

## РЕНТГЕНО- ТА КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$

**Б.М.Гунда, В.М.Красилинець, В.М.Головей, П.П.Пуга**

Інститут електронної фізики НАН України,  
вул. Університетська 21, Ужгород, 88017  
e-mail: Hunda@tn.uz.ua

Проведено дослідження спектрів рентгенолюмінесценції (РЛ) монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  з різною концентрацією міді. Встановлено, що у спектрі РЛ легованих міддю монокристалів виділяється інтенсивний максимум при 370 нм. Виявлено зміну спектрів РЛ і утворення забарвлення кристалів у результаті багатократних циклів “опромінення – вимірювання термостимульованої люмінесценції – зберігання”. Проведено дослідження спектрів катодолюмінесценції (КЛ) монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ . Виявлено, що в спектрах КЛ спостерігаються два максимуми при 350 та 415 нм. Встановлено, що зі збільшенням прискорюючої напруги на електронній гарматі спостерігається зменшення інтенсивності КЛ, яке зумовлено утворенням у кристалах центрів забарвлення в процесі їх опромінення.

### Вступ

Завдяки тканиноеквівалентності та наявності лінійної дозової залежності полі- та монокристали легованого міддю тетраборату літію (ТБЛ) широко застосовуються в термолюмінесцентній дозиметрії. Проте їх недоліком є нижча інтенсивність термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) відносно відомого дозиметричного матеріалу  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  [1, 2]. Однією з причин цього може бути недостатнє співпадіння спектру випромінювання  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  з областю максимальної чутливості більшості фотоелектронних помножувачів. Тому актуальним залишається вивчення спектрів люмінесценції легованих міддю монокристалів тетраборату літію при різних концентраціях домішки та типах збудження.

### Методика експерименту

Вихідна шихта для отримання монокристалів одержувалася з реактивів марки "ОСЧ" шляхом сплавлення необхідної кількості  $\text{B}_2\text{O}_3$  та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  у платиновому тиглі на повітрі. Для виключення можли-

вого впливу на люмінесцентні властивості відхилення від стехіометрії вихідної шихти, монокристали з різною концентрацією домішки одержувалися шляхом послідовних процесів вирощування, перед кожним з яких визначалася маса шихти, що залишалася в тиглі, проводився розрахунок і додавалася необхідна кількість  $\text{CuO}$ . Вирощування монокристалів ТБЛ:Cu проводилося методом Чохральського в напрямку [100] при швидкості витягування 3 мм/добу та швидкості обертання 4,4 об/хв. Концентрація міді в одержаних монокристалах контролювалася за допомогою фотометричного та атомноадсорбційного аналізу.

Експериментальні вимірювання спектрів рентгено- та катодолюмінесценції проводилися за допомогою монохроматорів МДР-23 на розроблених нами автоматизованих установках, апаратне і програмне забезпечення яких описано в [3, 4]. Опромінювання зразків для дослідження рентгенолюмінесценції (РЛ) здійснювалося рентгенівською трубкою з мідним антикатодом, через яку протікав струм  $2\div 20$  мА при прикладеній напрузі  $15\div 35$  кВ. Для генерації електронного пучка використовувалася двохелектродна

електронна гармата з катодом прямого розжарювання, яка забезпечувала пучок постійної геометрії у широкому (0.5÷50 кеВ) діапазоні зміни енергії електронів і струмах до 10 мА. Дослідження спектрів катодолюмінесценції (КЛ) проводилися при вакуумі, не нижчому за  $5 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. Інтенсивність РЛ реєструвалася методом лічби фотонів з використанням фотоелектронного помножувача типу ФЕУ-106, катодолюмінесценції – ФЕУ-100. Одержані спектри коригувалися на спектральну чутливість експериментальної установки. Подальша їх обробка полягала у згладжуванні кривих та усередненні по п'яти незалежних вимірах.

### Результати досліджень

Нами проведено дослідження спектрів РЛ нелегованих монокристалів ТБЛ (рис.1, крива 1) та монокристалів ТБЛ, концентрація міді в яких змінювалася в межах від 0,002 до 0,1 мол.%. Встановлено, що зміна концентрації міді практично не впливає на інтенсивність та спектральне положення максимумів РЛ. Типовий спектр РЛ монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  показано на рис. 1. (крива 2). З одержаних енергетичних залежностей випливає, що в спектрі РЛ легованих міддю монокристалів наявне випромінювання, характерне для нелегованого монокристала (рис.1, крива 1), однак у легованому монокристалі виділяється інтенсивний максимум при 370 нм. Його положення добре узгоджується з літературними даними [5, 6] і відповідає випромінювальному переходу іона  $\text{Cu}^+$ . Збільшення прискорюючої напруги на рентгенівській трубці від 10 до 35 кВ призводить до зростання інтенсивності РЛ майже в три рази.

