

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$

**В.М.Красилинець, В.М.Головей, А.М.Соломон,
П.П.Пуга, І.І. Чичура**

Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017
e-mail: holovey@mail.ru

Проведено модернізацію експериментальної установки для дослідження катодолюмінесценції (КЛ) твердих тіл, яка забезпечує: охолодження та нагрів зразка, контроль температури під час проведення вимірів. Проведено виміри спектрів КЛ монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ в області довжин хвиль 200÷600 нм та діапазоні енергій бомбардуючих електронів 5÷25 кеВ. Встановлено, що зі збільшенням прискорюючої напруги на електронній гарматі від 15 до 25 кВ спостерігається зменшення інтенсивності КЛ, яке обумовлене температурним гасінням люмінесценції та утворенням у кристалах ефективних центрів забарвлення в процесі їх опромінення. Досліджено залежність температури зразка від енергії бомбардуючих електронів.

Вступ

За останні десятиліття в світовій практиці все більшого значення набуває термолюмінесцентна дозиметрія [1,2]. Висока чутливість при малих розмірах дозиметричного датчика, великий діапазон вимірюваної дози, тривалість зберігання інформації, простота і швидкість вимірювань, можливість багаторазового використання детектора сприяли тому, що цей метод зайняв провідне місце в індивідуальному дозиметричному контролі, екологічному моніторингу, радіології і радіобіології, повністю витіснивши фотоплівкові дозиметри [3]. Однак, незважаючи на досягнуті успіхи, і на сьогодні однією з актуальних проблем термолюмінесцентної дозиметрії залишається пошук нових та покращення параметрів вже відомих ефективних матеріалів для реєстрації іонізуючого випромінювання [1, 4]. Її розв'язання ґрунтується на детальному вивченні люмінесцентних властивостей, енергетичної структури та електронних процесів у дозиметричних матеріалах і потребує по-

дальших досліджень в області фізики напівпровідників, хімічного та радіаційного матеріалознавства.

Значний інтерес представляє група термолюмінесцентних матеріалів на основі тетраборату літію (ТБЛ), оскільки саме ці матеріали мають найкращу тканоеквівалентність [1, 5]. Особливої уваги заслуговує легований міддю ТБЛ, для якого характерне зручне спектральне та температурне положення дозиметричного максимуму, широкий діапазон робочих доз і дуже незначна залежність дози від енергії іонізуючого випромінювання [6]. Тому, актуальним на даний час залишається вивчення спектрів люмінесценції легованих міддю монокристалів ТБЛ при різних типах збудження та концентраціях домішки.

Експериментальна установка та методика досліджень

Експериментальна установка, яка детально описана в [7], була модернізована для дослідження КЛ твердих тіл в області

довжин хвиль 200÷800 нм та діапазоні енергій бомбардуючих електронів 5÷50 кеВ з використанням автоматизованої системи реєстрації та управління вимірами за допомогою персонального комп'ютера. Вона складається з вакуумної камери і системи безмасляного відкачування, монохроматора МДР-23, фотоелектронного помножувача (ФЕП), автоматизованої системи реєстрації та пристроїв живлення. В середині вакуумної камери розташовано електронну гармату та додатковий вузол для кріплення досліджуваних зразків твердого тіла. Останній використовується також як детектор електронів для контролю струму електронного пучка.

До нижнього фланця вакуумної камери, через вакуумопровід, приєднано магніторозрядний насос, який дозволяє одержати розрідження в камері не гірше $7 \cdot 10^{-6}$ Тор. На верхньому фланці, що охолоджується проточною водою, змонтовано електронну гармату. Попереднє відкачування вакуумної камери до тиску 10^{-3} Тор здійснюється форвакуумним насосом через маслопоглинаючу, охолоджувану рідким азотом, пастку. Контроль за вакуумом у камері здійснюється за допомогою термопарного вакуумметра ВТ-3 термопарним датчиком ПМТ-2.

