



С.А. Пазылбек¹, И. Кудрявцева², А.А. Джакишев³, М. Дүйсехан¹

¹Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық университеті, Шымкент қ., Қазақстан

E-mail: pazyzbek.sapargali@yandex.kz*

E-mail: manzura.dysekhan@bk.ru

²Тарту университеті, Физика институты, Тарту қ., Эстония

E-mail: irina@fi.tartu.ee

³Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

E-mail: Almazqasymzhan@gmail.com

CaSO₄:RE³⁺ ФОСФОРЫН РЕНТГЕНДІК СӘЛЕЛЕНУ КЕЗІНДЕ ЖАҢА ҚҰРЫЛЫМДЫҚ АҚАУЛАРДЫҢ ПАЙДА БОЛУЫ

СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ОБЛУЧЕНИИ ФОСФОРА CaSO₄

CREATION OF NEW STRUCTURAL DEFECTS DURING X-RAY IRRADIATION OF CaSO₄ PHOSPHORUS

Аңдатпа. Рентген сәулеленуінің үлкен дозаларында максимумы 710 К болатын жоғары температуралы ТЫЛ шыңы жаңа радиациялық ақаулардың пайда болуымен байланысты. Бұл жаңа ақаулардың пайда болуы CaSO₄ өткізгіштік зонасының арнайы құрылымы ықпал етеді, мұнда әдетте көптеген материалдар үшін болатын s – зона астында p – зона асты жоқ, содан кейін бірден ұзақ өмір сүретін d – электрондар бар зона асты болады. Бұл нәтиже физика институтында жасалған теориялық есептеулерге сәйкес келеді.

Түйін сөздер: өткізгіштік зона, CaSO₄:RE³⁺, рентгендік сәулелену, люминесценция.

Аннотация. При больших дозах рентгеновской радиация зарегистрирован новый высоко-температурный пик ТСЛ с максимумом при 710 К, связанный с созданием новых радиационных дефектов. Предполагается, что созданию этих новых дефектов способствует особое строение зоны проводимости CaSO₄, где за s-подзоны нет обычной для многих материалов p – подзоны, а сразу следует подзона с долгоживущими d – электронами.

Ключевые слова: зона проводимости, CaSO₄:RE³⁺, рентгеновское излучение, люминесценция.

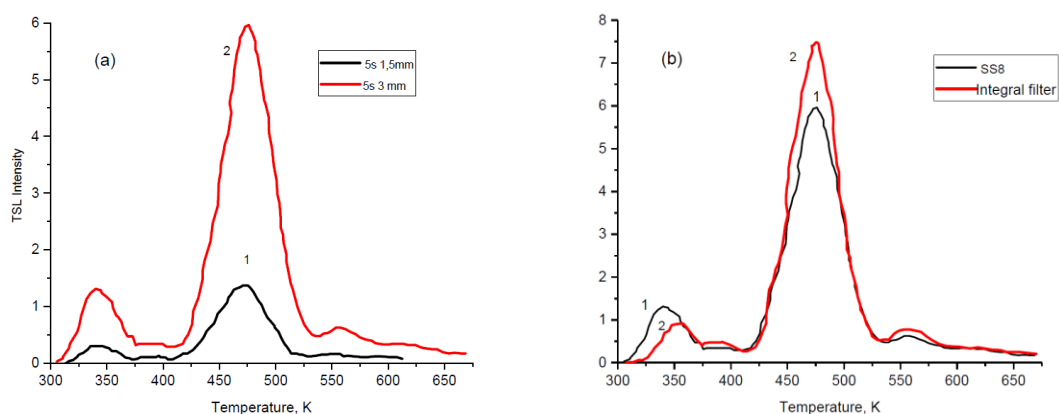
Abstract. At high doses of x-ray radiation, a new high-temperature TSL peak with a maximum at 710 K was detected, which is associated with the creation of new radiation defects. It is assumed that the creation of these new defects is facilitated by the special structure of the CaSO₄ conduction band, where the s – sub-band is not the usual p – subband for many materials, but immediately follows the subband with long – lived d – electrons.

