Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№3) 2020 PP.174-181

НАНОФАЗЫ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПРИПОВЕРХНОСТНЫЙ ТОК В КРИСТАЛЛАХ LiF:(Cu, Br, Rb), ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

М.З. Амонов, Э.М. Ибрагимова[1], В.Н. Сандалов, М.М. Зиядуллаев

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, Узбекистан; amonov@inp.uz

Ш.Г. Саттарова

Центр передовых технологий Министерства инновационного развития РУз, Ташкент, Узбекистан

(Получена 06.01.2020)

90-580 К да легирланган кристаллардан иборат сарфланган сцинтилляторларни 4 МэВ электронлар билан (10^{13}–10^{15} эл/см^2, 300 К да) нурлантирилганда сирт токининг фазовий таркиби ва 100–400 нА/см^2 даги сирт оқими зичлиги тадқиқ қилинди. Фақат ион ўтказувчанлик (10^{13} см$^{-2}$ 370 К да F^- ва 465 К Li^+, 10^{14} см$^{-2}$ 480 К да ва 10^{15} см$^{-2}$ 450 К - Li^+, H^+ ва О) ундан юқори бўлган турли критик температуралар аниқланди. Фаоллашув энергиясининг мўлжалланган катталиклари электронлар оқимининг 10^{13} дан 10^{15} эл/см^2 гача ортиши билан камайиши аниқланди. Сарфланган сцинтиляторларда $2LiF\text{-}3B_2O_3$, қаттиқ эритмада электронлар оқими билан нурлантирилгандаги мураккаб фазаси, 10^{15} эл/см^2 флюенсдан сўнг $LiBH_4$ ва LiH нанофазага айланиши аниқланди. LiF ни 4 МэВ электронлар оқими билан нурлантирилганда юзага келадиган ядро реакциялари туфайли В ва Н юзага келишини термолюминесцент дозиметрлар ва детекторлар ион ўтказувчанлигига қўшган ҳиссаси деб ҳисоблаш мумкин.

Исследованы фазовый состав и приповерхностный ток при 90–580 К в отработанных сцинтилляторах из легированных кристаллов LiF после облучения флюенсами 4 МэВ электронов 10^{13}–10^{15} эл/см^2 при >300 К и плотности тока пучка 100–400 нА/см^2. Установлены разные критические температуры, выше которых преобладает проводимость разных ионов (F при 10^{13} см$^{-2}$, 370 К, Li^+ при 465 К, при 10^{14} см$^{-2}$, 480 К, Li^+, H^+ и O^- при 10^{15} см$^{-2}$ и 450 К). Показано, что рассчитанные величины энергии активации уменьшаются с набором флюенса от 10^{13} до 10^{15} эл/см^2. В отработанном сцинтилляторе обнаружена сложная фаза твердого раствора $2LiF\text{-}3B_2O_3$, которая после флюенса 10^{15} эл/см^2 преобразовалась в $LiBH_4$ и LiH нанофазы. Появление В и Н возможно в результате ядерных реакций в LiF под пучком 4 МэВ электронов, их вклад следует учитывать в ионной проводимости термолюминесцентных дозиметров и детекторов.

The phase composition and subsurface current (90–580 K) were studied in expired scintillators made from doped LiF crystals after irradiation with 4 MeV electron fluencies 10^{13}-10^{15} el/cm^2 at beam current densities 100–400 nA/cm^2 at >300 K. Different critical temperatures were found, above which the ionic transport mechanism dominates (F^- at 10^{13} cm^{-2} 370 K, and Li^+ at 465 K, at 10^{14} cm^{-2} 480 K and 10^{15} cm^{-2} 450 K – Li^+, H^+ and O^-). The calculated activation energy was found to decrease with the fluency growth from 10^{13} to 10^{15} cm^{-2}. The complex phase of $2LiF\text{-}3B_2O_3$ solid solution was discovered in the expired scintillator, which transformed into $LiBH_4$ and LiH nanophases upon 10^{15} el/cm^2. Appearance of B and H is possible result of nuclear reactions in LiF under 4 MeV electron beam, and their contribution should be taken into account in the ionic conductivity of thermoluminescent dosimeters and detectors.

