

СПЕКТР НАВЕДЕННОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ LiFИ. А. Парфианович, Е. П. Алексеева, Г. В. Соцердотова
и А. Л. Петров

Измерено наведенное рентгеновским излучением поглощение в области 200–300 нм в кристаллах LiF, содержащих двухвалентные примеси Mg^{2+} , Co^{2+} . Обнаружено, что форма F -полосы (5.1 эВ) в них отлична от гауссовой. В указанном интервале длин волны перекрываются по крайней мере семь полос. Исследования влияния на интенсивность полос дополнительного поглощения дорадиационной термической обработки, температуры образца при облучении, а также возможность взаимопревращения центров, ответственных за поглощение, позволили предположить, что одни из них обусловлены Z -центрами (4.45, 4.55, 4.66 и 5.50 эВ), а другие (5.70 и 5.26 эВ) — комплексами тримеров и более сложных агрегатов диполей $Me^{2+} V_C^-$.

В течение длительного времени LiF-Mg широко используется в дозиметрии, и тем не менее интерес к изучению термостимулированной люминесценции и создания центров окраски в нем сохраняется по сей день. За последние 4–5 лет не только увеличилось количество опубликованных работ, но и значительно расширился круг исследователей фторида лития.

Для индивидуальной дозиметрии наиболее важно понять механизм процесса «раннего» окрашивания, когда особенно заметно сказывается влияние примеси на чувствительность термолюминесцентных дозиметров (ТЛД) на основе LiF.

В настоящей работе нас интересовало поглощение в области F -полосы, т. е. в интервале 200–300 нм.

Объектом исследования были монокристаллы LiF, выращенные на воздухе методом Киропулоса с добавлением солей MgF_2 , CoF_2 и смеси MgF_2 , CoF_2 . Кристаллы облучались на рентгеновской установке УРС-55 (W — анод, $U=40$ кВ, $I=10$ мА) при температурах 20, 50, 100; 150° С дозами до 10^4 рентген. При этом в спектре наведенного поглощения наблюдается F -полоса и более слабая широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 340–350 нм, интенсивность которой существенно зависит от предистории образца [1, 2]. Анализ кривой в области поглощения F -центров показал, что при наличии в кристалле двухвалентной примеси Mg^{2+} , Co^{2+} или двух активаторов Mg^{2+} и Co^{2+} наблюдается отклонение ее от гауссовой формы. Так, если графически представить зависимость оптической плотности от энергии фотона

$$\sqrt{\ln \frac{D_0}{D_i}} = f(E_i), \quad (1)$$

где D_0 — оптическая плотность в максимуме полосы поглощения, D_i — оптическая плотность, соответствующая энергии фотона, то в случае гауссовой кривой выражение (1) должно дать две симметричные прямые. Экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что характер отклонения от гауссовой кривой зависит от дорадиационной термообработки (кривые 1, а, б, в и 2, а, б, в) и от температуры, при которой образцы облучались (кривые 1, г, 2, г, 3, г). Наибольшие

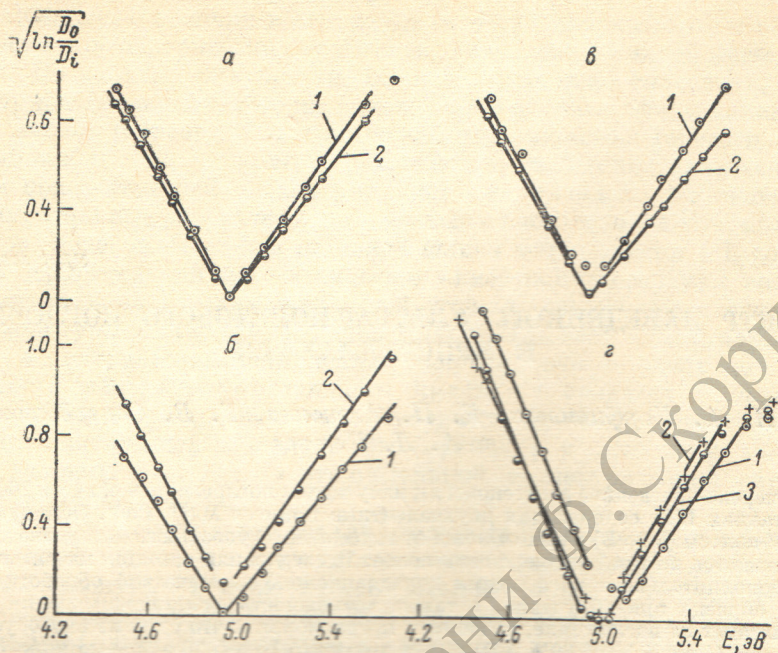


Рис. 1. Зависимость $\sqrt{\ln D_0/D_t}$ от E , для F -полосы поглощения в кристаллах LiF-Mg, рентгенизованных в течение 30 мин. при различных температурах.

a — 20; $б$ — 50; $в$ — 100° C (кривая 1 — для предварительно закаленного образца, 2 — для отожженного); $г$ — в кристалле LiF-Co при облучении: 1 — 20, 2 — 50, 3 — 100° C.

