

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF-U, OH

Проф., др. М.М. КИДИБАЕВ

Каракольский государственный университет, НАН КР

Доц., др. Г.С. ДЕНИСОВ

Кыргызско-Российский Славянский университет

Адыл КАБЫЛ уулу

Каракольский государственный университет, НАН КР

Представлены результаты влияния щелочной примеси OH на термолюминесцентные свойства монокристаллов LiF-U. Показано, что эта примесь создает центры, отличающиеся от известных. В состав таких центров входят кроме уранила UO_2 и щелочной примеси входит также катионные вакансии. Были определены глубины ловушек, создаваемых известными и новыми центрами. Поскольку некоторые кристаллы содержат только один термопик, то возможно их применение в качестве термолюминесцентного дозиметра ионизирующего излучения.

Приготовление образцов. Кристаллы фтористого лития чистые и легированные были выращены усовершенствованным методом Киропулоса в платиновой чашке на воздухе из реактива особой чистоты. Лиганды вводили в шихту перед выращиванием кристалла в виде азотнокислого урана $UO_2(NO_3)_2$ и гидрата окиси лития (LiOH). Спектральный анализ образцов показал, что в легированных кристаллах содержится урана 0.01 вес.%. Кристаллы содержат так же небольшое количество других примесей.

Методика эксперимента. Перед измерениями кристаллы отжигали при температуре $600^{\circ}C$ в течение 12 ч. В специально указанных случаях кристаллы выдерживали несколько часов при определенной температуре. Образцы размером $10 \times 5 \times 1$ 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 областях на двух лучевом спектрофотометре SP8-100 (PYE UNICAM), в инфракрасной области – на спектрофотометре SPECORD 75IR. Термолюминесценцию (ТЛ) регистрировали на специальной установке, состоящей из блока нагрева с держателем образцов, фото умножителя ФЭУ-79, усилителя постоянного тока У5-7 и самопишущего потенциометра КСП-4. Скорость нагрева выдерживалась постоянной – 10 К/с.

Результаты и обсуждение. Изучение монокристаллов фтористого лития и натрия, 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.

Измерения термолюминесценции являются очень чувствительным индикатором дефектов в неметаллических кристаллах. В случае фтористого лития изучение термо-люминесценции легированных образцов позволяет использовать их в качестве радиационных дозиметров. Для дозиметрических измерений можно эмпирически подобрать материал с высокой радиационной чувствительностью и стабильным действием. Кристаллы фтористого лития, активированные ураном обладают очень сильной люми-несценцией. Мы исследовали термолюминесценцию кристаллов LiF, содержащих только примесь урана, а также кристаллы LiF-U с различной концентрацией щелочной примеси. Метод термовысвечивания является настолько чувствительным, что образцы, выколотые из одного монокристалла могут иметь разные спектры [1].

На рис.1,а изображен усредненный спектр ТЛ образца LiF-U, облученного малой дозой. Наиболее интенсивные пики термолюминесценции находятся около 390К и 450К (рис. 1,а). При увеличении дозы (рис.1,б,в) второй термопик увеличивается быстрее и появляется небольшой при 320К. Эти максимумы возникают в результате освобождения ловушек, образованных комплексом UO_2 или UO_4 в окружении атомов фтора, свойства которого изучались в разных работах [1-3]. Известно, что кристаллы, выращенные в бескислородной среде не люминесцируют. Общепринятой считается модель, в которой шестивалентный уран замещает литий, а пять из шести ближайших фторов замещены двухвалентным кислородом, который входит в кристалл во время роста на воздухе. Многие исследователи подчеркивают особое значение кислорода для образования люминесцирующих центров в LiF-U, но воздействие кислородосодержащих примесей на указанные выше центры изучено не достаточно. В связи с этим мы исследовали влияние гидроксильной группы OH на оптические свойства кристаллов LiF-U.

В ранее проведенной нами работе [4], показано, что добавление щелочной примеси в кристалл фтористого лития с ураном приводит к изменению его спектра поглощения, который становится более размытым. Кроме того, в кристалле LiF-U,OH ослабляется длинноволновая люминесценции и появляются новые, более коротковолновые полосы излучения.

Спектры термолюминесценции с двойной примесью также существенно отличаются от спектров LiF-U. На рис. 2 приведены спектры ТЛ кристаллофосфора фторида лития с двойной примесью. Вместо двух термопиков, при 390К и 450К образуется один, расположенный около 415 К. С увеличением поглощенной дозы, его интенсивность увеличивается. Такие изменения можно объяснить возникновением одного или нескольких новых центров, отличных от указанных выше. По-видимому, в их состав входит щелочная примесь или дополнительный кислород.

За каждый термопик ответственны ловушки определенной глубины. Площадь под кривой термовысвечивания пропорциональна заселенности ловушки. Для определения глубины ловушек существует около десяти различных формул [8], которые значительно отличаются друг от друга по сложности и точности вычислений. Мы выбрали наиболее оптимальные:

$$E=39kT_m \quad (1) \quad \text{и} \quad E=\frac{1.44kT_m^2}{T_m - T_1} \quad (2),$$

где T_m и T_1 – температуры максимума и начальной полувысоты; k – постоянная Больцмана.

Термолюминесценция кристаллов LiF-U, Oh

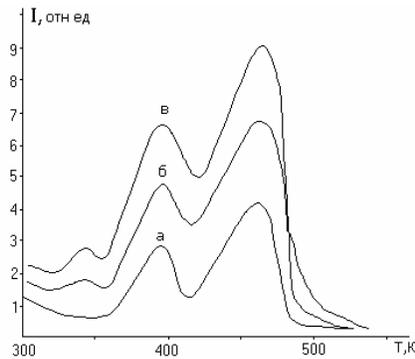


Рис. 1 Спектры ТЛ кристалла LiF-U, облученного 1.5 мин.(а), 5 мин. (б) и 15 мин. (в).

