

ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЛЕГОВАНИХ ТЕТРАБОРАТІВ ЛІТІЮ : ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ТА СКЛОПОДІБНИХ ЗРАЗКІВ

М.В. Ігнатівич¹, А. Келемен²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна;

²Центр енергетичних досліджень, Інститут ізотопів АН Угорщини
м. Будапешт, 1525, Р.О.Вох 17, Угорщина

Виконано порівняльне дослідження ефективності термолюмінесценції легованих марганцем і сріблом монокристалічних та склоподібних зразків тетраборату літія (ТБЛ). З використанням оригінального підходу паралельного вимірювання світловиходів випромінювання радіолюмінесценції (РЛ) та термолюмінесценції розраховано величини ефективності захоплення носіїв зарядів. Показано, що значення ефективності захоплення носіїв заряду для монокристалічних та склоподібних зразків тотожного складу значно відрізняються. Запропоновано пояснення, яке узгоджується з експериментальними кривими термостимульованої люмінесценції.

Ефективність термолюмінесценції (ТЛ) в монокристалах і стеклах визначається трьома основними факторами: ефективністю захоплення носіїв заряду, імовірністю випромінювальної рекомбінації, тобто радіолюмінесценції, (РЛ) та кількістю енергії, розсіяної за рахунок безвипромінювальних процесів [1]. Ефективність захоплення носіїв зарядів є важливою характеристикою речовин для запасаання випромінювання, а також ТЛ дозиметричних матеріалів.

Спосіб кількісного визначення ефективності захоплення носіїв зарядів та формула

$$Q = T/(T+R)$$

вперше запропоновані в роботі [2]. За світлосумами T і R , одержаними при випромінюванні під час процесів ТЛ і РЛ відповідно, можна за формулою кількісно визначити ефективність захоплення носіїв зарядів, що має корелювати з ефективністю ТЛ. Можна вважати, що у випадку використання однакової матриці краща ефективність захоплення вільних носіїв заряду на глибокі рівні призводить до більших значень чутливості ТЛ і світловиходу ТЛ. У роботі [2] придатність такого підходу була перевірена на значній кількості найбільш вживаних термолюмінофорів.

Якщо термо- і радіолюмінесцентне випромінювання вимірюються паралельно на одному зчитувачі, з одним детектором і в однаковій геометрії зразка, то світловиходи T і R можна коректно порівнювати.

Тетраборат літію (ТБЛ) та його леговані модифікації добре відомі як ефективні люмінофори та дозиметричні матеріали. Впродовж останніх років їхні характеристики вивчаються інтенсивно, зокрема і нами [3–7]. В той же час дослідження ефективності захоплення носіїв зарядів, як важливого фактора ефективності ТЛ, на цих матеріалах досі не проводилось. Нам вдалося доцільним виконати таке дослідження, використовуючи підхід, запропонований в [2].

Отже, задачею роботи є порівняльне дослідження ефективності термолюмінесценції монокристалічних та склоподібних зразків, легованих ТБЛ, на підставі вивчення ефективності захоплення носіїв зарядів та реєстрації кривих термовисвічування.

Для вивчення ефективності захоплення носіїв зарядів вимірювали паралельно випромінювання РЛ та криві висвічування ТЛ, використовуючи обладнання, виготовлене в Інституті ізотопів АН Угорщини (рис. 1), на якому можна досліджувати світловиходи ТЛ та РЛ, здійснювати опромінювання та відпал зразків без їх переустановлювання. Обладнання давало змогу проводити виміри в спектральному діапазоні 190 – 700 нм. Для опромінювання використовували джерело бета-випромінювання $\text{Sr}^{90}\text{Y}^{90}$. Потужність поглинутої зразком дози складала 0,5 мГр/с, час опромінювання – 20, 200 і 2000 с, поглинуті дози – 10, 100 мГр і 1 Гр відповідно. Зразки опромінювали при температурі 308 К. Зчитування ТЛ розпочинали через 10 с після закінчення опромінювання і проводили при швидкості нагрівання 2 К/с. Перед кожним вимірюванням зразки відпалювали 1 год при 573 К.