[1] Э.М. Ибрагимова: Институт ядерной физики АН РУз;
Центр передовых технологий Министерства инновационного развития РУз

I. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы LiF, легированные металлами и галогенами, давно применяются в качестве сцинтилляторных детекторов ядерных излучений и персональных термолюминесцентных дозиметров [1-4]. Было обнаружено, что термический отжиг радиционных дефектов, наведенных дозами выше 1 МР (верхний предел измеряемых доз), невозможен даже до температур ~900 К, что было предположительно связано с образованием стабильных наноразмерных частиц [5-7]. При исследовании радиационно-индуцированного зарядопереноса в ионных кристаллах было обнаружено накопление пространственного заряда, особенно при облучении электронами [8-11]. Установлено, что электрический заряд скапливается в приповерхностном слое диэлектрика в результате следующих процессов: инжекции электронов в образец с последующим захватом их на ловушках (отношение числа электронов, захваченных на ловушках, к свободным в LiF составляет лишь 0.13 [1]); миграции собственных носителей заряда (электронов и дырок) с последующей их локализацией на структурных дефектах; дипольно-ориентационной поляризации участков кластеров дефектов, окислившихся при облучении на воздухе [11]. Показано, что при нормальных и повышенных температурах в гамма-облученных щелочных галоидах преобладает ионная электропроводность [1, 12].

В меньшей степени изучены накопление заряда и электропроводность щелочных галоидов, легированных гетеровалентными примесями, с предварительно модифицированным приповерхностным слоем и их влияние на радиационно-оптический отклик. Поверхность аморфных и наноструктурных диэлектриков содержит больше дефектов структуры и накапливает больший заряд по сравнению с кристаллом [4, 13].

Цель данной работы – исследовать возможные изменения фазового состава в наномасштабе и термостимулированного зарядопереноса в приповерхностных слоях в результате облучения электронами сцинтилляторных кристаллов на основе LiF.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы в виде пластинок с размерами 10×10×0.5 мм выкалывали по плоскостям спайности отработанного сцинтиляторного детектора ядерных излучений на основе кристалла LiF с примесями металлов и галогенов и не подвергали их шлифовке и травлению, чтобы регистрировать только индуцированные облучением изменения поверхности. К сожалению, исходного необлученного сцинтиллятора для сравнения не было. Согласно результатам рентгено-флуоресцентного анализа, образцы содержали по 0.01 масс.% примеси Cu, Br, Rb. Облучение электронами со средней энергией 4 МэВ проводили на воздухе при комнатной температуре на ускорителе Электроника У-003. Образцы крепили на изолирующей подвеске, исключающей отвод поглощенных электронов через заземление и охлаждение. При плотности тока пучка 100 нА/см^2 и импульсе тока 4.5 мкс поток электронов составлял 0.625×10^{12} эл/см^{2}сек. Интегральный флюенс набирали последовательно за 5 сеансов от 10^{13} до 10^{15} эл/см^2, поверхностный ток ($I_s(T)$) измеряли трехэлектродным методом в температурном интервале 90–580 К при постоянной скорости нагрева, равной 7.3 К/мин, после

каждого сеанса набора флюенса. Напряженность поля в воздушном зазоре между свободной поверхностью образца и электродами не превышала E = 2000 В/м. Плотность тока в образце достигала 10^{-3} А/м^2. Рентгеноструктурный и фазовый анализ кристаллов (исходного и после непрерывного набора флюенса 10^{15} см$^{-2}$ при 400 нА/см^2) проводили на дифрактометре Empyrean (PANalytical) в Центре передовых технологий в следующий условиях: ток 40 mA и напряжение 45 kV генератора X-излучения, X-трубка с медным катодом, режим вращения образца, интервал углов 5–140 градусов, обработка рентгенограмм (фон, идентификация пиков, анализ профиля пика) по программе High Score, определение фазового состава по базе данных PDF-2 (2013 год).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе облучения электронами во время каждого импульса 4.5 мкс визуально через камеру наблюдалась интенсивная эмиссия светового излучения из образцов, пропорциональная плотности тока электронов, которая прекращалась с его окончанием. К сожалению, не было технической возможности зарегистрировать спектр электролюминесценции, хотя для LiF:Cu его спектр известен [1-4, 14] – широкая полоса с максимумом 400–450 нм, которая наблюдается и при возбуждении гамма-лучами ^{60}Co и приписывается излучательной рекомбинации на ионах меди и на интерфейсе нанометаллического лития с диэлектрической матрицей LiF [15].

