УДК 535.341; 535.373; 535.377

В. Т. Маслюк, І. Г. Мегела, Т. О. Вієру-Васіліца, І. Ю. Роман

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ НА ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CaF₂

Досліджено вплив опромінення електронами з енергією 10 МеВ при кімнатній температурі на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів CaF₂. Проведено дослідження кінетики довготривалої фосфоресценції та виходу термолюмінесценції від дози та інтенсивності опромінення. В опромінених зразках спостерігаються додаткові смуги оптичного поглинання, пропорційні дозі опромінення, які відпалюються при 175 ⁰C. Оцінено концентрацію та швидкість уведення поглинаючих центрів опромінених кристалів.

Ключові слова: термолюмінесценція, довготривала фосфоресценція, електронне опромінення, оптичне поглинання.

Вступ

Вимірювання термолюмінесценції (ТЛ) є зручним методом для індивідуальної дозиметрії персоналу, радіаційного моніторингу зовнішнього середовища. Перспективним є також її застосування для дозиметрії прискорених пучків ядерних частинок та наведених активностей конструктивних матеріалів [1, 2].

На сьогоднішній день у ТЛ дозиметрії найбільше використовуються кристали фториду літію, на основі яких розроблена ціла лінійка дозиметрів для використання в різних видах опромінення [3 - 6]. Недоліком використання кристалів LiF при великих дозах опромінення більше 3 кГр є зменшення виходу ТЛ, що викликає певні труднощі при визначенні поглинутої дози. У зв'язку з цим цікавим є пошук інших ТЛ матеріалів, які б могли використовуватись для вимірювань більших доз. Одними із таких можливих матеріалів є кристали CaF₂ [7, 8]. Вивчення впливу іонізуючих випромінювань на кристали CaF₂ важливе також тому, що завдяки їхнім високоякісним оптичним параметрам у видимій області спектра з нього виготовляють оптичні вікна приладів, які використовуються в умовах радіаційних полів космосу.

У даній роботі проведено дослідження впливу опромінення прискореними на мікротроні М-30 електронами з енергією 10 МеВ на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів CaF₂.

Експериментальна частина

Опромінення на мікротроні М-30 монокристалічних зразків CaF₂ з домішками магнію та алюмінію розмірами 5×5 мм, товщиною 0,5 мм проводилось при двох різних режимах: 1 – у режимі малої інтенсивності потоку електронів $\approx 3 \cdot 10^9$ см⁻² · с⁻¹, яка забезпечувалась розсіянням

виведеного з прискорювача пучка електронів за допомогою вольфрамової фольги товщиною $0,15 \ r \cdot cm^{-2}$ та коліматора; 2 – у прямому пучку інтенсивністю потоку $\approx 3 \cdot 10^{13}$ см⁻² · с⁻¹. В останньому випадку для підтримки кімнатної температури зразків під час опромінення здійснювалось їхнє охолодження парою рідкого азоту, що утворювалась нагріванням регульованої пічки, розміщуваної в дюарі. Контроль температури зразків під час опромінення здійснювався дистанційною мідь-константановою термопарою. Інтенсивність потоку електронів на місці встановлення зразків вимірювалась абсолютним циліндром Фарадея з вхідним отвором діаметром 50 мм, за допомогою якого проводилось калібрування прозорого монітора вторинної емісії та визначалась інтегральна доза опромінення.

Вимірювання спектрів оптичного пропускання зразків проводилось на спектрофотометрі СФ-46 в інтервалі довжин хвиль 350 - 1100 нм.

Реєстрація фосфоресценції при кімнатній температурі та ТЛ в інтервалі температур 25 - 300 °C зі швидкістю нагріву 0,5 °C/с проводилась фотопомножувачем ФЕП-106 в режимі лічби фотонів.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Як і у випадку нами досліджених інших кристалів [9 - 11], у кристалах CaF₂ спостерігається довготривала фосфоресценція при кімнатній температурі після опромінення високоінтенсивним електронним пучком. Вихід фосфоресценції виявився залежним як від дози, так і від інтенсивності опромінення. На рис. 1, *а* показано кінетику спаду фосфоресценції кристалів CaF₂, опромінених флюенсами електронів в інтервалі 10^{11} - 5· 10^{12} см⁻², інтенсивністю 3· 10^9 см⁻² · c⁻¹. На рис. 1, *б* показано криві фосфоресценції кристалів CaF₂, опромінених Дозою 10^{14} см⁻² з інтенсивного з см⁻² · с⁻¹.

