УДК 535. 33;37 (575.2) (04)

ВУФ-СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЪЕМНЫХ И ВОЛОКОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА НАТРИЯ

М.М. Кидибаев – докт. физ.-мат. наук, чл.-корр. НАН КР

The luminescence spectra of NaF and NaF:U,Cu crystals in vacuum-ultraviolet region were studied. The system of configuration coordinates for Cu^+ center was offered. It was shown that power transfer from excited 4p-state of Cu^+ to U^{6+} ions flowed rather effectively. It was concluded that NaF:U,Cu crystals can be applied as optical materials of multifunctional purpose.

Кристаллы фторида натрия, наряду с кристаллами фторида лития, известны своей высокой термической и химической стойкостью и высокой прозрачностью в широкой спектральной области: от вакуумного ультрафиолета (ВУФ) до ближнего инфракрасного диапазона (до 10–12 мкм) [1]. Они находят широкое применение как оптические материалы многофункционального назначения: в качестве рабочих веществ для термолюминесцентных и термоэкзоэмиссионных дозиметров (ТЛД и ТЭЭ – детекторов) рентгеновского, гамма-нейтронного и бета-излучения, в качестве люминесцентных индикаторов излучения и в качестве активных сред для лазеров на центрах окраски.

Яркая люминесценция примеси урана в кристаллах NaF:U изучена впервые почти полвека назад и модель люминесцирующего U^{6+}-центра предложена в пионерских работах П.П. Феофилова [2] и В.А. Рансимена [3]. А.А. Алыбаковым [4] и М.М. Кидибаевым [1] установлено, что одновременное допирование образцов NaF примесями урана и меди приводит к существенному возрастанию световыхода урановой люминесценции. Этот факт в работе [1] предложено использовать в многофункциональных детекторах ионизирующего излучения. Впервые ВУФ-спектроскопические исследования кристаллов NaF:U,Cu с использованием синхротронного излучения станции SUPERFUMI выполнены В.А. Пустоваровым с соавторами в широком (5–40 эВ) диапазоне энергий [5]. Были изучены спектры возбуждения люминесценции центров U^{6+}, обнаружен эффект размножения электронных возбуждений в области энергий, больших $2E_g$. В работе [5] отмечено, что люминесценция АЛЭ не наблюдается в образцах NaF:U,Cu. Кроме того, свечение примеси практически не возбуждалось в экситонной области. На основании экспериментальных фактов был сделан вывод о том, что даже при 10 К для NaF:U,Cu не эффективны механизмы передачи энергии ни за счет миграции свободных, ни посредством безызлучательного распада автолокализованных экситонов. Была предположена доминирующая роль электронно-дырочных пар в механизме переноса энергии к ионам урана.

С целью дальнейшего развития представлений о роли собственных возбуждений и соактиваторов в переносе энергии к примесным центрам (особенно, ионов меди) было выполнено сравнительное ВУФ-спектроскопическое исследование кристаллов NaF:U и NaF:U,Cu при комнатной и гелиевой температурах. Примесь меди была выбрана в качестве соактиватора как известная активная и сенсибилизирующая добавка [1, 6]. Результаты этого исследования приведены в настоящей работе.

Методики эксперимента. Измерения в ВУФ-диапазоне были выполнены на экспериментальной станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (DESY, Hamburg, Germany) с использованием синхро-тронного излучения. Спектры люминесценции регистрировали в видимом и ближнем УФ-диапазоне (2,0–6,0 эВ) 0,3-метровым монохроматором ARC Spectra Pro-308i в сочетании с фотоумножителем R6358P (Hamamatsu) или охлаждаемым CCD-детектором. Дополнительно с использованием синхротронного излучения были измерены спектры возбуждения люминесценции в диапазоне 4–25 эВ с использованием 2-метрового первичного вакуумного монохроматора с алюминиевой решеткой. Типичное спектральное разрешение составило 0,32 нм. Спектры возбуждения корректировались на одинаковое число падающих фотонов, в то время как спектры люминесценции представлены такими, какими были измерены. Одновременно со спектрами возбуждения фотоумножителем XP2230B (Valvo) измерялись спектры отражения под углом 17,5°.