Світловиходи Р та Т (згідно формули) отримували інтегруванням інтенсивності РЛ та кривої термовисвічування в усьому діапазоні часу випромінювання.

Ефективність захоплення носіїв зарядів вивчали на монокристалічних і склоподібних зразках ТБЛ, легованого марганцем та сріблом, а криві термовисвічування вимірювали також на ТБЛ зразках, легованих міддю. Надалі ці зразки позначатимуться як ТБЛ:Mn, ТБЛ:Ag та ТБЛ:Cu.

Синтез монокристалічних зразків нелегованого та легованих ТБЛ здійснювали за методом Чохральського. Їх склоподібні модифікації отримували розплавом частини монокристалу, що забезпечувало тотожність складу і дозволяло коректно виявити вплив структурної модифікації ТБЛ. Масовий вміст легуючих домішок знаходився в інтервалі $5 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-2} \%$. Більш детально синтез зразків і спектральні характеристики подано в наших попередніх публікаціях [3–5].

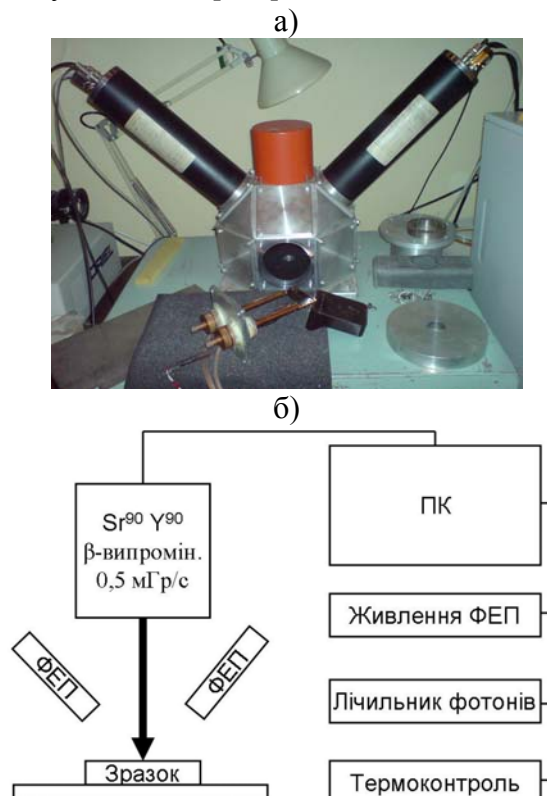


Рис. 1. Обладнання (а) та схема (б) для паралельного вимірювання світловиходів термолюмінесценції та радіолюмінесценції зразків легованих тетраборатів.

Експериментальні результати та обговорення

Дозові залежності інтенсивностей радіюлюмінесценції та криві ТЛ монокристалічних і склоподібних зразків тотожного складу для ТБЛ:Мп і ТБЛ:Аг подано на рис. 2 та 3 відповідно.

