

УДК 538.915

ПРИРОДА СОБСТВЕННОЙ И ПРИМЕСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ BaSO_4 И CaSO_4

Жаңылысов К. Б.¹, Досполов А.Г.², Әділ Б.³

keleshek92@yandex.kz

¹Докторант ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

²Магистрант ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

³Студент ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Нурахметов Т. Н.

Введение

Кристаллы BaSO_4 и CaSO_4 активированные редкоземельными ионами являются действующими термолюминесцентными дозиметрами. Поглощенная доза в этих кристаллах пропорциональна интенсивности термостимулированной люминесценции (ТСЛ), возникающей при нагревании облученных кристаллов. ТСЛ возникает в результате рекомбинированной люминесценции на центрах захвата. Основными задачами исследования этих дозиметрических кристаллов являются выяснение природы рекомбинационной люминесценции и процессы образования электронно-дырочных центров захвата. Оптические свойства кристаллов CaSO_4 исследованы авторами[1] при комнатной температуре. Измерение спектра отражения кристалла BaSO_4 и CaSO_4 показало, что фундаментальная полоса поглощения начинается с 9,0 – 9,3эВ. Полоса излучения 340 нм наблюдалась в катодолюминесценции [2] и при возбуждении рентгеновскими лучами в CaSO_4 в работах авторов[3,4]. В работе авторов[5] для естественных кристаллов CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 при возбуждении рентгеновскими лучами обнаружено излучение с максимумом при 360 нм. Авторы[5] предполагают что излучение 360 нм связано с рекомбинацией свободных электронов с локализованными дырками SO_4^- . Интенсивность собственного излучения недостаточно для оценки поглощенной дозы в этих кристаллах. Для оценки поглощенной дозы в дозиметрических кристаллах необходимо ввести специальные примеси с высоким, квантовым выходом. Поэтому в кристаллы BaSO_4 и CaSO_4 вводят в виде специальных примесей такие редкоземельные ионы, как Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} и другие.

Во время облучения эффективность создания дефектов в кристаллах с примесями увеличивается в несколько раз. Во время оценки поглощенной дозы в результате рекомбинационного распада электронно-дырочных центров захвата, возле этих примесей возникает примесное излучение. По интенсивности примесного излучения оценивается величина поглощенной дозы. В дозиметрических кристаллах необходимо исследовать

природу собственного рекомбинационного излучения и процесс передачи энергии рекомбинационного излучения к излучателям, т.е. примесям.

Объекты исследования и методика эксперимента.

Нами исследовались естественные кристаллы CaSO_4 (ангидрид) и прессованные порошковые образцы CaSO_4 и BaSO_4 с чистотой 99,99%.

Объекты CaSO_4 и BaSO_4 исследовались методами фотолюминесценции, рентгенолюминесценции, вакуумно-ультрафиолетовой и термоактивационной спектроскопии.

Облучение объектов исследования проводилось из рентгеновской трубки БСВ-23 с медным анодом, ток трубки составлял 10 мА, напряжение 40 кВ. Энергия рентгеновских фотонов составляла 10-15 кэВ. Рентгеновское излучение в сульфатах создает высокоэнергетические электронно-дырочные пары, которые каскадно трансформируются на низкоэнергетические электронно-дырочные пары. Как сказано выше, собственное излучение и процесс дефектообразования в сульфатах связаны с распадом низкоэнергетических электронно-дырочных пар (их энергия порядка 10 эВ). При рентгеновском возбуждении концентрация низкоэнергетических электронно-дырочных пар на несколько порядков больше, чем при возбуждении ультрафиолетовым излучением.

Для возбуждения в ультрафиолетовой области спектра использовалась дейтериевая лампа D200VUV (Heraeus Noblelight, Germany) с энергией фотонов $6,2 \div 11,5$ эВ, и ксеноновая лампа XBO 150W (OSRAM, Germany) с энергией фотонов $1,5 \div 6,2$ эВ.

Для измерения спектров излучения и возбуждения в спектральной области $1,5 \div 6,2$ эВ использовался спектрофлуориметр Solar CM 2203. Измерения спектров возбуждения и излучения в области спектра $3 \div 11,5$ эВ проводились на вакуумном монохроматоре, собранной по схеме Seya-Namioka, в широкой области температур $15 \div 300$ К. Регистрация излучения кристаллов проводилась через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ (Photomultiplier tube) 1P28 (Hamamatsu, Japan). Спектр возбуждения исправлен на спектральное распределение интенсивности возбуждающего излучения.

Метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) является одним из основных экспериментальных методов исследования центров захвата в диэлектриках. Для получения кривых ТСЛ исследуемый кристалл охлаждается до температуры 77 К (иногда до 15 К). В этих условиях кристалл возбуждается некоторое время УФ-излучением, рентгеновским излучением и др. ионизирующим излучением. После прекращения возбуждения, кристалл нагревается с постоянной скоростью 0,2 град/с и измеряется интенсивность термолюминесцентного излучения в зависимости от температуры. С помощью метода ТСЛ можно получить такие основные характеристики центров захвата, как энергия ионизации E_i и вероятность тепловой ионизации w_0 . Максимум кривой ТСЛ соответствует разрушению определенных центров захвата. Появление пиков ТСЛ после облучения означает создание определенных дефектов, т.е. центров захвата. На этой же установке можно измерить температурную зависимость фото- или рентгенолюминесценции.

Результаты и их обсуждение

В работе исследованы собственное и примесное излучения кристалла BaSO_4 и CaSO_4 .

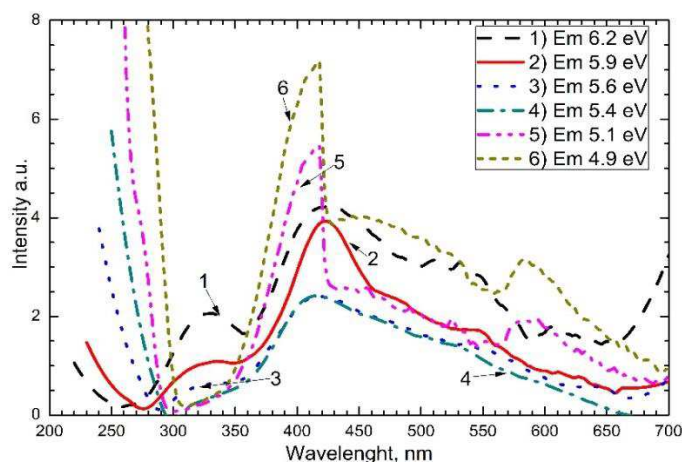


Рисунок 1– Спектр излучения кристалла BaSO₄ .При возбуждении: 6,2 эВ, 5,9 эВ, 5,6 эВ, 5,4 эВ, 5,15 эВ и 5,0 эВ

На рисунке 1 показан спектр излучения кристалла BaSO₄ (порошок с чистотой 99,99%) при возбуждении фотонами с энергией 6,2 эВ появляются основная полоса излучения при 330 нм, 400-420 нм, 450-470 нм и 530-550нм. Эти же полосы излучения появляются при возбуждении фотонами с энергией 5,9эВ, 5,6эВ, 5,4эВ, 5,15эВ и 5,0эВ. С уменьшением энергии возбуждающего фотона интенсивность этих полос постепенно уменьшается до минимального значения. Аналогичные результаты получены для кристалла CaSO₄.

На рисунке 2 приведены спектры излучения кристалла BaSO₄ при возбуждении фотонами с энергией 6,9 ÷12,4эВ при 300К. Из рисунка видно что появляется широкая полоса излучения с максимумом при 320 нм.

