

УДК 535.37 : 548.0

ЗАПАСАНИЕ РАДИАЦИОННО-НАВЕДЕННЫХ МАГНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF-Mg, Ti

Непомнящих А. И., Роголев Б. И., Чернов В. Г.

Предложена модель процесса радиационного накопления центров окраски в термолюминофоре LiF-Mg, Ti, на основе которой произведены расчеты концентрации радиационно-восстановленных магниевого центров в зависимости от плотности возбуждения и поглощенной дозы. Получены экспериментальные дозовые зависимости запасаения этих центров под действием гамма-излучения, которые хорошо согласуются с расчетами.

Одной из основных задач радиационной физики твердого тела является создание радиационно-чувствительных материалов. Среди них особый интерес представляют материалы, в которых эффективность образования радиационно-наведенных центров окраски зависит от плотности возбуждения в треке ионизирующей частицы, что создает основу для решения одной из проблем дозиметрии — детектирования нейтронного излучения в смешанных гамма-нейтронных полях [1].

В кристаллах LiF, активированных магнием, процессом, зависящим от плотности возбуждения, является образование магниевого центров окраски. Под действием ионизирующего излучения примесь магния, присутствующая в кристалле в виде двухвалентных ионов, компенсированных катионными вакансиями (Mg^{2+} -центры), последовательно восстанавливается до одновалентного и атомарного состояний, образуя соответственно Mg^+ - и Mg^0 -центры. В оптическом поглощении восстановленным магниевым центрам соответствуют полосы с максимумами при 4.0 и 5.5 эВ [2].

При нагревании облученных кристаллов LiF-Mg, Ti (Ti образует центры свечения) происходит преобразование восстановленного магния в исходную двухвалентную форму, сопровождающееся термостимулированной люминесценцией (ТСЛ). Термообесцвечиванию полосы 4.0 эВ соответствует пик ТСЛ с температурой максимума в районе 200 °С — основной дозиметрический пик для детектирования фотонного излучения. С термообесцвечиванием полосы 5.5 эВ связан пик ТСЛ с температурой максимума в районе 260 °С, обладающий повышенной чувствительностью к ионизирующему излучению с высокой плотностью возбуждения [1, 2].

Процесс преобразования энергии ионизирующего излучения в ТСЛ можно разделить на три стадии. На первой стадии происходит поглощение ионизирующего излучения и преобразование энергии образовавшихся при этом вторичных заряженных частиц в энергию термализованных элементарных электронных возбуждений кристалла (электронов, дырок, экситонов). На второй стадии распад экситонов и захват электронов и дырок соответствующими ловушками приводит к запасаению собственных и примесных дефектов в кристаллической решетке детектора. И наконец, при нагреве детектора происходит распад метастабильных дефектов решетки с частичным преобразованием запасаенной ими энергии в ТСЛ. Первая стадия процесса определяет энергию, передаваемую ионизирующим излучением детектору. Она может быть охарактеризована количеством и размерами треков, энергией, необходимой для создания одного электронного возбуждения, и распределением плотности электронных возбуж-

дений в треках. Вторая и третья стадии определяются конкретными механизмами взаимодействия элементарных возбуждений с ионами основного вещества и примесей данного детектора.

Для термолуминофора LiF-Mg, Ti имеется большое количество работ, в которых предложены различные механизмы как запасаения энергии ионизирующих излучений, так и термовысвечивания (см., например, [3-6]). Однако часть этих работ имеет полуфеноменологический характер и не дает представления о происходящих в фосфоре процессах [3, 4]. В тех же работах, где авторы используют для описания процессов микроскопическую теорию, не учитывается факт локальности взаимодействия излучения с веществом и вследствие этого невольно отождествляются временные характеристики микроскопического процесса (релаксация возбуждения в треке) с дозовыми зависимостями запасаения светосумы [5, 6].

Целью настоящей работы является построение теоретической модели процессов накопления F- и Mg-центров окраски в кристаллах LiF-Mg, Ti под действием гамма-излучения.

