

Механизм формирования нелинейности дозового выхода термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

© В.С. Кортон, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин

Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: Igor.Milman@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2005 г.)

Представлены результаты исследования механизма формирования нелинейности дозовой зависимости выхода термостимулированной люминесценции (ТЛ) анион-дефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Экспериментально обнаружена новая закономерность — влияние скорости нагрева кристаллов при регистрации ТЛ на величину нелинейности дозовой характеристики. Установлено, что указанная закономерность вместе с другими особенностями ТЛ этого материала, изученными ранее, хорошо описывается в рамках единого механизма, связанного с интерактивным взаимодействием дозиметрической и глубокой ловушек. Даны рекомендации по уменьшению диапазона сверхлинейности дозовой характеристики исследуемых кристаллов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования и науки РФ № ТО-07.5-2082, проекта № 22530 и американского фонда CRDF (the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union) (приложение N 7 ЕК-005-X1, грант для молодых кандидатов наук N Y1-EP-05-15).

PACS: 78.20.Nv, 78.60.Kn, 42.65.-k, 61.72.Ji

Линейная зависимость величины сигнала от дозы предварительного облучения является свойством термолюминесцентных детекторов ионизирующих излучений. Однако на практике у большинства известных материалов эта зависимость имеет более сложный вид: как правило, линейная зависимость выхода термостимулированной люминесценции (ТЛ) с ростом дозы сменяется сверхлинейным подъемом перед насыщением [1,2].

Факт существования нелинейной области в зависимости выхода ТЛ от дозы облучения приводит к необходимости проведения индивидуальной калибровки детекторов при обычных дозиметрических измерениях и существенно усложняет интерпретацию результатов в таких прикладных областях применения ТЛ, как археологические и геологическое датирование, аварийная и ретроспективная дозиметрия [3]. По этой причине выяснению механизмов формирования нелинейности дозовой характеристики на протяжении многих лет уделяется серьезное внимание.

Подавляющая часть исследований выполнена с применением в качестве объектов изучения образцов кварца различных модификаций, „классических“ термолюминофоров на основе LiF, ряда природных минералов различного происхождения [4–6]. Для объяснения нелинейности дозовых зависимостей в литературе обсуждается несколько моделей, в основу большинства из них положен механизм конкуренции в захвате носителей заряда, освобожденных из дозиметрических ловушек при регистрации ТЛ, между центрами люминесценции и глубокими ловушками.

Нелинейность дозовой характеристики наблюдается также у современных высокочувствительных термолюминесцентных детекторов ионизирующих излучений

ТЛД-500К на основе номинально чистых монокристаллов анион-дефектного $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$, однако детального исследования механизмов, ответственных за эту особенность, не проводилось. Вместе с тем в цикле работ [7–12] предложена и экспериментально апробирована модифицированная модель интерактивного взаимодействия ловушек в этих кристаллах, позволившая с единых позиций описать совокупность экспериментально наблюдаемых особенностей термолюминесцентных свойств анион-дефектных кристаллов корунда, не следующих из известных моделей кинетики ТЛ: зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева кристаллов, падение средней энергии активации в пределах дозиметрического пика, тушения фото- и радиолуминесценции F -центров. Обнаружение существования связи между формой кривой дозовой зависимости и скоростью нагрева образцов при считывании ТЛ явилось бы новым фактом и еще одним экспериментальным доказательством реальности конкурирующего взаимодействия ловушек в анион-дефектных кристаллах оксида алюминия.

Целью данной работы является экспериментальное исследование процессов ответственных за формирование нелинейности дозовой характеристики, а также установление их связи с взаимодействием ловушек носителей заряда в кристаллах анион-дефектного оксида алюминия.

1. Образцы и методика эксперимента

Исследовалась дозовая зависимость образцов стандартных термолюминесцентных дефекторов ТЛД-500К на основе номинально чистых анион-дефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Перед началом измерений образцы отжигались при 1170 К в течение 10 min; следовательно, ловушки, ответственные за основной дозиметрический пик ТЛ при 450 К и пик при 730 К (обусловленный глубокой ловушкой), в исходном состоянии были незаполненными [11].

