

ТАРТУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Б.Н. Горбачев

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ  
ФОТО- И РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИНКСУЛЬ-  
ФИДНЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

ДИСЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Тарту - 1967



241981

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Б.Н. Горбачев

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ  
ФОТО-И РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИНКСУЛЬ-  
ФИДНЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Тарту 1967

Работа выполнена в Институте физики и астрономии Академии наук Эстонской ССР.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, член-корреспондент АН ЭССР Ч.Б. Лушчик.

Официальные оппоненты:

1. Доктор физико-математических наук В.В. АНТОНОВ-  
- РОМАНОВСКИЙ.
2. Кандидат физико-математических наук И.В. ЯЭК.

Защита назначена Советом физико-математического факультета Тартуского государственного университета на "23" июня 1967г.

Дата отправления автореферата "24" мая 1967г.

Ученый секретарь ТГУ:

*И. Маарооз*  
( И. МААРООЗ )

TARTU ÜLIKOOLI  
RAAMATUKOGU

Цинксulfидные кристаллофосфоры уже с начала XX века широко используются в качестве люминесцентных детекторов ядерных излучений, особенно хорошо регистрирующих тяжелые частицы ( протоны, нейтроны,  $\alpha$  -частицы и др.) Однако детальный механизм чрезвычайно сложного явления радиолуминесценции цинксulfидных люминофоров, несмотря на ряд интересных исследований в этой области (Риль, Тимофеева, Кальман, Антонов-Романовский, Галанин, Левшин, Фридман и др.) до сих пор не выяснен. Отсутствие ясной картины физических явлений при радиолуминесценции цинксulfидных фосфоров препятствует дальнейшему прогрессу в разработке цинксulfидных детекторов ядерных излучений.

Перед нами стояла задача - частично восполнить этот пробел и получить возможно более широкую и детальную информацию об элементарных механизмах радиолуминесценции и фотолюминесценции цинксulfидных кристаллофосфоров и о зависимости этих механизмов от особенностей возбуждения систем типа  $A_2B_6$  различными видами частиц и квантов. В частности, мы хотели выявить характер и причины нелинейной зависимости фото- и радиолуминесценции от объемной плотности возбуждения и решить проблему  $\alpha/\beta$  -отношения цинксulfидных и щелочногалогидных сцинтилляторов.

Прикладной аспект настоящей работы заключается в

попытке проанализировать возможность разработки сцинтиллирующих материалов избирательного действия, имеющих максимальную чувствительность к тяжелым ядерным частицам при минимальной чувствительности к  $\gamma$ -лучам.

Наш основной методический прием состоял в подробном сравнительном исследовании радио-и фотолюминесценции цинксульфидных фосфоров. При этом мы стремились в широких пределах варьировать интенсивность возбуждающей радиации, температуру опыта, введение в фосфор различных примесей. Особое внимание было обращено на исследование фотолюминесценции в режиме импульсного возбуждения (фотосцинтилляции), который близок к режиму возбуждения радиолюминесценции.

При выполнении настоящего исследования в Институте физики и астрономии АН ЭССР мы опирались на опыт аналогичных исследований, осуществленных в течение последних лет в Тарту и Риге на ионных кристаллах типа  $A_1B_7$  (Луцик, Лийдья, Соовик, Яэк, Шварц, Плявинь и др.). В радиолюминесценции кристаллов  $A_2B_6$  выяснились, однако, не только черты сходства, но и интересные отличия от радиолюминесценции кристаллов  $A_1B_7$ , связанные с несколько различным характером примесных и кристаллических электронных возбуждений в этих двух классах веществ.

Диссертация состоит из семи глав. В главе I мы приводим краткий обзор основных существующих представлений

о механизме фото- и особенно радиolumинесценции цинк-сульфидных фосфоров.

В главе II рассмотрены принципиальные и технические основы использованной нами методики эксперимента и описание объектов исследования  $ZnS-Cu$ ,  $ZnS-Ag$ ,  $ZnS-CA$  ("самоактивированный"),  $ZnS-Mn$ .

В главе III методом фотосцинтилляций проведено исследование примесных электронных возбуждений в  $ZnS-Cu$  и  $ZnS-Ag$  показавшее, что возбужденные состояния примесных центров по энергии накладываются на зону проводимости и носят квазилокальный характер.

В главе IV экспериментально и теоретически исследована зависимость эффективности электронно-дырочного механизма передачи энергии от интенсивности фотовозбуждения ( $E$ ) в широком интервале изменения  $E$  для фосфоров типа  $A_2B_6$  и  $A_1B_7$ . В этой же главе рассмотрены специфические нелинейные эффекты в условиях размножения элементарных возбуждений, возникающие при фотонном умножении в оптической области спектра ( $h\nu_{возд.} > 11 eV$ ).

