12.009>

Pagonis, V., Kitis, G., & Chen, R. (2020) "Superlinearity revisited: A new analytical equation for the dose response of defects in solids, using the Lambert W function", Journal of Luminescence, 117553, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117553g>

Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C. (2006) "Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence", Springer New York, doi: <https://doi.org/10.1007/0-387-30090-2>

Pagonis, V., Kreutzer, S., Duncan, A. R., Rajovic, E., Laag, C., & Schmidt, C. (2019) "On the stochastic uncertainties of thermally and optically stimulated luminescence signals: A Monte Carlo approach", Journal of Luminescence, 116945, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116945>

Pagonis, V., Truong, P. (2018) "Thermoluminescence due to tunneling in nanodosimetric materials: A Monte Carlo study," Phys. B Condens. Matter, 531, 171–179, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.042>

- Pandey, A., et al. (2011) "Thermoluminescence properties of nanocrystalline $K_2Ca_2(SO_4)_3:Eu$ irradiated with gamma rays and proton beam," Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, 269(3), 216–222, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.12.005>
- Pandey, A., Sahare, P. D., Bakare, J. S., Lochab, S. P., Singh, F., & Kanjilal, D. (2003) "Thermoluminescence and photoluminescence characteristics of nanocrystalline $LiNaSO_4:Eu$ phosphor", Journal of Physics D: Applied Physics, 36(19), 2400–2406. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/19/014>
- Pandey, A., Sharma, V. K., Mohan, D., Kale, R. K., & Sahare, P. D. (2002) "Thermoluminescence characteristics of $K_2Ca_2(SO_4)_3$ doped with rare earths Eu and Dy", Journal of Physics D: Applied Physics, 35(12), 1330–1333. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/12/308>
- Parr, R. G., Yang, G. (1994) "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, ISBN: 978-0-19-509276-9
- Pei, P., Chen, Y., Sun, C., Fan, Y., Yang, Y., Liu, X., Lu, L., Zhao, M., Zhang, H., Zhao, D., Liu, X., Zhang, F. (2021) "X-ray-activated persistent luminescence nanomaterials for NIR-II imaging", Nature Nanotechnology. doi: <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00922-3>
- Peng, J., Kitis, G., Sadek, A. M., Karsu Asal, E. C., & Li, Z. (2020) "Thermoluminescence glow-curve deconvolution using analytical expressions: A unified presentation", Applied Radiation and Isotopes, 109440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.10944>
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996) "Generalized gradient approximation made simple", Phys. Rev. Lett., 77(18), 3865, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Podgorsak, E. B., Morgan, P. R., Cameron, J. R. (1971), Proc. 3rd Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Risø, p. 1 link: <https://core.ac.uk/download/pdf/160476977.pdf>
- Polymeris, G. S., Çoskun, S., Tsoutsoumanos, E., Konstantidis, P. G., Aşlar, E., Şahiner, E., Meriç N., Kitis, G. (2021) "Dose response features of quenched and reconstructed, TL and deconvolved OSL signals in BeO ", Results In Physics, 25, 104222, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104222>
- Polymeris, G. S. (2006) "Low dose detection by thermoluminescence and optically stimulated luminescence using minerals as time integrating luminescence dosimeters", PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, doi: <https://doi.org/10.12681/eadd/15319>

Polymeris, G. S. (2023) "Thermally Assisted Optically Stimulated Luminescence (TA-OSL) from Commercial BeO Dosimeters", *Materials*, 16(4), 1494, doi: <https://doi.org/10.3390/ma16041494>

Polymeris, G. S., Afouxenidis, D., Tsirliganis, N. C., & Kitis, G. (2009) "The TL and room temperature OSL properties of the glow peak at 110°C in natural milky quartz: A case study", *Radiation Measurements*, 44(1), 23–31, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.10.007>

Polymeris, G. S., Hatzikraniotis, E., Symeou, E., Kyratsi, T. (2021) "Highly efficient Mg₂Si-based thermoelectric materials: A review on the micro- and nanostructure properties and the role of alloying", *Thermoelectric Energy Conversion. Theories and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2.17, 429-466 doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818535-3.00015-3>