В настоящее время общепризнанным является экситонный механизм образования F-центров в щелочно-галогидных кристаллах [7]. Аналогичный механизм наиболее вероятен и для процесса радиационного преобразования Mg^{2+} -центров в Mg^+ -центры, которые представляют собой ионы Mg^+ , расположенные рядом с дивакансией. Образование таких центров путем захвата электрона Mg^{2+} -центром и последующего подхода к ним анионных вакансий маловероятно при низких температурах, когда движение анионных вакансий заморожено. В то же время известно, что эффективность образования Mg^+ -центров не уменьшается с понижением температуры вплоть до 77 К [2]. Таким образом, механизм радиационного образования Mg^+ -центров можно представить следующим образом. Распад экситона рядом с Mg^{2+} -диполем приводит к образованию пары F—H в высоком колебательном состоянии. Затем электрон F-центра переходит на Mg^{2+} в энергетически более выгодное состояние, а H-центры преобразуются в X_3^- -центры [2]. Выход такого процесса должен быть достаточно высоким, так как обратная рекомбинация пары F—H становится невозможной.

Свободные электроны и дырки, образовавшиеся в кристалле LiF-Mg, Ti, рекомбинируют на титановокислородных центрах, приводя к появлению активаторной люминесценции, а также взаимодействуют с магниевыми центрами, изменяя их валентное состояние. При комнатной температуре захват электрона Mg^+ -центром приводит к образованию Mg^0 -центров. Электронный механизм этого преобразования подтверждается опытами по фотообесцвечиванию Mg^+ -центров [2]. Возможен также обратный процесс: захват дырки Mg^0 -центром с образованием Mg^+ -центра [8].

На основании изложенного в основу модели запасаения положены следующие предложения: гамма-кванты создают в кристалле треки с некоторым эффективным объемом V_1 , равномерно заполненные термализованными электронами и дырками с начальной концентрацией N_0 ; рекомбинация генетически связанных электронно-дырочных пар приводит к образованию экситонов, начальная концентрация которых E_0 пропорциональна плотности возбуждения, т. е. $E_0 = A_0 N_0$; оставшаяся часть электронов и дырок образует начальную плотность свободных зонных носителей с начальной концентрацией $N_{e0} = N_{p0} = (1 - A_0) N_0$; в процессе релаксации трека происходит распад экситонов с образованием

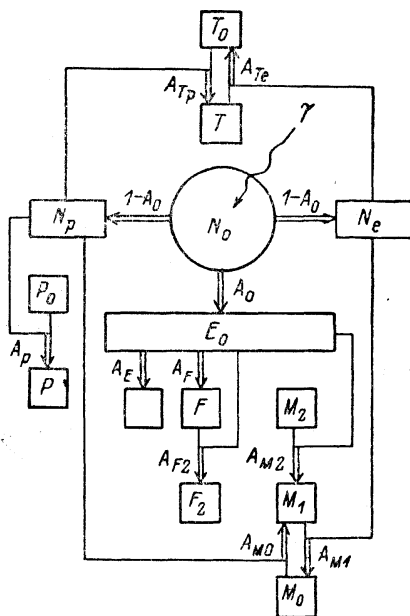


Рис. 1. Схема процессов, происходящих в LiF-Mg, Ti под действием ионизирующего излучения.

F- и Mg⁺-центров, захват электронов электронными, а дырок — дырочными ловушками и рекомбинация электронов и дырок на титановокислородных центрах; F-центры могут преобразовываться в агрегатные F₂-центры; образующиеся при распаде экситонов H-центры полностью преобразуются в X₃⁻центры и другие дырочные центры, стабильные при комнатной температуре, и не влияют на кинетику накопления электронных центров.

Схема процессов, происходящих при запасании энергии ионизирующего излучения в кристалле LiF-Mg, Ti, приведена на рис. 1. Математическая модель процесса накопления центров окраски в треке ионизирующей частицы описывается системой дифференциальных уравнений

$$\dot{E} = -(A_F + A_{F_2} + A_{M_2}M_2 + A_E)E, \quad (1)$$

$$\dot{F} = (A_F - A_{F_2}F)E, \quad (2)$$

$$\dot{M}_2 = -A_{M_2}M_2E, \quad (3)$$

$$\dot{M}_1 = A_{M_2}M_2E - A_{M_1}M_1N_e + A_{M_0}M_0N_p, \quad (4)$$

$$\dot{M}_0 = A_{M_1}M_1N_e - A_{M_0}M_0N_p, \quad (5)$$

$$\dot{T} = A_{Tp}(T_0 - T)N_p - A_{Te}TN_e, \quad (6)$$

$$\dot{p} = A_p(p_0 - p)N_p, \quad (7)$$

$$\dot{N}_p = -(A_p(p_0 - p) + A_{Tp}(T_0 - T) + A_{M_0}M_0)N_p, \quad (8)$$

$$\dot{N}_e = -(A_{M_1}M_1 + A_{Te}T)N_e, \quad (9)$$

где E , N_e , N_p , F , M_2 , M_1 , M_0 , T , T_0 , P , P_0 — соответственно концентрации в треке экситонов, свободных электронов и дырок, F-, Mg²⁺-, Mg⁺-, Mg⁰-центров, центров рекомбинации и титановокислородных центров, захваченных