В главе V рассмотрены нелинейные эффекты при радиolumинесценции цинксульфидных фосфоров и оценивается различными методами плотность возбуждения в треках  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц. На основании полученных данных обсуждается природа  $\alpha/\beta$ -отношения в цинксульфидных, а также в щелочногалогидных сцинтилляторах.

В главе УІ проведено сравнительное исследование  $\alpha$ -сцинтилляций и фотосцинтилляций при различной интенсивности искрового возбуждения. Обсуждаются особенности нестационарных электронно-дырочных процессов в треках  $\alpha$ -частиц.

В главе УІІ описан новый механизм возбуждения примесных центров в фосфорах  $ZnS - Mn$ .

КВАЗИЛОКАЛЬНЫЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ  
ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В ФОСФОРАХ  $ZnS - Ag$  и  $ZnS - Cu$

Физические явления в твердых телах с примесными центрами можно условно разделить на внутрицентровые ( локальные ) и полупроводниковые ( кристаллические ). Локальные эффекты лучше изучены для кристаллов с широкой запрещенной зоной ( например, для кристаллов  $A_1B_7$  ). В кристаллах типа  $A_2B_6$ , каковыми являются, например, типичные люминофоры  $ZnS - Ag$  и  $ZnS - Cu$  локальные (внутрицентровые) процессы исследованы в значительно меньшей степени. Интересно попытаться подробнее изучить локальные эффекты в кристаллах типа  $A_2B_6$ . Такая попытка осуществлена в работе [ I ] применительно к активированным цинксulfидным фосфорам.

Если относительно основного ( невозбужденного ) состояния центров свечения в фосфорах  $ZnS - Ag$  и  $ZnS - Cu$  общепринято, что оно образует локальное электронное

состояние, в энергетической зонной схеме расположенное в зоне запрещенных энергий, то относительно возбужденного состояния активатора в литературе единых представлений нет.

На основании обзора литературных данных можно составить три возможных представления о характере электронных переходов, осуществляющихся при поглощении света в области активаторной полосы поглощения рассматриваемых фосфоров. В первом случае возбужденное состояние активатора образует локальный уровень, расположенный ниже для зоны проводимости. Во втором случае поглощение примесным центром возбуждающего света вызывает переход электрона непосредственно в одно из состояний зонного континуума. В третьем случае возбужденный уровень налагается по энергии на зону проводимости и образует квазилокальное электронное состояние (возможность экспериментального проявления таких состояний для большой серии фосфоров с ртутеподобными активаторами недавно обсуждена в работах Луцкиа с сотрудниками).

Мы стремились выяснить, какая из перечисленных возможностей реализуется в фосфорах  $ZnS-Ag$  и  $ZnS-Cu$ .

При  $293^{\circ}K$  и  $90^{\circ}K$  были измерены зависимости амплитуды и времени затухания ( $\tau$ ) люминесценции фосфоров  $ZnS-Ag$  и  $ZnS-Cu$  от длины волны возбуждающего света при возбуждении кратковременными импульсами ( $\approx 10^{-7}$ сек)

искрового источника ультрафиолетовой радиации.

Из экспериментальных данных следует, что амплитуда фотосцинтилляций при возбуждении в активаторной области поглощения в 1,5-3 раза больше, чем при возбуждении в фундаментальной полосе поглощения. Время затухания фотосцинтилляций при возбуждении в активаторной области поглощения в несколько раз меньше, чем при возбуждении зона-зона. Именно такой вид спектра следует ожидать в том случае, если возбужденное состояние центров свечения исследуемых фосфоров образует локальное либо квазилокальное состояние; представление об электронном переходе непосредственно в состояние зонного континуума должно быть исключено, как не соответствующее экспериментальным данным.

Разгорание фотолюминесценции фосфоров  $ZnS - Ag$  и  $ZnS - Cu$  при возбуждении в активаторной области поглощения как при комнатной температуре, так и при  $90^{\circ}K$  происходит инерционно за время порядка нескольких минут. Специальными опытами нами обнаружен скачок интенсивности люминесценции в момент включения возбуждающего света. Этот скачок, связываемый нами с внутрицентральной люминесценцией, составляет менее одного процента от интенсивности стационарной люминесценции, и именно поэтому не был замечен ранее. Изменение температуры от  $293^{\circ}K$  до  $90^{\circ}K$  почти не влияет на величину скачка. На основании анализа этих факторов мы пришли к заключению, что возбужденное состояние

активатора в фосфорах  $ZnS-Ag$  и  $ZnS-Cu$  образует квазилокальный уровень.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОГО МЕХАНИЗМА ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ И ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ

В работах Лущика отмечается, что качественные различия между многими свойствами кристаллов разных классов связаны с характером их стабильных электронных возбуждений. В связи с различным характером стабильных электронных возбуждений в кристаллах  $A_1B_7$  (экситоны и электронно-дырочные пары) и  $A_2B_6$  (в основном электронно-дырочные пары) можно ожидать качественных различий в некоторых свойствах этих кристаллов, в то же время при избирательной генерации в кристаллах  $A_1B_7$  и  $A_2B_6$  электронно дырочных пар следует ожидать скорее количественных чем качественных различий.

