

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

Sergei Rogatš

**CaSO₄ FOSFOORIDE STRUKTUURIDEFEKTIDE MUUNDAMINE JA
UUTE TEKITAMINE ELEKTRON-AUKPROTSESSIDES**

***TRANSFORMATION AND CREATION OF NOVEL STRUCTURAL
DEFECTS IN DUE TO ELECTRON-HOLE PROCESSES IN CaSO₄
PHOSPHORS***

***ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ
ДЕФЕКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССАХ
В CaSO₄ ФОСФОРАХ***

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Prof. Aleksandr Luštšik
Dr. Jevgeni Vassiltšenko

Kaitsmisele lubatud

.....

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	3
2. UURIMISTÖÖ METOODIKA	4
3. UURIMISOBJEKTID	9
4. EKSPERIMENTAALSED TULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS	13
5. KOKKUVÕTE	25
6. KOKKUVÕTE INGLISE KEELES	26
7. KOKKUVÕTE VENE KEELES	27
8. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	28
9. TÄNUSED	28
10. LITSENTS	29

1. SISSEJUHATUS

Tuumaenergeetika on väga tähtis sooja ja elektrienergia allikas nii Euroopas kui ka terves maailmas. Sellega seoses viiakse pidevalt läbi uurimisi, kuidas ioniseeriv kiirgus (kaasa arvatud erineva energiaga osakesed) interakteerib ainega, kuna muutumatult kasvavad vajadused kiiresti arendada tuuma- ning lähitulevikus termotuumaenergeetikat. Vanade reaktorite moderniseerimine ning uute, tehnoloogiamahukamate väljatöötamine ja ehitus viib sellele, et kasvab uute materjalide vajadus, nii radiatsiooni suhtes tundlike, mis leiavad kasutuse dosimeetrites, kui ka erinevat liiki kiirituste suhtes vastupidavate.

Tuumatööstuses ja -energeetikas kasutatavate reaktorite (tulevikus ka termotuumareaktorite) aktiivsooni kütuse- ja konstruktsioonimaterjalide moderniseerimine (seehulgas nende kiirituskindluse tõstmine) on terav probleem. Reaktori konstruktsioonimaterjalide hulka kuuluvad austeniitsed, ferriitsed, ferrito-martensiitsed ja teised terasesordid, grafiit- ja süsinikumaterjalid, tsirkooniumi sulamid, erinevad keraamilised materjalid jne. Peale põhiliste konstruktsioonimaterjalide (metallid, laia keelutsooniga dielektrikud ja ülijuhid) kasutatakse tuuma- ja termotuumareaktori teenindamiseks suurtes kogustes suurt hulka tahkismaterjale, millest koosneb diagnostika ja juhtiv automaatika. Tähtis probleem on ära kasutatud tuumakütuste ja radioaktiivsete jäätmete kindel ja lõplik ladustamine ning uute meetodite väljatöötlemine nende ümbertöötamiseks ja kalgi neutronikiirguse vähendamiseks.

Töö eesmärk ja püstitatud ülesanded.

Ioniseeriv kiirgus mõjub ainete struktuurile, tekitades korrapärases struktuuris erinevaid defekte. Mida suurem on defektide kontsentratsioon ja mida püsivamad nad on, seda vähem vastupidav on aine ioniseeriva kiirguse mõju suhtes. Antud töö eesmärk on võrrelda kiirituseelsete defektide muundumise ja elektron-auk mehhanismi teel uute struktuuridefektide tekitamise protsesse laia keelutsooniga polükristallides CaSO_4 mis on dopeeritud suhteliselt uue ja väheuuritud aktivaatoriga Tm^{3+} , mis asendab Ca^{2+} . Mitteisovalentse lisandiga dopeerimisel kasutati laengu kompensaatorina Na^+ , Rb^+ või F^- . Eeldatavalt võib tullium leida laialdast kasutamist dosimeetrias ja kõrge efetiivsusega luminofoorides. Kiiritusega indutseeritud muutuste hindamiseks uuritavates materjalides on töös kasutatud termoaktivatsioonspektroskoopia kahte põhimeetodit: termostimuleeritud luminesentsi (TSL) ning optilise neelamise mitteisotermilist relaksatsiooni.

2. UURIMISTÖÖ METOODIKA

Termoaktivatsioonspektroskoopia (TAS)

Kui kristall on ioniseeriva kiirguse mõju all, siis tekivad termiliselt mittepüsivad olekudefektid, mille relakseerumist takistab keelutsoon ehk energieetiline barjäär. Et ületada barjääri, on vaja objekti kuumutada ja kui samal ajal registreerida, kuidas sõltub defektide relakseerumine kuumutamisel temperatuurist (näiteks TSL-i kõver), on võimalik saada infot lõksu sügavuse kohta (tema aktivatsioonienergia), sagedusfaktori p_0 kohta (võre ja footonite vastasmõjude arv sekundis), elektronide jaotuse muutuse kohta nivoodel kustumise käigus, entroopia muutusest ning termoluminestsentsi kineetika järgust (kineetika järk määrab, millised protsessid, rekombineerumine või elektrooni/augu korduv haaramine domineerivad). Kasutades erinevaid termoaktivatsioonspektroskoopia meetodeid defektide tekke uurimisel kristallides on võimalik defekte identifitseerida. Selle töö käigus kasutati termostimuleeritud luminestsentsi meetodit (TSL) ning optilise neelamise mitteisotermilise relaksatsiooni (sõltuvus temperatuurist) meetodit.

Termostimuleeritud luminestsentsi meetod (TSL)

TSL mõõtmiseks piirkonnas 6–723 K kasutati kahte seadet. Mõõtmised vahemikus 300–723 K viidi läbi arvutiga juhitava seade HARSHAW Model 3500 TLD Reader (firmast THERMO FISHER SCIENTIFIC) abil. See seade võimaldab kuumutada objekti kuni $873^{\circ}\text{K} \pm 1 \text{ K}$ kiirusega 1 kuni 50 K/s, gaasilise lämmastiku keskkonnas. Alamnivoo on piiratud fotoelektronkordisti tundlikkusega, aga mõõtmiste täpsusele kõrgetel temperatuuridel üle 600°K mõjub aluse, mille peale uuritav objekt on paigutatud, infrapunane kiirgus. Et elimineerida aluse infrapunase kiirguse fooni, registreeriti tühja aluse TSLi kõver, mis hiljem lahutati mõõdetud TSLi kõverast. Peale selle on võimalik kasutada valgusfiltrit, mis ei lase läbi aluse "sooja" kiirgust. Termostimuleeritud luminestsents annab infot defektide difusiooni, rekombineerumise ning agregeerumise kohta. Tahame ära märkida, et käesoleva töö autor esimesena rakendas seadme tööle ja kohaldas ta laboratoorsete ülesannete täitmiseks.

Temperatuuridel 6–430 K madalatemperatuurilise TSLi ja katoodluminestsentsi spektrite mõõtmiseks kasutati laboris konstrueeritud kahe registreerimiskanaliga vaakumseadet, mis võimaldab mõõta luminestsentsi laias spektraalses diapsoonis laias spektripiirkonnas 1,7–12 eV [1]. Objektide ergastamiseks kasutati elektronkahurit (1–30 keV, 10 nA – 5 μA). Elektronkimbu täpi pindala oli 0,5 mm² ja pulbrilise objekti tüüpiline paksus – 0,3 mm. Lühilainelises registreerimiskanalis (4–12 eV) töötas nõgusa võrega Johnson-Onaka topelt-vaakummonokromaator (dispersioon 0,167 nm/mm).

Pikemalainelises (1,24 kuni 6,2 eV) kanalis töötas kolme võrega (300/600/1200 joont/mm) Czerny-Turner süsteemis monokromaator ja vedela lämmastikuga jahutatav CCD-kaamera. Peale kiiritamise lõppu saab lühilainelises kanalis registreerida spektraalselt lahutatud footonite TSL. Samuti on olemas võimalus rakendada ühe kanali kohal integraalset detektorit, mis mõõdab TSL summaarset saagist spektripiirkonnas 1,8–6 eV. TSL mõõtmisel oli objekti kuumutamise kiirus $\beta = 10$ K/min. β suurtel väärtustel nihkuvad TSL piikide maksimumid 40 K piirkonnas 3–4 K ja 150 K piirkonnas 7–8 K.

Optilise neelamise mitteisotermilise relaksatsiooni meetod

Meetod, mille abil on võimalik jälgida muutusi aine elektroonses allsüsteemis ning kiiritusega võre defektid tekitamist, on optilise neelamise meetod. Suunates uuritava objekti peale erinevate lainepikkustega elektromagnetkiirgust, fikseeritakse keha poolt neelatava valguse intensiivsuse väärtused. Seejärel indutseeritud (kiirgusega tekitatud) optilise neelamise analüüsi põhjal, selle sõltuvuse põhjal järgneva kuumutamise temperatuurist ning võrreldes TSL-iga saadud tulemustega on võimalik teha järeldusi aines muutuste kohta elektronallasüsteemis ning kristallvõre struktuuris tekkinud defektide kohta (kiirituslikud omadefektid). Igasuguste defektide esinemine (oma või lisandi) viib sellele, et allpool juhtivustsooni põhja ehk keelutsoonis võivad tekkida diskreetsed energiatasemed. Seejärel optilise neelamise mõõtmine võimaldab otseselt visualiseerida tekkinud defekte, mis ilmnevad neelamise piikide kujul kristalli läbipaistvuspriirkonnas, ning määrata nende keskmist kontsentratsiooni.

Kui valguslaine läbib ainet siis toimub energia osaline neelamine (elektromagnetvälja kvantide – footonite neelamine), mis kulutatakse süsteemi elektronide (valentsete, suures osas) ergastumisele ja ioniseerimisele ning kristallimoodustavalt osakeste võnkumise tugevdamisele. Ioonide optilise ja akustilise võnkumise ergastumisele viivad tavaliselt väikese energiaga footonid infrapunasest spektraalpiirkonnast. Nähtavas ning ultravioletses piirkonnas asuvate footonite energia kulutatakse erinevate struktuuridefektide ergastamisele, sealhulgas ka nende, mis olid tekkinud kiiritamisel.

Oletame, et ainele langeb paralleelne monokromaatse valguse kimp intensiivsusega I , siis neelamise protsess peab viima I väärtuse vähenemisele, kui lained sisenevad ainesse. See sõltuvus on kirjeldatav Beer-Lamberti seadusega:

$$I = I_0 e^{-\kappa d}$$

kus I_0 – langeva valguse kimbu intensiivsus, d – aine kihi paksus, mille valgus läbib, $\kappa = \kappa(\lambda)$ – neeldumise näitaja, mis iseloomustab konkreetse aine neelamisvõimet, mis sõltub langeva valguse lainepikkusest (footoni energiast).

