

УДК:548.0:534.34 (575.2) (04)

РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiF-U И LiF-U,OH

Г.С. Денисов – канд. физ.-мат. наук

The researches of uranium and hydroxyl admixtures' ability to form and destruct electron coloration centers are discussed in this work.

Изучение щелочно-галогидных кристаллов, активированных ураном представляет значительный интерес. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции, они относятся к классу уникальных полифункциональных материалов. На их основе разработаны сцинтилляционные детекторы для регистрации нейтрино и тепловых нейтронов, термолюминесцентные дозиметры рентгеновского и гамма-излучения и т. д.

Многие исследователи подчеркивают особое значение кислорода для образования люминесцирующих центров, но влияние кислородсодержащих примесей на эти центры практически не исследовано. Известно, что кристаллы, активированные ураном, выращенные в бескислородной среде, не люминесцируют. Кристаллы LiF-U и NaF-U, выращенные на воздухе и/или с анионными примесями, дают яркую люминесценцию соответственно в зеленой и желтой области спектра при любом возбуждении. В спектрах поглощения таких кристаллов наблюдается большое количество линий. Добавление кислорода, содержащегося в гидроксильной примеси, приводит к изменению свойств кристаллов фтористого лития, содержащих уран.

Приготовление образцов. Чистые и легированные кристаллы фтористого натрия были выращены усовершенствованным методом Киропулоса в платиновой чашке на воздухе из реактива особой чистоты. Примеси вводили в шихту перед выращиванием кристалла в виде

азотнокислого уранила и едкого лития. Спектральный анализ образцов показал, что в легированных кристаллах содержится 0.01 вес.% урана и небольшое количество других примесей. Наличие примеси OH контролировалось по линии поглощения 3720 см^{-1} .

Методика эксперимента. Перед измерениями кристаллы отжигали при температуре 600°C в течение 12 ч. В специально указанных случаях кристаллы выдерживали несколько часов при определенной температуре, а затем резко охлаждали на медной пластине (закалка). Образцы размером $10\times 5\times 1$ мм выкалывали по плоскостям спаянности. Кристаллы исследовали при комнатной температуре. Облучение производилось на аппарате УРС-70 с вольфрамовой рентгеновской трубкой 1БПВ1 – 60 с ванадиевым антикатодом (55 кВ, 10 мА). Спектры поглощения кристаллов измеряли в видимой и ультрафиолетовой области на двухлучевом спектрофотометре SP8-100. Для измерения термической устойчивости центров окраски применяли импульсный нагрев: облученный кристалл нагревали с постоянной скоростью до заданной температуры и выдерживали 3 мин. Спектры поглощения кристалла измеряли после его быстрого охлаждения до комнатной температуры. После измерения цикл повторялся с нагреванием кристалла до следующей температуры, превышающей первую на 20°C . Циклы “нагрев – охлаждение – измерение” проводили вплоть до полного разрушения центров.

Результаты и обсуждение. По существующим представлениям, при вхождении гетеровалентной примеси урана в кристалл LiF возможно образование нескольких типов центров, различающихся способами компенсации вносимого ионами U^{6+} избыточного положительного заряда. Различные способы зарядовой компенсации линейного уранилового комплекса UO_2^{2+} могут привести к образованию центров разного типа. Преобладающими, по данным эксперимента, являются центры с тетрагональной (C_{4v}) и ромбической (C_{2v}) симметрией. Об образовании таких ураниловых комплексов в активированных ураном кристаллах сообщается в работах [1, 2]. Авторы [3, 4], проведя тщательный анализ и интерпретацию электронно-колебательных спектров активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия, пришли к заключению о возможности образования различных центров – UO_5F , UO_6 и UO_4F_2 .

Проведенные ранее наши исследования показали, что в кристаллах, содержащих уран, образуются анионные вакансии, которые захватывают электрон у одного из атомов кислорода с образованием F-центра. Структурная формула такого комплекса может быть записана в виде: $[U_c^{6+}6O_a^{2-}v_a^+]$ или $[U_c^{6+}5O_a^{2-}O_aF]$. Здесь верхний индекс указывает величину эффективного заряда, нижний – анионную или катионную узельную позицию дефекта.