В работах [2,3] осуществлена экспериментальная проверка этой общей идеи на примере зависимости выхода фотолюминесценции ( $\eta$ ) кристаллов  $A_1B_7$  и  $A_2B_6$  от объёмной плотности возбуждения ( $E$ ) при избирательной генерации в кристаллах  $A_1B_7$  либо экситонов, либо электронно-дырочных пар и при избирательной генерации в кристаллах  $A_2B_6$  электронно-дырочных пар.

Были исследованы монокристаллические иодиды щелочных металлов, активированные таллием:  $NaI-Tl$

$KJ-\mathcal{T}l$ ,  $RbJ-\mathcal{T}l$ ,  $CsJ-\mathcal{T}l$  [2] и порошкообразные фосфоры  $ZnS-Ag$ ,  $Ni$  ( с разным содержанием  $Ni$  ) [3] и  $ZnS-Mn$  [4]; в диссертации приведены также зависимость  $\rho(E)$  для фосфоров  $ZnS-Cu$  и  $ZnS-CA$ . Для монохроматизации возбуждающего света использовались как обычные кварцевые или зеркальные монохроматоры СФ-4, ЗМР-3 ( область  $3,7-6,0 eV$  ), так и вакуумный монохроматор СП-68 ( область  $6,0-21,2 eV$  ).

Исследование показало, что экситонный механизм передачи энергии к центрам свечения в щелочных иодидах линейно зависит от интенсивности возбуждения в исследованном интервале  $E=(10^7 \div 10^{12})$  фотон /  $см^2 \cdot сек$ . Это справедливо как в тех случаях, когда почти вся стационарная люминесценция обусловлена экситонным механизмом передачи ( например,  $KJ-\mathcal{T}l$ ,  $h\nu_{возд.} = 5,65 eV$  ), так и в тех случаях, когда экситонная компонента люминесценции сосуществует вместе с электронно-дырочной ( например,

$$KJ-\mathcal{T}l, h\nu_{возд.} = 6,00 eV \text{ или } h\nu_{возд.} = 16,7 eV ).$$

Электронно-дырочный механизм передачи энергии возбуждения к центрам свечения для всех перечисленных выше щелочногалогидных и цинксulfидных фосфоров зависит от  $E$  нелинейно и имеет характерный вид: сверхлинейная зависимость при малых  $E$ , переходящая к линейной в области больших  $E$  ( верхнее плато). Из сопоставления нелинейностей

Фотолюминесценции в кристаллах  $A_1V_7$  и  $A_2V_6$  следует, что электронно-дырочные процессы при передаче энергии возбуждения к центрам свечения протекают в этих двух классах веществ с различной природой химической связи по общим качественным закономерностям, хотя имеются и некоторые количественные различия.

Нелинейность фотолюминесценции цинксульфидных фосфоров исследовалась ранее экспериментально и теоретически в работах Рила, Урбаха, Класенса, Антонова-Романовского, Толстого, Левшина, Фока, Ребане и др. Однако экспериментальные данные, приведенные в литературе, относятся, в основном, к случаю возбуждения активатор-зона. В области теории в рамках зонной схемы с двумя центрами рекомбинации разного знака не сформулированы условия, при которых возможна нелинейная зависимость  $\eta (E)$  сверх "закона  $3/2$ " для случая возбуждения зона-зона, когда высвечивающим действием возбуждающего света можно пренебречь и когда необходимо учитывать повторные захваты дырок (тушение второго порядка).

Имея в виду дальнейшие приложения к явлению радиолуминесценции, нами использовалось возбуждение зона-зона ( $\lambda_{\text{возб.}} = 313\text{ мкм}$  для  $ZnS-Ag$ ). Из экспериментальных данных следует, что в иодидах щелочных металлов, активированных таллием, и в фосфорах  $ZnS-Ag, Ni$  с разным содержанием  $Ni$  максимальный коэффициент нелинейности  $\chi$  в

формуле  $I = const \cdot E^x$ , как правило, больше 3/2.  
В ряде случаев  $x = 2$ .

В связи с этим нами теоретически рассмотрен вопрос о максимальном возможном коэффициенте нелинейности в зонной схеме с двумя центрами рекомбинации разного знака. При этом не делается никаких предположений об относительной вероятности повторного захвата и рекомбинации электронов. Показано, что в такой схеме нелинейность фотолюминесценции сверх закона 3/2 возникает в том случае, когда заполнение электронами уровней безизлучательной рекомбинации близко к насыщению. Получена формула, дающая зависимость  $\eta$  (E) в виде обратной функции:

$$\frac{E}{Q \cdot \nu_3^2} = \frac{1}{1-\eta} \cdot \frac{(\eta \cdot \frac{\sigma_3}{\beta_3})^2}{(1-\eta + \eta \cdot \frac{\sigma_3}{\beta_3})^2} \quad I$$

здесь  $Q = \frac{\beta_d W_d}{\sigma_d \nu_d}$  - параметр, характеризующий дырочные центры захвата.

