

Ф. АЛТУХОВА, Койдула ПИЙР, Ф. САВИХИН

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЦИНТИЛЛЯТОРАХ ZnS—Ag И ПРОБЛЕМА α/γ -ОТНОШЕНИЯ

(Представил Ч. Луцик)

На образцах ZnS—Ag, Co проведено изучение зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности фотовозбуждения при стационарном и импульсном режимах облучения с целью выяснения путей повышения селективной чувствительности сцинтилляторов к тяжелым ядерным частицам. Показано, что сверхлинейные явления в сцинтилляторах обусловлены в основном кратковременностью режима возбуждения, когда процессами теплового освобождения зарядоносителей из центров захвата можно пренебречь, и насыщением уровней захвата.

Как показали проведенные в Институте физики АН ЭССР исследования, разработка термолюминофоров избирательного действия, которые бы удовлетворяли требованиям дозиметрии смешанных потоков, например, быстрых нейтронов и гамма-квантов, оказалась делом весьма сложным. Выяснилось, например, что в избирательных термолюминофорах смещение начала сверхлинейного роста высвеченной после гамма-облучения светосуммы S в сторону больших доз, необходимое для расширения рабочей области детектора, понижает чувствительность к гамма-излучению в области линейного роста S и ограничивает тем самым рабочий диапазон детектора в случае низких доз облучения. Поэтому нами была сделана попытка выявить возможности повышения избирательности сцинтилляторов, интенсивность сцинтилляций в которых зависит лишь от мощности дозы облучения. Кроме того, по сравнению с термолюминофорами сцинтилляторы имеют значительно более высокий энергетический выход при облучении альфа-частицами (ср. с данными [1-2]), что обеспечивается не только высокой концентрацией центров свечения и преобладанием процессов рекомбинации над процессами захвата, но и способностью каждого центра свечения неоднократно участвовать в рекомбинациях в течение одной сцинтилляции (по нашим оценкам это имеет место в ZnS-фосфорах, где время жизни возбужденного состояния центра свечения значительно короче времени сцинтилляции).

Знание путей повышения величины α/γ -отношения (отношения сигналов при поглощении кристаллофосфором единичной дозы при облучении альфа-частицами и гамма-квантами), являющегося мерой избирательности кристаллофосфора, позволило бы приступить к разработке детектора для смешанных полей жесткого излучения с разделением функции избирательности и «запоминания» поглощенной дозы облучения.

При использовании сверхлинейных эффектов для повышения селективной чувствительности сцинтилляторов и термолюминофоров к тяжелым ядерным частицам задача сводится к выяснению возможностей создания условий протекания сверхлинейных процессов и смещения области сверхлинейности в подходящий интервал объемных плотностей возбуждения [3].

