

PACS numbers: 61.80.Ba, 78.55.Hx, 78.60.Kn, 78.60.Lc, 78.66.Vs, 81.07.Wx, 81.40.Tv

Параметры оптически стимулированной люминесценции в нанопорошках на основе нитрида алюминия

А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн, Д. А. Бекетов, Д. М. Спиридонов,
А. Р. Бекетов, Д. В. Харитонов

*Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии»,
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19,
620002 Екатеринбург, Россия*

Исследованы особенности оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) при стимуляции лазером 660 нм в наноразмерных порошках нитрида алюминия и влияние персистентного затухания фосфоресценции при варьировании времени УФ-облучения. Показана необходимость учёта фосфоресценции для надёжной и достоверной оценки поглощённой дозы методом ОСЛ. Обнаружено, что после записи ОСЛ-отклика регистрируется интенсивный сигнал термостимулированной люминесценции (ТЛ), который может быть представлен в виде суперпозиции двух пиков и использован в качестве дополнительного способа оценки поглощённой дозы ионизирующего излучения. Рассчитаны значения кинетических микропараметров низко- и высокотемпературной ТЛ-компонент, которые изменяются в небольших пределах при варьировании времени облучения.

Досліджено особливості оптично стимульованої люмінесценції (ОСЛ) при стимулюванні лазером 660 нм у нанорозмірних порошках нітриду алюмінію та вплив персистентного згасання фосфоресценції при варіюванні часу УФ-опромінення. Показано необхідність врахування фосфоресценції для надійної та вірогідної оцінки ввібраної дози методом ОСЛ. Виявлено, що після запису ОСЛ-відгуку реєструється інтенсивний сигнал термостимульованої люмінесценції (ТЛ), який може бути представлений у вигляді суперпозиції двох піків та використаний як додатковий спосіб оцінювання ввібраної дози йонізуючого випромінювання. Розраховано значення кінетичних мікропараметрів низько- та високотемпературної ТЛ-компонент, які змінюються в невеликих межах при варіюванні часу опромінення.

Features of optically stimulated luminescence (OSL) during the 660 nm laser stimulation of nanoscale aluminium-nitride powders and impact of persistent phosphorescence decay at varying times of UV irradiation are studied. The ne-

cessity of accounting the phosphorescence for reliable and accurate estimation of absorbed dose by means of the OSL method is shown. As revealed after recording of the OSL response, intense signal of thermally stimulated luminescence (TL) is registered. It can be represented as a superposition of two peaks and used as an additional means for evaluating the absorbed dose of ionizing radiation. The values of kinetic microparameters for low- and high-temperature TL components, which are changing within the narrow limits by varying the exposure time, are calculated.

Ключевые слова: наноструктурированный AlN, оптически стимулированная люминесценция, затухание фосфоресценции, энергия активации.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В ряде работ последних лет показана перспективность применения керамического и наноструктурированного нитрида алюминия в качестве базовой твердотельной среды для создания высокочувствительных детекторов ультрафиолетового (УФ) излучения [1, 2]. При этом указанный материал проявляет функциональные характеристики, интересные для персональной дозиметрии с использованием методов и термостимулированной (ТЛ), и оптически-стимулированной (ОСЛ) люминесценции [3, 4]. В частности, керамика AlN, стабилизированная Y_2O_3 , при одной и той же световой нагрузке демонстрирует выход ТЛ на три порядка величины выше, чем у промышленных детекторов на основе $\alpha-Al_2O_3$ (ТЛД-500) [1]. Однако, ТЛ- и ОСЛ-детекторы на основе нитрида алюминия подвержены сильному федингу (около 40% после 24 часов хранения в темноте), что ограничивает их применение в персональной дозиметрии [2]. Цель настоящей работы состояла в исследовании ОСЛ-зависимостей в наноразмерных порошках AlN с учетом персистентного затухания фосфоресцентного сигнала при комнатной температуре.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследовался нанопорошок AlN с размером зерен 50–300 нм, полученный субфторидным методом. Для синтеза использовали алюминий фтористый чистый (ТУ-6-09-11 22-84 производства Уральского ПО «Галоген») и алюминий гранулированный (А98, Уральский завод химреактивов). Примеси в синтезируемый порошок специальным образом не вводились. Нанопорошок запрессовывали в медные стаканы с внутренним диаметром 10 мм, толщиной стенок и глубиной 2 мм. Перед выполнением измерений все образцы отжигали до температуры 773 К.