В этих выражениях:

E - интенсивность возбуждения в числе электронно-дырочных пар, образующих в см<sup>3</sup> в секунду.

$\frac{\sigma_3 \sigma_d}{\beta_3 \beta_d}$  - отношение эффективного сечения захвата к эффективному сечению рекомбинации для электронов (Э) и дырок (D),

$\nu_3, \nu_d$  - количество электронных (  $\epsilon$  ) и дырочных (  $d$  ) ловушек,

$W_d$  - вероятность теплового освобождения дырки с дырочного уровня захвата.

Формула ( I ) применима к случаю, когда в фосфоре с двумя центрами рекомбинации разного знака при малых  $E$  имеет место сильное тушение (  $\eta \ll I$  ). При выводе формулы ( I ) сделаны следующие предположения:

- 1) концентрация электронов и дырок на ловушках много больше концентрации электронов и дырок в зонах,
- 2) вероятность повторного захвата дырки много больше вероятности ее рекомбинации. Формула ( I ) правильно описывает зависимость  $\eta ( E )$  в том интервале изменения  $\eta$ , в котором  $\eta$  примерно на порядок больше выхода люминесценции при малой интенсивности возбуждения ( больше  $\eta$  в области нижнего плато).

Например, для фосфоров  $ZnS-Ag, Ni$  формула ( I ) правильно описывает зависимость  $\eta ( E )$ , как следует из экспериментальных данных, в области  $E = ( 10^{16} \div 10^{20} ) \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ , при этом  $\eta$  меняется от  $10^{-2}$  до 1.

Как видно из выражения ( I ), коэффициент нелинейности зависит только от одного параметра -  $\beta_3 / \beta_2$ . Анализ выражения ( I ) показал, что при значениях

$\sigma_3/\beta_3 > 1$  возникает нелинейная зависимость  $\eta(E)$  с показателем нелинейности  $\mathcal{K} > 3/2$ , а при достаточно больших значениях параметре  $\sigma_3/\beta_3$  может возникнуть нелинейность со сколь угодно большим показателем  $\mathcal{K}$ .

Параметр  $Q \cdot \nu_3^2$  на величину показателя нелинейности не влияет; он определяет только ту область  $E$ , в которой происходит нелинейная зависимость  $\eta(E)$ .

В рамках зонной схемы с двумя центрами рекомбинации разного знака рассмотрено также явление снижения выхода люминесценции в области верхнего плато при введении тушителя. Показано, что такой причиной линейного тушения может быть ненасыщающаяся конкуренция центров тушения. На основании аналитических выражений, описывающих действие этого механизма, получен критерий, удобный для экспериментального решения вопроса о том, действует ли в данной системе указанный механизм или какой-либо другой. Показано, что в системе фосфоров  $ZnS-Ag, Ni$  для возбуждения зона-зона при увеличении содержания  $Ni$  выход люминесценции в области верхнего плато уменьшается именно вследствие ненасыщающейся конкуренции центров тушения. При возбуждении активатор-зона эффект отсутствует.

В диссертации на основании экспериментальных данных и полученных формул вычисляются для  $ZnS-Ag, Ni$  следующие параметры кинетических уравнений:

$$\sigma_3/\beta_3 = 10, \\ \sigma_0/\beta_0 = 10^{-2}, \quad \epsilon_0 = 0,77 eV, \quad \rho_0 = 10^{15} \text{сек}^{-1},$$

( $E_d, \rho_0$  - энергия активации и частотный фактор для теплового освобождения дырки, локализованной на дырочном уровне захвата -  $Ag^{++}$ ).

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАЗМНОЖЕНИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

В 1963г. Ильмас, Лийдья и Лутик на многих активированных ионных кристаллах доказали существование фотoluminesценции с абсолютным квантовым выходом, достигающим 2. Это явление было названо фотонным умножением в оптической области спектра.

Фотонное умножение в оптической области спектра, когда один поглощаемый фотон может создать две электронно-дырочные пары и, следовательно, два фотона люминесценции, является, очевидно, элементарным актом сцинтилляций, возникающих в фосфорах под действием рентгеновских и  $\gamma$ -квантов, каждый из которых создает тысячи квантов свечения.

Если один квант света, дающий фотонное умножение, создает в кристалле две электронно-дырочные пары, то следует ожидать, что при одинаковых квантовых интенсивностях возбуждающей радиации и одинаковых коэффициентах поглощения объемная плотность генерируемых в кристалле электронно-дырочных пар при наличии фотонного умножения

будет больше, чем при отсутствии фотонного умножения.

