

УДК 535.377

НЕПОМНЯЩИХ А. И., МИРОНЕНКО С. Н., ЧЕРНОВ В. Г.
и ТАТАРИНОВ А. Г.

**О РОЛИ КИСЛОРОДА В ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ LiF — Mg, Ti**

Термолюминесцентные детекторы на основе LiF — Mg, Ti широко используются для дозиметрии фотонного излучения. Тем не менее до настоящего времени не выяснены многие детали механизма термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в основном дозиметрическом пике при 200° С. В работах [1, 2] предполагается, что центрами свечения в кристаллах LiF — Mg, Ti являются титаново-кислородные комплексы. Однако достаточно строго на основе корреляции между выходом ТСЛ и концентрацией титана доказано лишь то, что титан образует центры свечения в кристаллах LiF [3, 4]. В работах [5, 8] на основании исследований оптических свойств, ЭПР и электропроводности сделаны предположения о том, что в состав центров свечения кристаллов LiF — Mg, Ti входит четырехвалентный титан и кислород. В работе [9] предложена конкретная модель этого центра в виде $Ti^{4+}O^{2-}V_c^-V_c^-$, где V_c^- — катионная вакансия. Тем не менее вопрос об участии кислорода в ТСЛ кристаллов LiF — Mg, Ti является открытым, так как отсутствуют прямые экспериментальные доказательства вхождения кислорода в состав центров свечения, ответственных за ТСЛ.

Вопрос об участии кислорода в ТСЛ кристаллов LiF — Mg, Ti является принципиальным не только с познавательной, но и с практической точки зрения. Это связано с тем, что способы получения термолюминофоров для дозиметрии включают активацию LiF бескислородными соединениями MgF_2 и Li_2TiF_6 [3, 4, 10, 11], Li_2TiF_6 и $LiF \cdot HF$ [12], что, казалось бы, исключает возможность образования кислородсодержащих центров. С другой стороны, при выращивании кристаллов LiF, активированных окисью титана, создаются те же центры люминесценции, что и при активации титаном без кислорода [7, 9].

В настоящей работе приводятся результаты исследования поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и ТСЛ кристаллов LiF — Mg, Ti с различным содержанием кислорода. Кристаллы LiF, активированные MgF_2 и TiO_2 , выращивали по методике, описанной в [13]. Для уменьшения концентрации кислорода в кристаллах применяли фторирование расплава продуктами термического разложения фторошпаста (C_2F_4) и гидрофторида лития ($LiF \cdot HF$) или добавляли в исходную шихту определенное количество гидроксида лития.

Спектры поглощения выращенных кристаллов измеряли на автоматизированной установке, состоящей из вакуумного монохроматора ВМР-2, управляемого ЭВМ СМ-1. Фотолюминесценцию кристаллов регистрировали на этой же установке через монохроматор МДР-2 с ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов. В качестве источника возбуждения использовали дуоплазматрон с током водорода или лампу ВМФ-25. Кривые ТСЛ снимали на лабораторной установке ТЛДУ, аттестованной по 3-му разряду.

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности ТСЛ пика 200° С от содержания LiH, $LiF \cdot HF$ и C_2F_4 в расплаве, нормированные на значения интенсивности ТСЛ кристаллов LiF — Mg, Ti, не подвергнутых гидрированию или фторированию. Как гидрирование расплава, так и фторирование приводит к закономерному уменьшению интенсивности ТСЛ. Наиболь-

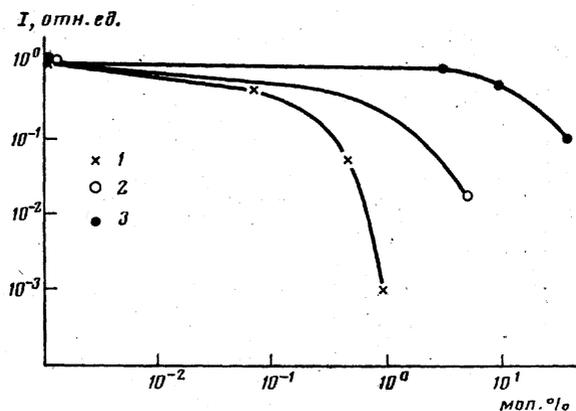


Рис. 1. Зависимость выхода ТСЛ кристаллов LiF — Mg, Ti от содержания LiH (1), C_2F_4 (2), HF (3)

шее влияние на ТСЛ кристаллов LiF — Mg, Ti оказывает гидрид лития, который при содержании в расплаве около 1 мол. % уменьшает пик 200° С в 100 раз. Влияние фторопласта несколько слабее. Еще слабее проявляется фторирование расплава с использованием гидрофторида лития, так как его разложение на LiF и HF начинается уже при 110—130° С и фторирующее действие оказывает та часть HF, которая адсорбируется в шихте.

Спектры поглощения выращенных кристаллов показаны на рис. 2. Для кристаллов LiF — Mg, Ti, не подвергнутых гидрированию и фторированию (кривая 1), наблюдаются полосы поглощения при 6,2; 7,2; 9,2 и 10,5 эВ, которые, согласно [14], связаны с присутствием в кристаллах LiF кислородсодержащих комплексов. Возбуждение кристаллов во всех этих полосах

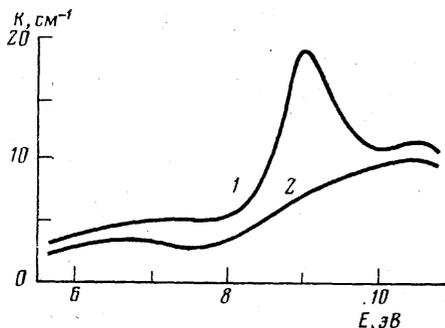


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов LiF — Mg, Ti, не подвергнутых фторированию (1) и с добавкой 5 мол. % C_2F_4 (2)