Keywords: conduction band, CaSO₄:RE³⁺, X-ray radiation, luminescence.

Кіріспе. Үш валентті сирек жер иондарымен легирленген CaSO₄ ангидридінің кристалды құрылымы η >1 кванттық шығысымен көрінетін жарық шығару вакуумдық ультра-күлгін (ВУК) сәулеленудің тиімді спектрлік трансформаторлары, сондай-ақ рентген мен гамма-сәулеленудің жеке дозиметрі ретінде ұзақ уақыт функционалды материалда қол-

данылуда. Екі түрлі қоспалардан тұратын фосфорлар фото қозудан кейін өте күшті және баяу өшетін фосфоресценцияны береді, ол түнгі және апаттық жарықтандыру құрылғыларында қолданылады. Алайда, $\text{CaSO}_4:\text{RE}^{3+}$ төзімділігі радиацияның әртүрлі түрлеріне байланысты айтарлықтай ерекшеленеді және белгілі болғандай кристалдық тор түйіндеріндегі Ca^{2+} иондарын алмастыратын RE^{3+} иондар концентрациясы мен фосфор синтезінің егжей-тегжейлі технологиясына тәуелді. Ұзақ әсер ететін сәулелену әсерінен $\text{CaSO}_4:\text{RE}^{3+}$ тіпті жоғары температураға дейін күйдіргеннен кейін де жойылмайтын ақаулар саны айтарлықтай жинақталатыны белгілі болды. Иондаушы сәулелену материалдың құрылымында әртүрлі ақаулардың пайда болуымен әсер етеді. Ақаулардың концентрациясы үлкен болса олар тұрақты, яғни сәулелену әсеріне материал аса берік болады [1-7].

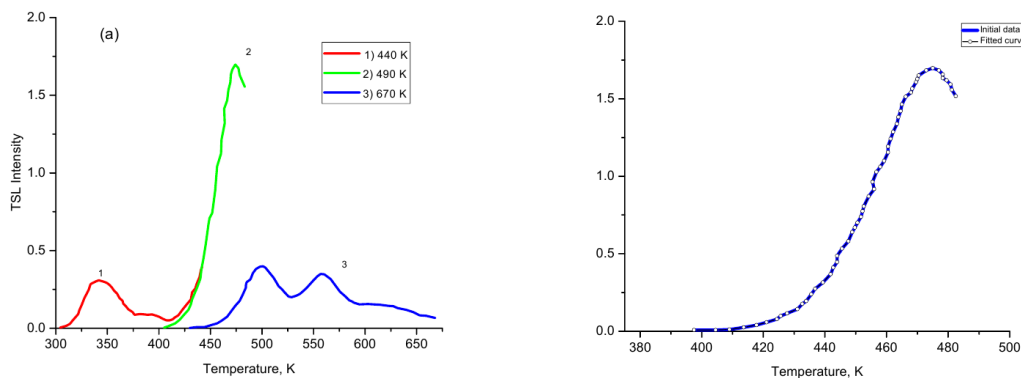
Зерттеу нәтижелері мен талқылау. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- үлгілері диаметрлері 1,5 мм мен 3 мм мыс ұстағышта 10 с ішінде (вольфрамдық антикатод, 50 кэВ, 15 мА) рентгендік сәулемен сәулелендірілді. Үлгілерді фотонмен сәулелендірілгеннен айырмашылығы ~460 К шыңы үлкен болады. Әртүрлі диаметрдегі ұстағыштағы үлгінің термоинталандырылған люминесценциясы (ТЫЛ) салыстырылып (1-сурет) көрсетілгендей тіркелген сигналдың интенсивтілігі үлгі бетінің ауданына тәуелді екенін көрсетеді.