Этот эффект был впервые обнаружен Лийдья и нами для кристалла  $KJ-Tl$  [3]. Для кристалла  $KJ-Tl$  измерялись зависимости  $\rho(E)$  при возбуждении фотонами с энергией  $h\nu = 16,7 eV$  и с  $h\nu = 10,2 eV$ . Опыты показали, что зависимость  $\eta(E)$  при возбуждении фотонами с  $h\nu = 16,7 eV$  смещена в сторону больших  $E$  по сравнению с кривой для  $h\nu = 10,2 eV$

так, как и следует ожидать при генерации фотонами с  $h\nu = 16,7 eV$  в несколько раз большего числа электронно-дырочных пар, чем тем же количеством фотонов с  $h\nu = 10,2 eV$ . Поскольку коэффициент поглощения для фотонов с  $h\nu = 16,7 eV$ , по крайней мере, не больше коэффициента поглощения для фотонов с  $h\nu = 10,2 eV$ , то этот экспериментальный факт является еще одним доказательством существования размножения электронно-дырочных пар в  $KJ-Tl$  при возбуждении фотонами с  $h\nu = 16,7 eV$  и, с другой стороны, иллюстрирует существование специфических нелинейных эффектов при размножении элементарных возбуждений.

Для фосфора  $ZnS-Mn$  мы обнаружили и изучили значительное перераспределение интенсивностей оранжевой и голубой полос излучения при переходе от возбуждения фотонами с  $h\nu = 10,2 eV$  к возбуждению

фотонами с  $h\nu = 16,7 \text{ eV}$ . Квантовая интенсивность возбуждения в обоих случаях одинакова. Происходит такое же усиление относительной интенсивности голодой полосы, как и при увеличении числа возбуждающих фотонов с  $h\nu = 10,2 \text{ eV}$  в 5-6 раз.

Характерная особенность фотолюминесценции, возникающей при размножении элементарных возбуждений, заключается в резком увеличении выхода люминесценции, вследствие локального увеличения плотности возбуждения, т.к. наблюдаемое увеличение выхода при фотонном умножении нельзя объяснить только увеличением плотности возбуждения в среднем.

### НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПРИРОДА $\alpha/\beta$ - ОТНОШЕНИЯ

Если предположить, что треки  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц отличаются друг от друга прежде всего объемной плотностью возбуждения, то естественно поставить вопрос о количественной характеристике объемной плотности возбуждения в треке. Этот вопрос можно экспериментально изучать, сравнивая характерные особенности радиолюминесценции и фотолюминесценции при разных объемных плотностях фотовозбуждения.

Нами в работах [6,7] двумя независимыми методами

TARTU ÜLIKOOLI  
RAAMATUKOGU

для фосфоров  $ZnS-Ag, Ni$  определялась интенсивность стационарного фотовозбуждения

( $h\nu_{возб.} = 4,0 \text{ eV}$ ), эквивалентная действию  $\beta$  - частиц ( $E_\beta$ ): по соотношению полос излучения и по тушению добавками никеля.

Величину  $E_\beta$  мы определяем как число падающих на  $1 \text{ см}^2$  фосфора в 1 сек. фотонов, создающих в объеме кристалла плотность возбуждения, соответствующую некоторой средней или "эффективной" плотности возбуждения в  $\beta$  - треках при радиолюминесценции. Аналогично этому для характеристики плотности возбуждения в  $\alpha$  - треках вводится величина  $E_\alpha$ .

Для оценки значений  $E_\beta$  и  $E_\alpha$  нами измерялись сигналы люминесценции при  $\alpha$ -и  $\beta$  - возбуждении (интегральный световой поток), а также импульсы  $\alpha$  - сцинтилляций (амплитуда в максимуме амплитудного распределения) и сравнивались с сигналами фотолюминесценции тех же образцов. Использовались изотопы  $Pu^{239}$  с энергией  $\alpha$  - частиц  $5,15 \text{ MeV}$  и  $Sr^{90}$  с максимальной энергией электронов  $0,6 \text{ MeV}$  и  $2,0 \text{ MeV}$ .

Измерения показали, что для  $ZnS-Ag$  при комнатной температуре  $E_\beta = (10^{12} - 10^{13})$  фотон /  $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ . Для фосфоров  $ZnS-Ag$  удалось измерить только нижнюю границу для величины  $E_\alpha$ :

$E_\alpha > 3 \cdot 10^{14}$  фотон /  $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ . Для фосфоров  $ZnS-Mn$

оказалось возможным измерить на одних и тех же образцах  $E_{\beta}$  и  $E_{\alpha}$ . Эксперимент показал, что плотность возбуждения в  $\alpha$ -треках  $\approx 10^3$  раз больше, чем в  $\beta$ -треках, что согласуется с теоретической оценкой.

