

УДК 538.958

ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ LiF:Cu и LiF:Mg,Cu

© 2015 г. А. А. Шалаев^{1,2}, Н. С. Бобина¹, А. С. Паклин¹,
Р. Ю. Шендрик¹, А. И. Непомнящих^{1,2}

E-mail: alshal@igc.irk.ru

Представлены результаты спектральных исследований оптических и люминесцентных свойств монокристаллов фторида лития, выращенных методом Чохральского, активированных ионами меди и магния. Обсуждены влияние режимов термообработки и зависимость концентрации примеси магния на чувствительность полученных кристаллов LiF:Mg,Cu к ионизирующему излучению.

DOI: 10.7868/S0367676515020258

ВВЕДЕНИЕ

Детекторы на основе фтористого лития сегодня широко применяют в области индивидуальной термолюминесцентной дозиметрии (ТЛД). По сравнению с другими составами, эти детекторы наиболее полно удовлетворяют всему комплексу требований дозиметрического контроля и к тому же тканеэквивалентны [1]. Широкое коммерческое распространение получили четыре типа детекторов: порошковые, таблетизированные, поликристаллические и монокристаллические.

Известно, что любой термолуминофор для ТЛД содержит две активные составляющие: центры рекомбинации и центры захвата электронов, наличие которых определяется вводимыми примесями. Для удовлетворения практических требований вводимые в люминофор примеси должны обеспечить:

1) устойчивые центры захвата и люминесценции, физические свойства которых мало зависят от других дефектов (вакансий, дислокаций) и различных временных воздействий (нагрев, охлаждение, климатические условия, удар и т.д.);

2) высокотемпературное положение основного дозиметрического пика термостимулированной люминесценции (ТСЛ), т.е. необходимы центры захвата достаточной глубины (для обеспечения длительного сохранения дозиметрической информации), но не при температурах внутрицентрального тушения и ниже температурного свечения нагревательного элемента;

3) простую форму кривой термовысвечивания;

4) высокую интенсивность основного дозиметрического пика, для чего необходимо обеспечить эффективное создание центров захвата электронов с высоким выходом рекомбинационной люминесценции.

Этими требованиями мотивируется выбор необходимого активатора.

Из всех термолюминесцентных дозиметров на основе фторида лития, известных к настоящему времени, наибольшей чувствительностью обладают детекторы LiF:Mg,Cu,P [2]. Такие детекторы представляют собой прессованную поликристаллическую таблетку и, как следствие, имеют высокий уровень хемилюминесцентного сигнала. Это ограничивает их использование при измерении малых доз. Также большим практическим недостатком является потеря чувствительности детекторов LiF:Mg,Cu,P после нагрева до 240°C (стандартный режим высвечивания). Это лимитирует количество циклов термовысвечивания и уменьшает многократность использования этих детекторов. Некоторые авторы [3] связывают уменьшение чувствительности LiF:Mg,Cu,P после нагрева до 240°C с переходом меди из одновалентного в двухвалентное состояние. При этом сокращается количество центров рекомбинации и, как следствие, уменьшается чувствительность. Однако до сих пор не создана окончательная модель, описывающая происходящие в LiF:Mg,Cu,P энергетические процессы.

Монокристаллические детекторы лишены недостатков, присущих порошковым и таблетизированным образцам — они обладают низким фоновым сигналом, более полным светосбором со всего объема детектора и низкой эффективностью взаимодействия с окружающей средой. Однако при разработке монокристаллических детекторов необходимо учитывать присущие им недостатки. Прежде всего, это трудности выращивания монокристаллического люминофора с однородны-

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Иркутский государственный университет.

ми термолюминесцентными свойствами по всему объему монокристалла. Кроме того, с целым рядом эффективных активаторов, которые используют в порошковых и таблетизированных детекторах, вырастить монокристаллы не представляется возможным: ионы примеси не встраиваются в решетку кристалла должным образом, поэтому возможность активирования порошковых и таблетизированных образцов практически любыми примесями позволяет синтезировать термолюминесцентные детекторы с высоким световыходом, которым монокристаллические детекторы (например, LiF:Mg,Ti) уступают по чувствительности.

Задача настоящих исследований мотивировалась созданием именно монокристаллического термолюминесцентного детектора ионизирующего излучения на основе фторида лития с наиболее эффективными для ТЛД примесями.

Одним из самых распространенных в мировой практике монокристаллических детекторов является ТЛД-100 (LiF:Mg,Ti). Однако в этом люминофоре процесс термолюминесценции проходит через промежуточные стадии, что уменьшает чувствительность таких детекторов [4]. Мы предполагаем, что активация кристаллов ионами одновалентной меди позволит избежать этих промежуточных стадий вследствие прямых рекомбинационных переходов и приведет к повышению чувствительности термолуминофора.