Результаты экспериментов и обсуждение. Спектры люминесценции кристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu представлены на рис. 1 и 2. В спектрах люминесценции (СЛ) кристаллов NaF:Cu доминирует интенсивная полоса с максимумом 3,75 эВ (полушириной 0,65 эВ) при возбуждении фотонами с энергиями E_{exc} = 7,1 и 9,3 эВ. Отметим, что полоса свечения с похожими спектральными характеристиками возникает и в кристаллах LiF при допировании их примесью меди [5]. Времена затухания этого свечения лежат в микросекундном диапазоне, что существенно превышает временные возможности установки SUPERLUMI. Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) 3,75 эВ и спектр отражения кристалла NaF:Cu представлены на рис. 3. СВЛ 3,75 эВ обнаруживает сильные полосы возбуждения с максимумами около 7,0 и 9,0 эВ. Спектр отражения отличается от измеренного в работе [7] наличием двух особенностей около 7,0 и 8,5 эВ, которые могут быть связаны с интенсивными полосами поглощения, наблюдавшимися в кристаллах NaF:Cu^+ в ВУФ-диапазоне [8]. Их возникновение, вероятно, обусловлено *3d—>4p* переходами в ионах Cu^+ и последующим формированием экситона, связанного с примесью, излучательный распад которого отвечает за полосу 3,75 эВ. Как видно на рис. 3, точной корреляции максимумов возбуждения и особенностей спектров отражения не наблюдается. Это можно объяснить сдвигом последних относительно особенностей в спектрах отражения, упоминавшихся в [8], вследствие *Крамерс-Крониговского* преобразования. Свечение экситона 3,75 эВ, связанного с примесью, в кристаллах NaF:Cu может возникать и при релаксации экситона большого радиуса. Об этом свидетельствует характерное высокоэнергетическое “плечо” СВЛ в области 10,1 эВ (рис. 3). Нам не удалось наблюдать в кристаллах NaF:Cu при температуре 8,5 К π-люминесценции АЛЭ.

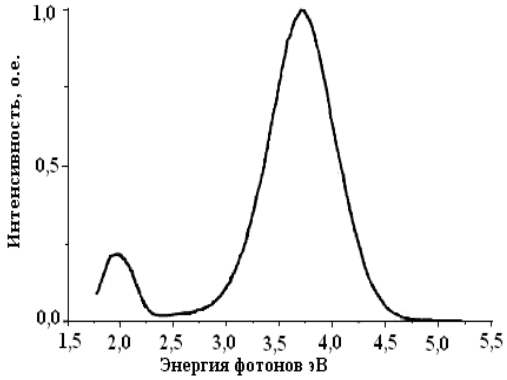


Рис. 1. Спектр люминесценции большеразмерных кристаллов NaF:Cu при возбуждении E_{exc} = 7,1 эВ; T = 8,5 К

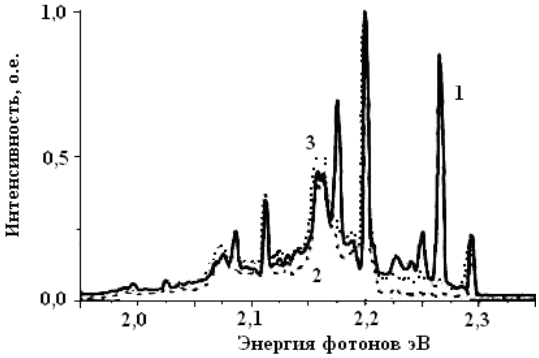


Рис. 2. Спектры люминесценции большеразмерных (1), LHPG (2) и μ-PD (3) кристаллов NaF:U,Cu при возбуждении E_{exc} = 7,1 эВ; T = 8,5 К

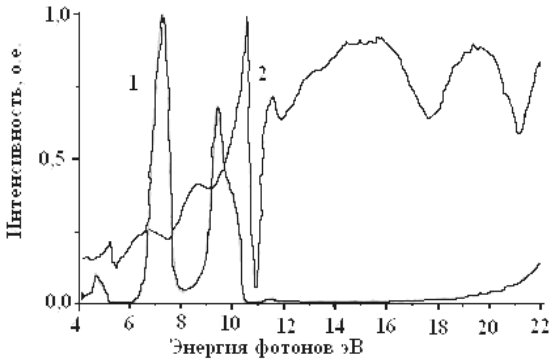


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции 3,75эВ (1) в сравнении со спектром отражения (2) кристаллов NaF:U,Cu; T = 8,5 K

В СЛ на рис. 1 наблюдается также и менее интенсивная полоса с максимумом 2,08 эВ и весьма быстрой (около 1 не) кинетикой затухания. Согласно [1], в "красной" области спектра кристаллов фторида натрия, активированных примесями урана и меди, могут проявляться свечения парных анионных вакансий (Рг-центров). Основная полоса возбуждения этого свечения приходится на область около 2,5 эВ.