Kristallide neelamise määramiseks kasutati arvutiga juhivat spektrofotomeetrit Jasco V-660 (kasutatud tarkvara SPECTRA Manager version 2 (SPECTRA Measurement Version 2.02.11, Build 1). Antud aparaat annab võimaluse registreerida spektrid lainepikkuste vahemikus 187 kuni 900 nm ja optilist tihedust kuni 4 (mis võimaldab mõõta ka tugeva neelavate objekte). Antud seadis kasutab kaksikmonokromaatorit, tagades suure lahutusvõime väga väikese hajunud valguse fooni (0,00008%) juures. Üks kiir, mis väljub monokromaatorist, on suunatud uuritava aine peale, teine on võrdlussignaali, peale seda mõlemad kiired suunatakse detektorile, mis on antud seadmes fotoelektronkordisti.

Kineetika rekombinatsiooniprotsesside suurusjärgu ja parameetrite määramise moodused (vt., näit., [2])

Konkreetset tüüpi rekombinatsiooniprotsessi suurusjärgu (monomolekulaarne või bimolekulaarne) saab määrata TSL piigi kuju järgi. Kui enne rekombineerumist vastasmärgilise laengukandjaga ei toimu lõksult vabanenud elektroni (augu) korduvat haaramist ja piigi kõrgematemperatuurilise osa langus on järsem (st. piik on asümmeetriline) võib üldjuhul rääkida protsessi kineetika esimesest (monomolekulaarsest) järgust. Vabanenud elektronide korduva haaramise võimalusel tühjenevad lõksud aeglasemalt, mis viib kõrgematemperatuurilise osa laugemale langusele, mis võib viidata rekombinatsiooniprotsessi kineetika teisele (bimolekulaarsele) järgule.

Rekombinatsiooniprotsesside põhilisteks parameetriteks on aktivatsioonienergia E_T ja soojusliku ioniseerimise tõenäosus p , mis arvutatakse valemist

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \quad (1)$$

kus p_0 – sagedusfaktor (s^{-1}), E_T – aktivatsioonienergia (eV), k – Boltzmanni konstant ($8,613 \times 10^{-5}$ eV/K). Eksperimendis registreeritava luminesentsi intensiivsus I on võrdeline elektronide vabanemise tõenäosusega ja elektronide kontsentratsioon lõksudel.

$$I = p \times f(n), \quad (2)$$

kus $f(n)$ – on lõksudel asuvate elektronide kontsentratsioonide n funktsioon. Temperatuuri tõustes p suureneb, kuid $f(n)$ väheneb ja piigi maksimumi temperatuuril T_m omandab intensiivsus maksimaalse väärtuse I_m . Niimoodi fikseeritakse TSL piik, mis iseloomustab rekombinatsiooniprotsesside kindlat tüüpi.

Üldjuhul termilise väljakiiritamise maksimumi asukoht sõltub kuumutamise kiirusest β . Mida suurem on β , seda kõrgem on temperatuur, mis vastab lõksude tühjenemise mingile astmele ja seega ka piigi maksimumi temperatuur T_m . Aktivatsioonienergia E_T on konstant, mis iseloomustab nii maksimumi temperatuuri asukohta kui ka piigi laiust. Rekombinatsiooniprotsesside parameetrite määramiseks on mitu meetodit.

a) Arvutusmeetod, mis arvestab TSL piigi algtõusu

Sel juhul teostatakse arvutused kõvera algtõusust lähtudes, jättes arvestamata kõvera all oleva pindala S muutumine (st. elektronid lõksudel)

$$\ln I \approx -\frac{E_T}{kT} . \quad (3)$$

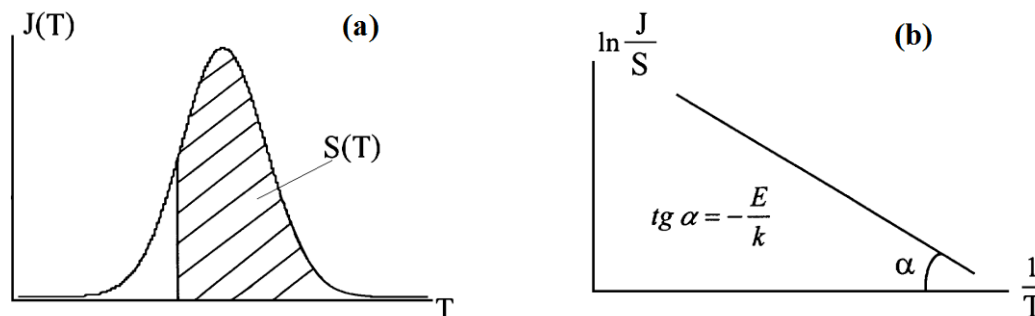
b) Arvutusmeetod, mis arvestab TSL piigi kogu kõverat

Sirge võrrand joonise 1 b koordinaatides avaldub

$$\ln \frac{J(T)}{n} = -\frac{E_T}{kT} + \ln \frac{p_0}{\beta} , \quad (4)$$

kus n –haardetsentrite kontsentratsioon temperatuuril T , p_0 –sagedusfaktor, β – kuumutamise kiirus.

Võttes arvesse, et haardetsentrite kontsentratsioon antud temperatuuril $n \sim S(T)$ (joon. 1 a), saame, et lõksu sügavust E_T saab määrata monomolekulaarse reaktsiooni jaoks kui sirge $\ln \frac{J(T)}{n} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (joon. 1 b) kaldenurga tangensit. Seejuures $S(T)$ väärtus määratakse kui eksperimentaalse kõvera $J(T)$ all olev pindala kõrgemate temperatuuride poolt, mis on võrdeline veel lõksudel olevate elektronide arvuga (joonis 1 a). E_T väärtuse arutamiseks võib kasutada J ja S suhtelistes ühikutes, kuna logaritmis esinev arvuline kordaja ei avalda mõju sirge kaldele võrrandis (4). Lõikepunkti väärtus ordinaatteljega $\ln \frac{p_0}{\beta}$, võimaldab välja arvutada p_0 , teades kuumutamise kiirust β .



Joonis 1. Arvutusmeetod TSL piigi kogu kõvera alusel

c) TSL piigi karakteristikute määramine programmi abil

Meetod, mis on käesoleval ajal laialdaselt kasutusel kattuvate TSL piikidega materjalide puhul, on täpsemalt kirjeldatud [3]. Programm teostab kõvera võrrandi lähendamise eksperimentaalselt saadud kõverale. Esimest järku TSL kõverat (valdav enamus käesoleva töö juhtudest) kirjeldab võrrand

$$y=A*\exp(1+11604.5*E_T*(x-T_m)/(x*T_m)-x^2*(1-2*x/(11604.5*E_T))*\exp(11604.5*E_T*(x-T_m)/(x*T_m))/T_m^2-2*T_m/(11604.5*E_T)), \quad (5)$$

mis võimaldab suure täpsusega määrata TSL piigi parameetrid.

3. UURIMISOBJEKTID

Uurimisobjektideks olid pulbrilised fosfoorid $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$. Kõik objektid on sünteesitud Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis vanemteadur Arne Maarooši poolt firma “Alfa Aesar” reaktiividest. Mugavuse mõttes on igale objektile omistatud number, mis iseloomustab tema kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist. Kõik objektid on sünteesitud tahke faasi reaktsioonide meetodil, mida kirjeldatakse allpool. Algul reaktiive peenendatakse ja segatakse ahaatuhmris umbes tund aega, seejärel kuivatatakse termostaadis 12 tundi temperatuuril 160°C . Seejärel paigutatakse pulber kaheks tunniks plaatinanõusse, milles toimub temperatuuril 750°C hoolikalt kuivatatud atmosfääris termodifusioon ja moodustub CaSO_4 tahke lahus Tm^{3+} luminesseerivate ionide ning laengukompensaatoritega. Saadud objekt jahutatakse kiiresti toatemperatuurini. Vajaduse korral pestakse pulbrit destilleeritud veega, et vabaneda liigsetest lahustunud sooladest ja kuivatatakse seejärel temperatuuril 130°C . Kõikide objektide puhul kasutati ammooniumsulfaati puhtusega 99,999%, et säilitada CaSO_4 struktuuri. Tabelis 1 on loetletud kõik käesolevas töös kasutatud põhilised objektid.

Tabel 1. Põhilised uurimisobjektid

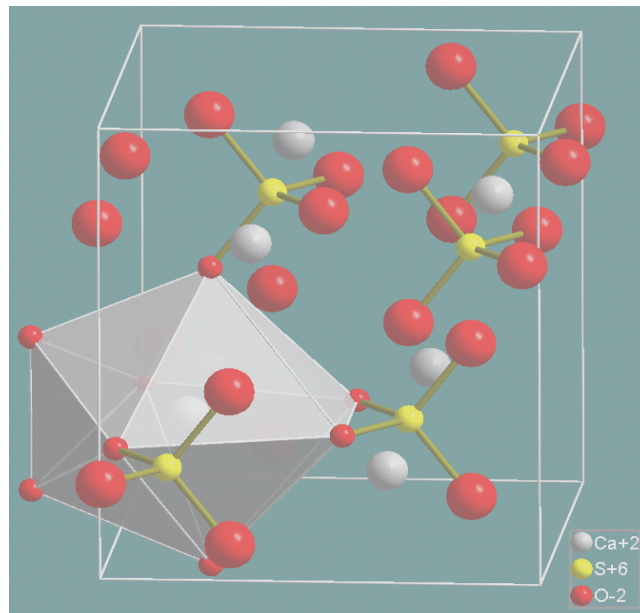
Objekti nr.	Objekt	Põhiaine	Põhilisand	Laengukompensaator	Märkused
N151	$\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ [Tm (1 m%), Na (3 m%)]	CaSO_4 99,993%	Tm_2O_3 (III) oksiid 99,997%	NaCl “ultrapure”	Oli pestud
N160	$\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (1 m%)	CaSO_4 99,993% “Puratronic”	TmF_3 99,997% (veevaba)		Kiire jahutus
N164	$\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Na}^+$ [Tb (2 m%), Na (6 m%)]	CaSO_4 99,993% (veevaba)	Tb_4O_7 99,998%	NaF 99,995%	
N167	$\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Rb}^+$ [Tb (1 m%), Rb (1 m%)]	CaSO_4 99,993% (veevaba)	Tb_4O_7 (III, IV) 99,998%	RbCl “ultrapure”	
N168	$\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Rb}^+$ [Tm (1 m%), Rb (1 m%)]	CaSO_4 99,998% (veevaba)	TbF_3 (veevaba) 99,998%	RbCl “ultrapure”	

Laija keelutsooniga ($E_g > 9,5$ eV) kaltsiumsulfaat esineb looduses mitme modifikatsioonina: veevaba anhüdriid, kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja polühüdraadid. Meie uurimisobjekt anhüdriid on ortorombilise süngooniaga võrekonstantidega $a = 6,993$ Å, $b = 6,995$ Å, $c = 6,245$ Å [4] ja nõrga kristallväljaga (elektronidevaheline tõukumine on palju tugevam kui ligandide mõju). Ca^{2+} välise elektronkatte konfiguratsioon on $3p^6$, ioonraadius koordinatsiooniarvuga 8 on $1,26$ Å.

