

УДК 548. 0:534.34

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА НАТРИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ

В работе рассмотрено исследование термолюминесценции и спектров поглощения кристаллов NaF, легированных Ce при воздействии на них рентгеновскими лучами. Проведен анализ выявленных пиков по сравнению с чистыми кристаллами NaF, а также интерпретация пиков и ответственных за них центров, возникающих при воздействии рентгеновским облучением.

Кристаллы NaF чистые и с примесью церия были выращены на воздухе из реактива «особой чистоты» методом Киропулоса. Хлористый церий (CeCl₃) добавляли в шихту в количестве 0,5 моль %. Спектральный анализ образцов показал, что в кристалле данной примеси содержится приблизительно в пять раз меньше.

Перед измерениями кристаллы отжигались 12 часов при температуре 600 °С. Образцы размером 10x5x1 мм выкалывались по плоскостям спаянности. Облучение производилось на аппарате УРС-70 с вольфрамовой рентгеновской трубкой 1БПВ1 - 60 с ванадиевым антикатодом (55 кВ, 10 мА). Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области измерялись на двухлучевом спектрофотометре SP8-100 (PYE UNICAM). Термолюминесценция регистрировалась на специальной установке состоящей из блока нагрева (10К/с), ФЭУ-79, усилителя У5-7, самопишущего потенциометра КСП-4.

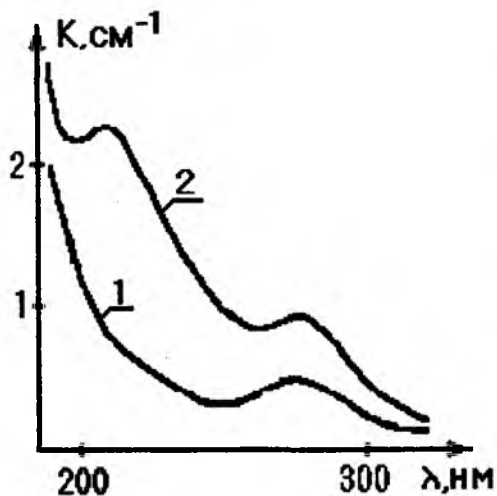


Рис.1 Спектры поглощения кристалла NaF(1) и NaF-Ce(2)

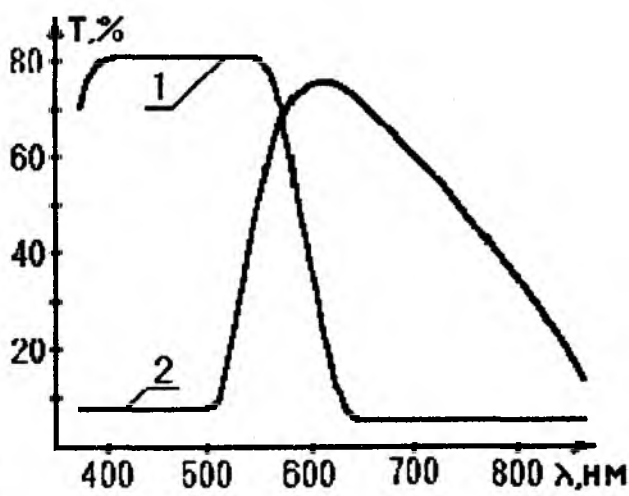


Рис.2 Спектры пропускания синего(1) и красного(2) фильтра

Во фтористом натрия примесь церия, имея атомный радиус 1,02Å⁰, по видимому замещает катионы NaF (0,98Å⁰) в регулярной решетке. Для компенсации заряда в окружении церия должны образовываться две катионные вакансии или два иона фтора замещаться двухвалентным кислородом. Для выбора модели были

исследованы спектры поглощения необлученных кристаллов (рис.1). В них содержатся линии при 220 нм и 280 нм, которые характерны для кислорода. Считается, что за максимум 240 нм ответственен двухатомный, а за 280 нм – одноатомный кислород. Видно, что в примесных кристаллах их интенсивность значительно больше, чем в чистых.

Это говорит о том, что церий способствует вхождению кислорода.