Для изучения дозовой зависимости выхода ТЛ образцы облучались при комнатной температуре β -излучением $^{90}\text{Sr}^{90}\text{Y}$ -источника. Доза облучения равномерно (с постоянным шагом) увеличивалась после каждого измерения ТЛ, проводимого по стандартной методике со скоростью нагрева 0.5, 2 и 6 К/с до 620 К. Выбранный диапазон доз облучения (30–1000 мГр) соответствовал областям проявления линейного и нелинейного характера поведения дозовой зависимости исследуемых кристаллов.

Нелинейность дозовой зависимости, представляемой в двойных логарифмических координатах, оценивалась по степени отклонения ее возрастания от линейного закона с помощью коэффициента сверхлинейности S_f , рассчитанного по формуле [13] $S_f = (S/D)/(S_0/D_0)$, где S — светосумма ТЛ при дозе D , а S_0 — светосумма, соответствующая дозе D_0 , выбранной на линейном участке дозовой зависимости.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены фрагменты дозовой зависимости исследуемых кристаллов, содержащие нелинейные области, измеренные при скоростях нагрева $v = 0.5, 2$ и 6 К/с. Здесь наклонные штриховые линии соответствуют линейному закону изменений, вертикальные — значениям доз перехода от линейной области изменения характеристик к нелинейной. Исходя из данных

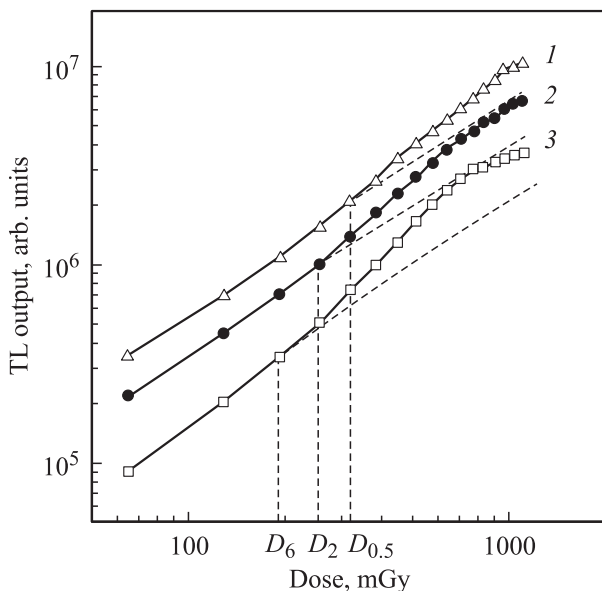


Рис. 1. Дозовая зависимость выхода ТЛ кристаллов аниондефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, измеренная при скоростях нагрева 0.5 (1), 2 (2) и 6 К/с (3).

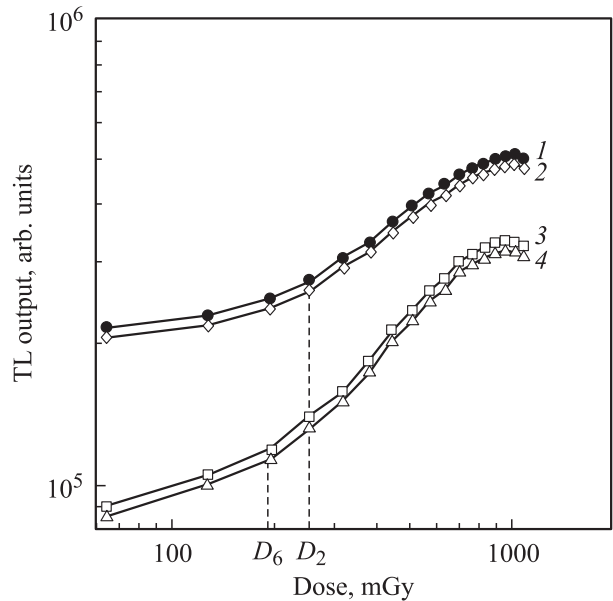


Рис. 2. Экспериментальные (1, 3) и рассчитанные (2, 4) изменения чувствительности кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к излучению в зависимости от дозы для скоростей нагрева 2 (1, 2) и 6 К/с (3, 4).

