

УДК 538.958

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiF, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

А.И. Непомнящих, А.А. Шалаев, А.К. Субанакон, А.С. Паклин, Н.С. Бобина,
А.С. Мясникова, Р.Ю. Шендрик, Б.Г. Базаров

Работа проведена при поддержке проекта СО РАН №34, РФФИ №11-03-00867
и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК №П1243)

Рассмотрено выращивание монокристаллов LiF с примесью меди методом Чохральского. Концентрация меди варьировалась в пределах от 0,0004 до 0,002%. Также были измерены спектры свечения, возбуждения и оптического поглощения. В спектре свечения наблюдается полоса 450 нм при возбуждении в 250 нм. Предполагается, что эта полоса обусловлена наличием Cu^+ центров в полученных образцах. Рассмотрены механизмы захвата и рекомбинации в процессе термолюминесценции.

Ключевые слова: фторид лития, термолюминесцентный детектор, точечные дефекты, метод Чохральского.

GROWTH OF LiF MONOCRYSTALS, ACTIVATED BY UNIVALENT COPPER IONS
A.I. Nepomnyashchikh, A.A. Shalaev, A.K. Subanakov, A.S. Paklin, N.S. Bobina, A.S. Myasnikova,
R.Yu. Shendrik, B.G. Bazarov

LiF monocrystals with copper impurity were grown by the Czochralski method. Copper concentration ranged from 0,0004 to 0,002%. In order to determine a copper valence impurity, the EPR, emission, excitation and absorption spectra were measured. We found emission peak at 450 nm and excitation peak at 250 nm. It is suggested, that these band is the result of Cu^+ centers presence in the samples. The mechanisms of trapping and recombination in the process of thermoluminescence are considered.

Keywords: lithium fluoride, thermoluminescence detector, point defects, Czochralski method.

В последнее время в мировой дозиметрической практике большое распространение получили термолюминофоры на основе фторида лития. Такие их достоинства, как тканеэквивалентность, избирательная чувствительность к нейтронам и продуктам деления, миниатюрность, длительное сохранение информации, отсутствие влияния мощности дозы до 10^{11} рад/с, привлекают внимание исследователей, практиков и разработчиков. Особо следует отметить широкий диапазон измерений и высокую чувствительность по сравнению с другими способами регистрации ионизирующих излучений.

В Институте геохимии СО РАН была разработана технология получения монокристаллических детекторов LiF:Mg,Ti (ДТГ-4) [1], которые по всем параметрам превышают стандартный ТЛД-100. Однако все большую популярность приобретают детекторы, основанные на LiF:Mg,Cu,P (кратко LiF(MCP)). Обладая всеми достоинствами ТЛД-100, они характеризуются чувствительностью, превосходящей ТЛД-100 более чем в 20 раз, и большей областью линейности зависимости свечения от дозы (до 10 Гр). Так же как и у ТЛД-100, энергетический отклик этих детекторов не зависит от энергии поглощенных фотонов, и практически не происходят потери информации при хранении [2]. Основным недостатком, препятствующим практическому применению дозиметров на основе LiF(MCP), является потеря чувствительности после отжига при 240 °С в течение 10 мин (стандартный отжиг). В литературе имеются данные, что такая потеря чувствительности люминофоров LiF(MCP) объясняется переходом Cu^+ в состояние Cu^{2+} [3]. Исходя из этого, предполагается, что для повышения термолюминесцентной (ТЛ) чувствительности LiF(MCP) необходимо присутствие меди в одновалентном состоянии. Еще одним недостатком является высокий уровень фонового сигнала, который ограничивает измерения малых доз. Это связано с тем, что коммерческие детекторы LiF(MCP) представляют собой спрессованные таблетки и имеют высокий уровень хемилюминесценции. Монокристаллические детекторы освобождены от этого недостатка.

В люминофорах LiF:Mg,Ti процессы термолюминесценции проходят через промежуточные стадии, что является причиной низкой чувствительности детекторов [4]. Предполагается, что активирование одновалентными ионами меди позволит избежать промежуточных стадий при рекомбинации. Благодаря этому монокристаллы фторида лития с примесью ионов Cu^+ могут стать матрицей для эффективных тканеэквивалентных детекторов LiF:Mg,Cu, световой выход которых будет существенно выше, чем у существующих образцов.

