

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІДІ НА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНУ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАБОРАТУ ЛІТІЮ

Б.М. Гунда, П.П. Пуга, А.М. Соломон, В.М. Головей, Г.Д. Пуга

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, м. Ужгород, Україна

Одержано та проведено дослідження ТСЛ монокристалів ТБЛ, легованих різними концентраціями міді. Знайдено оптимальну концентрацію домішки, яка становить $19,4 \times 10^3$ ваг. частин Cu. Встановлено, що подальше збільшення концентрації міді приводить до зниження інтенсивності ТСЛ, що пояснюється концентраційним гасінням люмінесценції. Підвищена чутливість монокристалічних зразків ТБЛ:Cu відносно полікристалічних робить їх більш перспективними для термолюмінесцентної дозиметрії.

Завдяки тканиноеквівалентності та наявності лінійної дозової залежності полікристали легованого міддю тетраборату літію (ТБЛ, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) широко застосовуються в термолюмінесцентній дозиметрії [1-5]. Проте їх недоліком є нижча інтенсивність термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) відносно відомого дозиметричного матеріалу LiF:Mg,Cu,P [2] та незначна гігроскопічність [3]. Інтенсивність ТСЛ легованих міддю полікристалів ТБЛ суттєво залежить від концентрації домішки [4]. Встановлено також, що покращення люмінесцентних характеристик та зменшення гігроскопічності ТБЛ:Cu може бути досягнуте за рахунок використання монокристалічних зразків [5]. Метою даної роботи є дослідження впливу концентрації домішки на інтенсивність та форму кривих ТСЛ монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$.

Умови експерименту

Вихідна шихта для отримання монокристалів одержувалась з реактивів марки "ОСЧ" шляхом зплавлення необхідної кількості B_2O_3 та Li_2CO_3 у платиновому тиглі на повітрі. Для виключення можливого впливу на люмінесцентні властивості відхилення від стехіометрії вихідної шихти, монокристали з різною концентрацією домішки одержувались шляхом послідовних процесів вирощування, перед кожним з яких визначалася маса шихти, що залишалася в тиглі, проводився розрахунок і додавалася необхідна кількість CuO .

Вирощування монокристалів ТБЛ:Cu проводили методом Чохральського в напрямку [100] при швидкості витягування 3 мм/добу та швидкості обертання 4,4 об/хв. Концентрація міді в одержаних монокристалах контролювалась за допомогою фотометричного та атомно-адсорбційного аналізу. Описаним вище способом було одержано декілька серій монокристалів, люмінесцентні властивості яких досить добре відтворювались (температурне положення максимумів відрізнялося не більше, як ± 3 °C, а інтенсивності – $\pm 30\%$).

Експериментальні вимірювання кривих ТСЛ проводились за допомогою розробленої нами автоматизованої на базі IBM установки, апаратне і програмне забезпечення якої описане в [6]. Збудження зразків здійснювалось протягом 100 сек випромінюванням рентгенівської трубки з мідним антикатодом, через яку протікав струм 20 мА при прикладеній напрузі 20 кВ. Вимірювання ТСЛ проводились відразу ж після опромінення. Температура змінювалась в межах від 35 до 350 °C з швидкістю лінійного нагріву 2,90 °C/сек. Інтегральна інтенсивність люмінесценції реєструвалась методом лічби фотонів з використанням ФЕУ-106. Похибка вимірювання температури не перевищувала 0.5 °C, а інтенсивності ТСЛ – 5-10 %. Одержані результати записувались у файли. Подальша їх обробка полягала у згла-

джуванні кривих та усередненні по п'яти незалежних вимірах.