Для генерації електронного пучка використовується двохелектродна електронна гармата з катодом прямого розжарювання. Катод гармати виготовлено у вигляді спіралі з торованого вольфрамового дроту. Катод та фокусуючий електрод знаходяться під високим (до 50 кВ) від'ємним потенціалом відносно прискорюючого електрода. Електроди мають циліндричну форму, яка забезпечує необхідну початкову конфігурацію електронного пучка. Далі пучок формується коліматором з двох обмежуючих діафрагм, які дозволяють зберігати його геометрію незалежно від енергії. Електронна гармата, таким чином, забезпечує пучок постійної геометрії у широкому (від 0.5 до 50 кеВ) діапазоні зміни енергії бомбардуючих електронів і струмах до

10 мА. Напруга живлення подається на електронну гармату через високовольтний герметизований керамічний ввід з точністю ± 250 В.

Принцип роботи експериментальної установки наступний. Електронний пучок, сформований електронно-оптичною системою електронної гармати, спрямовується на зразок твердого тіла. Випромінювання, яке збуджується при зіткненні електронів з поверхнею та об'ємом твердого тіла, фокусується кварцовим конденсором через кварцове оглядове вікно на вхідну щілину монохроматора. Для детектування фотонного пучка використовується ФЕП типу ФЭУ-100 або ФЭУ-106. З виходу ФЕП струм подається на вхід вольтметра, який під'єднано за допомогою інтерфейсу IEEE488 до комп'ютера IBM PC. Експериментально одержані спектри корегуються на спектральну чутливість реєструючої системи експериментальної установки, а кінцеві результати записуються у файли. Подальша їх обробка полягає у згладжуванні одержаних кривих та усередненні їх по п'яти незалежних вимірах з використанням стандартного програмного забезпечення.

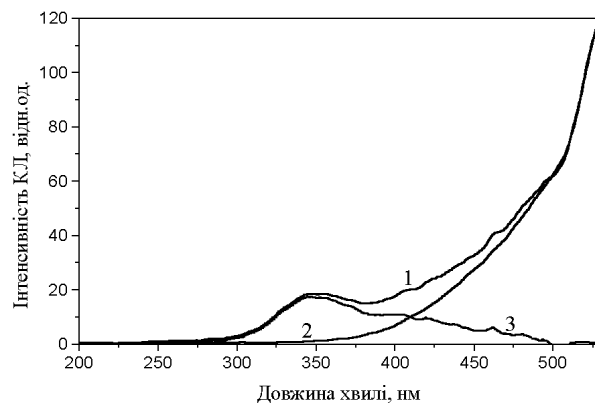


Рис. 1. Спектр катодолумінесценції монокристалу ТБЛ для енергії бомбардуючих електронів 15 кеВ: 1 – оригінальний вид спектру, одержаний під час вимірів; 2 – спектр випромінювання катода електронної гармати; 3 – кінцевий вид спектра після врахування інтенсивності свічення катода електронної гармати.

Під час проведення перших вимірів оптичних спектрів (без наявності у вакуумній камері зразка твердого тіла) в області довжин хвиль 200÷600 нм та діапазоні енергій бомбардуючих електронів 5÷20 кеВ виявилось, що вольфрамова спіраль електронної гармати, яка нагрівається до високої температури, дає інтенсивне оптичне випромінювання у всій видимій області спектра (див. рис. 1, крива 2). Це випромінювання використовувалося нами для юстування експериментальної установки та контролю чутливості реєструючої системи.

Експериментально одержані спектри КЛ твердого тіла можуть бути суттєво спотворені через дисперсію і спектральну залежність коефіцієнта пропускання монохроматора, а також спектральну чутливість фотоприймача [2]. Тому, перед проведенням вимірів, нами ретельно визначалася спектральна чутливість реєструючої системи установки (монохроматора МДР-23 та ФЕП), згідно методики, описаної в [8]. В подальшому ці криві використовувалися для корегування експериментальних спектрів.

