

УДК 535.375

А.А. Абдрахметова^{1*}, Л.А. Лисицына², В.И. Корепанов³,
А.К. Даулетбекова¹, А. Жумажанова¹

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, г. Астана,

²Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

*E-mail: abdrakhmetova_ain@mail.ru

Люминесценция активированных кислородом кристаллов LiF, инициированная воздействием импульсного пучка электронов

Исследованы спектрально-кинетические характеристики импульсной фото- и катодолуминесценции в спектральной области 3.7-1.6 эВ различных кислородсодержащих кристаллов LiF: LiF-O, LiF-OH и LiF-WO₃ методами импульсной спектроскопии с наносекундным временным разрешением в температурном интервале 15-300 К и интервале поглощенных доз 1.6·10¹-10⁴ Гр. Исследована температурная зависимость эффективности радиационного создания молекулярных ионов O₂⁻ и величин характеристического времени затухания долгоживущего и короткоживущего компонента импульсной катодолуминесценции в кристаллах LiF-OH, LiF-WO₃. Для исследования спектров оптического поглощения в спектральном диапазоне 1-6 эВ и спектров пропускания 0.1-0.5 эВ не облученных и облученных электронами кристаллов LiF-O, LiF-OH, LiF-WO₃ использовались Спектрофотометр СФ-256 и ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

Сравнительный анализ исследованных материалов дает возможность выявить влияние типа кислородной примеси в решетке и сопутствующих дефектов (поливалентного иона вольфрама) на излучательные характеристики материала.

Ключевые слова: импульсная фотолуминесценция, импульсная катодолуминесценция, кинетические характеристики, импульсная спектроскопия, центры окраски, электронно-колебательный спектр, характеристическое время затухания.

A. Abdrakhmetova, L. Lisitsyna, V. Korepanov,

A. Dauletbekova, A. Zhumazhanova

Luminescence of oxygen activated LiF crystals induced with pulsed beam of electrons

Spectral-kinetic characteristics of photo-and katodoluminescens were observed in the spectral range 3.7-1.6 eV of LiF crystals activated by oxygen: LiF-O, LiF-OH and -LiF-WO₃. We used pulsed spectrometry with nanosecond time resolution in the temperature range 15-300 K and the range of absorbed doses 1.6·10¹-10³ Gy. The temperature dependence of the efficiency of radiation to create molecular ions O₂⁻ and the characteristic decay time of the long-lived and short-lived component of the pulsed cathodoluminescence in crystals LiF-OH, LiF-WO₃ is investigated. For the study the optical absorption spectra in the spectral range of 1-6 eV and the transmission spectra of 0.1-0.5 eV is not irradiated and irradiated with electrons LiF-O, LiF-OH, LiF-WO₃ crystals used Spectrophotometer SPh-256 and IR- Fourier spectrometer Nicolet 5700.

Comparative analysis of the studied materials makes it possible to determine the influence of type of oxygen impurity in the lattice and related defects (polyvalent ion tungsten) on the luminescent characteristics of the material.

Keywords: pulsed photoluminescence, pulsed cathodoluminescence, kinetic characteristics, pulsed spectroscopy, color centers, electronic-vibration spectrum, the characteristic decay time

Л.А. Лисицына, В.И. Корепанов, А.К. Даулетбекова,
А.А. Абдрахметова, А. Жумажанова

Импульсті электрондар шоғырының әсерінен болатын оттегімен белсендендірілген LiF кристалының люминесценциясы

Наносекундты уақыт өлшеміндегі импульсті спектрометрия әдісімен, 15-300 К температуралық интервалында және жұтылу дозасы $1.6 \cdot 10^1 - 10^3$ Гр интервалында құрамында оттегісі бар түрлі LiF кристалдардың: LiF-O, LiF-OH және LiF-WO₃ фото- және катодолюминесценциясы спектрінің 3.7-1.6 эВ облысында, спектрлі-кинетикалық сипаттамасы зерттелген. LiF-OH, LiF-WO₃ кристалында O₂-молекулалық ионның радиациялық түзілу тиімділігінің және импульсті катодолюминесценциясының ұзақ және қысқа уақытта өмір сүретін компоненттердің өшу сипаттамалық уақытының температураға тәуелділігі зерттелген. Сәулелендірілмеген және электрондармен сәулелендірілген LiF-O, LiF-OH, LiF-WO₃ кристалдарының 1-6 эВ спектрлі диапазонында оптикалық жұтылу спектрін және 0.1-0.5 эВ диапазонында өту спектрін зерттеу үшін СФ-256 Спектрофотометрі мен Nicolet 5700 ИҚ-Фурье спектрометрі қолданылды.