рис. 1 можно определить пороговые дозы, начиная с которых наблюдается сверхлинейность: $D_{0.5} = 320$ мГр, $D_2 = 256$ мГр и $D_6 = 192$ мГр, где индекс соответствует скорости нагрева. Существенное различие кривых дозовой зависимости с ростом скорости нагрева иллюстрирует отклонение выхода ТЛ от линейного закона изменения при увеличении дозы, при этом $D_6 < D_2 < D_{0.5}$. Видно также, что с ростом скорости нагрева происходит обнаруженное ранее экспериментально снижение выхода ТЛ, которое нашло объяснение в рамках интерактивной модели взаимодействия дозиметрической и глубокой ловушек [7–12].

Описанные выше закономерности подтверждаются результатами расчета коэффициентов сверхлинейности S_f . С ростом дозы значения этих коэффициентов увеличиваются, достигая максимума вблизи области насыщения дозовой хаактеристики. При этом наблюдается явная зависимость величины S_f от скорости нагрева. Максимальное значение $S_f = 3.7$ соответствовало $v = 6$ К/с. При $v = 2$ и 0.5 К/с коэффициент сверхлинейности имел значения $S_f = 2.3$ и 2.1 соответственно.

Появление сверхлинейного участка дозовой зависимости в процессе ее измерения представлялось естественным связать с плавным повышением чувствительности исследуемых образцов к излучению. Для экспериментального доказательства этого предположения в процессе получения дозовой зависимости образцы облучались небольшой тестовой дозой β -излучения. Выход ТЛ на единицу поглощенной дозы, измеряемый в этом случае, принимался за относительную чувствительность образцов к иллучению. Динамика ее поведения в зависимости от дозы для различных скоростей нагрева приведена на

рис. 2. Из рис. 1, 2 видно, что изменения формы кривых дозовой зависимости и чувствительности достаточно хорошо коррелируют между собой. Чувствительность изменяется синхронно с дозовой зависимостью, она отклоняется от линейного роста и начинает возрастать нелинейно при тех же значениях пороговых доз ($D_2 = 256 \text{ mGy}$ и $D_6 = 192 \text{ mGy}$), достигая максимальных значений в том же интервале доз, в котором наиболее интенсивно проявляется нелинейность дозовой характеристики. Из рис. 2 следует, что чувствительность увеличивается с ростом скорости нагрева с той же закономерностью, что и дозовая зависимость. В процессе измерения дозовой характеристики она возрастает относительно исходной величины приблизительно в 3.7 раза при $v = 6 \text{ K/s}$ и в 2.3 раза при $v = 2 \text{ K/s}$.

Качественное объяснение полученных результатов может быть проведено с привлечением модели интерактивного взаимодействия основной ловушки, ответственной за дозиметрический пик ТЛ при 450 К, с ближайшей к ней глубокой ловушкой, термически стабильной вплоть до 730 К. Базовым принципом этой модели является конкуренция в захвате носителей заряда, освобожденных при регистрации ТЛ основного пика, между глубокими ловушками и центрами люминесценции. По мере заполнения глубокой ловушки все большая часть освобожденных носителей начинала участвовать в рекомбинационных процессах, выход ТЛ на единицу поглощенной дозы возрастает, что эквивалентно повышению чувствительности материала к облучению. Таким образом, при измерении дозовой зависимости ТЛ в циклах облучение–нагрев–облучение происходило многократное опустошение дозиметрической ловушки и накопление зарядов в глубокой ловушке. По мере ее заполнения росло число носителей заряда, принимающих участие в рекомбинационных процессах, увеличивалась чувствительность образцов к излучению, дозовая характеристика отклонялась от линейного роста, проявляя сверхлинейный характер.