Приведенные оценки плотности возбуждения в треках  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц и полученную зависимость выхода люминесценции от плотности возбуждения можно использовать для объяснения величины  $\alpha/\beta$ -отношения в сцинтилляторе  $ZnS-Ag$ . Если взять отношение выходов при плотностях фотовозбуждения, эквивалентных плотности возбуждения в  $\alpha$ - и  $\beta$ -треках, то получится значение 1,6±3,3, что хорошо согласуется с литературными данными для  $\alpha/\beta$ -отношения (1,5-2,0).

Нелинейность радиолюминесценции ( $\alpha/\beta$ -отношение) объясняется двумя причинами: во-первых, внешним тепловым тушением, имеющим место в фосфоре  $ZnS-Ag$  уже при комнатной температуре, во-вторых, тем, что плотность возбуждения при воздействии на фосфор  $\beta$ -частиц не столь велика, чтобы вызвать насыщение люминесценции (в верхнее плато); в то время как для  $\alpha$ -частиц такое насыщение люминесценции достигается.

Таким образом, уже первое приближение к явлению радиолюминесценции—принятие для характеристики условий в треках некоторой эффективной плотности постоянного фотовозбуждения ( $E_{\beta}$  или  $E_{\alpha}$ ) позволя-

ет объяснить важные особенности радиolumинесценции фосфора  $ZnS-Ag$  ( $\alpha/\beta$  - отношение).

Однако из наших экспериментальных результатов следует, что такое приближение не характеризует все стороны явления радиolumинесценции. В этом приближении, например, не может быть получена температурная зависимость выхода радиolumинесценции. Возникающие в таком приближении трудности описаны нами в работах [6, 7].

Например, температурное тушение люминесценции при возбуждении  $\beta$ - частицами не совпадает ни с одной из кривых температурного тушения стационарной фотolumинесценции, измеренных при различной интенсивности возбуждения; тушение  $\beta$  - люминесценции добавками никеля не зависит от температуры, в то время как тушение фотolumинесценции добавками  $Ni$  является резкой функцией температуры.

Из этих данных следует, что  $E_{\beta}$  является функцией температуры, т.е. для каждой температуры существует своя эквивалентная действию  $\beta$  - частиц интенсивность фотовозбуждения.

Мы предположили, что физической причиной различной температурной зависимости радиolumинесценции при возбуждении  $\beta$  - частицами и фотolumинесценции при стационарном возбуждении является различие во временном режиме воз-

буждения. При длительном  $\beta$  - возбуждении интенсивность фиксировавшейся нами радиолуминесценции переставала зависеть от времени, однако, этот установившийся режим не является стационарным в строгом смысле слова. В этом режиме люминесценция, возникающая в каждом треке после прохождения ионизирующей частицы не является стационарной. Измеряемая "установившаяся" люминесценция при постоянном действии  $\beta$  - источника является суммой нестационарных свечений от всех треков, находящихся на различных стадиях затухания.

В связи с этим нами детально исследованы электронно-дырочные процессы при искровом возбуждении ( фотосцинтилляции). Показано, в частности, что при моделировании температурной зависимости  $\alpha$  - сцинтилляции с помощью фотосцинтилляций не наблюдается такого большого различия в эффективных плотностях возбуждения, какое наблюдалось, например, в работе Галанина и Раевского при фотомоделировании  $\alpha$  - люминесценции с помощью стационарного фотовозбуждения. Таким образом, для правильного фотомоделирования явления радиолуминесценции надо учитывать две особенности этого явления: объемную плотность генерации электронно-дырочных пар и кратковременность действия каждой ионизирующей частицы.

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ  
КРАТКОВРЕМЕННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ :  
ФОТО - И  $\alpha$  -СЦИНТИЛЛЯЦИИ

Нами подробно исследовано влияние различных электронных и дырочных уровней захвата на амплитуду и длительность затухания сцинтилляций цинксульфидных фосфоров в интервале температур ( 90-500 )<sup>0</sup> К. Эта задача решалась путем параллельного изучения температурного хода фотосцинтилляций и кривых термовысвечивания, наиболее просто и четко характеризующих спектр уровней захвата. Спектр уровней захвата варьировался введением в фосфоры различных добавок (  $Cd, Ni, O$  ) и изменением условий прокалки. Амплитуда и длительность фотосцинтилляций изучалась с помощью осциллографа CI-8A.

Кинетика начальной стадии послесвечения  $ZnS$ -фосфоров при нескольких фиксированных температурах изучалась ранее в работах Толстого, Галанина и Беликовой, Шионой с сотрудниками и др., однако, температурный интервал влияния каждого конкретного вида электронных ловушек не был исследован.

