

08,09

Влияние поливалентных ионов металла на процессы создания радиационных дефектов в кристаллах LiF

© Л.А. Лисицына¹, Р.Н. Касымканова², Д.Б. Есильбаев², А.К. Даулетбекова²

¹ Государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

E-mail: lisitsyna@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2012 г.)

Исследованы инициируемые ионизирующей радиацией процессы создания собственных и активаторных дефектов в кристаллах LiF, активированных окислами различных металлов (Li, W, Fe, Ti). Предложен механизм влияния кислородной примеси на накопление электронных центров окраски в рамках представлений о самоорганизации дорадиационной дефектности в виде нанодфектных конгломератов в области поливалентных катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП ГК-11.519.11.3030.

Кристаллы на основе LiF широко используются в качестве рабочих сред для дозиметров и лазеров на центрах окраски (например, [1–3]). В последнее десятилетие эти кристаллы, активированные кислородсодержащей примесью, получили широкое применение в качестве сцинтилляторов. Сложность идентификации структуры кислородсодержащих дефектов, отсутствие контроля исходной дефектности выращенных кристаллов, ограниченный объем информации о радиационной модификации кислородсодержащей примеси не позволяют прогнозировать область применения и обосновать условия эксплуатации таких материалов.

В настоящей работе представлены результаты анализа эффективности накопления радиационных дефектов: собственных (F_2 центров окраски (ЦО)) и активаторных (кислородсодержащих) дефектов в кристаллах LiF, активированных окислами различных металлов (Li, W, Ti, Fe) и выращенных в различных окислительно-восстановительных условиях.

Исследовались кристаллы LiF различной исходной дефектности: неактивированные (чистые) кристаллы, кристаллы LiF, активированные окисью лития или железа, выращенные методом Стокбаргера во фторирующей атмосфере в НИТИОМ ВНЦ „ГОИ им. С.И. Вавилова“ (Санкт-Петербург), и кристаллы LiF, активированные окисью вольфрама или титана, выращены методом Киропулоса в аргоне в НИИ монокристаллов (Харьков).

Неактивированные кристаллы LiF были прозрачны в диапазоне 13–0.1 eV и не люминесцировали под действием лазера. Кристаллы LiF, активированные окислами различных металлов, содержали ионы O^{2-} , присутствие которых приводит к потере прозрачности кристаллов выше 6 eV [4,5] и к возникновению излучательного перехода в области 3 eV [6]. В спектре фотолюминесценции исследованных нами кристаллов наблюдалась полоса с максимумом на 2.7 (в LiF–WO₃), 2.8 (LiF–TiO₂), 2.9 (LiF–Fe₂O₃) и 3 eV (LiF–Li₂O).

Поскольку спектрально-кинетические параметры этого излучательного перехода зависят от типа катиона-соактиватора, делается вывод о его принадлежности комплексу $Me-nO^{2-}$ (где Me — катион-соактиватор) [7–9].

Кристаллы LiF, активированные поливалентными катионами (LiF–WO₃, LiF–TiO₂, LiF–Fe₂O₃), независимо от способа выращивания содержали кислород в двух модификациях: в виде ионов O^{2-} и OH^- . О присутствии ионов OH^- в свободном состоянии в щелочно-галогенидных кристаллах свидетельствует полоса поглощения на 3730 cm^{-1} [10,11]. Такая полоса присутствует и в спектрах кристаллов LiF, активированных окислами поливалентных металлов W, Ti, Fe (рис. 1). По интенсивности полосы на 3730 cm^{-1} с использованием формулы Смакулы, приведенной массы гидроксильных ионов и силы осциллятора колебательного перехода (0.042 [12]) нами оценивалась концентрация свободных