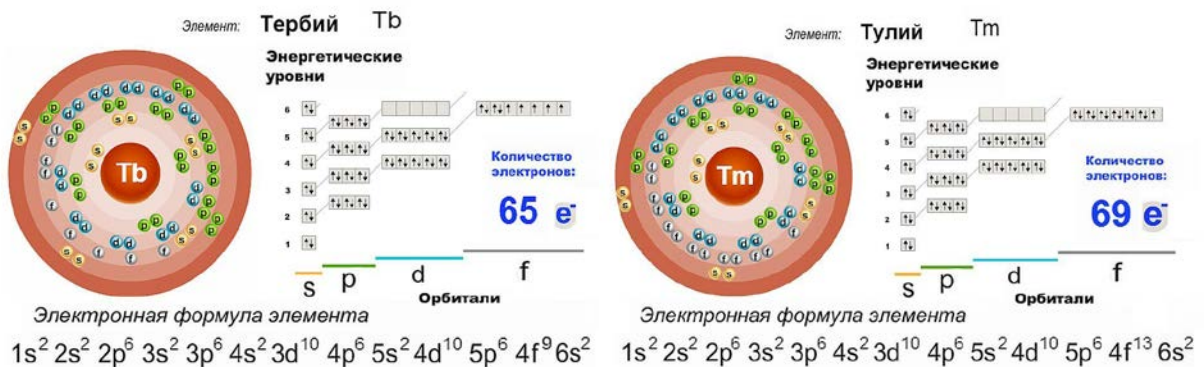
Tullium (Tm) kuulub haruldaste muldmetallide hulka (raske alagrupp). Tm^{3+} väline elektronkate on $4f^{12}$, Tm^{3+} ioonraadius on $1,13(8)$ Å. Võres toimub Ca^{2+} heterovalentne asendus Tm^{3+} -ga. Et kristall jääks neutraalseks, lisatakse laengukompensaatoriks Na^+ , mis samuti asendab Ca^{2+} , või Rb^+ . Kasutades lisandina TmF_3 võib fluor asendada hapniku aatomit või paigutada võresõlmede vahele, nagu $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ puhul või keerulisemalt vakantside osavõtul.

Üleminekuelementidega või haruldaste muldmetallidega dopeeritud kaltsiumsulfaati monokristallidena või pulbriliste fosfooridena kasutatakse laialdaselt efektiivse spektraaltransformaatorina VUV-kiirguse transformeerimisel nähtavaks valguseks kvantsaagisega $QY > 1$, samuti α -, γ - ja β - dosimeetrites. Paaritu arvu $4f$ -elektronidega $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$ fosfoore kasutatakse kaasajal intensiivselt tehnikas, näiteks elektrivarustuse avariivalgustuses. Peale elektron-auk paaride fototekitamist haaratakse elektronid efektiivselt Tm^{3+} ioonide poolt. Selline elektronide lõks on stabiilne kuni $300\text{--}400$ K, mis kindlustab intensiivse rekombinatsioonfosforestsentsi [5]. Eksperimentaalsed uuringud ja hiljutised teoreetilised arvutused annavad energiapilu laiuseks $E_g = 9,6\text{--}9,8$ eV [6]. Sellise energiaga footonid tekitavad p -augu valentsitsoonis ja s -juhtivuselektroni. Footon energiaga $10,8\text{--}11$ eV tekitab p -augu ja d -juhtivuselektroni. Valentsitsooni lae juures tekitatud p -auk sattub kitsa alltsooni piirkonda ja, nähtavasti, autolokaliseerub. Samuti oletatakse, et d -juhtivuselektroni efektiivne mass on oluliselt suurem kui s -elektronil. Erinevalt laiast valentsitsooniga ja juhtivustsooniga ning laengukandjate suure liikuvusega ja väikeste E_g väärtustega pooljuhtidest eeldatakse CaSO_4 puhul elektronide ja aukude aeglast hüppedifusiooni vabanemisel vastavatelt lõksudelt. Ülalloetletud oletused vajavad aga edasist tõsist eksperimentaalset uurimist.

Tm^{3+} põhiniivoo ja kaks esimest ergastatud energianivood asuvad CaSO_4 keelutsooni sees. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$ põhilised kiirgusjooned asuvad spektripiirkonnas $345\text{--}370$ nm ($3,35\text{--}3,65$ eV) ja $443\text{--}486$ nm ($2,55\text{--}2,8$ eV) [5].



Joonis 2. Anhüidriidi struktuur [7]



Joonis 3. Terbiumi Tb ja tulliumi Tm aatomite elektronstruktuur [8]

Realse kristalli kristallvõre sisaldab alati mingi hulga rikkeid – defekte, nii oma kui ka lisanditest tingitud. Defektideks on mitmesugused lisandiaatomid (-ioonid), kuid samuti vakantsid, dislokatsioonid, elementaarsed ja keerulised elektron- ja auktsentrid.

Allpool on toodud kristallide võimalike struktuuridefektide klassifikatsioon nende ruumilise ulatuse alusel. Võrreldes defekti olemasolust tingitud võre moonutuse mõõdet võrekonstandiga a (ühte sorti naaberaatomite vaheline minimaalne kaugus) saab defekte jaotada: nullmõõtmelisteks ehk punktdefektideks (moonutus on kõigis kolmes suunas võrreldav a -ga), ühemõõtmelisteks ehk lineaarseteks (ühes suunas kolmest on moonutus palju suurem kui a), kahemõõtmelisteks ehk pinnadefektideks (kahes suunas kolmest moonutus $\gg a$) ja kolmemõõtmelisteks ehk ruumilisteks (tabel 2).

Tabel 2. Kristalli omadefektide olulisimad tüübid

Nullmõõtmelised (punktdefektid)	Schottky ja Frenkeli defektid (vakantsid ja sõlmedevahelised aatomid)
Ühemõõtmelised (joondefektid)	Dislokatsioonid
Kahemõõtmelised (pinnadefektid)	Blokkide piirid, pakendidefektid
Kolmemõõtmelised (ruumilised)	Kristallisisesed mikropoorid, lisandi mikrofaas

Peale tabelis 2 loetletute on veel palju muid keerulisi struktuuridefekte: punktdefektide kogumid, mis ületavad aatomite mõõtmeid, dislokatsioonide sõlmed jne. Tuleb märkida, et erinevad defektid ei esine kristallides sageli puhtal kujul, nad avaldavad üksteisele mõju ja võivad üksteisega reageerida.

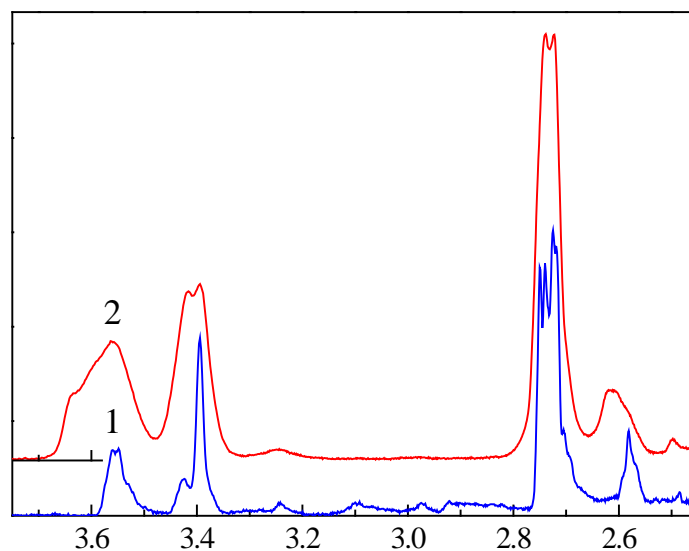
Võre punktdefektide tekkeks on kaks moodust, mida võimaldab makroskoopilise elektroneutraalsuse täitmise nõue: Frenkeli defektide teke – ioonvakantside ja vastavate sõlmedevaheliste ionide teke ja Schottky defektide teke – katioonsete ja anioonsete vakantside teke. Frenkeli defektid mõjutavad kristalli tihedust vähe, Schottky defektide olemasolu vähendab kristalli tihedust, kuna vakantse moodustavad aatomid difundeeruvad kristalli pinnale ja toimub täiendava aatomkihi moodustumine (st. ruumala suurenemine). Edaspidi võib elektronergastuste energia muunduda soojuseks, luminescentsiks, kui ergastatud ioon läheb põhiseisundisse valguskvandi väljasaatmisega, ja lõpuks, elektronergastuste energia võib minna ka omadefektide moodustamiseks.

Objektide kiiritamiseks vaakumultraviolettkiirgusega (VUV-kiirgusega) kasutati difraktsioonvõrega vaakummonokromaatoril VMR-2 baseeruvat seadet. Riista spektraalpiirkond on 50–290 nm. VUV-kiirguse allikaks on monokromaatori sisendpilu ette vaakumkindlalt kinnitatud läbivoolu-gaaslahenduslamp. Kvartsist valmistatud lamp on ilma aknata, pumbatakse vaakumpumbaga. Lambi katoodiks on metallümbrisesse monteeritud alumiiniumist täissilinder. Anoodina töötab vahetult monokromaatori sisendpilu ees olev maandatud tihend. Lampi toidab stabiliseeritud vooluallikas väljundpingega 2 kV. Kiirguse saamiseks piirkonnas 4,2–14,5 eV kasutati lahendust vesinikus. Vesinikku saadi elektrolüüserist, kust ta suunati üle kuivataja ja läbi nõeldosaatori, mis võimaldas säilitada lambis vajalikku rõhku. Monokromaatori väljundpilule on hermeetiliselt kinnitatud objektide hoidjaga metallist kaamera. Pilu laiuse varieerimise teel säilitati erinevate sageduste puhul ergastava valguse püsiv kvantintensiivsus. Kvantintensiivsuste võrdlemiseks VUV piirkonnas kasutati naatriumsalitsülaati, mille kvantsaagis ei sõltu kogu meile aktuaalses piirkonnas, 4–21 eV, ergastava valguse sagedusest.