Зерттелген материалдардың салыстырмалы талдануы, тордағы оттекті қопа түрінің және онымен ілескен ақаулардың (поливалентті вольфрам ионы) материалдың жарықтану сипаттамасына әсерін анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: импульсті фотолюминесценция, импульсті катодолюминесценция, кинетикалық сипаттамалар, импульсті спектроскопия, бояу центрлері, электронды-тербелмелі спектр, өшудің сипаттамалық уақыты.

Введение

В настоящее время установлена перспективность разработки для детектирования частиц радиации и дозиметрии активированных кислородсодержащими примесями кристаллов LiF. Однако сложность радиационно-стимулированных процессов затрудняют получение эффективных материалов с повторяемыми характеристиками. В настоящей работе проведены исследования активированных кристаллов LiF трех типов: LiF-O, LiF-OH и LiF-WO₃. Сравнительный анализ исследованных материалов может дать возможность выявить влияние кислородной примеси в решетке и сопутствующих дефектов (поливалентного иона вольфрама) на излучательные характеристики материала.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Кристаллы LiF, активированные примесью Li₂O или гидроокисью, были выращены методом Стокбаргера в ГОИ (Санкт-Петербург), общая концентрация кислорода составляет $10^{-2} - 10^{-4}$ вес.%. Кристаллы LiF активированные окисью вольфрама, выращивались методом Киропулоса на воздухе в НИИ монокристаллов (Харьков, Украина). Концентрация вольфрама составляет 0.02 вес.%. Все исследуемые кристаллы имеют одинаковый тип спектра поглощения в ВУФ области.

Все исследуемые кристаллы имеют одинаковый тип спектра поглощения в ВУФ области.

Однако, ИК спектры пропускания (СП) имеют различия, в кристаллах LiF-OH и LiF-WO₃ присутствуют полосы, обусловленные свободной гидроокисью (полоса на 0.45 эВ) и гидроокисью, связанной с катион-со активатором (ряд узких полос в области 0.46-0.47 эВ) (рис.1, кривая 1). В кристаллах LiF-OH такими ионами со активатора по данным спектрального анализа являются атомы Al, Sr, Cu, Fe в количестве, не превышающем 0.002 вес. %.

Импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) в спектральной области 3.7 – 1.6 эВ и импульсная фотолюминесценция (ИФЛ) в области 3 – 1.6 эВ измерялись для кристаллов, как необлученных, так и предварительно облученных импульсами электронами (ИЭ) в диапазоне поглощенных доз ($5 \cdot 10^1 - 10^4$) Гр. ИКЛ возбуждалась ИЭ в температурном диапазоне 15-300 К. Параметры ИЭ: длительность импульса – 10 нс, средняя энергия электронов – 250 кэВ. ИФЛ возбуждалась четвертой гармоникой лазера Nd-GNY (4.66 эВ) с длительностью импульса 5 нс и энергией в импульсе 40 мДж. Интенсивность свечения регистрировалась через монохроматор МДР-206 фотоумножителем ФЭУ-97 и осциллографом LeGroy-WP-6030a.

Облучение серий ИЭ при T>250 К всех трех типов кристаллов приводит к радиационному созданию и накоплению электронных центров окраски (ЦО): F, F₂⁺, F₂⁻, F₃⁺, F₃⁻. Однако, эффект

воздействия радиации на СП кристаллов различен. Так, облучение при 300 К кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ приводит к следующим изменениям в спектре пропускания в ИК области. Во-первых, уменьшаются интенсивность полосы в области 0.45 эВ, обусловленной свободными ионами гидроокиси (OH), и полосы в области 0.46 эВ, обусловленные комплексами Me-OH, и, во-вторых, появляется новая широкая полоса в области 0.27 эВ. Полученный результат свидетельствует о том, что, в кристаллах LiF-OH, LiF-WO₃ гидроокись является радиационно неустойчивым соединением, и продуктом преобразования