Источником УФ-излучения служила ртутная лампа ДРТ-230 со светофильтром УФС-1 на выходе. Регистрацию изотермического затухания, ОСЛ и ТЛ в спектрально-разрешенном режиме осуществляли на оригинальной спектрометрической установке. Для выделения исследуемой спектральной области применяли набор оптических стекол (УФС-1 и СЗС-22), которые обеспечивали максимальный коэффициент пропускания 38,5% при энергии излучения 3,25 эВ с полушириной 0,27 эВ. Регистрацию свечения выполняли фотоэлектронным умножителем ФЭУ-39А в счетном режиме. Для стимуляции ОСЛ применяли красный лазер 660 нм мощностью 160 мВт.

Для возбуждения наведенного свечения методика эксперимента заключалась в предварительном УФ-облучении образцов с последующей регистрацией при комнатной температуре затухающего фосфоресцентного (ЗФ) сигнала или ОСЛ в течение 10 мин. Далее выполняли регистрацию остаточной ТЛ, нагревая порошок нитрида алюминия до 723 К с постоянной линейной скоростью $\beta = 2$ К/с. После этого цикл экспериментальных измерений повторяли сначала, дозу УФ-излучения варьировали временем воздействия ртутной лампы на образцы $t_{UV} = 5$ с–30 мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для образцов нанопорошка AlN после УФ-облучения при комнатной температуре наблюдается длительная фосфоресценция. Результаты измерений изотермического затухания приведены на рис. 1, а. Видно, что с увеличением времени УФ-облучения от 0,5 до 10 мин начальная интенсивность фосфоресценции возрастает в ≈ 5 раз. В первые три минуты затухания интенсивность свечения образца уменьшается в 10 раз.

На рисунке 1, б даны ТЛ-кривые, измеренные через 10 мин после прекращения УФ-облучения. Они представляют собой одиночные, широкие бесструктурные пики. Видно, что интенсивность максимума I_{MAX} возрастает при увеличении t_{UV} , а его температурное положение T_{MAX} при этом практически не меняется. Экспериментальные оценки параметров формы ТЛ-кривых приведены в табл. 1. Полученные значения несколько ниже аналогичных величин $T_{MAX} = 590$ К и полуширины $\omega_T = 175$ К для ТЛ-пика в AlN [1]. Указанное различие может быть обусловлено условиями выполнения измерений: скоростью нагрева, исследуемой спектральной областью и т.д. Отметим, что независимо от времени t_{UV} , а значит поглощенной дозы УФ, геометрические параметры ТЛ-пиков варьируются в небольших пределах. Такое поведение характерно для ТЛ процессов с кинетикой первого порядка, т.е. $b = 1$ и $\mu_g = 0,42$. С другой стороны, полученное значение $\mu_g = 0,55$, присущее кинетике с $b > 2$, свидетельствует о наличии нескольких параллельно протека-

