

УДК:548.0:534.34

М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, Кабыл уулу Адыл, Д. А. Айбылчиев

ВЛИЯНИЕ АНИОННОЙ ПРИМЕСИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА LiF-U

Изучено влияние гидроксильной примеси на спектры фото- и термо - люминесценции. Показано, что эта примесь понижает симметрию центра, ответственного за яркое свечение кристалла.

Приготовление образцов. Чистые и легированные кристаллы фтористого натрия были выращены усовершенствованным методом Киропулоса в платиновой чашке на воздухе из реактива особой чистоты. Примеси вводили в шихту перед выращиванием кристалла в виде азотнокислого уранила и едкого лития. Спектральный анализ образцов показал, что в легированных кристаллах содержится урана 0.01 вес.% и небольшое количество других примесей. Наличие примеси ОН контролировалось по линии поглощения 3720 см^{-1} .

Методика эксперимента. Перед измерениями кристаллы отжигали при температуре 600°C в течение 12 ч. В специально указанных случаях кристаллы выдерживали несколько часов при определенной температуре, а затем резко охлаждали на медной пластине (закалка). Образцы размером $10\times 5\times 1$ мм выкалывали по плоскостям спаянности. Кристаллы исследовали при комнатной температуре или в специальном криостате при температуре 80 К. Облучение производилось на аппарате УРС-70 с вольфрамовой рентгеновской трубкой 1БПВ1 - 60 с ванадиевым антикатодом (55 кВ, 10 мА). Спектры поглощения кристаллов измеряли в видимой и ультрафиолетовой области на двухлучевом спектрофотометре SP8-100 (PYE UNICAM). Термолюминесценцию (ТЛ) регистрировали на специальной установке, состоящей из блока нагрева с держателем образцов, фотоумножителя ФЭУ-79, усилителя постоянного тока У5-7 и самопишущего потенциометра КСП-4. Скорость нагрева выдерживалась постоянной - 10 К/с.

Результаты и обсуждение. Изучение щелочно-галогидных кристаллов, активированных ураном представляет значительный интерес. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции, они относятся к классу уникальных полифункциональных материалов. На их основе разработаны сцинтилляционные детекторы для регистрации нейтрино и тепловых нейтронов, термолюминесцентные дозиметры рентгеновского и гамма излучения и т. д.

Многие исследователи подчеркивают особое значение кислорода для образования люминесцирующих центров, но влияние кислородосодержащих примесей на эти центры практически не исследовано. Известно, что кристалл, выращенный в бескислородной среде, не дает яркой люминесценции.

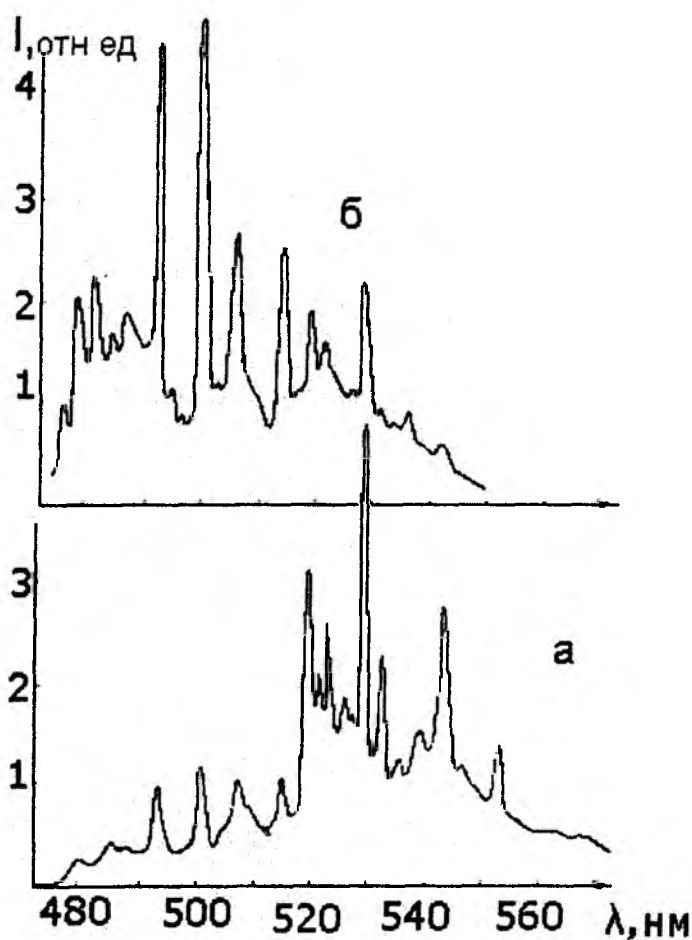


Рис. 1 Спектры фотолюминесценции (80 К) кристалла LiF-U (а) и LiF-U,OH (б)