Для фосфоров  $ZnS-Ag, Ni, ZnS-CA$  и  $ZnS-Cu$  нами измерена температурная зависимость амплитуды и времени затухания (  $\tau$  ) фотосцинтилляций

при импульсном возбуждении в области фундаментального поглощения. Эксперименты показали, что зависимость  $\tau$  от температуры не является монотонной. На кривой зависимости  $\tau(T)$  наблюдается один, иногда два максимума. Максимум зависимости  $\tau(T)$  наблюдается при температуре на  $100^{\circ}$ - $150^{\circ}$  выше каждого пика термолюминесценции.

Сопоставление кривых  $\tau(T)$  и  $I(T)$  показало, что пик термолюминесценции и наблюдаемый на  $100^{\circ}$ - $150^{\circ}$  выше этого пика максимум зависимости  $\tau(T)$  генетически связаны между собой, то есть, и тот и другой обусловлены освобождением носителей с одних и тех же уровней захвата. Установлено представляющее практический интерес простое эмпирическое правило, позволяющее по данному пику термолюминесценции ( $T_m^I$ ) указать область температур ( $T_m^{\tau}$ ), в которой освобождающиеся с соответствующих уровней захвата носители заряда эффективно участвуют в начальной стадии затухания люминесценции после кратковременного возбуждения. Показано, что

$$T_m^{\tau} / T_m^I = 1,8 \pm 0,2$$

Это соотношение позволяет легко выявлять ловушки,

существенные для сцинтилляционного процесса при данной температуре. При комнатной температуре затухание фотосцинтилляций цинксульфидных фосфоров, прокаленных с хлористыми плавнями, определяется освобождением электронов с коактиваторных центров захвата  $Cl^-$ .

С помощью амплитудного анализатора АИ-100 и осциллографа С1-11 измерялась температурная зависимость амплитуды и длительности сцинтилляций под действием

$\alpha$  - частиц. Эксперимент показал, что амплитуда и длительность  $\alpha$  - сцинтилляций и фотосцинтилляций при большой интенсивности возбуждения в интервале  $90^{\circ}$ - $450^{\circ}K$  от температуры практически не зависят. Отсюда делается вывод, что при этих двух различных видах возбуждения на начальных стадиях протекают одинаковые в качественном отношении электронно-дырочные процессы, главная особенность которых заключается в большой роли прямой излучательной рекомбинации электронов на центрах свечения без промежуточных локализаций электронов на ловушках.

#### ВОЗБУЖДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В

#### $ZnS - Mn$ БЫСТРЫМИ ФОТОЭЛЕКТРОНАМИ

При рассмотрении различных механизмов радиолуминесценции обычно предполагается, что прямое возбуждение центров свечения самой ионизирующей частицей либо образующимися вторичными быстрыми электронами и дырками весь-

ма мало вероятно по сравнению с "осцильными" механизмами передачи энергии возбуждения к центрам свечения: электронно-дырочным или экситонным. Однако оказалось, что существуют такие фосфоры, в которых ударный механизм возбуждения центров свечения существует и, более того, повидимому, играет большую роль в возникновении свечения таких фосфоров, например, при катодо- или электролюминесценции.

Возбуждение примесных центров быстрыми фотоэлектронами обнаружено нами совместно с Лущиком, Ильмасом и Савихиной в фосфоре  $ZnS-Mn$  [4].

В работе [4] измерялись с помощью вакуумного монохроматора СП-68 спектры возбуждения стационарной люминесценции в интервале энергии возбуждающих фотонов  $3,7 eV - 16,7 eV$  для серии фосфоров  $ZnS-Mn$  с разной концентрацией марганца - от  $10^{-4}$  г/г до  $8 \cdot 10^{-2}$  г/г.

Опыты показали, что для фосфоров  $ZnS-Mn$  с малой концентрацией марганца размножение электронных возбуждений, приводящее к фотонному умножению, происходит примерно в том же интервале энергий возбуждающих фотонов, как и для других цинксульфидных фосфоров с малой концентрацией активатора:  $ZnS-Cu$  и  $ZnS-Ag$ . Фотонное умножение во всех этих фосфорах начинается при  $h\nu \approx 11 eV$  и объясняется ударной ионизацией основ-

ного вещества. Возникающие при поглощении фотона большой энергии ( $h\nu \geq 11 \text{ eV}$ ) быстрые электроны (дырки) имеют энергию, достаточную для образования вторичных электронно-дырочных пар.

Однако для фосфоров  $\text{ZnS-Mn}$  с большой концентрацией  $\text{Mn}$  ( $10^{-3}$  г/г и больше) измерения показали, что фотонное умножение начинается не при  $h\nu \approx 11 \text{ eV}$ , а при  $h\nu \approx 8 \text{ eV}$ , когда энергии электронов и дырок, образующихся в результате поглощения фотона с  $h\nu \approx 11 \text{ eV}$  явно не достаточно для создания вторичных электронно-дырочных пар. Отсюда был сделан вывод, что в фосфорах  $\text{ZnS-Mn}$  с большой концентрацией  $\text{Mn}$  при  $h\nu \geq 8 \text{ eV}$  имеет место какой-то новый механизм фотонного умножения.

