

Влияние протонного облучения на кинетику затухания фосфоресценции керамики ZnS—Cu

© Т.А. Кучакова[¶], Г.В. Весна, В.А. Макара

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко (Физический факультет),
03608 Киев, Украина

(Получена 1 марта 2004 г. Принята к печати 23 марта 2004 г.)

Рассмотрены результаты исследования дозовых зависимостей кривых затухания фосфоресценции при рентгеновском возбуждении люминесцентной керамики ZnS—Cu до и после облучения протонами с энергией 50 МэВ. Экспериментально обнаружено аномальное изменение показателя гиперболы кривых фосфоресценции при увеличении величины накопленной светосуммы. На основе анализа полученных данных установлено, что в затухании участвуют два процесса: мономолекулярный, характеризующийся кинетикой 1-го порядка, и бимолекулярный механизм, которому отвечает кинетика 2-го порядка. На центрах безызлучательной рекомбинации, индуцированных протонным облучением, происходят переходы носителей, делокализовавшихся с ловушек, рекомбинация которых на центрах свечения в процессе затухания описывается кинетикой 2-го порядка.

1. Введение

В классическом люминофоре ZnS—Cu (ФК-106) яркое послесвечение наблюдается в течение нескольких десятков минут. Этот люминофор широко используется для визуализации рентгеновского излучения, поскольку обладает высоким квантовым выходом в зеленой полосе свечения (~ 525 нм) [1]. Исследованию кинетики фосфоресценции кристаллофосфоров ZnS при фото-возбуждении посвящено много работ, например [2,3]. Особенностью рентгеновского возбуждения материала является возникновение локальных областей с высокой плотностью электронного возбуждения. Пространственное распределение локализованных носителей разных знаков сильно влияет на кинетику затухания фосфоресценции [4]. Этот вид возбуждения наиболее информативен и при изучении радиационных дефектов, образовавшихся в материале после облучения протонами, так как характеризуется более высокой проникающей способностью по сравнению с оптическим зона-зонным возбуждением, что дает возможность получить больше информации об изменениях, происшедших в объеме материала. Второй важной особенностью рентгеновского возбуждения является его низкая эффективность в высвечивании запасенной светосуммы, поскольку вероятность взаимодействия рентгеновского кванта и высокоэнергетического фотоэлектрона с точечными дефектами не превышает вероятности их взаимодействия с ионами матрицы. При генерации одинакового количества свободных электронно-дырочных пар рентгеновское возбуждение практически всегда дает большую запасенную светосумму, чем фотовозбуждение.

Проведенный в [5] анализ изменений рентгенолюминесценции (РЛ), фосфоресценции и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) сульфида цинка от дозы протонного облучения показал, что образующиеся радиационные дефекты не создают новых центров

свечения или запасания, а выступают в качестве центров безызлучательной рекомбинации. Основными причинами, влияющими на изменение свойств полупроводниковых материалов после протонного облучения, являются образование новых примесей в результате ядерных реакций, радиационное дефектообразование и накопление атомов водорода [6]. В результате воздействия электронных, нейтронных или протонных пучков с энергией больше пороговой на сульфид цинка спектр радиационных дефектов имеет сложный характер, однако преобладают френкелевские пары в подрешетках цинка и серы [7–9]. Вакансии, созданные радиацией, не отжигаются вплоть до 400 К (V_{Zn}) и 450 К (V_S) [9]. Один из типов точечных дефектов (V'_{Zn} — однократно отрицательно заряженная вакансия цинка) входит в ассоциативный центр глубокого свечения с длиной волны $\lambda = 465$ нм [9,10]. При протонном облучении дозой 10^{15} см⁻² не обнаружено увеличения интенсивности этой полосы, в то время как интенсивность зеленого свечения, за которое отвечают вакансии V''_{Zn} , заметно уменьшилась. По данным работы [10], зеленая полоса может быть почти полностью погашена при прогреве образцов в парах цинка.