1-сурет. 295 К кезіндегі рентгендік сәулемен сәулелендірілген $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- үлгісі үшін ұстағыштың диаметрі (a) немесе қолданылған әртүрлі жарық сүзгілеріне (b) тәуелді өлшенген ТЫЛ қисығы

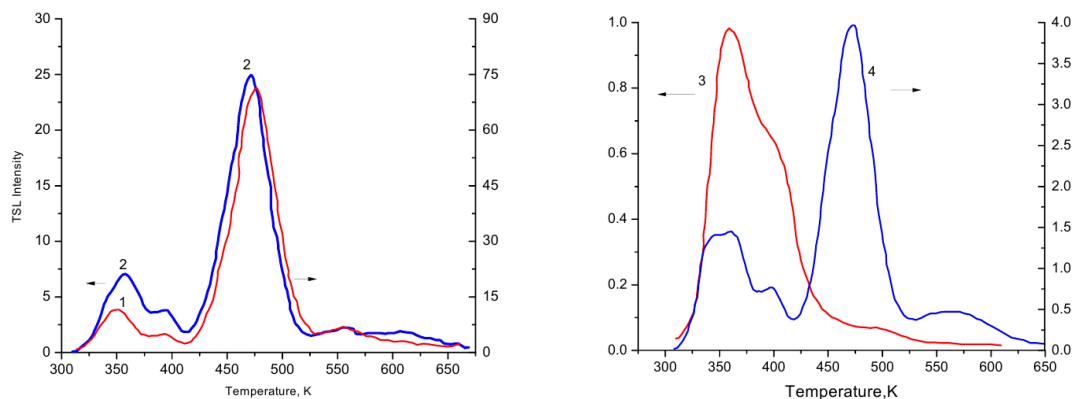
СС-8 сүзгісін пайдаланып құрылғының жоғары температуралы жылулық жарқырауының (жылулық фон) интенсивтілігі азайтылды. СС-8 сүзгісі стандартты мөлдір шыныдан жасалған сүзгімен салыстырғанда тіркелетін ТЫЛ сигналының интенсивтілігін аз өзгертеді.

Рентгендік сәулемен сәулелендірілген $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- үлгісінің ~460 К облыстағы ТЫЛ элементар шығын бөлу үшін сатылы (фракционды) қыздыру 440, 490 және 670 К температураға дейін жүргізілді. Бірінші ретті кинетика 474, К кезіндегі аса интенсивті шың үшін бірінші ретті кинетика бойынша жиілік факторы $\rho_0 = 3 \cdot 10^{12} \text{c}^{-1}$ және активация энергиясы $E_T = 1,257 \text{ эВ}$ (2-сурет).

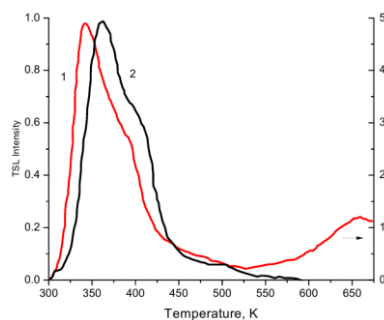


2-сурет. 295 К кезіндегі рентгендік сәулемен $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- үлгісі 10 с сәулелендірілген (а) және «Origin» бағдарламасы мен «peak fitting» функциясы көмегімен өңделген максимумы ~ 475 К ТЫЛ қисығы

CaSO_4 фосфоры тулий немесе тербиймен белсендіріліп, мұнда компенсатор ретінде F^- немесе Rb^+ иондары алынып бірдей шартта сәулелендірілген ТЫЛ қисықтары салыстырылды (3-сурет). Рубидий натрийдың орнына сол топтағы элемент болғандықтан орналасады, бірақ үлкен иондық радиуспен. ТЫЛ қисығының формасы ұқсас, ал $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Rb^+ ТЫЛ жарық суммасы $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- -дан 3 есе аз (3, а-сурет). Тербийлік фосфорда рубидий болғанда жинақталған жарық суммасы бірнеше есеге ұлғаяды (3, б-сурет).