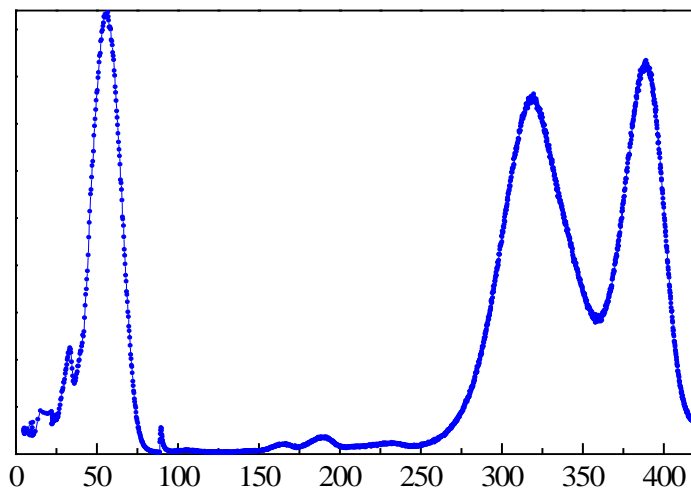
4. EKSPERIMENTAALSED TULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS

Joonisel 4 on toodud $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ (N160) CCD-kaameraga temperatuuridel 6 ja 407 K registreeritud katoodeluminesentsi spektrid (kogumise aeg 10 s). Kiirgusspektris on näha jooned piirkonnas 2,55; 2,75 eV (486; 451 nm) ja 3,34; 3,55 eV (371; 349 nm), mis on seotud $f-f$ üleminekutega tulliumi ioonides.

Sellesama $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ objekti jaoks mõõdeti peale kiiritamist 5 keV-elektronidega 6 K juures TSL kõver, registreerides ühte joont (2,75 eV) temperatuurivahemikus 6–420 K. Vastavalt joonisele 5 sisaldab TSL kõver kolm intensiivset piiki ~55, ~320 ja ~380 K, mille olemus pole veel selge ja mille uurimist on plaanis jätkata. Tuleb märkida, et $T = 6\text{--}25$ K piirkonnas ei ole järgitud objekti kuumutamise lineaarsust. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ kiiritamisel peale kiireid vahepealseid protsesse tekkitatud juhtivuselektronid võivad haarduda keerulistel lumineseerivatel tsentritel, mis sisaldavad tulliumi ioone ja mitmesuguseid kompensatoreid. Analoogia põhjal $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}$ [6] võivad nõrgad piigid piirkonnas 150–250 K olla seotud väheliikuvate raskete aukude haaramisega olemasolevail lisanditel või struktuuridefektidel. Anhüdrüidi stabiilse struktuuri toetamiseks kasutatakse CaSO_4 sünteesil $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lisandit puhtusega 5N (99,999). Kui sünteesi komponentidest ükski oli puhtusega alla 4N, ilmus 80–250 K piirkonna veel intensiivsem TSL.



Joonis 4. Tm^{3+} tsentrite kiirgusspekter fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ ergastamisel elektronidega 5 keV temperatuuril 6 K (1) ja 407 K (2). CCD detektori signaali kogumise aeg 10 s

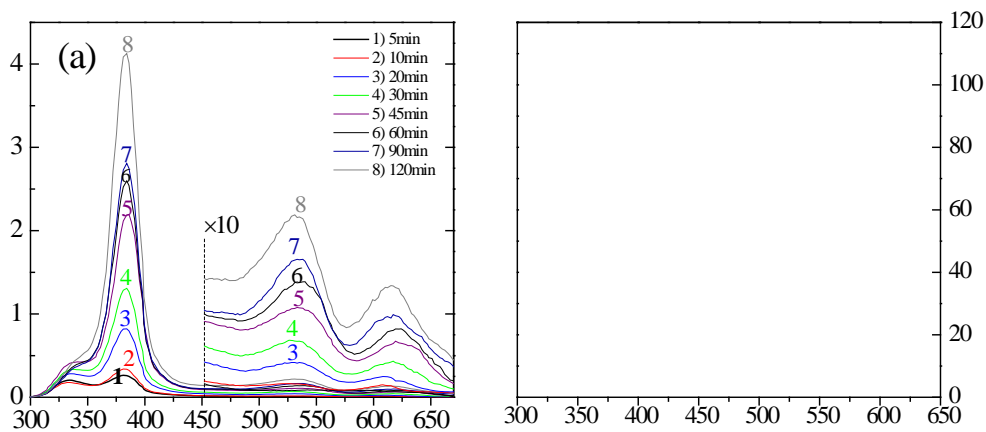


Joonis 5. Eelnevalt elektronidega 5 keV temperatuuril 6 K kiiritatud fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ termostimuleeritud luminesents kiirgusele 2.75 eV. $\beta = 10 \text{ K/min}$.

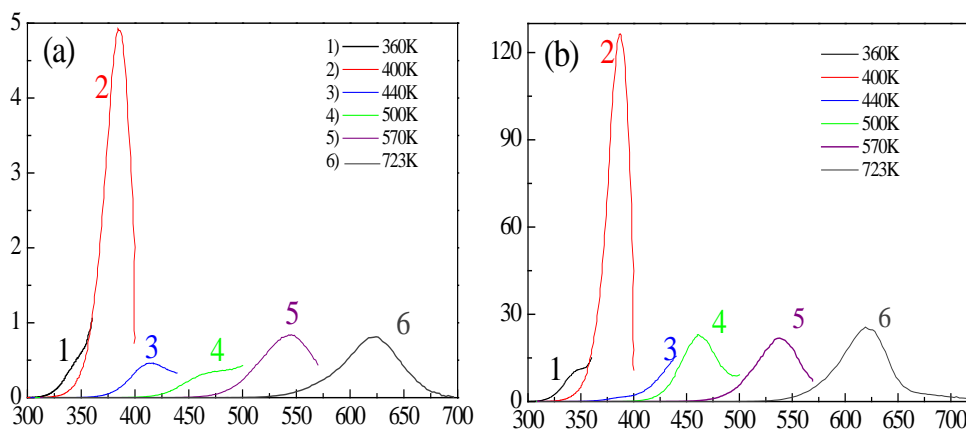
Et õppida tundma mitmesuguste laengukompensaatorite (RE^{3+} ionide jaoks) mõju ja pinna- ning ruumiefektide väljaselgitamiseks süsteemis $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, samuti objektide käitumise tundmaõppimiseks sõltuvuses kiiritusdoosist, teostati kõrgetemperatuuriliste (üle 300 K) TSL piikide võrdlemine. Jooniselt 6 on näha, et objekti poolt, kus kompensaatoriks on fluori ion, varutakse suurusjärgu võrra suurem valgussumma ja ilmub iseloomulik intensiivne piik piirkonnas 460 K.

TSL piikide hulga esialgseks hindamiseks ja nende maksimumide asendite kindlakstegemiseks teostati eelnevalt footonitega 9,9 eV kiiritatud $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (joon. 7, a ja b, vastavalt) fraktsioneeritud kuumutamine. Objekt kuumutati kuni kindla temperatuurini T_i ja peale järsku jahutamist mõõdeti TSL konstantse kuumutamiskiirusega $\beta = 2 \text{ K/s}$. Selline kuumutamiskiiruse viis võimaldab eristada individuaalseid TSL piike nende edasiseks töötlemiseks kõvera algusosa järgi. Eristatud piikide esialgne töötlemine on toodud allpool. Kompensaatori tüübi mõju avaldus eriti TSL parameetrite puhul vahemikus 400–500 K.

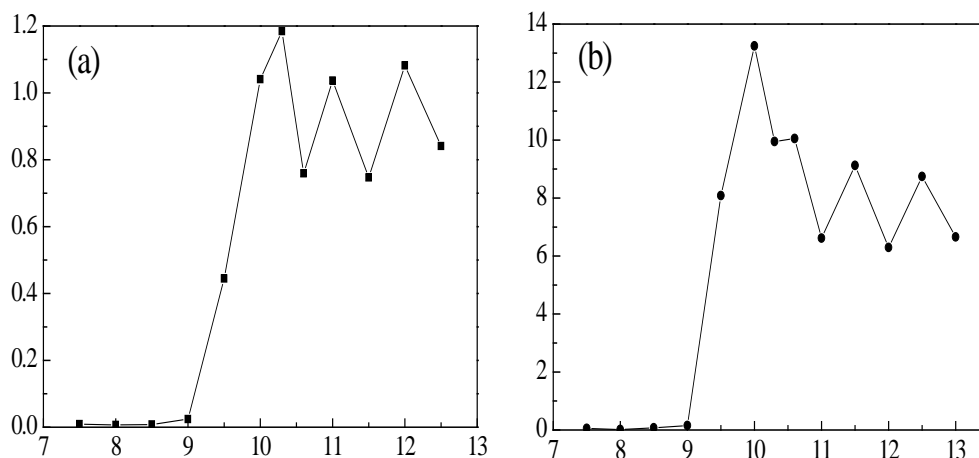
Varutud valgussumma sõltuvuse uurimiseks ergastuse energiast põhiline (CaSO_4) põhineeldumise piirkonnas teostati objektide eelnev isodoosne kiiritamine vaakumultavioletiga 7,5 kuni 13 eV. Objektide isodoosne kiiritamine footonitega piirkonnast 7,5 kuni 9 eV ja eriti 9,5–13 eV näitab TSL kõverate käitumise keerulist iseloomu.



Joonis 6. TSL sõltuvus $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ (a) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (b) kiiritamise kestvusest footonitega 9.9 eV temperatuuril 295 K. Paremalt on toodud 10 korda suurendatult kõrgetemperatuurilised piigid. $\beta = 2 \text{ K/s}$.



Joonis 7. Fosfooride $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ (a) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (b) fraktsioneeritud TSL peale kiiritamist footonitega 9.9 eV temperatuuril 295 K. $\beta = 2 \text{ K/s}$

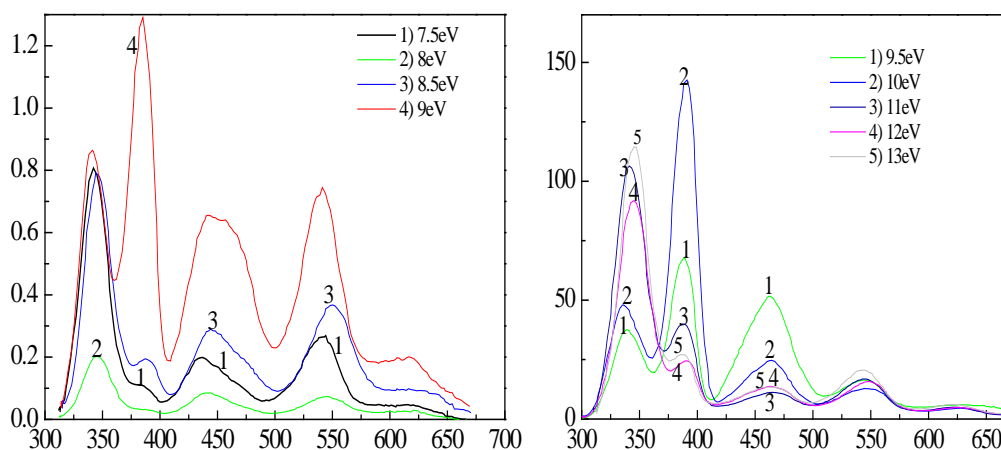


Joonis 8. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ (a) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (b) TSL valgussumma sõltuvus piirkonnas 350–670 K erinevate energiatega isodoosse kiiritamise energiast 295 K juures.