дырок и дырочных ловушек; A_F , A_{F_2} , A_{M_2} , A_E , A_{M_1} , A_{M_0} , A_{Te} , A_{Tp} , A_p — соответственно вероятности образования F-, F₂- и Mg⁺-центров, непродуктивного распада экситона образования и разрушения Mg⁰-центра, образования титанового центра рекомбинации, рекомбинации на нем свободного электрона и захвата дырки дырочной ловушкой.

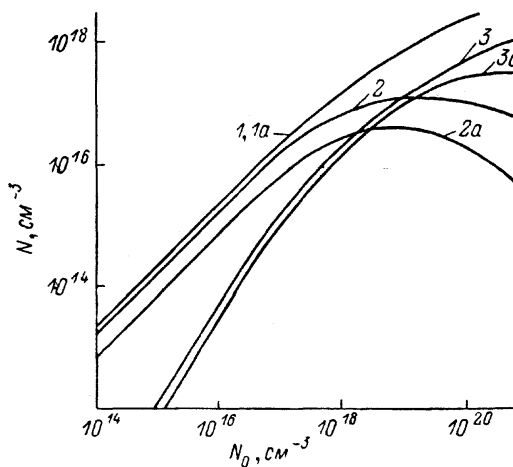


Рис. 2. Расчетные зависимости концентраций центров F (1, 1a), Mg⁺ (2, 2a) и Mg⁰ (3, 3a) от плотности возбуждения в треке.

Исходная концентрация центров Mg²⁺ — 10¹⁸ см⁻² (1, 2, 3) и 2·10¹⁷ см⁻² (1a, 2a, 3a).

Систему уравнений (1)–(9) решали численно с использованием метода Рунге—Кутты—Фельдберга 4–5 порядка. Непосредственными результатами решения являлись кинетические кривые для концентраций центров окраски и элементарных электронных возбуждений. Проследивая кинетику до стадии, на которой концентрация свободных носителей становилась пренебрежимо малой по сравнению с начальной, получили концентрации центров окраски в релаксированном треке (в дальнейшем просто «трек»). Зависимости концентраций F- и Mg-центров в треке от плотности возбуждения показаны на рис. 2. При малых плотностях возбуждения, соответствующих треку гамма и рентгеновского кванта F- и Mg⁺-центры накапливаются по линейному закону, а Mg⁰-центры — по квадратичному. При большой плотности возбуждения (треки протонов и ядер отдачи) концентрация Mg⁺-центров уменьшается, а Mg⁰-центров стремится к насыщению; закон накопления F-центров остается близким к линейному.

Концентрация центров окраски в треке является микроскопической величиной и непосредственно в эксперименте не изменяется. Для определения дозовых зависимостей концентраций центров окраски необходимо суммировать треки с учетом степени их перекрытия. Вероятность перекрытия некоторой точки кристалла K треками определяется законом Пуассона, параметром которого в случае однородного трека является произведение объема трека на концентрацию треков, соответствующую заданной дозе.

Расчет производили на ЭВМ ЕС-1061 с двойной точностью. Результаты расчетов представлены сплошными линиями на рис. 3, на котором нанесены также концентрации соответствующих центров, полученные экспериментально.

Для измерения дозовых зависимостей накопления Mg^{+} и Mg^0 -центров использовали кристаллы LiF-Mg, выращенные методом Киропулоса. Магний вводили в шихту в виде MgF_2 в концентрациях от 0.003 до 0.3 вес%. Образцы облучали при комнатной температуре гамма-квантами (^{60}Co) в диапазоне доз 10^2 — 10^6 Гр. Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре «Спекорд UV-VIS» в области 1.6—6.2 эВ. Измерение фотолюминесценции Mg^0 -центров производили на установке, созданной на базе монохроматора ВМР-2, при возбуждении в области 5.5 эВ от лампы ЛДД-400 и регистрации люминесценции относительно образца сравнения при помощи ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Пересчет коэффициентов поглощения в концентрации соответствующих центров производили по формуле Смакула.

