

Е Ж Е Г О Д Н И К — 1 9 7 2
Сибирского института геохимии
Иркутск 1973

О ПРИРОДЕ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В КРИСТАЛЛАХ LiF-Mg

А.И.Непомнящих, А.А.Бобр-Сергеев, Н.Е.Антипина,
А.В.Егранов

Применение фтористого лития, легированного магнием, в качестве термолуминесцентного дозиметра вызвало появление ряда работ, в которых изучалась природа термолуминесценции (ТЛ) этой системы /1-13/.

Так как ТЛ является следствием электронно-дырочного рекомбинационного процесса, вызванного нагреванием окрашенного кристалла, то исследование механизма ТЛ сводится к исследованию природы центров захвата, центров свечения и определению знака носителя заряда. Несмотря на многочисленные работы, природа ТЛ кристаллов LiF остается окончательно не выясненной и спорной.

В настоящей работе исследовались центры захвата кристаллов LiF - Mg, применяемых для термолуминесцентной дозиметрии.

Кристаллы LiF выращивались по методу Кироцулоса в инертной атмосфере и на воздухе из сырья марки "хч" для монокристаллов "УФ" и очищенного зонной плавкой. Магний вводился в виде соединений MgO и MgF₂ марки "ОСЧ".

Точность регулирования температуры 0,5°С, скорость вытягивания кристалла 5 мм/час. Для снятия кривых термовысвечивания выкальвались образцы размером 8x8x1мм и облучались на γ -установке от источника Co⁶⁰ дозами в пределах от 0,5 до 500р. ТЛ регистрировалась на стандартной установке ТДП-2 с ФЭУ-II, скорость нагрева образца 4 град/сек. Инфракрасные спектры поглощения (икс) снимались на спектрометре UB-20.

Исследование влияния термообработки проводилось на одном и том же образце.

Кривые ТЛ кристаллов $\text{LiF} - \text{MgO}$, выращенных в инертной атмосфере (рис. I, I), имеют интенсивные пики при 110°C (T_1) и более слабые при 140°C (T_2), 190°C (T_3) и 210°C (T_4).

Многие авторы связывают пик T_1 с кислородом /14-15/. Однако природа кислородсодержащих центров не установлена.

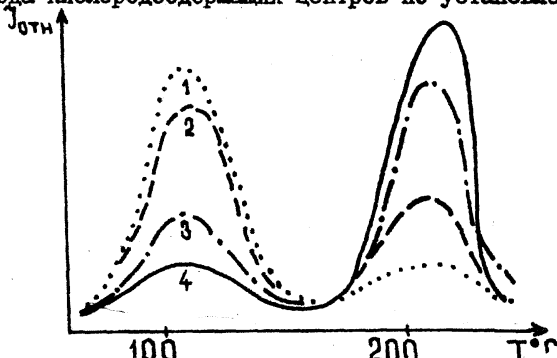
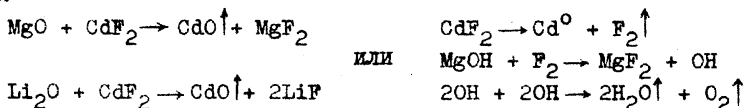


Рис. I Кривые ТЛ кристаллов

1. $\text{LiF} - \text{MgO}$
2. $\text{LiF} - \text{MgO} - \text{CdF}_2$
3. $\text{LiF} - \text{MgF}_2$
4. $\text{LiF} - \text{MgF}_2 - \text{CdF}_2$

На рис. I (кривая 3) представлена кривая ТЛ кристаллов LiF , выращенных с примесью MgF_2 в инертной атмосфере. Пик T_1 стал значительно меньше, но зато увеличилась интенсивность пика T_4 . Также наблюдается хорошая концентрационная зависимость пиков T_1 и T_4 от содержания магния.

