

Джолдошов Б.К.¹, Кидибаев М.М.², Слесарев А.И.³

¹Ысык-Кульский государственный университет
722360, Каракол, ул. Тыныстанова, 103

²Институт физико-технических проблем и материаловедения
им. академика Ж.Ж. Жеенбаева Национальной академии наук
Кыргызской Республики, 720071, Бишкек, пр. Чуй, 265А

³Уральский государственный технический университет-УПИ
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
E-mail: bazi@dpt.ustu.ru

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiF:U,SO₄, ОБЛУЧЕННЫХ ПУЧКАМИ ЭЛЕКТРОНОВ

The thermostimulated exoelectron emission (TCEE) and termoluminescence (TL) of LiF:U,SO₄ single crystals irradiated by electron beam have been measured at the 290-800 K temperature region. The influence of SO₄ impurity on position of TCEE and TL peaks has been investigated.

Введение

Активированные ураном кристаллы LiF:U и NaF:U относятся к классу уникальных полифункциональных материалов [1-5]. На основе соактивированных составов (Li,Na)F:U,Me, где Me: Cu, Zn, Ti, Pb, Sc, Sr, предложены термолюминесцентные, сцинтилляционные, абсорбционные и термоэкзоэмиссионные детекторы электромагнитного и корпускулярного излучений [5]. Создаваемые на базе (Li,Na)F:U,Me рабочие вещества для термоэкзоэмиссионных детекторов с повышенными рабочими температурами представляют интерес для высокотемпературной дозиметрии ионизирующих излучений.

Некоторые исследования ряда актуальных термоактивационных процессов, таких как термостимулированная люминесценция (ТСЛ) и термостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ), для кристаллов LiF:U,Me были проведены ранее [5-7]. Основные пики ТСЛ и ТСЭЭ в спектрах кристаллов LiF:U,Me, облученных при комнатной температуре, расположены при 383, 443-463, 493, 533-543 и 613 К [5]. В работе [6] описаны также новые высокотемпературные пики для кристаллов LiF:U,Cu (при 714 К, глубина ловушки 1,54 эВ) и LiF:U,Sr (при 737 К, глубина ловушки 1,59 эВ). Однако в этих и в других работах круг исследуемых соактиваторов был недостаточно полон и далеко не всегда проводились синхронные ТСЛ- и ТСЭЭ-измерения, тем более в одинаковых условиях. В настоящей работе проведены синхронные измерения кривых ТСЛ-ТСЭЭ в одинаковых условиях для ранее не изученных в этом плане кристаллов LiF:U,SO₄, исследовано влияние анионной второй примеси SO₄ на термолюминесцентные и термоэкзоэмиссионные свойства этих кристаллов, а результаты обсуждаются с учетом всех имеющихся данных.

Образцы и методика измерений

Кристаллы LiF:U,SO₄ были выращены усовершенствованным методом Киропулоса в платиновой чашке на воздухе из реактива «особой чистоты» (ОСЧ) в лаборатории кристаллофизики Института физики НАН Кыргызской Республики. Лиганды вводили в шихту перед выращиванием кристалла в виде азотнокислого уранила UO₂(NO₃)₂ и

сульфата лития (Li_2SO_4). Спектральный анализ образцов показал, что содержание урана составляет 0,01 мол.% в кристаллах LiF:U,SO_4 [7].

Измерения ТСЛ и ТСЭЭ выполнены на автоматизированном экзоэмиссионном спектрометре (АЭЭС) в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па. Система регистрации электронной эмиссии спектрометра включает в себя детектор электронов (ВЭУ-6) и блоки программно-управляемой аппаратуры КАМАК (усилитель-дискриминатор, цифровой интенсиметр, источник высоковольтного питания) [8]. Эмиссия электронов регистрируется в диапазоне скоростей счета $10-10^6$ имп/с в автоматическом и ручном режимах. Измерительный тракт экзоэмиссионного спектрометра включает также систему термостимуляции, обеспечивающую линейный нагрев образцов в диапазоне 300-800 К со скоростью 0,1-1,0 К/с и термостатирование. Спектрометр имеет систему возбуждения, состоящую из электронной пушки с блоками питания и управления. Пушка обеспечивает облучение образцов импульсными пучками электронов с энергией 150 кэВ при плотности тока до 150 А/см^2 и длительности импульса 10 нс (флюенс одного импульса 10^{12} см^{-2}). Спектрометр оборудован и оптическим каналом для регистрации термостимулированной люминесценции с использованием «солнечно-слепого» фотоэлектронного умножителя, чувствительного только в УФ- и ВУФ-областях спектра. Экспериментальная установка имеет вычислительную управляющую систему, содержащую пакеты программ управления CONTROL и обработки экспериментальных данных PROCESS [9]. Спектры ТСЛ и ТСЭЭ измерялись одновременно.