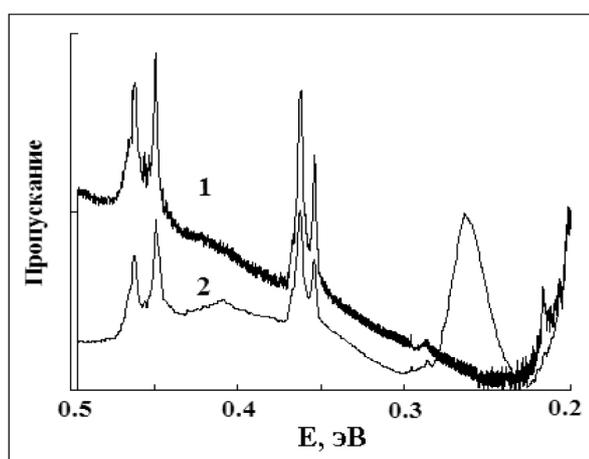


Рисунок 1 – Спектры пропускания необлученного (1) и облученного электронами (2) кристалла LiF-WO₃

После облучения электронами, короткоживущие спектры ИФЛ состоят из полосы на 3.1 эВ и полос на 2.33 и 1.85 эВ, из которых две последние полосы обусловлены излучательными переходами на F₃⁺ и F₂ центрах соответственно (рис. 2). Максимум долгоживущего компонента проявляется в области 3.1 эВ и дополнительная полоса в области 2.7 эВ в кристаллах LiF-WO₃. На рисунке 2 для примера приведены спектры ИФЛ кристаллов LiF-O и LiF-WO₃, измеренные с различной временной задержкой относительно окончания действия импульса возбуждения.

Спектральный состав короткоживущего спектра ИКЛ отличается от спектра долгоживущего компонента ИКЛ в каждом из исследованных кристаллов. Спектр наносекундного компонента ИКЛ облученного кристалла LiF-O как и в [3], состоит из полос на 3.7 и 3.1 эВ (по-

гидроокиси является полоса на 0.27 эВ. Для примера на рисунке 1 приведены спектры пропускания необлученного и облученного электронами кристалла LiF-WO₃.

Вид спектров ИФЛ (рис. 2) необлученных кристаллов LiF-O и LiF-OH **одинаковый, состоит из моно полосы на 3.1 эВ с полушириной при 300 К, равной 0.5 эВ, и совпадает с данными стационарных исследований [1, 2].** В спектре ИФЛ необлученных кристаллов LiF, активированных окисью вольфрама, присутствует широкая полоса в области 2.7 эВ с полушириной 0.8 эВ при 300К.

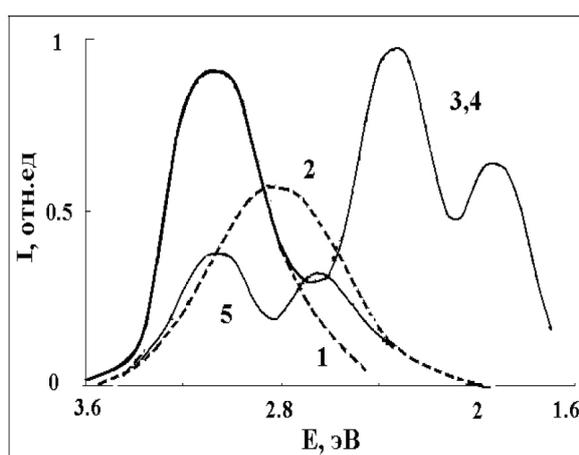


Рисунок 2 – Спектры ИФЛ необлученных (1, 2) и облученных ($D=10^3$ Гр) (3 - 5) кристаллов LiF-O (1, 3) и LiF-WO₃ (2, 4, 5), измеренные при 300К с различной временной задержкой относительно окончания действия лазерного импульса: 10 нс (3, 4), 10мкс (1, 2, 5). Кривые 1, 4, нормированы

лосы синего свечения) с полушириной каждой из полос, равной 0.4 эВ, и полос на 2.33 и 1.85 эВ, обусловленных F₃⁺ и F₂ центрами окраски. Т.е. спектры ИКЛ и ИФЛ кристалла LiF-O в наносекундном временном интервале отличаются присутствием в спектре ИКЛ дополнительной полосы на 3.7 эВ.

Спектры наносекундного компонента ИКЛ облученных при 300 К кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ при 300 К представляют собой наложение двух типов спектров: спектра, обусловленного ЦО, и электронно-колебательного спектра (ЭКС), состоящего из совокупности хорошо разрешенных узких эквидистантных полос с огибающей на 2.5 эВ, являющихся компонентами ЭКС,

впервые наблюдаемого в кислородсодержащих кристаллах LiF при 15К в [2, 3]. При $T < 250\text{K}$, когда эффективность создания сложных ЦО в кристаллах LiF мала, облучение кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ электронами инициирует появление только ЭКС (рис.3). На рисунке 3 приведены спектры ИКЛ облученных при 200 К кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃, измеренные при 15 К и при 300 К с различной временной задержкой по отношению к окончанию действия ИЭ. ЭКС по [4-6] обусловлен свечением молекулярного иона кислорода O₂⁻.