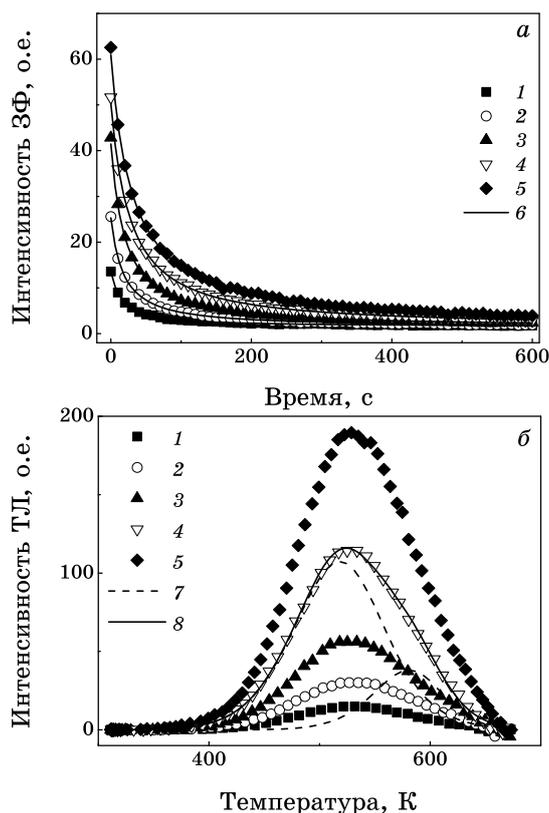


Рис. 1. Экспериментальные зависимости для ЗФ (а) и ТЛ (б) образцов нанопорошка AlN после УФ-облучения в течение: 1 — 0,5 мин; 2 — 1 мин; 3 — 2 мин; 4 — 5 мин; 5 — 10 мин; 6 — аппроксимация экспериментальных данных ЗФ уравнениями (1); 7 — разложение соответствующего ТЛ-пика на элементарные компоненты с использованием уравнения (3); 8 — результирующая расчетная кривая ТЛ.

ющих процессов рекомбинации и захвата носителей заряда во время нагрева образцов. Этот факт указывает на вероятную неэлементарность наблюдаемого ТЛ-пика.

Результаты измерений ОСЛ после УФ-облучения приведены на рис. 2, а. Видно, что при увеличении времени облучения от 0,5 до 10 мин максимальная интенсивность ОСЛ увеличивается в 4 раза. При регистрации ОСЛ в непрерывном режиме интенсивность люминесценции уменьшается почти на порядок за 3 мин. Отметим, что при такой методике измерений на ОСЛ-сигнал накладывается описанная выше фосфоресценция образца после УФ-облучения (см. врезку на рис. 2, а). Еще до включения лазера наблюдается ЗФ. После начала стимуляции интенсивность свечения резко возрастает и

ТАБЛИЦА 1. Параметры ТЛ-пиков, измеренных после ЗФ и ОСЛ.

Параметр	Эксперимент		Расчет			
			Низкотемпературный ТЛ-пик		Высокотемпературный ТЛ-пик	
	ЗФ	ОСЛ	ЗФ	ОСЛ	ЗФ	ОСЛ
$T_{\text{MAX}}, \pm 3 \text{ К}$	527	518	518	513	581	574
$\omega_T, \pm 3 \text{ К}$	125	117	99	98	79	77
$\mu_g, \pm 0,02$	0,55	0,54	0,50	0,50	0,48	0,50
$E_A, \pm 0,04 \text{ эВ}$	—	—	0,65	0,65	1,08	1,09
$s'', \text{ с}^{-1}$	—	—	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^8$
$b, \pm 0,1$	—	—	1,5	1,6	1,5	1,6

регистрируется уже затухающая ОСЛ с наложением флуоресценции (штриховая линия на врезке).

После измерения ОСЛ-зависимостей в течение 10 мин выполнялась также запись ТЛ-отклика. Результаты эксперимента представлены на рис. 2, б. Параметры формы экспериментальных ТЛ-пиков приведены в табл. 1. Отметим близость количественных оценок и сходство поведения термоактивационных кривых на рис. 1, б (хранение в темноте — ЗФ) и 2, б (стимуляция красным лазером — ОСЛ).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания кривых ЗФ во времени t при комнатной температуре использовали эмпирическую формулу Беккереля [3]:

$$I_{PR}(t) = I_0^{PR}(1 + At)^{-r}, \quad (1)$$

где I_0^{PR} — начальная интенсивность флуоресценции, о.е.; A и r — эмпирические постоянные.

Все экспериментальные зависимости ЗФ описываются соотношением (1) с высокой степенью точности $R^2 = 0,999$ (см. на рис. 1, а сплошные линии). Параметры аппроксимации представлены в табл. 2. Видно, что константы A и r уменьшаются с увеличением времени облучения t_{UV} .

Изотермическое затухание флуоресценции также можно рассматривать в рамках уравнения формальной кинетики общего порядка, которое аналогично соотношению (1) со следующими параметрами [3]:

$$I_0^{PR} = n_0^{(b/(b-1))} s'' \exp(-E_A/(kT)), A = s''(b-1) \exp(-E_A/(kT)), r = b/(b-1), \quad (2)$$

