

ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЕ РЕНТГЕНИЗОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ
ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО, А. И. ЯКИМЕНКО

В отличие от щелочногалоидных кристаллов термовысвечивание кристаллов щелочноземельных фторидов изучалось в очень небольшом числе работ. В этих работах предметом исследования были в основном или природные кристаллы CaF_2 [1] или же искусственные, активированные редкими землями [2, 3].

Термовысвечивание же кристаллов фторидов Sr и Ba практически не изучалось. Учитывая вышеизложенное положение, мы провели исследования термовысвечивания кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , что позволило установить некоторые закономерности в ряду этих соединений.

Кристаллы фторидов щелочноземельных металлов, возбужденные рентгеновскими лучами, проявляют интенсивную люминесценцию при нагревании. Кривые термовысвечивания данных кристаллов (рис.1) состоят из пиков с максимумами при температурах для CaF_2 —51, 87, 127, 231, 312; для SrF_2 —60, 90, 140, 220, 295°C и для BaF_2 —60, 90, 120, 150, 200°C. Наиболее интенсивные пики в кривых термовысвечивания наблюдаются при относительно низких температурах и приходятся в CaF_2 на температуру 90°C, SrF_2 на —140°C и BaF_2 —90°C.

Аналогичный характер и одинаковое количество пиков в кривых термовысвечивания свидетельствует об аналогии дефектов, создаваемых излучением в кристаллах с решеткой типа флюорита.

Максимумы пиков термовысвечивания кристалла BaF_2 , за исключением первых двух, сдвинуты в область более низких температур, чем

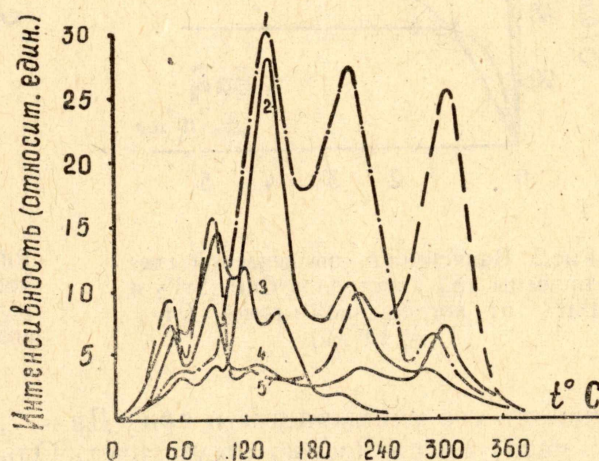


Рис. 1. Кривые термовысвечивания рентгенизованных кристаллов фторидов щелочноземельных металлов:

1 — SrF_2 (Y) ($m = 120$ мг Дп = $5 \cdot 10^3$ рад);
2 — SrF_2 ($m = 120$ мг Дп = $5 \cdot 10^3$ рад); 3 —
 BaF_2 ($m = 100$ мг Дп = $5 \cdot 10^3$ рад); 4 — CaF_2
($m = 10$ мг Дп = $5 \cdot 10^3$ рад); 5 — CaF_2 (Y)
($m = 10$ мг Дп = $5 \cdot 10^3$ рад)

в SrF_2 . В то же время последний пик в SrF_2 приходится на более низкую температуру, чем в кристалле CaF_2 .

Спектры термовысвечивания дают основание предположить, что большая термическая устойчивость радиационных нарушений наблюдается в материале с большей энергией решетки.

Дозная зависимость высвеченной светосуммы (ВС) (рис. 2) кристаллов CaF_2 имеет двухстадийный характер: интенсивный рост в интервале поглощенных доз (D_n) до $1 \cdot 10^3 \text{ рад}$ сменяется тенденцией к насыщению при больших дозах. При этом наблюдается изменение спектра термовысвечивания с дозой. При облучении кристалла CaF_2 в течение 15 минут ($D_n = 7,2 \cdot 10^2 \text{ рад}$) на кривой термовысвечивания наблюдается интенсивный рост первого пика, однако, с увеличением облучения интен-

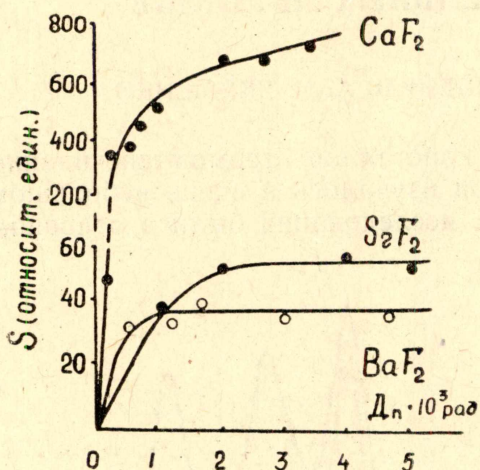


Рис. 2. Зависимость высвеченной светосуммы (S) кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 от поглощенной дозы ($m = 10 \text{ мг}$).

