

6. Bradbery M. H., Lilley E. Effect of deformation on the thermoluminescent properties of LiF and TLD-100 dosimeter crystals.— J. Mater. Sci., 1976, v. 11, N 10, p. 1849—1856.
7. Dhar A., De Werd L. A., Stoebe T. G. Effects of annealing and cooling processes on thermoluminescence of LiF (TLD-100).— Health Phys. Pergamon Press, 1973, v. 25, p. 427—433.
8. Парфианович И. А., Алексеева Е. П., Соцердотова Г. В. Влияние «старения» фторида лития на его дозиметрические свойства.— В кн.: Материалы III Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Ставрополь: изд. ВНИИ Люминофоров, 1980, с. 106—111.
9. Соцердотова Г. В. Исследование влияния двухвалентных примесей на дозиметрические свойства LiF. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1981. 16 с.

А. В. Егранов

МАГНИЕВЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

В последние годы в литературе большое внимание уделяется изучению наведенных центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах, активированных магнием. Кристаллы фтористого лития, активированного магнием, широко используются в дозиметрии [1]. В кристаллах LiF и NaF примесь магния оказывает стабилизирующее действие на заряженные *F*-агрегатные центры [2, 3], которые используются при создании активных элементов перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски. Тем не менее природа магниевых центров в щелочно-галогидных кристаллах остается еще недостаточно изученной. Некоторые авторы полагают, что в щелочно-галогидных кристаллах с примесью магния образуются *Z*-центры [4, 5]. Однако имеются доказательства того, что магниевые центры при облучении ионизирующим излучением восстанавливаются до одновалентного и нулевого состояний [6—11].

В кристаллах LiF [11] и NaF [12] обнаружены полосы свечения, связанные с магнием, находящимся в атомарном состоянии (Mg^0). В кристаллах NaF наблюдается две полосы свечения с максимумом при 2,25 и 2,6 эВ. Предполагается, что эти полосы свечения связаны соответственно с переходами $^3P_1 - ^1S_0$ и $^1P_1 - ^1S_0$ в Mg^0 .

В данной статье описаны результаты оптического изучения NaCl с целью установления природы магниевых центров в этих кристаллах.

В кристаллах NaCl-Mg, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре, полосы поглощения, связанные с примесью магния, не обнаружены [6, 13]. После *F*-обесцвечивания этих кристаллов при температуре выше 250 К наводится полоса поглощения с максимумом 3,92 эВ, а в области *F*-полосы при 80 К четко выражены два максимума — 3,15 и 2,60 эВ.

В работе [13] полоса поглощения 3,92 эВ идентифицирована с $^1S_0 - ^1P_1$ -переходом в атоме магния, расположенного в катионном узле рядом с анионной вакансией — $Mg_c^0V_a^+$. А-полосы при 3,15 и 2,60 эВ соответствуют поглощению *F_A* (Mg_c^0)-центров. Между этими центрами возможно чисто электронное преобразование, которое протекает при низких температурах (в том числе и при 80 К):



При возбуждении $Mg_c^0V_a^+$ -центров при 80 К возникает свечение, состоящее из двух полос: первая с максимумом 2,25 эВ и полушириной 0,30 эВ и вторая в районе 3,1 эВ.

Кроме указанных обнаружена полоса свечения с максимумом 2,36 эВ и полушириной 0,25 эВ при 80 К (рис. 1), которая возбуждается в районе 3,6 эВ. Это свечение выявлено в кристаллах NaCl-Mg после рентгеновского облучения при 300 К. Свечение значительно увеличивается при разруше-

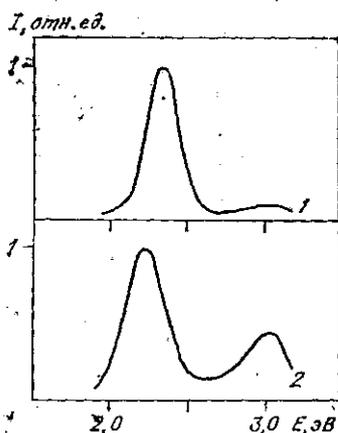


Рис. 1. Спектры свечения кристаллов NaCl-Mg при 80 К и возбуждении светом 3,6 эВ (1) и 3,9 эВ (2).