Одержані результати та їх обговорення

Дослідження ТСЛ проведені для номінально чистих та легованих міддю (в концентраціях $(0,9 \div 38,1) \times 10^{-3}$ ваг. частин Cu) монокристалів тетраборату літію. Для номінально чистих монокристалів в умовах нашого експерименту ТСЛ не спостерігалася навіть при опроміненні на протязі 1 год. У неопромінених легованих монокристалів ТСЛ теж відсутня (рис. 1, крива 1). Після опромінення легованих зразків на протязі 100 сек рентгенівським випромінюванням на кривих спостерігаються два інтенсивні максимуми – низькотемпературний (в межах температур 100-160 °С) та високотемпературний при 228 °С. Перший максимум несиметричний і має досить велику напівширину,

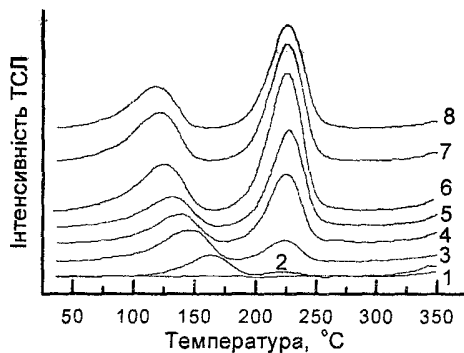


Рис. 1. Криві термостимульованої люмінесценції не легованих монокристалів ТБЛ (1) та легованих різними концентраціями міді (2- 0,9; 3- 4,5; 4- 9,4; 5- 15,5; 6- 19,4; 7- 28,2; 8-38,1 ($\times 10^{-3}$ ваг. частин Cu), криві зміщені по осі Y для кращого сприйняття графіка)

Залежність інтенсивності термостимульованої люмінесценції від концентрації домішки представлена на рис. 2. При малих концентраціях міді ($(0,9 - 4,5) \times 10^{-3}$ ваг. частин Cu) низькотемпературний максимум ТСЛ в декілька разів вищий за високотемпературний. Із збільшенням концентрації домішки від $4,5$ до $19,4 \times 10^{-3}$ ваг. частин Cu спостерігається незначне зростання інтенсивності ТСЛ першого максимуму і суттєве зростання другого максимуму. Подальше збільшення кон-

що може свідчити про його складну природу, а саме – він може бути зумовлений суперпозицією декількох локальних рівнів прилипання або їх квазінеперервним розподілом [1]. Із збільшенням концентрації міді в досліджуваних монокристалах спостерігається монотонне зміщення першого максимуму в область нижчих температур (рис. 1, криві 2-8). Однак не виключено, що зсув у низькотемпературну область зумовлений іншими факторами, наприклад, внаслідок відхилення складу розплаву від стехіометрії через його інконгруентне випаровування в процесі вирощування [7] або інших технологічних умов. На відміну від низькотемпературного, положення високотемпературного максимуму не залежить від концентрації міді і не змінюється навіть при переході від полі- до монокристалів [8,9].

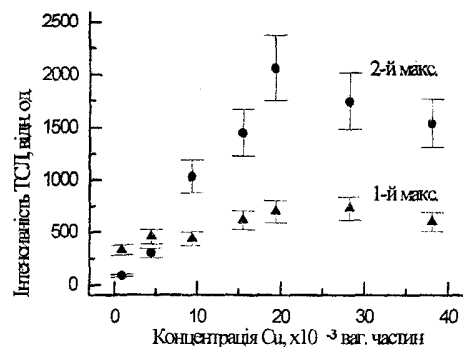


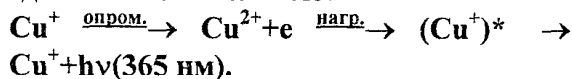
Рис. 2. Залежність інтенсивностей першого та другого максимумів ТСЛ від концентрації домішки міді.

центрації міді приводить до монотонного зменшення інтенсивності ТСЛ обох максимумів. Така залежність інтенсивності ТСЛ від концентрації може бути пояснена концентраційним гасінням люмінесценції. Можливо, що в тетрабораті літію відбувається естафетна взаємодія між центрами свічення і випромінювана енергія, в кінцевому результаті, передається центрам гасіння люмінесценції. Оскільки ймовірність естафетної передачі енергії є пропорційною r^{-6} , то вона різко зростає із зменшенням відстані (r)

між взаємодіючими центрами. Тому естафетна передача енергії і зв'язані з нею явища різко підсилюються з ростом концентрації центрів свічення, що приводить до зниження ТСЛ.