К сожалению, сегодня практически нет работ по оптической спектроскопии одновалентной меди в кристаллах LiF , хотя проводились обширные исследования структуры и свойств этого иона в других кристаллических матрицах (NaCl , LiCl , NaF) [5–7]. Это связано с тем, что одновалентные ионы меди активно восстанавливаются до металла, либо окисляются до двухвалентного состояния. Такая нестабильность иона Cu в одновалентном состоянии усложняет получение кристаллов LiF:Cu^+ .

Нами была проведена работа [8] по поиску оптимальных вариантов приготовления шихты и подбору условий для выращивания кристаллов фторида лития, активированного одновалентной примесью меди. В итоге были получены кристаллы LiF:Cu^+ и LiF:Cu,Mg . Выращивание кристаллов LiF:Cu,Mg было следующим этапом работы после того, как мы в ходе спектральных измерений кристаллов LiF:Cu убедились, что подобранные нами ростовые условия способствуют вхождению меди именно в одновалентном состоянии. Данная статья посвящена исследованию влияния примеси меди и магния на термолюминесцентные свойства фторида лития.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для наших исследований выращивали монокристаллы фторида лития методом Чохральского. Активирование медной примесью осуществлялось специально подготовленной шихтой, содержащей хлорид меди [8]. Содержание меди по данным атомно-абсорбционного анализа в образцах составило порядка 0.0004 до 0.002%. Как показано в [9], такой концентрации меди достаточно для эффективного протекания люминесцентных процессов в широко распространенном термолуминофоре LiF:Mg,Cu,P . В качестве магниевого активатора использовали MgF_2 . Концентрация магния в наших образцах варьировалась в пределах 0.05–0.2%.

Спектры возбуждения и свечения были получены с помощью люминесцентного спектрофлуориметра Perkin-Elmer LS55; поглощение образцов измеряли в видимой и ультрафиолетовой области (200–500 нм) на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 950UV/Vis/NIR. Спектры возбуждения, свечения и поглощения регистрировали при комнатной температуре.

Термолюминесцентные измерения проводились на лабораторной установке “STEND”, разработанной в Иркутском государственном Университете. Такая установка позволяет реализовать различные профили нагрева для термообработки и высвечивания образцов.

Для облучения образцов использовали $\text{Sr}^{60}\text{-Y}^{60}$ источник β -излучения. Образцы облучали тестовой дозой 0.3 Гр после чего они высвечивались. Высвечивание представляет собой линейный нагрев со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры 300°C . Для каждого образца проводили серию последовательных высвечиваний для исследования изменения чувствительности люминофоров после нагрева до 300°C .

Результаты исследования получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения монокристалла LiF:Cu . В спектре поглощения наблюдается широкая полоса в области 250–320 нм с последующим увеличением оптической плотности на меньших длинах волн.

Широкая полоса в области 400 нм наблюдается в спектре фотолюминесценции при возбуждении 200 нм (рис. 1, кривая 1), которая, возможно, обусловлена неконтролируемыми кислородными примесями [10]. Такая люминесценция наблюдается в неактивированных кристаллах фторида лития.

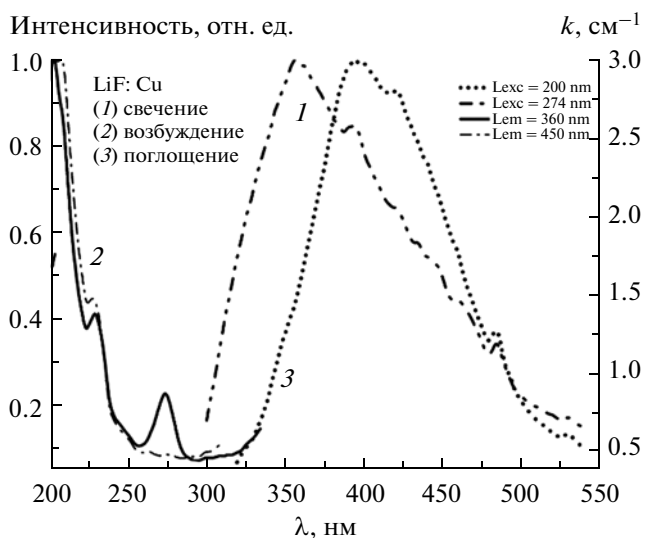


Рис. 1. Спектры свечения, возбуждения и поглощения кристаллов LiF:Cu.

Возбуждение в полосе 275 нм (в области широкой полосы поглощения) сдвигает полосу свечения в коротковолновую сторону — 360 нм.