Типичный спектр люминесценции шестивалентного иона U^{6+} в кристаллах NaF:U представлен на рис. 2. П.П. Феофиловым была предложена модель центра свечения в виде $[UO_{5s}]F$ октаэдрического комплекса [2]. Ион U^{6+} представлен полным составом электронных оболочек и незаполненной 5f оболочкой. Оптические переходы с переносом заряда вызывают интенсивную желтую флуоресценцию. Следует отметить, что часть линий U^{6+}, наблюдаемых в объемных кристаллах, отсутствует в спектрах волоконных кристаллов, что может быть обусловлено искажением локальной симметрии центра люминесценции в сравнении с объемным кристаллом (эффект размерности). Кроме того, может сказываться влияние поверхностных эффектов. Поскольку диаметр μ-PD волокон (~ 0,2–0,5 мм) много меньше, чем у LHPG-волокон (1,2–1,5 мм), то следует ожидать больших отличий в спектре по сравнению с объемным кристаллом именно у μ-PD образцов. Это и наблюдается на рис. 2. Таким образом, искажения в СЛ волоконных монокристаллов могут быть следствием как эффекта искажения локальной симметрии, так и влиянием поверхностного тушения.

При возбуждении вблизи края фундаментального поглощения большеразмерные кристаллы NaF:U,Cu обнаруживают комплексную люминесценцию в голубой – УФ области спектра (рис. 4). Одна из составляющих этой люминесценции – 2,6 эВ (лишь плечо этой полосы можно различить на рис. 2) – наблюдается в недопированном кристалле NaF и была сопоставлена ранее с л-люминесценцией "off-center" автолокализованных экситонов (АЛЭ) [7, 9]. Спектр возбуждения полосы АЛЭ 2,6 эВ представлен на рис. 6. Он хорошо согласуется с аналогичным спектром, полученным в работе [7]. Свечение АЛЭ возбуждается вблизи основного пика экситонного отражения (10,6 эВ) и в области создания раздельных носителей заряда. Другая составляющая комплексной люминесценции кристаллов NaF:U,Cu при "краевом" возбуждении – полоса с максимумом 4,1 эВ – по своим спектральным параметрам (стоксов сдвиг, полуширина, кинетика) похожа на описанную выше люминесценцию 3,75 эВ в NaF:Cu, а также на свечение с максимумом опять же в 3,75 эВ, наблюдавшемся ранее в [7] и отнесенному к примесным свечениям. Это свечение имеет спектр возбуждения (рис. 6), весьма характерный для свечения связанных на примеси экситонов. Примесный экситон большого радиуса возбуждается в полосе 9,5–10,4 эВ, примыкающей к краю фундаментального поглощения. Дырка такого экситона локализована на примеси, а электронная компонента – делокализована на шести окружающих ионах катиона. Существование связанных с примесью экситонов большого радиуса ранее наблюдалось при допировании кристаллов щелочно-земельных фторидов двухвалентными ионами редких земель [10, 11]. В нашем случае это может быть медь-связанный экситон, ассоциированный с примесью урана в ближайшем окружении. В простейшем случае медь-связанный экситон может быть описан как $[Cu^{2+} + e_{bound}]$-центр.

Наконец, полоса 3,1 эВ в СЛ большеразмерного кристалла NaF:U,Cu на рис. 4 может быть обусловлена Cu^{+}-центами. Спектроскопические свойства $NaF:Cu^{+}$ исследовались довольно продолжительное время, начиная с работы [8], где и было показано, в частности, существование и проявление Cu^{+}-ионов во фториде натрия.



Рис. 4. Спектры люминесценции большеразмерных(1), LHPG (2) и μ-PD (3) кристаллов NaF:U,Cu при возбуждении Eexc=10,16 эВ; T=8,5K

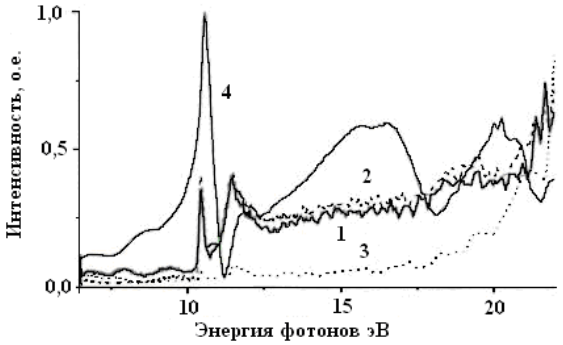


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции 2,6 эВ большеразмерных (1), LHPG (2) и u-PD (3) кристаллов NaF:U,Cu в сравнении со спектром отражения большеразмерного кристалла (4); T = 8,5 K