Цель работы заключалась в изучении кинетики затухания люминесцентной порошковой керамики ZnS—Cu при изменении дозы рентгеновского возбуждения до и после протонного облучения.

2. Методика эксперимента

Объектом исследования была люминесцентная керамика ZnS—Cu, полученная методом горячего прессования промышленного порошкового кристаллофосфора ФК-106 (ZnS—Cu) в графитовых пресс-формах при температуре 1400 К под давлением $3 \cdot 10^7$ Па. Для изучения процессов послесвечения были отобраны два типа образцов: необлученные (тип 1) и облученные протонами дозой 10^{15} см⁻² (тип 2). Облучение образцов осуще-

[¶] E-mail: kuch@univ.kiev.ua

ствлялось высокоэнергетическими протонами (50 МэВ) на циклотроне У-240, а возбуждение — интегральным излучением рентгеновской трубки (Мо, 35 кВ, 10 мА) при температурах $T = 85$ и 295 К. Регистрация фосфоресценции осуществлялась синхронно по двум каналам: интегрально (люминесцентное излучение фокусировалось на фотокатод ФЭУ-106) и спектрально (через светосильный монохроматор МДР-2). Все спектры люминесценции корректировались с учетом спектральной чувствительности регистрирующей системы. Время возбуждения образцов варьировали от 2 с до 3 ч, фосфоресценцию регистрировали в течение 10 мин. Исходя из технических возможностей регистрирующей системы, данные по фосфоресценции анализировали начиная с 30 с после окончания возбуждения образцов.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Установлено, что кривые изменения интенсивности фосфоресценции во времени $J(t)$ при регистрации в интегральном свете и спектрально в максимуме зеленой полосы свечения (520–529 нм) подобны при одинаковых временах возбуждения. Спектр стационарной РЛ и спектр фосфоресценции имеют различия (рис. 1). В спектре низкотемпературной фосфоресценции отсутствует голубая полоса с максимумом свечения при $\lambda = 465$ нм; кроме того, отчетливо наблюдается смещение „зеленой“ полосы в длинноволновую область спектра. По-видимому, спектр свечения стационарной люминесценции керамики ZnS–Cu в зеленой области состоит из нескольких спектрально близко расположенных и сильно перекрывающихся полос свечения [11]. Смещение общего максимума зеленой полосы в спектре фосфоресценции по сравнению со спектром РЛ можно связать с различным вкладом этих полос в общую интенсивность свечения. Для свечения этого центра реализуется рекомбинационный механизм, поскольку свечение наблюдается в фосфоресценции и ТСЛ. Это означает, что центр свечения в перезаряженном состоянии может находиться как угодно долго, что обуславливает изменение пространственных координат его лигандов. Естественно, изменяются сила и, возможно, симметрия кристаллического поля для перезаряженного центра свечения. При рекомбинации свободного носителя на центре свечения в таком кристаллическом поле должен измениться энергетический зазор между основным и возбужденным уровнями (эффект Яна–Теллера [8]). В случае стационарной люминесценции будет наблюдаться не только свечение за счет рекомбинации свободных носителей, но и свечение, обусловленное рекомбинацией экситонов.

Также было экспериментально установлено, что длительное рентгеновское возбуждение ($t_0 = 3$ ч) не изменяет число центров рекомбинации (излучательных и безызлучательных) и центров захвата. Для этого сравнивались между собой кривые фосфоресценции и ТСЛ,

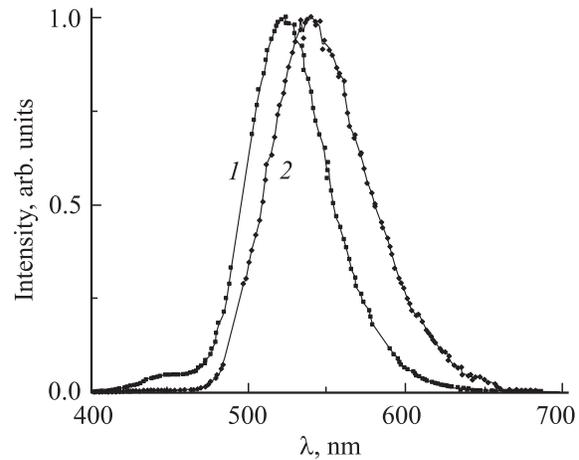


Рис. 1. Спектры стационарной рентгенолюминесценции (1) и фосфоресценции (2) образцов ZnS–Cu. $T = 85$ К.