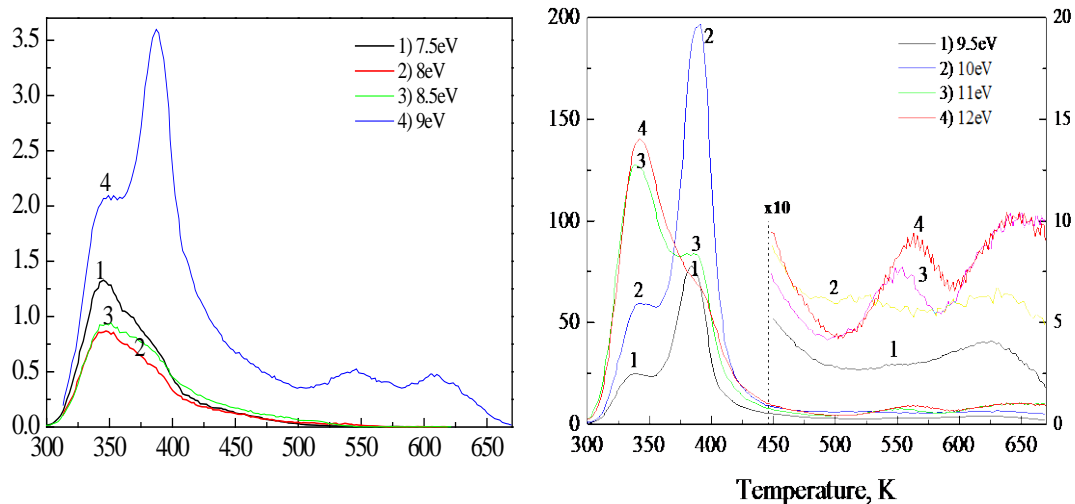
TSL varatud valgussumma sõltuvuse esialgne analüüs ergastuse energiast fosfoorides $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$ ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ on toodud joonisel 8. Nende objektide varatud valgussumma järsk hüpe toimub ergastavate footonite energial üle 9 eV ja saavutab maksimumi 10 eV juures. Seega, efektiivne energia varumine defektide tekitamisega toimub CaSO_4 tsoonidevaheliste üleminekute piirkonnas ($E_g \sim 9,5$ eV [6, 9]).

Detailsem uuring teostati isodoosse kiiritamisega footonitega piirkonnast 7,5–13 eV. Nagu näha joonisel 9 ja 10, alates ergastavate footonite energiast 11 eV, tekib fosfoorides $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$ (N160) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ (N151) TSL esimese ja teise piigi intensiivsuste suhte muutus. Ammu on teada, et halogeniidide ja metallioksiidide fluoreerimine soodustab materjali pinnakihi poolt atmosfäri komponentide haaramist. See efekt võib avalduda CaSO_4 kiiritamisel footonitega suurte neelamiskoeffitsientide piirkonnas. Sellisel kiiritamisel on $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ TSL intensiivsus suurusjärgu võrra kõrgem, võrreldes fosfooriga $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$.

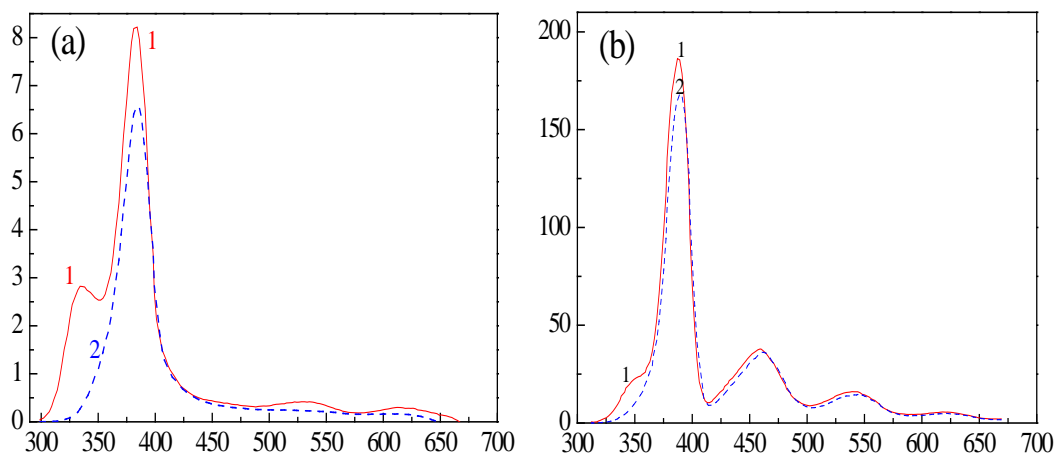
Reaalse eksperimendi tingimustes võib objekt asuda teatud aja nii pimeduses kui ka valgustatud ruumis. Seetõttu otsustati kontrollida, kui stabiilsed ajas on toatemperatuuril kiiritamisega tekitatud defektid. Selleks paigutati kiiritatud objektid valguse eest kaitstud kohta 4 tunniks. Joonisel 11 on näha, et kõige madalamatemperatuurilisema TSL piigi intensiivsus langes mõlemas uuritud objektis praktiliselt nullini. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$ puhul toimus ka kõigi teiste piikide intensiivsuse üsna oluline vähenemine. Fosfooris $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ sellist vähenemist ei täheldatud ja TSL piikide intensiivsus, peale kõige madalamatemperatuurilise, oli küllaltki stabiilne.



Joonis 9. Fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ TSL kõverad, mõõdetud peale isodooset kiiritamist erineva energiaga footonitega 295 K juures. $\beta = 2$ K/s.



Joonis 10. Fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ TSL kõverad, mõõdetud peale isodooset kiiritamist VUV-piirkonna footonitega 295 K juures. $\beta = 2$ K/s.



Joonis 11. Fosfooride $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ (a) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (b) TSL, mõõdetud kohe peale kiiritamist footonitega 9,9 eV (kõverad 1) ja täiendavat 4-tunnist pimepauusi (kõverad 2). $\beta = 2$ K/s.

Esimesed $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ и $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ TSL mõõtmise katsed väikeste röntgenkiirguse doosidega või footonitega 10,2 eV 295 K juures kiiritatud objektidel näitasid, et piirkonnas 300–750 K on kõveratel keeruline paljude piikidega kuju, mis on loomulik keerulise lõksude spektriga süsteemide puhul. Selliste süsteemide jaoks kasutatakse tavaliselt TSL “astmelist mahasaagimist”: kuumutamine kuni T_1 , kiire jahutamine kuni T_0 , kuumutamine kuni $T_2 = T_1 + \Delta T$ jne. Käesoleval juhul me kasutasime kuumutamist kuni 720 K ja $\Delta T = 10$ K. Sellise režiimi abil õnnestus registreerida TSL peenstruktuuri Tm^{3+} kahe erineva laengukompensaatoriga fosfooride jaoks. Peale igat vahepealset kuumutamist määrati TSL kasvu algstaadiumi järgi aktivatsioonenergia E_T ja, kasutades T_m ning rekombinatsiooniprotsessi järku (mono- või bimolekulaarne) arvestavat spetsiaalset

programmi, ka “sagedusfaktori” (entroopiafaktori) p_0 väärtus. p_0 väärtus sisaldab informatsiooni kindlat sorti lõksudelt vabastatavate laengukandjate liikumise iseärasuste kohta ning kõrgete temperatuuride piirkonnas (> 550 K) ka ionsete defektide (näiteks, interstitsiaalide või lisandiooni) liikuvuse kohta. Seetõttu pakub sagedusfaktor eriti suurt huvi keerulise koosseisuga tahkete lahuste puhul (kuhu kuuluvad ka meie fosfoorid).

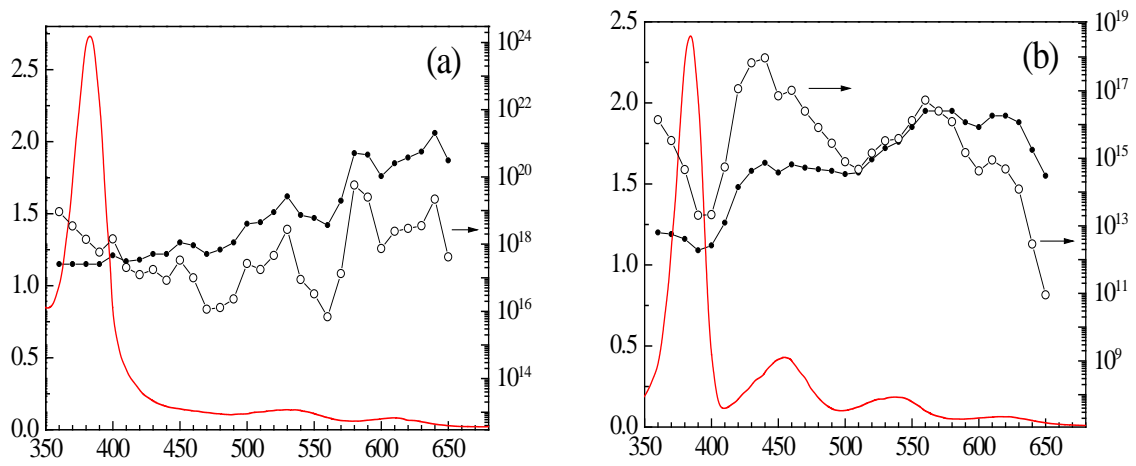
Joonisel 12 on esitatud TSL analüüsist määratud E_T ja p_0 väärtused fosfooridele $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$ ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$, mida kiiritati ühesugustes tingimustes footonitega 9,9 eV temperatuuril 295 K. Märkime, et $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$ puhul on aktivatsiooniennergia praktiliselt konstantne piirkonnas 360–460 K, $E_T \sim 1,25$ eV, kuid samal ajal p_0 väheneb kaks suurusjärku. Samaaegselt jääb p_0 väärtus ebataavaliselt kõrgeks, võrreldes tavaliste binaarsete süsteemide iseloomulike väärtustega. Piirkonnas 460–650 K kasvab E_T alates 1,25 kuni ~ 2 eV, kuid sagedusfaktor muutub keerulisel moel piirides $10^{17} - 10^{19} \text{ s}^{-1}$.

Fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ E_T ja p_0 temperatuurilised sõltuvused esinevad neljas eraldi piirkonnas 350–410; 440–510; 510–560 ja 560–620 K. Nähtavasti tekitab fluor kompensaatorina fosfooris kristallvõre piirkondi, mis sisaldavad koosseisult erinevaid Tm^{2+} (tekivad elektroni haaramisel Tm^{3+} iooni poolt) ja fluori sisaldavaid lisandidefekte.

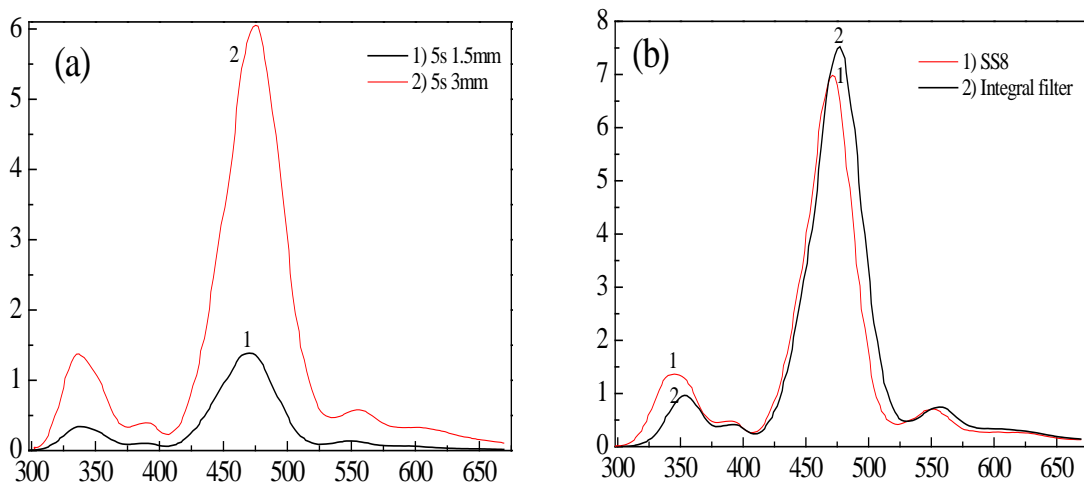
$\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ objekte kiiritati hoidjates diameetriga 1,5 mm ja 3 mm röntgenkiirtega (volframist antikatood, 50 keV, 15 mA) 10 sekundi vältel. Erinevalt footonitega kiiritatud objektidest osutus domineerivaks piik ~ 460 K. Võrreldes erineva diameetriga hoidjatega objektide TSL intensiivsust (joon. 13 a) selgus, et registreeritava signaali intensiivsus sõltub lineaarselt objekti pindalast.

Filtri SS-8 (läbilaskvuspiirkond 2,4–3,7 eV, vt. joonis 14) kasutamine oli põhjustatud otsusest kõrvaldada riista enda kõrgetemperatuuriline kiirgus (soojuslik foon). Nagu selgub joonisest 13 b, filtri SS-8 kasutamine ei muuda praktiliselt registreeritava TSL signaali intensiivsust, võrreldes valgust klaasist standardfiltriga (nn. integraalne filter, joon. 14).

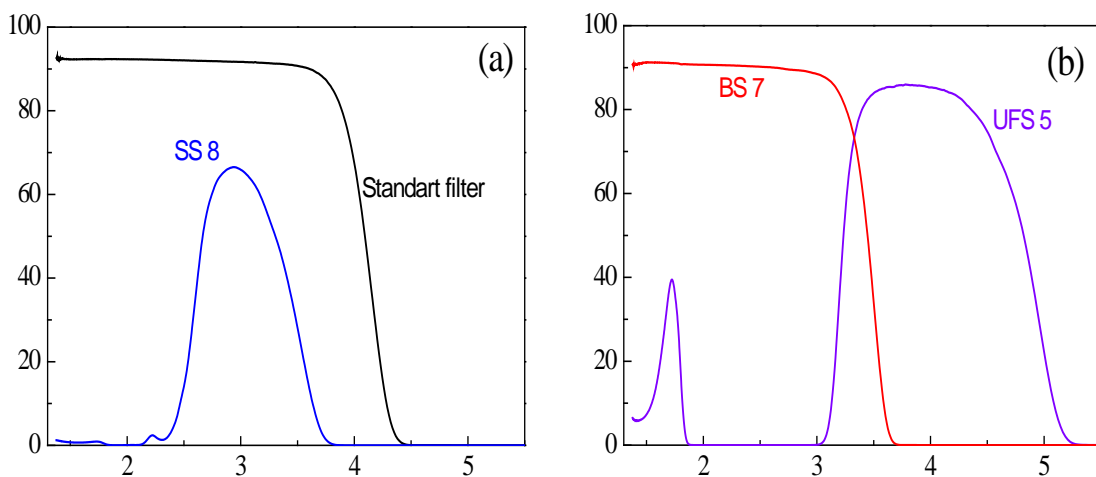
Röntgenkiirtega 295 K juures kiiritatud $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ TSL elementaarpiigi eraldamiseks piirkonnas ~ 475 K viidi läbi astmeline (fraktsioneeritud) kuumutamine temperatuurideni 440, 490 ja 670 K (vt. joonis 15 a). Selgus, et piik ~ 475 K on dublett (koosneb kahest lähestikku asuvast piigist). Intensiivsem piik maksimumiga 474 K paigutati esimese järgu kineetika alla (joonis 15 b) ja tema jaoks saadi sagedusfaktor $p_0 = 3 \times 10^{12}$ ning $E_T = 1,257$ eV.



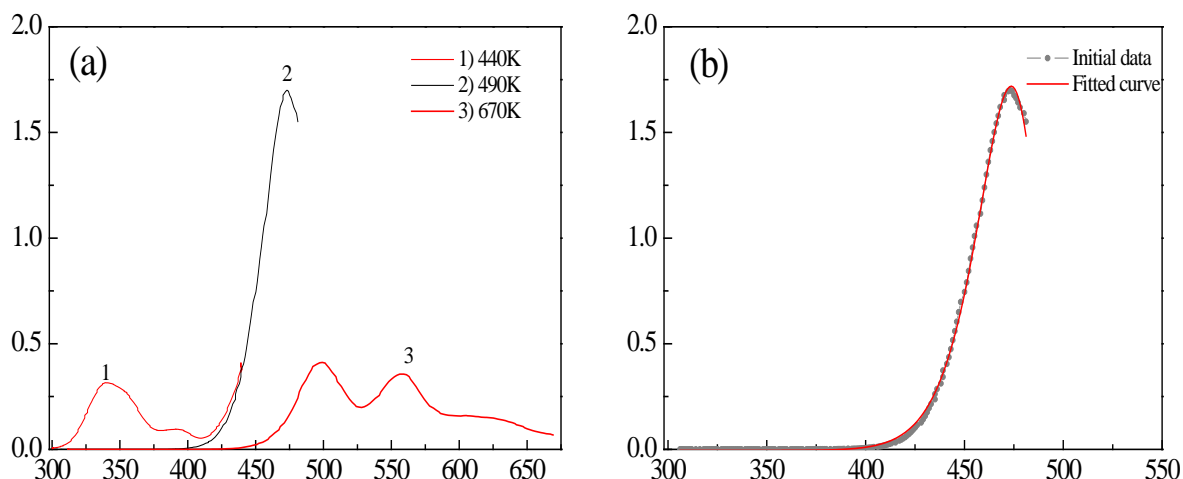
Joonis 12. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ (a) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (b) aktivatsioonienergia ja sagedusfaktor TSL erinevate piirkondade jaoks ergastamisel footonitega 9,9 eV 295 K juures. $\beta = 2$ K/s.



Joonis 13. Röntgenkiirtega 295 K juures kiiritatud $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ TSL kõverate sõltuvus hoidja diameetrist (a) või erinevate valgusfiltrite kasutamisest (b). $\beta = 2$ K/s.



Joonis 14. Standardfiltri TLD3500 ja valgusfiltri SS-8 (a), samuti filtrite UFS-5 ja BS-7 (b) läbilaskvuse spektrid.



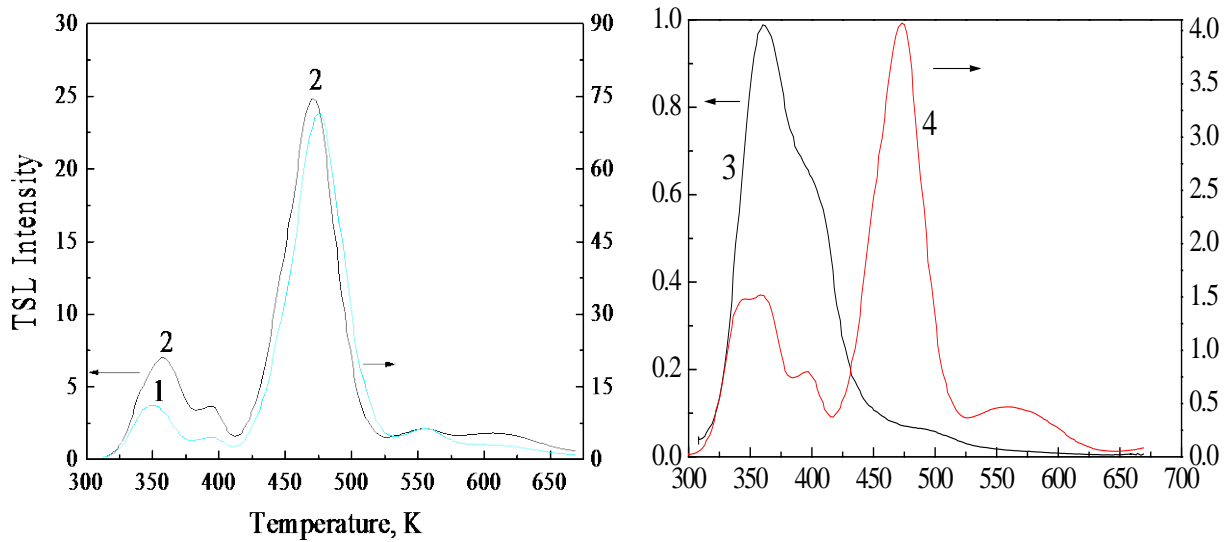
Joonis 15. 10 s vältel 295 K juures röntgenkiirtega kiiritatud $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ fraktsioneeritud TSL (a) ja selle töötlus laiendatud paketi (programm "Origin") ja funktsioonid "peak fitting" (b). $\beta = 2 \text{ K/s}$

Võrreldi TSL kõveraid, mis olid mõõdetud samasugustes tingimustes kiiritatud tulliumiga või terbiumiga dopeeritud CaSO_4 fosfooride jaoks, kus kompensaatorina kasutati nii fluori ioone, kui ka Rb^+ (vt. joon. 16). Rubiidiumi kasutati kui sama rühma, kuid suurema ionraadiusega, elementi. Selgus, et TSL kõverate kuju on sarnane, kuid fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Rb}^+$ TSL valgussumma oli 3 korda väiksem kui $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ puhul. Terbiumiga fosfooris põhjustab rubiidium varutud valgussumma mitmekordse suurenemise (joon. 16 b).