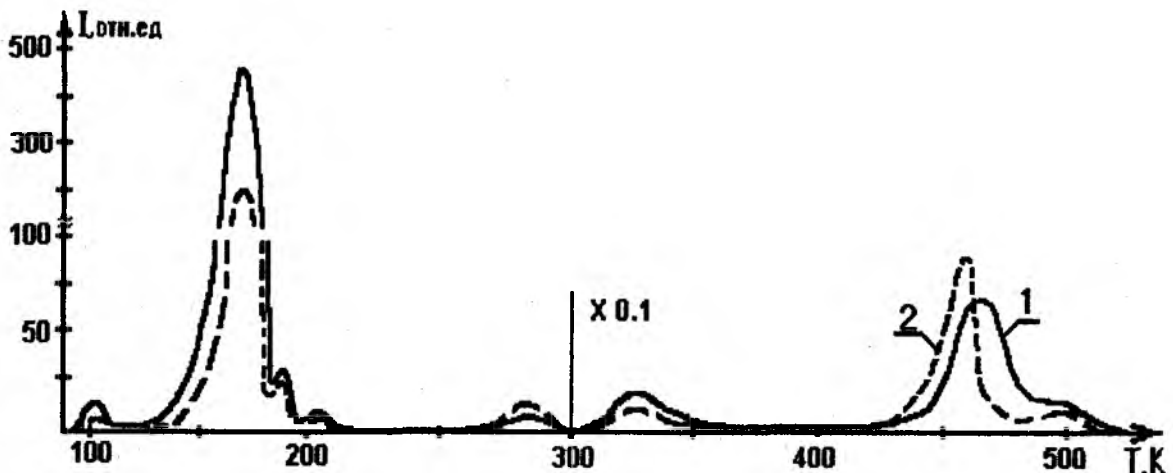


Рис.3. Спектр термолюминесценции кристалла $NaF(1)$ и $NaF-Ce(2)$ прошедший через синий фильтр

Кристаллы чистые и с примесью церия подвергались рентгеновскому облучению в криостате при температуре 80 К в течении 60 мин. При такой температуре эффективность образования электронных центров окраски невелика, в основном образуются дырочные центры. Спектр термостимулированной люминесценции фтористого натрия в низкотемпературной области (80 – 300 К) содержит несколько пиков, самые интенсивные из которых находятся при 112, 175, 195, 220 и 285 К.

В указанной области термолюминесценция может быть обусловлена различными механизмами:

- термическое освобождение зарядов и последующая люминесценция при переходе между примесными уровнями;
- релаксация электронов, захваченных примесями с различными ловушками;
- термическое разрушение дырочных центров окраски и их рекомбинация с захваченными электронами [1].
- термическая миграция Н-центров и их рекомбинация с F-центрами;

Для выбора возможного механизма мы определяли спектральные области излучения термопиков. Для этого спектры ТСЛ регистрировали через синий и красный фильтры, имеющие различные полосы пропускания (рис.2). Отношение интенсивностей соответствующих максимумов различно для разных фильтров. Так, через синий фильтр регистрируются наиболее интенсивные термопики при 175 К и 195 К как в чистом, так и в примесном кристаллах (рис. 3). Несколько иная картина наблюдается при фиксации через красный фильтр (рис.4). Здесь, наряду с интенсивным пиком при 175 К, хорошо проявляются максимумы при 108, 112, 220,

235 и 264 К в обеих образцах. По-видимому, для процесса ТСЛ в кристаллах фтористого натрия наиболее подходит V_k -е рекомбинация: температура высвечивания наиболее интенсивного термопика (175 К) совпадает с разрушением V_k центров [1].

Термическое разложение центров V-типа приводит к высвобождению дырок (например в виде подвижных V_k -центров) рекомбинирующих с электронами F-центров в безызлучательном процессе, либо с кислородными центрами (например O^-) в излучательном процессе.

За пики 108 К и 112 К ответственны Н – центры. Поскольку свечение этих пиков в чистом NaF происходит в красной области, то можно предположить, что в этом случае происходит не внутрицентровая люминесценция, а излучение каких-либо примесных центров. Если в кристалле имеется примесь церия, то она захватывает энергию рекомбинации и, безызлучательно переходя в основное состояние, гасит пики ТЛ при 108, 112, 175, 205, 235 и 285 К. В то же время, максимум при 220 и 264 К остается постоянным. За них вероятно ответственны ловушки, в состав которых входят примесь - вакансионные диполи.