Выращивание монокристалла $\text{LiF}:\text{Cu}^+$ затруднено тем, что ионы меди нестабильны в одновалентном состоянии и активно восстанавливаются до металлического (Cu^0) или окисляются до двухвалентного состояния. Ионы Cu^+ могут замещать ионы Li^+ в кристаллической решетке без внедрения зарядокомпенсирующих примесей. Трудности такого замещения связаны с тем, что ионный радиус иона Cu^+ (0,96 Å) намного больше, чем ионный радиус иона Li^+ (0,68 Å) [5], в то время как ионы двухвалентной меди имеют меньший ионный радиус (0,72 Å) и легче встраиваются в кристаллическую решетку.

В настоящей статье представлены результаты по выращиванию монокристаллов $\text{LiF}:\text{Cu}^+$ и исследованы их оптические свойства.

Экспериментальные данные

Проблема выращивания монокристаллов фторида лития, активированного ионами одновалентной меди, заключается в необходимости стабилизации Cu (I). Эта задача могла бы быть решена активированием фторида лития соединением CuF . Но при анализе литературных и справочных данных возникает вопрос о возможности получения стабильного соединения CuF .

В качестве исходных компонентов для приготовления шихты были использованы LiF (х.ч.), CuF_2 (х.ч.), CuCl (х.ч.), Li_2CO_3 (ч.д.а.), Cu_2O (ч.д.а.). В ходе поиска путей стабилизации меди в одновалентном состоянии нами было опробовано несколько кристаллизационных смесей:

1. Механическая смесь фторида лития и оксида меди (I).
2. Отожженная смесь фторида лития с фторидом меди (II).

По данным [6], при высоких температурах происходит переход $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, поэтому кристаллизационные смеси подвергали предварительному прокаливанию при 750 °С в течение 15 ч.

3. Отожженная смесь фторида лития с фторидом меди (II) и карбонатом лития.

По данным [7], присутствие лития способствует стабилизации элементов в неустойчивом валентном состоянии. Шихты были приготовлены с добавлением к фториду лития от 1 до 5% смеси, состоящей из $\text{CuF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Li_2CO_3 . Полученные образцы, представляющие собой порошок, отжигали в муфельной печи при 750 °С в течение 15 ч на воздухе.

4. Отожженная смесь фторида лития с хлоридом меди (I).

Реактив хлорида меди (I) при длительном хранении на воздухе приобретает зеленую окраску, что означает его трансформацию в хлорид меди (II) CuCl_2 . Для восстановления меди использовали 0,2 н раствор соляной кислоты [8]. После чего CuCl в количестве от 1 до 5 мас. % добавляли к фториду лития и полученную порошковую смесь отжигали в муфельной печи при 750 °С в течение 15 ч на воздухе. Также нами был апробирован вариант шихты фторида лития, активированного CuCl с добавлением Li_2CO_3 для стабилизации элементов в неустойчивом валентном состоянии, как в предыдущем случае (смесь № 3).

Для того чтобы определить валентность меди в исходном сырье, были проведены ЭПР-измерения на спектрометре RE-1360 ESR. Медь в одновалентном состоянии не детектируется ЭПР. Однако при рентгеновском облучении возможен переход $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. По данным ЭПР-исследования примеси Cu-Ag-P в порошковом $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [9], примесь двухвалентной меди дает сильный и широкий сигнал в диапазоне 2000-4500 эрст. В работе [10] представлен спектр ЭПР кристалла $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$. В нем наблюдается похожий сильный и широкий сигнал, приписываемый двухвалентной медной примеси.

До рентгеновского облучения наших кристаллических смесей в спектрах ЭПР не наблюдается никаких сигналов. После облучения образцов ($I = 20\text{ мА}$, $U = 30\text{ кВ}$) в спектре отожженной смеси фторида лития с хлоридом меди (I) (смесь №4) после рентгеновского облучения появляется сильный и очень широкий бесструктурный сигнал в области 1500-4000 эрст, интенсивность которого зависит от времени облучения образца. В остальных наших образцах такой сигнал не наблюдается. Следовательно, сильный и широкий бесструктурный ЭПР сигнал 1500-4000 эрст в нашем образце смеси $\text{CuCl} + \text{LiF}$, возможно, обусловлен ионами двухвалентной меди.

Чтобы обеспечить необходимые условия для выращивания монокристаллов $\text{LiF}:\text{Cu}^+$, рост кристаллов производился методом Чохральского. Для ростовых процедур была модернизирована серийная установка для выращивания монокристаллов РЕДМЕД-10М. В нашем случае, чтобы предотвратить восстановление меди, необходимо полностью исключить восстановительную атмосферу и создать «инертные» условия. Для этого был сконструирован нихромовый резистивный нагреватель, все элементы нагревательного узла, крепежа и затравкодержатель были выполнены из нержавеющей стали. Подготовленная шихта загружается в платиновую чашку. Для контроля температуры используются платинородиевые термопары. Температура плавления фтористого лития – 810 °С. Выращивание

монокристаллов LiF:Cu⁺ проводилось в атмосфере аргона. Скорость выращивания кристаллов составляла 5-8 мм/ч.