Для уменьшения содержания кислорода в расплаве обычно применяется метод фторирования фтористым свинцом или кадмием /16/. Химизм этого явления можно представить следующим образом:



CdO улетает из расплава, так как имеет большую упругость пара. Cd в кристаллах спектральным анализом при чувствительности

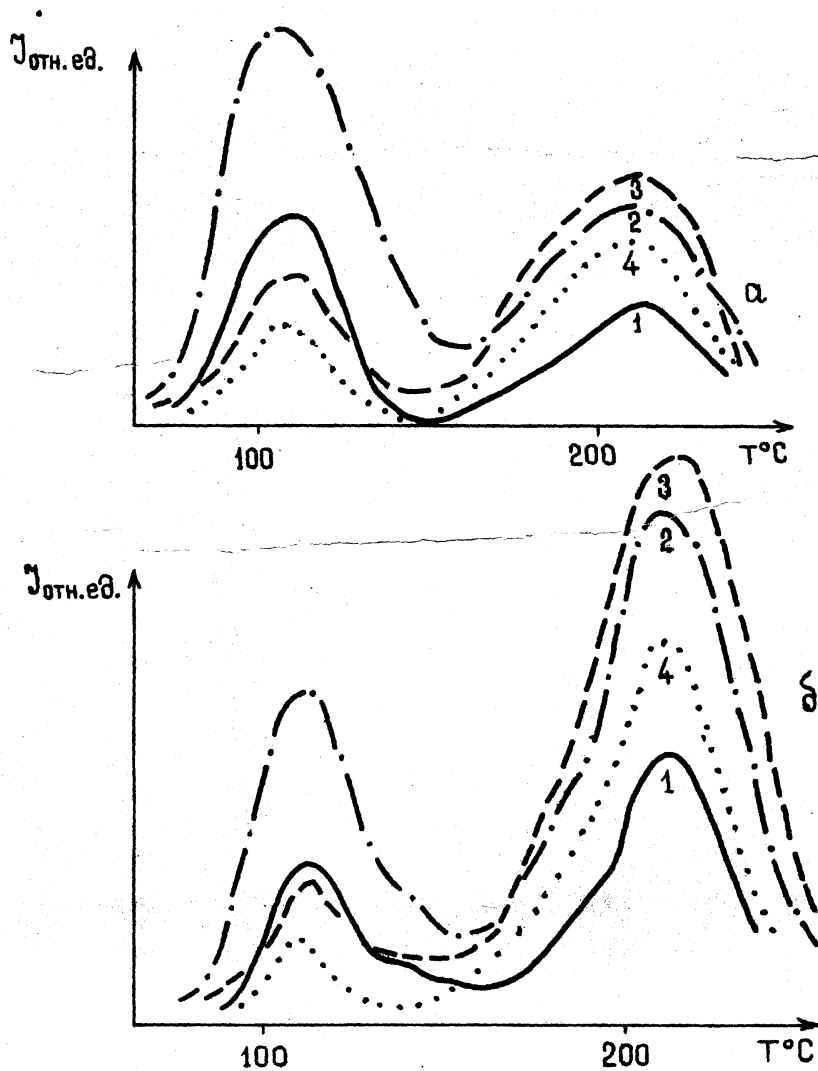


Рис.2 Кривые ТЛ кристаллов а) LiF-MgO ,
 б) LiF-MgF_2 после отжига от температур:
 1. 20°C , 2. 400°C , 3. 650°C , 4. 750°C .

$10^{-4}\%$ не обнаружен. Таким образом, при фторировании должна уменьшаться концентрация кислородсодержащих центров и увеличиваться концентрация бескислородных центров.

Кривые термолуминесценции фторированных 0,1% CaF_2 кристаллов $\text{LiF} - \text{MgO}$ и $\text{LiF} - \text{MgF}_2$ представлены на рис.1. (кривые 2 и 4). Из графиков видно, что при фторировании заметно уменьшается интенсивность пиков T_I и увеличивается T_4 . Можно предположить, что в состав центра захвата, ответственного за пик T_I входят Mg и O , а центра T_4 - Mg без кислорода.

Влияние предварительной термообработки на ТЛ кристаллов отражено на рис.2. Кристаллы выдерживались при температуре отжига в течение 1 часа и затем медленно охлаждались до комнатной температуры.

Интенсивность пика T_I после отжига до температуры 400°C увеличивается, а затем резко падает и становится меньше интенсивности пика кристалла, не подвергнутого термообработке. На основании этого можно предположить, что центр захвата, ответственный за пик T_I , не может быть MgO , как указывалось авторами работы [14], так как термическая устойчивость такого центра должна быть значительно выше. На рис.3. представлены спектры инфракрасного поглощения исследуемых кристаллов.