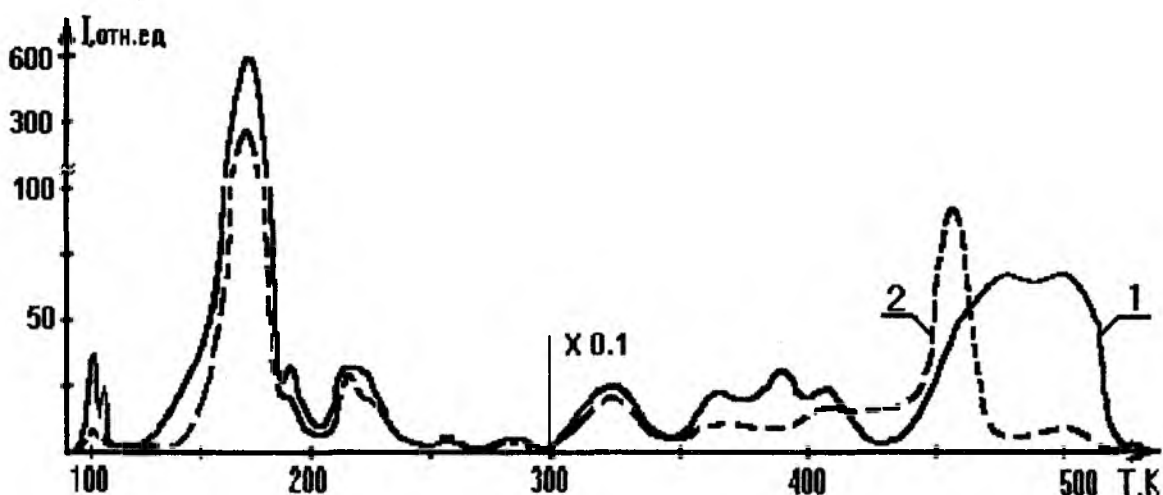


Рис.4 Спектр термолюминесценции кристалла NaF(1) и NaF-Ce(2) прошедшего через красный фильтр

В работе [2] было показано, что за максимум 264К ответственен V_{kz} -центр. В состав таких центров входят двухвалентные примеси и анионные вакансии. Ионы церия, имеющие валентность три, захватив электрон, могут перейти в двухвалентное состояние и образовать Z-центры. По-видимому Z-центры разных типов ответственны за термопики при 285К и 335 К.

В области температур выше комнатной кривые термолюминесценции тех же кристаллов отличаются гораздо сильнее. Излучение ТСЛ в области 360-420 К происходит в красной области спектра и практически отсутствует в синей. Примесь церия порождает максимум около 500 К и смещает термопики с 470 К до 453 К как в синей так и в красной областях. Это означает, что атомы церия создают ловушки двух типов – немного отличающихся по глубине от ловушек чистого фторида натрия.

Кристаллы NaF номинально чистые и с примесями церия облучались также при комнатной температуре различными дозами. Известно, что механизм образования центров окраски при низкой и комнатной температурах различен, поэтому спектры ТСЛ тоже различны.

