

Кидибаев М.М., Бекташов А.С., Денисов Г.С.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ NaF

M.M. Kidibaev, A.S. Bektashov, G.S. Denisov

STUDY OF THERMOOPTICAL PROPERTIES OF DOPED CRYSTALS NaF

УДК: 535.853 (537.583)(04)

Исследованы свойства монокристаллов фторида натрия методами термолюминесценции и экзоэлектронной эмиссии. Облучение образцов производилось импульсными пучками электронов с энергией до 150 кэВ и нейтронами. Воздействие электронными и гамма пучками, приводит к образованию простых и агрегатных электронных центров окраски. При нейтронном облучении найдены также дефекты дырочного типа. Для кристаллов NaF-Eu и NaF-U,Cr был обнаружен эффект лавинообразного нарастания электронной эмиссии. Обсуждаются механизмы свечения и эмиссии.

The properties of sodium fluoride monocrystals were studied, using thermoluminescence and exoelectron emission methods. The samples irradiation was realized by pulsed electrons beams of 150 keV and neutrons.

Impact by electrons and by gamma beams results in formation of simple and aggregate electronic color centers. At neutron irradiation the defects of the hole type were also detected. For NaF-Eu and NaF-U,Cr the effect of avalanche-like rising of electron emission was found. Luminescence and emission mechanisms have being discussed.

На кристаллах фторида натрия с различными примесями проведены синхронные измерения спектров термостимулированных экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Измерения спектров ТСЛ и ТСЭЭ проводились в Уральском государственном техническом университете на экспериментальной установке АСЭД (автоматизированный сканирующий экзоэлектронный дефектоскоп) для исследования ТСЛ и ТСЭЭ [1-4]. Установка полностью автоматизирована и представляет собой многофункциональный измерительный комплекс, в состав которого входят: вакуумный модуль с измерительной камерой, узлы и системы измерительного тракта, вычислительно-управляющая система (содержащая пакеты программ управления CONTROL и обработки экспериментальных данных PROCESS [2, 4]) на базе ПЭВМ и устройство сопряжения с ПЭВМ.

В вакуумном модуле, включающем в себя системы откачки, обеспечивающие вакуум не хуже 10^{-5} Па, и приборы для контроля вакуума, создаются необходимые условия функционирования ВЭУ (вторичного электронного умножителя). Измерительный канал установки включает в себя систему термостимуляции, регистрации и систему возбуждения. Система термостимуляции обеспечивает линейный нагрев образцов в диапазоне от 300 К до 800К со скоростью 0,1-1 град/с и термостатирование. Абсолютная ошибка поддержания температуры в указанном диапазоне не превышает ± 1 К. Система регистрации электронной эмиссии включает в себя детектор электронов (ВЭУ-6) и блоки программно управляемой аппаратуры КАМАК (усилитель-дискриминатор, цифровой интегратор, источник высоковольтного питания). Система обеспечивает регистрацию электронов в диапазоне скоростей счета $10 - 10^6$ имп/с в автоматическом и ручном режимах.

Для реализации параллельных измерений люминесценции и экзоэмиссии в канал регистрации введен программно управляемый аналоговый коммутатор, который поочередно подает сигнал с фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) или вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Система возбуждения состоит из электронной пушки с блоками питания и управления. Пушка обеспечивает облучение образцов импульсными пучками электронов с энергией до 150 кэВ при плотности тока до $150\text{А}/\text{см}^2$ и длительности импульса 10 нс (флюенс одного импульса 10 см^2). Режим измерения только кривых ТСЭЭ (без включения канала измерения ТСЛ) позволял в автоматизированном режиме определять позиции пиков ТСЭЭ и энергию активации термостимулированных процессов. Обработка спектров ТСЭЭ проводилась с использованием подпрограммы «PROCESS» [4]. Разложение сложных спектров на элементарные полосы и определение их параметров, включая определение порядка кинетики, энергии активации, частотного фактора, выполнялось после их предварительного сглаживания в предположении кинетики процесса первого порядка по методу Мохарила [5]. Энергия активации ТСЭЭ вычислена по полуширине элементарных полос в разложении спектра.