Добавление второй, гидроксильной примеси OH в монокристалл LiF-U приводит к смещению спектра люминесценции в коротковолновую область [5]. Это говорит о том, что в кристалле появляются новые центры, в состав которых наряду с ураном и кислородом входят анионы. Состав таких центров достаточно сложный. В [6] показана возможная модель центра. В этом центре компенсация избыточного положительного заряда осуществляется замещением четырех ионов F^- в ближайшем окружении иона U^{6+} ионами O^{2-} и образованием катионной вакансии во второй координационной сфере; два оставшихся иона F^- замещаются ионами OH. Симметрия такого центра C_{2v} . По-видимому, свечение именно таких центров наблюдали в работе [2].

Облучение рентгеновскими лучами при комнатной температуре кристаллов LiF, содержащих двойную примесь, приводит к возникновению в них не только многочисленных центров окраски, но и нового центра, для которого характерна полоса поглощения около 570 нм, первое упоминание о ней было сделано в работе [7]. Полоса “570 нм” образуется даже при малых дозах облучения и ее интенсивность превосходит полосу M (440нм)-центров окраски (рис. 1). Форма полосы поглощения близка к гауссовой.

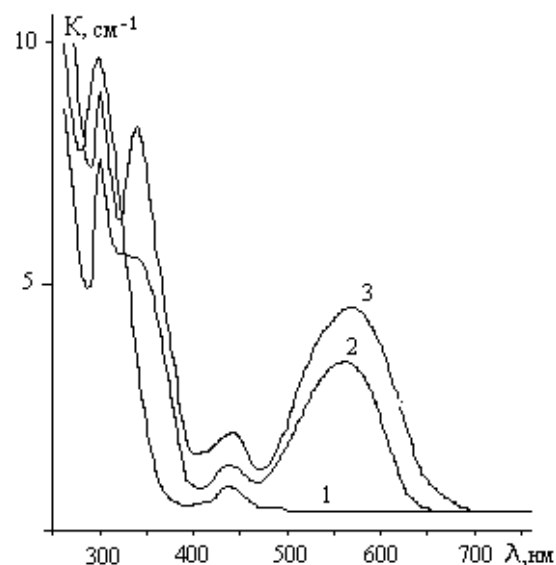


Рис. 1. Поглощение кристаллов, облученных 15 мин.
1 – LiF-U; 2 – LiF-U,OH(1мол.%);
3 – LiF-U,OH(2мол.%)

Подобная полоса найдена нами в спектрах поглощения облученных монокристаллов LiF-U, SO_4 . Ее интенсивность даже больше, чем у кристалла с примесью LiF-U,OH при той же концентрации и дозе облучения. В кристаллах LiF-U “570 нм”-центр не образуется. Всё это говорит о том, что в состав этого радиационного центра входит анионная примесь.

Нами изучена кинетика накопления M-и “570 нм”-центров. График накопления M-центров приведен точками на рис. 2. Для описания механизма образования центров окраски было предложено несколько моделей. Под

действием рентгеновского излучения электронные центры могут возникать на дорадиационных и радиационных вакансиях. В связи с этим мы разлагали экспериментальные данные на составляющие по формуле:

$$N = n_1(1 - e^{-b_1 t}) + n_2(1 - e^{-b_2 t}) - n_3(1 - e^{-b_3 t}),$$

где n_1 и n_2 – максимально достижимые уровни образования, а n_3 – разрушения центров; b_1 , b_2 , b_3 – скоростные параметры образования и разрушения M- или “570 нм”-центров. Количество электронных центров окраски, согласно уравнению Смакулы, пропорционально коэффициенту поглощения соответствующих полос поглощения, поэтому вместо количества центров в исследуемом уравнении использовали коэффициент поглощения соответствующих полос. Разложение проводилось методом наименьших квадратов в среде Matlab 5.0 с использованием встроенных средств нахождения минимума функции нескольких переменных.

Полученное решение устойчиво к вариациям начальных приближений параметров.

Пример разложения показан на рис. 2, а численные значения параметров M- и “570 нм”-центров для кристаллов с разными примесями приведены в таблице. Из рис. 2 видно, что экспериментальные точки накопления M-центров окраски хорошо описываются суммой трех экспонент.