Найденные по этим формулам значения глубины ловушек для LiF-U примерно равны 1.09 эВ, 1.23 эВ и 1.42 эВ.

Глубина ловушки, ответственной за термопик при 415К составляет 1.31 эВ.

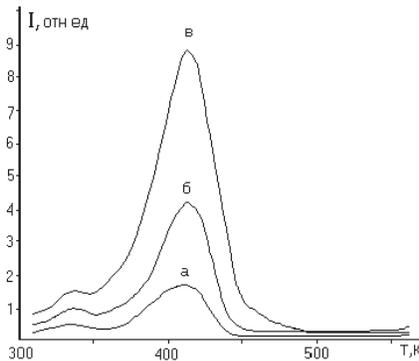


Рис. 2 Спектр ТЛ монокристалла LiF-U, 1 мол. % ОН, облученного 1.5 мин. (а), 5 мин. (б) и 15 мин. (в)

По мнению многих авторов [5-6], в ЦГК, легированных ураном, возможно образование различных комплексов уранатного и уранилового типа. Если представить урановый центр в виде октаэдрического комплекса с вертикальной группой O-U-O, то в экваториальной плоскости могут находиться как одинаковые, так и абсолютно разные лиганды. Симметрия комплексов урана сильно зависит от природы лигандов. В [7] высказано предположение, что примесные урановые центры в кристаллах LiF-U должны иметь низкую симметрию, а сами центры представляют собой деформированный октаэдрический уранатный комплекс. Это позволяет заключить, что одновременно с примесью ОН⁻ в кристалл вводятся и катионные вакансии, которые, по всей вероятности, компенсируют часть

избыточного положительного заряда иона урана. В таком случае возможно образование комплексных центров, в состав которых входят как примесные ионы урана, кислорода, гидроксила, так и катионные вакансии. Возможными моделями таких центров являются $UO_4(OH)FV_c$, или $UO_4(OH)_2V_c$. Катионные вакансии могут выступать в роли ловушек электронов. При нагревании кристалла освобожденные электроны порождают максимум излучения около 415К.

Поскольку спектр ТЛ кристалла с двойной примесью содержит только один, достаточно интенсивный термопик, то этот монокристалл, по-видимому, возможно использовать в качестве термолюминесцентного дозиметра ионизирующего излучения.

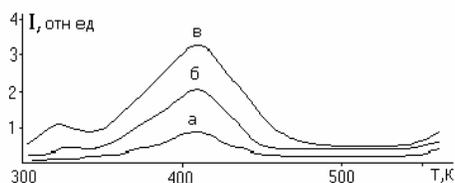


Рис. 3 Спектр ТЛ монокристалла LiF-U, 5мол.%ОН, облученного 1.5 мин.(а), 5мин.(б) и 15мин.(в)

При дальнейшем увеличении количества щелочной примеси в кристалле интенсивность термолюминесценции уменьшается, происходит концентрационное тушение (рис.3). Как было показано в [4], комплекс $UO_4(OH)_2V_c$ имеет большое количество энергетических уровней, переход между которыми порождает многочисленные узкие спектральные линии. При добавлении примеси ОН происходит, по-видимому, нерезонансный без излучательный перенос энергии между некоторыми уровнями, поскольку тушение наблюдается только при достаточно большой концентрации щелочной примеси ОН.

ЛИТЕРАТУРА

1. БЕЛЯЕВ Л.М., ПЕРЕКАЛИНА З.Б. и др. Люминесцентные свойства фтористого лития, активированного ураном. – Кристаллография, т.5, №5, 1960, с.757-760.
2. ФЕОФИЛОВ П.П. Ориентация центров люминесценции в кристаллах фтористого лития, активированных ураном. –Опт. и спектр., 1959, т.7, №6. С.842-843.
3. КАПЛЯНСКИЙ А.А., МОСКВИН А.А. Комбинированные магнитоэлектрические дипольные переходы в спектрах щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном. –Докл. АН СССР, 1963, т.148, с.558-561.

Термолюминесценция кристаллов LiF-U, Oh

4. КИДИБАЕВ М.М., ДЕНИСОВ Г.С., КАБЫЛ уулу Адыл, ЛОЗОВСКИХ А.А. **Центр поглощения в кристалле LiF:U,OH.** - Проб. спектроскопии.и спектрометрии, вып. 11, 2002г., с.49-54
5. BLEIJENBERG K. C, TIMRNERMANS C. W. M. **Luminescence and electrical conductivity of uranium activated sodium fluoride crystals.** - Phys. Stat. Sol. (a), v. 47, № 2, 1978, p.589-595.
6. АЛЕШКЕВИЧ Н. И., КРАСИЛОВ Ю. И., СЫТЬКО В. В. **Спектрально-люминесцентные свойства и природа центров свечения в кристалла LiF-U(VI).** - Ж. прикл. спектр., т.37, №4, 1982, с.585-591.
7. BLASSE G., BLEIJENBERG K. C., KROL D. M. **The luminescence of hexavalent uranium in solids.** - J. Luminescence, v. 18-19, №1, 1979, p. 57-62.
8. БРЕЙНЛИХ П. **Термолюминесценция и термостимулированный ток - методы определения параметров захвата.** - Физика минералов. Мир. 1971, с. 134-155.