Установлены следующие свойства инициированного воздействием радиации спектра ЭКС в кислородсодержащих кристаллах LiF:

1) ЭКС не возникает при облучении электронами кристаллов LiF-O;

2) ЭКС кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ одинаковый, состоит при 200 К из восьми узких эквидистантных полос с расстоянием между соседними полосами 0.15 эВ;

3) величина характеристического времени затухания ЭКС одинаковая в кристаллах LiF-OH и LiF-WO₃, равна 100 нс при 15 К и уменьшается до 50 нс при 300 К;

4) в области 15 – 100 К интенсивность полос ЭКС не зависит от величины поглощенной дозы, а в температурном интервале 150-300 К наблюдается линейное увеличение интенсивности всех полос ЭКС с тенденцией к насыщению при $D > 10^4$ Гр;

5) температура при облучении в диапазоне 150-300 К не влияет на эффективность радиационного создания дефектов, ответственных за ЭКС, в кристаллах LiF-WO₃. В кристаллах LiF-OH этот процесс является термоактивированным.

Спектральный состав долгоживущего компонента ИКЛ совпадает со спектральным составом долгоживущего компонента ИФЛ в каждом из трех типов кристаллов. Интенсивность полос в спектре долгоживущей ИКЛ во всех кристаллах практически не зависит от величины поглощенной дозы при $D > 1 \cdot 10^2$ Гр при любой температуре в диапазоне 15-300 К. Величина характеристического времени затухания в полосе на 3.1 эВ в кристаллах LiF-O и LiF-OH зависит от температуры и общей концентрации кислорода в кристалле и уменьшается с ростом обоих параметров (рис.4, вставка). На рисунке 4 представлена также температурная зависимость величины характери-

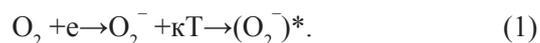
стического времени затухания ИКЛ долгоживущего компонента для LiF-OH и LiF-WO₃.

Исходная дефектность исследуемых трех типов кристаллов отличается: 1) общей концентрацией кислорода, 2) присутствием только в кристаллах LiF-OH и LiF-WO₃ свободных гидроксильных ионов в необлученных кристаллах; 3) присутствием только в кристаллах LiF-WO₃ комплексов Me-OH; 4) присутствием во всех трех исследованных кристаллах кислорода в виде одиночного узельного иона O²⁻ или рядом с катионной вакансией (полоса на 3.1, 3.7 эВ); 5) присутствием в кристалле LiF-WO₃ кислорода в составе Me-O²⁻ комплекса (полоса на 2.7 эВ).

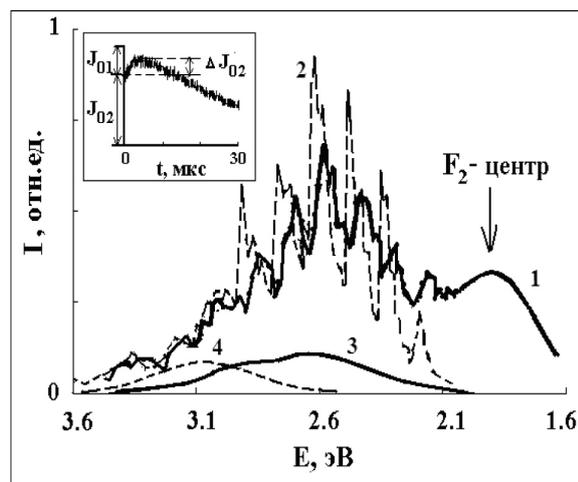
К общим свойствам относится присутствие полосы в области 3 эВ в спектрах ИФЛ и ИКЛ всех кислородсодержащих кристаллов LiF. Одним из доказательств единой природы полосы в области 3 эВ в спектрах всех кристаллов является существование дополнительного инерционного компонента разгорания люминесценции в этой полосе в спектрах ИКЛ всех кристаллов при $T > 250$ К и отсутствие этого компонента при $T < 250$ К. В состав такого центра излучения входит ион O²⁻. Полоса на 2.7 эВ в кристаллах LiF-WO₃, обусловленная свечением комплекса W-O₂⁻ проявляется в спектре возбуждения до и после облучения электронами.

