

УДК 535.37

ГЛАЗУНОВ О. О., КАЛИТИНА Н. Г., НЕПОМНЯЩИХ А. И.
и ЦАРЕГОРОДЦЕВ Ю. П.КИНЕТИКА НАРАСТАНИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СИГНАЛА
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ
ФТОРИДА ЛИТИЯ

Нагрев на воздухе термолюминесцентных детекторов (ТЛД) на основе фторида лития при считывании информации о дозе облучения сопровождается наряду с термолюминесценцией довольно интенсивной хемилюминесценцией (ХЛ) [1]. ХЛ возникает в результате взаимодействия детектора с хемосорбционно-активными компонентами воздуха: кислородом и парами воды [2]. Интенсивность ее при прочих равных условиях определяется величиной удельной поверхности образца [3]. Поэтому у поликристаллических ТЛД интенсивность ХЛ существенно больше, чем у монокристаллических. Наличие ХЛ-сигнала препятствует использованию поликристаллических ТЛД на основе фторида лития для измерения малых доз радиации. Применение же монокристаллических детекторов становится затруднительным только при измерении доз порядка 10^{-5} Гр. Вместе с тем интенсивность ХЛ зависит от времени контакта детектора с атмосферой, и при использовании монокристаллических детекторов для измерения малых доз радиации необходимо знать кинетику нарастания интенсивности ХЛ. Изучению закономерностей нарастания ХЛ сигнала ТЛД типа ДТГ-4 и посвящено настоящее сообщение.

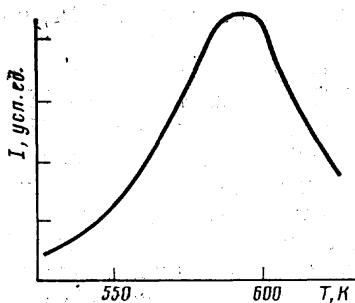


Рис. 1. Кривая ХЛ сигнала фторида лития

Измерение ХЛ проводили при нагреве образцов на воздухе со скоростью $2 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$. Максимум кривой ХЛ расположен около 600 К . Поэтому для устранения теплового излучения корпуса нагревателя свечение регистрировали в сине-зеленой области спектра, выделяемой светофильтром СЗС-22. Типичная кривая ХЛ-сигнала приведена на рис. 1. Интенсивность свечения в максимуме использовали в качестве параметра ХЛ-сигнала.

В работе [3] было показано, что интенсивность ХЛ в значительной степени определяется степенью гидратации поверхности образца. Причем основной вклад вносят сорбированные молекулы воды, вступившие в координационную связь с фторидом лития. Концентрация таких молекул определяется как исходным состоянием поверхности ТЛД, так и условиями гидратации. Поэтому перед гидратацией детекторы прогревали при 670 К в течение 1 ч на воздухе. При измерении ХЛ сразу же после такого прогрева и охлаждения вынутых из печи детекторов до комнатной температуры сигнал ее был на уровне шума фоторегистрирующей системы. Гидратацию ТЛД проводили путем последующей выдержки их при комнатной температуре в замкнутом объеме с относительной влажностью воздуха 91, 44 и 15%. Такая влажность достигалась путем помещения в замкнутый объем пересыщенных водных растворов Na_2CO_3 , K_2CO_3 и LiCl соответственно.

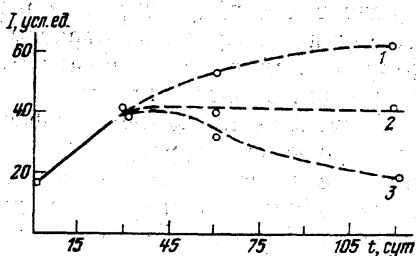


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности ХЛ от времени гидратации при различной влажности атмосферы; 1 — 91%, 2 — 44%, 3 — 15%

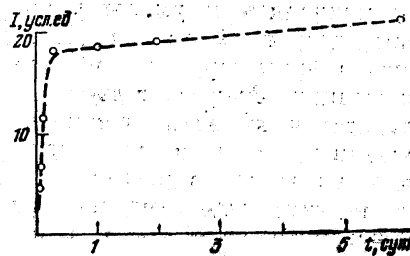


Рис. 3

Рис. 3. Начальная стадия кинетики нарастания ХЛ-сигнала

Измерения интенсивности ХЛ на одних и тех же образцах после неоднократных стадий отжиг — гидратация показали, что процесс хемосорбции атмосферных газов является воспроизводимым по отношению к интенсивности ХЛ.