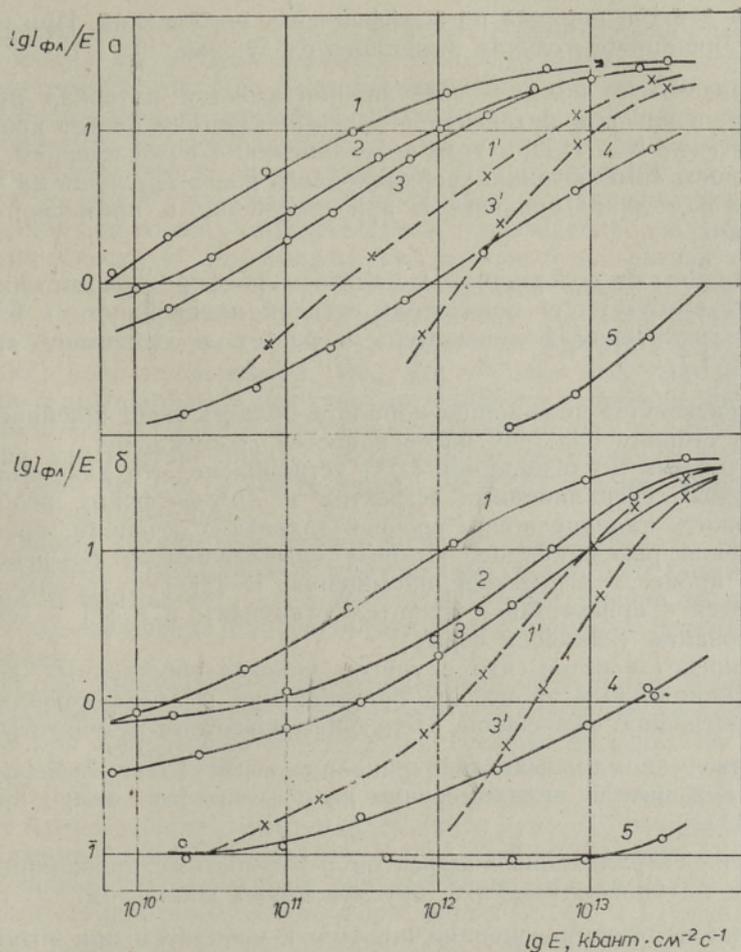


Рис. 1. Зависимость интенсивности $I_{\text{фл}}$ фотолюминесценции от интенсивности E возбуждающего света длиной волны 313 нм (а) и 365 нм (б) при стационарном (1–5) и импульсном (1' и 3', $t_b = 2c$) режимах облучения кристаллофосфоров ZnS—Ag (1, 1') и ZnS—Ag, Co с содержанием кобальта 10^{-5} (2), $3 \cdot 10^{-6}$ (3, 3'), 10^{-5} (4) и $3 \cdot 10^{-5}$ г/г ZnS (5). Температура возбуждения 300 К.

Для сцинтилляторов ZnS—Ag, Ni эти вопросы обсуждены Б. Н. Горбачевым [4–6]. Он пришел к выводу, что сверхлинейные эффекты обусловлены внешним тушением и насыщением уровней захвата, связанных никелю. Используя далее экспериментальные зависимости интенсивности стационарной люминесценции от интенсивности фотовозбуждения и связи между действием фотовозбуждения и облучения альфа- и бета-частицами, он оценил величину α/β -отношения равной 1,6–3,3. Оценка таким способом неявно предполагает, что зависимость интенсивности радиолюминесценции $I_{\text{рл}}$ от линейной передачи энергии (ЛПЭ) жесткого излучения, осуществляющейся за времена, короче времени жизни возбужденного состояния центра свечения (10^{-8} с), аналогична зависимости интенсивности стационарной фотолюминесценции $I_{\text{фл}}$ от интенсивности фотовозбуждения E .

На рис. 1 показаны зависимости $I_{\text{фл}}(E)$ для образцов ZnS—Ag, Co при стационарном и кратковременном режимах фотовозбуждения в фундаментальной (а) и примесной (б) полосах поглощения, различаю-

щихся на два-три порядка по коэффициенту поглощения. При рассмотрении стационарного случая выявилось следующее:

1. Независимо от области возбуждения имеется интервал интенсивностей E , в котором интенсивность люминесценции растет пропорционально E^k , где $k > 1$. При этом по сравнению с возбуждением «зона—зона» область «выключения» сверхлинейного роста $I_{ф.л}$ лишь на порядок сдвинута в сторону больших E при облучении в примесной полосе поглощения.

2. Независимо от содержания кобальта в фосфоре при низких интенсивностях возбуждения показатель степени нелинейности k близок к $3/2$; при увеличении E показатель k растет и достигает значений $1,5 < k \leq 1,7$.

3. С возрастанием содержания кобальта область сверхлинейности смещается в сторону больших интенсивностей возбуждения.

