

УДК 535.377 (575.2) (04)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИПОЛИМЕРА НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ ДОЗИМЕТРОВ

К.Р. Курбанов – инженер

Methods of thermo-active spectroscopy in researches of defect formation in crystalline semi-conductor and dielectric materials as well as polymer and amorphous patterns are studied.

Методы термоактивационной спектроскопии (ТАС) широко применяются при исследовании процессов дефектообразования в кристаллических полупроводниках и диэлектриках и значительно реже в полимерах и аморфных структурах.

Физическая природа, лежащая в основе методов ТАС, одна: при изменении температуры объекта по определенному закону термически стимулируется переход из неравновесного состояния в новое, приближающееся к равновесному. Этот переход может сопровождаться излучением света (термостимулированная люминесценция – ТСЛ), эмиссией электронов (термостимулированная электронная эмиссия – ТСЭЭ), изменением проводимости (термостимулированная проводимость – ТСП) и т.п. Анализ температурной зависимости изменяющегося физического свойства объекта позволяет исследовать параметры электрически или оптически активных дефектов, механизмы происходящих в этом веществе релаксационных процессов [1, 2].

Создание лазеров на основе растворов органических красителей дало мощный инструмент для изучения процессов взаимодействия излучения с веществом [3]. Из-за некоторых технологических и эксплуатационных недостатков жидких активных лазерных сред (АЛС) по сравнению с твердотельными следующим

этапом развития лазеров на органических соединениях явилось создание АЛС на основе полимеров [4].

Наиболее широкое применение в этих целях нашел полиметилметакрилат. Общим недостатком всех полимерных активных элементов является их недолговечность, поскольку они подвержены влиянию температуры, света и т.п.

Эпоксидные полимеры превосходят традиционные оптические пластмассы по целому ряду различных физико-химических характеристик: высокие тепло- и термостойкость, твердость, адгезия к стеклу, химическая стойкость и др. Таким образом, эпоксидные полимеры весьма перспективны для создания твердотельных АЛС.

Цель настоящей работы – выбор технологического режима получения эпоксиполимера методом ТСЛ.

Облучение полимера ультрафиолетовым (УФ) светом производилось лампой ЛД(Д) мощностью 400 Вт через комбинацию светофильтров, выделяющих УФ-излучение с $\lambda_{\max} = 300$ нм, в азотном криостате через кварцевое окно при $T = 100\text{K}$. Интегральное свечение регистрировалось ФЭУ-79. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой, один спай которой помещался непосредственно на поверхности образца, а второй помещался в сосуд Дьюара с тающим

льдом. Нагрев образца осуществлялся с постоянной скоростью 0,15 к/с через медный кристаллодержатель криостата с помощью электронагревателя. Исследованные эпоксиполимеры, отвержденные при 100°C – № 1, 140°C – № 2 и 200°C – № 3, показали возможность их использования для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского излучения. Высокотемпературная часть кривой ТСЛ имеет пик в области 500К и наличие примесных ионов в полимере приводит к изменению его интенсивности (рис. 1).

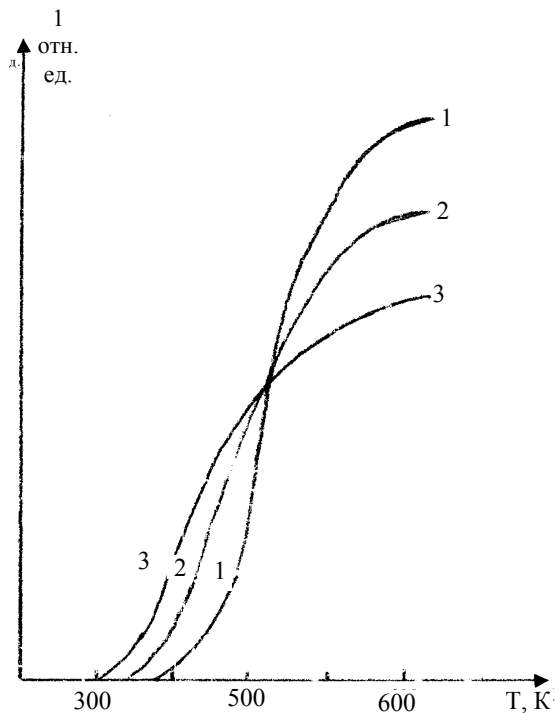


Рис. 1. Интегральные кривые ТСЛ неокрашенного полимера, полученного при различных технологических режимах.

Температура отверждения:
1 – 100°C, 2 – 140°C, 3 – 200°C.

Подобное изменение кривой ТСЛ характерно для сульфата калия с примесями, хорошо захватывающими электроны. За наблюдаемые пики термостимулированной люминесценции можно утверждать ответственна электронная рекомбинация.

Свечение резко возрастает в области температур стеклования полимера 450–500К, где велика роль термоокислительных процессов.

Характерного пика ТСЛ не наблюдается вплоть до температуры, при которой полимер начинает сгорать.