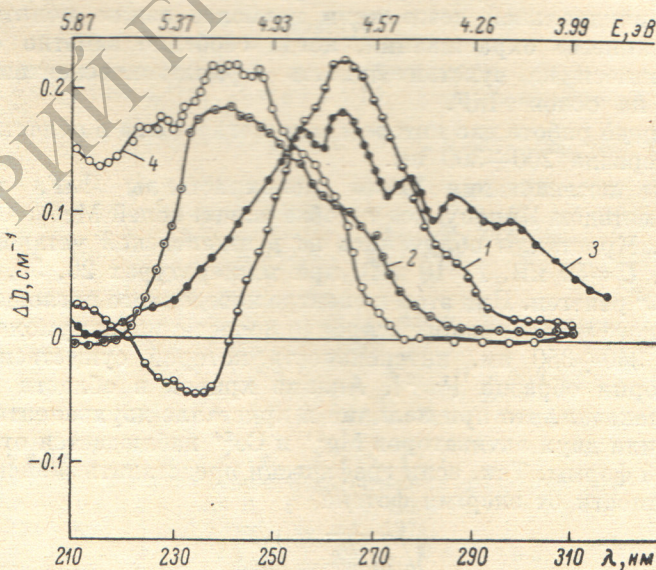


Рис. 2. Изменение поглощения кристаллов после облучения в течение 30 мин.

$\Delta D = D_{20C} - D_{50C}$: 1 — предварительно закаленного, 2 — отожженного LiF-Mg; $\Delta D = D_{20C} - D_{100C}$: 3 — LiF-Co, 4 — LiF-Mg; Co предварительно закаленных.

изменения формы кривой обнаружены при температурах 50 и 100° С (рис. 1, б, в, г).

Выявить структуру перекрывающихся полос поглощения нам позволили разностные кривые наведенного поглощения. Оказалось, что зависимость разности оптической плотности $D_{200} - D_{70}$ в функции от энергии фотона (E_i) представляется сложной кривой, вид которой определяется предысторией образца, связанной с распределением примеси в кристалле.

Известно, что примеси в ЦГК могут находиться в виде: а) ионов металла (Me^{2+}) в особых дефектных местах кристалла; б) диполей ($Me^{2+}V_c^-$) или в) ассоциатов диполей.

Дорациационная закалка LiF-Mg способствует образованию центров окраски, полосы поглощения которых расположены с длинноволновой стороны F-полосы (5.1 эВ) и соответствуют 4.66, 4.55, 4.45 эВ (рис. 2,

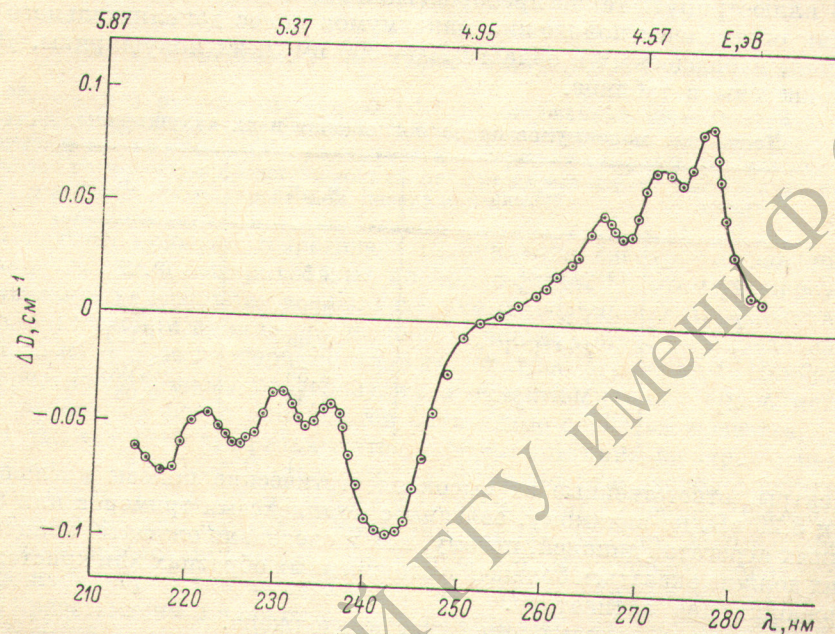


Рис. 3. Изменение поглощения LiF-Mg, облученного 30 мин. при 50° С, при хранении в темноте при комнатной температуре в течение 20 часов.