Термическая делокализация носителей заряда из ловушек сопровождается рядом процессов рекомбинации электронов со сложными дырочными центрами, продуктами которых могут быть H-центры (F^- и F_2^-) после распада экситонов [1-4, 14]. Температурные зависимости приповерхностного тока $I_s(T)$ представлены на рис. 1(a, b).

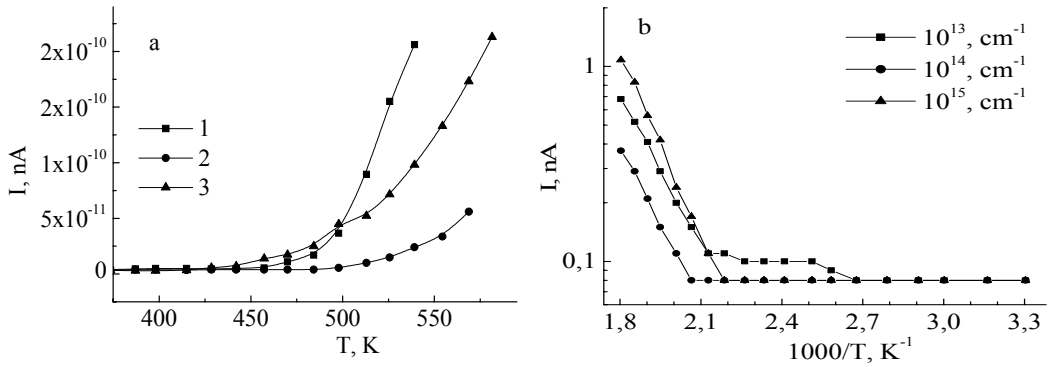


Рис. 1. Температурная зависимость тока вдоль поверхности кристаллов LiF:(Cu, Br, Rb), облученных указанными флюенсами электронов: *a* – в линейных шкалах; *b* – в аррениусовских координатах.

В исследованном интервале флуенсов кривые поверхностной электропроводности характерны для диэлектриков и следуют экспоненциальной зависимости [1, 12]:

$$\sigma_s(T) = A\exp(-\frac{E}{kT}),$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации электропереноса; k – постоянная Больцмана; T – температура. На рис. 1a заметен рост при $T > 420$ K. Кривые на рис. 1b, построенные в координатах Аррениуса $\sigma_s(1000/T)$, имеют вид прямых с наклоном, начинающимся при разных критических температурах, что свидетельствует о преобладании проводимости разных ионов: при 10^{13} см$^{-2}$, 370 K – F^- и 465 K – Li^+, а при 10^{14} см$^{-2}$, 480 K и 10^{15} см$^{-2}$, 450 K – Li^+ и O^-. Величины E, рассчитанные из рис. 1b, согласуются с литературными данными F^-~1 eV , Li^+~ 0.5 eV, O_i ~0.6 eV [2, 12]. Рис. 2 показывает экспоненциальное уменьшение E с набором флюенса от 10^{13} до 10^{15} эл/см^2.

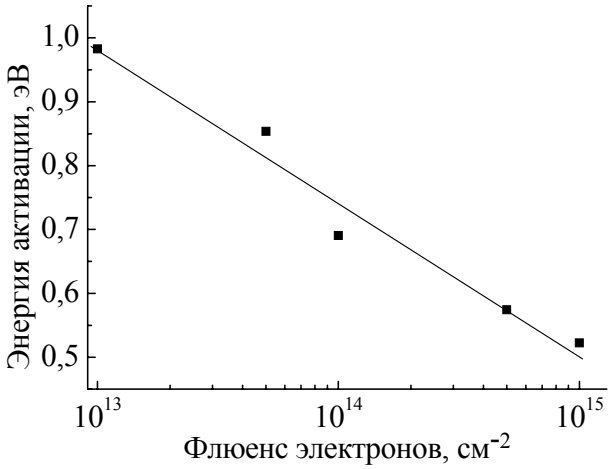


Рис. 2. Зависимость энергии активации носителей зарядов от логарифма флюенса электронов.