Объемные образцы облучали при 300К импульсными пучками электронов до флюенса $10^{17} - 5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$.

Образцы нанокристаллов NaF-U облучались при 300 К импульсными пучками электронов до флюенса 10^{14} см^{-2} через маску, предотвращающую облучение подложки. Предварительно отожженные образцы волоконных кристаллов NaF-Cu и NaF-U, Si облучались при 300 К импульсными пучками электронов до флюенса $5 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$. Облучались через маску только кончики волокон длиной до 5 мм, максимально удаленные от затравочного кристалла. После облучения образцы нагревали от 300 до 800 К. Скорость линейного нагрева образцов составляла 0.4 К/с.

На рис. 1 приведены синхронно измеренные кривые ТСЛ и ТСЭЭ для чистого кристалла NaF, облученного электронами (флюенс 10^{12} см^{-2}).

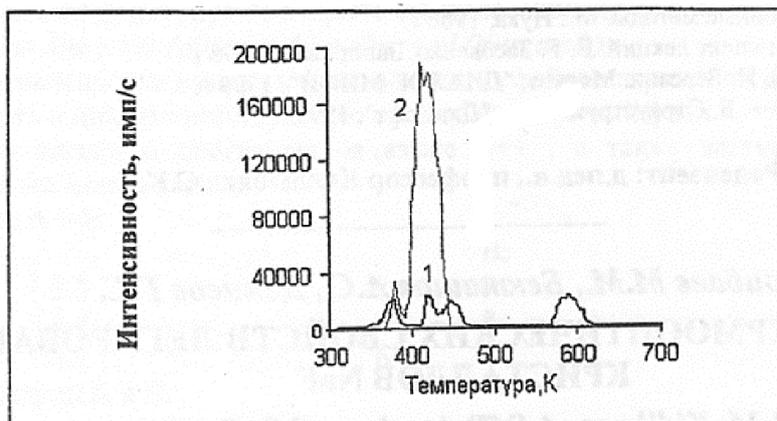


Рис. 1. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) кристалла NaF; флюенс 10^{12} см.

Спектры этого кристалла при более высоком флюенсе приведены на рис. 2.

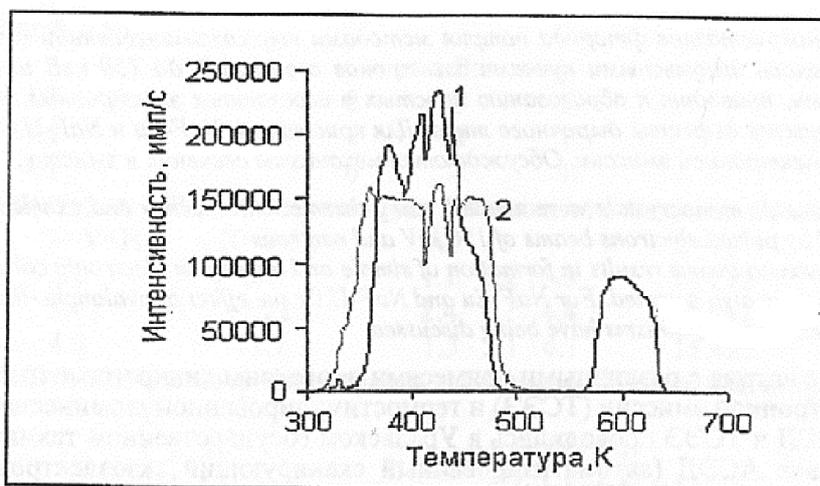


Рис. 2. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) кристаллов NaF; флюенс $2 \cdot 10^{12}$ см²

Повышение дозы радиации приводит к некоторому изменению позиций пиков ТСЭЭ. Всего обнаружено восемь пиков ТСЭЭ в диапазоне температур 310-650 К с энергиями активации 0,716-1,345 эВ.