Polymeris, G. S., Kitis, G., & Tsirliganis, N. C. (2006) "Correlation between TL and OSL properties of CaF₂:N", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 251(1), 133–142, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.05.023>

Polymeris, G. S., Liritzis, I., Levy T. E. (2023) "Radiocarbon dating of Kastrouli settlement: A critical assessment", *Journal of Cultural Heritage*, 61, 32-39, doi: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2023.02.008>

Polymeris, G. S., Sfampa, I. K., Niora, M., Stefanaki, E. C., Malletzidou, L., Giannoulatou, V., Kitis, G. (2018) "Anomalous fading in TL, OSL and TA – OSL signals of Durango apatite for various grain size fractions; from micro to nano scale", *Journal of Luminescence*, 195, 216–224. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.034>

Polymeris, G., Kiyak, N., & Kitis, G. (2008) "Component Resolved IR Bleaching Study of the Blue LM-OSL Signal of Various Quartz Samples", *Geochronometria*, 32(-1), 79–85, doi: <https://doi.org/10.2478/v10003-008-0028-3>

Polyzou, C. D., Malina, O., Polaskova, M., Tripathi, M., Dalton, A. B., Parthenios, J., Tangoulis, V. (2021) "Extreme downsizing of spin crossover nanoparticles towards stable colloids in water: a detailed nano-topographic study", *J. Mater. Chem. C*, 9, 15671-15682, doi: <https://doi.org/10.1039/D1TC03070A>

Popko, E. A., Weinstein, I. A. (2016) "Thermoluminescence curves simulation using genetic algorithm with factorial design," *Mod. Phys. Lett. B*, 30(13), 1–7, doi: <https://doi.org/10.1142/S021798491650144X>

Prevezanou, K., Kioselaki, G., Tsoutsoumanos, E., Konstantinidis, P. G., Polymeris, G. S., Pagonis, V., Kitis, G. (2022) "Implementation of expressions using Python in stimulated luminescence analysis", *Radiation Measurements*, 154, 106772, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106772>

R

Randall J. T. and Wilkins, M. H. F. (1945a) "Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 184, 365-389., doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0024>

Randall, J. T., & Wilkins, M. H. F. (1945b) "Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence", *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 184(999), 390–407, doi:

<https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0025>

Raval J. B., Kailasa, S. K., Mehta, V. N. (2023) "Chapter 3 - An overview of optical, physical, biological, and catalytic properties of carbon dots", *Carbon Dots in Analytical Chemistry, Detection and Imaging*, 31-41, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98350-1.00026-8>

S

Sadek, A. M. (2020) "Uncertainty of thermoluminescence at low dose levels: A Monte-Carlo simulation study," *Radiat. Prot. Dosimetry*, 192(1), 14–26, doi:

<https://doi.org/10.1093/rpd/ncaa177>

Sadek, A. M., Eissa, H. M., Basha, A. M., Kitis, G. (2015) "Properties of the thermoluminescence glow peaks simulated by the interactive multiple-trap system (IMTS) model", *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 252, 721–729, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201451406>

Sadek, A. M., Kitis, G. (2018) "Impact of non-fulfillment of the superposition principle on the analysis of thermoluminescence glow-curve," *Radiat. Meas.*, 116, 14–23, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.06.016>

Sadek, A.M., Kitis, G. (2018) "Impact of non-fulfillment of the super position principle on the analysis of thermoluminescence glow-curve", *Radiat. Meas.*, 116, 14–23, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.06.016>