В спектре возбуждения в полосе свечения при 360 нм выделяются пики около 200, 230 и 275 нм (который хорошо согласуется со спектром поглощения). Причем полосы при 230 и 275 нм появляются в этом спектре возбуждения после активации фторида лития примесью меди. Из литературы известно [10], что поглощение металл-кислородных центров находится в области 180–230 нм, а их люминесценция наблюдается в области 400–450 нм. Следовательно, полоса возбуждения в 230 нм может быть обусловлена медь-кислородными центрами.

Полоса свечения 360 нм в спектре фотолюминесценции при возбуждении светом 275 нм появляется только после активирования кристаллов фторида лития примесью меди. Автор [9] также наблюдает такую полосу в той же области и объясняет ее появлением Cu^+ -центров.

Таким образом, анализируя спектральные данные оптических спектров, мы можем предположить, что подобранные нами методы приготовления шихты и ростовые условия позволяют нам активировать кристаллы фторида лития примесью меди в одновалентном состоянии.

Нами были исследованы термолюминесцентные свойства полученных кристаллов LiF:Cu и LiF:Mg,Cu.

Кривая термовысвечивания (КТВ) монокристалла LiF:Cu представляет собой один пик при 180°C, что хорошо согласуется с литературными данными [11, 12]. Чувствительность кристалла LiF:Cu оставалась неизменной в процессе последовательных высвечиваний.

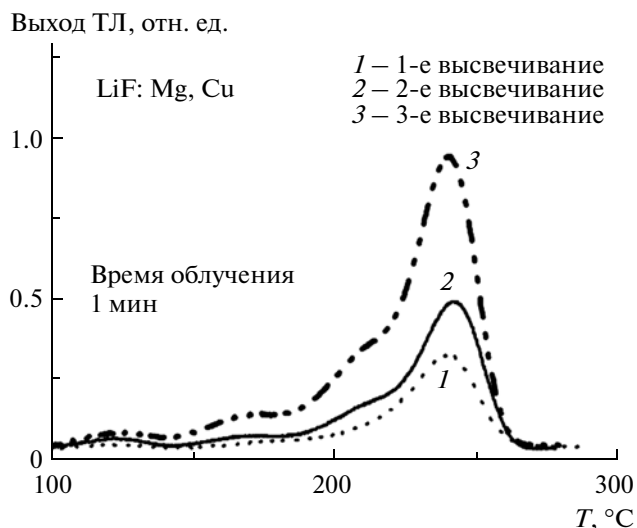


Рис. 2. Кривые термовысвечивания кристаллов LiF:Mg,Cu (Mg 0.2%) полученные в результате последовательного нагрева до 300°C.

КТВ монокристаллов LiF:Mg,Cu представлены на рис. 2. Было установлено, что при активировании ионами магния кристаллов LiF:Cu, чувствительность термолуминофора увеличивается при увеличении числа высвечиваний и выходит на постоянную величину после 3–4 циклов нагрева до 300°C. Также при проведении термолюминесцентных измерений было отмечено, что в кристаллах LiF:Mg,Cu не наблюдаются потери чувствительности после нагрева до 240°C, как в известных LiF:Mg,Cu,P.

По литературным данным [13], на чувствительность люминофора и форму кривой влияет не только количественное содержание примесей меди и магния, но и их взаимное соотношение. Нами были выращены кристаллы с содержанием магния 0.2 и 0.05%. Чувствительность LiF:Mg,Cu с содержанием Mg 0.05% значительно меньше по сравнению с образцами, активированными 0.2% магния (рис. 3). При изменении количественного содержания примеси магния, форма кривой не изменилась (рис. 3), но изменилось соотношение пиков (см. нормированную КТВ на рис. 3). Образцы LiF:Mg,Cu с 0.05% Mg были также исследованы на воспроизводимость при нескольких высвечиваниях. И так же как LiF:Mg,Cu с 0.2% Mg, они показали увеличение чувствительности при последовательных высвечиваниях. Было исследовано влияние отжига полученных нами кристаллов LiF:Mg,Cu при 400°C в течение 10 мин. на выход термолюминесценции. Установлено, что такая термообработка приводит к увеличению чувствительности до величины, равной чувствительности образцов после трех-четырех последовательных нагревов до 300°C. После такой температурной

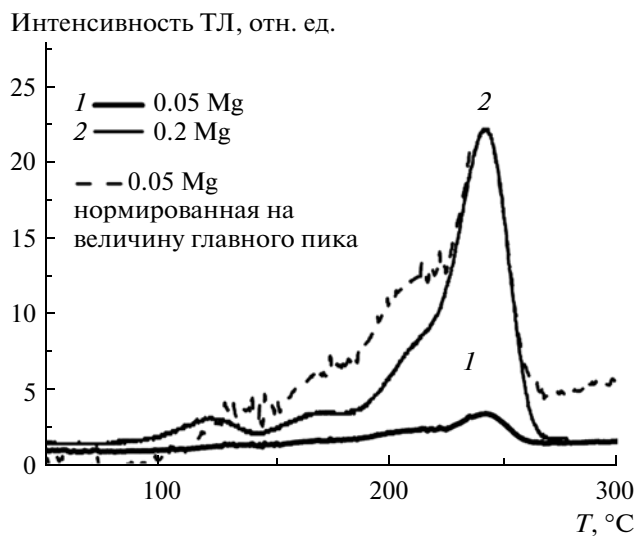


Рис. 3. КТВ кристаллов LiF:Mg,Cu с разной концентрацией магния.