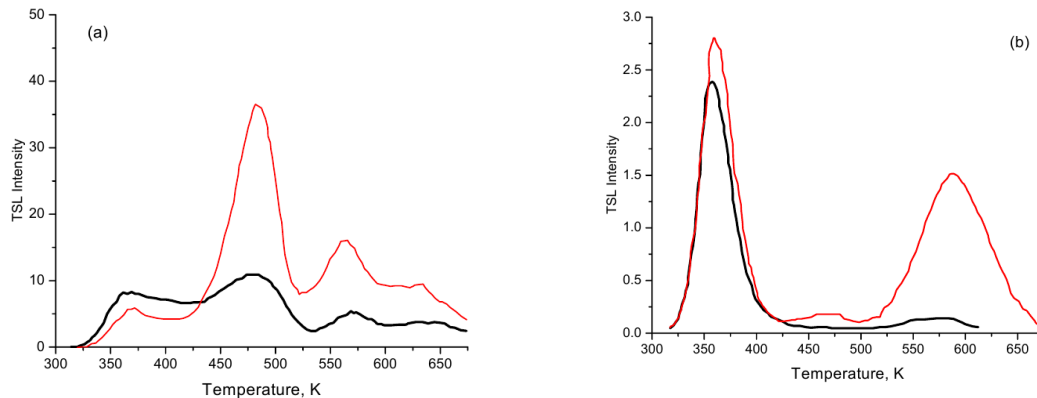


3-сурет. Алдын ала 295 К кезінде 10 с рентгендік сәулемен сәулеленген $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- (1) мен $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Rb}^+$ және $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Na}^+$ мен $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Rb}^+$ фосфорлары үшін ТЫЛ қисықтары Температурасы 295 К кезінде рентгендік сәулемен сәулеленген $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ мен $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Na}^+$ фосфорлары үшін ТЫЛ қисықтары көрсеткендей тулий үлгісінде қосымша жоғары температуралы шың ~ 650 К тіркелді (4-сурет).



4-сурет. 295 К кезінде 10 с ішінде рентгендік сәулемен сәулеленген $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Na^+ мен $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$, Na^+ үшін ТЫЛ қисықтары

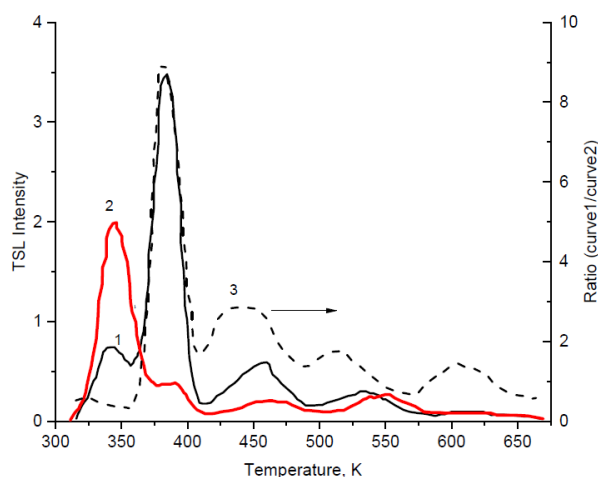
Зерттеулер көрсеткендей әсіресе терең тұзақтағы (мысалы: Tm^{3+} қоспалық ионының электронын қармау кезінде пайда болған Tm^{2+} орталығы) электрондардың қайта таралуы эффективті болады, ал сәулеленген фосфорды қосымша қыздырудан соң босаған аса саяз электрондық тұзақтар фотоқоздырудың екісатылы процесі (қажетті екі фотонға қосынды энергия 7 эВ аймағында) нәтижесінде өтеді (5-сурет). $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- фосфоры рентгендік сәулемен сәулеленген және белгілі температураға (420 немесе 675) дейін қыздырылып қосымша аса жоғары қысымды СВД 120 а сынап лампының интегралды жарығымен (5,2-2 эВ) сәулелендіріледі. Бұндай фотоқоздыру нәтижесінде фосфорды рентгенизациядан кейін бірден анықталатын анық ТЫЛ шындары тіркелді. Біздің ойымызша энергиясы 5 эВ (сынап разрядының интенсивті резонансты сызығы) шамасыдағы бірінші қоздырушы фотон алдын ала рентгенизацияда пайда болған Tm^{2+} орталығын ұзақ өмір сүретін (~100 мс) триплетті күйдегі қозуға, ал энергиясы ~3 эВ екінші фотон ионизация күйіндегі Tm^{2+} орталығын қозуға әкеледі. Нәтижесінде Tm^{3+} мен ұсақ электрондық тұзаққа қармалатын өткізгіштік электрон болады, ол ~355 К кезіндегі ТЫЛ шыңымен байланысты.