В настоящее время общепринята модель центра, ответственного за сильное свечение кристалла LiF-U: уран изоморфно замещает атом лития, а пять из шести ближайших атомов фтора замещены двухвалентным кислородом [1,2]. Мы изучали влияние простейшей анионной примеси OH^- на спектры поглощения и люминесценции кристаллов LiF-U.

В работе [3] было показано, что при увеличении концентрации примеси OH^- пики тонкой структуры в спектрах поглощения размываются и исчезают. Спектр из линейчатого переходит в полосатый, состоящий из нескольких бесструктурных полос, что говорит о понижении симметрии центра поглощения.

В спектре фотолюминесценции кристалла лития с примесью урана (рис. 1,а) можно выделить две группы линий: интенсивных в длинноволновой области (518-560 нм), и значительно меньшей интенсивности в более коротковолновой области (480-518 нм). При добавлении щелочной примеси (рис. 1б) существенно уменьшается интенсивность "длинноволнового" и возрастает интенсивность "коротковолнового" свечения (максимумы при 513.9; 505.2; 499.1; 492.3 нм и др).

Наличие двух групп линий в спектре люменценции и их различное поведение при увеличении концентрации щелочной примеси в кристаллах LiF-U,OH позволяет предположить, что в этих образцах существуют центры люменценции двух типов. Центр, обуславливающий "длинноволновое" свечение, согласно модели П.П.Феофилова, представляет собой комплекс UO_5F . В состав центра, ответственного за "коротковолновое" свечение, по-видимому, наряду с ионам урана и кислорода входят и ионы OH . В кристаллы, в которые примесь специально не добавляли, она неизбежно входит в малых количествах из воздуха при росте кристалла. Этим объясняется слабое "коротковолновое" свечение в LiF-U .

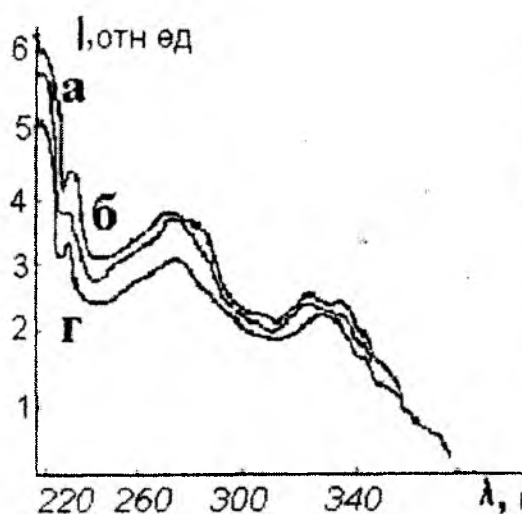


Рис 2. Спектры возбуждения LiF-U
 а-527.9 нм, б-518.5 нм, в-521.5 нм.

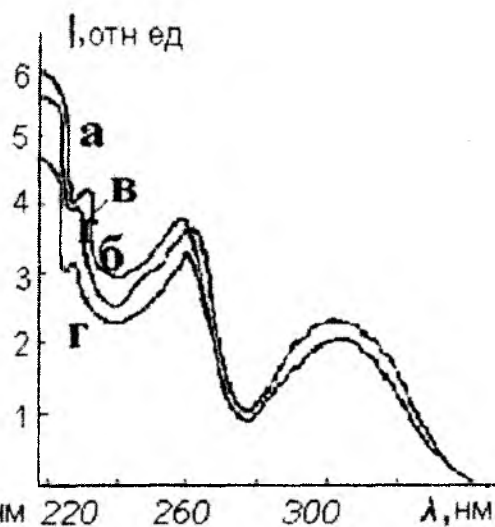


Рис 3. Спектры возбуждения LiF-U, OH
 а-478 нм, б-480 нм, в-492 нм, г-499 нм.