- Sahare, P. D., Bakare, J. S., Dhole, S. D., Ingale, N. B., & Rupasov, A. A. (2010) "Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline LiF:Mg,Cu,P phosphor", *Journal of Luminescence*, 130(2), 258–265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.08.018>
- Sahare, P. D., Ranjan, R., Salah, N., & Lochab, S. P. (2007) " $K_3Na(SO_4)_2$: Eu nanoparticles for high dose of ionizing radiation", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(3), 759–764. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/3/011>
- Şahiner, E. (2017) "Deconvolution analysis of thermoluminescent glow curves in various commercial dosimeters using two different approaches in the framework of the one-trap, one-recombination model," *Turkish J. Phys.*, 41(6), 477–490, doi: <https://doi.org/10.3906/fiz-1704-25>
- Salah, N. (2011) "Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review", *Radiation Physics and Chemistry*, 80(1), 1–10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08>
- Salah, N. (2011) "Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review," *Radiat. Phys. Chem.*, 80(1), 1–10, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.003>
- Salah, N., Habib, S. S., Khan, Z. H., Al-Hamed, S., Lochab, S. P. (2009) "Nanoparticles of $BaSO_4$:Eu for heavy-dose measurements", *Journal of Luminescence*, 129(3), 192–196. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.09.012>
- Salah, N., Sahare, P. D., & Rupasov, A. A. (2007) "Thermoluminescence of nanocrystalline LiF:Mg,Cu,P", *Journal of Luminescence*, 124(2), 357–364. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.04.004>
- Salah, N., Sahare, P. D., Lochab, S. P., Kumar, P. (2006) "TL and PL studies on $CaSO_4$:Dy nanoparticles", *Radiation Measurements*, 41(1), 40–47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2005.07.026>
- Salah, N., Sahare, P. D., Nawaz, S., Lochab, S. P. (2004) "Luminescence characteristics of $K_2Ca_2(SO_4)_3$:Eu,Tb micro- and nanocrystalline phosphor", *Radiation Effects and Defects in Solids*, 159(5), 321–334. doi: <https://doi.org/10.1080/10420150310001633648>
- Santos, A. M. C., Mohammadi, M., Afshar, V. S. (2015) "Evaluation of a real-time BeO ceramic fiber-coupled luminescence dosimetry system for dose verification of high dose rate brachytherapy," *Med. Phys.*, 42, 6349–6356, doi: <https://doi.org/10.1118/1.4931968>

- Saran, M., Sahare, P. D., Chauhan, V., Kumar, R., & Mandlik, N. T. (2021) "Thermoluminescence in Eu doped NaLi_2PO_4 TLD nanophosphor: Effect of particle size on TL characteristics", *Journal of Luminescence*, 238, 118207. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118207>
- Sarigul, N., Surucu, M., Aydogan, B. (2019) "Energy response factor of BeO dosimeter chips: A Monte Carlo simulation and general cavity theory study", *Radiation protection dosimetry*, 185(3), doi: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncz010>
- Sature, K. R., Patil, B. J., Dahiwal, S. S., Bhoraskar, V. N., Dhole, S. D. (2017) "Development of computer code for deconvolution of thermoluminescence glow curve and DFT simulation," *Journal of Luminescence*, 192, 486-495, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.016>
- Schröder, H., Hühnert, J., Schwabe, T. (2017) "Evaluation of DFT-D3 dispersion corrections for various structural benchmark sets.", *J. Chem. Phys.*, 146(4), 044115, doi: <https://doi.org/10.1063/1.4974840>
- Scrapa, G. (1970) "The dosimetric use of BeO as a TL material: a preliminary study", *Physics in Medicine, and Biology*, 15, 667-672, doi: <https://doi.org/10.1088/0031-9155/15/4/006>
- Seif, A., Zahedi, E. (2011) "A DFT studies of structural and quadrupole coupling constants properties in C-doped BeO nanotubes", *Superlattices and Microstructures*, 50(5), 539-548, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2011.08.016>
- Sfampa, I. (2018) "Theoretical and experimental correlation between Thermoluminescence - Optically Stimulated Luminescence: Localized tunneling recombination model and its application in the interpretation of TL and OSL in dosimetric materials", PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, doi: <https://doi.org/10.12681/eadd/42777>
- Singh, L. L. (2020) "Formulation of OTOR differential equation for thermoluminescence using temperature dependent frequency factor," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 474(April), 63–67, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.029>
- Singh, L. L., Gartia, R. K. (2013) "Theoretical derivation of a simplified form of the OTOR/GOT differential equation," *Radiat. Meas.*, 59, 160–164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.04.022>