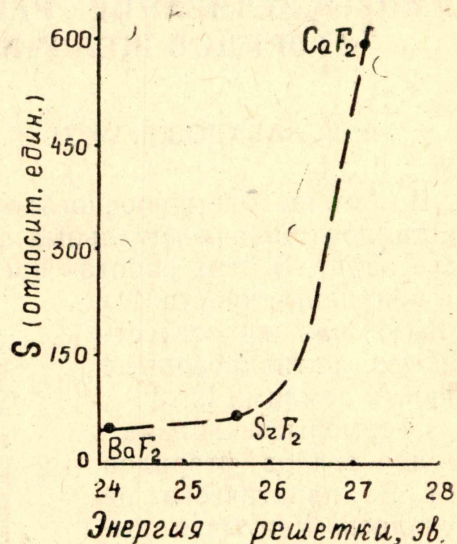


Рис. 3. Зависимость высвеченной светосуммы (S) от энергии решетки рентгенизованных кристаллов щелочноземельных фторидов ($m = 10 \text{ мг}$, $D_n = 8 \cdot 10^3 \text{ рад}$).

сивность его уменьшается и при $D_n = 7,2 \cdot 10^3 \text{ рад}$ (время облучения 2,5 часа) он полностью отсутствует. Одновременно, с уменьшением интенсивности первого пика наблюдается увеличение интенсивности второго, максимум которого приходится на температуру 87°C . Можно предположить, исходя из этого, что дефекты, ответственные за второй пик кривой термовысвечивания, являются результатом трансформации дефектов, ответственных за первый пик.

Дозная зависимость ВС рентгенизованного кристалла SrF_2 (рис. 2) также имеет двухстадийный характер, однако, в сравнении с кристаллом CaF_2 выход ее на насыщение наблюдается при меньших поглощенных дозах. ВС кристалла BaF_2 (рис. 2) достигает насыщения, начиная с поглощенной дозы, равной $1,3 \cdot 10^3 \text{ рад}$. Таким образом, ВС кристалла с меньшей энергией решетки достигает насыщения при меньших поглощенных дозах, чем в соединении с большей энергией решетки.

Зависимость ВС от энергии решетки кристаллов щелочноземельных фторидов представлена на рис. 3. С увеличением энергии решетки соединения наблюдается увеличение ВС, при этом для кристалла CaF_2 — материала с наибольшей энергией решетки ряда имеет место резкое увеличение светосуммы по сравнению с кристаллом BaF_2 — материал с наименьшей энергией решетки. Так как ВС пропорциональна концентрации электронно-дырочных центров, сохранившихся в кристалле после пре-

кращения облучения, то концентрация их в ряду кристаллов фторидов щелочноземельных металлов уменьшается по мере уменьшения энергии решетки соединений.

Согласно данным Фонга [4] при облучении кристаллов щелочноземельных фторидов вплоть до поглощенных доз $5 \cdot 10^6 \text{ рад}$ не наблюдается структурных изменений. По-видимому, генерация дефектов, ответственных за термолюминесценцию в области исследованных нами доз, происходит на дефектах, имеющих в реальных кристаллах до облучения. Исходная концентрация таких дефектов больше в соединении с большей энергией решетки, что подтверждается также данными измерения электрических свойств необлученных кристаллов [5].

Большой выход световой энергии при термовысвечивании рентгенизованного кристалла CaF_2 позволяет рекомендовать данные кристаллы в качестве материала для дозиметрических систем.