Предварительными экспериментами было выявлено, что рост интенсивности ХЛ-сигнала можно разделить на две стадии: быструю (около половины суток) и медленную. Поэтому в дальнейшем интенсивность ХЛ измеряли после гидратации детекторов вплоть до 4 месяцев. Выгрузку образцов из печи после прокалики при 670 К в течение 1 ч и охлаждение их до комнатной температуры проводили при относительной влажности воздуха порядка 90%. При таких условиях, в использованном диапазоне влажностей существенных отличий в скорости нарастания ХЛ-сигнала не обнаружено вплоть до гидратации образцов в течение месяца (рис. 2 и 3).

Наличие двух стадий в кинетике нарастания ХЛ-сигнала можно объяснить, если предположить, что первая (быстрая) стадия обусловлена процессами хемосорбции молекул воды на активных центрах поверхности фторида лития, а вторая (медленная) — процессами диффузии сорбированных частиц в приповерхностный слой детектора или дефектов решетки LiF, выступающих в качестве активных центров хемосорбции, из объема к поверхности.

Независимость скорости нарастания ХЛ-сигнала от влажности на начальных участках кинетических кривых и спад интенсивности ХЛ после выдержки образцов более одного месяца при пониженной влажности хорошо укладываются в рамки модели многослойной адсорбции. В использованных условиях проведения опытов в процессе охлаждения образца от 670 К до комнатной температуры при 90%-ной влажности воздуха вначале (начиная с некоторой температуры) происходит хемосорбция молекул воды. В последующем происходит адсорбция молекул на молекулах нижерасположенного слоя. Число таких слоев может быть относительно большим. Величины же энергии адсорбции во всех слоях, начиная со второго, малы по сравнению с энергией адсорбции в первом слое [4].

При изменении концентрации молекул в газовой фазе термодинамическое равновесие при комнатной температуре достаточно быстро наступает только с внешними слоями адсорбированного газа. На изменение же состояния поверхности твердого тела существенное влияние оказывает только первый адсорбционный слой. Неоднородность поверхности твердого тела обуславливает существование на поверхности активных центров хемосорбции с различной энергией активации. Наличие адсорбционных центров различных типов, а также взаимодействие между частицами обуславливают конечное время процесса хемосорбции. Такая модель качественно описывает наблюдаемые в опытах закономерности нарастания интенсивности ХЛ-сигнала. Для более детального описания необходимо учитывать участие в сорбционных процессах молекул кислорода и азота.

Особо следует отметить процесс падения интенсивности ХЛ после выдержки образцов в атмосфере с 15%-ной влажностью. Такие условия

должны приводить к уменьшению количества сорбированных молекул в первом адсорбционном слое. Поэтому можно говорить об обратимости процессов в приповерхностном слое фторида лития при его гидратации и дегидратации. Этот факт дает основание для объяснения второй (медленной) стадии кинетики изменения ХЛ-сигнала процессами диффузии сорбированных частиц в приповерхностном слое детектора.

Как указывалось в работе [5], сама хемилюминесценция возникает за счет энергии, выделяющейся при хемосорбции кислорода на модифицированной гидратным покровом поверхности фосфора. Детальное описание такого процесса выходит за рамки настоящего сообщения.

Описанные закономерности нарастания интенсивности ХЛ-сигнала характерны не только для ТЛД типа ДТГ-4, но и, как показали прикладные эксперименты, для других монокристаллических детекторов состава LiF—Mg, Ti. Проведение опытов при выгрузке ТЛД после прокалки при относительной влажности воздуха порядка 40% приводит к подобным же закономерностям нарастания интенсивности ХЛ-сигнала при относительно большей скорости нарастания интенсивности свечения при 91%-ной влажности, чем при 44%-ной и 15%-ной.

Литература

1. Кронгауз В. Г., Шавер И. Х. Люминофоры для термолюминесцентной дозиметрии. М.: Изд. НИИТЭхим, 1978.
2. Бочвар И. А., Гимадова Т. И., Кеирим-Маркус И. Б., Кушнарев А. Я., Якубик В. В. Метод дозиметрии ИКС. М.: Атомиздат, 1977.
3. Глазунов О. О., Царегородцев Ю. П., Айдамова О. С. В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск: Наука, 1985, с. 118.
4. Протодьяконов И. О., Сипаров С. В. Механизм процесса адсорбции в системах газ — твердое тело. Л.: Наука, 1985.
5. Глазунов О. О., Калитина Н. Г., Царегородцев Ю. П. Тез. V Всесоюз. симпоз. по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующего излучения. Таллин, 1985, с. 61.