© В. Т. Маслюк, І. Г. Мегела, Т. О. Вієру-Васіліца, І. Ю. Роман, 2016

ністю 1,2·10¹¹ см⁻² · с⁻¹ (у розсіяному пучку) та дозами 8·10¹⁶ см⁻², 3·10¹⁷ см⁻² з інтенсивністю 3·10¹³ см⁻² · с⁻¹ (у прямому пучку). Як видно з рис. 1, *a*, вихід фосфоресценції при інтенсивності 3·10⁹ см⁻² · с⁻¹ зростає до дози 5·10¹² см⁻², після чого спостерігається його насичення, та при подальшому опроміненні спостерігається його зменшення. Навіть незважаючи на збільшення інтенсивності опромінення до 1,2·10¹¹ см⁻² · с⁻¹, вихід фосфоресценції у кристалі CaF₂, опроміненого дозою 10¹⁴ см⁻², зменшується в порівнянні з дозою 5·10¹² см⁻² (крива 4, рис. 1, *a* та крива *1*, рис. 1, *б*). У зразку, опроміненому інтенсивністю 3·10¹³ см⁻² · с⁻¹, дозою 8·10¹⁶ см⁻², вихід фосфоресценції збільшується по відношенню до дози 10¹⁴ см⁻², але при опроміненні до 3·10¹⁷ см⁻² при

такій же інтенсивності спостерігається зменшення виходу фосфоресценції, що видно на рис. 1, б, крива 3. Одержані закономірності зміни виходу фосфоресценції від умов опромінення можна пов'язати з наявністю у вихідних кристалах мілких пасток захоплення носіїв заряду, які частково звільняються у процесі опромінення. У такому разі очевидно, що кількість захоплених пасток на кінець опромінення зростає при збільшенні інтенсивності опромінення та виникає насичення виходу фосфоресценції залежно від дози опромінення при даній інтенсивності. Зменшення ж виходу фосфоресценції при більших дозах можна пояснити утворенням радіаційних дефектів типу зміщених атомів, які ймовірно є центрами безвипромінювальної рекомбінації.



Рис. 1. Кінетика спаду фосфоресценції кристалів CaF₂, опромінених інтегральними потоками електронів: $a - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (крива 1), 5·10¹¹ см⁻² (крива 2), 2·10¹² см⁻² (крива 3), 5·10¹² см⁻² (крива 4); $\delta - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (крива 1), 8·10¹⁶ см⁻² (крива 2), 3·10¹⁷ см⁻² (крива 3).

Цікаво зазначити, що, на відміну від кристалів лейкосапфіру та фториду літію, при збільшенні дози опромінення CaF₂ нахил кривих кінетики фосфоресценції збільшується, у той час як у LiF та Al₂O₃ спостерігається його зменшення [9, 11]. Добре відомо, що в кристалах CaF₂ з різним легуванням при збудженні ультрафіолетом виникає фосфоресценція. Дослідження фосфоресценції в результаті рентгенівського опромінення кристалів CaF₂:Pr проводилось у роботі [12], а кристалів CaF₂:Dy y [13]. У порівнянні з рентгенівським опроміненням опромінення високоінтенсивними електронними пучками приводить до більш тривалої фосфоресценції.

Типові криві ТЛ кристалів CaF₂, опромінених різними потоками електронів показано на рис. 2. При опроміненні зразків дозами до $2 \cdot 10^{12}$ см⁻² спостерігаються піки ТЛ з максимумами при 125, 200 та 250 °C (див. рис. 2, *a*). Температурне положення цих піків збігається з піками ТЛ в CaF₂:Pr у результаті рентгенівського опромінення [12], що вказує на те, що пастки захоплення

носіїв заряду пов'язані з власними дефектами структури кристалів CaF₂. В опромінених великими інтегральними потоками електронів ($\geq 10^{14}$ см⁻²) зразках CaF₂ спостерігається трансформація піків ТЛ, у результаті чого максимумам відповідають температури 150, 200 та 250 °C (див. рис. 2, δ). Трансформація піків ТЛ при збільшенні дози опромінення може бути пояснена можливим впливом кулонівського потенціалу заряджених пасток на процес дифузії до центрів рекомбінації вивільнених з пасток носіїв заряду.

Крім виникнення фосфоресценції і ТЛ, у результаті опромінення кристалів CaF_2 спостерігається також додаткове оптичне поглинання, спектральна залежність якого для зразків, опромінених різними дозами, показана на рис. З. Як видно з наведених даних, із початку опромінення виділяються дві смуги оптичного поглинання в інтервалі 350 - 450 нм та 500 - 650 нм, а при інтегральних потоках $2 \cdot 10^{17}$ см⁻² з'являється додаткова смуга в інтервалі 750 - 850 нм.