Кривые термовысвечивания рентгенизованных кристаллов CaF_2 удовлетворяют критериям, установленным Ч. Б. Лушиком [6] для случая, когда вероятность повторного захвата электронов мала по сравнению с вероятностью рекомбинации их на центрах свечения. Это позволило рассчитать значение энергии (E) уровней захвата электронов по характеристикам пиков (T и δ_2).

$$E = \frac{\kappa T_m^2}{\delta_2}, \text{ эв},$$

где κ — постоянная Больцмана;
 T — температура максимума пика; $^\circ\text{K}$;
 $\delta_2 = T_2 - T$; T_2 — температура на спадающей части пика, при которой интенсивность равна половине максимальной.

Расчет энергий уровней захвата для кристалла CaF_2 , позволил получить соотношение $\left(E = \frac{T_m}{400} \right)$, которое было использовано при расчете

энергий уровней захвата электронов в рентгенизованных кристаллах SrF_2 и BaF_2 (табл. 1).

Кривая термовысвечивания кристалла CaF_2 , облученного в течение трех часов рентгеновскими лучами, состоит из 4 пиков с максимумами, приходящимися на температуры 87, 127, 231 и 312°C . В процессе хране-

Таблица 1
 Энергия уровней захвата электронов в рентгенизованных кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2

№ п. п.	CaF_2		SrF_2		BaF_2	
	T $^\circ\text{C}$	E эв	T $^\circ\text{C}$	E эв	T $^\circ\text{C}$	E эв
1	51	0,72	60	0,83	60	0,83
2	87	0,90	90	0,90	90	0,90
3	127	1,03	140	1,04	120	0,98
4	231	1,21	220	1,23	150	1,05
5	312	1,52	295	1,42	200	1,18

ния рентгенизованных кристаллов наблюдается уменьшение интенсивности пиков на кривых термовысвечивания. Особенно сильное уменьшение интенсивности наблюдается для пика с максимумом при температуре 87°C , который после 15 суток хранения полностью исчезает. Интенсивность пика с максимумом при температуре 127°C уменьшается незна-

чительно при хранении кристалла до 15 суток; затем наблюдается интенсивное разрушение последнего. Вышеизложенное обстоятельство можно, очевидно, объяснить следующим образом.

Изотермическое при комнатной температуре разрушение дефектов, ответственных за пик с максимумом при температуре 87°C, сопровож-

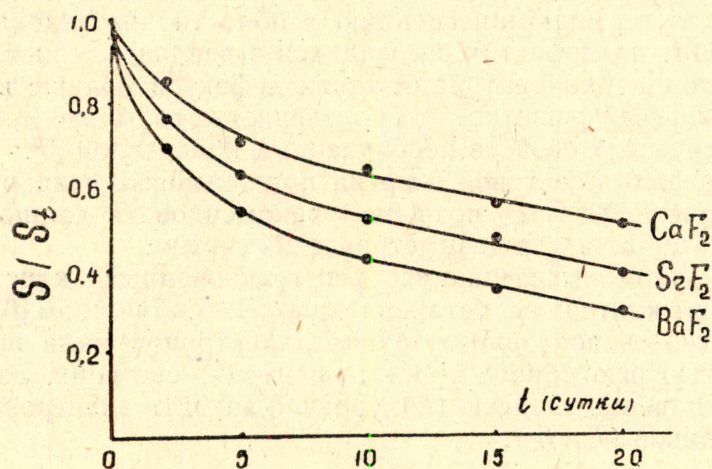


Рис. 4. Зависимость высвеченной светосуммы (S_t) от времени хранения рентгенизованных кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 ($D_p = 5 \cdot 10^4 \text{ рад}$)

дается высвобождением электронов с уровня с $E = 0,9 \text{ эв}$ и последующим их захватом уровнем с энергией $E = 1,03 \text{ эв}$. Последнее приводит к тому, что скорость уменьшения интенсивности пика с максимумом при

127°C меньше при наличии предшествующего пика, чем при его отсутствии.

