

# Термостимулированная и фотостимулированная люминесценция в монокристаллах LiF:Mg,Ti, облученных ионами и вакуумным ультрафиолетом

© И. Кудрявцева, А. Луцки, А.И. Непомнящих\*, Ф. Савихин, Е. Васильченко, Ю. Лисовская

Институт физики Тартуского университета,  
51014 Тарту, Эстония

\* Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук,  
664033 Иркутск, Россия

E-mail: irina@fi.tartu.ee

Комплексное исследование релаксации индуцированного вакуумным ультрафиолетом, рентгеновскими лучами и  $\alpha$ -частицами оптического поглощения, а также фото- и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) кристаллов LiF:Mg,Ti (TLD-100) в интервале 295–750 К показало, что области ТСЛ, характеризуемые энергиями активации  $E_a = 2.2\text{--}2.4\text{ eV}$  и аномально высокими частотными факторами  $p_0 = 10^{21}\text{--}10^{22}\text{ s}^{-1}$ , чередуются с областями, где  $E_a = 1.5\text{ eV}$  и  $p_0 = 10^{12}\text{--}10^{14}\text{ s}^{-1}$ . При ультрафиолетовом облучении (10–17 eV) относительные интенсивности пиков ТСЛ резко различаются после селективного создания фотонами анионных экситонов, разделенных электронами и дырок или околопримесных электронных возбуждений. Последние обеспечивают высокую эффективность туннельных излучательных (с участием титановых центров) и безызлучательных (с участием ионов гидроксила) рекомбинаций. При интерпретации пиков ТСЛ в LiF:Mg,Ti и LiF рассмотрены двухступенчатые процессы: термодиссоциация трехфторных  $F_3^-$ -молекул и рекомбинация продуктов их распада ( $V_K$ - и  $V_F$ -центров, H-интерстициалов).

Работа выполнена при поддержке Эстонского научного фонда (грант № 6652).

PACS: 61.72.jn, 78.60.Kn, 78.55.Fv

**1.** Переходные ионы титана широко используются в различных кристаллических матрицах (в частности, в качестве излучателей в лазерных материалах). Для изучения титановых центров используются информативные методы поляризационной спектроскопии, разработанные Феофиловым [1]. Многие годы широкощелевой тканезвивалентный к  $\gamma$ -лучам фтористый литий ( $E_g = 14.2\text{ eV}$ ), легированный ионами титана, применяется в персональной дозиметрии  $\gamma$ -лучей [2–4]. В термостимулированной люминесценции (ТСЛ) облученного LiF:Mg,Ti, регистрируемой при нагреве с постоянной скоростью  $\beta = 1\text{--}3\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ , доминирует пик с максимумом  $\sim 480\text{ K}$ , светосумма  $S$  которого до  $\sim 10\text{ Gy}$  линейно отражает поглощенную дозу  $D$ . При увеличении дозы наблюдается область сверхлинейной зависимости  $S(D)$  с последующим насыщением и даже ослаблением дозиметрического пика.

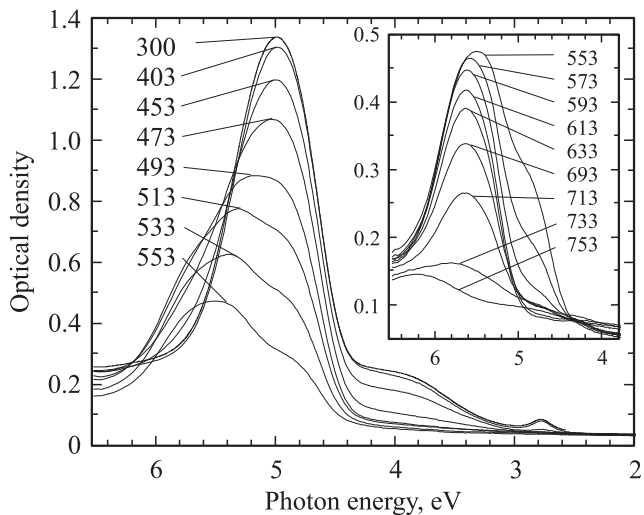
Разработанные в Институте геохимии (Иркутск) дозиметрические монокристаллы LiF:Mg (100 ppm), Ti (10 ppm), кратко описанные в монографии [3], стимулировали исследование сложных электронно-дырочных ( $e-h$ ) процессов в  $\gamma$ -дозиметрах TLD-100, а также анализ возможностей использования этих материалов для дозиметрии доз быстрых нейтронов или быстрых тяжелых ионов, облучение которыми начали использовать для селективного разрушения раковых образований.