- Singh, M., & Sahare, P. D. (2012) "Redox reactions in Cu-activated nanocrystalline LiF TLD phosphor", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 289, 59–67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.08.003>
- Sommer, M., Henniger, J. (2006) "Investigation of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter", Radiation Protection Dosimetry, 119, 394–397, doi: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci626>
- Spurný, F., Medioni, R., Portal, G. (1976) "Energy transfer to some TLD materials by neutrons; comparison of theoretical and experimental data", Nuclear Instruments and Methods, 138(1), 165-171, doi: [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(76\)90161-0](https://doi.org/10.1016/0029-554X(76)90161-0)
- Stockinger, H. E. Ed. (1966) "Beryllium: Its Industrial Hygiene Aspects", Academic Press, New York.
- Subedi, B., Kitis, G., & Pagonis, V. (2010) "Simulation of the influence of thermal quenching on thermoluminescence glow-peaks", Physica Status Solidi (a), 207(5), 1216–1226. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200925588>
- Sun, H. T., Sakka, Y. (2014) "Luminescent metal nanoclusters: Controlled synthesis and functional applications," Sci. Technol. Adv. Mater., 15, doi: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/014205>

T

- Tasic, L, Stanisic, D., Martins, L. G., Cruz, G. C. F., Savu, R. (2022) "Chapter 3 - Insights of green and biosynthesis of nanoparticles", Sustainable Nanotechnology for Environmental Remediation, Micro and Nano Technologies, 61-90, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824547-7.00020-5>
- Thomsen, K. J. (2004) "Optically Stimulated Luminescence Techniques in Retrospective Dosimetry using Single Grains of Quartz extracted from Unheated Materials", PhD: thesis, Riso-R-1090 (EN), Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, link: https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/53730416/ris_phd_1.pdf
- Tochilin, E., Goldstein, N., Miller, W. G., (1969) "BeO as a thermoluminescent dosimeter", Health Phys., 16, issue 1, 1-7.
- Tsakalos, E., Efstratiou, N., Bassiakos, Y., Kazantzaki, M., Filippaki E. (2021) "Early Cypriot Prehistory: On the Traces of the Last Hunters and Gatherers on the Island—Preliminary Results of Luminescence Dating", Current Anthropology, 62, 4, 412–425, doi: <https://doi.org/10.1086/716100>
- Tsakalos, E., Lin, A., Kazantzaki, M., Bassiakos, Y., Nishiwaki, T., Filippaki, E. (2020) "Absolute Dating of Past Seismic Events Using the OSL Technique on Fault Gouge Material—A Case Study of

the Nojima Fault Zone, SW Japan", JGR Solid Earth, 125, 8, e2019JB019257, doi: <https://doi.org/10.1029/2019JB019257>

Tsoutsoumanos, E. (2018) "Response of Beryllium Oxide to Beta radiation: Thermoluminescence Study & Determination of Energy Levels", BSc Thesis, University of Ioannina

Tsoutsoumanos, E., Karakasidis, T., Laskaris, N., Konstantinidis, P. G., Polymeris, G. S., Kitis, G. (2023a) "Simulation study of a nanomaterial interacting with ionizing radiation through OTOR and IMTS models for different particle sizes", Materials Research Bulletin, 170, 112566, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112566>

Tsoutsoumanos, E., Konstantinidis, P. G., Polymeris, G. S., Karakasidis, T., Kitis, G. (2022) "Electron trap filling and emptying through simulations: Studying the shift of the maximum intensity position in Thermoluminescence and Linearly Modulated Optically Stimulated Luminescence curves", Radiation Measurements, 153, 106735, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106735>