Общим для всех кривых является сдвиг положения пиков ТСЭЭ по сравнению с положениями пиков ТСЛ в сторону более высоких температур, а также некоторая зависимость вида термоэмиссионных кривых от дозы облучения (флюенса электронов).

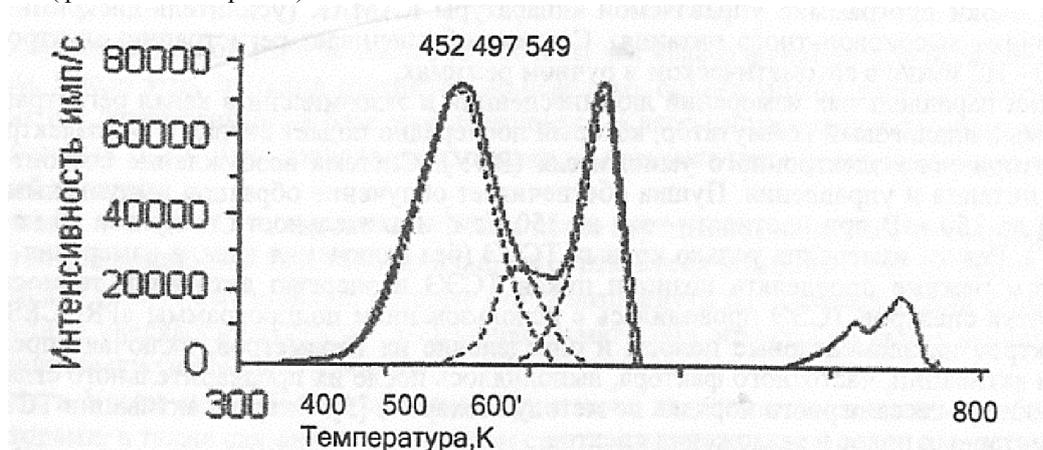


Рис. 3. ТСЭЭ кристалла NaF-Cu, облученного нейтронами

Впервые исследована ТСЭЭ кристаллов NaF-Cu, подвергнутых нейтронному облучению. Облучение нейтронами проводили в активной зоне ядерного реактора ИВВ-2М до флюенса 10^{16} см⁻². Температура облучения кристаллов не превышала 325 К. После облучения образцы, имевшие темно-коричневый цвет, выдерживались в темноте в течение 2 лет для снижения уровня наведенной радиоактивности до фоновых показателей. Температурная зависимость ТСЭЭ для образцов NaF-Cu, облученных нейтронами, приведена на рис. 3.

Основные пики ТСЭЭ расположены при 452, 497 и 549 К. Для тех же кристаллов после облучения электронным пучком пики ТСЭЭ были обнаружены при более низких температурах (342, 370, 400 и 457 К). При нейтронном облучении зафиксирован сдвиг пиков ТСЭЭ почти на 100 К в область более высоких температур (см. табл.1). Сдвиг пиков ТСЭЭ в область более высоких температур при нейтронном облучении обнаружен и для кристаллов NaF-U (рис. 4 и 5), однако в этом случае разница в положениях основных пиков ТСЭЭ меньше.

Этот эффект может быть обусловлен следующими особенностями. Облучение электронными пучками, как рентгеновское или гамма-облучение, приводит к появлению главным образом вакансионных дефектов и образованию простых и агрегатных электронных центров окраски F⁻, F₂⁻, F₃⁺ - типа. Нейтронное облучение наряду с электронными центрами окраски создает и дефекты дырочного типа - пары Френкеля (вакансии и междоузельные атомы), причем возможно образование междоузельных атомов как галоида, так и щелочного металла. Такие дефекты, связанные с парой Френкеля, обладают большей термостабильностью, для их разрушения требуется большая энергия активации, что и наблюдается в эксперименте.

