

Төлеков Д.А.¹, Әлібай Т.Т.¹, Манат А.²doszhan.ta_93@mail.ruДокторанты¹, магистранты² ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель - Нурахметов Т.Н.

Введение

Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов широко применяются в производстве и в научных исследованиях в качестве дозиметров, сцинтилляторов и различных детекторов. Для улучшения эксплуатационных характеристик дозиметров и сцинтилляторов, т.е., для увеличения их чувствительности к внешним воздействиям, необходимо изучить фундаментальные процессы трансформации энергии высокоэнергетических электронных возбуждений в низкоэнергетические электронные возбуждения. Кристаллы Li_2SO_4 активированные ионами редкоземельных элементов, используются в качестве люминофоров и дозиметров. [1,9]. В кристаллах, используемых в качестве сцинтиллятора, люминофора и т. д., энергия первичного ионизирующего излучения с определенной эффективностью преобразуется в видимое излучение, которое можно зарегистрировать. В другом случае, в кристаллах работающих как дозиметры, энергия первичного ионизирующего излучения может запасаться в виде дефектов, т.е. в виде электронно-дырочных центров захвата. Поэтому в качестве люминесцентных материалов используют некоторые сульфаты щелочных металлов, в том числе кристаллы или порошки Li_2SO_4 , активированные ионами редкоземельных элементов. Для таких практических применений нам необходимо исследовать механизмы передачи энергии от матрицы к различным излучателем т.е. редкоземельным примеси, и образование электронно-дырочных центров захвата.

Передачи энергии от матрицы к излучательным осуществляются собственными излучениями. Случае работы как TLD дозиметры нужно знать накопление дефектов. Для этого нам необходимо изучить природы собственного излучение и дефектообразование в кристалле или в порошке Li_2SO_4 .

Объекты и методы исследования

Кристаллы Li_2SO_4 выращены из насыщенного водного раствора методом медленного испарения при температуре 60 °С. Из кристалла вырезались пластинки толщиной 3 – 5 мм и диаметром 10-15 мм.

Для измерения спектров излучения в спектральной области 1,5÷6,2 эВ использовался спектрофлуориметр Solar CM 2203. Измерения спектров возбуждения и излучения в области спектра 4÷12 эВ проводились на вакуумном монохроматоре, собранной по схеме Seya-Namioka, в широкой области температур 15÷300 К. Регистрация излучения кристаллов проводились через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ (Photomultiplier tube) 1P28 (Hamamatsu, Japan). Спектр возбуждения исправлен на спектральное распределение интенсивности возбуждающего излучения.

Облучение объектов исследования проводились из рентгеновской трубки БСВ-23 с медным анодом, ток трубки составлял 10 мА, напряжение 40 кВ. Энергия рентгеновского фотона составляет 10-15 кэВ. Для возбуждения в вакуумно-ультрафиолетовой области спектра использовалась дейтериевая лампа D200VUV (Heraeus Noblelight, Germany) с энергией фотонов от 6,2 эВ до 11,5 эВ, и ксеноновая лампа XBO 150W (OSRAM, Germany) с энергией фотона от 1,5 эВ до 6,2 эВ.

Результаты эксперимента и их обсуждения

Для выяснения природы собственных излучений кристалла Li_2SO_4 были измерены спектр излучения и возбуждений при энергиях фотона 4,96 эВ при 80 К и при 300 К. На рисунке 1 представлена спектр излучения кристалла Li_2SO_4 облученного фотонами с энергией 4,96 эВ при 300 К (кривая 1) и 4,96 эВ при 80 К (кривая 2). Видно, что появляются

коротковолновые полосы при 2,9-3,0 эВ, 2,3-2,4 эВ связанные с образованием электронно-дырочных центров захвата Li_2SO_4 .