В детальных исследованиях [4-7] установлено, что для объяснения наблюдаемых сверхлинейных эффектов в ZnS-фосфорах необходимо предположить наличие в них уровней захвата с сечением, превышающим сечение рекомбинации, которые «выключаются» из рекомбинационного процесса вследствие насыщения. В [6] эти уровни захвата связываются с присутствием тушителя (никеля), а в [7] — с дефектами основания (вакансии серы).

Нам представляется, что с учетом участия собственных дефектов в рекомбинационных процессах, протекающих в ZnS-фосфорах, получают естественное объяснение следующие известные результаты:

1. Наличие «аномальных» сверхлинейных эффектов в ZnS-фосфорах, в которые тушители преднамеренно не введены (см., напр., кривые I на рис. 1).

2. Наличие сверхлинейных эффектов в термостимулированной люминесценции на уровнях захвата, обусловленных кобальтом.

3. Тушение фотолюминесценции никелем и кобальтом при низких температурах, когда тепловое тушение отсутствует.

4. Тушение фотолюминесценции никелем и кобальтом при повышенной температуре, когда тепловое тушение сильно развито, но зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения линейна (верхнее плато).

Поэтому мы полагаем, что и для объяснения сверхлинейных явлений в стационарной фотолюминесценции ZnS-фосфоров с тушителями необходимо привлечение трехуровневой схемы. Расчет на ЭВМ точных кинетических уравнений, описывающих рекомбинационные процессы в трехуровневой модели в стационарном случае и при наличии внешнего теплового тушения, показал, что вариацией входящих в уравнения кинетических параметров можно получить не только «аномально» высокие значения k , но и кривые температурного тушения с двумя четко выраженными спадами (нередко наблюдаемые на опыте) или четко выраженным минимумом (последний случай предсказан в [8]).

Рассмотрим теперь более важный в прикладном отношении случай импульсного возбуждения. Как видно из рис. 1, при импульсном режиме фотовозбуждения зависимости $I_{ф.л}(E)$ очень сильно трансформируются: при больших плотностях кривые для стационарного и импульсного режимов асимптотически приближаются друг к другу, тогда как при малых E они резко расходятся. Такого поведения зависимостей и следовало ожидать, так как при малых E легко выполняется режим «кратковременности» возбуждения, когда тепловым выбросом зарядоносителей из ловушек можно пренебречь, а стационарное состоя-

ние осуществляется вследствие установления термодинамического равновесия между процессами захвата, теплового выброса и рекомбинацией зарядоносителей. При большой интенсивности возбуждения тепловой выброс зарядоносителей в близлежащие зоны может оказаться несущественным, и стационарное (и при импульсном возбуждении) состояние определяется лишь захватом зарядоносителей на соответствующие уровни и процессами рекомбинации. В таком случае следует ожидать, что при низких интенсивностях возбуждения показатель степени нелинейности k' для импульсного случая будет связан с k простым соотношением $k' = k + 1$. Из результатов следует, что взаимосвязь k и k' более сложная; она испытывает на себе влияние как области возбуждения, так и состава (наиболее вероятно, условий приготовления) кристаллофосфора. Так, для образца ZnS—Ag (кривые 1 и 1') при стационарном и импульсном режимах облучения значения k и k' равны 1,6 и 1,9 при возбуждении «зона—зона» и 1,6 и 2,2 при облучении «активатор—зона». Соответствующие значения k и k' для образца ZnS—Ag, Co ($3 \cdot 10^{-6}$) равны 1,6 и 2,4 («зона—зона») и 1,7 и 2,6 («активатор—зона»).

Эти данные убедительно показывают, что при переходе от стационарного режима возбуждения к импульсному происходит резкая трансформация зависимостей $I_{\text{фл}}(E)$, что не позволяет оценивать величины α/γ - или α/β -отношения по результатам стационарного режима фотовозбуждения.