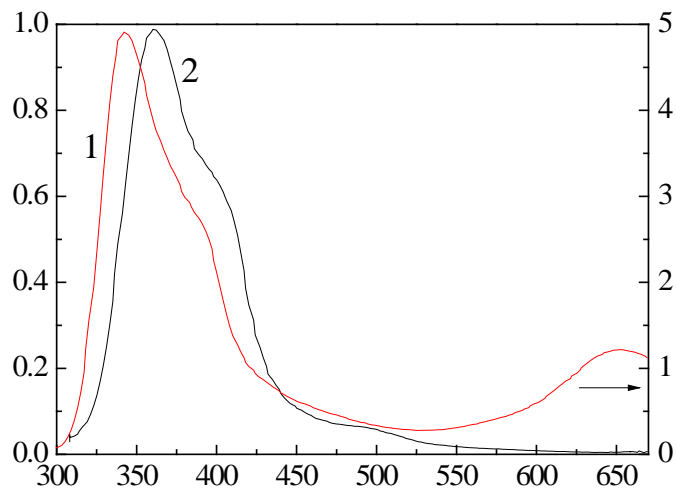
Röntgenkiirtega 295 K juures kiiritatud fosfooride $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+$ ja $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Na}^+$ TSL kõverate analüüs näitas (vt. joon. 17), et tulliumiga objektis esineb täiendav intensiivne kõrgetemperatuuriline piik ~650 K.

Edasine uurimine näitas (vt. joon. 18), et eriti efektiivselt toimub elektronide ümberjaotumine sügavatelt lõksudelt (nendeks on, näiteks, Tm^{2+} tsentrid, mis tekitavad Tm^{3+} elektroni haaramisel lisandiiooni poolt) madalamatele elektronlõksudele, mis vabanesid peale täiendavat kuumutamist. See toimub kaheastmelise fotoergastamise protsessi tulemusena (vajalik kahe footoni summaarne energia on 7 eV lähedal). Eelnevalt röntgeniseeritud ja kuni fikseeritud temperatuurini (420 või 675 K) kuumutatud fosfoori $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ kiiritati elavhõbeda-ülikõrgrõhulambi CBД 120a integraalse valgusega (5,2–2 eV). Sellise fotoergastuse tulemusena registreeriti selged TSL piigid, mis esinevad ka vahetult peale fosfoori röntgeniseerimist: Meie arvates esimene ergastav foton energiaga umbes 5 eV (Hg-lahenduse intensiivne resonantsjoon) viib eelneva röntgeniseerimisega tekitatud Tm^{2+} -tsentrid kauapüsivasse (~ 100 μs) ergastatud tripletsesse seisundisse,

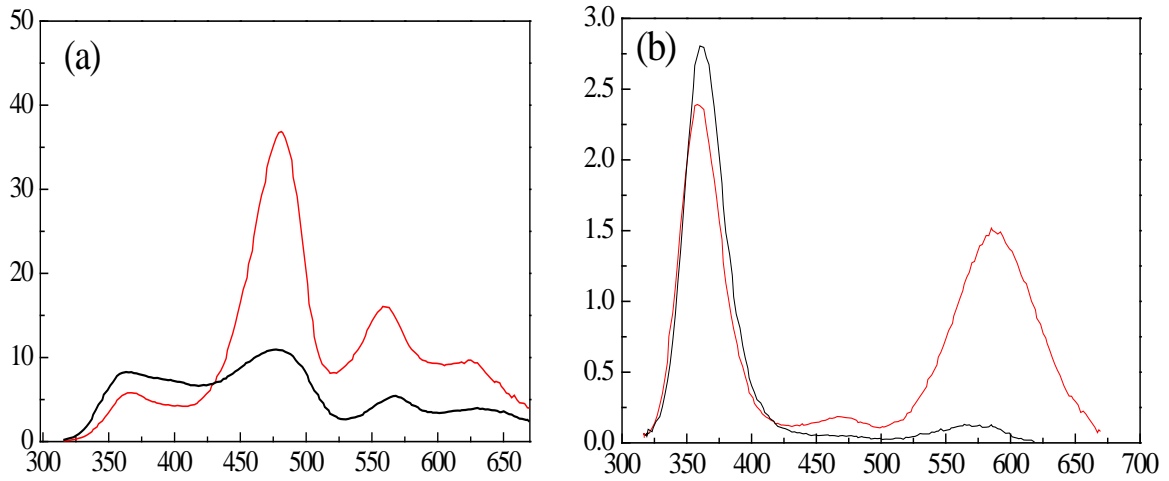
aga teine foton energiaga ~ 3 eV ioniseerib ergastatud Tm^{2+} . Tulemusena on meil Tm^{3+} ja juhtivuselektron, mis haaratakse madalal elektronlõksul, mis on seotud TSL piigiga ~ 355 K juures. See ilus hüpotees, nagu ka ergastatud tripletse seisundi konkretiseerimine, nõuab edasist eksperimentaalset uurimist.



Joonis 16. Röntgenkiirtega eelnevalt 295 K juures 10 s kiiritatud fosfooride $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ (1) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Rb}^+$ (2), samuti $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Na}^+$ (3) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Rb}^+$ (4), TSL kõverad. $\beta = 2$ K/s.

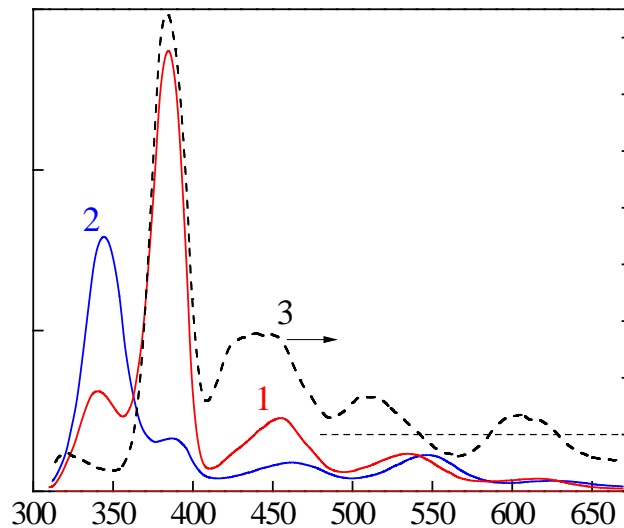


Joonis 17 Röntgenkiirtega eelnevalt 295 K juures 10 s kiiritatud fosfooride $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$ (1) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Na}^+$ (2) TSL kõverad. $\beta = 2$ K/s.



Joonis 18. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (a) ja $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Rb}^+$ (b) TSL kõverate võrdlemine mõõtmisel vahetult peale Hg-lambi integraalse valgusega kiiritamist (mustad jooned) või peale eelnevalt röntgeniseeritud objektide kuumutamist kuni 670 K (punased jooned). $\beta = 2 \text{ K/s}$.

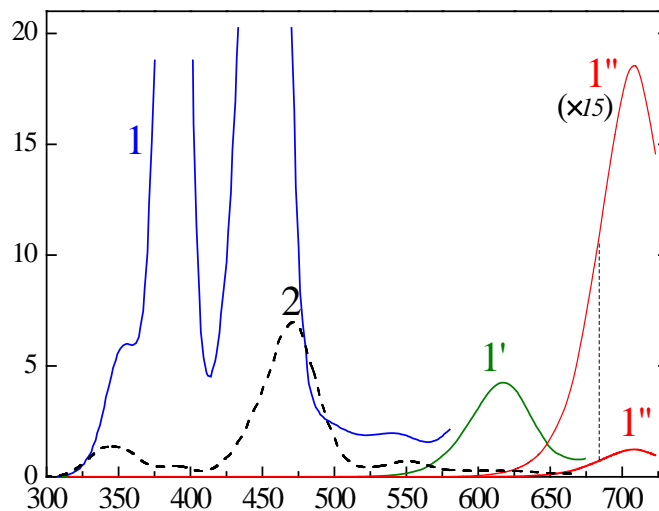
Joonisel 19 võrreldakse $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (N160) TSL kõveraid peale isodoosset kiiritamist footonitega, mis tekitavad s -juhtivuselektrone (10 eV) või d -juhtivuselektrone (12,5 eV). Piirkonnas $T > 500 \text{ K}$ TSL piikide suhe kahe kiiritamise puhul erineb (kõikudes vahemikus 0,5 kuni 1,5), mis, nähtavasti, viitab CaSO_4 s - ja d -juhtivuselektronide erinevale liikuvusele.



Joonis 19. Objekti $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{F}^-$ (N160) jaoks mõõdetud TSL kõverad peale isodoosset kiiritamist footonitega 10 eV (1) või 12,5 eV (2) temperatuuril 295 K. 3 – kõverate 1 ja 2 suhe. $\beta = 2 \text{ K/s}$.

Senini vaatlesime fosfoorides $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ ja $\text{CaSO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Na}^+$ toimuvaid kiiritusprotsesse väikestel kiiritusdoosidel röntgenkiirtega või footonitega 7–12,5 eV kiiritades. Kiiritamisega esile kutsutud elektron-aukprotsessid viisid sel juhul põhiliselt kristallvõre “kiirituseelsete”- ja lisandidefektide ümberlaadimisele. Meie eksperimendid näitasid, et kiiritusdoosi suurendamisel toimub ümberlaadimisprotsesside küllastumine ja algab uute, kiirituse poolt tekitatud struktuuridefektide moodustumine. Suurendades $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ kiiritamisel doosi footonitega $9,90 \pm 0,15$ eV (tekitatakse *p*-auke valentsitsooni lae juures ja *s*-juhtivuselektrone) 30 minutilt 240 minutini registreerisime peale lühikest inkubatsiooniperioodi TSL piiki $T_m \sim 620$ K valgussumma lineaarse ajalise kasvu.