Изменения ТСЛ показали, что в неактивированных кристаллах имеются две полосы рентгенолюминесценции с максимумами при 4,1 и 3,8 эВ. При этом в более качественных кристаллах коротковолновая полоса ослабляется. Это позволяет отнести полосу 4,1 эВ с возбуждением при 5,8 эВ к дефектным участкам кристалла, возникающим вследствие наличия неконтролируемой примеси.

Энергия активации процесса E_T определялась методом начальных приращений, в котором начальная стадия кривой независимо от порядка кинетики зависит от интенсивности свечения $I(T)$ может быть записана в виде [1, 2]:

$$I(T) = A \exp(-E_T / kT),$$

где A – постоянная, не зависящая от температуры T ; k – постоянная Больцмана.

При введении в эпоксиполимер красителя появляется характерный пик в области 340–350К (рис. 2).

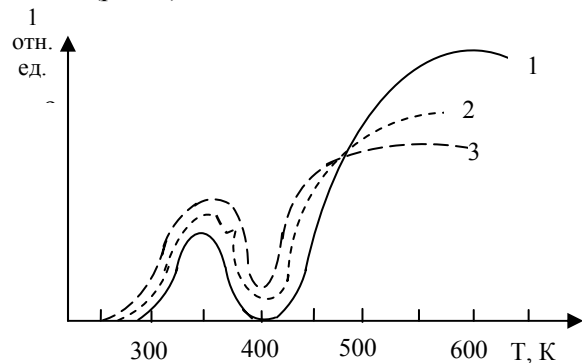


Рис. 2. Интегральная кривая ТСЛ эпоксиполимера с различной концентрацией родамина 6Ж:

1 – $5,2 \cdot 10^{-7}$ г/г; 2 – $4,6 \cdot 10^{-5}$ г/г; 3 – $1,8 \cdot 10^{-5}$ г/г.

Соответствующие значения E_T приведены ниже.

	№ 1	№ 2	№ 3
$E_T, \text{эВ}$	3,41	2,82	2,63

Отсюда видно, что для различных режимов получения эпоксиполимера как энергия

активации процесса, так и начало в температурной шкале процесса рекомбинации значительно различаются. Поскольку энергия E_T характеризует высоту барьера для термоокислительных реакций, то соответственно качество полученного эпоксиполимера зависит от температуры отверждения.

В аррениусовых координатах кривые спрямляются и пересекают ось абсцисс в точке, соответствующей температуре стеклования T_g .

Исследования показали линейную зависимость запасенной светосуммы от поглощенной дозы радиации, что позволяет использовать эпоксиполимеры в качестве дозиметров ионизирующего излучения.

Эпоксиполимеры по многим свойствам лучше, чем полимеры – полиметилметакрилат, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и триацетат.

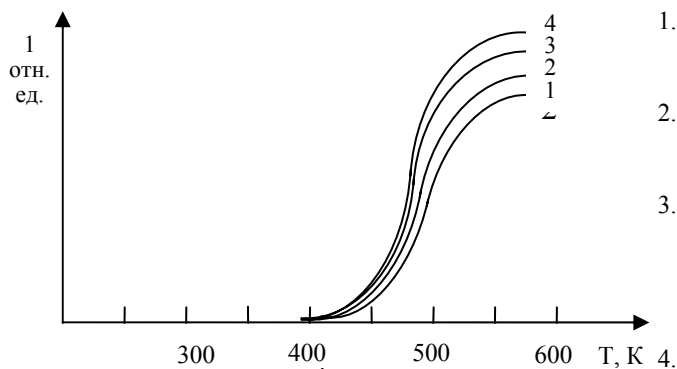


Рис. 3. Интегральная кривая ТСЛ неокрашенного эпоксиполимера после облучения УФ-светом: ($\lambda_m = 300$ нм) при $T = 100$ К в течение времени: 1 – 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 20 мин, 4 – 30 мин.

Образцы неокрашенных эпоксиполимеров толщиной 1 мм подвергались воздействию рентгеновского излучения. В процессе облучения край фундаментального поглощения сдвигался в длинноволновую область спектра (рис. 3). По величине этого сдвига судили о поглощенной дозе радиации.

Таким образом, ТСЛ является простым методом контроля качества получения полимерных материалов, особенно тех, которые перспективны как АЛС.

Среди термолюминесцентных выделяются дозиметры на основе сульфата кальция, активированного ионами Mn, Sm, Dy, Tm. С помощью таких дозиметров можно определять как очень малые дозы, так и сравнительно высокие. Недостатком их является большая скорость фединга (потери информации).

Литература

1. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966. – 342 с.
2. Фок М.В. Введение в кинетику фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966. – 210 с.
3. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений / Под ред. акад. Б.И. Степанова. – Минск: ИФАН БССР, 1978. – 237 с.
4. Дюмаев К.М., Маненков А.А. Прозрачные полимеры – новый класс оптических материалов для лазеров // Квантовая электроника. – № 10. – 1983. – С. 810–818.
5. Первый всероссийский симпозиум по твердотельным детекторам ионизирующих излучений // Сб. тез. докл. – Екатеринбург, 1997. – 87 с.