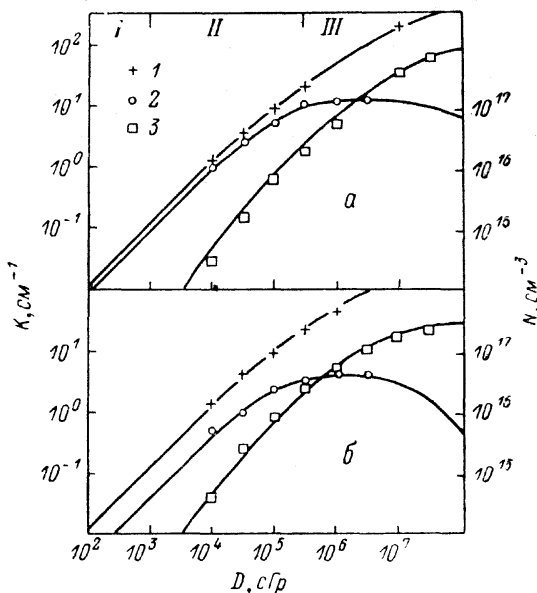


Рис. 3. Дозовые зависимости накопления центров F (1), Mg^{+} (2) и Mg^0 (3) в кристаллах LiF-Mg под действием гамма-излучения.

Содержание MgF_2 в расплаве — 0.05 (а) и 0.01 (б) вес%.

Экспериментальные значения концентраций центров окраски в кристаллах LiF-Mg с различным содержанием магния показаны на рис. 3, где они сопоставляются с результатами расчетов. Римскими цифрами I, II, III на дозовых зависимостях выделены области малых, средних и больших доз. При малых дозах, когда перекрытие треков мало, дозовые зависимости вследствие аддитивности концентраций дефектов, образовавшихся в отдельных треках, линейны при любом виде плотностных зависимостей в треке. В области больших доз, соответствующих многократному перекрытию треков, поведение дозовых зависимостей накопления центров окраски совпадает с поведением плотностных зависимостей, показанных на рис. 2. Это совпадение обусловлено тем, что по мере увеличения степени перекрытия треков относительные флуктуации плотности возбуждения по объему кристалла становятся меньше. На переходном участке II проявляется влияние как плотностной зависимости в треке, так и неоднородности распределения плотности возбуждения по объему кристалла. Линейные при малой плотности возбуждения зависимости для F- и Mg^{+} -центров дают в этой области линейные дозовые зависимости. Для Mg^0 -центров квадратичная плотностная зависимость проявляется в дозовой зависимости, как субквадратичная.

Эффективность образования F-центров не зависит от содержания магния, в то время как максимальная концентрация Mg^{+} -центров и уровень насыщения Mg^0 -центров увеличиваются с ростом содержания магния. Высокий выход Mg^{+} -центров, достигающий 0.2 на одно образовавшееся при облучении элемен-

тарное возбуждение, указывает на эффективность процесса преобразования магниевых центров под действием ионизирующего излучения. В целом хорошее совпадение результатов расчетов и экспериментальных дозовых зависимостей концентраций центров окраски в облученных кристаллах LiF-Mg подтверждает правильность модели двухступенчатого преобразования магния и принятую в расчетах модель гамма-трека в виде эффективного объема, равномерно заполненного элементарными возбуждениями.

Литература

- [1] Непомнящих А. И., Чернов В. Г., Татарinov А. Г. // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск, 1985. С. 120—124.
- [2] Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск, 1984. 111 с.
- [3] Inabe K., Takeuchi N. // Jap. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 6. P. 1165—1168.
- [4] Inabe K., Takeuchi N., Nakamura S. // Radiat. Phys. Chem. 1982. V. 19. N 4. P. 329—333.
- [5] Chen R., McKeever S. V. S., Durrani S. A. // Phys. Rev. B. 1981. V 24. N 9. P. 4931—4944.
- [6] Ramos B. S., Hernandez A. J., Murrietta S. H. e. a. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 12. P. 8164—8170.
- [7] Клиггер М. И., Лущик Ч. В., Машовец Т. В. // УФН. 1985. Т. 147. В. 3. С. 523—558.
- [8] Kos H.-J., Takeuchi N. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 57. P. K171—K174.

Поступило в Редакцию 6 апреля 1988 г.
В окончательной редакции 1 сентября 1988 г.