Рис. 2. Криві ТЛ кристалів CaF₂, опромінених потоками електронів: $a - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (крива *I*), 10^{12} см^{-2} (крива *2*), $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (крива *3*); $\delta - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (крива *I*), 10^{15} см^{-2} (крива *2*), 10^{16} см^{-2} (крива *3*).



Рис. 3. Дозова залежність додаткового оптичного поглинання кристалів CaF₂, обумовленого електронним опроміненням ($1 - 10^{14}$ см⁻², $2 - 2 \cdot 10^{16}$ см⁻², $3 - 10^{17}$ см⁻², $4 - 2 \cdot 10^{17}$ см⁻²).

Зв'язок між коефіцієнтом поглинання у виділеній смузі та концентрацією поглинаючих центрів визначається співвідношенням Смакули - Декстера [14]

$$N = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{\left(n_0^2 + 2\right)^2} \cdot \frac{\Delta H \cdot \alpha}{f}, \qquad (1)$$

де N – концентрація поглинаючих центрів; n₀ – коефіцієнт заломлення (= 1,4); f – сила осцилятора (= 0,7 Гц); ΔH – напівширина піка; α – коефіцієнт поглинання.

Результати розрахунків концентрації N та швидкості їхнього введення $\Delta N / \Delta \Phi$ залежно від дози опромінення у смугах в інтервалах 350 - 450 нм та 500 - 650 нм наведені в таблиці.

Концентрація поглинаючих центрів опромінених електронами з енергією 10 МеВ кристалів CaF2

N⁰	Смуга, нм	Флюенс Ф, см ⁻²	Концентрація центрів поглинання N, см ⁻³	Швидкість введення центрів поглинання ΔN/ΔΦ, см ⁻¹
1	350 - 450	1014	$1,1 \cdot 10^{17}$	1100
		$2\cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{17}$	15
		1017	$4,1 \cdot 10^{17}$	4,1
		$2 \cdot 10^{17}$	$4,86 \cdot 10^{17}$	2,43
2	500 - 650	1014	$0,5 \cdot 10^{17}$	500
		$2\cdot 10^{16}$	$0,88 \cdot 10^{17}$	4,4
		1017	$1,4 \cdot 10^{17}$	1,4
		$2 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	1,35

Великі значення початкової швидкості введення поглинаючих центрів свідчать, що вони не виникають у результаті утворення радіаційних дефектів типу зміщених атомів, а, найімовірніше, зумовлені перезарядкою за рахунок іонізуючої дії опромінення існуючих у вихідному матеріалі технологічних дефектів (домішок та різного типу структурних дефектів).



Рис. 4. Зміна спектрів оптичного поглинання в результаті ізохронного відпалу опромінених електронами кристалів CaF₂.



З метою визначення температурної стабільності наведеного опроміненням додаткового поглинання проведено ізохронний відпал опромінених зразків із періодом 1 хв в інтервалі температур 50 - 175 0 C. Зміну спектрів оптичного поглинання у процесі відпалу показано на рис. 4.

На рис. 5 показано залежність частки $f = \frac{\alpha_{\phi} - \alpha_0}{\alpha_T - \alpha_0}$ (де $\alpha_0, \alpha_{\phi}, \alpha_T$, - коефіцієнти поглинання до опромінення, після опромінення та після відпалу при температурі Т відповідно) невідпаленого додаткового наведеного оптичного поглинання в результаті опромінення потоком електронів 3·10¹⁷ см⁻² кристалів СаF₂ від температури відпалу для смуг в інтервалі 350 - 450 нм (a) та 500 - 650 нм (б). Як видно з наведених даних, спостерігаються однакові для обох смуг поглинання дві стадії відпалу: в інтервалі 40 - 75 °С (невелика стадія ≈ 20 %) та основна стадія ≈ 80 % відпалу в інтервалі 95 - 170 °С.



Рис. 5. Залежність частки *f* невідпаленого додаткового наведеного оптичного поглинання в результаті опромінення потоком електронів 3·10¹⁷ см⁻² кристалів CaF₂ від температури відпалу для смуг в інтервалі 350 - 450 нм (*a*) та 500 - 650 нм (*б*).