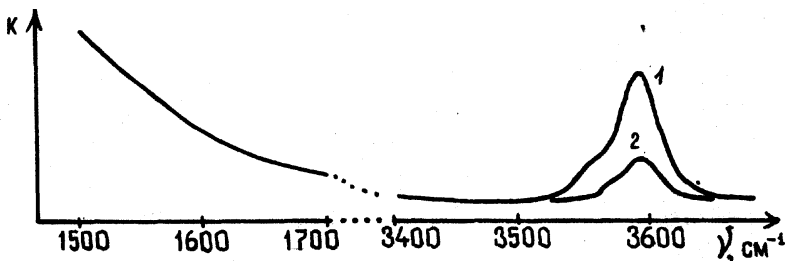


Рис.3. Спектры инфракрасного поглощения кристаллов
1. LiF-MgO , 2. LiF-MgF_2

Полоса с максимумом при $\nu = 3594 \text{ см}^{-1}$ соответствует ионам OH или H_2O . Но так как в спектре не обнаружены полосы, связанные с деформационными колебаниями воды, которые должны наблюдаться в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$, то можно утверждать, что этот пик соответствует ионам OH , причем содержание гидроксила в

кристаллах LiF - MgO значительно больше, чем в LiF-MgF₂.

Из рассмотрения всего изложенного можно сделать вывод, что центр захвата, ответственный за пик T₁, по-видимому, MgOH в узлах решетки LiF. Mg⁺⁺ замещает Li⁺, а OH⁻ замещает F. Таким образом образуется эффективная ловушка для электронов. Центрами захвата, ответственными за пик T₄, могут быть различные комплексы иона Mg⁺⁺ в узлах решетки с катионной вакансией (Mg⁺⁺V_c⁻) либо фаза MgF₂/I7/.

Авторы благодарят И.Л.Лапидеса за снятие и интерпретацию спектров ИКС.

Литература

1. Zimmerman D.V., Cameron J.R.-Health Phys., 1966, 12, 525.
2. Grant R.M., Cameron J.R.-Journ.Appl.Phys., 1966, 37, 3791.
3. Christy R.W., Jonson N.M., Wilbard R.R.-J.Appl.Phys., 1967, 38.
4. Claffy F.W.-Phys.Stat.Sol., 1967, 22, 71.
5. Klick C.C., Claffy E.W., Gorbies S.C., Attix E.H., Shulman J.H., Ablard J.G.-Journ.Appl.Phys., 1967, 38, 3867.
6. Грубе М.М., Шварц К.К., Грант З.А. - Изв.АН Латв.ССР, сер. физ.-техн.наук, 1968, №4, 7.
7. Nakasima T.V.-Journ.Appl.Phys., 1968, 39, 4811.
8. Jackson J.H., Harris A.M.-Phys.Letters, 1969, A29, 423.
9. Mayhugh M.R., Christy R.W.et al.-Journ.Appl.Phys., 1970, 41.
10. Mayhugh M.R.-Journ.Appl.Phys., 1970, 41, 12.
11. Miller L.D., Burz R.H.-Journ.Appl.Phys., 1970, 41, N 9.
12. Панова А.Н., Угланова В.В., Чаркина Т.А. - В кн.: Монокристаллы и техника, 1970, 3, 78.
13. Nakasima T.V.-J.Phys.C:Solid State Phys., 1971, 4, 9.
14. Шварц К.К., Кристансон Я.Ж., Лусис Д.Ю., Подиць А.В. - В кн.: Радиационная физика. Рига, Изд-во "Зинатне", 1967.
15. Шахнович М.И., Чубенко А.И. - В кн.: Радиационная физика. Рига, Изд-во "Зинатне", 1966.
16. Степанов И.В., Феафилов П.П. - В кн.: Рост кристаллов. 1957.
17. Dubois M., Berge P.-Journ.Phys., 1964, 25.

ABOUT THE NATURE OF THE CAPTURE CENTRES OF CRYSTALS OF LiF-Mg

A.I.Nepomnyashchikh, A.A.Bohr-Sergeyev, N.E.Antipina,
A.V.Egranov

There the thermoluminescent (TL) curves of LiF crystals mixed with MgO and MgF₂, the influence of thermal treatment on the TL, the infrared absorption spectrum are examined.

On the obtained data there is a model of the capture centres responsible for peaks at temperatures of 110°C (T₁), 210°C (T₄). The centre T₁ - MgOH in the grating knots is a trap for the electrons, the centre T₂ is a complex of (Mg⁺⁺Vc⁻) or the pure MgF₂.