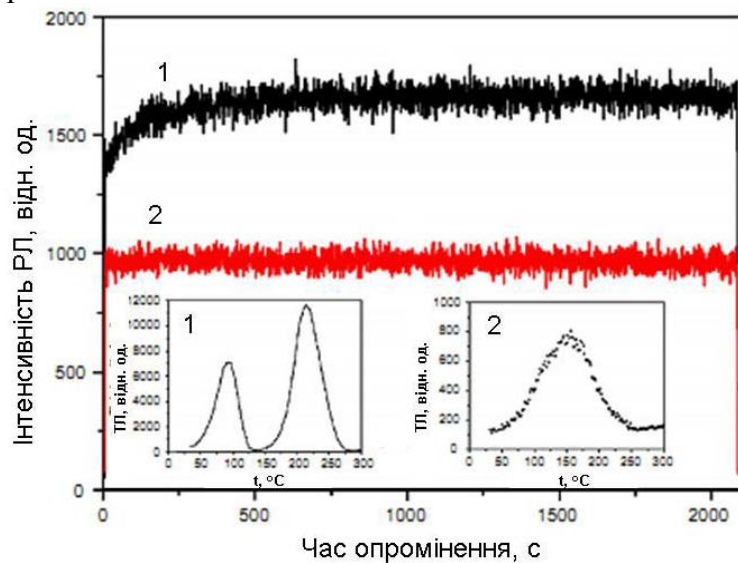


Рис. 2. Залежність інтенсивності радіюлюмінесценції зразків ТБЛ: Мп від часу опромінення при потужності дози 0,5 мГр/с. (1 – монокристал, 2 – скло). На вкладинці – криві термовисвічування монокристалічних (1) і склоподібних (2) зразків після опромінення (доза 1 Гр) впродовж 2000 с.

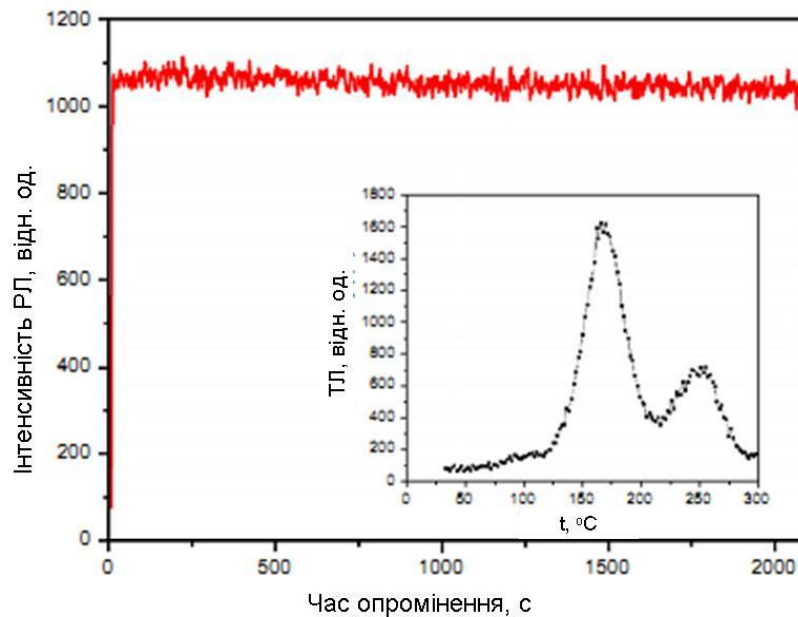


Рис. 3. Залежність інтенсивності радіюлюмінесценції монокристалічного зразка ТБЛ: Аг від часу опромінення при потужності дози 0.5 мГр/с. На вкладинці – крива термовисвічування після опромінення (доза 1 Гр) впродовж 2000 с.

Для ТБЛ:Мп інтенсивність РЛ зростає експоненційно, а після дози 200 мГр сягає насичення. Інтенсивність низькотемпературного піка ТЛ при 308 К зменшується вдвічі впродовж 300 с. Високотемпературний пік ТЛ стабільніший; його інтенсивність зберігається протягом декількох діб за умови відсутності освітлення. Отже, можна припустити, що неглибокі рівні прилипання, завдяки яким існує низькотемпературний

пік ТЛ, та центри радіолюмінесценції конкурують при захопленні вільних носіїв заряду, утворених при опроміненні зразків. У склоподібному ТБЛ:Мп спостерігається лише один широкий розмитий пік ТЛ; на кривій дозової залежності радіолюмінесценції відсутні помітні зміни в усьому діапазоні вимірювання. Якщо інтенсивність радіолюмінесценції монокристалічного і склоподібного ТБЛ:Мп одного порядку, то інтенсивність ТЛ (i , відповідно, розраховане значення ефективності захоплення носіїв заряду Q) для склоподібних зразків значно менші (таблиця).