Образцы кристаллов LiF:U,SO_4 (размеры образцов $0,1 \times 0,5 \times 0,5$ см) облучали импульсными пучками электронов (флюенс 10^{13} см^{-2}). После облучения образцы нагревали в диапазоне температур 300-800 К со скоростью 0,4 К/с.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты синхронного измерения кривых ТСЛ и ТСЭЭ кристаллов LiF:U,SO_4 , облученных электронами. Для кривых ТСЭЭ обнаружено два максимума. Доминирующим является максимум, соответствующий полосе экзоэлектронной эмиссии, расположенной в интервале температур 285-320 К. Вторая, менее интенсивная, но широкая полоса экзоэлектронной эмиссии (состоящая из нескольких перекрывающихся полос) расположена в области 330-440 К. Примерно в тех же температурных диапазонах обнаружены две полосы ТСЛ. Эти полосы ТСЛ были зарегистрированы «солнечно-слепым» ФЭУ только благодаря наличию УФ-полос свечения LiF:U,SO_4 (которые были обнаружены нами при импульсном катодолуминесцентном возбуждении – рис. 2). Свечение, связанное с урановыми центрами свечения (область 480-600 нм), не регистрируется «солнечно-слепым» ФЭУ при регистрации ТСЛ. Позиции полос ТСЭЭ в температурной области 330-440 К сдвинуты в сторону высоких температур по сравнению с позициями полос ТСЛ в той же области. Это соответствует результатам анализа кинетических уравнений М. Фока [10] для кристаллофосфора с учетом экзоэмиссионных процессов.

$$j_{\text{Э}} = \frac{dq}{dt} = \sigma_{\text{Э}} N^{-},$$

где $j_{\text{Э}}$ – ток экзоэмиссии; q – число экзоэлектронов; N^{-} – число электронов в зоне проводимости; $\sigma_{\text{Э}}$ – вероятность выхода электрона, находящегося в зоне проводимости, за пределы кристалла. Такой анализ показал [11], что вблизи максимума термовысвечивания

$$\frac{d|j_{\text{Э}}|}{dT} > 0,$$

что означает, что максимум экзоэмиссии сдвинут относительно максимума термовысвечивания в сторону более высоких температур.

Отметим, что высокотемпературные пики ТСЭЭ, характерные для составов LiF:U,Cu и LiF:U,Sr с катионными вторыми примесями [6], в исследуемых кристаллах LiF:U,SO_4 с анионной второй примесью не обнаружены. Это может быть связано с тем, что примесь SO_4 увеличивает эффективность запасаания экзосумм на мелких ловушках и блокирует процесс запасаания экзосумм на глубоких ловушках.