измеренные при 5 с возбуждения до и после 3 ч возбуждения и высвечивания запасенной светосуммы. Для обоих типов образцов форма кривой фосфоресценции зависит от дозы полученного возбуждения. С увеличением времени возбуждения интенсивность фосфоресценции монотонно увеличивается и достигает максимального значения за ~ 180 с при $T = 85$ К для обоих типов образцов. При $T = 295$ К максимум интенсивности фосфоресценции для образцов типа 1 достигается за ~ 60 с, для образцов типа 2 за ~ 180 с. При более длительном возбуждении облученного образца (от 10 мин до 3 ч) наблюдается небольшое увеличение светосуммы под кривой фосфоресценции в конечной стадии ее затухания. Следует отметить, что для облученных протонами образцов величина запасенной светосуммы под кривой фосфоресценции оказалась существенно меньшей, особенно для $T = 295$ К. Также для этих образцов наблюдается уменьшение интенсивности свечения стационарной люминесценции на $\sim 35\%$, в частности уменьшение свечения основной полосы с максимумом при $\lambda = 522$ нм. Во всех случаях (два типа образцов и две температуры возбуждения) экспериментальные зависимости спада интенсивности $J(t)$ после 1-й минуты затухания удовлетворительно аппроксимируются гиперболической зависимостью (феноменологической формулой Беккереля [12])

$$J(t) = \frac{J_0}{(1 + \omega t)^\alpha}, \quad (1)$$

где α , ω — постоянные, причем $1 \leq \alpha \leq 2$.

После облучения керамики протонами изменяется зависимость кинетики фосфоресценции от времени возбуждения образцов. В случае возбуждения образца при азотной температуре эти изменения менее выражены, общие закономерности сохраняются. На рис. 2, 3 представлены зависимости показателя степени $\alpha = \ln(J)/\ln(t)$, где t — время регистрации фосфорес-

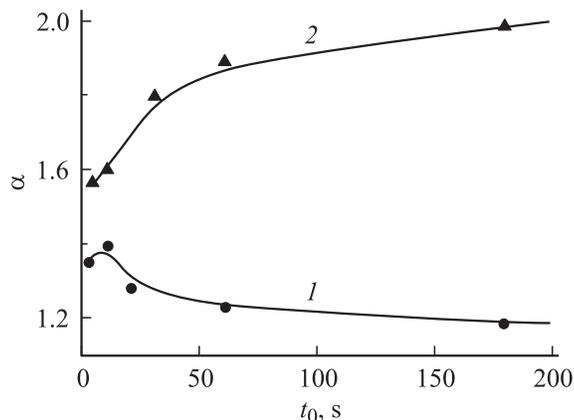


Рис. 2. Зависимость показателя гиперболической кривой α от времени рентгеновского возбуждения для необлученных (1) и облученных протонами (2) образцов. $T = 295$ К.

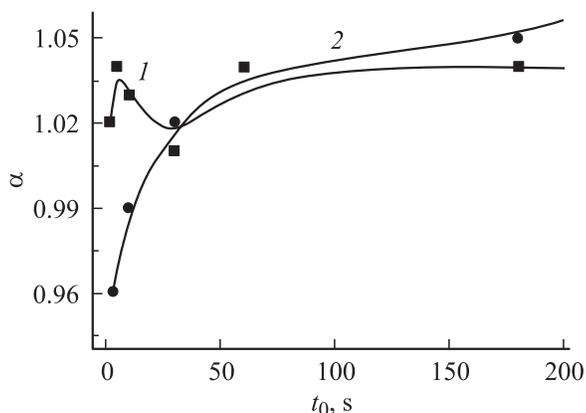


Рис. 3. Зависимость показателя гиперболической кривой α от времени рентгеновского возбуждения для необлученных (1) и облученных протонами (2) образцов. $T = 85$ К.