Нами были исследованы спектры возбуждения наиболее характерных линий кристаллов LiF-U и LiF-U,OH . В спектрах возбуждения линий из "длинноволновой" области наблюдаются три основных максимума: 227, 263, и 316 нм. Хорошее совпадение между собой всех трех кривых говорит о том, что линии при 518.5, 521.5 и 527.9 нм принадлежат одному излучателю.

Несколько иная картина в спектре возбуждения кристалла LiF-U,OH . Здесь выделяются три наиболее интенсивных пика: около 228 нм, 260 нм и 303 нм. Почти не различаются между собой спектры возбуждения пиков 477.6 нм и 297.6 нм. Вероятно, степень их "родства" между собой наибольшая. В целом, учитывая большую схожесть спектров возбуждения, можно сказать, что все указанные линии "коротковолновой" области принадлежат одному излучательному центру, отличному по составу от центра, дающего излучение в "длинноволновой" области.

Итак, в кристаллах LiF-U,OH существуют центры отличные по строению от "классической" модели UO₅F. Эти центры по-иному проявляются себя в спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции.

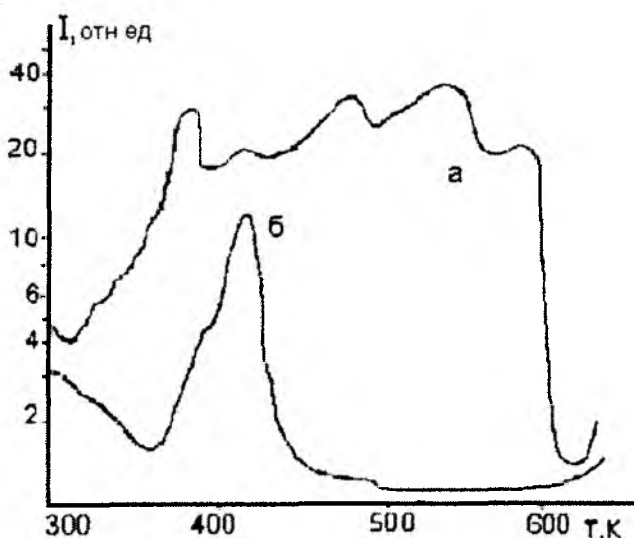


Рис. 4. Термолюминесценция кристаллов LiF-U (а) и LiF-U, OH (б)

Была исследована также термостимулированная люминесценция образцов, облученных 15 минут (рис.4). Наиболее интенсивные максимумы кристалла LiF-U расположены при 380, 415, 475, 535 и 580 нм. Анионная примесь ослабляет пики люминесценции, но в разной степени. Высокотемпературные исчезают полностью, а пик при 405K практически не изменяется. Можно полагать, что этот термопик обусловлен одним центром излучения, а остальные - другим.

Методом ионной проводимости было обнаружено [4] улучшение проводимости кристаллов LiF при одновременном введении примесей уранила и OH, что свидетельствует об увеличении количества катионных вакансий в LiF-U,OH по сравнению с LiF-U. Поэтому логично предположить, что в окружение уранила входит катионная вакансия.

Проведенные исследования показали, что в кристаллах, выращенных на воздухе, существуют центры излучения, в состав которых входят ионы уранила, кислорода, гидроксильной группы и катионной вакансии. Эти центры своеобразно проявляют себя в спектрах излучения, возбуждения и термолюминесценции. Их симметрия, по-видимому, ниже, чем центра UO₅F

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ. МАТЕМАТИКА. ФИЗИКА

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П.П. Ориентация центров люминесценции в кристаллах фтористого лития, активированных ураном. - *Опт. и спектр.* Т.7, №6, 1959, -С.842-843,
2. Каплянский А.А., Москвин А.А. Комбинированные магнитоэлектрические дипольные переходы в спектрах щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном. - *Докл. АН СССР*, Т.148, 1963, -С.558-561,
3. Алыбаков А.А., Айтматова Р.Т., Губанова В.А., Денисов Г.С. Влияние примеси OH^- на оптические спектры кристаллофосфора LiF:U . - *Спектроскопия щелочно-галоидных и оксидных кристаллов.* -Свердловск, УНЦ, 1980, -С. 16-18,
4. Алыбаков А.А., Чормонов А.Б., Чолоков К.С. Электропроводность кристаллов ИР, легированных ионами урана и гидроксила. - Фрунзе, Илим, 1978, -С.29-33,