Другой важный экспериментальный факт, установленный при излучении взаимодействия основной и глубокой ловушек, связан с тем, что эффективность заполнения последней оказалась зависящей от температуры пика ТЛ, при которой в запрещенной зоне кристалла появляются свободные заряды [11]. Чем выше эта температура, тем интенсивнее заполняется глубокая ловушка за счет снижения вероятности повторного захвата носителей на энергетически более мелкие ловушки. Подтверждение указанной закономерности было обнаружено в наших экспериментах. Как известно, температурное положение пика ТЛ зависит от скорости нагрева кристалла. С ростом скорости он сдвигается в сторону более высоких температур. Так, при $v = 0.5 \text{ K/s}$ пик ТЛ наблюдался около 430 К, при $v = 2 \text{ K/s}$ — в районе 450 К, а при $v = 6 \text{ K/s}$ — в области 500 К. С учетом указанного можно объяснить влияние скорости нагрева кристаллов на изменение их чувствительности к облучению и, следовательно, на ход кривой дозовой

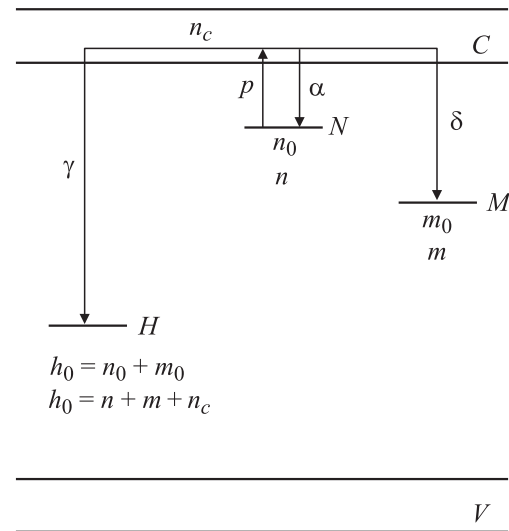


Рис. 3. Зонная схема интерактивной системы ловушек в кристалле. N — ТЛ-активная ловушка, H — центр люминесценции, M — глубокая ловушка. Переходы: γ — излучательная рекомбинация на центре люминесценции H ; δ — захват на глубокую ловушку; α — захват на ловушку N ; p — термическое опустошение ТЛ-активных ловушек.

зависимости. Действительно, при небольших скоростях нагрева минимальное число освобожденных при нагреве зарядов захватывается глубокими ловушками, большая их часть участвует в рекомбинационных процессах, сопровождающихся эмиссией света, выход ТЛ максимален. С ростом скорости нагрева глубокая ловушка заполняется более эффективно, выход ТЛ снижается. По мере насыщения глубокой ловушки число захватываемых ею носителей уменьшается. Выход ТЛ на единицу поглощенной дозы увеличивается, что эквивалентно повышению чувствительности образца к облучению. Поскольку захват носителей, освобожденных нагревом, глубокой ловушкой наиболее интенсивно происходит при повышении скорости нагрева, относительная величина роста чувствительности в этом случае оказывается выше, чем при более низкой скорости. Соответственно нелинейность дозовой зависимости ТЛ возрастает с ростом скорости нагрева кристаллов, что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2).

Подтверждением реальности представлений, используемых для качественной интерпретации полученных экспериментальных результатов, явились данные компьютерного моделирования основных закономерностей, выявленных в этой работе.

Используемая для моделирования простейшая энергетическая схема взаимодействия ТЛ-активных и глубоких ловушек приведена на рис. 3 [10]. На этом рисунке $H, N, M (\text{cm}^{-3})$ — максимально возможные концентрации зарядов в центре люминесценции (H), ТЛ-активной ловушке (N) и глубокой ловушке (M); $h, n, m (\text{cm}^{-3})$ — текущее заполнение уровней H, N и M соответственно; $\alpha, \delta, \gamma (\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ — коэффициенты за-