Цель настоящей работы — кратко изложить новые экспериментальные результаты касающиеся не только обычно рассматриваемых  $e-h$ -процессов, но и экситонных и интерстициал-вакансионных ( $i-v$ -процессов). Последние приводят к созданию пар анионных де-

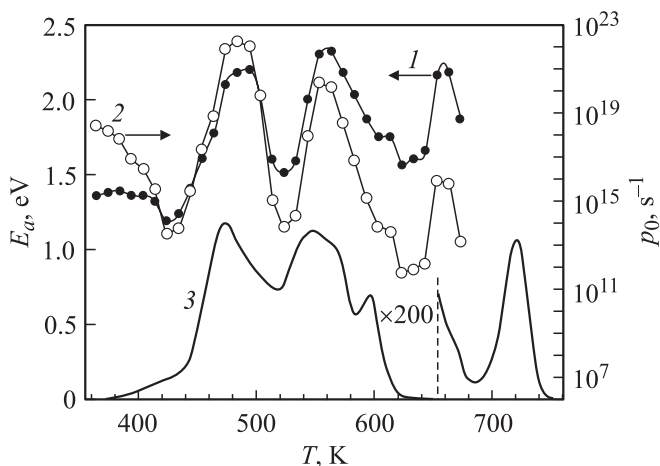
фектов Френкеля и более сложных групп дефектов при облучении как LiF:Mg,Ti, так и других щелочно-галогенидных кристаллов [5–7]. Иркутские монокристаллы LiF:Mg,Ti облучались рентгеновскими лучами,  $\alpha$ -частицами и вакуумным ультрафиолетом (ВУФ). В последнем случае селективно создавались анионные экситоны (12.2–13.8 eV), разделенные электроны и дырки (15–17 eV), а также некоторые околопримесные и околодефектные электронные возбуждения (10–12 eV). Интерпретация приводимых далее оригинальных результатов для LiF:Mg,Ti базируется на результатах комплексного исследования оптических и термоактивационных характеристик чистых монокристаллов LiF, недавно опубликованных нашей группой [8–11].

**2.** На рис. 1 приведены спектры наведенного поглощения для кристаллической пластины LiF:Mg,Ti (толщина 0.5 mm), равномерно окрашенной по всей толщине при облучении рентгеновскими лучами (55 eV, 20 mA, 4 h, Al-фильтр) при 295 K. Спектры регистрировались при  $T_0 = 295\text{ K}$  в области 1.8–6.5 eV на спектрофотометре JASCO V-550 (уровень биений базовой линии  $OD \leq 0.001$ ). После облучения при  $T_0$  кристалл нагревали в SYSTEM 310 TLD Reader с постоянной скоростью  $\beta = 2.86\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  до  $T_i$ , быстро (несколько секунд в атмосфере азота) охлаждали до  $T_0$  и повторяли измерение спектра поглощения. Затем нагрев проводился до  $T_{i+1} = T_i + \Delta T$  и т.д. Температура промежуточного прогресса варьировалась от 343 до 753 K.

Анализ спектров индуцированного поглощения, измеренных при таком ступенчатом нагреве до 753 K, позволил уверенно выделить целый ряд полос поглощения:



**Рис. 1.** Спектры индуцированного оптического поглощения кристалла LiF:Mg,Ti, облученного рентгеновскими лучами при 295 К. Спектры измерены при 295 К после промежуточных прогревов облученного кристалла до температур, указанных на рисунке (в К).



