

УДК. 548.0:534.34

Г.С. Денисов, М.М. Кидибаев, А.А. Лозовских

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА NaF

В работе рассмотрено исследование термолюминесценции и спектров поглощения кристаллов NaF:U:Ce при воздействии на них рентгеновскими лучами. Исследовано влияние закалки на кристаллы NaF:U:Ce. Проведен анализ выявленных пиков по сравнению с кристаллами NaF:U, а также интерпретация пиков и ответственных за них центров окраски.

Приготовление образцов. Кристаллы фтористого натрия чистые и легированные были выращены усовершенствованным методом Киропулюса в платиновой чашке на воздухе

из реактива особой чистоты. Примеси вводили в шихту перед выращиванием кристалла в виде азотнокислого урана и треххлористого церия. Спектральный анализ образцов показал, что в легированных кристаллах содержится урана 0.01 вес.%, а церия 0,03 вес.%. Кристаллы содержат так же небольшое количество других примесей.

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 10×5×1 мм выкалывали по плоскостям спаянности. Кристаллы облучали при комнатной температуре или в специальном криостате, охлажденными до 80 К. Облучение производилось на аппарате УРС-70 с вольфрамовой рентгеновской трубкой 1БПВ1 - 60 с ванадиевым антикатодом (55 кВ , 10 мА) сквозь алюминиевую пластинку толщиной 0.5 мм. 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. Они относятся к классу уникальных полифункциональных материалов. На их основе разработаны сцинтилляционные детекторы для регистрации нейтрино и тепловых нейтронов, термолюминесцентные детекторы рентгеновского и гамма излучения и т.д. Такие кристаллы исследуются достаточно давно (см. обзор в [1]), поскольку обладают высоким квантовым выходом люминесценции.

Особый интерес представляет изучение влияния двойных примесей – U,Me (Me – металл) на оптические свойства монокристаллов LiF и NaF. Вторые примеси могут значительно изменять радиационно-оптические свойства кристаллов (Li,Na)F-U [2]. Некоторые из них (Pb, Ti, Cu, Zn) дают дополнительные пики поглощения и повышают квантовый выход ТЛ, другие (Ni, Co) только перераспределяют интенсивности линий в спектре поглощения кристалла, легированного ураном и уменьшают квантовый выход.

В качестве второй примеси нами был выбран церий, поскольку его свойства в кристаллах мало изучены, хотя он находит всё большее применение, в частности в инфракрасных лазерах. Кристаллы, легированные примесью Се более эффективно накапливают и стабилизируют дорадиационные дефекты.