Картину люминесценции медь-связанных экситонов и свечения Cu^+-центра можно показать в представлении конфигурационных координат (рис. 7), аналогично тому как это сделано в работах [12, 13]. Увеличение расстояния между рядом расположенными ионами меди при возбуждении $3d^9 4s$ конфигурации примерно оценивается в 0,07 Å [8], в то время как уменьшение радиуса иона меди при переходе от иона Cu^+ к Cu^{2+} (при возникновении медь-связанного экситона) составляет около 0,20 Å. Обычно люминесценция связанных экситонов наблюдается тогда, когда состояние экситона по энергетике самое нижнее, а внутрицентровая люминесценция потушена. В нашем случае состояние медь-связанного экситона лежит несколько выше Cu^+-возбужденного состояния и только при низких температурах наблюдаются оба свечения.

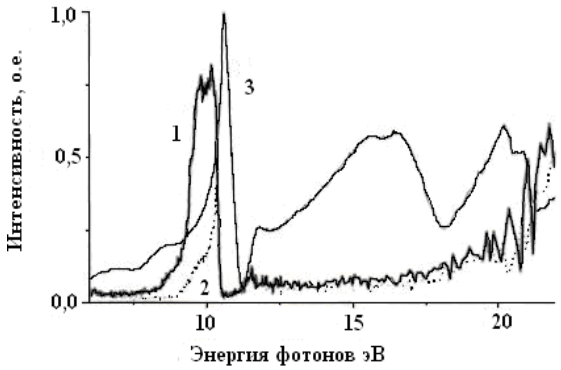


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции 4,1 эВ большеразмерных (1), LHPG (2) кристаллов NaF:U,Cu в сравнении со спектром отражения большеразмерного кристалла (3); T = 8,5 K

Спектры возбуждения люминесценции U^{6+} представлены на рис. 8. Заметим, что основные особенности СВЛ для объемного образца (рис. 8, кривая 1) весьма похожи на таковые для свечения 3,75 эВ в кристаллах NaF:Cu. Интенсивные полосы возбуждения наблюдаются в области прозрачности кристалла и соответствуют, по нашему мнению, созданию медь-связанных экситонов и последующему эффективному переносу энергии к урановым центрам. Это полностью соответствует тому, что люминесценция Cu^+-центров весьма слаба в NaF:U,Cu в сравнении с люминесценцией ионов урана. В свою очередь, примесная люминесценция ионов урана в NaF:U,Cu более интенсивна, чем в NaF:U кристаллах.

Передача энергии посредством непосредственного возбуждения Cu^+ 4*p*-состояния достаточно эффективна как в случае большеразмерных, так и в случае волоконных кристаллов. Однако в волоконных кристаллах существенно падает эффективность примесного свечения при возбуждении в области создания связанных экситонов большого радиуса. Это может быть, как уже отмечалось, связано с поверхностными эффектами.

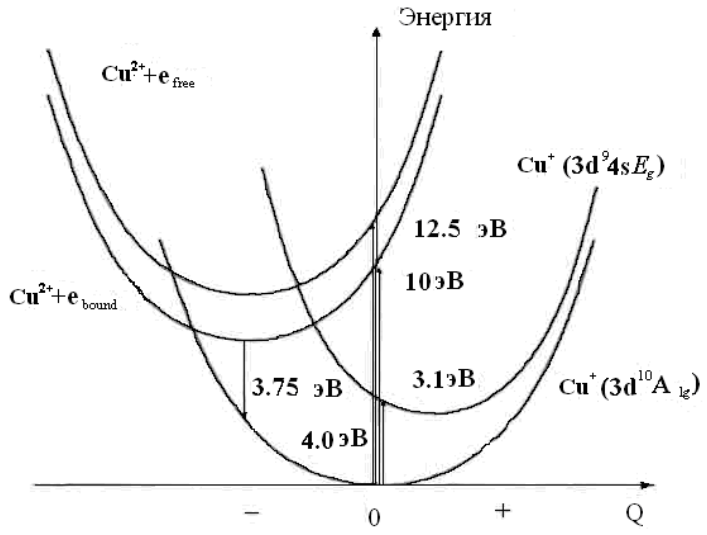


Рис. 7. Конфигурационная модель для Cu^{+} и (Cu^{++} + e_{bound}) центров в кристаллах фторида натрия