Tsoutsoumanos, E., Saleh, M., Konstantinidis, P. G., Altunal, V., Sahare, P. D., Yengigil, Z., Karakasidis, T., Kitis, G., Polymeris, G. S. (2023b) "Nanostructured TLDs: Studying the impact of crystalline size on the Thermoluminescence glow-curve shape and electron trapping parameters", Radiation Physics and Chemistry, 212, 111067, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111067>

Tzeliou, C. E., Mermigki, M. A., Tzeli, D. (2022) "Review on the QM/MM Methodologies and Their Application to Metalloproteins", Molecules, 27(9), 2660, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules27092660>

U

Uchikawa, H. (2001) "Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology Principles, Techniques, and Applications", Chapter 20 - Specialized Techniques, William Andrew Inc., ISBN: [978-0-8155-1437-4](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112566)

V

Van de Walle, C. G., Neugebauer, J. (2004) "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides", J. Appl. Phys., 95(8), 15, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1682673>

Vij, D. R., & Singh, N. (1997) "Thermoluminescence dosimetric properties of beryllium oxide", J. Mater. Sci., vol. 32, pp. 2791–2796, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1018608113663>

Vlachos, N., Polymeris, G. S., Manoli, M., Hatzikraniotis, E., Khan, A. U., Lioutas, C. B., ... Kyratsi, T. (2017) "Effect of antimony-doping and germanium on the highly efficient thermoelectric Si-rich-Mg₂ (Si,Sn,Ge) materials", Journal of Alloys and Compounds, 714, 502–513. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.267>

W

Wang, F., Liu, X. K., Gao, F. (2019) "Chapter 1 - Fundamentals of Solar Cells and Light-Emitting Diodes", Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes, Micro and Nano Technologies, 1-35, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813647-8.00001-1>

Watanabe, S., Gundu Rao, T. K., Page, P. S., Bhatt, B. C. (2010) "TL, OSL and ESR studies on beryllium oxide", Journal of Luminescence, 130, 2146-2152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.06.009>

Y

Yamashita, Y., Yasuno, Y., Ikedo, M. (1974) "Beryllium Oxide Doped With Lithium Or Sodium for Thermoluminescence Dosimetry", Health physics, 27, 201-6, doi: <https://doi.org/10.1097/00004032-197408000-00004>

Yassen, D. A., Othma, F. M., Hamead, A. A. A. (2022) "Preparation of CuO/ZnO Nano-Particles Using Sol-Gel Technique and Studying the Characterization," Engineering and Technology Journal, 40, 862–868, doi: <https://doi.org/10.30684/etj.v40i6.2104>

Yukihara, E. (2020) "A review on the OSL of BeO in light of recent discoveries: The missing piece of the puzzle?", Radiation Measurements, vol. 134, 106291, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106291>

Yukihara, E. G. (2011) "Luminescence properties of BeO optically stimulated luminescence (OSL) detectors", Radiation measurements, 46, 580–587, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.04.013>

Yukihara, E. G. (2019a) "Characterization of the thermally transferred optically stimulated luminescence (TT-OSL) of BeO", Radiation measurements, 126, 106132, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106132>

Yukihara, E. G. (2019b) "Observation of strong thermally transferred optically stimulated luminescence (TT-OSL) in BeO", Radiat. Meas., vol. 121, pp. 103-108, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.12.014>

Yukihara, E. G., Andrade, A.B., Eller, S. (2016) "BeO optically stimulated luminescence dosimetry using automated research readers", *Radiation measurements*, 94, 27–34, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.08.008>

Yukihara, E. G., Bos, A. J. J., Bilski, P., McKeever, S. W. S. (2022) "The quest for new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials: Needs, strategies and pitfalls," *Radiat. Meas.*, 158(July), doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106846>

Z

Zhuang, Y., Chen, D., Chen, W., Zhang, W., Su, X., Deng, R., An, Z., Chen, H., Xie, R.-J. (2021) "X-ray-charged bright persistent luminescence in NaYF₄:Ln³⁺@NaYF₄ nanoparticles for multidimensional optical information storage", *Light: Science & Applications*, 10(1), doi: <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00575-w>