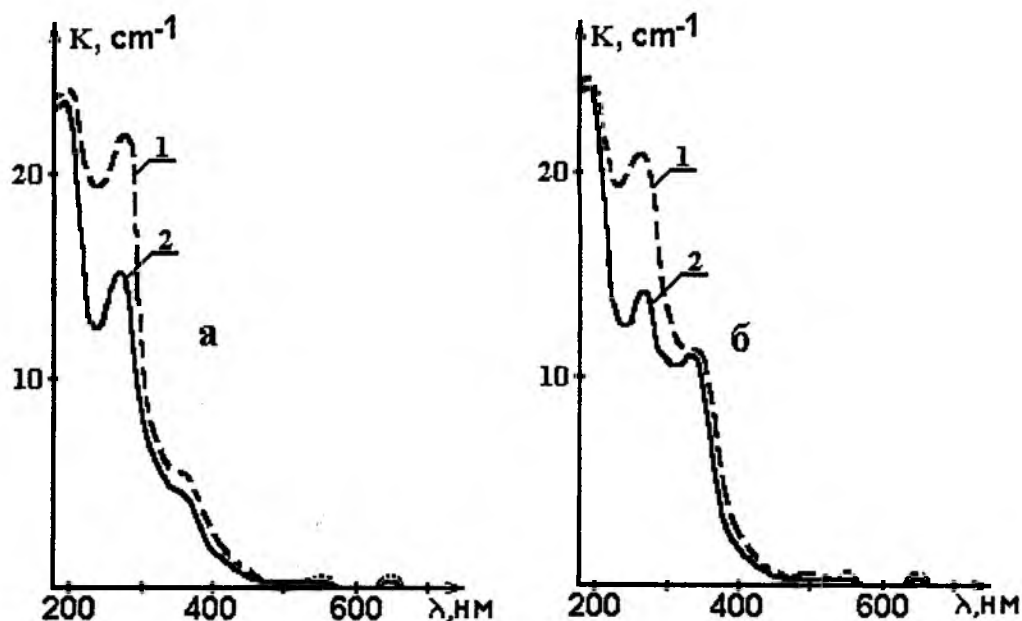


Рис.1 Спектр поглощения NaF-U(1) и NaF-U,Ce(2). а – необлученный кристалл, б – облученный 1 час.

Кристалл NaF чистый и с примесью церия прозрачен вплоть до вакуумного ультрафиолета [3], а спектры поглощения монокристаллов NaF-U и NaF-U,Ce простираются от вакуумного ультрафиолета до ближней инфракрасной области. Наиболее полно изучена зеленая область 510 - 560 нм, где обнаружена и интерпретирована [4-5] тонкая структура.

Нами были исследованы спектры поглощения кристаллов фтористого натрия с ураном и с ураном и церием в широком интервале длин волн. На рис.1,а представлены фрагменты спектров поглощения монокристаллов NaF-U и NaF-U,Ce в ближней ультрафиолетовой области. Наиболее интенсивные пики поглощения, обусловленные, вероятно, электронными переходами имеют длины волн 198, 280 и 360 нм. Первый и третий максимумы, по-видимому, обусловлены ураном, поскольку примесь церия практически не меняет их интенсивности. При добавлении церия пик 280 нм ослабляется довольно сильно. Возможно он образован примесь-вакансионным диполем, в состав которого входит кислород. При добавлении Ce^{3+} количество кислорода в кристалле уменьшается и пик поглощения становится значительно меньше.

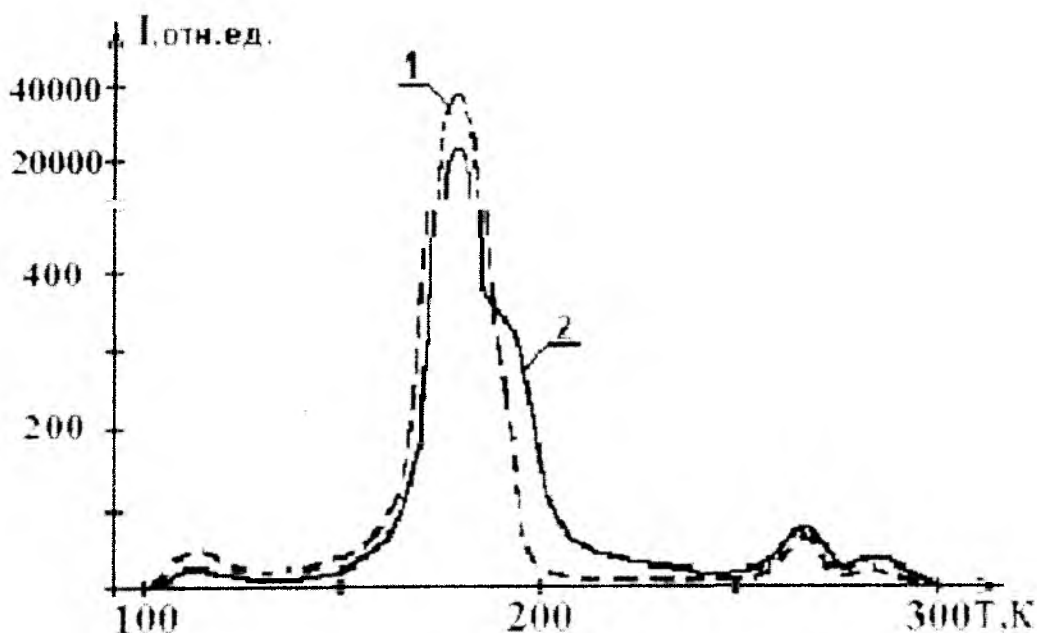


Рис.2. Термолюминесценция кристаллаов NaF-U(1) и NaF-U,Ce(2)

Известно [4], что шестивалентный уран создаёт комплекс, в состав которого входит пять атомов кислорода – UO_5F . При росте кристалла трехвалентный церий, по-видимому, захватывает кислород, что уменьшает вероятность образования таких комплексов. Этот вывод подтверждается уменьшением интенсивности фотолюминесценции кристалла NaF-U,Ce по сравнению с NaF-U.