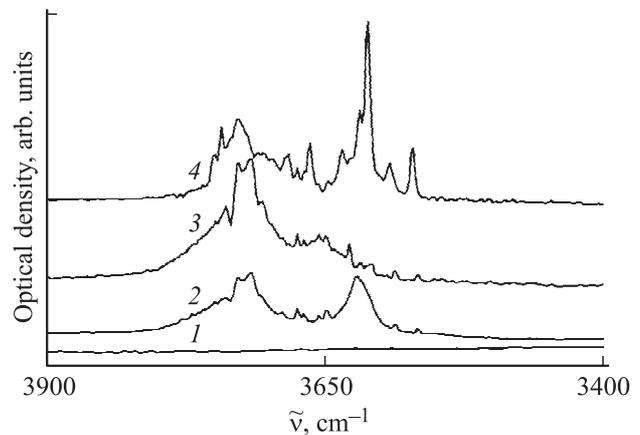


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектров поглощения необлученных кристаллов LiF, активированных окислами различных металлов: Li₂O (1), WO₃ (2), TiO₂ (3), Fe₂O₃ (4). T = 300 K.

ионов OH^- , которая в исследованных кристаллах не превышала $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Присутствие комплексов $\text{Me}-n\text{OH}^-$ фиксировалось по наличию полос в области $3680-3560 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), количество которых зависело от типа катиона-соактиватора и свидетельствовало о сложной структуре комплекса с, по-видимому, неэквивалентными позициями ионов OH^- в его составе.

Кристаллы LiF , выращенные методом Киропулоса, представляли собой булы диаметром 240 мм и высотой 400 мм. По направлению к вершине булы как абсолютное значение амплитуды ИК полос, так и концентрация поливалентного соактиватора уменьшались. Так, например, концентрация вольфрама по высоте булы менялась в диапазоне 0.2–0.01 wt.% при одновременном уменьшении поглощения в максимумах ИК полос в 10 раз. Установлено, что соотношение между амплитудами полос, принадлежащих свободным ионам OH^- и комплексам $\text{Me}-n\text{OH}^-$, слабо меняется по высоте булы, однако сильно зависит от типа соактиватора и для исследованных образцов равно ~ 0.5 ($\text{LiF}-\text{Fe}$), ~ 1 ($\text{LiF}-\text{W}$) и ~ 2.6 ($\text{LiF}-\text{Ti}$). Иными словами, наиболее эффективными комплексообразователями из исследованных в кристаллах LiF являлись ионы железа, а наименее эффективными — ионы титана. Причем независимо от атмосферы, в которой выращивался кристалл (фтор или аргон) и метода выращивания (Стокбаргера или Киропулоса), вместе с поливалентным катионом в решетку LiF входят ионы гидроксила.

Исходная дефектность кристаллов, а также дефектность, наводимая радиацией, оценивалась по спектрам поглощения в ИК диапазоне ($0.45-0.1 \text{ eV}$) и в видимой области ($6-1.6 \text{ eV}$) и спектрам фото- и катодолуминесценции в диапазоне $3.5-1.6 \text{ eV}$. Спектры поглощения были измерены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 со спектральным разрешением 2 cm^{-1} и спектрофотометре СФ-256. Спектры люминесценции возбуждались либо четвертой гармоникой неодимового лазера (с энергией кванта 4.66 eV), либо единичным импульсом электронов и измерялись с наносекундным временным разрешением в интервале $10^{-8}-10^{-3} \text{ s}$ после действия импульса возбуждения. Спектры не пересчитывались на спектральную чувствительность измерительного тракта.

Предварительное облучение кристаллов осуществлялось при 300 К электронами на импульсном сильноточном ускорителе в диапазоне интегральных поглощенных доз 10^1-10^5 Gy со следующими параметрами пучка: длительность импульса 20 ns, средняя энергия электронов 250 keV, частота следования 10^{-2} Hz .

Воздействие при 300 К потока электронов на кристаллы LiF инициирует создание и накопление дефектов как собственных, так и активаторного типа с эффективностью, зависящей от исходной дефектности материала.

В исследованных нами кристаллах LiF под действием облучения электронами при 300 К в диапазоне поглощенных доз $\leq 10^5 \text{ Gy}$ наблюдается протекание следующих процессов.