Рассмотрим количественные соотношения различных параметров кинетических кривых M-центров в зависимости от примесей.

Из таблицы следует, что наибольшее количество M-центров возникает в кристаллах, содержащих примесь урана. Это говорит о том, что шестивалентная примесь урана увеличивает количество анионных вакансий, а это, в свою очередь, приводит к увеличению количества центров окраски. О том, что уранил может создавать анионные вакансии, было показано в работах [3, 4].

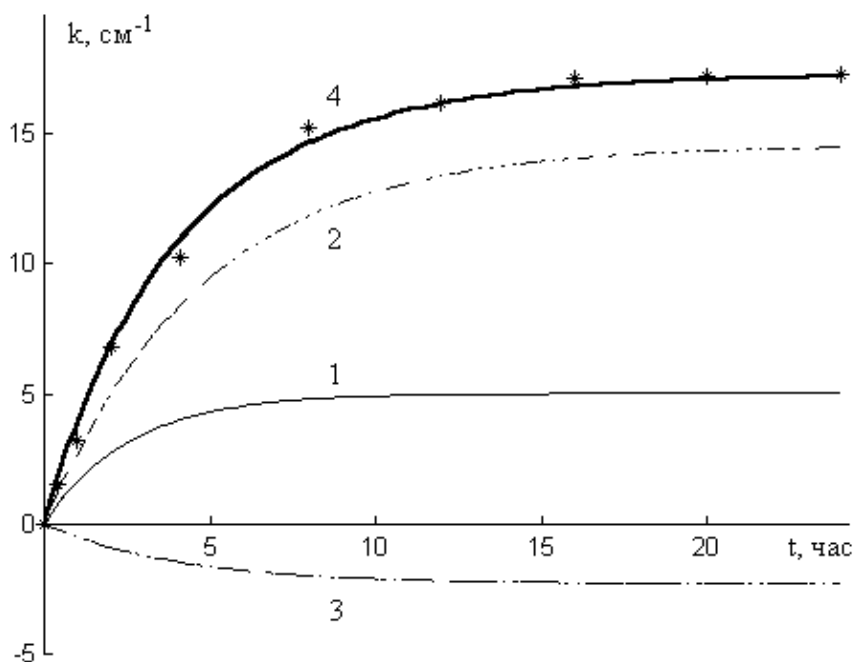


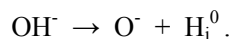
Рис. 2. Кинетика накопления M-центров в кристалле LiF-U.

Точки – экспериментальные данные.

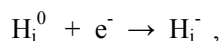
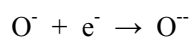
1 – стадия накопления на дорадиационных вакансиях; 2 – стадия накопления на радиационных вакансиях; 3 – стадия разрушения; 4 – результирующая кривая.

Кинетические параметры разложения полос поглощения						
	n_1 см ⁻¹	b_1 час ⁻¹	n_2 см ⁻¹	b_2 час ⁻¹	n_3 см ⁻¹	b_3 час ⁻¹
LiF М-центр	4,46	0,27	10,90	0,19	0,55	0,20
LiF–ОН М-центр	4,53	0,20	9,42	0,11	7,53	0,21
LiF–U М-центр	5,02	0,39	14,57	0,21	2,30	0,25
LiF–U,ОН М-центр	3,62	0,29	18,64	0,14	10,31	0,25
LiF–U,ОН отож. “570нм”-центр	4,47	1,9	0	0	0,89	1,1
LiF–U,ОН закал. “570нм”-центр	8,05	1,2	0	0	2,65	0,9

Гидроксильная примесь OH^- под действием ионизирующего излучения разлагается [8] на кислород и междоузельный нейтральный водород:



Кислород и особенно водород являются эффективными акцепторами:



поэтому гидроксильная примесь препятствует созданию М-, F- и других электронных центров окраски.

Большой интерес представляет исследование электронных центров в кристаллах, содержащих обе указанные примеси. Изучение кинетики накопления F-центров в кристаллах LiF с ураном затруднительно, поскольку в области поглощения F-центров (250 нм) в этих кристаллах имеются интенсивные полосы поглощения. В связи с этим, мы исследовали кинетику накопления М-центров в кристаллах LiF–U и LiF–U,ОН.