5-сурет. Сәулеленбеген үлгілердің (қара түс) сынап-кварцтық лампының барлық диапазонында сәулеленгеннен кейін және рентгендік сәулемен сәулеленіп 670 К дейін қыздырылғаннан (қызыл түс) кейінгі $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- (a) мен $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$, Rb^+ үлгілері үшін өлшенген ТЫЛ қисығының салыстыруы

Өткізгіштік s-электрондар (10эВ) немесе өткізгіштік d-электрондарды (12,5 эВ) жасайтын изодозалық фотондармен сәулелендіргеннен кейін $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F^- фосфоры үшін ТЫЛ қисықтары 6-суретте салыстырылған. Екі сәулелену үшін ТЫЛ шындарының қатынасы $T > 500$ К облысында ерекшеленеді (0,5-тен 1,5 дейін тербеледі), яғни бұл

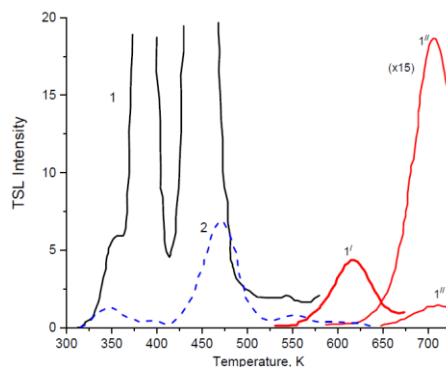
CaSO₄ фосфорында өткізгіштік s- пен d-электрондардың қозғалысының әртүрлілігін көрсетеді.



6-сурет. 295 К кезінде 10 эВ (1) немесе 12,5 эВ (2) изодозалық фотондармен CaSO₄:Tm³⁺, F⁻ үлгісін сәулелендірілгеннен соң өлшенген ТЫЛ қисығы. 3-1 мен 2 қисықтың қатынасы

Дозасы аз рентгендік сәулемен сәулеленген CaSO₄:Tm³⁺, F⁻ мен CaSO₄:Tb³⁺, Na⁺ фосфорларында болатын радиациялық процестер кезінде, яғни сәулеленуден пайда болған электронды-кемтіктік процесс кезінде кристаллдық тордағы «радиацияға дейінгі» ақаулар мен қоспалық ақаулардың қайта зарядталуына әкеледі. Эксперимент нәтижесі көрсеткендей, сәулену дозасын ұлғайтқанда осындай қайта зарядталу процестерінің қанығуы болып жаңа радиациялы-индуцирленген құрылымдық ақаулар пайда бола бастайды. CaSO₄:Tm³⁺, F⁻ фосфорын сәулеленудің дозасын өсіру кезінде, 9,90±0,15 эВ фотондармен (валенттік зонаның үстінгі жағында р-кемтіктер мен s-өткізгіштік электрондар) 30 мин-тан 240 мин-қа дейінгі қысқа инкубациялық периодтан кейін T_m~620 К кезінде ТЫЛ шыңының жарықсуммасы уақытқа байланысты өсуі тіркелді.