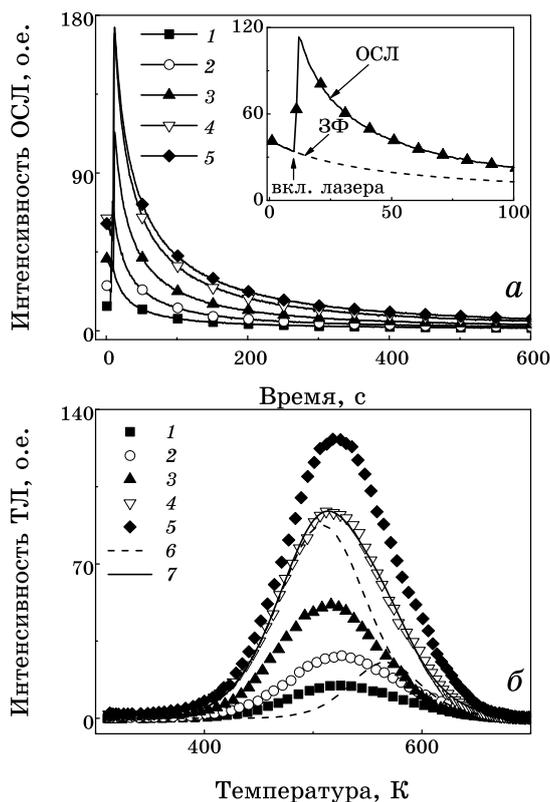


Рис. 2. Экспериментальные зависимости для ОСЛ (а) и ТЛ (б) образцов нанопорошка AlN после УФ-облучения в течение 1 — 0,5 мин; 2 — 1 мин; 3 — 2 мин; 4 — 5 мин; 5 — 10 мин; 6 — разложение соответствующего ТЛ-пика на элементарные компоненты с использованием уравнения (3); 7 — результирующая расчетная кривая ТЛ.

ТАБЛИЦА 2. Расчетные параметры соотношения Беккереля.

t_{UV} , мин	0,5	1	2	5	10	30
$I_0^{PR}, \times 10^3$ о.е.	11,9	23,8	40,0	48,7	59,4	96,6
A, c^{-1}	0,049	0,049	0,041	0,032	0,031	0,027
r	1,222	1,219	1,194	1,178	1,062	1,001

где k — постоянная Больцмана, эВ/К; n_0 — начальная концентрация захваченных носителей заряда на ловушках, m^{-3} ; s'' — эффективный частотный фактор, c^{-1} ; b — порядок кинетики; E_A — энергия активации, эВ.

При использовании соотношений (2) для описания кривых на

рис. 1, микропараметры принимают нефизические значения. Так порядок кинетики увеличивается с ростом времени УФ-облучения и при $t_{UV} = 30$ мин достигает $b = 1001$. Указанный факт, как уже говорилось выше, может быть обусловлен комплексным характером процесса фосфоресценции, т.е. наличием нескольких излучательных каналов релаксации запасенной энергии при увеличении времени УФ-облучения.

Для численного анализа экспериментальных ТЛ-кривых использовали уравнение общего порядка кинетики [3]:

$$I_{TL}(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{k\theta}\right) d\theta \right]^{\frac{b}{b-1}}, \quad (3)$$

где T_0 — начальная температура, К.

Все ТЛ-пики, представленные на рис. 1, б и 2, б, могут быть удовлетворительно ($R^2 = 0,99$) описаны в рамках соотношения (3) суперпозицией двух элементарных компонентов. Результаты аппроксимации (см. на рис. 1, б и 2, б штриховые линии) представлены в табл. 1. Отметим близость полученных ТЛ-параметров для обоих случаев измерений — после ЗФ и ОСЛ. При этом высокотемпературный ТЛ-пик является более узким, чем низкотемпературный. Приведенные в табл. 1 значения удовлетворительно согласуются с независимыми оценками, полученными для кристаллических порошков AlN из оптических измерений $E_A = 0,58$ и $1,20$ эВ [5], а также по данным для температурной зависимости фотопроводимости $E_A = 0,67-0,85$ и $1,20$ эВ [6]. Близость указанных величин говорит об одних и тех же активно люминесцирующих дефектах в наноструктурированных и кристаллических порошках. Принимая во внимание результаты расчета и анализа литературных источников, можно сделать вывод, что наблюдаемые процессы оптически и термостимулированной рекомбинации протекают с участием дефектов вакансионной природы двух типов в зависимости от положения замещающих атомов кислорода — « $V_{Al}-O_N-3N$ » и « $V_{Al}-2O_N-2N$ ». Данные дефекты характеризуются многоуровневой зонной структурой основных и возбужденных состояний [5]. При этом вакансии алюминия обеспечивают уровни дырочного захвата, а в области примесного кислорода за счет азотного дефицита формируются электронные ловушки.