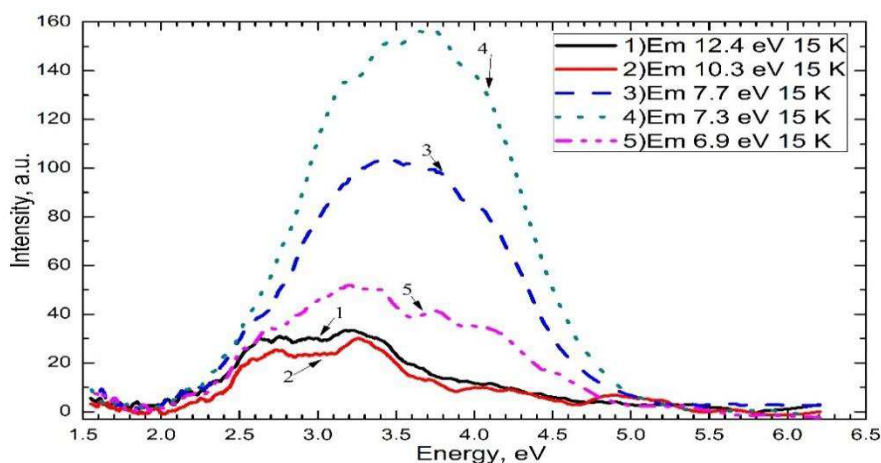


Рисунок 2. Спектр излучения кристалла BaSO₄ .При возбуждении: 12,4 эВ, 10,3 эВ, 7,75 эВ, 7,3 эВ, 6,9 эВ

При разложении широкой полосы излучения которая возникает при возбуждении кристалла BaSO₄ низкоэнергетическими фотонами с энергией 5,0-6,2 эВ. Широкая полоса излучения с максимумом при 320нм эффективно возбуждается при энергиях фотонов при 7,75эВ и 7,3эВ, менее эффективно при энергиях фотонов 10,3 и 12,4эВ.

На рисунке 3 показана температурная зависимость полосы излучения 400 нм для образца BaSO₄. Из рисунка 3 видно что полоса излучения разгорается в температурных

областях 200-230К, 280-300К и 340-360К. Разгорания полос излучения в температурных интервале должно быть связано с распадом электронно-дырочных центров захвата.

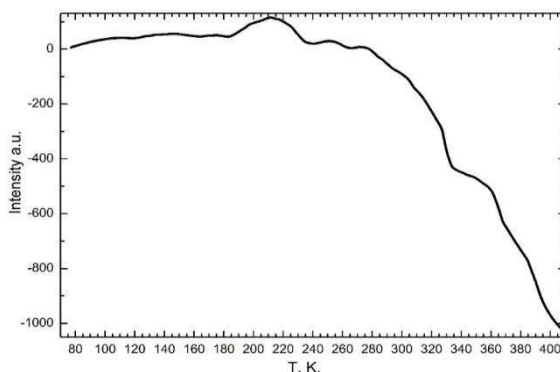


Рисунок 3 – Температурная зависимость полосы излучения BaSO_4 при 400нм.

На рисунке 4 представлены спектры рентгенолюминесценции природного кристалла CaSO_4 при температуре жидкого азота и при 300К.

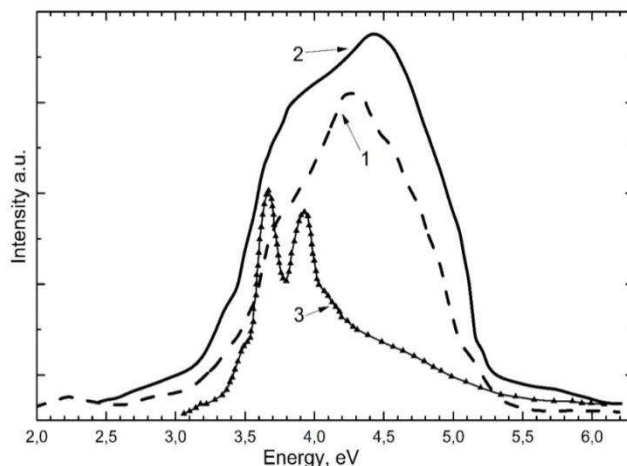


Рисунок 4 – Рентгенолюминесценции природного кристалла CaSO_4 при 1) 80 К. 2) 300 К. 3) фосфоресценция при 80 К.

Из рисунка 4 видно, что в облученном CaSO_4 появляется широкая полоса излучения с несколькими максимумами при 250нм, 280-290нм, 320нм, 340нм, 400нм при температуре 80К (кривая 1) и 300К (кривая 2). На этом же рисунке 4 представлена (кривая 3) фосфоресценция кристалла CaSO_4 после прекращения облучения рентгеновскими лучами при 80К. Известно, что в природном ангидрите (CaSO_4) всегда присутствует небольшое количество Ce^{3+} . Из рисунка 4 (кривая 3) видно, что в фосфоресценции проявляется полоса излучения при 320 нм и 340 нм, соответствующие внутрицентровому излучению Ce^{3+} в матрице CaSO_4 .