На рис. 1 изображен монокристалл LiF, активированный ионами одновалентной меди. В нижней части кристалла наблюдается появление ячеистой структуры, концентрация примеси меди в расплаве при вытягивании кристалла увеличивается и происходит срыв гладкого фронта кристаллизации. Это связано с концентрационным переохлаждением вблизи фронта кристаллизации. Химический состав шихты и кристаллов определялся методами атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты анализа показали, что содержание меди в разных кристаллах составило от 0,0004 до 0,002%. Как видно из результатов анализа, очень малая часть меди входит в монокристалл – большая часть выпадает на дно чашки в восстановленном состоянии. В работе [10] оценивается концентрация меди в существующем термолуминофоре LiF(MCP). Ее концентрация составляет от 0,0005 до 0,05%.

Были исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения полученных монокристаллов. Фотолуминесценция регистрировалась с помощью монохроматора МДР-2 (1200/мм), фотоумножитель Hamamatsu H6780-04, лампа L2D2. Все измерения производились при комнатной температуре. Образцы облучались рентгеновской трубкой БХВ-12 с палладиевым анодом (35 кВ, 10 мА) в течение 40 мин.

Результаты и обсуждение

Ион Cu⁺ имеет заполненную 3d¹⁰ оболочку в основном состоянии и 3d⁹4s и 3d⁹4p возбужденные состояния. Спектры поглощения ионов Cu⁺ хорошо изучены для ряда щелочно-земельных кристаллов (NaF:Cu⁺[5], NaCl:Cu⁺[11], LiCl:Cu⁺[12] и др.). Кубическое кристаллическое поле расщепляет 3d⁹4p на e_g и t_{2g} четные состояния. В соответствии со спектрами поглощения ионов Cu⁺ предполагается появление двух полос, включающих в себя ¹A_{1g}→¹E_g и ¹A_{1g}→¹T_{2g} переходы [5, 12]. Граница фундаментального поглощения кристалла LiF находится в области глубокого вакуумного ультрафиолета (14,5 эВ или 85,5 нм), что позволяет наблюдать 3d¹⁰→3d⁹4s поглощение, которое располагается около 250 нм в большинстве щелочно-галогенидных кристаллов [12].

На рис. 2 показан спектр поглощения полученных монокристаллов LiF:Cu до и после рентгеновского облучения. Показано, что интенсивность полос 220 и 250 нм уменьшается после облучения. Таким образом, можно сделать вывод, что эти полосы могут быть связаны с присутствием одновалентной меди, которая после облучения переходит в двухвалентное состояние.

На рис. 3 показан спектр свечения кристалла при возбуждении в полосах λ_{exc}= 200 нм и λ_{exc}= 250 нм. Как видно из рисунка, при возбуждении в полосе 200 нм наблюдается широкая полоса с максимумом 410 нм, а при возбуждении в полосе 250 нм полоса сдвигается в длинноволновую область (с максимумом 450 нм). На рис. 4 показан спектр возбуждения кристалла LiF:Cu в полосе люминесценции 450 нм. В этом спектре явно выделяются пики 190 нм, 220 нм и слабый пик 250 нм, что хорошо согласуется со спектром поглощения. Полосы 220 нм и 250 нм появляются в кристаллах LiF после введения в него примеси меди (рис. 4). Из литературы [13] известно, что поглощение металл-кислородных центров находится в области 180-230 нм, а люминесценция наблюдается в области 400-450 нм. Так что полоса возбуждения и поглощения 220 нм может быть обусловлена медь-кислородными центрами. В спектре поглощения выделяется полоса 250 нм. В спектрах возбуждения также присутствует эта полоса, но ее интенсивность крайне низка. Это поглощение может быть соотнесено с Cu⁺ центрами [12].