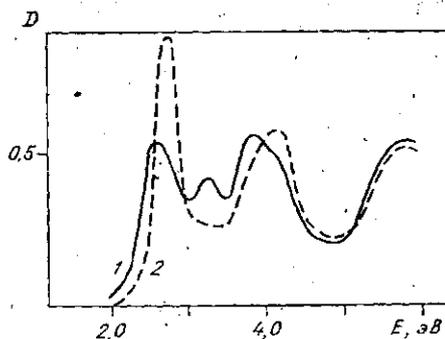


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристаллов NaCl-Mg при 80 К, после рентгеновского облучения, F-обесцвечивания при 300 К и фотообесцвечивания полосы 3,92 эВ при 80 К (1) с последующим нагревом до 350 К (2).

нии $F_A(Mg_c^+)$ -центров. Термическое обесцвечивание центров, ответственных за это свечение, происходит в температурном диапазоне 400—430 К.

Как видно из рис. 1, спектры свечения очень похожи на те, которые наблюдаются в кристаллах NaF-Mg, и отождествлены со свечением Mg^0 . Поэтому полосы свечения с максимумами 2,25 и 2,36 эВ можно связать с $^3P_1 - ^1S_0$ -переходом в Mg^0 (A-полоса), а свечение при 3,1 эВ — с $^1P_1 - ^1S_0$ -переходом (C-полоса). В отличие от кристаллов NaF обнаруженное свечение не наблюдается при комнатной температуре и исчезает при нагревании кристалла выше 200 К [12].

Как сказано выше, оптическое обесцвечивание полосы 3,92 эВ ($Mg_c^0V_a^+$ -центров) при низкой температуре приводит к образованию $F_A(Mg_c^+)$ -центров. Однако полностью обесцветить эту полосу не удается, более того, при разрушении полоса несколько сдвигается в длинноволновую сторону. Вероятно, под полосой 3,92 эВ есть еще полоса поглощения Mg_c^+ -центров, которые не обесцвечиваются при температуре кипения жидкого азота, и их полоса поглощения находится при 3,84 эВ [6, 13].

Длительный отжиг при 300 К или кратковременный при 70—100°C приводит к разрушению (Mg_c^+)-центров и восстановлению части F-центров. Одновременно с этим происходит разрушение полосы поглощения 3,8 эВ и образуются центры, которые имеют две полосы поглощения: сильную (4,1 эВ) и слабую (около 4,7 эВ) (рис. 2).

Необходимо отметить, что полоса поглощения 3,8 эВ разрушается только с разрушением $F_A(Mg_c^+)$ -центров, т. е. при полном разрушении $F_A(Mg_c^+)$ -центров прекращается и разрушение полосы 3,8 эВ, хотя она имеет значительную интенсивность. Авторы работ [6, 7] связали полосу поглощения 4,1 эВ на основании данных ЭПР с поглощением Mg^+ -иона, находящегося в тривакансии ($Mg_c^+V_a^+V_c^-$).

Образовавшиеся центры (с полосой поглощения 4,1 эВ) электрически нейтральны, так как не захватывают электрон, освобожденный из F- или F'-центров обесцвечиванием при 80 К. Низкотемпературное обесцвечивание в одной из полос приводит к одновременному разрушению обеих, при этом максимум полосы 4,1 эВ сдвигается в длинноволновую сторону (рис. 3). Обесцвечивание поляризованным светом показало наличие у полосы 4,1 эВ дихроизма как в направлении [100], так и в направлении [110].

При обесцвечивании образуются два типа центров.