1. Создание и накопление собственных радиационных дефектов — электронных центров окраски: F , F_2 и

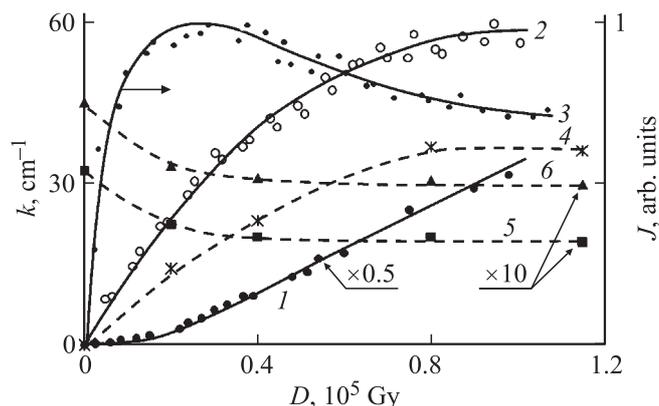


Рис. 2. Зависимость показателя поглощения (k) в максимуме полос: F_2 (1, 2), на 2200 cm^{-1} (4), OH^- (5), $\text{Fe}-n\text{OH}^-$ (6) и интенсивности люминесценции (J) молекулярных ионов O_3^- (3) от величины поглощенной дозы при 300 К в кристаллах $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{O}$ (1) и $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2–6).

F_3^+ , присутствие которых фиксируется по появлению соответствующих полос поглощения F (5 eV) и F_2 и F_3^+ (2.75 eV), а также излучательных переходов на 1.85 и 2.34 eV, принадлежащих F_2 и F_3^+ ЦО соответственно.

Зависимость концентрации накопленных F_2 ЦО от величины поглощенной дозы в кристаллах, не содержащих ионов OH^- (это кристаллы чистый и активированный окисью лития), носит параболический характер, переходящий в линейную стадию при $10^5 \geq D > 10^3 \text{ Gy}$ (рис. 2). Математическое описание закономерности этого процесса дано нами в [13].

В присутствии в решетке поливалентных катионов соактиватора (Ti, W, Fe) и ионов гидроксила на фундаментальный процесс накопления F_2 ЦО накладывается другой, более эффективный процесс, реализация которого приводит к следующим результатам: во-первых, к увеличению эффективности накопления F_2 ЦО в области малых доз по сравнению с кристаллами, не содержащими поливалентные катионы, и, во-вторых, к изменению характера дозной зависимости числа накопленных F_2 ЦО, который в таких кристаллах имеет вид кривой с насыщением (рис. 2). Ранее подобный эффект мы наблюдали в кристаллах LiF , активированных окисью урана, выращенных методом Киропулоса на воздухе [5].

2. Создание собственных радиационных дефектов в исследованных кристаллах не сопровождается радиационно-индуцированным преобразованием спектрально-кинетических параметров центров свечения, содержащих ион кислорода O^{2-} , при дозах $\leq 10^5 \text{ Gy}$. Запасаемая светосумма остается постоянной в интервале 10^1-10^5 Gy в полосах излучения с максимумом на 2.7 (в $\text{LiF}-\text{WO}_3$), 2.8 ($\text{LiF}-\text{TiO}_2$), 2.9 ($\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) и 3 eV ($\text{LiF}-\text{Li}_2\text{O}$). Однако в области доз $\geq 10^4 \text{ Gy}$ из-за реабсорбции излучения F_2 центрами (полоса поглощения на 2.75 eV) наблюдается деградация соответствующих полос излучения в виде провала в области 2.75 eV, визуально разделяющего полосу излучения активаторных кислородных центров на две.