Висновки

У результаті опромінення кристалів CaF₂ прискореними на мікротроні електронами з енергією 10 МеВ виникає довготривала фосфоресценція, яка залежить від дози та інтенсивності опромінення. На кривих ТЛ зразків, опромінених невеликими дозами, спостерігаються піки з максимумами при 125, 200 та 250 °C, що збігаються з результатами рентгенівського опромінення кристалів CaF₂:Pr, на основі чого робиться висновок, що пастки захоплення носіїв заряду пов'язані з власними дефектами структури кристалів CaF₂.

Комплексні вимірювання фосфоресценції, ТЛ та додаткового оптичного поглинання пропорційного флюенса можуть бути використані для дозиметрії високоенергетичних електронних пучків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1. *Azorin J.* Thermoluminescense and optical properties of some dosimetric materials // Journal of Thermal Analysis. 1997. Vol. 50. P. 81 88.
- Ranogajec-Komor M. Thermoluminescence Dosimetry

 Application in Environmental Monitoring // Radiation Safety Management. - 2002. - Vol. 2. - P. 2 - 16.
- Obryk B., Bilski P., Olko P. Method of thermoluminescent measurement of radiation doses from micrograys up to a megagray with a single LiF:Mg,Cu,P detector // Radiation Protection Dosimetry. - 2011. -Vol. 144. - P. 543 - 547.
- Bilski P., Obryk B., Stuglik Z. Behaviour of LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti thermoluminescent detectors for electron doses up to 1 MGy // Radiation Measurement. - 2010. - Vol. 45. - P. 576 - 578.
- Triolo A., Brai M., Bartolotta A., Maralle M. Anomalous behaviour of LiF:Mg,Cu,P (TLD100H) irradiated with electron beams // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. - 2006. -Vol. 568. - P. 784 - 791.
- 6. Белоконь Н.Г., Корнссва В.В. Термолюмінесцентна дозиметрія: напрямки розвитку // Український радіологічний журнал. - 2004. - № 12. - С. 88 - 94.
- Маслюк В.Т., Виеру-Василица Т.А., Мегела И.Г. и др. Фосфоресценция и термолюминесценция облученных на микротроне М-30 кристаллов CaF₂ // Тез. докл. XIII конф. по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям (Харьков, 16 - 20 марта 2015 г.). - Харьков, 2015. - С. 107 - 108.
- 8. Вієру-Васіліца Т.О., Маслюк В.Т., Мегела І.Г., Роман І.Ю. Оптичні та люмінесцентні властивості опромінених прискореними електронами мікро-

трона М-30 дозиметричних кристалів CaF₂ // Тези Міжнар. конф. молодих вчених і аспірантів, ІЕФ-2015 (Ужгород, 18 - 22 травня 2015 р.). - Ужгород, 2015. - С. 45.

- Окунєва Т.О., Маслюк В.Т., Мегела І.Г. Фосфоресценція опромінених на мікротроні М-30 кристалів LiF // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Серія «Фізика». -2011. - Вип. 29. - С. 115 - 118.
- Maslyuk V., Megela I., Okunieva T. et al. On the possibility of the use of the long-term phosphorescence of the Li₂B₄O₇:Cu and Li₂B₄O₇:Mn crystals for the high-current electron beam dosimetry // Proc. of the 2-nd Int. Conf. on Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research, RAD-2014 (Nish, Serbia, 27 30 May, 2014). Nish, 2014. P. 215 218.
- 11. Maslyuk V., Megela I., Okunieva T. et al. Specific features of the influence of high-current high-energy electron beams on the luminescent properties of undoped and Nb, Fe-doped Al₂O₃ crystals // Radiation Protection Dosimetry. - 2014. - Vol. 162, No. 1 - 2. -P. 34 - 37.
- 12. Sinha R.K., Mukherjee M.L. On the kinetics of phosphorescence and high-temperature glow peak in CaF₂: Pr single crystals // Physica Status Solidi (b). - 1981. -Vol. 105. - P. 69 - 75.
- 13. Полугрудов В.В., Григоров И.В. Фосфоресценция CaF₂-Dy // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, вып. 10. С. 1781 1783.
- 14. Воробьев А.А. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах. - Томск, 1968. - 390 с.

В. Т. Маслюк, И. Г. Мегела, Т. А. Виеру-Василица, И. Ю. Роман

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СаF2

Исследовано влияние облучения электронами с энергией 10 МэВ при комнатной температуре на оптические и люминесцентные свойства кристаллов CaF₂. Проведено исследование кинетики длительной фосфоресценции и выхода термолюминесценции от дозы и интенсивности облучения. В облученных образцах наблюдаются дополнительные полосы оптического поглощения, пропорциональные дозе облучения, которые отжигаются при 175 ^оС. Оценена концентрация и скорость введения поглощающих центров облученных кристаллов.