хвата носителей заряда; p — вероятность термической ионизации ТЛ-активной ловушки; n_c (cm^{-3}) — концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости C . Индекс „нуль“ соответствует заполнению уровней после облучения. В процессе облучения уровни N , M и H заполняются носителями заряда разных знаков: электронами (N и M) и дырками (H). При термической активации электроны, захваченные активными ловушками N , инжектируются в зону проводимости C . Релаксация возбужденных состояний электронов может проходить по трем каналам: излучательная рекомбинация на центре люминесценции H ; захват на глубокую ловушку M ; повторный захват на ТЛ-активную ловушку N . Предполагается, что уровни H и M термически стабильны в температурном интервале регистрации ТЛ. Следует учитывать также обнаруженную экспериментально для исследуемых кристаллов температурную зависимость вероятности захвата носителей на глубокую ловушку. Модель указанных выше процессов описывается системой уравнений

$$\frac{dn}{dt} = -pn + \alpha(N - n)n_c, \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \delta(M - m)n_c, \quad (2)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = pn - \alpha(N - n)n_c - \delta(M - m)n_c - \gamma(n + m + n_c)n_c, \quad (3)$$

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} = \gamma(n + m + n_c)n_c, \quad (4)$$

$$\delta(T) = \delta_0 \frac{\bar{C} \exp(-W/kT)}{1 + \bar{C} \exp(-W/kT)}, \quad (5)$$

где $I(t)$ — интенсивность ТЛ в текущий момент времени, $p = S \exp(-E/kT)$ — вероятность выхода электрона в зону проводимости при термической ионизации ловушек, E — энергия активации процесса, S — частотный фактор, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, δ_0 — множитель, зависящий от температуры, W — энергия активации температурного тушения люминесценции, \bar{C} — константа. Смысл остальных параметров модели определен ранее.

Приведенная выше система уравнений (1)–(5) является модификацией описанной в литературе системы из четырех уравнений [14–16].

Моделирование дозовых зависимостей, измеренных при разных скоростях нагрева (рис. 1), производилось в следующей последовательности.

1) Экспериментальные кривые термолюминесценции, соответствующие линейным участкам дозовых зависимостей, воспроизводились с ошибкой не более 10% путем подбора варьируемых параметров системы уравнения (1)–(5). При этом предполагалось, что линей-

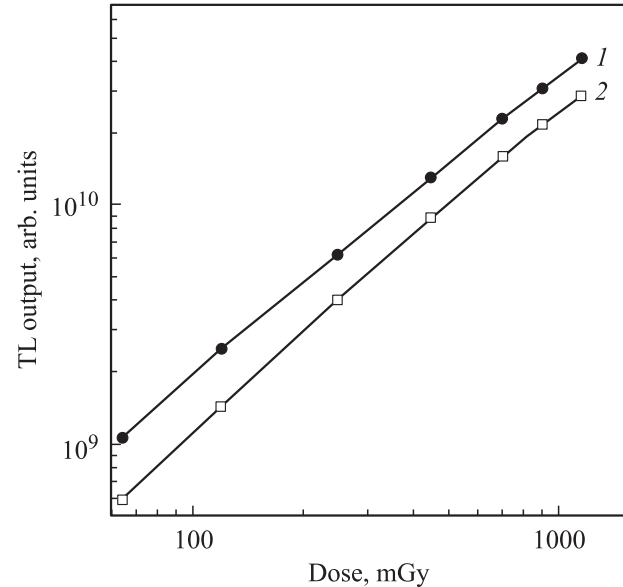


Рис. 4. Дозовые зависимости выхода ТЛ, рассчитанные без учета влияния накопления носителей заряда в глубоких ловушках для скоростей нагрева кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, равных 2 (1) и 6 К/с (2).

ный рост дозовой зависимости обеспечивается главным образом текущей заселенностью дозиметрической ловушки (n). При выборе значений неизменных параметров α , γ , δ_0 , \bar{C} , M , N , S учитывалось то, что ранее эти величины были использованы для моделирования зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек, формы кривой термолюминесценции, которые оказались близкими к наблюдаемым экспериментально [7–12]. Значения величины E и W варьировались в небольших пределах и также оставались близкими к найденным ранее.

