

М.Ф. Бутман^{1,2}, Н.А. Кропотова¹, Е.С. Титова¹

(¹Ивановский институт ГПС МЧС России, ² Ивановский государственный химико-технологический университет; e-mail: butman@isuct.ru)

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА БРОМИДОВ ЛАНТАНИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Разработана методика определения работы выхода электрона для ионных кристаллов LnBr_3 – материалов сцинтилляционных детекторов радиоактивного излучения. Методика основана на использовании термохимических циклов и результатов измерений энтальпий сублимации кристаллов в виде молекул и отрицательных ионов. Материалы могут быть полезны при решении проблем техносферной безопасности.

Ключевые слова: сцинтилляционные материалы, бромиды лантаноидов, работа выхода электрона.

M.F. Butman, N.A. Kropotova, E.S. Titova

OUTPUT WORK OF BROMIDE LANTHANIDE ELECTRON – PROMISING MATERIALS SCINTILLATION DETECTORS

The method of determination output work of electron for ionic crystals LnBr_3 – materials scintillation detectors of radioactive radiation was developed. The method is based on the use of thermochemical cycles and the results of measurements enthalpies of sublimation of the crystals in the form of molecules and negative ions. The material can be helpful in solving the problems of technosphere safety.

Key words: scintillation materials, bromide lanthanide, output work of electron.

Одной из актуальных проблем в технологиях техносферной безопасности является организация работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Детекторы ионизирующих излучений в комплекте с измерительными блоками образуют приборы для измерения ионизирующих излучений (спектрометры, радиометры, дозиметры и пр.).

Принцип действия детекторов основан на обнаружении эффекта ионизации или возбуждения атомов рабочей среды детектора при взаимодействии с излучением. Заряженные частицы взаимодействуют непосредственно с электрическим полем атомов рабочей среды детектора с передачей им своей кинетической энергии. Гамма-кванты и нейтральные частицы взаимодействуют с детектором в процессах фотопоглощения, комптоновского рассеяния, образования электронно-позитронных пар и ядерных реакций в рабочей среде детекторов. Процесс измерения реализуется только в том случае, если взаимодействие излучения с веществом (рабочей средой) детектора сопровождается процессом преобразования энергии излучения в другой вид энергии, удобный для регистрации.

Сцинтилляционные детекторы – это устройства, в которых используется люминесценция вещества детектора при поглощении излучения с последующим преобразованием энергии световых фотонов в электрические сигналы (при помощи фотоэлектронного умножителя). Все известные сцинтиллирующие вещества можно разделить на три группы: неорганические кристаллы, органические соединения и газы. В профессиональных радиометрах в качестве сцинтиллирующих материалов используются преимущественно монокристаллы ряда ионных кристаллов.

В настоящее время наиболее перспективными сцинтилляционными материалами считаются бромиды лантанидов LnBr_3 . Детекторы на их основе работают в значительно более широком диапазоне загрузок по скорости счёта с меньшим изменением энергетического разрешения и обеспечивают значительно более высокую температурную стабильность, разрешение и форму импульса, по сравнению со всеми другими сцинтилляционными системами (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение основных параметров детекторов на основе LaBr_3 и NaI

Материал детектора	Разрешение на 662 кэВ	Плотность материала, г/см ³	Выход фотоэлектронов, %	Время спада импульса, мкс
$\text{LaBr}_3(\text{Ce})$	2,8-4,0	5,3	130	0,026
$\text{NaI}(\text{Tl})$	7-12	3,7	100	0,230

В связи с этим возникает повышенный интерес к структурным, термодинамическим и особенно электронным свойствам LnBr_3 [1-3]. Информация об электронном строении LnBr_3 и, в частности, энергетической диаграмме зонной структуры, представляет наибольший интерес в связи с необходимостью интерпретации особенностей их люминесцентных свойств. Одной из наиболее важных фундаментальных характеристик электронной структуры твёрдого тела является работа выхода электрона, сведения о которой для кристаллов LnBr_3 в литературе отсутствуют.

Диаграмма зонной структуры ионного кристалла представлена на рис. 1, где W_f – энергия уровня Ферми; χ – сродство к электрону кристалла (энергия, отсчитываемая от дна зоны проводимости до нулевого уровня); $\Delta W = W_c - W_v$ – ширина запрещённой зоны (W_c и W_v – уровни энергии, соответствующие нижней границе зоны проводимости и верхней границе валентной зоны).