**Рис. 2.** Энергии активации  $E_a$  (1) и частотные факторы  $p_0$  (2), определенные для областей ТСЛ, измеренных в режиме ступенчатого нагрева (см. текст) для кристалла LiF:Mg,Ti, предварительно облученного рентгеновскими лучами. 3 — кривая ТСЛ, измеренная в полном температурном интервале. Скорость нагрева  $\beta = 2.86 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

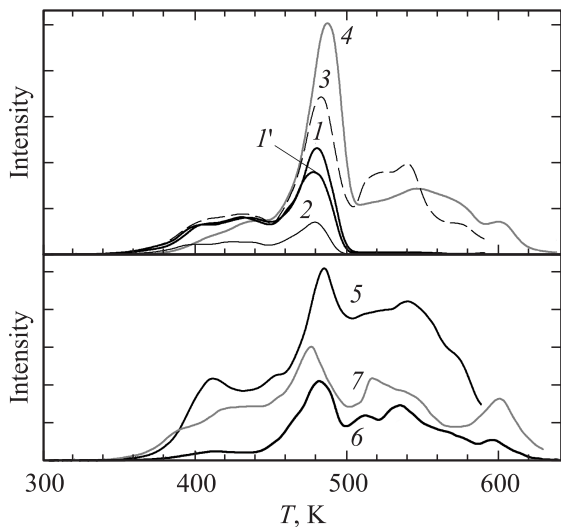
полосу  $F$ -центров с максимумом 4.97 eV и полушириной  $\delta = 0.79 \text{ eV}$ ; узкую полосу  $F_2$ -центров с максимумом 2.8 eV и  $\delta = 0.2 \text{ eV}$ ; полосу с максимумом  $\sim 5.62 \text{ eV}$  и  $\delta = 0.78 \text{ eV}$ ; полосу 6.2 eV, соответствующую поглощению сложных титановых комплексов [3,12], а также полосу с максимумом 4.1 eV, обусловленную захваченными на ионах  $\text{Mg}^{2+}$  электронами. Полный отжиг  $F_2$ -центров осуществляется к 473 К, а отжиг почти всех  $F$ -центров происходит при нагреве до 553 К. К этой температуре достигает максимальной интенсивности полоса  $\sim 5.62 \text{ eV}$ , полностью отжигаемая к 753 К. Поло-

су  $\sim 5.62 \text{ eV}$  мы связываем с двухэлектронным центром с участием магния, а также анионной и катионной вакансий. Эти центры создаются при облучении в результате распада экситона вблизи магниевого центра или благодаря сложному преобразованию  $F$ -центров при последующих нагревах и охлаждениях.

На рис. 2 приведена кривая ТСЛ (свечение выделялось фильтром в области 1.7–3.7 eV) LiF:Mg,Ti, измеренная во всем интервале нагрева 300–753 К (в области  $T > 600 \text{ K}$  с вычитанием фона, обусловленного излучением нагревателя). По начальным участкам экспоненциального роста интенсивности ТСЛ, регистрируемой при промежуточных прогревах до  $T_i$ , стандартными методами были рассчитаны энергии активации  $E_a$  и частотные факторы  $p_0$ , которые также приведены на рис. 2. Для LiF:Mg,Ti участки спектра больших величин  $E_a$  (2.2–2.4 eV) и anomalно высоких частотных факторов  $p_0$  ( $10^{21}$ – $10^{22} \text{ s}^{-1}$ ) разделены участками со значительно меньшими  $E_a$  и „нормальными“ частотными факторами ( $10^{12}$ – $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ), не превышающими предельных частот колебаний ионов в кристалле LiF. В работе [13] высказана гипотеза, что участки больших  $E_a$  и  $p_0$  связаны с необычными двухступенчатыми процессами возникновения пиков ТСЛ: термической диссоциацией созданных облучением трехфторных  $F_3^-$ -молекул и рекомбинацией продуктов их распада с  $F$ -центрами или примесными центрами. Продуктами распада  $F_3^-$ -молекул могут быть два Н-центра, Н-центр и автолокализованная дырка ( $V_K$ -центр) или Н-центр и дырка, локализованная около катионной вакансии, так называемый  $V_F$ -центр ( $v_c h$ ).