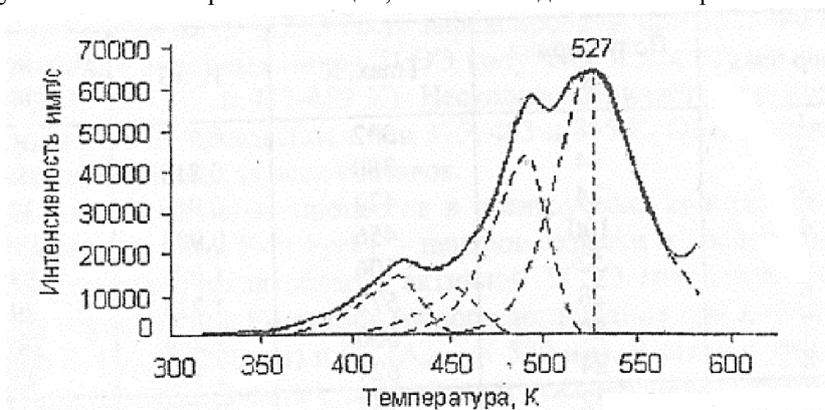


Рис. 4. Типичная температурная зависимость ТСЭЭ кристалла NaF-U, облученного нейтронами.

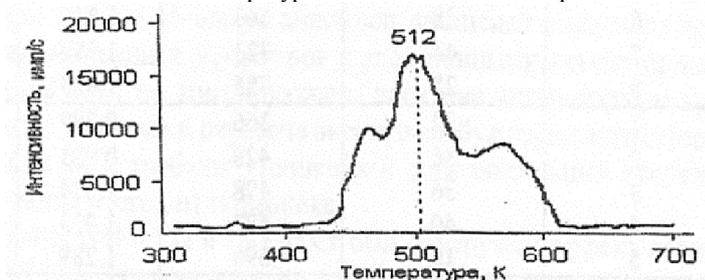


Рис. 5. Типичная температурная зависимость ТСЭЭ кристалла NaF-U, облученного электронами.

Определение параметров экспериментальных кривых производилось после разложения их на составляющие. В качестве примера на рис. 6 показано разложение на составляющие пики температурной зависимости экзотермической эмиссии для кристалла NaF-U, Ti.

Сведения о количестве и параметрах наблюдаемых пиков ТСЭЭ приведены в таблицах 1 и 2.

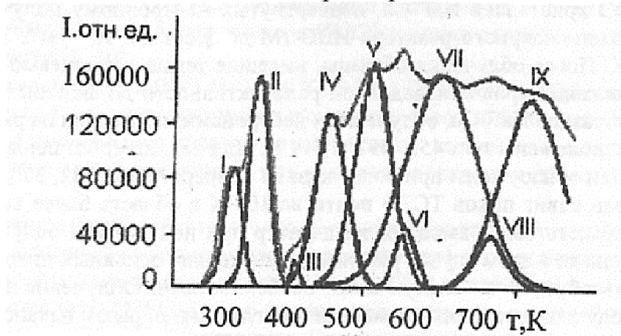


Рис. 5. Кривая ТСЭЭ кристалла NaF-U, Ti и разложение на составляющие. Флюенс $5 \cdot 10^{12}$ см².

Кристаллы	Флюенс см ⁻²	Номер пика	Полуширина, К	Tmax, К	E, эВ	Интенсивность, имп/с
NaF	2·10 ¹²	1	48	332	0,716	187927
		2	64	380	0,819	181389
		3	24	422	0,910	32133
		4	100	456	0,983	185950
		5	52	506	1,091	88864
		6	28	572	1,233	29192
		7	80	600	1,294	182700
		8	24	624	1,345	42280
NaF-Ce	5·10 ¹³	1	52	357	0,770	141324
		2	44	399	0,860	112462
		3	52	437	0,942	37477
		4	72	519	1,119	83267
		5	72	581	1,253	71386
		6	28	643	1,386	39238
		7	44	723	1,559	32947
		8	28	755	1,628	18590
NaF-Eu	5·10 ¹³	1	32	366	0,789	24471
		2	36	428	0,923	10081
		3	36	498	1,074	5883
		4	40	572	1,233	8534
		5	16	598	1,289	3237
NaF-U	10 ¹³	1	32	346	0,746	69209
		2	20	368	0,794	33338
		3	28	386	0,832	109037
		4	36	434	0,936	69116
		5	68	496	1,069	55913
		6	52	552	1,190	127153
		7	24	598	1,289	29168
		8	100	632	1,363	186552
		9	52	678	1,462	71379