ценции, от времени возбуждения t_0 для обоих типов образцов при $T = 85, 295$ К.

Используемый способ возбуждения требует учета ряда факторов. Прежде всего — это распределение по объему перезаряженных ловушек. Более глубоко расположенные слои люминофора возбуждаются слабее. Кривые затухания каждого слоя имеют различные начальные наклоны, а регистрируемая кривая затухания является суммой всех этих кривых. Также необходимо учитывать пространственное распределение электронного возбуждения, присущее рентгеновскому возбуждению. При этом образуются локальные области с различной плотностью возбуждения в объеме образца.

В образцах типа 1 характер затухания при обеих температурах по достижении насыщения не изменяется. Состоянию насыщения соответствует равновесное распределение зарядов по ловушкам (выполняется условие: в интервале времени от t_1 до t_2 соотношение между концентрациями локализованных зарядов оказывается постоянным, т.е. $n_i/n_k = \text{const}$), при дальнейшем возбу-

ждении образцов характер затухания изменяется слабо. При малой степени возбуждения образца условие $n_i/n_k = \text{const}$ нарушается. Разброс значений α отражает эти закономерности. Для образцов типа 1 кривые затухания, полученные для разных времен возбуждения, можно совместить, перемещая кривую, соответствующую меньшей степени возбуждения, вдоль оси времени вправо. С увеличением накопленной светосуммы образцом показатель α уменьшается. Кинетика затухания фосфоресценции в образцах типа 1 при рентгеновском возбуждении соответствует кинетике переходного участка (беккерелевского) теоретической кривой затухания, полученной на основании газокинетической теории фотолюминесценции кристаллофосфоров [2,3].

В образцах типа 2 наблюдается возрастание показателя степени α при увеличении времени возбуждения, т.е. при увеличении запасенной светосуммы, что не объясняется в рамках газокинетической теории люминесценции кристаллофосфоров [2,3]. С другой стороны, увеличение показателя степени α при увеличении запасенной светосуммы образцом не объясняется и особенностями рентгеновского возбуждения [4]. Радиационные изменения существенно отразились на затухании при комнатной температуре. Вместе с тем, если зафиксировать время момента затухания фосфоресценции (t_i), дозовая зависимость интенсивности хорошо описывается известным из газокинетической теории фотолюминесценции соотношением для накопления светосуммы:

$$J(t_i) = J_0(t_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_i}\right) \right], \quad (2)$$

где t_0 — время возбуждения образца, τ_i — характерное время насыщения ловушки i -го сорта, отражающее темп накопления светосуммы. Полученные зависимости распределения τ_i на протяжении интервала регистрации фосфоресценции во времени представлены на рис. 4. Значения τ_i вычислялись по минимальному среднеквадратичному отклонению зависимости (2) от экспериментальных значений. Такой характер этих зависимостей позволяет предположить, что наблюдаемая

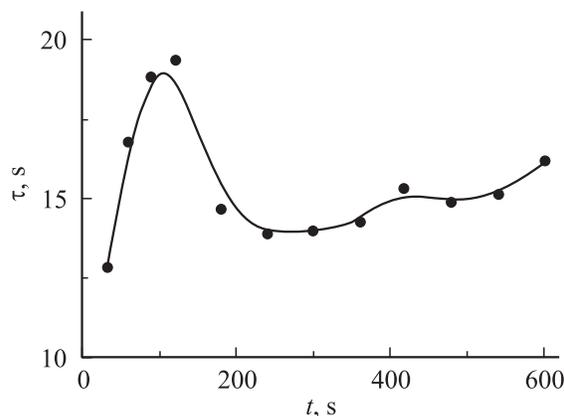


Рис. 4. Распределение τ на протяжении временного интервала регистрации фосфоресценции. $T = 295$ К.