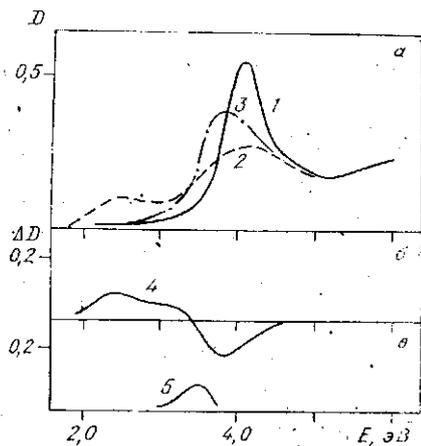


Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристаллов NaCl-Mg при 80 К: после рентгеновского облучения, F-обесцвечивания при 300 К и последующего нагрева до 350 К (1), обесцвечивания светом 4,1 эВ при 80 К (2) и 2,18 эВ при 80 К (3); 4 — разность кривых 2 и 1; 5 — разность кривых 2 и 1 и положительной части 4.

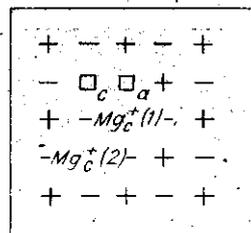


Рис. 4. Модель центра, ответственного за полосу поглощения 4,1 эВ в кристаллах NaCl-Mg.

300 К и последующего нагрева до 350 К (1), обесцвечивания светом 4,1 эВ при 80 К (2) и 2,18 эВ при 80 К (3); 4 — разность кривых 2 и 1; 5 — разность кривых 2 и 1 и положительной части 4.

1. Центр, имеющий две полосы поглощения. Первая полоса с максимумом 2,5—2,6 эВ и вторая около 3,1—3,3 эВ. Обесцвечивание этого центра при 80 К в любой из полос вызывает образование полосы поглощения 3,9 эВ (см. рис. 3). Оптическое разрушение 3,9 эВ приводит к восстановлению указанных полос. Рассмотренные фотопревращения соответствуют преобразованию (1), однако в то время как Mg_c⁰V_a⁺-центры при комнатной температуре довольно стабильны, вновь полученные центры при нагреве до комнатной температуры разрушаются, а полоса 4,1 эВ восстанавливается.

2. Центр, имеющий поглощение 3,5—3,6 эВ, образуется при обесцвечивании полосы 4,1 эВ при 80 К (см. рис. 3).

Данные ЭПР предполагают, что при построении модели центра, ответственного за полосу 4,1 эВ, основным элементом должен быть Mg_c⁺-ион. И авторы работы [6] предложили модель в виде Mg_c⁺V_a⁺V_c⁻. Полученные нами данные лучше укладываются в несколько измененную модель, показанную на рис. 4.

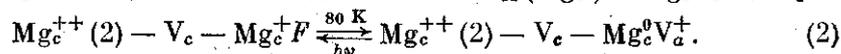
1. Изображенный центр — нейтральный. В данном случае, видимо, сильное взаимодействие существует между катионной и анионной вакансиями и слабое — между вакансиями и магнием и между магнием и магнием, т. е. комплекс можно изобразить в таком виде:



Попытка получить Mg_c⁰ из изолированного Mg_c⁺ обесцвечиванием F- и F'-полос при 80 К была неудачна. Известно, что центры типа Mn_c⁰ в кристаллах NaCl-Mn стабильны только при гелиевых температурах, а при нагревании до 80 К они разрушаются [14]. Поэтому и центр, представленный на рис. 4, очевидно, не должен захватывать электрон, освобожденный из F- или F'-полосы при 80 К, что и наблюдается экспериментально.

2. При возбуждении Mg_c⁺ (1) (см. рис. 4) в этом центре электрон переходит на Mg_c⁺ (2) и образуется комплекс Mg_c⁰(2) Mg_c⁺(1) — V_a⁺V_c⁻. Поглощение такого центра соответствует поглощению Mg_c⁰, возмущенного присутствием Mg_c⁺⁺, и имеет полосу поглощения 3,6 эВ. Возможно, что свечение при 2,36 эВ связано с возбуждением этого центра.

3. При возбуждении Mg_c⁺(2) электрон переходит на Mg_c⁺(1) и далее на анионную вакансию, т. е. образуется Mg_c⁺⁺(2) — Mg_c⁺(1)F — V_c. Такой комплекс при обесцвечивании ведет себя как F_A(Mg_c⁺)- и Mg_c⁰V_c⁺-центры:



Поглощение Mg_c^+ (1) и Mg_c^+ (2) в первой и во второй позиции имеет, по-видимому, близко расположенные полосы, так как при изменении длины волны обесцвечивающего света в пределах полосы поглощения 4,1 и 4,7 эВ практически всегда наводятся оба центра.