Целенаправленное введение в матрицу LiF примеси  $\text{Ti}^{4+}$  [2] при наличии в кристалле ионов  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к увеличению интенсивности дозиметрического пика ТСЛ. Сложные по структуре титановые центры, описанные в работах [3,12] и ответственные за появление свечения 3.1 eV, участвуют в процессах ТСЛ при нагреве до  $\sim 570 \text{ K}$  [3]. В работах [14,15] рассмотрены возможные процессы в области дозиметрического пика 480 К в облученном кристалле LiF:Mg,Ti. В этой сложной модели ассоциация трех диполей  $\text{Mg}^{2+}v_c^-$  расположена вблизи сложного титанового центра, в состав которого кроме  $\text{Ti}^{4+}$  (захватывающего один или два электрона) входят ионы  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . Anomalно высокий  $p_0$  дозиметрического пика ТСЛ авторы связывают с туннельным процессом излучательной рекомбинации.

3. При облучении кристаллов частицами и протонами большой энергии, намного превышающей ширину запрещенной зоны, радиационные процессы очень сложны. Ситуацию можно упростить, если изучать ТСЛ в кристалле LiF:Mg,Ti, селективно облученном фотонами различных энергий (от 11 до 16.7 eV). На рис. 3 представлены кривые ТСЛ кристалла LiF:Mg,Ti, предварительно облученного равными квантовыми дозами  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  фотонов разных энергий при 295 К (кроме облучения фотонами 16.7 eV). Дозиметрический пик 480 К, как и более низкотемпературные пики 380



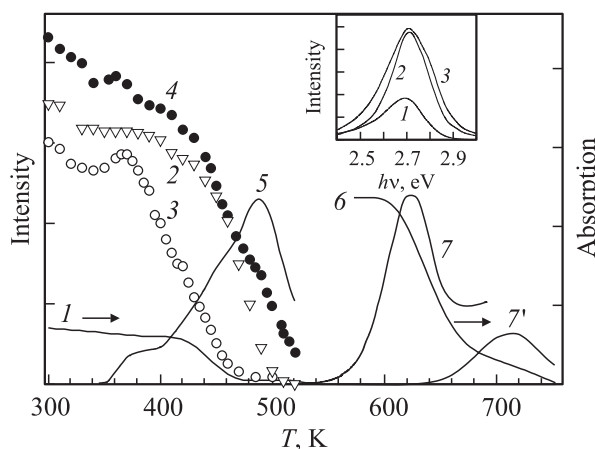
**Рис. 3.** Кривые ТСЛ кристалла LiF:Mg,Ti, облученного фотонами 11.5 (1), 11.1 (2), 12.0 (3), 16.7 (4), 12.4 (5) и 12.6 eV (6, 7) при 295 K и фотонами 11.5 eV (1') при 80 K. Скорость нагрева  $\beta = 2.86 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

и 425 K, создается с максимальной эффективностью фотонами 11.5–11.75 eV вне области фундаментального поглощения LiF. В этой спектральной области происходит создание электронных возбуждений околопримесных центров и дефектов. Высокотемпературные пики 525, 570 и 600 K начинают эффективно возбуждаться после облучения в области 12.2–12.4 eV, т.е. в области „урбаховского хвоста“ экситонного поглощения, когда экситон сразу при создании оказывается в автолокализованном состоянии. Часть фотонов с энергией  $12.6 \pm 0.15 \text{ eV}$  создает и подвижные свободные экситоны. При фотосоздании разделенных электронов и дырок часть электронов рекомбинирует с автолокализованными дырками ( $V_K$ -центрами) с образованием автолокализованных экситонов, распадающихся в свою очередь с рождением дефектов Френкеля. Часть же электронов и дырок локализуется на примесных центрах. Отметим, что два-три ступенчатых прогрева до 653 K с промежуточными быстрыми охлаждениями приводят к некоторому перераспределению примесных дефектов по кристаллической решетке, влияющему на соотношение интенсивностей пиков ТСЛ (особенно пика 380 K). Это приводит к различию кривых ТСЛ для „свежих“ и изучавшихся несколько раз кристаллов (см., например, кривые 6 и 7 на рис. 3).