Суттєвий вплив на спектри КЛ має і зміна температури досліджуваного зразка під дією бомбардуючих електронів високих енергій. У зв'язку з цим нами було проведено додаткову модернізацію експериментальної установки. Суть такої модернізації полягає в наступному. Було розроблено додатковий вузол, який включає в себе систему охолодження, нагрівання зразка та постійного контролю його температури. Досліджуваний зразок твердого тіла закріплюється на додатковому вузлі, виготовленому у вигляді циліндра, за допомогою металічної діафрагми. Циліндр має два вводи – для подачі та виходу води. Для зняття наведеного заряду на поверхні твердого тіла зразка додатково екрановані металевою сіткою. Проведена модернізація експериментальної установки дозволяє проводити виміри спектрів КЛ в діапазоні від кімнатних температур до 300⁰С. На модернізованій експериментальній установці нами досліджено зміну

температури зразка від енергії бомбардуючих електронів. Виявлено, що зі збільшенням енергії бомбардуючих електронів від 5 до 25 кеВ спостерігається зростання температури зразка монокристалу ТБЛ до 170⁰С.

Результати проведених досліджень та їх обговорення

Нами проведено дослідження спектрів КЛ монокристалів Li₂V₄O₇:Cu в області довжин хвиль 200÷600 нм та діапазоні енергій бомбардуючих електронів 5÷25 кеВ. На рисунку 1 представлено експериментально одержаний при кімнатній температурі спектр КЛ монокристалу ТБЛ для енергії бомбардуючих електронів 15 кеВ (крива 1). В спектрі спостерігається слабоінтенсивний широкий максимум в області 350 нм та зростання інтенсивності КЛ-свічення вище 400 нм. Положення максимуму в області 350 нм узгоджується із літературними даними [9] і відповідає випромінювальному переходу іона Cu⁺.

Кінцевий вид спектрів КЛ монокристалу Li₂V₄O₇:Cu, одержаних після корегування інтенсивності випромінювання вольфрамової спіралі катода електронної гармати та корегування на спектральну чутливість реєструючої системи установки, показано на рисунку 2. Виявлено, що у всіх спектрах спостерігаються два максимуми в області 350 нм та 415 нм, які суттєво перекриваються. Відсутність чітко вираженого максимуму та велика напівширина свідчать про складну їх природу. Встановлено, що зі збільшенням прискорюючої напруги на електронній гарматі від 15 до 25 кВ спостерігається зменшення інтенсивності КЛ-випромінювання. Аналізуючи залежність інтенсивності КЛ від енергії бомбардуючих електронів, можна допустити, що причиною такої (незвичайної) поведінки може бути температурне гасіння люмінесценції внаслідок підвищення температури зразка до 170⁰С при опроміненні потужним електронним пучком. Проведена в даній

роботі модернізація експериментальної установки з можливим охолодженням області кріплення зразка монокристала проточною водою та контролем його температури під час проведення вимірів показала про наявне (майже в 2 рази) температурне гасіння КЛ ТБЛ при високих енергіях. Відносна похибка у визначенні інтенсивності свічення КЛ не перевищувала 10% для найбільших інтенсивностей. Похибка у точності визначення довжини хвилі становила ± 1 нм.

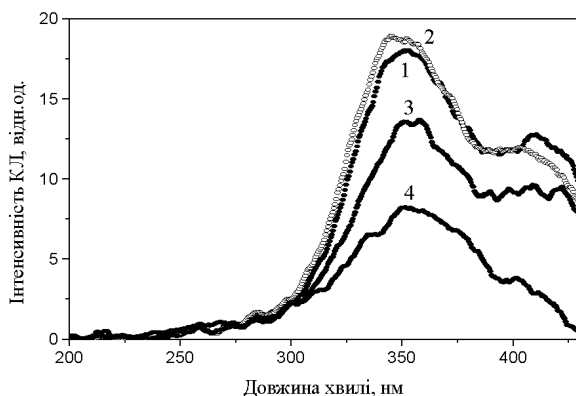


Рис. 2. Спектри катодолумінесценції монокристала ТБЛ для енергій бомбардуючих електронів 10 кеВ (1), 15 кеВ (2), 20 кеВ (3), 25 кеВ (4).