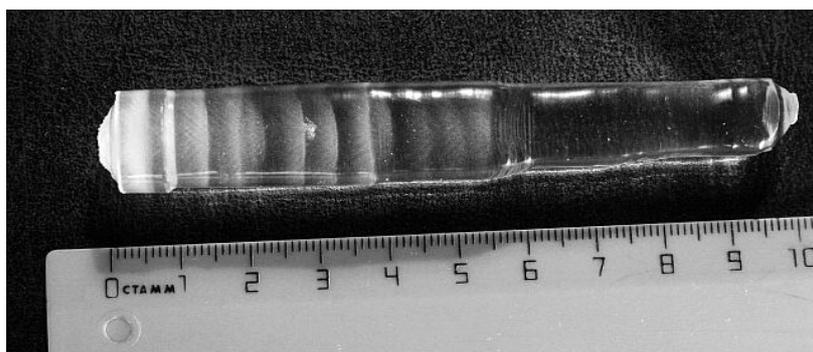


Рис. 1. Монокристалл LiF, активированный ионами одновалентной меди

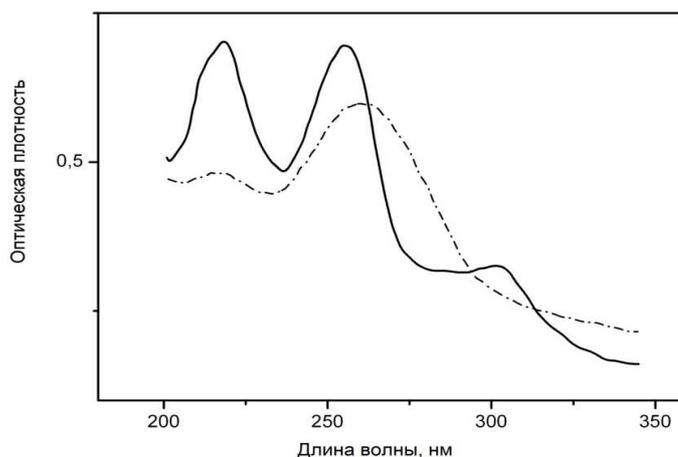


Рис. 2. Спектр поглощения LiF с примесью Cu до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) рентгеновского облучения

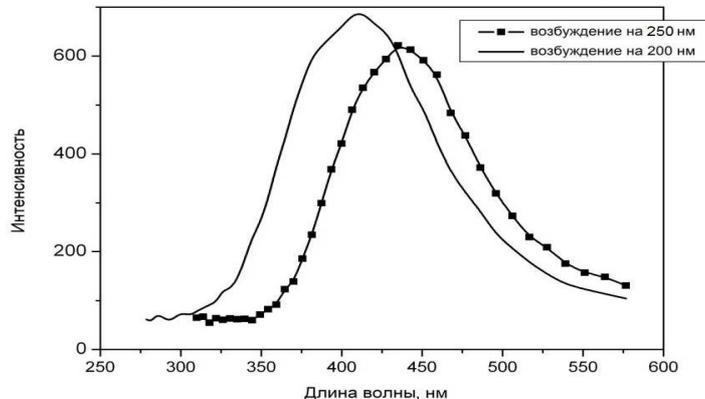


Рис. 3. Спектры свечения кристалла LiF с примесью Cu ($\lambda_{\text{exc}}=200$ нм и $\lambda_{\text{exc}}=250$ нм)

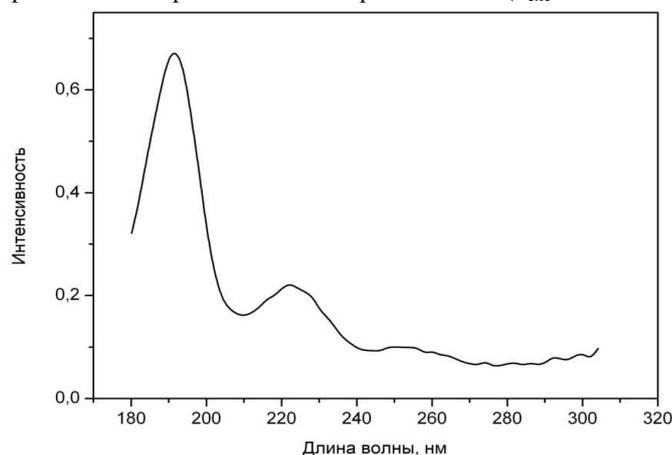


Рис. 4. Спектр возбуждения LiF с примесью меди ($\lambda_{\text{em}} = 450$ нм)

Интенсивности полос поглощения 250 нм и 220 нм одинаковы, но в спектрах возбуждения интенсивность полосы 250 нм значительно слабее полосы 220 нм. Вероятно, причиной низкой интенсивности полосы 250 нм спектра возбуждения является низкая концентрация меди и возможные безызлучательные переходы между медными и кислородными центрами. После облучения Cu^+ центры переходят в Cu^{2+} и образуются F-центры. Пик поглощения на длине волны 260 нм – это пик поглощения F-центров (рис. 2, пунктирная линия) [14].

