

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 538.958

ПРИМЕСНЫЕ Cu^+ -ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ LiF© 2011 г. А. И. Непомнящих*, А. А. Шалаев*, А. К. Субанакв**, А. С. Паклин*,
Н. С. Бобина* А. С. Мясникова*, Р. Ю. Шендрик*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

** Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, 670047 Улан-Удэ, Россия
E-mail: alshal@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 21.03.2011 г.

Выращены и исследованы монокристаллы LiF с примесью меди. Кристаллы фторида лития выращены методом Чохральского. Концентрация меди варьировалась от 0.0004 до 0.002%. Зарегистрированы спектры свечения, возбуждения и оптического поглощения. В спектре свечения наблюдается полоса 450 нм при возбуждении в 250 нм. Предположено, что эта полоса обусловлена наличием Cu^+ -центров в полученных образцах. Рассмотрены механизмы захвата и рекомбинации в процессе термолюминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

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

В ИГХ СО РАН была разработана технология получения монокристаллических детекторов LiF:Mg, Ti (ДТГ-4) [1], которые по всем параметрам соответствуют стандартному ТЛД-100. Однако все большую популярность приобретают детекторы, основанные на LiF:Mg, Cu, P (кратко LiF(MCP)). Обладая всеми достоинствами ТЛД-100, они характеризуются высокой чувствительностью, превосходящей ТЛД-100 более чем в 20 раз, и большей областью линейности (до 10 Гр). Так же, как и у ТЛД-100, энергетический отклик этих детекторов не зависит от энергии поглощенных фотонов, и практически нет 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) необ-

ходимо 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 промежуточные стадии благодаря прямым переходам при рекомбинации. Благодаря этому монокристаллы фторида лития с примесью Cu^+ могут стать матрицей для эффективных тканеэквивалентных детекторов LiF:Mg,Cu, световой выход которых будет выше, чем у существующих образцов.

Выращивание монокристалла LiF: 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 зарядокompенсирующих примесей, но возникают трудности в таком замещении. Это связано с тем, что ионный радиус Cu^+ (0.96 Å) намного больше, чем ионный радиус 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 работе представлены результаты по выращиванию монокристаллов LiF: Cu^+ и исследованию их оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

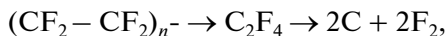
Для выращивания монокристаллов фторида лития, активированного ионами одновалентной меди, необходимы следующие условия: 1) присутствие меди в одновалентном состоянии в расплаве фторида лития ($T_{пл} = 843 \text{ }^\circ\text{C}$), 2) взаимодействие одновалентной меди с фторидом лития в расплаве, 3) образование твердого раствора фторида лития с одновалентной медью, а не получения фторида меди CuF₂.

Возможны следующие пути подготовки шихты для выращивания монокристаллов LiF:Cu⁺.

1. Предварительное спекание по методике твердофазного синтеза одновалентной меди в виде хлорида со фторидом лития и использование этого сырья в качестве шихты для выращивания монокристаллов LiF:Cu⁺.

2. Кристаллизация LiF:Cu⁺ в инертной атмосфере (аргон). В результате эксперимента на дне чашки выпадает металлическая медь. Возможна реакция $2\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$.

3. Кристаллизация LiF:Cu⁺ в окислительной атмосфере (фтор). В результате эксперимента на дне и по краям чашки образовался зеленый налет. Возможны реакции



Предъявляемые требования легко устраняются, если решен вопрос о получении или синтезе CuF. Но при анализе литературных и справочных данных возникает вопрос о возможности получения CuF из-за его нестабильности.

Для того чтобы стабилизировать одновалентную медь во фториде лития, мы синтезировали ряд смесей с помощью твердофазного синте. Смеси были приготовлены с добавлением к LiF 1–5% меди (CuCl и CuF₂ · H₂O) и лития в виде Li₂CO₃. Полученные образцы представляли собой порошок, который нагревался в муфельной печи до 750 °C в течение 15 ч на воздухе.

Для того чтобы определить валентность меди в исходном сырье, были проведены ЭПР измерения на спектрометре RE-1360 ESR.