Таблица 2

Параметры ТСЭЭ кристаллов NaF-Cu

Номер пика	Полуширина, К	Tmax, К	W, эВ	Интенсивность, имп/с
Параметры ТСЭЭ образцов, облученных электронами				
1	33	342	0,763	97251
2	35	370	0,777	108983
3	38	400	0,821	94079
4	34	457	1,603	85115
Параметры ТСЭЭ образцов, облученных нейтронами				
1	57	452	0,714	70507
2	41	497	1,173	24701
3	31	549	2,016	75711

Для всех моноактивированных составов NaF-Me, где Me = Eu, Sc, Си и Pb, характерными пиками ТСЛ и ТСЭЭ являются пики с максимумами при 320-330, 340-360 и 420-450 К. Это указывает на то, что они связаны с термоактивацией центров захвата, имеющих для каждой характерной температуры (320-330, 340-360 и 420- 450 К) одинаковую природу. Отметим, что в неактивированных кристаллах NaF (см. рис. 1) эти центры захвата также проявляются: основные пики ТСЭЭ были зафиксированы при 332, 380 и 422-456 К (см. табл. 1). Близкие к этим значениям положения основных пиков ТСЭЭ получены и для составов NaF-U (332-346, 356-390 и 434-448 К) и NaF-U, Ti (329-348, 363-372 и 413-459 К). Несколько отличается по позициям низкотемпературных пиков состав NaF-U, Cr - пики ТСЭЭ наблюдаются при 375, 463 и 515 К. Общим является центр захвата, ответственный за пик - 375 К, зафиксированный для всех составов.

Природа термоактивированных процессов в исследуемых кристаллах NaF, NaF-Me и NaF-U, Me может быть связана с терморазрушением F⁻ и F₂+F₃⁺ - центров окраски и последующими рекомбинационными процессами. Действительно, температурная область активной ТСЭЭ совпадала с областью разрушения как простых электронных центров окраски типа F-центров (полоса поглощения при X=340 нм), так и агрегатных электронных центров окраски типа F₂ (λ_{погл}= 500 нм) и F₃ (A_{погл} = 520 нм). В связи с этим наблюдаемые пики ТСЭЭ в исследуемых кристаллов естественно связать с деструкцией этих центров. Термическая делокализация электронов из ловушек может сопровождаться целым рядом рекомбинаций со сложными дырочными центрами. Возможны

прямые рекомбинации электронов, освобожденных из электронных ловушек, с дырочными активаторными центрами свечения по механизму Мейха [6] и Непомнящих [7]. Возбуждение активаторной люминесценции в процессе термостимуляции (урановые или Me-центры свечения, где Me = Eu, Si, Ti, Pb) может быть обусловлено и другими причинами: 1) при захвате H-центра анионной вакансией возможно преобразование H-центров в V_k -центры с последующей рекомбинацией V_k -центров с электронными активаторными центрами свечения; 2) возможна резонансная передача энергии мигрирующего экситона активаторным центрам свечения; 3) возможно создание околоактиваторного экситона и передача энергии возбуждения активатору.

Указанные механизмы ТСЛ требуют уточнения и дополнительных исследований, связанных с анализом спектрального состава свечения в каждом термопике.