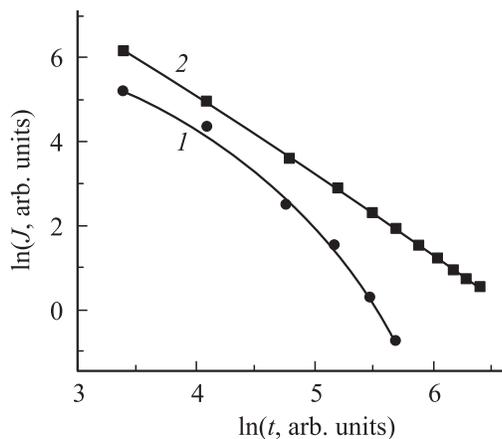


Рис. 5. Характерное разложение экспериментальной кривой фосфоресценции на две элементарные составляющие при $T = 295\text{ K}$: 1 — экспоненциальная, 2 — гиперболическая.

фосфоресценция в люминесцентной керамике ZnS–Cu является суперпозицией двух кривых, обусловленных разными физическими процессами и доминирующими в различных временных интервалах. Первый процесс характеризуется линейной кинетикой, а второй — квадратичной. При обработке экспериментальных данных по затуханию использовали метод Аленцева–Фока [12] для разделения кривых на две компоненты, исходя из следующего. Кривая фосфоресценции является суперпозицией двух кривых, доминирующих в различных, хотя и частично перекрывающихся, временных интервалах. Поэтому при разных временах возбуждения образца получаем различные кривые затухания. Если считать, что при этом форма кривых затухания, представляющих разные механизмы, остается неизменной, то различие в экспериментальных кривых обусловлено различием в относительных вкладах указанных компонент. Разложение экспериментальных кривых проводили для обоих типов образцов и для различных комбинаций времен возбуждения. Следует отметить, что на поздних стадиях экспериментальные кривые затухания фосфоресценции остаются практически подобными. Важным достоинством этого метода является существование экспериментального критерия его применимости — наличие горизонтальных участков на графике отношения кривых затухания. Значительное уменьшение регистрируемой накопленной светосуммы на ловушках, пространственно отдаленных от центров свечения, т.е. подчиняющихся гиперболическому закону затухания, в образце типа 2 позволило более точно разложить кривую затухания на две компоненты. На рис. 5 представлен типичный набор двух элементарных составляющих кривой затухания, полученных в результате разложения экспериментальной кривой. По этим данным для экспоненциальной составляющей фосфоресценции получены значения τ (характеристического времени затухания), которые составляют ~ 70 и ~ 50 с для $T = 85$ и 295 K соответ-

ственно. Большое значение τ можно объяснить, если в качестве метастабильного состояния выступает полярон, стабилизированный в решетке определенным дефектом, а переход на центр свечения осуществляется через механизм туннелирования. Для второй компоненты, затухание которой описывается кинетикой по формуле (1), получена постоянная $\omega = 5\text{ с}^{-1}$ при $\alpha = 1.8$.

Наличие экспоненциальной компоненты в затухании может быть обусловлено следующими причинами: 1) наличием в материале гомологически связанных центров свечения и ловушек; 2) уникально низкой подвижностью свободного носителя (образование промежуточного метастабильного поляронного состояния); 3) значительным превышением (как минимум на порядок) концентрации перезаряженных центров свечения над концентрацией мелких ловушек, которые обуславливают фосфоресценцию. Авторы работ [13] высказывали предположение, что в ZnS–Cu присутствуют ловушки, расположенные пространственно рядом с центром свечения или являющиеся частью единого комплекса. Центры зеленого свечения, доминирующие в данном материале, могут состоять из собственных дефектов и активирующей примеси — Cu [9,10]. Ловушкой в таком центре служит метастабильное состояние, а короткоживущим уровнем является возбужденный уровень центра [13]. Метастабильным состоянием может быть полярон, локализованный вблизи дефекта [14–16]. В таком комплексе реализуется по сути внутрицентровый механизм, который, как известно, описывается экспоненциальной зависимостью. Излучательный переход в таком центре происходит независимо от состояния других центров и определяется только его вероятностью. Интенсивность затухания при этом определяется экспоненциальным законом

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3)$$

где J_0 — максимальная интенсивность свечения при $t = 0$, τ — характеристическое время затухания.