Таким образом, при нахождении численных решений системы уравнений (1)–(5) в качестве исходных использовались уже апробированные параметры: $\alpha = 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma = 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta_0 = 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{C} = 10^{11}$, $E = 1.31 \text{ eV}$, $M = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $S = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $W = 1.24 \text{ eV}$.

Моделирование экспериментальных кривых термолюминесценции производилось путем варьирования степени заполнения носителями дозиметрической ловушки ($n = 7.8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ при $v = 0.5 \text{ K/s}$, $8.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ при $v = 2 \text{ K/s}$, $1.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ при $v = 6 \text{ K/s}$) при неизменной концентрации носителей в глубокой ловушке ($m = 10^7 \text{ cm}^{-3}$). Полученные при этом данные использовались для установления масштабных коэффициентов, численно связывающих величины экспериментальных светосумм и доз облучения с используемыми в расчетах.

2) Для доказательства того, что именно взаимодействие дозиметрической и глубокой ловушек приводит к появлению нелинейного выхода ТЛ при равномерном увеличении дозы, в компьютерном эксперименте изменялась степень заполнения дозиметрической ловушки (n),

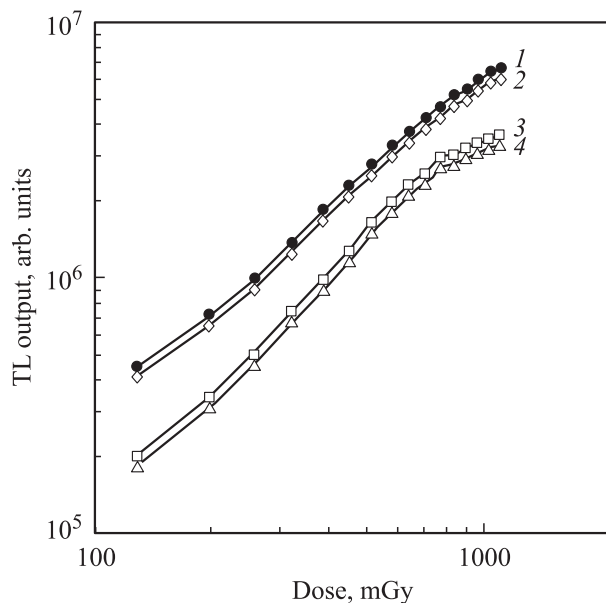


Рис. 5. Реальные (1, 3) и рассчитанные (2, 4) дозовые зависимости ТЛ-кристаллов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для скоростей нагрева 2 (1, 2) и 6 К/с (3, 4).

а заселенность глубокой не изменялась ($m = \text{const}$). На рис. 4 представлен результат такого расчета для скоростей нагрева 2 и 6 К/с. Из этого рисунка видно, что в данном случае дозовая характеристика не соответствует наблюдаемой экспериментально; она практически линейна в диапазоне доз, где наблюдается сверхлинейность, но зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева правильно отражает наблюдаемую закономерность: с ростом скорости нагрева выход ТЛ снижается.

3) Моделирование реальных дозовых зависимостей производилось для скоростей нагрева, равных 2 и 6 К/с, поскольку именно в этих случаях нелинейность исследуемых кривых имела наиболее выраженный характер.

Линейные участки дозовых зависимостей до значений пороговых доз D_2 и D_6 (рис. 1) моделировались подбором величин n до совпадения рассчитанных величин светосумм с измеренными экспериментально, величина m при этом не изменялась. При переходе к моделированию нелинейной области дозовой зависимости экспериментальные значения светосумм воспроизводились за счет одновременного роста варьируемых параметров n и m . Результаты моделирования дозовых зависимостей вместе с полученными экспериментально приведены на рис. 5, из которого видно хорошее совпадение рассчитанных и реальных кривых. Анализ результатов моделирования показал, что линейная область дозовой зависимости воспроизводится при линейном росте концентрации носителей в дозиметрической ловушке, а нелинейная — при одновременном заполнении дозиметрической и глубокой ловушек, причем закон заполнения последней оказывается близким к квадратичному.