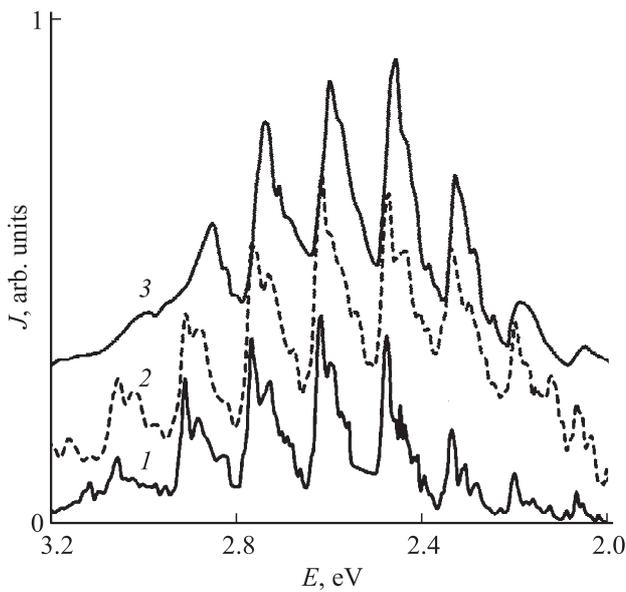
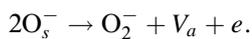


Рис. 3. Спектр катодолуминесценции молекулярных ионов O_2^- , измеренный при 200 К в облученных при 200 К кристаллах LiF, активированных окислами различных металлов: TiO_2 (1), Fe_2O_3 (2), WO_3 (3).

3. Под действием облучения потоком электронов во всех кристаллах, содержащих гидроксид лития, независимо от типа поливалентного катиона-соактиватора создаются молекулярные ионы кислорода O_2^- в излучательном состоянии, спектр катодолуминесценции которых имеет электронно-колебательную структуру и состоит из восьми эквидистантных полос с расстоянием между полосами 0.15 eV и с положением максимума огибающей на $2.55\text{--}2.6\text{ eV}$ (рис. 3). Прямое доказательство природы такого центра дано в [14] по результатам исследования электронно-парамагнитного резонанса в кислородсодержащих кристаллах NaF.

Дозная зависимость интенсивности представленных на рис. 3 спектров, независимо от типа катиона-соактиватора имеет вид кривой с максимумом (рис. 2) и характеризует, как нами доказано в [7], закономерность накопления молекулярных ионов O_2^- под действием радиации.

В настоящее время весьма распространенным является представление о том, что молекулярный ион O_2^- есть результат термоактивированной диффузии создаваемых радиацией ионов O^- и их последующей димеризации (например, [14,15])



Однако измерение кинетических параметров разгорания люминесценции с наносекундным временным разрешением позволило нам установить, что при любой температуре в диапазоне $50\text{--}300\text{ K}$ процесс создания ионов O_2^- под действием радиации является безынерционным (длительность его реализации соизмерима с длительностью импульса электронов (20 ns)) и термоактивированным. Величина энергии активации, определенная по

зависимости интенсивности излучательного перехода от температуры при $D = \text{const}$, равна 0.02 eV . Следовательно, в создании молекулярного иона кислорода инертные диффузионные процессы участия не принимают, термоактивированным является процесс заброса электрона в излучательное состояние.

Причина, по которой число накопленных молекулярных ионов O_2^- начинает убывать под действием радиации в области доз $\geq 1.10^4\text{ Gy}$ (рис. 2), неясна. Однако процесс радиационного разрушения не может быть обусловлен взаимодействием ионов O_2^- с центрами окраски (например, с F ЦО по [16]) в силу следующих обстоятельств. Реализация такого процесса несомненно должна привести к снижению скорости радиационного накопления всех электронных центров окраски и, в частности F_2 , что не подтверждается данными настоящей работы: в области падения концентрации O_2^- центров радиационная скорость роста F_2 центров остается неизменной.

4. Кроме молекулярного иона O_2^- воздействие радиации приводит к созданию в кристаллах еще одного типа активаторного центра — центра, ответственного за появление в ИК-области полосы на 2200 cm^{-1} , структура которой, положение максимума и интенсивность зависят от величины поглощенной дозы (рис. 4 и 2). Полоса на 2200 cm^{-1} появляется под действием облучения только в кристаллах, содержащих ионы OH^- до облучения, и отсутствует в кристаллах LiF и LiF– Li_2O , прозрачных в ИК-области до облучения.