Кристаллы LiF с примесью Cu выращивались методом Чохральского. Синтезированный порошок помещался в платиновый тигель и нагревался до температуры плавления. Кристаллизация проводилась из расплава в атмосфере аргона. Скорость роста 5–8 мм/ч. Для того чтобы избежать восстановления меди в процессе роста, использовался резистивный нихромовый нагреватель. Химический состав шихты и кристаллов определялся методами атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты анализа показали,

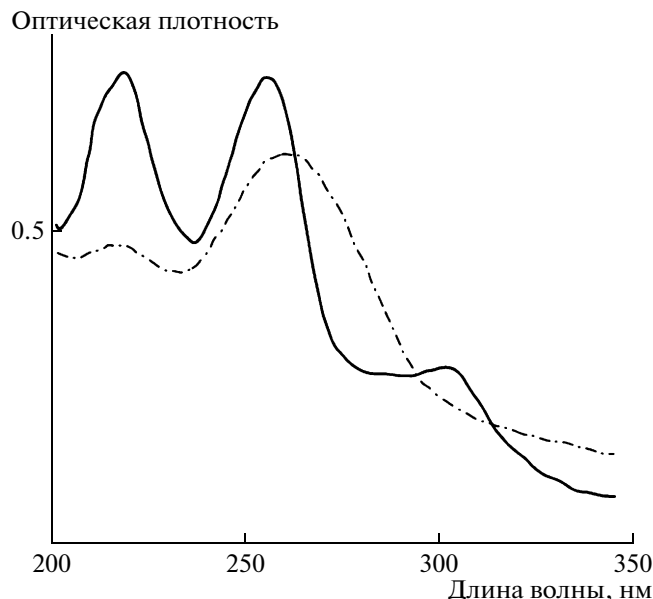


Рис. 1. Спектр поглощения LiF с примесью Cu до (сплошная линия) и после (штрихпунктир) рентгеновского облучения.

что содержание меди в разных кристаллах составило от 0.0004 до 0.002%.

Были исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения полученных монокристаллов. Фотолюминесценция регистрировалась с помощью монохроматора МДР-2 (1200 штрихов/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 оболочку 3d¹⁰ в основном состоянии и возбужденные состояния 3d⁹4s и 3d⁹4p. Спектры поглощения ионов Cu⁺ хорошо изучены для ряда щелочно-земельных кристаллов (NaF:Cu⁺ [5], NaCl:Cu⁺ [6], LiCl:Cu⁺ [7] и др.). Кубическое кристаллическое поле расщепляет 3d⁹4p на четные состояния e_g и t_{2g}. В соответствии со спектрами поглощения ионов Cu⁺ предполагается появление двух полос, включающих в себя переходы ¹A_{1g} → ¹E_g и ¹A_{1g} → ¹T_{2g} [5, 8]. Граница фундаментального поглощения кристалла LiF находится в области глубокого вакуумного ультрафиолета (14.5 эВ или 85.5 нм), что позволяет наблюдать поглощение 3d¹⁰ → 3d⁹4s, которое располагается около 250 нм в большинстве щелочно-галоидных кристаллов [7].

На рис. 1 показан спектр поглощения полученных монокристаллов LiF:Cu до и после рентгеновского облучения. Показано, что интенсивность полос 220 и 250 нм уменьшается после об-

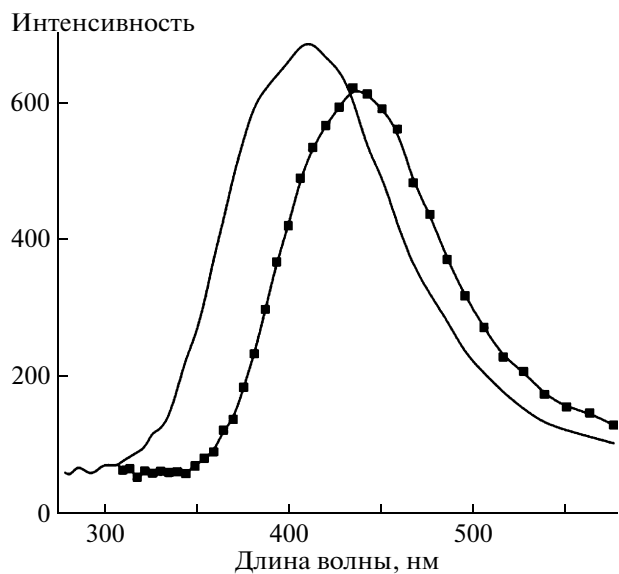


Рис. 2. Спектры свечения кристалла LiF с примесью Cu, $\lambda_{\text{exc}} = 200$ (сплошная линия) и 250 нм (квадраты).