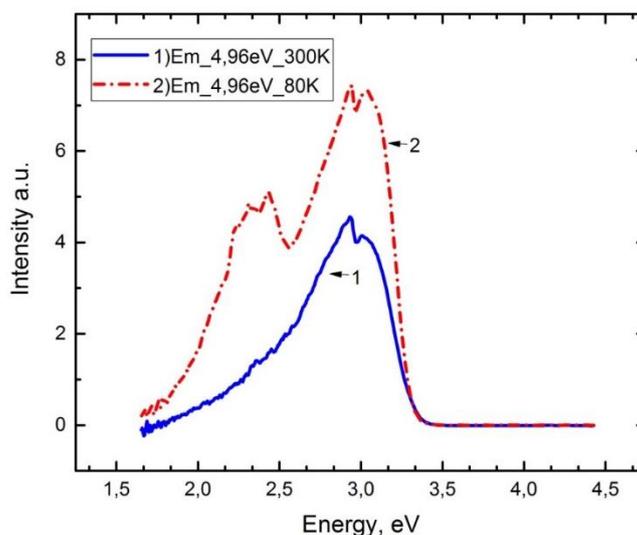


Рисунок 1 - Спектр излучения кристалла Li_2SO_4 облученного фотонами с энергией:
1) 4,96 эВ при 300 К 2) 4,96 эВ при 80 К

На рисунке 2 представлен спектр возбуждения длинноволновых полос рекомбинационного излучения 2,4 эВ (кривая 1) при 300 К и 2,4 эВ (кривая 2) при 80 К. Видно, что полоса излучения 2,4 эВ возбуждается при энергии фотонов 3,4 эВ, 4,0 эВ и 4,6 эВ. Вторая длинноволновая полоса излучения 2,4 эВ также возбуждается при энергии 3,4 эВ, 4,0 эВ, 4,6 эВ при 80 К, а интенсивность увеличивается несколько раз.

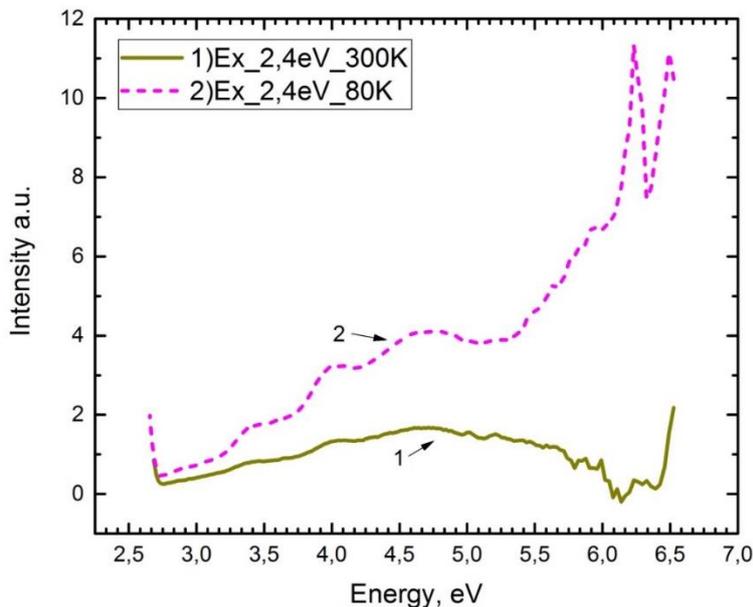


Рисунок 2 - Спектр возбуждения Li_2SO_4 для длинноволновых полос излучения
1) 2,4 эВ при 300 К 2) 2,4 эВ при 80 К

Интенсивность коротковолновой полосы излучения 3,7÷3,8 эВ с увеличением времени облучения или поглощенной дозы меняется незначительно, интенсивность всех длинноволновых полос излучения постепенно увеличивается со временем облучения.