Ключевые слова: термолюминесценция, длительная фосфоресценция, электронное облучение, оптическое поглощение.

V. T. Maslyuk, I. G. Megela, T. O. Viyeru-Vasilitsa, I. Yu. Roman

Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Uzhgorod

STUDY OF INFLUENCE OF RADIATION DEFECTS ON OPTICAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF CaF₂ CRYSTALS

Influence of electron irradiation with energy of 10 MeV at room temperature to the optical and luminescent properties of CaF_2 crystals has been studied. The kinetics of the long-term phosphorescence and thermoluminescence on irradiation intensity and dose was carried out. In irradiated samples the additional band of the optical absorption proportional to the irradiation dose, that are annealed at 175 °C was observed. Concentration and speed of introduction of absorbing centers in the irradiated crystals has been evaluated.

Keywords: thermoluminescence, long-term phosphorescence, electron irradiation, optical absorption.

REFERENCES

- 1. *Azorin J.* Thermoluminescense and optical properties of some dosimetric materials // Journal of Thermal Analysis. 1997. Vol. 50. P. 81 88.
- Ranogajec-Komor M. Thermoluminescence Dosimetry

 Application in Environmental Monitoring // Radiation Safety Management. - 2002. - Vol. 2. - P. 2 - 16.
- Obryk B., Bilski P., Olko P. Method of thermoluminescent measurement of radiation doses from micrograys up to a megagray with a single LiF:Mg,Cu,P detector // Radiation Protection Dosimetry. - 2011. -Vol. 144. - P. 543 - 547.
- Bilski P., Obryk B., Stuglik Z. Behaviour of LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti thermoluminescent detectors for electron doses up to 1 MGy // Radiation Measurement. - 2010. - Vol. 45. - P. 576 - 578.
- Triolo A., Brai M., Bartolotta A., Maralle M. Anomalous behaviour of LiF:Mg,Cu,P (TLD100H) irradiated with electron beams // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. - 2006. -Vol. 568. - P. 784 - 791.
- Belokon' N.G., Kornyeyeva V.V. // Ukrayins'kyi radiologichnyi zhurnal. - 2004. - No. 12. - P. 88 - 94. (Ukr)
- Maslyuk V.T., Vieru-Vasilitsa T.A., Megela I.G. et al. Phosphorescence and thermoluminescence of CaF₂ crystals irradiated on Microtron M-30 // Book of Abstracts. VIII Conf. "High Energy Physics, Nuclear Physics and Accelerators" (Kharkiv, 16 - 20 March, 2015). - Kharkiv, 2015. - P. 107 - 108. (Rus)
- Vieru-Vasilitsa T.O., Maslyuk V.T., Megela I.G., Roman I.Yu. Optical and luminescent properties of CaF₂ dosimetry crystals irradiated by accelerated electrons

on Microtron M-30 // Abstracts of Intern. Conf. for young scientists and graduate students, IEF-2015 (Uzhgorod, 18 - 22 May, 2015). - Uzhgorod, 2015. - P. 45. (Ukr)

- Okuneva T.O., Maslyuk V.T., Megela I.G. // Nauk. visn. Uzhgorod. un-tu. Seriya «Fizyka». - 2011. -Iss. 29. - P. 115 - 118. (Ukr)
- Maslyuk V., Megela I., Okunieva T. et al. On the possibility of the use of the long-term phosphorescence of the Li₂B₄O₇:Cu and Li₂B₄O₇:Mn crystals for the high-current electron beam dosimetry // Proc. of the 2-nd Int. Conf. on Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research, RAD-2014 (Nish, Serbia, 27 30 May, 2014). Nish, 2014. P. 215 218.
- Maslyuk V., Megela I., Okunieva T. et al. Specific features of the influence of high-current high-energy electron beams on the luminescent properties of undoped and Nb, Fe-doped Al₂O₃ crystals // Radiation Protection Dosimetry. - 2014. - Vol. 162, No. 1 - 2. -P. 34 - 37.
- 12. Sinha R.K., Mukherjee M.L. On the kinetics of phosphorescence and high-temperature glow peak in CaF₂: Pr single crystals // Physica Status Solidi (b). 1981. Vol. 105. P. 69 75.
- 13. *Polugrudov V.V., Grigorov I.V. //* Fizika tverdogo tela. 2004. Vol. 46, Iss. 10. P. 1781 1783. (Rus)
- Vorob'ev A.A. Color centers in alkali halide crystals. -Tomsk, 1968. - 390 p. (Rus)

Надійшла 03.03.2016 Received 03.03.2016