Из таблицы следует, что общее количество М-центров в кристалле LiF–U,ОН(1мол.%) увеличивается по отношению к их количеству в LiF–U (особенно параметр n_2), хотя скорость накопления (0.14) не такая большая. Уровень разрушения (10.31) также наибольший в кристалле с двойной примесью. Таким образом, в этом кристалле электронных центров образуется больше, но и больше разрушается, т.е. создаваемые многочисленные центры весьма неустойчивы. Это, возможно, связано с тем, что уранил UO_2^{++} и гидроксил OH^- во время

роста кристалла образуют сложные комплексы и дорадиационных центров образуется меньше. При облучении комплексы превращаются в другие, более устойчивые, создавая промежуточные центры окраски.

Кинетика накопления “570 нм”-центров представлена на рис. 3. Кривая быстро выходит на насыщение. Расчет, проведенный на компьютере, показал, что наилучшая сходимость экспериментальных и расчетных данных получается при условии, что экспериментальную кривую разлагают только на два компонента. Такой характер кинетической кривой может быть тогда, когда все центры возникают в основном на дорадиационных искажениях (по-видимому, на вакансиях и примесях). Как только ловушки заполнятся (примерно через 2 ч.), новые “570 нм”-центры не образуются и кривая накопления достигает насыщения. Для подтверждения этого предположения провели закалку кристалла с двойной примесью. Известно, что закалка увеличивает количество дефектов в кристалле. В закаленных кристаллах “570 нм”-центров оказалось примерно в два раза больше ($n_1 = 8,05$ против 4,47 у отожженных). Это говорит о том, что в состав “570-центра” входят дефекты, и, возможно, электронные центры окраски. Не исключено, что в нем находится пятивалентный уран - U^{5+} [9].

Термическая и оптическая устойчивость полосы 570 нм весьма велики. Импульсный нагрев облученных при комнатной температуре кристаллов показал (рис. 4), что она разрушается в две стадии – частично при 390К и частично при 480К. Окончательно эта полоса пропадает после нагрева до 600К. Весьма ин-

интересным является факт её самопроизвольного восстановления: после полного разрушения и хранения кристалла в темноте при комнатной температуре в течение 20 ч, интенсивность полосы достигает примерно 25% от первоначальной. Для сравнения, самый устойчивый из электронных центров (F-центр) разрушается при температуре примерно 600К и никогда не восстанавливается. Облучение “570 нм”-поло-

сы светом этой же длины волны приводит к её медленному разрушению.

В облученных кристаллах протекают [10] два типа процессов – ассоциативные, связанные с образованием сложных центров окраски и рекомбинационные, связанные с восстановлением совершенства решетки вследствие рекомбинации. Благодаря второму процессу происходит восстановление исследуемого центра.

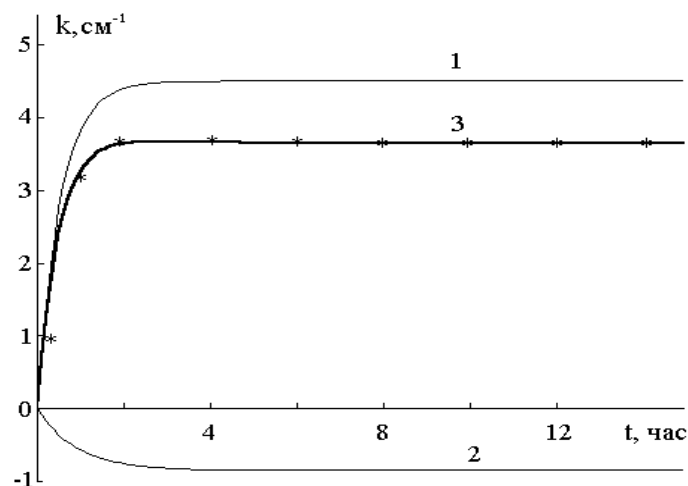


Рис. 3. Кинетика накопления “570 нм”-центров в отожженном кристалле LiF-U,OH.
Точки – экспериментальные данные;
1 – стадия накопления; 2 – стадия разрушения; 3 – результирующая кривая.