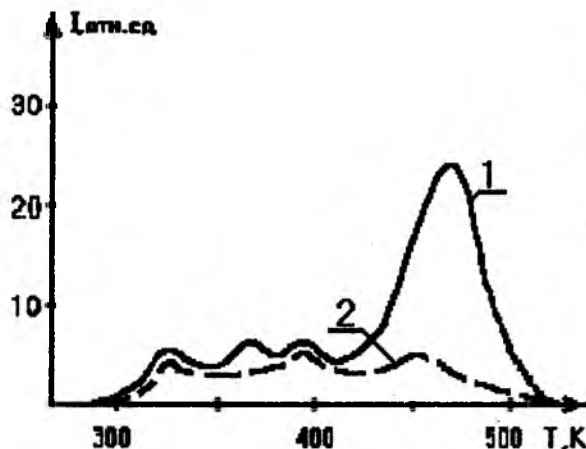


Рис.5 Спектр ТЛ кристалла NaF-Ce(2) и NaF(1) прошедшего через синий фильтр

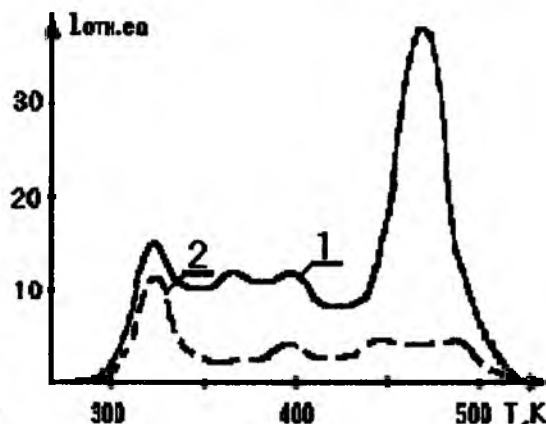


Рис.6 Спектр ТЛ кристалла NaF-Ce(2) и NaF(1) прошедшего через красный фильтр

В спектрах ТЛ, регистрируемых через синий фильтр, (рис. 5) примесь церия ослабляет все термопики, особенно при 365 К. По литературным данным за пик 335 К ответственен M^+ - центр. Мы изучали термическое разрушение этого центра. Действительно, M^+ - центр разрушается при температуре около 335 К. Как было сказано выше, в кристалле, содержащем трёхвалентный церий, имеется большое количество кислорода, поэтому заряженный M^+ - центр может превращаться в нейтральный по схеме:



Разрушение M - центра (365 К) хорошо наблюдается через красный фильтр. Примесь церия, являясь гасителем люминесценции немного ослабляет, этот термопик.

Спектры ТЛ чистого NaF, снятые при тех же условиях через красный фильтр, имеют почти такой же вид (рис.6). Это говорит о том, что центры излучения в высокотемпературной области одни и те же для всех центров захвата. Примесь церия и в этом случае гасит все термопики, но по-разному. В синей области наблюдается слабое свечение упомянутого выше термопика при 453 К и практически отсутствует термопик при 500 К. В красном спектре наоборот – 453 К уменьшается, а при 500 К еще заметен. Это говорит о том, что за данные максимумы ответственны различные центры свечения.

Самыми последними разрушаются наиболее глубокие ловушки. При их рекомбинации возникают самые высокотемпературные термопики. Центрами захвата, ответственными за эти пики, являются F – центры [4], поскольку все остальные центры окраски при такой температуре уже разрушены. Известно, что F – центры образуются сначала на дорадиационных вакансиях, а затем на радиационные. Разрушаются F – центры в том же порядке – сначала дорадиационные (395 К), затем радиационные (470К).

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Как было показано выше, термопик около 395 К обнаруживается и при облучении при азотной температуре. Это означает, что F – центры в небольших количествах образуются при низких температурах на дорадиационных центрах. Этому процессу способствует примесь церия, поскольку она приносит с собой определенное количество анионных вакансий. Энергия рекомбинации передается ионам церия, поскольку свечение происходит в красной области спектра. Таким образом ионы Ce являются в некоторых случаях центрами излучения, хотя их квантовый выход не очень высок.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. Примесь церия входит в кристаллическую решетку кристалла NaF изоморфно, замещая ион натрия, и привносит с собой ионы кислорода и анионные вакансии. Церий является гасителем люминесценции, так как ослабляет большинство термопиков. Однако, в некоторых случаях, ТЛ кристалла NaF:Ce интенсивней, чем в NaF. Это можно объяснить рекомбинацией дырочных центров с кислородными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ortega A., Aguilar M. Termoluminescens of NaF X-irradiated at 80K.- Phis. stat. sol.(b) 102, N2, 1980. -С. 595-602
2. Громовой Ю.С., Грачев В.Г. Структура и кинетика превращений дырочных центров в кристаллах NaF:Fe – ФТТ, т.17, №3, 1975. –С. 960-962
3. Gupta A.K., Rao K.V. Colour Centres and Termoluminescence in NaF Single Crystals Irradiated with X-rays. – Phys. stat. Sol. (a), №1, 1980. –С. 59
4. Bhan S. Termoluminescence of NaF Harshaw Single Crystals Irradiated to Medium Doses. – Phys. stat. sol. (a), №1, 1982. –С. 69