Пояснити термолюмінесцентні властивості легованого міддю тетраборату літію можна виходячи з його кристалічної структури [10, 11]. Атом бору має три електрони. При координації чотири він отримує ще один електрон від модифікуючого сітку катіона, що входить до складу матеріалу із оксиду лужного металу (Li_2O). Таким чином, тетраедричний комплекс стає від'ємно зарядженим точковим дефектом, якщо він знаходиться в ізоляції від компенсуючого заряд проміжкового катіона. Такі від'ємні дефекти можуть виступати як ловушки дірок, а вакансії кисню в структурі створюють додатньо заряджені точкові дефекти, які можуть захоплювати електрони. В деяких випадках електронні і діркові ловушки можна асоціювати з мостиковими та немостиковими кисневими зв'язками. Із-за рухливості проміжкових катіонів до, під час або після опромінення можуть утворюватися кластери катіонів, що приводить до утворення дуже ефективних центрів-ловушок електронів, які складаються з декількох катіонів [1]. Отже, як електронні, так і діркові ловушки головним чином виникають із дефектів, що пов'язані із основними структурними одиницями ґратки. Мідь, яка входить до складу кристалу в якості домішки, може існувати у вигляді іонів Cu^+ та Cu^{2+} . Враховуючи, що атомно-іонний радіус міді (1,35 А) менший за відповідну величину для літію (1,45 А) [12], зрозуміло, що частина атомів міді при легуванні $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ може займати положення атомів літію, а всі інші будуть знаходитися у міжвузлях. Іони міді теж утворюють додатньо заряджені комплекси з вакансіями атомів кисню та іншими дефектами структури, тому переріз захоплення носіїв змінюється в сторону збільшення, що приводить до появи максимумів на кривих (рис. 1). Оскільки для монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ спектр випро-

мінювання під час ТСЛ має максимум поблизу 365 нм [1,5] і зумовлений емісією іона міді в стані Cu^+ , можна вважати, що процес ТСЛ у $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ здійснюється за схемою:



Наведене вище дає можливість з'ясувати природу змін у формі кривої ТСЛ в залежності від концентрації міді. Оскільки температурне положення високотемпературного максимуму не залежить від концентрації домішки, найбільш вірогідно пов'язати його з комплексами, що виникають навколо іонів Cu^+ , які знаходяться в положенні Li^+ . Зрозуміло, що такі комплекси будуть більш стійкіші, ніж комплекси, які утворюються біля іонів Cu^+ у міжвузлях, а значить, вони будуть руйнуватися при вищих температурах. При малих концентраціях домішки кількість заміщень буде незначна (рис. 1, крива 2). Збільшення концентрації міді приводить до більш ефективного заміщення атомів літію, а відповідно – утворення високотемпературних центрів прилипання і зростання інтенсивності високотемпературного максимуму (рис. 1, криві 3-5). Якщо ж низькотемпературний максимум пов'язати із комплексами, які утворюються за рахунок іонів Cu^+ у міжвузлях, то стає зрозумілим монотонне зміщення першого максимуму в область низьких температур при збільшенні концентрації домішки. Оскільки кристалічна структура ТБЛ дуже складна [10,11], то міжвузлові атоми міді будуть знаходитися в певних нееквівалентних позиціях, кількість яких може бути невелика (порядку 2-3), або дуже велика (квазінеперервний розподіл). Збільшення концентрації міді приводить до збільшення взаємодії між комплексами або переважного утворення певних типів комплексів.