Saadud katsetulemuste analüüsi põhjal seome ühe TSL piigi kiiritusdefektide tekitamisega. Joonisel 20 on võrdluseks toodud $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ TSL kõverad, mis on tekitatud 1000 korda erinevate röntgenkiirituse (50 kV, 15 mA, aeg 10 s või 2,83 tundi) doosidega. TSL mõõdeti läbi valgusfiltri läbilaskvuspiirkonnaga 2,4–3,1 eV (laseb läbi Tm^{3+} -tsentrite kiirguse, kuid surub maha seadme soojuslikku kiirgusfooni). Vahepealsed kuumutamised kuni 560 ja 670 K võimaldasid eraldada kaks elementaarpiiki parameetritega – $E_T = 1,6$ eV, $p_0 = 1,16 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ja $T_m = 617$ K ning $E_T = 2,12$ eV, $p_0 = 1,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ja $T_m = 710$ K. Kõrgematemperatuuriline piik vastab kahtlemata uute kiiritusdefektide tekitamisele, mille väljakiiritamist saadab suhteliselt nõrk kiirgus.



Joonis 20. Objekti $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{F}^-$ (N160) jaoks mõõdetud TSL kõverad peale röntgenkiirtega kiiritamist (50 kV, 15 mA) 2,83 tunni (1, 1', 1'') või 10 s (2) jooksul temperatuuril 295 K. $\beta = 2$ K/s.

Praegu võib välja pakkuda hüpoteesi kiiritusdefektide, mille detailne struktuur vajab veel väljaselgitamist, tekitamise võimaliku mehhanismi kohta. Vastavalt hiljutistele teoreetilistele arvutustele [6] on CaSO_4 juhtivustsoon moodustatud s - ja d -alltsoonidest, kuid nende vahel puudub paljudele laia keelutsooniga materjalidele omane p -alltsoon. Seetõttu püsivad footonitega $h\nu > 11$ eV tekitatud CaSO_4 d -juhtivuselektronid pikka aega, kuna $d \rightarrow s$ üleminekud on sama paarsusega seisundite vahel keelatud. Kui me kiiritame fosfoori röntgenkiirtega, tekitame lisaks väheliikuvatele p -aukudele valentsisooni lae juures ka liikumatuid p -auke sisemistel elektronkatetel. Seetõttu saab võimalikuks nende aukude rekombineerumine “pikaealiste” d -juhtivuselektronidega ning seejuures eralduv energia on piisav mitte ainult elementaarsete kiiritusdefektide tekitamiseks, vaid ka struktuurseteks muudatusteks isegi kristalli nanomõõtmelises klastris. Sellised mitteelementaarsed defektid peavad olema väga suure temperatuurilise stabiilsusega.

5. KOKKUVÕTE

On teostatud tahke faasi reaktsiooni meetodil Tm^{3+} või Tb^{3+} ioonidega ja mitmesuguste laengukompensaatoritega (Na^+ , Rb^+ , F^-) legeritud veevaba anhüdrüidi $CaSO_4$ eksperimentaalne uurimine luminescents-termoaktivatsioonspektroskoopia meetoditega temperatuurivahemikus 5–800 K. Fosfooride kiiritamisel footonite 6–13 eV väikeste doosidega või röntgenkiirtega (50 keV) uuriti elektron-aukprotsesse, millega kaasneb kiirituseelsete lisandidefektide ümberlaadimine.

Tabelis 1 toodud objektidele on detailselt uuritud TSL piirkonnas 300–800 K, fraktsioneeritud väljakuumutamise meetodil sammuga 10 K on välja toodud TSL piikide elementaar komponendid, on määratud laengukandjate lõksudelt vabastamise aktivatsiooni-energiad ja TSL elementaarstaadiumite sagedusfaktorid. On näidatud, et enamikku elementaarstaadiume kirjeldab esimest järku kineetika. Fluori kasutamine Tm^{3+} laengu kompensaatorina tugevdab oluliselt kõrgetemperatuurilist TSL.

On kinnitatud, et TSL intensiivsus kasvab järsult kiiritades footonitega, mille energia on suurem kui 9,5 eV, st. tsoonidevahelistel üleminekutel. Valents- p -auke ja s - või d -juhtivuselektrone tekitava selektiivse kiiritamisega saadud TSL on oluliselt erineva piikide intensiivsuste suhtega ja asendiga. Viimane on tunnuseks s - ja d -juhtivuselektronide liikumise erinevast iseloomust.

Röntgenkiirguse suurtel doosidel registreeriti uus kõrgetemperatuurine TSL piik maksimumiga 710 K, mis on seotud uute kiiritusdefektide tekitamisega. Oletatakse, et nende uute defektide tekitamist soodustab $CaSO_4$ juhtivusetsooni eriline ehitus, kus s -alltsoonile ei järgne, nagu paljudele materjalidele omane, p -alltsooni, vaid kohe järgneb alltsoon pikaealiste d -elektronidega. See tulemus on heas kooskõlas Füüsika Instituudis tehtud hiljutiste teoreetiliste arvutustega.

TRANSFORMATION AND CREATION OF NOVEL STRUCTURAL DEFECTS IN DUE TO ELECTRON-HOLE PROCESSES IN CaSO₄ PHOSPHORS

6. SUMMARY

Experimental study of CaSO₄ anhydrite phosphors, doped via solid-state reactions with Tm³⁺ or Tb³⁺ ions and different charge compensators (Na⁺, Rb⁺, F⁻), has been performed using luminescent methods of thermoactivation spectroscopy at 5–800 K. The electron-hole processes accompanied by the recharging of impurity and as-synthesized defects have been studied under low-dense irradiation of the phosphors with the 6–13 eV photons or x-rays (50 keV).

Thermally stimulated luminescence (TSL) at 300–800 K has been thoroughly studied for the samples listed in Table 1: using a fractional heating with a step of 10 K, elementary components of the TSL peaks have been separated; the activation energies for the release of charge carriers from certain traps as well as frequency factors for elementary TSL stages have been determined. It is shown that the majority of elementary stages can be described by the first order kinetics. The high-temperature TSL is significantly enhanced in the phosphors where fluorine is used as a charge compensator for Tm³⁺.

It is confirmed that the TSL efficiency significantly increases at phosphor irradiation with the photons of $h\nu > 9.5$ eV, i.e. in the region of band-to-band transitions. TSL, induced by selective irradiation with the photons forming valence *p*-holes and *s*- or *d*-electrons in the conduction band, is rather different with respect to the intensity ratio for different TSL peaks and their positions. So, the movement behavior for *s*- and *d*-electrons is rather different.

A novel high-temperature TSL peak with the maximum at 710 K connected with the creation of radiation defects has been revealed in CaSO₄ phosphors exposed to a high dose of x-rays. It is assumed that the creation of novel radiation defects is facilitated by a structure of the conduction band in CaSO₄: in contrast to many materials, there is no *p*-subband between the lowest *s*-subband and the following subband with long-living *d*-electrons. The latter result agrees well with the recent theoretical calculations performed at the Institute of Physics.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССАХ В CaSO₄ ФОСФОРАХ

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование фосфоров безводного ангидрита CaSO₄, легированных методом твердофазных реакций ионами Tm³⁺ или Tb³⁺ с различными компенсаторами заряда (Na⁺, Rb⁺, F⁻) методами люминесцентной термоактивационной спектроскопии в области температур 5–800 К. Исследованы электронно-дырочные процессы, сопровождающиеся перезарядкой примесных дорадиационных дефектов при малых дозах облучения фосфоров фотонами 6–13 eV или рентгеновскими лучами (50 keV).

Для приведенных в таблице 1 объектов детально исследована термостимулированная люминесценция (ТСЛ) в области 300–800 К, методом фракционного отжига с шагом 10 К выделены элементарные компоненты пиков ТСЛ, определены энергии активации для освобождения носителей из ловушек и частотные факторы для элементарных стадий ТСЛ. Показано, что подавляющее большинство элементарных стадий описывается кинетикой первого порядка. Использование фтора в качестве компенсатора заряда Tm³⁺ существенно усиливает высокотемпературную ТСЛ. Подтверждено, что эффективность ТСЛ резко возрастает при облучении фотонами больше 9,5 eV, то есть при межзонных переходах. ТСЛ, наведенная селективным облучением фотонами, создающими валентные *p*-дырки и *s*- или *d*-электроны проводимости, имеет существенные различия в соотношении интенсивностей пиков и их положении. Последнее свидетельствует о различном характере движения *s*- и *d*-электронов проводимости.

При больших дозах рентгеновской радиации зарегистрирован новый высокотемпературный 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*-подзоной нет обычной для многих материалов *p*-подзоны, а сразу следует подзона с долгоживущими *d*-электронами. Этот результат хорошо согласуется с недавними теоретическими расчетами, выполненными в Институте физики.

8. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, and E. Vasil'chenko, *J. Phys: Condens. Matter* **18**, 379 (2006).
- [2] А.С. Лущик, *Изучение электронно-дырочных процессов и автолокализации дырок в кристаллах методами термоактивационной спектроскопии, ТГУ, Тарту, 38 с.*
- [3] Y. S. Horowitz and D. Yossian, *Radiat. Prot. Dosim.* **60**, 1 (1995).
- [4] A Kirfel and G. Will, *Acta Crystall. B-Stru* **36**, 2881 (1980).
- [5] P. Dorenbos, J. J. Bos, and N. R. J. Poolton, *Opt. Mater.* **33**, 1019 (2011).
- [6] I. Kudryavtseva, M. Klopov, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Maaros, and A. Pishtshev, *Physica Scripta*, submitted.
- [7] [<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Anhydrite.GIF>] 18.04.2013
- [8] [<http://www.xumuk.ru/esa/>] 18.04.2013
- [9] I. Kudryavtseva, P. Liblik, A. Lushchik, A. Maaros, E. Vasil'chenko, Z. Azmaganbetova, T. Nurakhmetov, and B. Toxanbayev, *J. Lumin.* **129**, 1890 (2009).

9. TÄNUSED

Autor avaldab sügavat tänu oma juhendajale dr. E.Vasil'tšenkole ja prof. A.Luštšikule tohutu abi eest töös, dr. A.Maarosile fosfooride sünteesi ja tahkisreaktsioonide alase konsultatsiooni eest, dr. I.Kudrjajtsevale abi ja konsultatsioonide eest VUV-kiirgusega kiiritamisel, dr. E.Šabloninile kasulike nõuannete eest, samuti akad. Tšeslav Bronislavovitš Luštšikule tähelepanu eest töö vastu ja kasulike konsultatsioonide eest.

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina

Sergei Rogatš

(sünnikuupäev: 30.12.1987)

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) enda loodud teose

**CaSO₄ FOSFOORIDE STRUKTUURIDEFEKTIDE MUUNDAMINE JA UUTE
TEKITAMINE ELEKTRON-AUKPROTSESSIDES (Bakalaureusetöö)**

mille juhendajad on Aleksandr Luštšik ja Jevgeni Vassiltšenko,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2013**