К сожалению, до настоящего времени, надежные методы определения работы выхода кристаллов с ионным типом связи не получили развития. Большая ширина запрещенной зоны и отсутствие свободных электронов в зоне проводимости затрудняют использование термоэлектронных методик для определения ϕ_e таких кристаллов. Пороговые методы (например, фотоионизация), в которых задействован каскадный механизм эмиссии электронов, дают плохо воспроизводимые и часто не согласующиеся результаты.

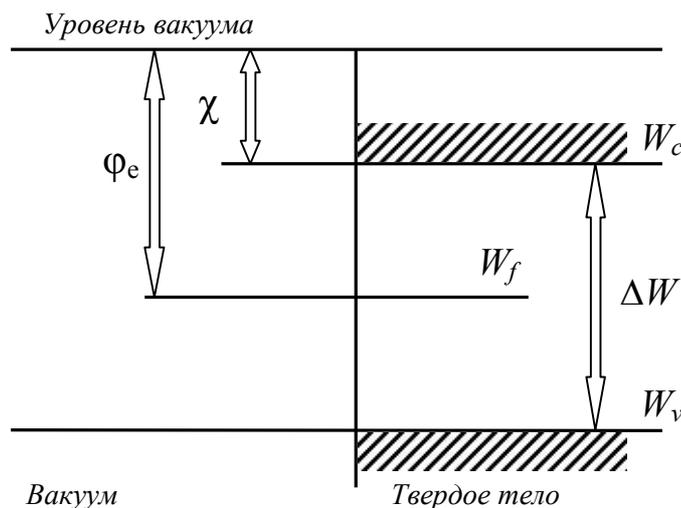


Рис. 1. Диаграмма зонной структуры беспримесного ионного кристалла

Авторами статьи предлагается новый подход к определению работы выхода электрона ионных кристаллов с использованием методик высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамических циклов. Основная идея заключается в измерении энтальпий сублимации многоатомных/кластерных ионов, эмитируемых ионными кристаллами наряду с атомарными ионами.

Рассмотрим предлагаемую методику на примере произвольного ионного соединения с химической формулой A_xB_y , где A – катион, B – анион. Пусть данный кристалл конгруэнтно сублимирует в виде молекул A_xB_y и эмитирует в измеримых количествах положительные ионы типа $A_{x+1}B_y^+$ и/или отрицательные ионы $A_xB_{y+1}^-$.

Составим энергетические диаграммы (рис. 2) для расчёта работы выхода электрона из термодинамических циклов, соответствующих переходу нейтральных и заряженных частиц с поверхности кристалла A_xB_y в пар в условиях термодинамического равновесия. Данные диаграммы включают энтальпийные характеристики сублимации (работу выхода электрона, в частности, можно также рассматривать как энтальпию сублимации электронов). На рис. 2а рассмотрен цикл с участием положительных ионных кластеров, а на рис. 2б – отрицательных.

На диаграммах использованы следующие обозначения: $\Delta_s H^0$ – энтальпия сублимации; I_0 – энергия ионизации; A_0 – сродство к электрону; D_{at} – энергия атомизации; $\Delta_r H^0(I)$ и $\Delta_r H^0(II)$ – энтальпии реакций диссоциации (I) и (II), соответственно:



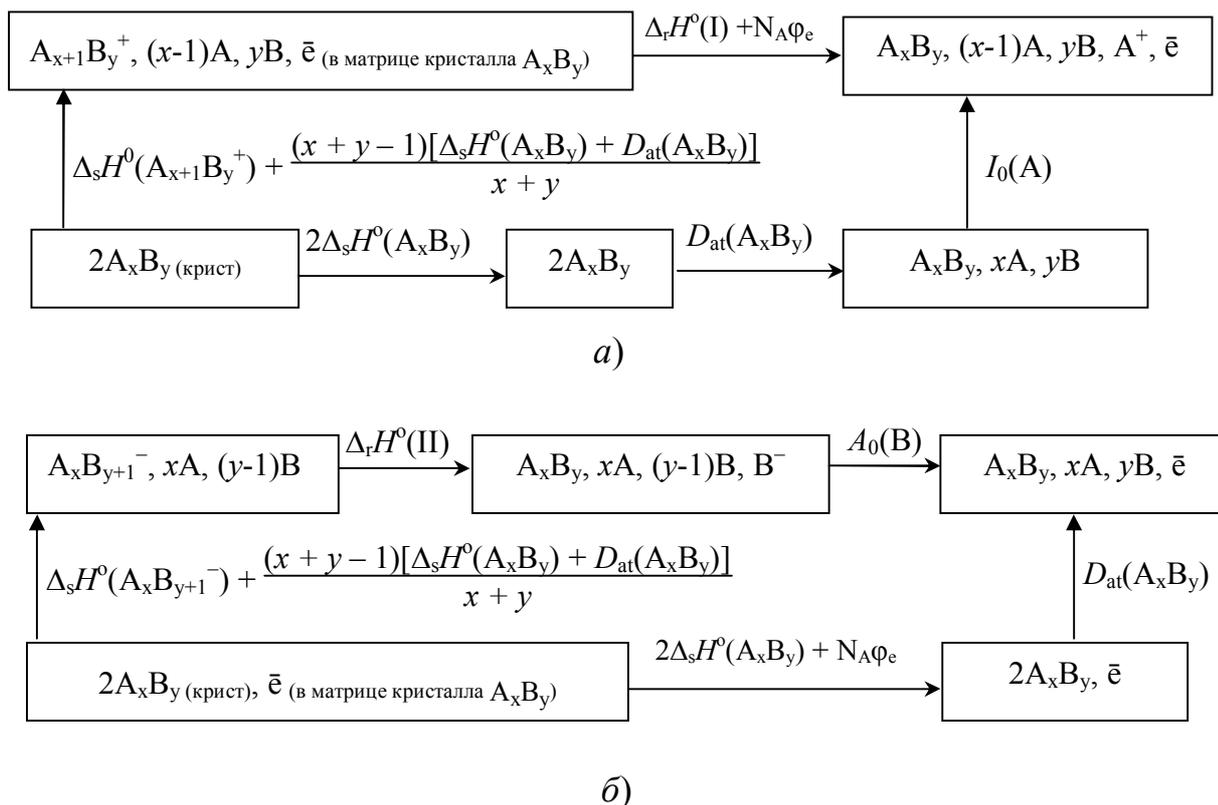


Рис. 2. Энергетические диаграммы для расчёта работы выхода электрона из кристалла A_xB_y для случаев изучения термической эмиссии:

- a)* положительных ионных кластеров $A_{x+1}B_y^+$;
б) отрицательных ионных кластеров $A_xB_{y+1}^-$

Из представленных циклов вытекают следующие выражения для расчёта работы выхода электрона из кристалла A_xB_y :

$$\varphi_e(A_xB_y) = \frac{D_{at}(A_xB_y) + (1 + x + y)\Delta_sH^0(A_xB_y)}{x + y} + I_0(A) - \Delta_rH^0(I) - \Delta_sH^0(A_{x+1}B_y^+) \quad (1)$$

по циклу *(a)* (рис. 2) и

$$\varphi_e(A_xB_y) = \Delta_sH^0(A_xB_{y+1}^-) - \frac{D_{at}(A_xB_y) + (1 + x + y)\Delta_sH^0(A_xB_y)}{x + y} + A_0(B) + \Delta_rH^0(II) \quad (2)$$

по циклу *(б)* (рис. 2).

Для изучения термоэмиссионных свойств трибромидов LnBr_3 был использован эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрическим методом анализа ионного состава насыщенного пара. Подробное описание результатов исследования термодинамики сублимации кристаллов LnBr_3 , экспериментального и квантово-химического исследования стабильности иона LaBr_4^- и ионно-молекулярных равновесий в системах $\text{LaBr}_3\text{-LnBr}_3$ представлено в [4].

Величины $\phi_e(\text{LnBr}_3)$, представленные в табл. 2, рассчитаны по уравнению (2), которое для рассматриваемого нами случая принимает вид

$$\phi_e(\text{LnBr}_3) = \Delta_s H^\circ(\text{LnBr}_4^-) - 0,25 D_{\text{at}}(\text{LnBr}_3) - 1,25 \Delta_s H^\circ(\text{LnBr}_3) + A_0(\text{Br}) + \Delta_r H^\circ(\text{III}), \quad (3)$$

где $\Delta_r H^\circ(\text{III})$ энтальпия реакции



Таблица 2

Работа выхода электрона LnBr_3

	La	Ce	Er	Ho	Lu
$\phi_e(\text{LnBr}_3)$, eV	$2,46 \pm 0,20$	$3,49 \pm 0,20$	$2,97 \pm 0,20$	$2,77 \pm 0,20$	$2,96 \pm 0,20$

Литература

1. Krämer K.W., Dorenbos P., Güdel H.U., van Eijk C.W.E. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 2773.
2. Birowosuto M.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2006. V.53. P. 3028.
3. Krämer K.W., Bider D., Güdel H.U., Keller L., Dorenbos P. // 4-th European Conf. on Neutron Scattering. 25-29 June 2007 Lund, Sweden. Book of Abstracts. P. 179.
4. Butman M.F., et. al // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 82. No 2. Pp. 535-543.

Статья опубликована 24 мая 2013 г.