Ранее нами была исследована электропроводность при 190–400 K в LiF до и после облучения γ-квантами ^{60}Co [16, 17]. Транспорт носителей в этом температурном интервале определяется механизмом прыжков по локализованным состояниям $\lg(\sigma T^{1/2}) \sim T^{-1/4}$ с изломом около 270 K, когда начинают образовываться кластеры электронных F-центров. При дальнейшем облучении (до 10^9 Р) образовывались наночастицы Li размерами до 8 нм и наблюдался рост электропроводности в 10^3 раз с пиком около 300 K [18, 19]. В работе [20] было показано, что до дозы 10^{15} эл/см^2 образуются в основном дефекты Френкеля. Дальнейшее облучение приводит к более сложным нарушениям, связанным, по-видимому, со скоплениями вакансий и междоузлий. Увеличение дозы облучения приводит к росту концентрации точечных дефектов и насыщению, обусловленному как конкуренцией процессов локализации и рекомбинации [1-4], так и началом агрегации дефектов [5-8]. Используемое допущение, когда можно пренебречь реакциями агрегации простейших центров (одиночных вакансий) в ближайших кристаллических узлах справедливо во время облучения при невысоких плотностях пучков и дозах. Однако при высоких плотностях пучков и дозах облучения следует рассматривать процессы агрегации близких вакансий и коагуляции междоузельных атомов (коллоидов) в зависимости от вида, концентрации, пространственного распределения и энтальпии миграции. Агрегаты вакансий (поры или газовые включения) и коллоидные частицы наблюдаются как в спектрах рассеяния света,

так и рентгеновской дифракции [5-8, 16, 21]. Аккумуляция приповерхностного заряда при отсутствии внешнего напряжения объясняется электрической активностью элементов, образующих материал, и формированием в нем устойчивого внутреннего поля. Несмотря на то, что суммарный заряд нейтрального кристалла равен нулю, после облучения дефекты твердой фазы приобретают заряд. Поверхностные электрические дефекты образуются чаще всего вследствие разрывов межатомных связей и появления вследствие этого электрически заряженных элементов структуры. Следует отметить, что в связи с неравновесностью у поверхностных электрических дефектов появляется возможность к эффективной адсорбции полярных молекул из окружающей среды [22]. В нашем случае это молекулы кислорода в воздухе, которые ионизируются под пучком электронов и взаимодействуют с облучаемой поверхностью кристалла LiF. Поэтому многими авторами было замечено, что при высоких дозах облучения кислород включается в электроперенос и образует нанофазу LiOH [6, 12, 16]. Для проверки такой возможности была исследована рентгеновская дифракция приповерхностного слоя кристаллов после отжига при 580 К и после облучения пучком электронов ионизационной дозой 10 МР, когда образуются наноразмерные частицы.

Рентгенограммы с указанием фазового состава приведены на рис. 3, а результаты рентгенофазового анализа приведены ниже в таблице.

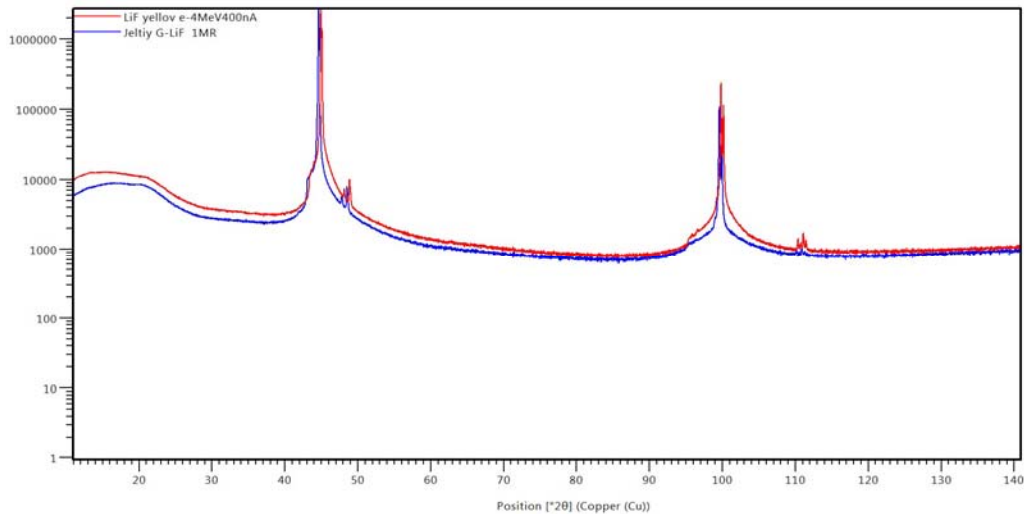


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции отработанного сцинтилляторного LiF:Cu кристалла: нижняя кривая – после термического отжига при 580 К, верхняя – после облучения 4 МэВ электронами флюенсом 10^{15} см$^{-2}$ (ионизационная доза ~10 МР).