В коротковолновой области поглощения также обнаружена тонкая структура, которая накладывается на приведенные спектры. Эта структура обусловлена колебательными движениями атомов, образующих указанный центр поглощения.

В предыдущей работе [3] нами были исследованы спектры термолюминесценции монокристаллов фтористого натрия, активированных церием. Было показано, что в низкотемпературной области содержится восемь максимумов, наиболее интенсивные из которых находятся при 110, 175, 195 и 220 К. В этой области ТЛ может быть обусловлена термическим разрушением дырочных центров окраски и их рекомбинация с захваченными электронами [6].

Спектр ТЛ кристалла NaF-U, Ce в несколько раз более интенсивный, чем NaF-Ce для всех температур. В низкотемпературной области интенсивность термопика кристалла NaF-U, Ce при 175 К, обусловленная разрушением V_k – центров примерно в 300 раз больше, чем у кристалла NaF-Ce. Другие максимумы термолюминесценции также значительно усиливаются. Такая же картина наблюдается при термолюминесценции и в высокотемпературной области.

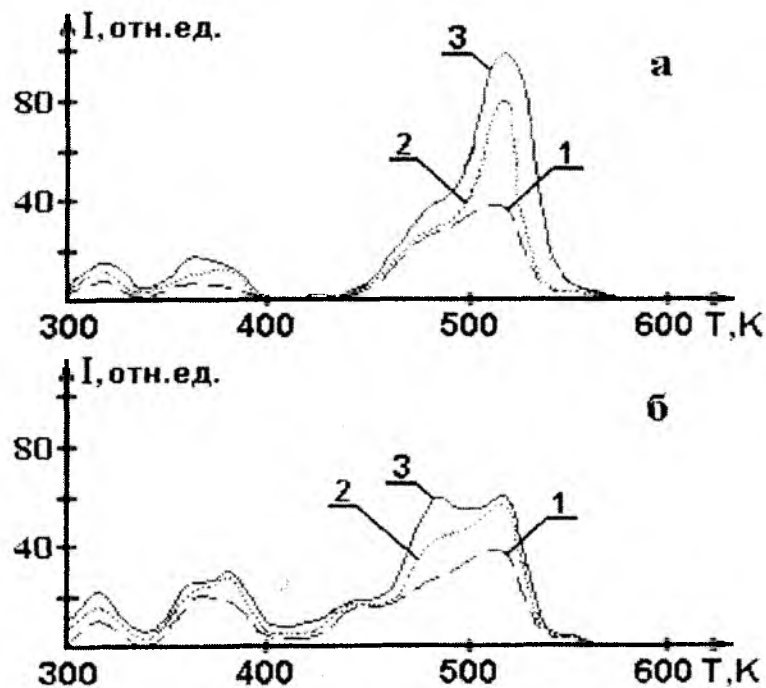


Рис.3. Термолюминесценция кристалла NaF-U(a) и NaF-U.Ce(б)
1-закаленный 400⁰С; 2-закаленный 600⁰С; 3-закаленный 800⁰С

Примесь церия несколько уменьшает интенсивность термопика при 175К, но увеличивает при 195К. Спектр свечения для этих, а также для всех остальных максимумов примерно одинаков и определяется свечением уранового комплекса при соответствующей температуре. Это означает, что комплекс UO_2F является эффективным центром люминесценции при любой температуре. Церий уменьшает количество указанных комплексов, поэтому интенсивность почти всех термопиков снижается. В то же время ионы Ce^{3+} по-видимому создают примесь-вакансионные диполи, которые разрушаются при 195 К и данный термопик возрастает.