Независимо от типа соактиватора в области доз менее 10^3 Gy новая полоса имеет сложную структуру и состоит из пяти эквидистантных полос с расстоянием между полосами, равным 30 cm^{-1} . В области доз $> 10^4\text{ Gy}$ наблюдается уширение полосы и смещение максимума суммарного поглощения из-за появления дополнительной полосы в области 1900 cm^{-1} (рис. 4). В изодозно облученных кристаллах LiF, содержащих окислы различ-

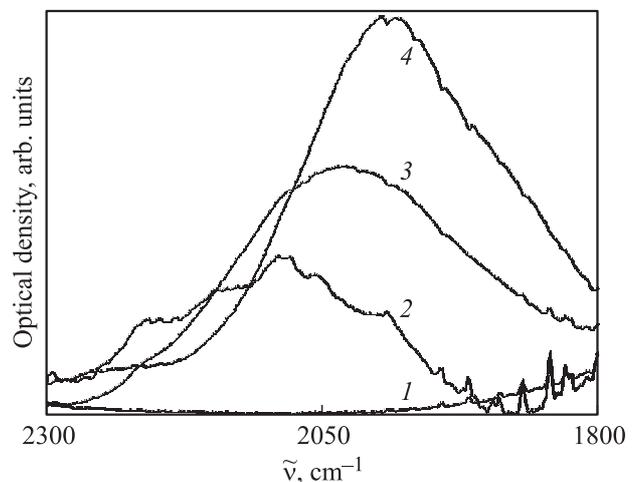


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектра поглощения кристалла LiF– Fe_2O_3 при различных значениях величины поглощенной дозы: 0 (1), $2 \cdot 10^4$ (2), $7 \cdot 10^4$ (3), $1 \cdot 10^5\text{ Gy}$ (4) при 300 К.

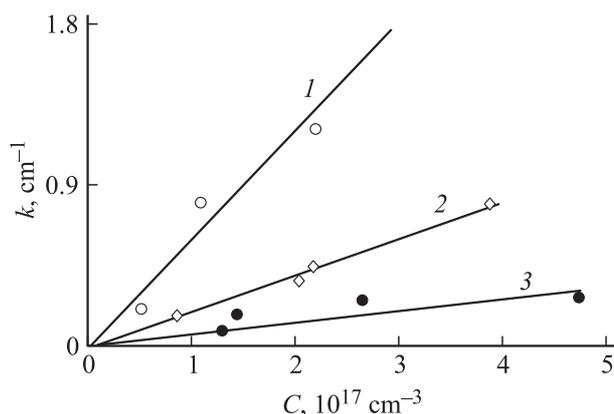


Рис. 5. Зависимость показателя поглощения на 2200 см^{-1} от концентрации OH^- ионов в кристаллах LiF, активированных окислами металлов Fe (1), W (2), Ti (3) и облученных электронами при $T = 300 \text{ К}$ ($D = 6 \cdot 10^4 \text{ Gy}$).

ных поливалентных металлов, наибольший радиационный прирост полосы на 2200 см^{-1} наблюдается в кристаллах LiF–Fe₂O₃ при одинаковом содержании ионов OH^- в свободном состоянии (рис. 5) в необлученных кристаллах.

Таким образом, под действием ионизирующей радиации с ростом поглощенной дозы имеет место создание активаторных центров двух типов: центра, ответственного за полосу поглощения в области 2200 см^{-1} , и молекулярного иона кислорода O_2^- в излучательном состоянии.

Природа радиационных дефектов, ответственных за ИК-полосу в области 2200 см^{-1} , является предметом дискуссий уже около двадцати лет. Результаты, полученные нами при исследовании активированных кристаллов LiF, говорят в пользу модели, предложенной в [17,18], в соответствии с которой радиационное преобразование присутствующих в решетке ионов OH^- сопровождается созданием молекулярного кластера с водородной связью типа $\text{O}-\text{H} \dots n\text{Hal}_i^0$ (где: $n = 1, 2, 3 \dots$; Hal_i^0 — междоузельный атом галоида, комплементарный F центру). С ростом поглощенной дозы увеличение числа междоузельных атомов Hal_i^0 в составе кластера приводит к усилению водородной связи за счет упругих напряжений в области кластера, росту интенсивности деформационных колебаний с одновременным смещением полосы на 2200 см^{-1} в длинноволновую область и к уменьшению интенсивности полос, для которых в состав соответствующих центров входит ион OH^- . Все эти процессы действительно наблюдаются и представлены на примере кристалла LiF–Fe₂O₃ на рис. 2 и рис. 4. Подобные закономерности получены нами и в кристаллах LiF–WO₃ [8] и LiF–TiO₂. Необходимым условием протекания описываемых процессов является присутствие в необлученных активированных окисью металла кристаллах ионов OH^- . Отметим, что в отсутствие ионов OH^- кристаллы прозрачны в ИК-области спектра, и полоса на 2200 см^{-1} под действием радиации не образуется.