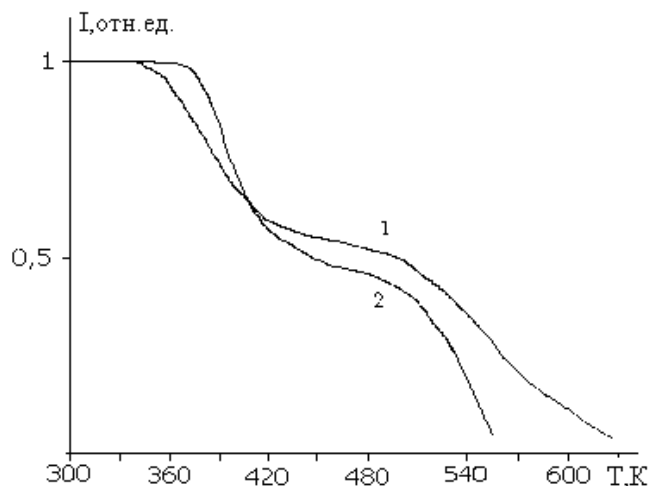


Рис. 4. Изменение интенсивности “570 нм”-полосы поглощения кристаллов:
1 – LiF-U,OH(2мол.%); 2 – LiF-U,OH(5мол.%). Обл. 30 мин.

Строение “570-центра” до сих пор окончательно не установлено. В этой области находятся полосы поглощения R-центров и коллоидов лития. Можно с уверенностью утверждать, что исследуемые центры к ним не относятся. Полоса R-центров в несколько раз слабее M-центров, а коллоиды лития возникают только при длительном облучении и быстрого насыщения не достигают.

Очевидно, что появление нового радиационного центра, наблюдаемого только в кристаллах LiF-U с анионными примесями, связано с присутствием в этих кристаллах многочисленных продуктов радиолиза OH⁻, SO₄²⁻ и кислорода, которые могут входить в состав центра или оказывать возмущающее действие на его энергетическую структуру.

Литература

1. Каплянский А.А., Москвин Н.А. Комбинированные магнитоэлектрические дипольные переходы в спектрах щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном // Докл. АН СССР. – Т. 148. – 1963. – С. 558–561.
2. Каплянский А.А., Медведев В.Н., Москвин Н.А., Гаврилов Д.Г. Линейный эффект Штарка в спектрах люминесценции щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном // Опт. и спектр. – Т. 27. – № 6. – 1969. – С. 960–964.
3. Аleshkevich Н.И., Тутков Е.Ф., Комяк А.И. Спектры поглощения монокристалла LiF, активированного шестивалентным ураном // Ж. прикладной спектроскопии. – Т. 33. – № 6. – 1980. – С. 1060–1064.
4. Lupei A., Lupei V. and Ursu I. Impurities effects on the U⁶⁺ luminescence in LiF // J. Phys. C: Solid State Phys. – Vol. 18. – 1985. – P. 6099–6107.
5. Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Кабыл уулу Адыл, Лозовских А.А. Центр поглощения в кристалле LiF-U,OH // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Вып. 11. – 2002. – С. 49–54.
6. Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Кабыл уулу Адыл. Влияние анионной примеси на оптические свойства кристалла LiF // Вестн. ИГУ. – №7. – 2002. – С. 5–9.
7. Алексеева Е.П. Люминесценция активированных кристаллов LiF // Физика щелочно-галогенидных кристаллов. – Рига. – 1962. – С. 211–215.
8. Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т. и др. Стабилизированные F₂⁺-центры и радиационно-химические преобразования кислородных центров в кристаллах LiF-O,OH и NaF-O,OH // Опт. и спектр. – Т. 63. – Вып. 4. – 1987. – С. 816–822.
9. Алыбаков А. Образование, строение и свойства сложных примесных и радиационных центров в ионных кристаллах. – Бишкек, 2003.
10. Гектин А.В., Дудчик Ю.И. и др. Особенности преобразования центров окраски в пассивных лазерных затворах из фтористого лития при термическом отжиге // Опт. и спектр. – Т. 60. – Вып. 1. – 1990. – С. 101–104.