Зависимости кинетики затухания от времени возбуждения образцов (см. рис. 2, 3) могут быть интерпретированы на основании предложенного механизма излучательных переходов в послесвечении следующим образом. При кратковременном возбуждении преобладает запасание носителей на ловушки, отвечающее за экспоненциальное затухание, так как вероятность рекомбинации для них постоянна во времени и не зависит от состояния других центров; поэтому в квазистационарное состояние этот тип ловушек приходит раньше. При увеличении времени возбуждения растет вклад второй компоненты, затухающей по гиперболическому закону. Центры безызлучательной рекомбинации, созданные протонным облучением, препятствуют накоплению носителей на ловушках, расположенных пространственно независимо от центров свечения, и конкурируют с перезаряженными центрами свечения в рекомбинационных переходах. Таким образом, возрастание α при увеличении времени

возбуждения связано с изменением соотношения величин накопленных светосумм на разных сортах ловушек.

Таким образом, форма кривой свечения фосфоресценции отражает совокупный вклад релаксационных процессов, происходящих в кристалле после окончания возбуждения. Радиационные дефекты, индуцированные протонным облучением, селективно влияющие на рекомбинационные процессы в керамике ZnS—Cu, дали возможность предположить природу ловушек, ответственных за фосфоресценцию в данном материале. Аномальная зависимость кинетики затухания в исследуемом ZnS—Cu, обнаруженная после радиационного воздействия, позволила предположить механизм фосфоресценции и объяснить причины увеличения показателя гиперболы.

Список литературы

- [1] А.М. Гурвич. *Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны* (М., Атомиздат, 1976).
- [2] М.В. Фок. *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1964).
- [3] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1966).
- [4] В.Я. Дегода. УФЖ, **46** (1), 124 (2001).
- [5] В.Я. Дегода, В.Я. Проскура. УФЖ, **40**, 957 (1995).
- [6] В.В. Козловский, В.А. Козлов, В.Н. Ломасов. ФТП, **34**, 129 (2000).
- [7] А.А. Адрианов, Ф.Ф. Коджеспиров. ФТП, **8**, 2043 (1974).
- [8] Дж. Уоткинс. В сб.: *Точечные дефекты в твердых телах*, (М., Мир, 1979) с. 221.
- [9] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецова. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [10] А.Н. Георгобини, Л.С. Лепнев, Е.И. Панасюк, В.Ф. Туницкая. Тр. ФИАН, **182**, 3 (1987).
- [11] А.Г. Милославский, Н.В. Сунцов. Физика и техника высоких давлений, **7** (2), 94 (1997).
- [12] М.В. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 3 (1972).
- [13] Д. Кюри. *Люминесценция кристаллов* (М., ИИЛ, 1961).
- [14] М.В. Фок. ФТТ, **5**, 1489 (1963).
- [15] Э.И. Адирович. *Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов* (М., ГИТТЛ, 1956).
- [16] Ву Куанг, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **79**, 39 (1974).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of the proton irradiation on kinetic attenuation of the phosphorescence of ceramics ZnS—Cu

T.O. Kuchakova[✉], G.V. Vesna, V.A. Makara

Kiev the Taras Shevchenko National University,
Physical Department,
03608 Kiev, Ukraine

Abstract Considered are results of the research of dose dependencies of the phosphorescence decay curves at X-ray excitation of luminescent ZnS—Cu ceramics before and after the irradiation by protons with the energy of 50 MeV. An abnormal change in the hyperbola index of the phosphorescence curves has been observed experimentally as the amount of the light sum had accumulated. It has been established, that there are two processes participating in the decay: a monomolecular (that is described by the first order, kinetics), and a bimolecular ones, the mechanism of the latter being described by the second order kinetics.