приводит к появлению свечения с максимумом при 3,1 эВ. Для кристалла LiF — Mg, Ti, выращенного с добавлением в шихту 5 мол. % фторопласта (кривая 2), поглощение в полосах, обусловленных присутствием кислородсодержащих примесей, значительно меньше. Намного меньше для этого кристалла и интенсивность ФЛ, возбуждаемой в полосах 7,7 и 9,2 эВ (см. таблицу). Для кристаллов LiF — Mg, Ti с добавлением гидрида лития отдельных полос, связанных с поглощением кислородсодержащими центрами, выделить не удастся, так как в соответствующей области спектра наблюдается

диффузное поглощение, обусловленное, по-видимому, недостаточным совершенством этих кристаллов. В то же время здесь имеет место ФЛ с максимумом свечения при 3,1 эВ, возбуждаемая в тех участках спектра, где расположены полосы, связанные с кислородсодержащими центрами. Интенсивность ФЛ монотонно уменьшается с увеличением содержания гидрида лития в расплаве (таблица), что, несомненно, связано с уменьшением кислородсодержащих центров в этих кристаллах.

Из полученных результатов следует, что гидрирование и фторирование расплава при выращивании кристаллов LiF — Mg, Ti, приводящее к удалению кислорода из расплава и уменьшению концентрации кислородсодержащих центров, вызывает снижение выхода ТСЛ. Без проведения специальных исследований трудно указать конкретный механизм разрушения кислородных комплексов. По-видимому, при добавлении в расплав гидрида лития происходит восстановление присутствующих в расплаве

**Влияние гидрирования и фторирования на выход фотолюминесценции
и ТСЛ кристаллов**

Энергия возбуждения, эВ	I/I ₀ при содержании примеси				
	0,01% LiH	0,1% LiH	0,4% LiH	1% LiH	5% C ₂ F ₄
Фотолюминесценция					
6,2	1,17	0,74	0,82	0,03	—
7,2	1,26	1,09	1,00	0,07	—
7,7	1,58	1,24	0,2	0,01	0,017
9,2	0,65	0,6	0,07	0,008	0,006
10,5	0,85	0,8	0,13	0,004	—
Термостимулированная люминесценция					
	0,59	0,6	0,04	0,001	0,0026

Примечание. I₀, I — фотолюминесценция и ТСЛ кристаллов LiF—Mg, Ti, не подвергавшихся и подвергнутых гидрированию и фторированию соответственно.

кислородных соединений, в том числе окиси титана, с образованием паров воды, которые выводятся из расплава. Введение в исходную шихту гидрофторида лития и фторошласта приводит к их разложению при высокой температуре с выделением HF и свободного фтора соответственно. Взаимодействие HF и фтора с кислородными соединениями также вызывает их восстановление и удаление кислорода из расплава.

Сопоставление интенсивности ТСЛ с интенсивностями ФЛ, обусловленной поглощением возбуждающего излучения кислородсодержащими центрами для гидрированных и фторированных кристаллов, проведено в таблице. Для полос 9,2 и 10,5 эВ наблюдается полная корреляция между интенсивностями ТСЛ и ФЛ: уменьшение интенсивности ТСЛ и ФЛ в этих полосах практически одинаковое. Для остальных полос уменьшение интенсивности ФЛ более слабое, чем уменьшение интенсивности ТСЛ, но тоже хорошо коррелирует с уменьшением ТСЛ.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что в состав центров свечения, проявляющихся при ТСЛ кристаллов LiF—Mg, Ti, входит кислород. При синтезе термолюминофоров на основе LiF—Mg, Ti с использованием активаторов в виде фтористых солей образование титано-кислородных комплексов происходит при взаимодействии титана с кислородом, всегда присутствующим в исходном сырье, так как даже во фториде лития, полученном из гидрофторида лития во фторирующей атмосфере, содержится 10⁻²—10⁻⁴% кислорода [15], а титан вводится в концентрациях 10⁻³—5·10⁻⁴ мол.%, т. е. кислорода, находящегося в сырье, вполне достаточно для перевода титана в окисную форму.

Институт геохимии
им. А. П. Виноградова

Сибирского отделения Академии наук СССР

Литература

1. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егрянов А. В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск, 1984. 112 с.
2. Taylor G. C., Lilley E. J. Phys. D: Appl. Phys., 1982, v. 15, p. 2053.
3. Rossiter M. J., Rees-Evans D. B., Ellis S. C., Griffiths A. B. J. Phys. D: Appl. Phys., 1971, v. 4, p. 1245.
4. Sossiter M. J., Rees-Evans D. B., Ellis S. C. Riso Rept., 1971, 249, pt. 3, p. 1003.
5. Davies J. J. J. Phys. C: Solid State Phys., 1974, v. 7, p. 599.
6. Hoffman K., Ross D. Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 45, p. 263.
7. Jain S. C., Sootha G. D. Phys. Stat. Sol. (v), 1967, v. 22, p. 505.
8. Stoebe T. G., Watanabe S. Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 22, p. 11.
9. Radzhabov E. A. Phys. Stat. Sol. (b), 1983, v. 115, p. 83.
10. Patent USA, 1059518, 1976.
11. Patent GDR, 115484, 1966.
12. Гаркуша В. А., Кузьмин Ю. И. Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Синтез, свойства и технология люминофоров для отображения информации». Ставрополь: ВНИИ люминофоров, 1982, с. 63.
13. Мироненко С. Н. В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск: Наука, 1985, с. 110.
14. Chase B. D., McClure D. S. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 74.
15. Мироненко С. Н., Непомнящих А. И., Икрами Д. Д., Парамзин А. С., Разимов М. Э. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1985, т. 30, с. 504.