кривая 1), а отжиг, наоборот, приводит к созданию более высокоэнергетических центров: 5.50 и 5.26 эВ (рис. 2, кривая 2).

Аналогичная картина наблюдается и для фосфоров LiF-Co с той лишь разницей, что наибольшая интенсивность дополнительных полос поглощения при облучении наблюдается при 100° С (рис. 2, кривая 3).

Положение максимумов полос поглощения не зависит от сорта примеси, существенно лишь, чтобы примесь была двухвалентной (Me^{2+}).

Наличие двух примесей MgF_2 и CoF_2 в кристалле LiF оказывает влияние только на создание высокоэнергетических центров 5.50 и 5.26 эВ (рис. 2, кривая 4), при этом почти не обнаруживается действия дорациационной тепловой обработки. Сопоставляя полученные нами результаты с данными ряда авторов [3-8], можно предположить, что по крайней мере некоторые из обнаруженных полос в области 200-300 нм в кристаллах LiF с двухвалентными примесями могут быть приписаны Z-центрам.

В настоящее время определена природа только одной полосы 5.5 эВ. По мнению Морта [4], она обусловлена Z_3 -центрами (положение максимума этой полосы удовлетворяет состоянию Мольво-Айви). Модель Z_3 -центра, согласно [5], представляет собой $Me^{2+}V_a^+e^-$.

Согласно модели Люти и Розенбергера [6], Z_1 -центры есть комплекс $Me^{2+}V_c^-V_a^+e^- \equiv Me^{2+}V_c^-F$. Нам представляется возможным отождествить

с поглощением Z_1 -центров полосу 4.66 эВ, увеличение которой, естественно, должно наблюдаться в закаленных LiF-Mg и LiF-Co за счет роста концентрации диполей ($Me^{2+}V_c^-$).

Полосы поглощения 4.55 и 4.46 эВ могут быть благодаря Z_2 -центрам. Модель Z_2 -центра, предложенная в [5], представляет собой комплекс: $Me^{2+}V_a^+e^-e^- \equiv Me^{2+}F'$. Две полосы поглощения, связанные с Z_2 -центрами, наблюдала Койима в некоторых ШГК с примесью Ва [7], ассоциируя их с разрешением переходов $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в атоме Ва, замещающем щелочной ион металла в кристаллической решетке. Следует отметить, однако, что в настоящее время модель Z_2 -центра окончательно не установлена.

Превращение F - и Z_3 -центров в Z_1 и Z_2 мы могли наблюдать в окрашенных образцах при хранении их в темноте при комнатной температуре. Рис. 3 иллюстрирует такие преобразования центров на примере LiF-Mg.

Были определены положения максимумов полос дополнительного поглощения, наблюдаемых в области 200—300 нм, и их полуширины. Данные приведены в таблице.

Положение максимумов полос поглощения и их полуширины

Центр	Модель	E , эВ	δ , эВ
Z_3	$Me^{2+}V_a^+e^-$	5.5	0.17
F	$V_a^+e^-$	5.1	0.22
Z_1	$Me^{2+}V_c^-V_a^+e^-$	4.66	0.125
Z_2	$Me^{2+}V_a^+e^-e^-$	{ 4.55 4.45	{ 0.10 0.08

Центры, ответственные за высокоэнергетические полосы поглощения 5.70 и 5.26 эВ, по-видимому, связаны с комплексами тримеров или более сложных агрегатов диполей, потому, как и следовало ожидать, концентрация их должна оказаться большей в отожженных образцах или кристаллах, содержащих два активатора.

Работа в этом направлении будет продолжена.

Литература

- [1] Е. П. Алексеева, Г. В. Соцердотова, Т. И. Сидоровская. Изв. вузов СССР, физика, 3, 149, 1972.
- [2] Е. П. Алексеева, Г. В. Соцердотова, Т. И. Сидоровская, М. А. Тиханов. Сб. «Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения», М., 1974.
- [3] S. Radhakrishna, B. V. R. Chowdari. Phys. Stat. Sol. (a), 14, 41, 1972.
- [4] J. Mort. Phys. Lett., 21, 24, 1966.
- [5] H. Ohkura, K. Murase. J. Phys. Soc. Japan, 18, 225, 1963.
- [6] F. Lüty, F. Rosenberger. Sol. Stat. Comm., 7, 249, 1969.
- [7] K. Kojima. J. Phys. Soc. Japan, 19, 868, 1964.
- [8] S. C. Jain, P. C. Mahendry. Phys. Rev., 140, A957, 1965.

Поступило в Редакцию 16 июня 1975 г.