Заключение

Монокристалл LiF с ионами одновалентной меди представляет собой новую матрицу для эффективного тканеэквивалентного детектора LiF:Mg,Cu. Ионы меди нестабильны в одновалентном состоянии, так как они активно восстанавливаются до металла или окисляются до двухвалентного состояния.

- Кристаллы LiF с примесью меди были выращены методом Чохральского из шихты, специально приготовленной твердофазным синтезом. Химический состав шихты и кристаллов был определен методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание меди в образцах составило 0,0004-0,002%.
- Полоса люминесценции 450 нм и полоса возбуждения 250 нм в кристаллах LiF с примесью меди соответствует Cu^+ , что подтверждается литературными данными. Присутствующие в кристаллах кислородные примеси уменьшают люминесценцию Cu^+ центров.

Литература

1. Непомнящих А.И., Мироненко С.Н., Афонин Г.П., Селявко А.И. Монокристаллические детекторы на основе фтористого лития // Атомная энергия. – 1985. – Т.58. – С. 257-259.
2. Moscovitch M. Personnel dosimetry using LiF:Mg,Cu,P // Radat. Prot. Dosim. – 1999. – V.85. – P. 49.
3. Chen T.C. and Stoebe T.G. Role of copper in LiF:Mg,Cu,P thermoluminescent phosphors // Radiat. Prot. Dosim. – 1998. – V.78. – P. 101.
4. Radzhabov E.A. and Nepomnyashikh A.I. Magnesium color centers at 3.5 and 5.0 eV in lithium fluoride // Phys. Status Solidi A. – 1981. – V.68. – P. 77.
5. McClure D.S. and Weaver S.C. Electronic spectra and electronic structure of the Cu^+ ion in alkali halides // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – V.52. – P. 81.
6. Реми Г. Курс неорганической химии. 2 Т. – М.: ИЛ, 1963. – 881 с.
7. Prokic M. Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors // Appl. Radiat. Isotop. – 2000. – V.56. – P. 97-103.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
9. Can N., Karali T., Townsend P.D. TL and EPR studies of Cu, Ag and P doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ phosphor // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V.39. – P. 2038-2043.
10. Pati R.R., Moharil S.V. Cu^+ emission in LiF // Solid State Comm. – 1995. – V.94. – P. 573-575.
11. Pedrini C. and Jacquier B. Fluorescence of Cu^+ in NaCl single crystals // J. Phys C: Solid State Phys. – 1980. – V.13. – P.9925.
12. Simonetti J., McClure D.S. The 3d-4p transitions of Cu^+ in LiCl and transition-metal ions in crystals // Phys. Rev. B. – 1977. – V.169. – P. 471.
13. Radzhabov E.A. Luminescence centers in LiF:Li₂O // Phys. Status Solidi B. – 1983. – V.115. – P. 25.
14. Pohl R.O. Influence of F centers on the lattice thermal conductivity in LiF // Phys. Rev. – 1960. – V.118. – P. 1499.

Непомнящих Александр Иосифович, доктор физико-математических наук, профессор, зам. директора, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, alshal@igc.irk.ru

Шалаев Алексей Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория физики кристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Субанак Алексей Карпович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, subanakov@mail.ru

Паклин Алексей Сергеевич, инженер, лаборатория физики кристаллов, институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского,

Бобина Наталья Сергеевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория физики кристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского,

Мясникова Александра Сергеевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория физики кристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Шендрик Роман Юрьевич, аспирант, лаборатория физики кристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Nepomnyashikh Alexandr Iosifovich, doctor of physics and mathematics, professor, deputy director, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a.

Shalaev Alexey Alexandrovich, candidate of physics and mathematics, senior researcher, laboratory of physics of crystals, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a.

Subanakov Alexey Karpovich, candidate of chemistry, junior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS. 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, str., 8.

Paklin Alexey Sergeevich, engineer, laboratory of physics of crystals, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a.

Bobina Natalya Sergeevna, candidate of physics and mathematics, researcher, laboratory of physics of crystals, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a.

Myasnikova Alexandra Sergeevna, candidate of physics and mathematics, researcher, laboratory of physics of crystals, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a.

Shendrik Roman Yurievich, postgraduate student, laboratory of physics of crystals, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a.

Bazarov Bair Garmayevich, doctor of physics and mathematics, senior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS. 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, str., 8.