Кроме этого, несмотря на конкуренцию нескольких процессов в ходе оптической и тепловой стимуляции, кинетические параметры в исследуемых нанопорошках нитрида алюминия слабо зависят от t_{UV} (см. разброс значений расчетных параметров в табл. 1). Это является важным отличием от аналогичных процессов, протекающих, например, в дозиметрических кристаллах $\alpha-Al_2O_3$, где при варьировании

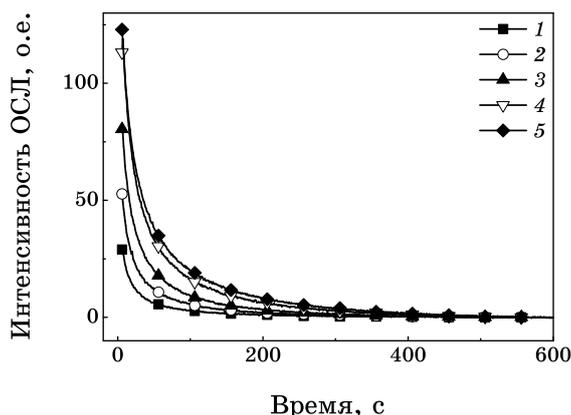


Рис. 3. Обработанные ОСЛ-кривые образцов нанопорошка AlN после УФ-облучения в течение: 1 — 0,5 мин; 2 — 1 мин; 3 — 2 мин; 4 — 5 мин; 5 — 10 мин.

дозы облучения энергия активации меняется в широких пределах $E_A = 0,5-1,2$ и наблюдается ярко выраженный компенсационный эффект [7, 8]. Такая стабильность позволяет говорить о надежной и достоверной оценке дозовых воздействий УФ-излучения с использованием возможных детекторных устройств на основе AlN.

Анализ значений максимальной интенсивности и светосуммы (S) ТЛ-кривых при увеличении времени t_{UV} от 0,5 до 10 мин показал, что S_{TL} для высокотемпературного пика увеличивается в 21,9 раза в случае записи после изотермического ЗФ, а для образцов после регистрации ОСЛ — в 6,9 раза. Для низкотемпературного пика ТЛ-кривых S_{TL} увеличивается в 8,6 и 8,5 раза соответственно. Представленные выше факты указывает на то, что при стимуляции образцов красным лазером в большей степени высвечивается высокотемпературная компонента ТЛ-пика.

Для анализа дозовых зависимостей ОСЛ-свойств исследуемых образцов выполняли выделение полезного ОСЛ сигнала из экспериментальных зависимостей вычитанием фонового сигнала в виде кривых ЗФ, аппроксимированных формулой Беккереля (1) (см. штриховую линию на врезке на рис. 1). ОСЛ-данные после такой математической обработки представлены на рис. 3.

Далее были определены значения I_{MAX} и S_{OSL} для изображенных на рис. 3 кривых. Зависимости указанных выше параметров от времени $t_{UV} = 5-10$ мин представлены на рис. 4, а. Видно, что дозовые зависимости указанных ОСЛ-характеристик в двойных логарифмических координатах близки к линейным с тангенсами углов наклона $k_I = 1,10 \pm 0,05$ и $k_S = 1,03 \pm 0,09$ соответственно. На рисунке 4, а приведена для сравнения дозовая зависимость S_{OSL} без математической обработки, для данной зависимости $k_S = 0,71 \pm 0,03$. Указанный факт