Облучение щелочных галогенидов при комнатной температуре приводит к образованию различных электронных центров окраски. F-центр окраски в кристалле NaF дает полосу поглощения около 340 нм, а M-центр 550 нм. Из рис.1,б следует, что F-полоса проявляется неявно, поскольку ей мешает пик поглощения при 360 нм. Тем не менее она выросла на 25см^{-1} , тогда, как в кристалле, не содержащем примеси, она возрастает на 7см^{-1} при той же дозе облучения. Это говорит о том, что урановский комплекс способствует образованию центров окраски. Двойная примесь оказывает примерно такое же действие.

Закалка кристаллов приводит к образованию точечных и протяженных дефектов. В работах [7,8] показано, что взаимодействие дефектов и дислокаций с электронными и дырочными центрами окраски в щелочно-галогидных кристаллах сопровождается деформационно - стимулированной люминесценцией. Люминесценция отожженных

кристаллов на порядок ниже, чем закалённых. Из рис.3 следует, что с увеличением температуры закалки интенсивность термопиков увеличивается, хотя и в разной степени. В образцах с примесью только урана наиболее быстро растёт пик при 520 К. В образцах с двойной примесью – максимумы 385 К и 480 К. Пик термолюминесценции около 520 К, по-видимому, обусловлен разрушением F- центров, поскольку все остальные центры к тому времени разрушаются. Аналогичный вывод был сделан в работе [9]. Ранее нами было показано [3], что термомаксимум около 385 К обусловлен разрушением F-центров, образующихся на дорадиационных вакансиях. Добавление трехвалентного церия в качестве второй примеси (гетеровалентный изоморфизм) приводит к образованию анионных вакансий, поэтому указанный термопик больше, чем в кристалле без церия. Количество дорадиационных центров также растёт при увеличении температуры закалки. За максимум 480 К скорее всего ответственны центры захвата, в состав которых входит кислород [10].

Выводы: Исходя из приведенных результатов можно сделать выводы, что при одновременном введении в кристалл примесей урана и церия вторая примесь уменьшает интенсивность термолюминесценции. Значительный вклад в образование центров так же оказывает закалка кристаллов при различных температурах. При этом примесь церия оказывает стабилизирующее воздействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П.П. Ориентация центров люминесценции в кристаллах фтористого лития, активированного шестивалентным ураном. // Оптика и спектроскопия. 1959, Т.7, вып.6, стр.842-843.
2. Кидибаев М.М. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F-U,Me. - Каракол-Екатеринбург, 1999.
3. Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Лозовских А.А., Айылчиев Д.А. Исследование термолюминесценции кристаллов фторида натрия, легированных церием // Вестник Иссык-Кульского университета 2002, N6, стр. 5-9.
4. Каплянский А.А., Москвин Н.А., Феофилов П.П. Исследование электрических и магнитных серий в спектрах люминесценции щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном. // Оптика и спектроскопия. 1964, Т.16, вып.4, стр.619-624.
5. Lupei V., Georgescu S., Ursu I. EPR of U^{5+} ion in X-ray irradiated NaF-U. // Rev. Roumaine Phys. 1976, vol.21, N1, p.25.
6. Ikeya M., Crawford Ir.H. Recombination Luminescence in Alkali Halides Doped with Monovalent Cations - Phys.stat.sol.(b), 1977, vol.79, N2, p.539-540
7. Molotskii M.I., Shmurak S.Z.. - Phys. Lett., 1992, A166, 3-4, 286.
8. Закревский В.А., Шульдинер А.В. Взаимодействие дислокаций с радиационными дефектами в щелочно-галогидных кристаллах. ФТТ, 2000, т.42, вып.2, стр.263-266.
9. Bhan S. Thermoluminescence of NaF Harshaw Single Crystals Irradiated to Medium Doses. - Phys. Stat. Sol. (a), 1971, vol.69, N1, p.367-376.
10. Thomas G. Stoeby J. - Phys. Chem. Sol., vol.31, N6, 1970, p.1291-1294.