У процесі досліджень нами встановлено, що в результаті багаторазових циклів “опромінення – вимірювання КЛ – зберігання при кімнатній температурі” виникає світло-коричневе забарвлення легованих міддю монокристалів ТБЛ і відбуваються певні зміни в спектрі КЛ, названі в [10] “старінням” монокристалів $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Cu}$. Аналогічна картина спостерігалася нами раніше при дослідженні спектрів рентгенолюмінесценції ТБЛ [11]. Як і у випадку рентгенолюмінесценції, забарвлення в опромінених електронним

пучком монокристалів не зникало при нагріванні до 450 °С. Другою можливою причиною зменшення інтенсивності КЛ у діапазоні від 15 до 25 кеВ є утворення ефективних центрів забарвлення внаслідок підвищеної дифузії іонів літію та міді в радіаційному полі або внаслідок перезарядки існуючих електронних дефектів. Це припущення також є справедливим, оскільки в процесі досліджень виявилось, що частина монокристалу, яка опромінювалася електронним пучком в процесі вимірювання КЛ, набула інтенсивного коричневого забарвлення, в той час, як прикрита металічною діафрагмою частина монокристалу залишалася безбарвною. Виходячи із вищесказаного можна вважати, що основний внесок в процеси “старіння” легованих міддю монокристалів ТБЛ вносять радіаційні фактори.

Висновки

Модернізація експериментальної установки дозволяє проводити виміри спектрів КЛ у діапазоні від кімнатних температур до 300°С. Проведено дослідження спектрів КЛ монокристалів $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ в області довжин хвиль 200÷600 нм та діапазоні енергій бомбардуючих електронів 5÷25 кеВ. На всіх спектрах виявлено два максимуми при 350 та 415 нм, які суттєво перекриваються. Встановлено, що зі збільшенням енергії бомбардуючих електронів від 15 до 25 кеВ спостерігається зменшення інтенсивності КЛ випромінювання, яке обумовлено температурним гасінням люмінесценції та утворенням у кристалах ефективних центрів забарвлення внаслідок їх опромінення потужним електронним пучком.

Література

1. S.W.S.McKeever, M.Moscovitch, P.D.Townsend, Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses (Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1995).

2. C.Furetta, P.S.Weng, Operational thermoluminescence dosimetry (World Scientific, London, 1998).
3. А.А.Алексеев, В.В.Андреев, В.П.Бадковский и др., Вопросы дозиметрии и радиационная безопасность на АЭС (Укратоиздат, Славутич, 1998).
4. В.М.Гунда, V.M.Holovey, M.I.Holovey, P.P.Puga, A.M.Solomon, Proc. 12th Int. Conf. on Solid State Dosimetry (Ashford, 1998).
5. Т.И.Гимадова, И.Б.Кеирим-Маркус, Г.П.Лукьянова, Современное состояние термолюминесцентной дозиметрии, люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения (Наука, Новосибирск, 1985).
6. Y.S.Horovitz, Phys. Med. Biol. 26, 765 (1981).
7. В.М.Красилинець, Б.М.Гунда, М.М.Ердевді, А.М.Соломон, І.І.Чичура, Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фіз. 14, 138 (2003).
8. И.А.Парфианович, В.Н.Саломатов, Люминесценция кристаллов (Наука, Москва, 1988).
9. M.Martini, F.Meinardi, L.Kovacs, K.Polgar, Radiation Protection Dosimetry 65, 343 (1996).
10. Б.М.Гунда. Люмінесцентні властивості моно- та полікристалів нелегованого і легovanого міддю тетраборату літію. Автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук (Ужгород, 2000).
11. Б.М.Гунда, В.М.Красилинець, В.М.Головей, П.П.Пуга, Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фіз. 17, 111 (2005).

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ SINGLE CRYSTALS CATHODOLUMINESCENCE STUDIES

**V.M.Krasilinets, V.M.Holovey, A.M.Solomon,
P.P.Puga, I.I. Chychura**

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
Universytetska Str. 21, Uzhhorod, 88017
e-mail: holovey@mail.ru

A setup for the studies of cathodoluminescence (CL) of solids is modernized, providing the sample cooling and heating and temperature control during measurements. CL spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ are measured in the wavelength interval 200÷600 nm and bombarding electron energy range 5÷25 keV. The increase of the accelerating voltage on the gun from 15 to 25 kV is shown to result in a decrease of CL intensity due to the thermal quenching of the luminescence and formation of efficient colour centres in the crystals under irradiation. Dependence of the sample temperature on the energy of the bombarding electrons is studied.