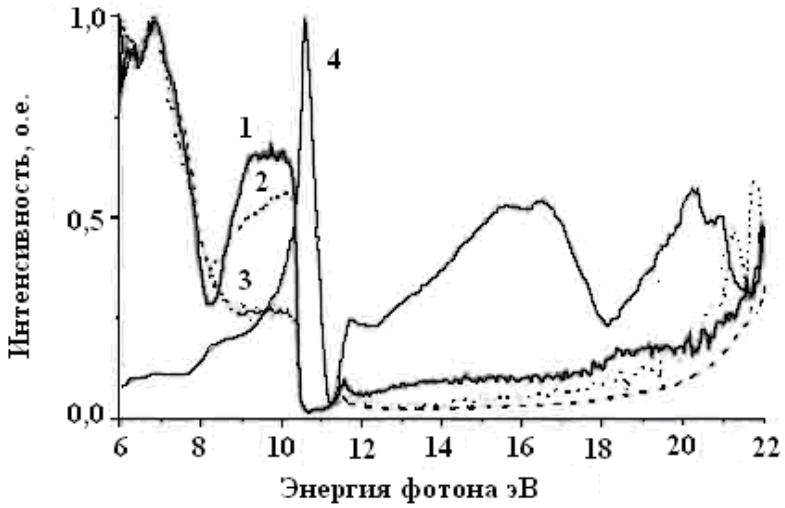


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции 2,17 эВ большеразмерных (1), волоконных LHPG (2) и μ-PD (3) кристаллов NaF:U,Cu в сравнении со спектром отражения большеразмерного кристалла(4); T = 8,5 K.

Заключение

Таким образом, ионы меди играют важную роль в процессах переноса энергии в кристаллах NaF:U,Cu. Электронные высокоэнергетичные возбуждения продуцируют вследствие электрон-электронного рассеяния или ожемеханизма низкоэнергетичные электронные возбуждения. После их термализации возникают локализованные возбуждения, такие, как АЛЭ, связанные на примеси экситоны или Vk-центры. В нашем случае процессы переноса к ионам примеси (U^{6+} and Cu^{+}) осуществляются путем переноса возбуждений и последующего возникновения ловушек (в результате их рас-

пада), способных захватывать заряды. Медь-связанные экситоны эффективно возбуждаются при *d—p* переходах в ионе меди, на краю фундаментального поглощения и области создания раздельных носителей заряда (при комнатной температуре) и эффективно передают энергию урановым центрам свечения. Исследования центров свечения и механизмов возбуждения кристаллов NaF позволили предложить ряд новых технических решений на уровне изобретений.

Литература

1. *Кидибаев М.М.* Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F-U,Me. – Каракол; Екатеринбург: ИГУ, УГТУ, 1999. – 220 с.
2. *Феофилов П.П. //* Опт. и спектр. – 1959. – Т.7. – С. 842.
3. *Ranciman W.A.* Fluorescent centers in uranium-activated sodium fluoride / *W.A. Ranciman* // Nature. 1955. – Vol. 175, № 4468. – P. 1082.
4. *Алыбаков А.А.* Образование, строение и свойства сложных примесных и радиационных центров в ионных кристаллах. – Бишкек: Илим, 2003. – 352 с.
5. *Pustovarov V.A., Shul'gin B.V., Kirm M., Kidibaev M.M., Zhamangulov A.A. //* Optics and Spectroscopy. – 2000. – Vol. 88. – P. 713.
6. *Goldberg A.B., McClure D.S. and Pedrini C.* Optical absorption and emission spectra of Cu^{+}:NaF single crystals // Chem. Phys. Lett. 1982. – Vol. 8, №5. – P. 508–511.
7. *Lushchik A.Ch., Vasil'chenko E.A., Galaganov V.G., Kolk J.V., SeemanV.O.* and *Frorip A.G. //* Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Fiz. Tekh. – 1990. – Vol. 3. – P. 33.
8. *Feigelson F.* The Laser Heated Pedestal Growth method: a powerful tool in the search for new high performance laser crystals // Springer Ser. Opt. Sci. – 1985. – Vol. 47. – P. 129.
9. *SongK.S. and Williams R.T. //* Self-trapped Excitons. Springer-Verlag. – Berlin, 1993.
10. *Kirm M., Lushchik A., SteegB., Vasilchenko E., Vielhauer S., Zimmerer G.* Excitation of intrinsic and extrinsic luminescence by synchrotron radiation in NaF crystal // Radiation Effects and Effects in Solids. – 1999. – Vol. 149. – P. 19–23.
11. *McClure D.S. and Pedrini C. //* Phys. Rev. – 1985. – Vol. B 32. – P. 8465.
12. *Moine B., Courtois B. and Pedrini C.//* J. Phys. France. – 1989. – Vol. 50. – P. 2105.
13. *Moine B., Pedrini C and Courtois B. //* J. Lumin. – 1991. – Vol. 50. – P. 31.
14. *Winter N. W., Pitzer R.M., Temple D.K. //* J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 86. – P. 3549.