Для кристаллов NaF-Eu, NaF-U, Ti и NaF-U, Cr был обнаружен эффект лавинообразного нарастания электронной эмиссии при 440-450 К, сопровождаемого в ряде случаев световой вспышкой и образованием кратеров на поверхности кристаллов (рис.7).

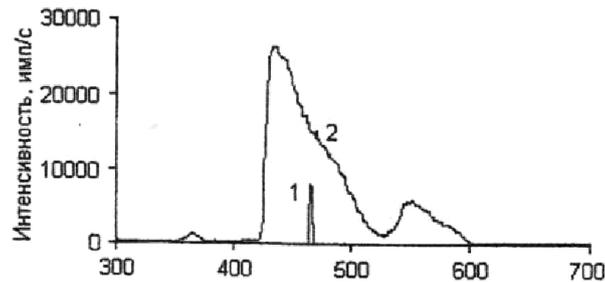


Рис. 7. ТСЛ (1) и ТСЭЭ (2) кристалла NaF-Eu. Флюенс - $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

По ряду признаков оно похоже на явление взрывной электронной эмиссии (ВЭЭ) [8], включая такую ее разновидность, как критическая электронная эмиссия (КЭЭ) из диэлектриков, индуцированная инъекцией наносекундного пучка электронов [9, 10].

Известные взрывные процессы ВЭЭ [8, 11] и КЭЭ [9, 10] связаны с образованием мощных потоков электронов за счет сверхсильных локальных электрических полей, образующихся на микроострых центрах [8]. Эти поля создают высокую концентрацию энергии на поверхности катода и вызывают взрывные переходы конденсированного вещества катода в плотную плазму при разогреве локальных областей катода собственным эмиссионным потоком.

Отличие наблюдаемого нами эффекта лавинообразного нарастания эмиссии от ранее известных ВЭЭ и КЭЭ заключается в том, что взрывной характер эмиссии возникает при термостимуляции облученных образцов. Отличается она от КЭЭ и по временным параметрам - если в КЭЭ отставание импульса тока эмиссии от импульса электронного пучка составляет 20-30 нс, то в наших экспериментах лавинообразная эмиссия наблюдалась при термостимуляции образцов, облученных накануне. Это разные эффекты. Однако по своему характеру ТВЭЭ может быть обусловлена теми же факторами, что и КЭЭ, а именно эффектами перезахвата Пула-Френкеля и ударной ионизацией донорных уровней захвата при термостимуляции.

Литература:

1. Кортюв В.С., Слесарев А.И., Исаков Г.В., и др. Автоматизированный сканирующий экзоэмиссионный дефектоскоп (АСЭД). //Тезисы "Трансфер". С.-Петербург, МГП "Поликом", 1992.
2. Исаков Г.В., Слесарев А.И., Хрусталев А.Б., и др. Вычислительная управляющая система автоматизированного сканирующего дефектоскопа. // Тезисы докл. XII научно-технической конференции "Неразрушающие методы контроля".- Санкт-Петербург, 1993. С. 124.
3. Кортюв В.С., Исаков Г.В., Слесарев А.И. и др. // Дефектоскопия. 1996. №1. С.50-59.
4. Исаков В.Г., Главатских И.А., Кортюв В.С. // Дефектоскопия. 1998. №12. С. 14-27.
5. Moharil S.V., Kathuria S.P. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1983. V.16. P.2017-2025.
6. Mayhugh M., Christy R.W., Johnson N.M. // J. Appl. Phys. 1970. V.41, №7. P.2968-2976.
7. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А. // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск, 1985. С.3-13.
8. Открытия советских ученых. М.: МГУ, 1988. 478 с.
9. Вайсбурд Д.И. и др. // Изв. вузов. Физика. 1997. №11. С.45-67.
10. Балычев И.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1976. Т.2, №7. С.327-330.
11. Месяц Г.А., Фурсей Т.Н. /Холодные катоды. М.: Радио, 1974. С.269-292.

Рецензент: к.ф.-м.н. Хайдаров К.Х.