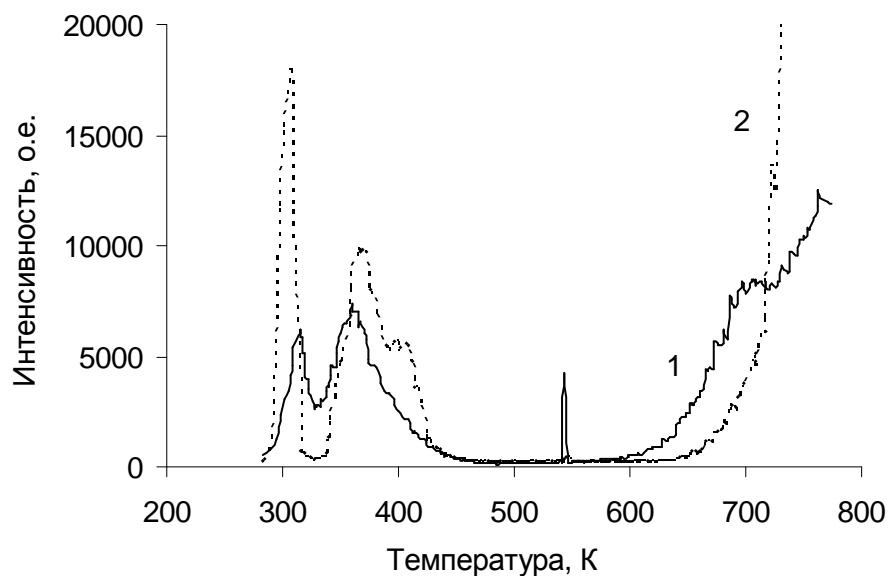


Рис. 1. Спектры ТСЛ (1) и ТСЭЭ (2) кристаллов LiF:U,SO_4

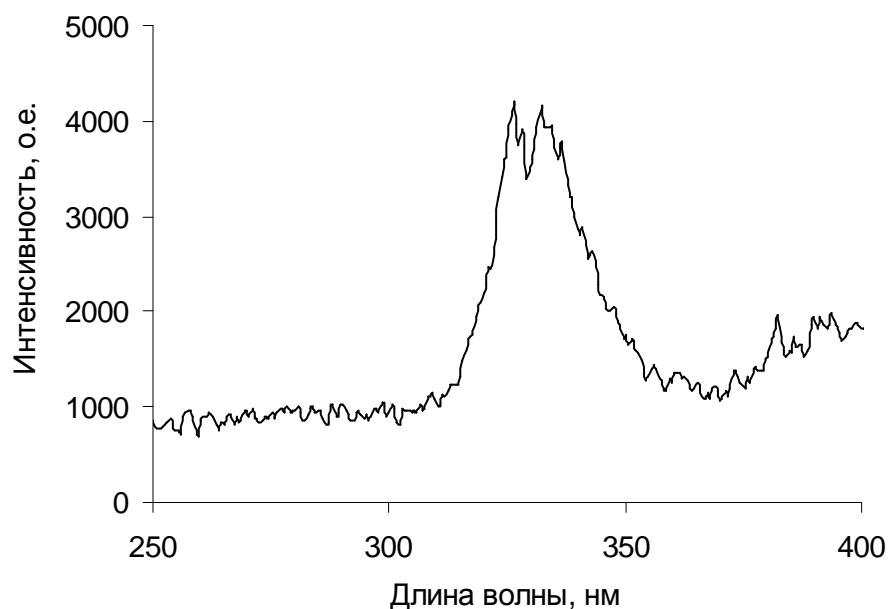


Рис. 2. Спектр импульсной катодолуминесценции LiF:U,SO_4

Из полученных экспериментальных результатов видно, что для кристалла LiF:U,SO_4 температурная область активной термоэмиссии электронов совпадает с областью терморазрушения агрегатных электронных центров окраски: F_2^- , F_2^{+} и F_3^- -типов (полосы поглощения последних при 440, 643 и 834 нм соответственно). Температурная область

начала наибольшего ослабления F_2 -полосы ($\lambda = 440$ нм, наиболее интенсивной из всех полос агрегатных центров окраски) согласуется с положением максимума на кривых ТСЭЭ (330-440 К). На заполнение ловушек, связанных с агрегатными центрами окраски, обуславливающих запасание светосумм и экзосумм, оказывают влияние, как отмечено выше, SO_4 -ионы.

Термическая делокализация электронов из ловушек может сопровождаться целым рядом рекомбинационных процессов со сложными дырочными центрами, продуктами которых могут быть Н-центры и экситоны. При возбуждении активаторной U^{6+} -люминесценции в процессе термостимуляции (которая наблюдается визуально, но не регистрируется «солнечно-слепым» ФЭУ) возможны прямые рекомбинации электронов, освобожденных из электронных ловушек с дырочными активаторными центрами свечения. Возможны и другие процессы:

1) при захвате Н-центра анионной вакансией – преобразование Н-центров в V_k -центры с последующей рекомбинацией V_k -центров с электронными активаторными центрами свечения;

2) резонансная передача энергии мигрирующего экситона активаторным центрам свечения;

3) создание околоактиваторного экситона и передача энергии возбуждения активатору. Рассмотренные механизмы ТСЛ и ТСЭЭ требуют уточнения и дополнительных исследований с использованием регистрирующего тракта с фотоприемником, чувствительным не только в ВУФ-, но и в видимом диапазоне.

В заключение авторы выражают благодарность профессорам УГТУ-УПИ Б.В. Шульгину, В.С. Кортovu и доценту А.Н. Черепанову за помощь в работе.

Литература:

1. *Runciman W.A.* // Nature. 1995. Vol.175, №4468. P.39-47.
2. *Феофилов П.П.* // Опт.и спектр. 1959. Т.7, вып.1. С.126-128.
3. *Каплянский А.А., Москвин Н.А.* // Опт.и спектр. 1962. Т.13, вып.4. С.542-549.
4. *Беляев Л.М., Добржанский Г.Ф., Феофилов П.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1961. Т. 25, № 4. С.548-556.
5. *Кидибаев М.М.* Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F-U,Me / *М.М. Кидибаев*; ред. *Б.В. Шульгин*. Каракол; Екатеринбург: ИГУ, УГТУ, 1999. 220 с.
6. *Слесарев А.И., Жамангулов А.А., Кидибаев М.М., Кортov В.С., Шульгин Б.В.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26, вып.9. С.60-64.
7. *Кабыл уулу Адыл.* Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах фтористого лития, легированных двойными примесями. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / *Кабыл уулу Адыл*. Бишкек: НАН Кыргызской республики, 2004. 18 с.
8. *Кортov В.С., Исаков Г.В., Слесарев А.И.* // Дефектоскопия. 1996. № 1. С.50-59.
9. *Исаков В.Г., Главатских И.А., Кортov В.С.* // Дефектоскопия. 1998. № 12. С.14-27.
10. *Фок М.В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / *М.В. Фок*. М.: Наука, 1964. -412 с.

Термостимулированная люминесценция и экзоэлектронная эмиссия волоконных кристаллов NaF-Cu и NaF-U,Cu / *Т.С. Королева, А.И. Слесарев, А.Н. Черепанов, М.М. Кидибаев, Б.К. Джолдошов, А.А. Жамангулов, Б.В. Шульгин, Ch. Pedrini, K. Lebbou, J.-M. Fourmigue, B. Hautefeuille, L.Grosvalet* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. Вып.16. С.123-136