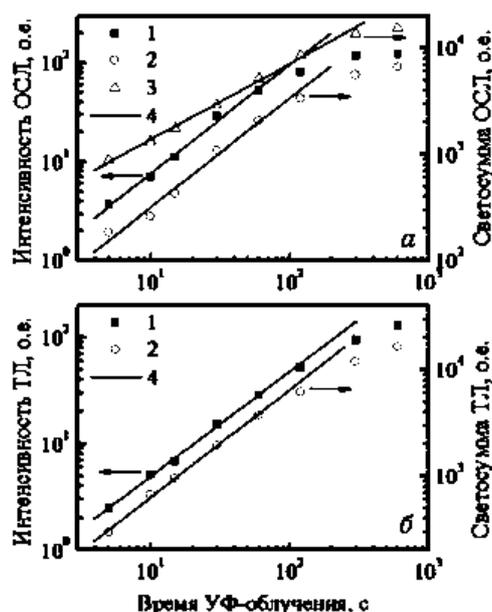


Рис. 4. Дозовые зависимости ОСЛ (а) и ТЛ (б) УФ-облученных образцов нанопорошка AlN для: 1 — максимальной интенсивности; 2 и 3 — светосуммы с и без учета ЗФ соответственно; 4 — линейная аппроксимация дозовых зависимостей.

подтверждает необходимость учета персистентного затухания фосфоресценции при использовании нанопорошков AlN в качестве материала для УФ-дозиметрии.

Аналогичные дозовые характеристики для параметров ТЛ после регистрации ОСЛ приведены на рис. 4, б. Представленные зависимости являются линейными с коэффициентами $k_t = 0,99 \pm 0,03$ и $k_s = 1,01 \pm 0,03$, что еще раз подтверждает возможность создания ТЛ-детекторов на основе нанопорошков AlN для УФ-дозиметрии. Измерение ТЛ-выхода после регистрации ОСЛ-отклика может служить дополнительным способом оценки и контроля достоверности поглощенной дозы ионизирующего излучения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных по исследованию люминесцентных свойств УФ-облученных наноструктурированных порошков AlN показал наличие длительной фосфоресценции после отключения возбуждающего сигнала, которая обусловлена несколькими излучательными каналами релаксации запасенной энергии излучения. С увеличением времени облучения t_{UV} начальная интенсивность

ЗФ возрастает.

При варьировании времени облучения t_{UV} были получены близкие значения для параметров формы экспериментальных ТЛ пиков, измеренных после ЗФ и ОСЛ, и для кинетических характеристик их элементарных компонентов. Показано, что при стимуляции лазером 660 нм в большей степени высвечивается высокотемпературная составляющая ТЛ-кривых. Сделанные оценки для энергии активации $E_A = 0,65$ и $1,08$ эВ хорошо согласуются с независимыми литературными данными. Установлено, что исследуемые процессы оптически и термостимулированной рекомбинации протекают с участием комплексных дефектов вакансионной природы двух типов: « $V_{Al}-O_N-3N$ » и « $V_{Al}-2O_N-2N$ ». Отсутствие компенсационной связи для энергии активации E_A и частотного фактора s'' говорит о постоянном соотношении в конкуренции между излучательными и безызлучательными релаксационными процессами, протекающими при облучении и стимуляции нитрида алюминия.

Продемонстрировано, что дозовая зависимость светосуммы ОСЛ-сигнала после соответствующего учета персистентного затухания фосфоресценции является линейной в двойных логарифмических координатах. Это позволяет говорить о возможности использования нанопорошков AlN в качестве надежного детекторного материала и достоверной оценке дозовых воздействий УФ-излучения, несмотря на наблюдаемый фединг.

Работа выполнена в рамках госконтракта по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. Вохминцев А. С. благодарит за финансовую поддержку программу «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.») Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Trinkler, L. Botter-Jensen, and B. Berzina, *Rad. Prot. Dos.*, **100**, No. 1–4: 313 (2002).
2. L. Trinkler, B. Berzina, D. Kasjan, and L.-Ch. Chen, *J. Phys.: Conf. Series*, **93**: 1 (2007).
3. R. Chen and S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (Singapore: World Scientific: 1997).
4. L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, and A. G. Wintle, *Optical Stimulated Luminescence Dosimetry* (Amsterdam: Elsevier: 2003).
5. S. Pacesova and L. Jastrabik, *Czech. J. Phys.*, **B29**: 913 (1979).
6. J. Kubatova, J. Pasternak, and V. Zelezny, *Proc. of the Conf. 'Mixed Crystals' (1975)*, p. 119.
7. I. A. Weinstein, A. S. Vokhmintsev, and V. S. Kortov, *Rad. Meas.*, **43**: 259 (2008).
8. I. A. Weinstein, V. S. Kortov, and A. S. Vokhmintsev, *J. Luminescence*, **122–123**: 342 (2007).