Другой тип активаторных центров в виде водород – кислородных соединений OH⁻, оптически активные в ИК области спектра, присутствуют только в кристаллах LiF-OH и LiF-WO₃. ЭКС в спектрах ИКЛ этих кристаллов обусловлен свечением молекулярного иона кислорода O₂⁻, занимающих галоидный узел решетки, который и образуется при разрушении центров OH⁻.

Как и в других ЩГК, в кристаллах LiF-OH процесс радиационного создания ионов O₂⁻ оказался термоактивированным, энергии активации, равная 0.2 эВ и необходима для перехода молекулы O₂⁻ в излучательное электронно-колебательное состояние по схеме:



По (1) количество присутствующих в кристалле (O₂⁻)* определяется двумя параметрами: величиной поглощенной дозы и температурой кристалла при облучении. В присутствии в решетке катионного поливалентного со активатора



На вставке: кинетика разгорания долгоживущего компонента кристалла LiF-WO₃ на 2.7 эВ.

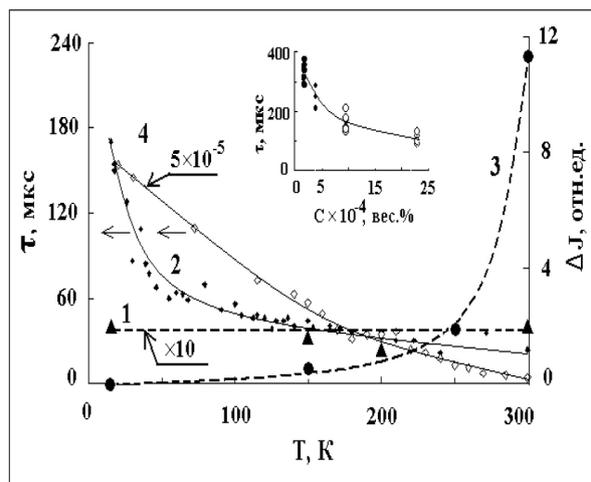
Рисунок 3 – Спектры наносекундного (1, 2) и микросекундного компонентов ИКЛ (3, 4) при 300 К (1, 3) и при 15 К (2) кристалла LiF-WO₃ и при 300 К кристалла LiF-OH (4) облученные при 200 К

(ионов вольфрама) этот процесс становится температурно независимым:



Заключение

Мы предлагаем следующее объяснение обнаруженному нами явлению. По-видимому, локальная компенсация избыточного положительного



На вставке: зависимость величины характеристического времени затухания люминесценции в области 3 эВ при 300 К от концентрации кислорода в кристаллах LiF.

Рисунок 4 – Температурные зависимости эффективности радиационного создания молекулярных ионов O₂⁻ (1, 3) (см. описание в тексте) и величин характеристического времени затухания долгоживущего компонента ИКЛ (2, 4) в кристаллах LiF-WO₃ (1, 2) и LiF-OH (3, 4)

заряда шестивалентного катиона, находящегося в узле решетки, осуществляет стягиванием в область поливалентного катиона различной кислородсодержащей примеси OH⁻, O₂⁻, O²⁻, O⁻ и собственных дефектов кристаллической решетки, тип, количество и соотношение между которыми определяется условиями роста кристаллов.

References

- 1 Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., Abdrakmetova A.A., Timoshenko N.N., Dauletbekova A.K. Impul'snaja foto- i katodoluminescencija kristallov LiF, aktivirovannyh oksidom vol'frama // Optika i spektroskopija. – 2012. – T.112. – №2. – S.200-206.
- 2 Lisitsyna L.A., Oleshko V.I., Putintseva S.N., and Lisitsyn V.M. Pulsed Cathodoluminescence of Irradiated LiF-O and LiF(U)-O Crystals // Optics and Spectroscopy. – 2008. – Vol.105. – № 4. – P.531–537.
- 3 Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., Eliseev A.E., Dauletbekova A.K., Abdrakmetova A.A. Cathodoluminescence of F₂ Centers in Undoped and Doped LiF Crystals // Inorganic Materials. – 2011. – V.47. – № 5. – P.531–534.
- 4 Egranov A.V., Radzhabov E.A. Spektroskopija kislorodnyh i vodorodnyh primesnyh centrov v shhe-lochno-galoidnyh kristallah. - Novosibirsk: Nauka. Sib. Otd-nie, 1992. – 161 s.
- 5 Rebane K.K. JElementarnaja teorija kolebatel'noj struktury spektrov primesnyh centrov kristallov. – M.: Nauka, 1968. – 231 s.
- 6 Nepomnjashhhii A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V. Centry okraski i ljuminescencija kristallov LiF. – Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe otdelenie, 1984. – 114 s.