На рисунке 5 (кривая 1) представлена кривая ТСЛ облученного рентгеновскими лучами кристалла CaSO_4 (ангидрит) при 80К в течение 10 минут. Из рисунка 5 (кривая 1) видно, что появляются пики ТСЛ при 120-180К, 270-280К, 390-410К и 470-490К.

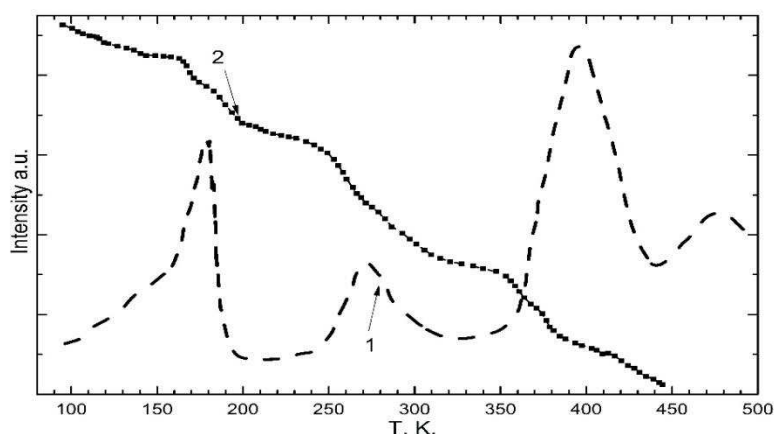


Рисунок 5 – 1) ТСЛ облученного рентгеновскими лучами кристалла CaSO_4 (ангидрит) при 80 К в течение 10 минут.

2) Температурная зависимость полосы излучения 280 нм.

На этом же рисунке 5 (кривая 2) представлена температурная зависимость полосы излучения при 280 нм. Из рисунка 5 (кривая 2) видно, что полоса излучения постепенно уменьшается в температурном интервале 120-180К, 270-280К, 360-440К где проявляются пики ТСЛ облученном CaSO_4 . Температурная зависимость для полосы излучения 340нм соответствующая внутрицентровому излучению примеси Ce^{3+} разгорается в интервале температур где наблюдаются пики ТСЛ облученного кристалла CaSO_4 при 80К.

Заключение

Предполагаем, что полосы излучения при 320нм в BaSO_4 и 280-290нм в CaSO_4 соответствуют собственному излучению этих кристаллов. Эти полосы излучения возникают при рекомбинации свободного электрона с не эквивалентно расположенными локализованными дырками SO_4^- . Электронно-дырочные центры захвата возникают возле примеси Ce^{3+} в кристалле CaSO_4 . В области температур где появляются пики ТСЛ делокализуется дырки (SO_4^-) и рекомбинируют с электронными центрами захвата. Энергия рекомбинационного процесса передается примесям Ce^{3+} . Во всех пиках ТСЛ излучателем является примесь Ce^{3+} . Длинноволновые излучения связываются с электронными переходами на центрах захвата.

Список использованных источников

1. Bel'skiy A., N.Kamenskikh I. A., Mikhailin V. V., Shpinkov I. N., Vasiliev A. N. Electronic Excitation in crystals with complex oxianions. //Physica Scripta – 1990. Vol.41. –P.530-536.
2. Gerome V., Tacconi P., Laproz D., Prevost H., Bauer A. Thermoluminescence of undoped and Dy – doped CaSO_4 : Influence of the preparation methods. // Radiation Protection Dosimetry -1996. -Vol. 65, № 1-4. -P.309-312.
3. Peto A., Keleman A., Ötvös N. Radioluminescence characteristics of $\text{CaSO}_4\text{:Dy,Cu}$. // J.Luminescence -1997. -Vol.72-74. -P.778-780.
4. Lewandowski A.C., Bazkyoumb J.H., Matsuz V.K. Thermoluminescence emission, excitation and stimulation spectra of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$. // Radiation Protection Dosimetry -1996. -Vol.65, № 1-4. -P. 281-286.
5. Gaft M. L., Bershov L. V., Krasnaya A. R., Yaskolko V. Ya., Luminescence centers in anhydrite, barite, celestite, and their synthesized analogs. // Physics and chemistry of minerals – 1985. – Vol 11. – P. 255-260.