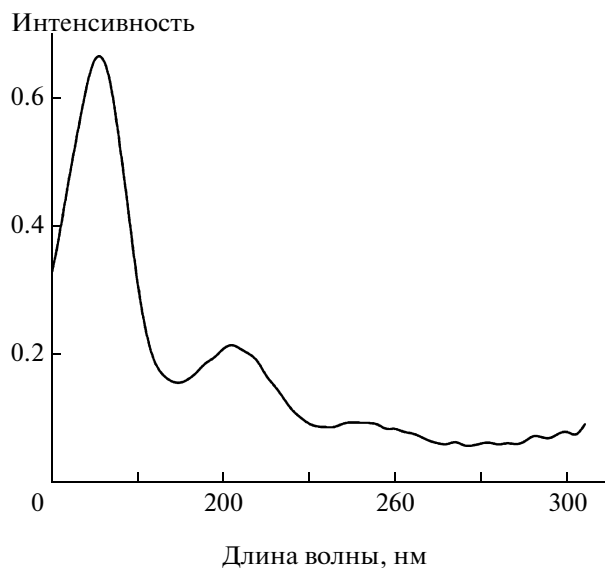


Рис. 3. Спектр возбуждения LiF с примесью меди ($\lambda_{\text{em}} = 450$ нм).

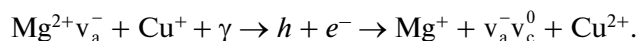
лучения. Таким образом, можно сделать вывод, что эти полосы могут быть связаны с присутствием одновалентной меди, которая после облучения переходит в двухвалентное состояние.

На рис. 2 показан спектр свечения кристалла при возбуждении в полосах $\lambda_{\text{exc}} = 200, 250$ 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. 3 показан спектр возбуждения кристалла LiF:Cu в полосе люминесценции 450 нм. В этом спектре явно выделяются пики 190, 220 нм и слабый пик 250 нм, что хорошо согласуется со спектром поглощения.

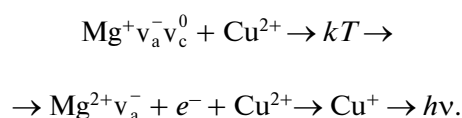
Полосы 220 и 250 нм появляются в кристаллах LiF после введения в него примеси меди (рис. 3). Из литературы [9] известно, что поглощение в металл-кислородных центрах находится в области 180–230 нм, а люминесценция наблюдается в области 400–450 нм. Так что полоса возбуждения и поглощения 220 нм может быть 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 [7]. Интенсивности полос поглощения 250 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 кисло-

родными 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. 1, штрихпунктирная линия) [10].

Монокристаллы LiF с одновалентной медью могут стать новой матрицей для эффективных тканеэквивалентных детекторов LiF:Mg, Cu. Когда Mg^{2+} замещает Li^+ в кристаллической решетке, создаются зарядокompенсирующие катионные вакансии v_a^- . Образуются несколько типов кластеров на основе $\text{Mg}^{2+} - v_a^-$, которые отвечают за наблюдаемые ТЛ пики, играя роль центров захвата. Ионы Cu^+ являются центрами рекомбинации. Электрон, захваченный магниевым кластером, образует центр $\text{Mg}^+ v_a^- v_c^0$. Дырки, захваченные медными центрами, образуют Cu^{2+} :



Электроны с магниевых центров переходят на Cu^{2+} и излучательно рекомбинируют с дырками при нагреве кристалла:



Прямые переходы с центров захвата на рекомбинационные центры могут стать причиной увеличения эффективности термoluminesценции люминофора.

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.

Авторы благодарят за помощь А.В. Егранова и Е.А. Раджабова. Работа была проведена в рамках

реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (Гос. контракт № П1243 от 07.06.2010 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nepomnyashikh A.I., Chernov V.G., Rogalev B.I.* // Radiat. Prot. Dosim. 1990. V. 33. P. 159.
2. *Moscovitch M.* // Radiat. Prot. Dosim. 1999. V. 85. P. 49.
3. *Chen T.C., Stoebe T.G.* // Radiat. Prot. Dosim. 1998. V. 78. P. 101.
4. *Radzhabov E.A., Nepomnyashikh A.I.* // Phys. Stat. Sol. A. 1981. V. 68. P. 77.
5. *McClure D.S., Weaver S.C.* // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52. P. 81.
6. *Pedrini C., Jacquier B.* // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. 4791.
7. *Simonetti J., McClure D.S.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 169. P. 471.
8. *Patil R.R., Moharil S.V.* // J. Phys.: Cond. Mat. 1995. V. 7. P. 9925.
9. *Radzhabov E.A.* // Phys. Stat. Sol. B. 1983. V. 115. P. 83.
10. *Pohl R.O.* // Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 1499.