Отсутствие взаимосвязи в поведении стационарной фотолюминесценции и радиолюминесценции и более резкое проявление сверхлинейных эффектов при импульсном возбуждении вселили надежду на возможность существенного повышения избирательности сцинтилляторов. И действительно, используя опыт по разработке термолуминофоров избирательного действия, нам удалось найти пути повышения величины α/γ -отношения сцинтилляторов на основе ZnS. В качестве примера в таблице приведены результаты прямых измерений величины α/γ -отношения для стандартного люминофора марки ФС-1у и приготовленных по разной технологии сцинтилляторов ZnS—Ag и ZnS—Cu с добавками кобальта и никеля (источником альфа-частиц служил Pu^{239} , гамма-квантов — Co^{60}). Из данных таблицы следует, что величина α/γ -отношения очень чувствительна к технологии приготовления люминофоров. Возможность изменять ее в широких пределах обусловлена вероятнее всего тем, что с изменением технологии меняется эффективность передачи энергии от основания люминофора к центрам рекомбинации, а это, в свою очередь, смещает зависимость интенсивности радиолюминесценции от ЛПЭ жесткого излучения в ту или иную сторону и приводит тем самым к резкому изменению величины α/γ -отношения.

Значение интенсивности альфа-люминесценции и избирательности некоторых ZnS-фосфоров

Кристаллофосфор	Интенсивность альфа-люминесценции, отн. ед.	α/γ -отношение, отн. ед.
ФС-1у	1150	6
ZnS—Ag, Ni	1220	14
ZnS—Ag, Ni	1020	40
ZnS—Ag, Ni	580	93
ZnS—Ag, Ni	510	250
ZnS—Ag, Co	1150	32
ZnS—Ag, Co	990	240
ZnS—Ag, Co	780	150
ZnS—Cu, Ni	440	220

При сравнении значений α/γ -отношений для термлюминофоров и сцинтилляторов оказывается, что более высокое α/γ -отношение проще достигается для первых, чем для вторых. Одной из причин такого различия может быть та, что в термостимулированной люминесценции возможна прямая (без промежуточного захвата) рекомбинация, например, «зонного» электрона с ионизованным центром свечения. Кривые внешнего температурного тушения (см. рис. 2) подтверждают такую возможность.

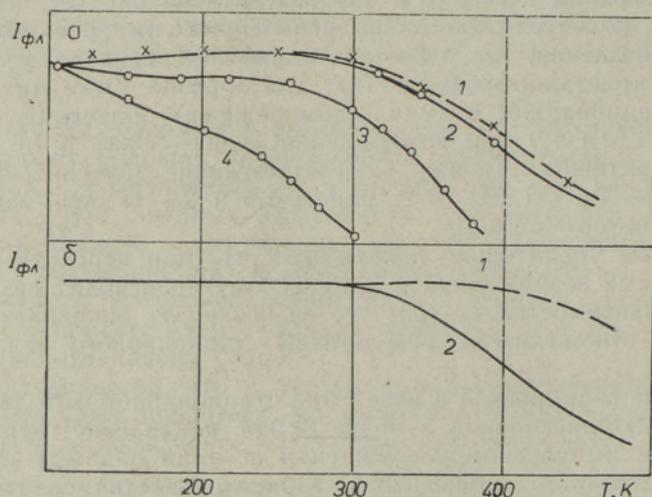


Рис. 2. Кривые температурного тушения для двух образцов ZnS—Ag, Ni (а, б), приготовленных по различным методам, при облучении альфа-частицами (1), гамма-квантами (2) и возбуждающим светом (300 нм) интенсивностью 800 (3) и 1 отн. ед. (4).