Обнаружено, что состав отработавшего сцинтиллятора, кроме исходного синтетического кристалла LiF и примесной фазы включающей Cu, содержит сложную кристаллическую структуру твердого раствора $2LiF\text{-}3B_2O_3$. Отжиг облученного кристалла на воздухе привел к окислению Cu и B. Но в обзорах упоминалось только окисление $Li \rightarrow Li_2O$ [6, 9, 11, 12]. Поскольку программа PDF-2 не нашла Li_2O в обоих спектрах рис. 3, то приходится рассматривать возможность ядерных реакций распада F с образованием изотопов O и H.

Таблица. Фазовый состав отработанного детектора LiF:Cu после отжига 580 К и после облучения 4 МэВ электронами 10^{15} см$^{-2}$ при плотности тока пучка 400 нА/см^2.

Код ссылки в базе	Счет, балл	Название соединения	Угол смещения 2θ	Содержание, масс%	Химическая формула
После накопления предельной дозы 1 МР и отжига при 580 К					
01-071-4681	5	Флюорид лития, грицеид синтетичес.	1.269	10	Li F
01-080-9721	4	Флюорид борат лития	–1.025	65	$Li_2F_2B_6O_9$
01-081-0344	4	Литий-медь оксид	1.479	25	$LiCu_2O^2$
После облучения 4 МэВ электронами					
01-071-3743	10	Флюорид лития	–0.015	40	LiF
01-076-9249	3	Гидрид лития	–0.233	6	LiH
01-076-9163	2	Литий-бор гидрид	–0.060	22	$LiBH_4$
01-070-0020	1	Литий-медь оксид	0.183	32	LiCuO

В отработанном сцинтилляторе ядерных излучений бор мог возникнуть только в результате ядерной реакции распада фтора. Однако облучение 4 МэВ электронами на воздухе значительно уменьшило содержание кислорода и бора, восстановило частично LiF, взамен появился водород в количестве, недоступном из атмосферы, а значит, только в результате ядерной реакции. Так возможно восстановить отработавший сцинтиллятор электронным облучением.

Если в качестве свободных зарядов рассматриваются ионы, то их обычно представляют свободно движущимися частицами со своими подвижностями, например, процесс высокотемпературной проводимости. При этом следует учитывать, что в кристаллах LiF катион Li^+, имеющий меньшую массу, чем анион F^-, обладает большими значениями среднеквадратичных смещений [6, 23, 24]. Нагревание образца приводит к медленному освобождению носителей захвата из ловушек с перезахватом в зоне проводимости, где они могут свободно перемещаться к электродам.

Наблюдаемый рост приповерхностной электропроводности в области температур 300–600 К, где преобладает ионный механизм электропереноса, а также снижение энергии активации носителей заряда в кристаллах LiF после облучения 4 МэВ электронами происходит в результате нарушения стехиометрии кристаллической решетки: из-за потери фтора в приповерхностном слое и вследствие образования упорядоченных наночастиц гидрида и бората лития и интерфейсов с матричным кристаллом. С ростом дозы облучения увеличивается площадь интерфейсов и число вакансий, соответственно «эффективная» энергия активации процесса переноса зарядов уменьшается. Согласно [25], в процессе облучения электронами ток инжекции свободных носителей в диэлектрик уменьшается со временем за счет обратного рассеяния и вторичной электронной эмиссии, а его равномерность нарушается эффектом расширения конечного сечения потока электронов. Если сумма токов поверхностной, собственной объемной и радиационно-индуцированной проводимости равна току инжекции в объем диэлектрика, то накопление избыточного объемного заряда прекращается. Объемный заряд уменьшается токами, проходящими через облученную и необлученную части образца и по облучаемой поверхности. При увеличении объемного заряда до максимальной величины (зависящей от характеристик