Особый интерес представляет соотношение интенсивностей ТСЛ, возникающей после изодозного облучения при 80 или 295 K. Облучение рентгеновскими лучами при 80 K приводит к созданию в кристалле как разделенных электронов и дырок, так и экситонов, причем дырки автолокализуются в виде  $V_K$ -центров, которые при низкой температуре неподвижны и не участвуют в рекомбинационном свечении примесных центров. Если же кристалл облучается при 295 K, то  $V_K$ -центры подвижны

и захватываются на примесных люминесцирующих центрах. Именно поэтому интенсивность ТСЛ дозиметрического пика облученного рентгеновскими лучами при 80 K кристалла приблизительно в 2 раза меньше, чем после облучения при комнатной температуре. С другой стороны, интенсивность пика ТСЛ 480 K при изодозном облучении кристалла фотонами 11.5 eV, создающими локализованные околопримесные возбуждения, при 80 K лишь на 20% ниже, чем при 295 K. Этот факт согласуется с предложенной в [14,15] гипотезой о туннельном характере рекомбинаций, ответственных за дозиметрический пик.

4. Особое внимание было уделено термической стабильности  $F_2$ -центров ( $v_a^+ e v_a^-$ ), характеристики которых детально изучены в [16,17]. На рис. 4 приведены кривые импульсного отжига свечения 1.85 eV  $F_2$ -центров, стимулированного фотонами 2.75 eV. На вставке к рисунку приведены спектры стимуляции люминесценции  $F_2$ -центров равными квантовыми дозами падающих фотонов, измеренные при 295 K для кристалла LiF:Mg,Ti, облученного  $\alpha$ -частицами или рентгеновскими лучами. Спектры стимуляции при малых дозах облучения, когда величины оптической плотности в области полосы поглощения  $F_2$ -центров менее 0.5, в основном повторяют контур  $F_2$ -полосы поглощения. Для кристаллов, облученных большими дозами  $\alpha$ -частиц или рентгеновского излучения, контур спектра стимуляции несколько уширяется. Образование  $F_2$ -центров в кристалле LiF зависит от дозы и мощности облучения. В наших опытах мы не смогли зарегистрировать образование  $F_2$ -центров при ВУФ-облучении кристалла, даже используя высокочувствительный метод фотостимулированной люминесценции (ФСЛ). На рис. 4 приведены



**Рис. 4.** Отжиг оптического поглощения  $F_2$ -центров (1, 6), а также импульсный отжиг ФСЛ (2–4) и ТСЛ (5, 7, 7') для кристаллов LiF:Mg,Ti (1–5) и LiF (6, 7, 7'), облученных рентгеновскими лучами (1, 2, 6, 7, 7') и  $\alpha$ -частицами с дозой  $10^{11}$  (3) и  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (4, 5). Скорость нагрева  $\beta = 2.86$  (1, 6, 7, 7') и  $0.17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (2–5). На вставке приведены спектры стимуляции свечения 1.85 eV кристалла LiF:Mg,Ti, предварительно облученного рентгеновскими лучами (1) и  $\alpha$ -частицами с дозой  $10^{11}$  (2) и  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (3).

также кривые термического обесцвечивания узких полос поглощения  $F_2$ -центров для кристаллов LiF:Mg,Ti и LiF, облученных рентгеном при 295 К. Для кристалла LiF:Mg,Ti почти все  $F_2$ -центры исчезают уже в области 380–460 К (см. также рис. 1). В кристалле LiF высокой чистоты, содержащем не более 3 ppm примесных ионов, отжиг  $F_2$ -центров осуществляется лишь при 580–680 К. Согласно развитой в [13] концепции, в этой области температур осуществляется термическая диссоциация трехгалогенидной  $(F_3^-)_{\text{аса}}$  молекулы (ориентированной по направлению [100] и расположенной в двух анионных и одной катионной вакансиях) с образованием высокоподвижного Н-интерстициала и  $V_F$ -центра. Низкотемпературный отжиг  $F_2$ -центров при 420 К в LiF:Mg,Ti связан, возможно, с термической диссоциацией пар Н–Н. При взаимодействии одиночных Н-интерстициалов с  $F$ -центрами осуществляется безызлучательная рекомбинация с восстановлением регулярной решетки. При взаимодействии Н-интерстициала с  $F_2$ -центром образуется F-центр, который ионизируется за счет энергии рекомбинации. Захват освобожденного электрона на магниевом центре приводит к росту числа двухэлектронных центров с поглощением  $\sim 5.62$  eV.