Монокристалічний зразок ТБЛ:Аg характеризується виразним спектром радіолюмінесценції поряд з менш інтенсивним термовисвічуванням. Варто зазначити, що термовисвічування склоподібного ТБЛ:Аg виявилось мало інтенсивним і не могло бути надійно вимірним (рис. 3).

Розраховані величини ефективності захоплення носіїв зарядів подано в таблиці. Аналіз даних показує, що для зразків ТБЛ: Мп і ТБЛ:Аg ефективність захоплення носіїв зарядів у монокристалічних зразків значно вища за відповідні значення для склоподібних зразків. Така закономірність спостерігається для всіх досліджених доз.

Оскільки склад монокристалічних та склоподібних зразків тотожний, то виявлена закономірність свідчить про значний внесок нерадіаційних втрат у склоподібних зразках.

Водночас дані таблиці свідчать про зменшення величини Q зі зростанням поглинутої зразками дози. Можливо, що з її збільшенням наявні у зразках пастки заповнюються і, таким чином, зменшується ефективність захоплення носіїв зарядів.

Таблиця Ефективність захоплення носіїв зарядів монокристалічних і склоподібних зразків ТБЛ: Мп і ТБЛ:Аg.

Зразки	$Q = T/(T+R)$		
	Доза		
	10 мГр	100 мГр	1 Гр
ТБЛ: Мп монокристал	41.80	33.30	22.08
ТБЛ: Мп скло	8.99	4.82	3.44
ТБЛ: Аg монокристал	12.10	3.31	2.51

Порівняння кривих термовисвічування монокристалічних та склоподібних зразків ТБЛ нелегованого і легованих ТБЛ:Сu, ТБЛ:Мп та ТБЛ:Аg узгоджується з цим поясненням (рис. 4). Важливо відмітити, що інтенсивності кривих термовисвічування на цьому рисунку подано в логарифмічній шкалі, що дозволяє їх кількісне порівняння.

Дані рис. 4 свідчать про значні відмінності як в інтенсивностях, так і в характері термовисвічування монокристалічних і склоподібних зразків тотожного хімічного складу:

а) інтенсивність кривих для монокристалів значно (на декілька порядків) вища порівняно зі склоподібними;

б) суттєво різна форма кривих – монокристалічні зразки характеризуються чіткими піками ТЛ; у склоподібних зразках реєструється одна широка смуга низької інтенсивності. Вказана закономірність зумовлена наявністю дискретних рівнів захоплення носіїв заряду у монокристалічних зразках; склоподібна модифікація характеризується «квазінеперервним» рівнем.