Чувствительность ионных кристаллов зависит от механизмов релаксации собственных электронных возбуждений. Исследование классических кристаллов, в том числе щелочно-галоидных кристаллов, известно, что основным условием чувствительности кристаллов

является автолокализация электронных возбуждений. В сульфатах щелочных металлов дырка должна локализоваться в анионном комплексе SO_4^{2-} . В результате возбуждения кристаллов образуются свободные электроны в зоне проводимости, а дырка должна локализоваться в виде радикала SO_4^- [10]. Поэтому максимумы полос излучения возникающих при рекомбинации электронов на центрах захвата будут отличаться.

Появление коротковолновых полос излучения при 3,7-3,8 эВ, 4,1-4,2 эВ, а также длинноволновых полос излучения 3,0-3,1 эВ, 2,6-2,7 эВ и 2,3-2,4 эВ свидетельствует о том, что при облучении часть электронно-дырочных пар рекомбинируют излучательно, а другая часть накапливается в виде дефектов решетки.

Знание спектрального положения собственного излучения в Li_2SO_4 позволяет подобрать активатора для получения нужной длины волны излучения при использовании их производственных или медицинских учреждений.

Увеличение интенсивности рекомбинационной люминесценции в кристалле Li_2SO_4 связано с появлением дополнительных фотонов при рекомбинации предварительно накопленных центров захвата помимо стационарной фотолюминесценции и рентгенолюминесценции. Стационарная фотолюминесценция и рентгенолюминесценция возникают в результате рекомбинации электронов находящихся в локальном состоянии с локализованными дырочными центрами захвата. Если время жизни электронов в локальном состоянии будет долгим, то в системе образуются электронные и дырочные пары центров захватов.

Заключение

1. Экспериментально выявлено, что в облученном ультрафиолетовыми фотонами с энергией 6-12,4 эВ в Li_2SO_4 появляются излучения в широком спектральном интервале для возбуждения редкоземельных ионов, которые используются в качестве дозиметрических материалов.
2. Показано, что фотоны создают длинноволновые излучения при 3,0-3,1 эВ, 2,6 эВ которые создают электронно-дырочные центры захватов ответственного для формирования дефектов решетки.

Список использованных источников

1. Bunzli J.G., Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 2729-2755.
2. J. Dexpert-ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher, Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates $LnPO_4$, $Ln = La$ or Eu , J. Lumin. 1996. V. 69. P. 203-215.
3. Nair G.B., Dhoble S.J. Highly enterprising calcium zirconium phosphate [$CaZr_4(PO_4)_6: Dy^{3+}, Ce^{3+}$] phosphor for white light emission // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 49235-49247.
4. Upadeo S.V., Moharil S.V. Luminescence of Europium in alkali sulphates // Radiat. Eff. Defects Solids. 1996. V. 138. P. 167-175.
5. Upadeo S.V., Gundurao T.K., Moharil S.V. Mechanism of thermoluminescence in $CaF_2: Eu$ and $CaSO_4: Eu$ phosphors, J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 9459-9468.
6. Dhoble S.J., Moharil S.V., Gundu Rao T.K. Correlated ESR, PL and TL studies on $K_3Na(SO_4)_2: Eu$ thermoluminescence dosimetry phosphor, J. Lumin. 2007. V. 126. P. 383-386.
7. Dhoble S.J., Shahare D.I., Moharil S.V. Synthesis and characterization of $Li_2SO_4: P, RE$ ($RE = Dy$ or Eu), low Z, TLD phosphors, Phys. Status Solidi. 2003. V. 198. P. 183-187.
8. P.D. Sahare, S. V Moharil, A new high-sensitivity phosphor for thermoluminescence dosimetry, J. Phys. D. Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 567-570.
9. Pandey A., Sahare P.D., Bakare J.S., Lochab S.P., Singh F., Kanjilal D. Thermoluminescence and photoluminescence characteristics of nanocrystalline $LiNaSO_4: Eu$ phosphor, J. Phys. D Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 2400-2406.
10. Salikhodzha Zh.M., Nurakhmetov T.N., Akilbekov A.T., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A. Zh., Sadykova B.M., Daurenbekov D.H., Zhanglysov K.B. // Journal of Radiation Measurements 2019. V. 125. P. 19.