Нами установлено, что скорость накопления собственных радиационных дефектов (F_2) и активаторных центров, ответственных за поглощение в области 2200 см^{-1} , одинаковая в пределах исследованных доз $\leq 10^5 \text{ Gy}$ (рис. 2). И эта закономерность наблюдается при любом типе катиона соактиватора (Ti, W, Fe), присутствующего в решетке.

Эффективность радиационного создания центров, ответственных за поглощение на 2200 см^{-1} (а следовательно, и F_2 ЦО), на один присутствующий в решетке свободный OH^- ион, а также уровень насыщения на дозовой зависимости концентрации центров обоих типов определяется типом катиона-соактиватора и увеличивается в ряду Ti, W, Fe (рис. 5). В этом же ряду увеличивается и соотношение между полосами, принадлежащими комплексу $\text{Me}-n\text{OH}^-$ и свободным ионам OH^- в ИК спектрах (рис. 1). Следовательно, присутствие в решетке катионов комплексообразователей способствует образованию радиационных дефектов как собственных, так и активаторных.

Таким образом, представленные выше результаты свидетельствуют, во-первых, о различии (в области доз $< 10^3 \text{ Gy}$) в эффективности накопления и характере дозовой зависимости числа накопленных собственных радиационных дефектов (F_2 -центров) в кристаллах LiF, содержащих и не содержащих поливалентные катионы (рис. 2); во-вторых, о постоянстве соотношения между числом накопленных F_2 ЦО и активаторных дефектов, ответственных за полосу поглощения в области $2200-1900 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2) в широкой области поглощенных доз в кристаллах, содержащих ионы гидроксидов до облучения; в-третьих, об отсутствии корреляции в процессах создания O_2^- центров и центров, ответственных за полосу на 2200 см^{-1} , свидетельствующем о невозможности описать создание этих дефектов как компонентов одной реакции радиационного распада иона гидроксидов; в-четвертых, о влиянии типа поливалентного катиона соактиватора (его способности к комплексообразованию) на эффективность создания как F_2 ЦО, так и активаторной полосы в области 2200 см^{-1} (рис. 5).

Представляется возможным следующее объяснение совокупности наблюдаемых явлений, протекающих в кристаллах LiF различной предыстории под действием ионизирующей радиации.

В регулярной решетке неактивированных кристаллов LiF низкая вероятность случайного образования двух рядом расположенных F ЦО (или F ЦО и анионной вакансии) является причиной малой эффективности накопления F_2 центров в области малых поглощенных доз, когда также малоэффективно и коррелированное создание F ЦО.

В активированных поливалентными катионами (Ti, W или Fe) кристаллах LiF в присутствии кислорода образуются структуры с новым типом упорядочения и высокой локальной плотностью дефектов, в состав которых входит, компенсируя избыточный заряд и упругие напряжения поливалентного катиона, кислородсодержащая примесь в виде ионов OH^- , O_2^- различной степени координации, а также собственные дефекты решетки.

Очевидно, что такие наноразмерные дефектные области кристалла имеют большое сечение захвата электронных возбуждений, вследствие чего преимущественное создание френкелевских пар будет иметь место именно в объеме таких областей. Дырочный компонент френкелевской пары (Hal_i^0) стабилизируется в составе молекулярного кластера с водородной связью $O-H \dots nHal_i^0$, тем самым уменьшая вероятность обратной реакции, приводящей к восстановлению решетки. Высокая концентрация электронного компонента френкелевских пар в виде F центров, анионных вакансий и электронов в объеме нанообласти (по сравнению с ее средним значением в объеме кристалла) способствует эффективному созданию сложных электронных ЦО, в частности, F_2 ЦО.