“тренировки” чувствительность образцов остается стабильной.

Оценка чувствительности полученных нами монокристаллов LiF:Mg,Cu показала, что интенсивность главного пика КТВ сопоставима с широко известными монокристаллическими детекторами LiF:Mg,Ti (ДТГ-4).

Как было показано выше, существует эффект влияния термообработок на чувствительность LiF:Mg,Cu к ионизирующему излучению, следовательно, подобрав подходящий режим термообработки, можно получить детектор с более высокой эффективностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы оптические и люминесцентные свойства кристаллов фторида лития с примесью меди и магния, выращенные методом Чохральского.

Полоса люминесценции 360 нм и полоса возбуждения 275 нм в кристаллах LiF с примесью меди соответствует Cu^+ , что подтверждается литературными данными. Исходя из этого, мы можем предположить, что подобранные нами методы приготовления шихты и ростовые условия позволяют нам активировать кристаллы фторида лития примесью меди в одновалентном состоянии.

Исследованы термолюминесцентные свойства полученных кристаллов LiF:Cu и LiF:Mg,Cu. Установлено, что чувствительность образцов LiF:Cu не меняется в результате нагрева и остается постоянной при последующих высвечиваниях. Однако для кристаллов LiF:Mg,Cu наблюдается увеличение чувствительности после нескольких линейных нагревов до 300°C и при этом не наблюдается

потеря чувствительности после нагрева до 240°C, как в известных LiF:Mg,Cu,P.

Определена зависимость концентрации и взаимного соотношения примесей Mg и Cu на чувствительность кристаллов LiF:Mg,Cu. Экспериментально установлено, что при данной концентрации Cu чувствительность термолуминофора существенно уменьшается при уменьшении содержания Mg.

Световой выход термолюминесценции полученных нами кристаллов LiF:Mg,Cu сопоставим по интенсивности главного пика кривой термовысвечивания с известными монокристаллическими детекторами LiF:Mg,Ti (ДТГ-4). Основываясь на представленных в данной работе результатах можно сделать вывод, что термообработка (отжиг при температуре 400°C в течение 10 мин или линейный нагрев до температуры 300°C) не приводит к уменьшению чувствительности так, как это происходит в стандартных порошковых LiF:Mg,Cu,P. Напротив, наблюдается некоторое увеличение чувствительности, поэтому следует учитывать, что для достижения стабильности и хорошей воспроизводимости необходима температурная “тренировка” термолуминофора. Таким образом, основываясь на представленных в данной работе результатах, можно сделать вывод, что, подобрав оптимальные режимы термообработки и учитывая приемлемые соотношения концентрации примесей магния и меди, можно повысить термолюминесцентную эффективность кристаллов LiF:Mg,Cu.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shastry S.S., Bhatt R.C., Vohra K.G. // Radiat. Prot. Dosim. 1983. V. 6. P. 335.
2. Moscovitch M. // Radiat. Prot. Dosim. 1999. V. 85. № 1/4. P. 49.
3. Lupke M., Goblet F., Polivka B. et al. // Radiat. Prot. Dosim. 2006. V. 121. № 2. P. 195.
4. Bilski P. // Radiat. Prot. Dosim. 2002. V. 100. № 1–4. P. 199.
5. Payne S.A., Goldberg A.B., McClure D.S. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 6. P. 3688.
6. Simonetti J., McClure D.S. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 7. P. 3887.
7. Sushko P.V., Shluger A.L., Catlow C.R.A. // Surf. Sci. 2000. V. 450. № 3. P. 153.
8. Nepomnyashchikh A.I., Shalaev A.A., Subanakov A.K. et al. // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 111. № 3. P. 411.
9. Patil R.R., Moharil S.V. // J. Phys. Condense. Matter. 1995. V. 7 P. 9925.
10. Radzhabov E. // Phys. Status. Solidi.(B). 1983. V. 115. 1-P. P. K25.
11. Furetta C. // J.Phys.D:Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 1488.
12. Kim J.L., Lee J.I., Chang S.Y., et al. // Radiation Measurements. 2004. V. 38. P. 435.
13. Bilski P., Budzanowski M., Olko P. // Radat. Prot. Dosim. 1997. V. 69. P. 187.