У процесі досліджень нами встановлено, що в результаті багатократних циклів “опромінення – вимірювання ТСЛ – зберігання при кімнатній температурі” виникає світло-коричневе забарвлення легованих міддю монокристалів ТБЛ і відбуваються зміни в спектрі РЛ (рис. 1,

крива 3), названі в [7] “старінням” монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ .

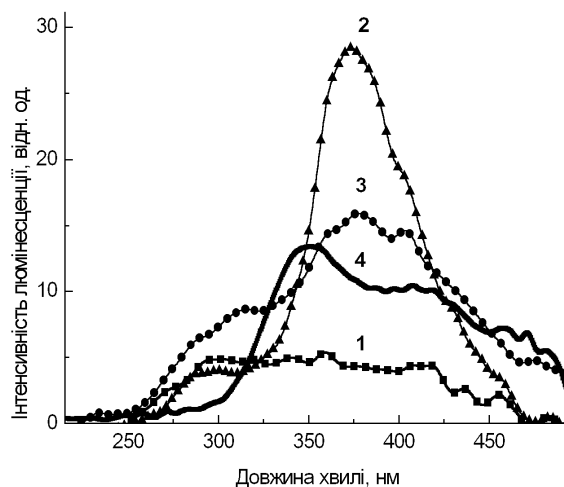


Рис. 1. Спектр рентгенолюмінесценції монокристала  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (1), монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  (2, 3) та спектр катодолюмінесценції монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  (4).

Слід відзначити, що утворення коричневого забарвлення, але значно більшої інтенсивності, ми раніше спостерігали в процесі опромінення легованих міддю стекло  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [8]. Однак для них зміна забарвлення носила реверсивний характер – після швидкого нагрівання до  $350^\circ\text{C}$  при вимірюванні ТСЛ воно зникало. У випадку монокристалів забарвлення не зникало при нагріванні до  $450^\circ\text{C}$ .

Спектр КЛ монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  відрізняється від спектру РЛ, а саме замість одного максимуму при 370 нм спостерігаються два максимуми при 350 та 415 нм, що суттєво перекриваються (рис. 1, крива 4). Встановлено, що зі збільшенням прискорюючої напруги на електронній гарматі від 5 до 25 кВ спостерігається не зростання, як у випадку РЛ, а зменшення інтенсивності катодолюмінесцентного випромінювання.

### Обговорення результатів

Відомо, що монокристали ТБЛ належать до радіаційно стійких матеріалів. Автори [9] відзначають, що при дії на  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  низькоенергетичного випромі-

нювання (наприклад, потік електронів з енергіями 0,4 і 1,3 MeV ( $F_e \leq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) і гамма-квантів із енергіями 1.3 MeV (доза  $D=10^5 \text{ Гр}$ )) додаткового поглинання практично не спостерігається. Згідно з роботами [10–12], для нелегованих монокристалів ТБЛ коричневе забарвлення спостерігалось при опроміненні реакторними дозами високоенергетичних нейтронів, які призводять до утворення зміщених атомів у концентраціях, більших за  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При цьому виникало інтенсивне додаткове поглинання в області 181–667 нм та багатокомпонентний сигнал електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), які зменшувалися з ростом температури відпалу, але навіть після 450 °С у спектрі ЕПР були наявні інтенсивні лінії центрів K4, K5, K7 [11]. Це свідчить про те, що рівні їх енергій лежать глибоко в забороненій зоні. У нашому випадку концентрація домішкових атомів міді в монокристалах також перевищувала величину  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а як відомо [13], значна частина домішкових атомів знаходиться у міжвузлях. Тому можна припустити, що в результаті багатократних циклів “опромінення – термообробка при вимірюванні ТСЛ – зберігання при кімнатній температурі” можуть відбутися певні зміни в структурному положенні домішкових атомів міді, які й призводять до виникнення центрів забарвлення у кристалах і виявлених змін у спектрі РЛ. Однак, який з факторів (опромінення, термообробка при нагріванні/охолодженні чи зберігання) робить основний внесок у досліджувані процеси, залишається недостатньо з'ясованим.