В отсутствие поливалентной примеси необходима стадия аккумуляции в объеме кристалле F центров, прежде чем коагуляция электронных центров окраски начнется под действием радиации.

В соответствии с изложенной моделью в кристаллах, активированных окислами поливалентной примеси, вклад дополнительного к действующему в регулярной решетке механизму создания и накопления собственных дефектов решетки (F_2 ЦО) будет определяться следующими параметрами.

- 1) Концентрацией дефектных областей, создаваемых в присутствии поливалентного катиона-соактиватора;
- 2) размером дефектной нанообласти (индивидуальными свойствами активатора-комплексообразователя и его зарядовым состоянием);
- 3) наличием мест стабилизации дырочных центров (т.е. типом кислородной примеси в составе нанодефекта, что, в свою очередь, определяется технологией роста кристаллов).

Таким образом, в процессе роста кристалла LiF самоорганизация дорадиационной дефектности материала, содержащего окись поливалентного катиона-соактиватора, приводит к созданию дефектных наноструктур с собственной системой упорядочения, определяющей особенности протекания радиационностимулированных процессов в объеме такой структуры по сравнению с процессами в идеальной решетке.

Список литературы

- [1] M. Mayhugh. *J. Appl. Phys.* **41**, 4776 (1970).
- [2] R. Nowotny. *Phys. Med. Biol.* **49**, 2599 (2004).
- [3] V.K. Jain. *J. Phys. D* **19**, 1791 (1986).
- [4] К.К. Шварц, Я.Ж. Крисапсон, Д.Ю. Лусис, А.В. Подинов. В сб.: Радиационная физика. V / Под ред. К.К. Шварца, А.Ф. Люшиной. Зинатне, Рига (1967). С. 179.
- [5] Л.А. Лисицына, В.И. Олешко, С.Н. Путинцева, В.М. Лисицын. *Опт. и спектр.* **105**, 598 (2008).
- [6] А.В. Егранов, Е.А. Раджабов. *Спектроскопия кислородных и водородных центров в щелочно-галогидных кристаллах.* Наука, Новосибирск (1992). 161 с.
- [7] Л.А. Лисицына, В.И. Корепанов, А.А. Абдрахметова, Н.Н. Тимошенко, А.К. Даулетбекова. *Опт. и спектр.* **112**, 200 (2012).
- [8] Л.А. Лисицына, Л.Н. Трефилова, Р.Н. Касымканова, А.К. Даулетбекова. *Изв. вузов. Физика* **55**, 6/2, 122 (2012).
- [9] Л.А. Лисицына, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, А.Е. Елисеев, Н.Н. Тимошенко, А.К. Даулетбекова. *Опт. и спектр.* **110**, 582 (2011).
- [10] T.G. Stoebe. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1291 (1970).
- [11] V. Wedding, M. Klein. *Phys. Rev.* **177**, 1274 (1969).
- [12] В.А. Архангельская, Е.В. Гусева, Г.М. Зингер, Н.Е. Королев, В.М. Рейтеров. *Опт. и спектр.* **61**, 542 (1986).
- [13] Л.А. Лисицына. В сб.: Твердотельные детекторы ионизирующих излучений / Под ред. В.С. Кортова, Б.В. Шульгина, А.Ю. Кузнецова. УГТУ, Екатеринбург (1998). С. 3.
- [14] M.L. Meistrich. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1119 (1968).
- [15] Z.G. Akhvediani, K.J. Berg, G. Berg. *Cryst. Latt. Defects* **8**, 167 (1980).
- [16] F. Fisher, H. Grundig, R. Hilsh. *Z. Phys.* **189**, H. 1, 79 (1965).
- [17] П.Д. Алексеев, Г.И. Баранов. *ФТТ* **22**, 1213 (1980).
- [18] П.Д. Алексеев, В.К. Беляева, И.Н. Маров. *ФТТ* **30**, 308 (1988).