При нагреве облученных  $\alpha$ -частицами LiF:Mg,Ti была изучена ФСЛ, которая фиксировалась на фоне одновременно регистрируемой ТСЛ в красной области спектра (через фильтр КС-13) с пиками 440 и 490 К. Отжиг  $F_2$ -центров в этом случае происходит при термической диссоциации  $(F_3^-)_{\text{аа}}$ -молекулы, имеющей положительный эффективный заряд относительно решетки. Образуются подвижные продукты распада — Н-интерстициал и  $V_K$ -центр. При использованных нами дозах облучения  $\alpha$ -частицами ( $10^{11}$  и  $10^{12}$  см $^{-2}$ ) среднее расстояние между их треками составляет 35 и 10 nm. При малой дозе электронные возбуждения, создаваемые вокруг оси индивидуального трека, слабо взаимодействуют с электронными возбуждениями соседних треков. При дозе же облучения  $\alpha$ -частицами  $10^{13}$  см $^{-2}$  взаимодействие электронных возбуждений от соседних частиц уже велико, это существенно сказывается и на ТСЛ, и на характере отжига  $F_2$ -вспышки. Увеличение плотности возбуждения в этой области доз облучения значительно влияет на взаимодействие Н-интерстициалов друг с другом, а также с  $V_K$ - и  $V_F$ -центрами, времена жизни которых малы при температурах, значительно превышающих начало их прыжковой диффузии (130 и 250 К соответственно; см., например, [8]). При больших дозах облучения в LiF:Mg,Ti удается зарегистрировать пики ТСЛ с максимумами 650 и 725 К. Пик 725 К (кривая 7' на рис. 4) хорошо выделяется после предварительного прогрева до 693 К. При 700–750 К в LiF уже доминирует собственная ионная проводимость [2], и тепловые флуктуации могут, вероятно, создавать катионные дефекты Френкеля.

Авторы выражают глубокую благодарность академику АН Эстонии Ч.Б. Лущику за стимулирующий интерес к работе и плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Физматгиз, М. (1959). 288 с.
- [2] T.G. Stoebe, S. Watanabe. Phys. Status Solidi A **29**, 11 (1975).
- [3] А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Ерганов. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Наука, Новосибирск (1984). 113 с.
- [4] A.J. Bos, F. d'Errico. Rad. Protec. Dosimetry **120**, 331 (2006).
- [5] Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. УФН **122**, 223 (1977).
- [6] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лушчик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [7] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, E. Vasil'cheko. Nucl. Instrum Meth. B **166-167**, 529 (2000).
- [8] S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, E. Vasil'chenko. J. Phys. Cond. Matter **18**, 379 (2006).
- [9] E. Vasil'chenko, I. Kudryavtseva, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Nagirnyi. Phys. Status Solidi C **2**, 405 (2005).
- [10] E. Vasil'chenko, I. Kudryavtseva, T. Kärner, A. Lushchik, V. Nagirnyi, S. Nakonechnyi. Изв. вузов. Физика **49**, 111 (2006).
- [11] A. Lushchik, Ch. Lushchik, M. Kirm, V. Nagirnyi, F. Savikhin, E. Vasil'chenko. Nucl. Instrum. Meth. B **250**, 330 (2006).
- [12] E.A. Radzhabov. Phys. Status Solidi B **115**, 83 (1983).
- [13] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, T. Kärner, P. Liblik, Ch. Lushchik, A.I. Nepomnyashchikh, K. Schwartz, E. Vasil'chenko. Nucl. Instrum. Meth. B (2008) in press.
- [14] P. Bilski. Rad. Protec. Dosimetry **100**, 199 (2002).
- [15] L. Oster, Y.S. Horowitz, S. Biderman, Y. Fuks, Y. Belaish, D. Sattinger. J. Lumin. **122-123**, 146 (2007).
- [16] G. Baldaccini. J. Lumin. **100**, 333 (2002).
- [17] Ю.М. Александров, Ч.Б. Лущик, В.Н. Махов, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко. ФТТ **24**, 1696 (1982).