Алынған эксперименттік мәліметтерді анализ жасау негізінде ТЫЛ шыңдарынан біреуін радиациялық ақаулардың пайда болуымен байланыстырамыз. CaSO₄:Tm³⁺, F⁻ рентгендік сәулелену дозасы енуінің ТЫЛ қисықтары 7-суретте салыстырылғанда 1000 есе өзгешеленеді. ТЫЛ 2,4-3,1 эВ жарқырауды өткізетін (яғни Tm³⁺ орталығының жарқырауы, бірақ құрылғының фондық жылу жарқырауын кеседі) СС-8 сүзгісі арқылы өлшенді. 560 К мен 670 К дейінгі аралық қыздыру мынадай параметрлері бар – жиілік факторы p₀ = 1,16·10¹²c⁻¹, T_m = 617 К және активация энергиясы E_T = 1,16 эВ, p₀ = 1,7·10¹⁴c⁻¹, T_m = 617 К және активация энергиясы E_T = 2,12 эВ екі элементар шыңды бөліп алуға мүмкіндік берді. Жоғары температуралы шың күмәнсіз жасытуы салыстырмалы әлсіз жарқыраумен сәйкес келетін жаңа радиациялық ақаулардың пайда болуымен сәйкес келеді.



7-сурет. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, F⁻ үлгісін 295 К кезінде рентгендік сәулемен $\sim 10^4$ с (1,1',1'') немесе 10с (2) сәулелендіргеннен соң фракциялық қыздыру кезінде өлшенген ТЫЛ қисығы

Қорытынды. CaSO_4 фосфорының өткізгіштік зонасында s- пен d-зона асты, бірақ олардың арасында көптеген кең саңылаулы материалдарда болатын р-зона асты болмайтындығы туралы теориялық есептеулерге біздің эксперименттік мәліметтер бойынша сәйкес келеді [8]. Сондықтан CaSO_4 фосфорында $h\nu > 11$ эВ фотондармен d-өткізгіштік электрондар пайда болып ұзақ уақыт болады, өйткені d→s күй арасындағы өту бірдей жұптылықпен тыйым салынған. Егерде фосфорды рентгендік сәулемен сәулелендірсек, онда валенттік зонаның үстінде аз қозғалатын р-кемтіктерден басқа ішкі қабықшада (негізгі) қозғалмайтын р-кемтіктерді де туғызуға болады. Сондықтан негізгі кемтіктермен «ұзақ өмір сүретін» d-өткізгіштік электрондар мүмкін рекомбинация болады, ал бөлінетін энергия тек қана элементарлық радиациялық ақауларды тудыру үшін емес, тіпті кристалда наноөлшемді кластерде құрылымдық қайта құруға да жеткілікті болады. Мұндай элементарлы емес ақаулар өте жоғары температурада тұрақты болуы қажет.

Әдебиетер тізімі

1. Lushchik A., Lushchik Ch., Kudryavtseva I., Maarooos A., Nagirnyi V., Savikhin F. Resonant processes causing photon multiplication in $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$ // Radiat. Meas. – 2013. – Vol. 56 – P. 139-142.
2. Dorenbos P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals // J. Lumin. – 2004. – Vol 108. – P. 301-309.
3. Азмаганбетова Ж.Р., Лущик А.Ч., Маароос А., Нурахметов Т.Н., Токсанбаев Б.Ж. Термостимулированные и туннельные процессы в люминофорах $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$, Na^{1+} // Известия НАН РК, Серия физико-математическая. – 2009. – № 3. – С. 25-30.
4. Huzimura R., Atarashi K. The role of sulphur-oxy radicals in thermoluminescence and exoelectron emission of CaSO_4 , phosphors // Phys. Status Solidi A. – 1982. – Vol. 70. – P. 649-657.
5. Пазылбек С., Васильченко Е., Кудрявцева И., Лущик А., Маароос А., Нурахметов Т., Рогач С. Электронно-дырочные процессы в люминесцирующих $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$ // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – Астана, 2014. – № 4(101). – С. 240-250.
6. Danby R.J., Boas J.F., Calvert R.L., Pilbrow J.R. ESR of thermoluminescent centres in CaSO_4 single crystals // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – Vol. 15. – P. 2483-2493.
7. S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, and E. Vasil'chenko. Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 379.
8. Kudryavtseva I., Klopov M., Lushchik A., Lushchik Ch., Maarooos A. and Pishtshev A. Electronic excitations and self-trapping of electrons and holes in CaSO_4 // Phys. Scr. – 2014. – Vol. 89. – P. 044013. – doi:10.1088/0031-8949/89/4/044013.