Дальнейшие эксперименты, описанные в работе [4], показали что новый механизм фотонного умножения практически безинерционен: наблюдается скачок интенсивности люминесценции в момент включения возбуждающего света. В то же время в фосфорах с малой концентрацией  $\text{Mn}$  по всему спектру возбуждения свечение нарастает инерционно. В фосфорах с большой концентрацией  $\text{Mn}$  при  $h\nu < 8 \text{ eV}$  как при комнатной температуре, так и при  $90^\circ\text{K}$  свечение нарастает инерционно. Мгновенная компонента люминесценции существует только в фосфорах  $\text{ZnS-Mn}$  с большой концентрацией  $\text{Mn}$  и только при возбуждении фотонами с

$$h\nu \geq 8 \text{ eV}.$$

Изложенные экспериментальные факты могут быть объяснены на базе представлений о возбуждении ионов  $Mn^{++}$  электронным ударом. При возбуждении фосфора  $ZnS-Mn$  фотонами с  $h\nu = 8 \text{ eV}$  только  $3,7 \text{ eV}$  расходуется на перевод электрона из валентной зоны в зону проводимости. Остальная часть энергии -  $4,3 \text{ eV}$  делится между электроном и дыркой приблизительно поровну. Таким образом, носители тока имеют энергию  $2-3 \text{ eV}$ , чего не достаточно для ударного возбуждения ионов основного вещества, но как раз достаточно для возбуждения ионов  $Mn^{++}$  (энергия чистоэлектронного перехода в ионе  $Mn^{++}$  в решетке  $ZnS$  равна  $2,21 \text{ eV}$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге проведенного исследования мы приходим к следующим представлениям о механизме радиoluminesценции сцинтилляторов типа  $ZnS-Ag, Ni$ .

Под воздействием  $\alpha$  - частиц в фосфоре создается каскад вторичных электронов, которые генерируют большое количество электронно-дырочных пар. Дырки с большой эффективностью захватываются ионами активатора. Электроны захватываются ионами  $Ce$  и  $Ni$ . Часть электронов при больших объемных плотностях возбуждения в

$\alpha$  - треках непосредственно рекомбинирует с излучением с дырками на активаторе. Этот процесс дает быструю, температурнезависимую и трудноуправляемую компоненту  $\alpha$  - сцинтилляций.

При комнатной температуре значительный вклад в медленную компоненту  $\alpha$  - сцинтилляций дает освобождение электронов с ловушек  $Cl^-$  и их рекомбинация с дырками на активаторе. Эта компонента радиолуминесценции сильно зависит от многих факторов.

Рекомбинации дырок с электронами, захваченными никелем, понижают выход синего свечения фосфора. В  $\alpha$ -треках эффективно действует линейное тушение синего свечения серебра. В  $\beta$  - треках, кроме этого, начинает (при меньших объемных плотностях возбуждения) действовать сверхлинейное тушение, связанное с тепловым выбросом дырок с активаторных уровней в валентную зону. Повышение температуры и концентрации никеля значительно усиливает сверхлинейное тушение.

Проведенное нами исследование фосфоров  $ZnS - Ag$  и  $KJ - Te$  вскрывает природу  $\alpha/\beta$  - отношения для неорганических сцинтилляторов и позволяет оценить возможности улучшения их сцинтилляционных характеристик.

Открываются интересные возможности для создания принципиально новых видов счетчиков ядерных частиц и квантов на основе механизма ударного возбуждения центров

свечения электронным ударом. Этому благоприятствуют такие особенности этого механизма, как, например, высокий энергетический выход превращения энергии быстрого электрона в кванты излучаемого света, а также принципиальная возможность влияния на этот механизм электрическим полем.

Экспериментальные результаты, изложенные в настоящей работе, опубликованы в виде статей [1-7] и доложены на семинаре по радиационной физике и химии (Рига, 1964) и на IV Сессии по сцинтилляторам (Харьков, 1965).

Л и т е р а т у р а

1. Б.Н. Горбачев, Труды ИФА АН ЭССР, №35 ( в печати).
2. Б.Н. Горбачев, Р.А. Кинк, Г.Г. Лийдя, Труды ИФА АН ЭССР, №28, 80, 1964.
3. Б.Н. Горбачев, Радиационная физика, IУ, Рига, 1966, стр. 85.
4. Б.Н. Горбачев, Э.Р. Ильмас, Ч.Б. Лушик, Т.И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, №34, 30, 1966.
5. Б.Н. Горбачев. Труды ИФА АН ЭССР, №31, 270, 1966.
6. Б.Н. Горбачев. Тезисы доклада У Совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
7. Б.Н. Горбачев. Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 229, 1966.

Зак. 1800. Тир. 250 экз.  
ЦПКБМА. 1967 г. ЯТ 05138





TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01121995 5