диэлектрика) также пропорционально увеличивается приповерхностный ток, направленный к периферии образца. Таким образом обеспечивается рост вторичной эмиссии с поверхности диэлектрика, что провоцирует начало нестационарного выброса накопленного объемного заряда в окружающее пространство (т.е. вспышку эмиссии), наблюдаемую в эксперименте. Ранее регистрировали импульсные выбросы гелия и трития из LiF при облучении нейтронами в атомном реакторе, которые приписывали ядерной реакции распада лития [1].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые обнаружены стабильные продукты ядерных реакций в виде наноразмерных включений кристаллических фаз, содержащих бор, кислород, водород, которыми объясняется ранее установленная невозможность термического отжига радиационных дефектов в детекторах и дозиметрах, наведенных выше дозы 1 МР. Этим нанофазам можно приписать возрастание приповерхностного термостимулированного ионного тока и критической температуры его начала, снижение энергии активации (энтальпии миграции ионов) с ростом флюенса 4 МэВ электронов. Но возможные ядерные реакции требуют отдельных исследований. Показана возможность радиационного восстановления кристаллической фазы LiF под пучком 4 МэВ электронов.

Благодарности. Работа поддержана грантом ОТ-ФА-026 Агентства науки и технологий Республики Узбекистан и программой НИР, Приложение 1 к ПП №4526 от 21.11.2019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.В. Будылин, А.А. Воробьев. Воздействие радиации на ионные структуры (Государственное издание атомной науки и техники, Москва, 1962).
2. А.И. Непомнящих, С.Н. Мироненко, Г.П. Афонин, А.И. Селявко, Атомная энергия **58**, 257-259 (1985).
3. T.C. Chen, T.G. Stoebe, Radiation Protection Dosimetry **78**, 101 (1998).
4. N. Salah, Radiation Physics and Chemistry **80**(1), 1-10 (2011).
5. A.E. Hughes, S.C. Jain, Advances in Physics **28**, 717 (1979).
6. H.W. den Hartog, Radiation Effects and Defects in Solids **150**, 167-172 (1999).
7. E.A. Kotomin, A.I. Popov. The kinetics of radiation induced point defect aggregation and metallic colloid formation in ionic solids. In: Radiation Effects in Solids, eds. K.E. Siscafus, E.A. Kotomin (Uberuaga Springer B.P Amsterdam, 2007).
8. K.L. Kliewer, J.S. Koehler, Physical Review **140**, A l226 (1965).
9. В.И. Боев, В.Я. Ушаков. Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом (Москва, Энергоатомиздат, 1991).
10. В.В. Богданов, Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки № 4(24), 66 (2018).
11. А.А. Гужова, М.Ф. Галиханов, Электрон. обработ. матер. **53**(3), 6 (2017).
12. M.C.J. Carlson. The effect of gamma-radiation on the conductivity of sodium chlorine. PhD (Iova State Univ., US, 1968).
13. Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, Е.Ю. Зыкова, С.В. Зайцев, ЖТФ **8**9(8), 1276 (2019).
14. В.Д. Куликов, ЖТФ **77**, Вып.5, 23 (2007).
15. E.M. Ibragimova, M.A. Mussaeva, Sh.N. Buzrikov, Radiation Physics and Chemistry **111**, 40 (2015).
16. М.А. Муссаева, Э.М. Ибрагимова, М.У. Каланов, М.И. Муминов, Физика твердого тела **48**(12), 2170 (2006).

17. М.А. Муссаева, В.Н. Сандалов, Э.М. Ибрагимова, Доклады АН РУз, №2, 22 (2013).
18. E.M. Ibragimova, M.A. Mussaeva, M.U. Kalanov, N.M. Mukhamedshina, V.N. Sandalov, Journal of Phys., Conf. Series **391**(1), 012172 (2012). DOI 10.1088/1742-6596/391/1/012172.
19. М.А. Муссаева, Э.М. Ибрагимова, Ш.Н. Бузриков, Доклады АН РУз. № 1, 29 (2011).
20. Т.С. Королева, А.И. Слесарев, А.Н. Черепанов и др., Вестник Уральского УГТУ-УПИ, **16**, 123 (2004)
21. Р.И. Гарбер, А.К. Малик, Л.М. Перунина и др., ФТТ **17**, вып. 2, 266 (1975).
22. Я.В. Безрукова, Л.А. Щербаченко, Ш.Б. Цыдыпов и др., Вестник Бурятского государственного университета № 3, 81 (2015).
23. И.М. Неклюдов, А.К. Малик, А.А. Пархоменко, А.В. Рудницкий, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение **95**(1) 56 (2010).
24. А.А. Сидоров, В.Е. Холодовский, Е.А. Кульченков, Известия Самарского научного центра РАН **16**(4) 96 (2014).
25. В.А. Стародубцев, Известия ТПУ **303**(3), 22 (2000)