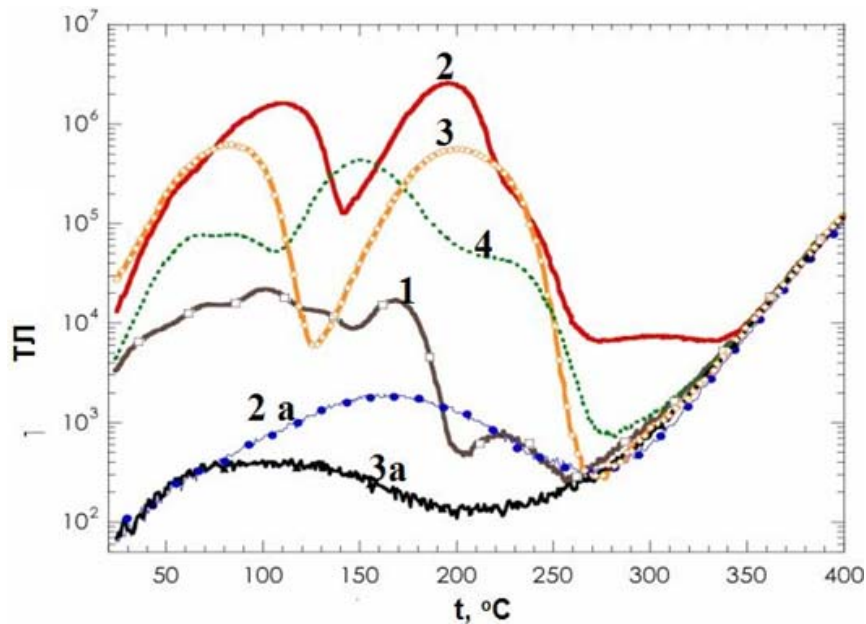


Рис. 4. Криві термовисвічування легованих монокристалічних та склоподібних тетраборатних зразків: 1- ТБЛ нелегований монокристал; 2, 2а і 3, 3а - ТБЛ:Cu та ТБЛ:Mn монокристал та склоподібний, відповідно; 4 - ТБЛ:Ag монокристал.

Висновки

1. Паралельне вимірювання спектрів радіолюмінесценції та термолюмінесценції дало змогу розрахувати ефективність захоплення носіїв зарядів; виявлено, що вона корелює з ефективністю термолюмінесценції.

2. Значення ефективності захоплення носіїв зарядів у монокристалічних зразках значно вищі порівняно зі склоподібними, що пояснюється значним внеском нерадіаційних втрат у склоподібних зразках.

3. Істотно різна структура кривих термовисвічування монокристалічних зразків порівняно зі склоподібними зумовлена різним характером рівнів захоплення носіїв заряду названих структурних модифікацій.

Література

1. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials.-Berlin: Springer, –1994.
2. Pet'о A. Relative yields of radioluminescence and thermoluminescence in several TL phosphors//. Radiat. Prot. Dosim. -1996.- V.65- P. 123–126.
3. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Laguta V., Chuiko O. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study.// Funct. Mater.-2005.- V. 12- P.313–317.
4. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A. Spectral study on manganese- and silver-doped lithium tetraborate phosphors. //Radiat. Phys. Chem.-2007.- V.76- P.1527–1530.
5. Kelemen A., Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P. Effects of radiation on photoluminescence and optical absorption spectra of Li₂B₄O₇:Mn and Li₂B₄O₇:Ag single crystals. //Radiat. Phys. Chem. -2007.-V.76- P.1531–1534.
6. Ігнатович М.В. Термолюмінесцентні та дозиметричні характеристики тканино-еквівалентних люмінофорів. Поверхня-Київ, Наукова думка, 2011.-3(18) – ст.206-211.

7. Ignatovych M., Fazoli M., Kelemen A./ Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses.// Radiat. Phys. Chem. -2012.- V.81- P.1528–1532.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЕГИРОВАННЫХ
ТЕТРАБОРАТОВ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ОБРАЗЦОВ**

М.В. Игнатович , А. Келемен

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина;
Центр энергетических исследований, Институт изотопов АН Венгрии. г.Будапешт,
1525, P.O.Box 17, Венгрия*

Выполнено сравнительное исследование эффективности термолюминесценции легированных марганцем и серебром монокристаллических и стеклообразных образцов тетрабората лития (ТБЛ). С использованием оригинального подхода параллельного измерения светосумм излучения радиолюминесценции и термолюминесценции вычислены величины эффективности захвата зарядов (Q). Показано, что эффективности захвата зарядов для монокристаллических и стеклообразных образцов тождественного состава значительно отличаются. Предложено объяснение, которое согласуется с экспериментальными результатами кривых термостимулированной люминесценции.

**TERMOLUMINESCENCE EFFICIENCY OF DOPPED TETRABORATE:
COMPARATIV STUDY OF SINGLE CRYSTAL AND GLASSY SAMPLES**

M.V. Ignatovych, A. Kelemen

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine;
Center of Energy Research, Institute of Isotops AS of Hungary, Budapest, 1525,
P.O.Box 17, Hungary*

Comparative study on thermoluminescence efficiency of manganese and silver doped single crystal and glassy samples of tetraborate lithium was performed. The efficiency of charge traps based on parallel measurements of radioluminescence and thermoluminescence was evaluated. It has been shown, that this value for the single crystal samples is considerably different comparing to the glassy ones. The explanation was proposed, which is consisting with the experimental glow curves of thermoluminescence.