Слід відмітити, що оскільки і високотемпературні, і низькотемпературні комплекси пов'язані не лише із міддю, а й із матрицею ТБЛ, очевидно на ефективність їх утворення можуть впливати дефекти структури (відхилення від стехіометрії в

бік кожної з компонент, наявність неконтрольованих домішок і т.д.). В зв'язку з цим з'ясування природи центрів прилипання та центрів безвипромінювальної рекомбінації потребує подальших технологічних та фізичних досліджень.

Висновки

Одержано та проведено дослідження ТСЛ монокристалів ТБЛ, легованих різними концентраціями міді. Знайдено оптимальну концентрацію домішки, яка становить $19,4 \times 10^{-3}$ ваг. частин Cu. Встановлено, що подальше збільшення концентрації міді приводить до зниження інтенсивності ТСЛ, що пояснюється концентраційним гасінням люмінесценції. Зміна концентрації домішки в межах від $0,9 \times 10^{-3}$ до $38,1 \times 10^{-3}$ ваг. частин Cu не викликає зміни температурного положення високотемпературного максимуму, хо-

ча суттєво впливає на його інтенсивність. Для низькотемпературних максимумів з ростом концентрації інтенсивність майже не змінюється, проте спостерігається зсув в область нижчих температур.

Проведені нами дослідження [8,9] свідчать, що монокристали ТБЛ:Cu мають на порядок вищу ТСЛ у порівнянні із полікристалами, а інтенсивність дозиметричного (високотемпературного) максимуму більшу приблизно у 40 разів. Підвищена чутливість монокристалічних зразків ТБЛ:Cu відносно полікристалічних робить їх більш перспективними для термолюмінесцентної дозиметрії.

Робота частково виконана при підтримці гранту УНТЦ (проект №576). Автори вдячні Сухареву С.М. за проведені хімічні аналізи.

1. J.K. Srivastava, S.J. Supe, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **22**, 1537 (1989).
2. Y. Yasuno, N. Soramasu, *Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Dosimetry, Burgos, Spain*, p. 68. (Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1998).
3. S. W. S. McKeever, M. Moscovitch and P. D. Townsend, *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*, (Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1995).
4. S. Lorrain, J.P. David, G. Marinello, *Radiat. Prot. Dosim.*, **17**, 385 (1986).
5. X. M. Martini, F. Meinardi, L. Kovacs, K. Polgar. *Programme and abstracts 11th International Conference on Solid State Dosimetry*. p.37. (Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1995).
6. Б. М. Гунда, П. П. Пуга, Збірник "Наукові праці ІЕФ'96", ст. 48 - 52. (Ужгород, 1996).
7. M. Adachi, T. Shiosaki, A. Kawabata, *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**, 72 (1985).
8. B.M. Hunda, V.M. Holovey, P.P. Puga at all. *Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Dosimetry, Burgos, Spain*, p.52 (Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1998).
9. Б.М. Гунда // *Матеріали конференції ЕПАС '98*, с. 58 (Ужгород, 1998).
10. J. Krogh-Moe. *Acta Cryst.* **15**, 190 (1962).
11. С.Ф. Радаев, Л.Ф. Мурадян, Л.Ф. Малахова и др. *Кристаллография*, **34**, 1400 (1989)
12. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Иденбом, *Современная кристаллография Т.2.*, (Наука, М., 1979)

COPPER CONCENTRATION EFFECT UPON THE THERMOSTIMULATED LUMINESCENCE OF LITHIUM TETRABORATE SINGLE CRYSTALS

B.M. Hunda, P.P. Puga, A.M. Solomon, V.M. Holovey, G.D. Puga

Thermostimulated luminescence (TSL) of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals doped with various copper concentrations, is studied. The optimal dopant concentration is found to be 19.4×10^{-3} mass% Cu. The further increase of copper concentration is shown to result in the TSL intensity decrease explained by the concentrational quenching of luminescence. The TSL intensity in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals is by order of magnitude higher, and the dosimetric (high-temperature) maximum intensity is about 40 times higher than in polycrystals.