Аналізуючи залежність інтенсивності КЛ від енергії збуджуючого випромінювання, можна припустити, що причиною такої (не зовсім звичайної) поведінки може бути температурне гасіння люмінесценції внаслідок підвищення темпера-

тури зразка (яка в даному експерименті не контролювалася) при опроміненні потужним електронним пучком. Другою можливою причиною зменшення інтенсивності КЛ є створення центрів забарвлення внаслідок підвищеної дифузії іонів літію та міді в радіаційному полі або внаслідок перезарядки існуючих електронних дефектів. Друга гіпотеза є більш імовірною, оскільки виявилось, що частина монокристалу, яка опромінювалася електронним пучком у процесі вимірювання КЛ, набула інтенсивного коричневого забарвлення, в той час, як прикрита металічною діафрагмою частина монокристалу залишалася безбарвною. Як і у випадку РЛ, забарвлення в опромінених електронним пучком монокристалів не зникало при нагріванні до 450 °С. Тому на основі проведених досліджень можна зробити висновки, що як у РЛ, так і у випадку КЛ, основний внесок у процеси “старіння” (утворення центрів забарвлення) легованих міддю монокристалів  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  вносять радіаційні фактори.

### Висновки

Введення домішкових атомів міді в матрицю  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  призводить до утворення ефективних центрів рентгено- та катодолюмінесценції. Опромінення цих кристалів потужним рентгенівським або електронним пучком веде до утворення центрів забарвлення. Встановлення їх природи та вивчення процесів, що призводять до “старіння”, потребує подальших фізичних досліджень з використанням оптичної та ЕПР-спектроскопії в широкому температурному діапазоні.

Автори висловлюють щире подяку с.н.с. Соломону А.М. за участь у обговоренні одержаних результатів.

### 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. Б.М. Гунда, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика 5, 198 (1999).
4. В.М.Красилинець, Б.М.Гунда, М.М.Ердеві, А.М.Соломон, І.І.Чичура, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 14, 138 (2003).
5. M.Martini, F.Meinardi, L.Kovacs, K.Polgar, Radiation Protection Dosimetry 65, 343 (1996).
6. S.Lorain, J.P.David, R.Visocekas, G.Marinello, Rad. Prot. Dos. 17, 385 (1986).
- 7.Б.М. Гунда. Люмінесцентні властивості моно- та полікристалів нелегованого і легovanого міддю тетраборату літію. Автореф. канд. фіз.-мат. наук: (Ужгород, 2000).
8. I.Turok, V.Holovej, M.Holovej, B.Hunda, L.Trachuk, P.Puga, V.Maslyuk, In: Proc. International conference on Glasses and Solid Electrolytes (Saint-Peteriburg, 1999) p. 26.
9. Я.В. Бурак, Б.Н. Копко, И.Т. Лысейко, А.О.Матковский, Р.Р.Слипецкий, У.А.Улманис, Известия АН СССР, Неорганические материалы 25, 1226 (1987).
10. Г.И. Маловичко, В.Г. Грачев, А.О.Матковский, ФТТ 33, 1966 (1991).
11. Г.И.Маловичко, Л.Е.Витрук, Н.Ю.Юрченко, Я.В.Бурак, В.Г.Грачев, А.О.Матковский, Д.Ю. Сугак, ФТТ 34, 509 (1992).
12. А.О.Матkovskii, D.Yu.Sugak, Ya.V.Burak, G.I. Malovichko, Radiation Effects and Defects in Solids 132, 371 (1994).
13. К. Вайнштейн, Современная кристаллография (Наука, Москва, 1979).

## **X-RAY EXCITED AND CATHODOLUMINESCENCE OF $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ SINGLE CRYSTALS**

**V.M.Hunda, V.M.Krasilnits, V.M.Holovey, P.P.Puga**

Institute of Electron Physics, Ukrainian National Academy of Sciences,  
Universytetska St. 21, Uzhhorod, 88017  
e-mail: Hunda@tn.uz.ua

X-ray excited luminescence (XL) spectra of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  single crystals with various concentration of copper are studied. An intense maximum in the XL spectrum of the copper-doped single crystals is observed at 370 nm. Variation of the XL spectra and colouring of the crystals after multiple “irradiation – thermostimulated luminescence measurement – storage” cycling is revealed. Cathodoluminescence (CL) spectra of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  single crystals are studied. Two maxima in the CL spectra are revealed at 350 and 415 nm. The increase of the accelerating voltage on the electron gun is shown to result in a decrease of the CL intensity due to the formation of colour centres in the crystals under irradiation.