После разрушения дефектов, ответственных на пик при 87°C, прекращается подкачка электронами уровня с $E = 1,03 \text{ эв}$ и, следовательно, происходит увеличение скорости разрушения дефектов, ответственных за пик с максимумом при 127°C, в то время как интенсивность пика с максимумом при температуре 231°C изменяется незначительно. Аналогичные явления наблюдаются для кристаллов SrF_2 и BaF_2 и свидетельствуют тем самым о сложном процессе трансформации дефектов в рентгенизованных кристаллах при хранении. Уменьшение интенсивности пиков термолюминесценции кристаллов в процессе хранения сопровождается уменьшением величины BC (рис. 4), зависимость которой имеет двухстадийный характер. Интенсивное уменьшение BC при хранении рентгенизованных кристаллов фторидов Ca ,

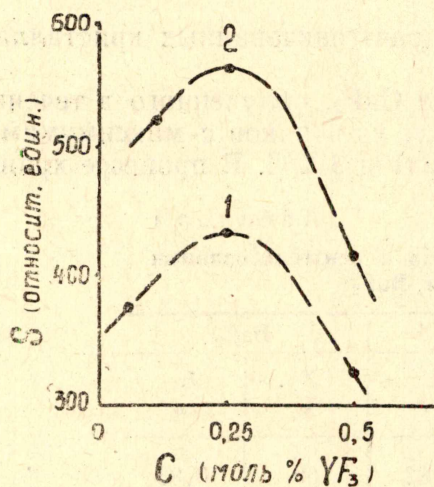


Рис. 5. Зависимость высвеченной светосуммы (S) кристаллов (1 — CaF_2 (Y), 2 — SrF_2 (Y)) от концентрации (C) YF_3 . CaF_2 (Y) ($m = 10 \text{ мг}$, $D_p = 1 \cdot 10^3 \text{ рад}$), SrF_2 (Y) ($m = 120 \text{ мг}$, $D_p = 1 \cdot 10^3 \text{ рад}$.)

Sr и Ba в течение 10 суток сопровождается при большем времени хранения незначительным ее уменьшением. При этом следует заметить, что скорость уменьшения BC от времени хранения увеличивается по мере

уменьшения энергии решетки соединения, подтверждая тем самым предположение о меньшей термической устойчивости радиационных нарушений в BaF_2 [18].

Кривые термовысвечивания рентгенизованных кристаллов CaF_2 и SrF_2 (рис. 1), активированных YF_3 , подобные кривым чистых кристаллов: максимум пиков данных кривых приходится как для чистых, так и для примесных кристаллов на одни и те же температуры.

Следует заметить, что в кристаллах CaF_2 (Y) наблюдается возрастание интенсивности пика с максимумом при $312^\circ C$, а для SrF_2 (Y) пика с максимумом при $220^\circ C$. Специфический рост указанных пиков на основании литературных данных [7] позволяет считать ответственными за их возникновение межузельные ионы фтора.

С ростом концентрации примеси YF_3 в кристаллах CaF_2 и SrF_2 ВС возрастает (рис. 5); однако начиная с концентрации 0,25 моль % YF_3 , происходит ее уменьшение, что, по-видимому, следует отнести к наличию концентрационного тушения термовысвечивания.

Выводы

1. Кривые термовысвечивания кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 имеют аналогичный характер, что позволяет судить об аналогии дефектов, создаваемых излучением в кристаллах с одним типом решетки.

2. В материале с большей энергией решетки CaF_2 концентрация радиационных нарушений больше, а их термическая устойчивость выше, чем для BaF_2 — кристалла с меньшей энергией решетки в ряду фторидов.

3. Зависимость ВС кристаллов фторидов ШЗМ от поглощенной дозы носит двухстадийный характер.

4. С ростом дозы облучения в кристалле CaF_2 наблюдается трансформация низкотемпературных дефектов в более высокотемпературные.

5. Скорость уменьшения ВС от времени хранения увеличивается по мере уменьшения энергии решетки соединения.

6. Введение примеси YF_3 увеличивает люминесценцию кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill I. I. J. Chem. Phys., 21, 223 (1953).
2. Corlich P., Karras H., Köhte A., Kühne K. Phys. Stat. Sol., 1, 336 (1961).
3. В. Р. Архангельская. Оптич. и спектроскопия, XIV, 1, 336 (1961).
4. Fong F. K. J. Chem. Phys., 41, 5, 1383 (1964).
5. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко, В. А. Попов, В. А. Чернышев, Л. А. Лисицына. Изв. ТПИ, т. 139, 309 (1965).
6. Ч. Б. Лушик. ДАН СССР, 101, 641 (1955).
7. Scouler W. I. and Smakula A. Phys. Rev., v. 120, 15, 1154 (1960).
8. Н. М. Тимошенко. Диссертация, Томск, 1966.