4. Предложенную модель также подтверждает процесс образования и разрушения центров, ответственных за поглощение 4,1 эВ:

— при образовании происходит изменение в полосах поглощения $F_A(Mg_c^+)$ (2,6 и 3,1–3,3 эВ) и Mg_c^+ (3,8 эВ);

— при разрушении образуются два центра (в обозначениях авторов [6, 15] Mg_4 и Mg_3), которые связаны соответственно с Mg^+ - и Mg^0 -состояниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даниелс Р., Байд Ч., Саундерс Д. Термолюминесценция как средство научного исследования.— Успехи физ. наук, 1953, т. 51, с. 271.
2. Парфианович И. А., Хулугуров В. М., Иванов Н. А. и др. Лазеры на центрах окраски в щелочно-галогидных кристаллах.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45, № 2, с. 309–314.
3. Eisele H., Paus H. I., Wagner I. CW laser operation noith new F_2^+ -type color centers in NaF.— J. of Quantum Electronics, 1982, v. 18, N 2, p. 152–153.
4. Yarak T., Imai T., Kishi Y. Photosensitive characteristics of the optical information storage element using M-centers in NaF crystals.— Appl. Optics, 1978, v. 17, N 21, p. 3391–3394.
5. Nink R., Kos H. J. On the role of 2-centers in trapping mechanism of thermoluminescent lithium fluoride.— Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 35, p. 421–429.
6. Watterich A., Voszka R. The experimental study of Mg-centers stable at RT in X-irradiated NaCl(Mg) crystals.— Acta Phys. Acad. Sci. Hungaricae, 1973, v. 33, N 3–4, p. 323–334.
7. Watterich A., Raksaugi K. Model for the Mg_1 -centre in NaCl.— Acta Phys. Acad. Sci. Hungaricae, 1982, v. 53, N 1–2, p. 39–51.
8. Watterich A., Földvári I. EPR and optical absorption of the Mg^+ -ion in X-irradiated NaF:Mg.— In: Defect in Insulating Crystals. Riga: Zinatne, 1981, p. 460–461.
9. Vosrka R., Watterich A. Experimental Study of new Mg-centre in NaCl and KCl.— Phys. Stat. Sol. (b), 1973, v. 55, p. 787–792.
10. Radzhabov E. A., Nepomnyachikh A. I. Magnesium color centers at 3,5 and 5,0 eV in lithium fluoride.— Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 68, p. 77–81.
11. Radzhabov E. A., Nepomnyachikh A. I. Neutral magnesium atoms on anion sites in LiF.— Phys. Stat. Sol. (b), 1981, v. 108, p. K57–K78.
12. Егранов А. В., Непомнящих А. И. Центры окраски в кристаллах NaF-Mg и NaCl-Mg.— В кн.: Тезисы докладов на V Всесоюзном совещании по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч. II. Рига: Зинатне, 1983, с. 272.
13. Егранов А. В., Непомнящих А. И. Магниеые центры окраски в кристаллах NaCl-Mg.— Оптика и спектроскопия, 1982, т. 53, № 5, с. 954–956.
14. Ikeya M. An EPR study of a neutral manganese center in NaCl.— Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 54, p. 691–700.
15. Watterich A., Voszka R. Comment on the model of the Mg-centers in NaCl crystals.— Czech. J. Phys., 1983, v. B33, N 7, p. 826–830.

Т. И. Гимадова, И. Б. Кеирим-Маркус, Г. П. Лукьянова,
Л. В. Федорченко

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ (обзор литературы)

Термолюминесцентный метод дозиметрии занимает ведущее место среди других люминесцентных методов, о чем говорилось в докладах на 5-й Международной конференции по люминесцентной дозиметрии (1979 г.). Из 96 докладов термолюминесценции посвящено 76, фотолюминесценции — 1, а остальные касались люлюминесценции, экзозлектронной эмиссии и др. Показательно и то, что в международных сравнениях дозиметров