На рис. 2 показаны результаты измерений теплового тушения люминесценции при облучении радиацией и возбуждающим светом разной интенсивности для двух различающихся технологией приготовления образцов ZnS—Ag, Ni. Из сравнения кривых 1—4 (рис. 2, а), измеренных при различных видах возбуждения, видно, что в случае облучения жесткой ионизирующей радиацией при температурах выше 450 К остается слаботушающийся компонент свечения, не наблюдающийся при возбуждении светом; этот компонент наиболее четко проявляется при гамма-облучении сцинтилляторов с высоким α/γ -отношением. К сожалению, из-за неосуществимости измерений спектрального распределения и длительности затухания указанного свечения нельзя исключить возможности присутствия полосы иной природы. Неожиданным оказалось существенное влияние технологии приготовления люминофоров ZnS—Ag на область температурного тушения «серебряного» свечения при облучении альфа-частицами (ср. кривые 1 на рис. 2, а и б).

Приведенные результаты показывают, что моделирование быстропротекающих нелинейных процессов в треках ядерных частиц возбуждающим светом или радиацией иного типа невозможно без импульсного режима возбуждения. Если при этом ядерная частица не создает заметного числа взаимодействующих возбуждений, то для моделирования, по-видимому, достаточно подобрать длительность импульса такой, чтобы за время его действия не произошло заметного перераспределения зарядоносителей по соответствующим уровням захвата. В противном случае возникает необходимость в моделировании не только

создаваемой частицей объемной плотности возбуждения, но и времени действия возбуждающей частицы, а в некоторых случаях и радиального градиента концентрации возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев Б. П., Дозиметрия и защита от ионизирующего излучения, М., Атомиздат, 1971.
2. Савихин Ф. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 41, 79—98, 240—242 (1972).
3. Кузьмин В. В., Лущик Ч. Б., Савихин Ф. А., Соколов А. Д., Яэк И. В., Атом. энергия, 22, вып. 6, 482—488 (1967).
4. Горбачев Б. Н., В кн.: Радиационная физика, IV, Рига, «Зинатне», 1966, с. 85—97.
5. Горбачев Б. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 229—245 (1966).
6. Горбачев Б. Н., Автореф. канд. дис., Тарту, 1967.
7. Савихин Ф. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 42, 137—173 (1974).
8. Фок М. В., Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, М., «Наука», 1964.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/III 1982

F. ALTUHOVA, Koidula PIIR, F. SAVIKHIN

SUPERLINEAARSED EFEKTID ZnS—Ag-STSINTILLAATOREIS NING NENDE TUNDLIKKUS α - JA γ -ERGASTUSE KORRAL

Artikkel käsitleb hõbeda ja koobalti või hõbeda ja nikliga aktiveeritud ZnS-kristallfosfooride luminesentsi intensiivsuse sõltuvust fotoergastuse intensiivsusest statsionaarses ja impulssergastusrežiimis põhi- ja lisandineeldumisribas. On tuldud järeldusele, et superlineaarsed efektid stsintillaatoreis on põhiliselt tingitud dünaamilise tasakaalu puudumisest haarde- ja rekombinatsiooniprotsesside vahel ning haardenivoode küllastumisest.

F. ALTUKHOVA, Koidula PIIR, F. SAVIKHIN

SUPERLINEAR EFFECTS IN ZnS—Ag SCINTILLATORS AND SENSITIVITY TO ALPHA-PARTICLES AND GAMMA-RAYS

Superlinear effects in zinc sulphide doped with silver and cobalt or nickel were investigated under ultraviolet excitations of different exposition times both in the fundamental and activator absorption bands. It is shown that these effects in the luminescence of zinc sulphide phosphors were caused by filling up the competing traps of large total capture. Superlinear effects were more apparent at short excitation times, which was due to the absence of dynamic equilibrium between trapping and recombination processes and the saturation of traps.

It was also found that variation in the preparation conditions of the samples gave rise to a displacement of the range of superlinear increase in the luminescence intensity caused by the increase of linear energy transfer. These observations enabled us to prepare phosphors which are more sensitive to alpha-particles than to gamma-rays, which is indispensable in the dosimetry of the mixed fields of fast neutron and gamma-rays. The luminescence intensity of these phosphors with increased sensitivity to heavy nuclear particles changes only slightly in the temperature range from 77 to 325 K.