4) Для моделирования процесса повышения чувствительности образцов к облучению с ростом дозы использовалась методика, аналогичная применяемой при расчетах дозовых зависимостей. В этом случае область линейного роста чувствительности до пороговых значений доз воспроизводилась при равномерном повышении значений n при $m = \text{const}$, а нелинейного — по-прежнему при равномерном росте значений n и неравномерном увеличении m одновременно с изменением n . Результаты расчета изменения чувствительности детекторов к облучению приведены на рис. 2 вместе с реальными кривыми. Данные этого рисунка также показывают хорошее согласие результатов расчета с измеренными значениями роста чувствительности образцов, наблюдаемого в процессе измерений дозовых зависимостей.

Таким образом, на основе экспериментального изучения и моделирования процессов формирования нелинейности дозовой характеристики кристаллов анион-дефектного оксида алюминия установлено, что одним из реальных механизмов, ответственных за сверхлинейность дозовой характеристики, является интерактивное взаимодействие дозиметрической и глубокой ловушек. С учетом действия указанного механизма можно предложить ряд практических рекомендаций для уменьшения диапазона сверхлинейности дозовой характеристики детекторов ионизирующих излучений на базе кристаллов анион-дефектного оксида алюминия. Они основаны на уменьшении эффективности (вклада) интерактивного взаимодействия ловушек в формировании дозовой зависимости ТЛ. Такое уменьшение возможно, если при измерениях больших доз (до насыщения) глубокие ловушки будут максимально заполнены или полностью опустошены. Предварительное заполнение глубоких ловушек можно обеспечить терморadiационной обработкой кристаллов, т.е. их облучением при повышенной температуре (выше температурного диапазона дозиметрического пика). Для опустошения глубоких ловушек необходим отжиг кристаллов при $T = 1000$ К после каждого высокодозного облучения. Как следует из экспериментов, целесообразно также использовать невысокие (в пределах 2 К/с) скорости нагрева облученных кристаллов.

Список литературы

- [1] J.L. Lawless, R. Chen, D. Lo, V. Pagonis. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 737 (2005).
- [2] R. Chen, S.W.S. Mc Keever. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific, Singapore (1997).
- [3] S.W.S. Mc Keever. Thermoluminescence in Solids. Cambridge University Press (1985).
- [4] J. Zimmerman. J. Phys. C **4**, 3265 (1971).
- [5] C.K. Lee, R. Chen. J. Phys. D **28**, 408 (1995).
- [6] V. Pagonis, G. Kitis, R. Chen. Rad. Measurements **37**, 267 (2003).

- [7] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, М.М. Овчинников. ФТТ **46**, 12, 2143 (2004).
- [8] V.S. Kortov, I.I. Milman, S.V. Nikiforov, E.V. Moiseykin. Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 515 (2005).
- [9] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев. ФТТ **45**, 7, 1202 (2003).
- [10] V.S. Kortov, I.I. Milman, S.V. Nikiforov. Rad. Protect. Dosimetry **100**, 75 (2002).
- [11] И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров. ФТТ **40**, 2, 229 (1998).
- [12] И.И. Мильман, В.С. Кортов, В.И. Кирпа. ФТТ **37**, 4, 1149 (1995).
- [13] E.G. Yukiwara, R. Gaza, S.W.S. Mc Keever, G.G. Soares. Rad. Measurements **38**, 59 (2004).
- [14] C.M. Sunta, R.N. Kulkarni, E.M. Yoshimura, A.W. Mol, T.M. PETERS, E. Okuno. Phys. Stat. Sol. (b) **186**, 199 (1994).
- [15] C.M. Sunta, E. Okuno, J.F. Lima, E.M. Yoshimura. J. Phys. D **27**, 2536 (1994).
- [16] R. Chen, P.L. Leung. Rad. Measurements **33**, 475 (2001).