

Измерение катодолуминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF с помощью импульсной спектроскопии

Measurement of the Cathodoluminescence of Oxygen-Containing LiF Crystals Using the Pulsed Spectrometry

Даулетбекова А.К., Абдрахметова А.А., Касымбекова Р.Н.

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: alma_dauletbek@mail.ru)

Мақалада 15–300 К температура аралығында құрамында оттегісі бар кристалдардың LiF-OH және LiF-WO₃ люминесценциясының спектрлі-кинетикалық параметрлері зерттелген. Наносекундты уақыт шамасындағы импульсті спектроскопия әдісі қолданылды. Зерттеу жұмысы кристалдардың электронды-тербелмелі құрылымының (ЭТҚ) 3.6–1.6 эВ спектрлі облысында және жұтылу дозасының диапазоны 5·10¹–10⁴ Гр болатын электрондар импульсінің әсерінен кейінгі уақыт 10⁻⁸–10⁻¹⁰ с интервалында жүзеге асырылды. Импульсті катодолуминесценцияны (ИКЛ) өлшеу жұмысының техникасы мен зерттеу нәтижелерінің өңделуі жазылған. Арақашықтығы ~ 0.15 эВ болатын, сегіз тар жолақтан тұратын ЭТҚ-ның пайда болуы және 300 К-де ИКЛ-ның кинетикасында қайта қозу компонентінің болуы дәлел бола алатын O₂⁻ молекулалық ионының түзілуімен байланысты LiF-OH және LiF-WO₃ кристалдарының бірдей қасиеттері талқыланған.

In the presented work the spectral-kinetic parameters of luminescence of oxygen-containing crystals LiF-OH and LiF-WO₃ on the temperature range 15–300 K are investigated. The method of pulse spectrometry with a nanosecond resolution was used. Measurements were made in the spectral region of the vibration structure of crystals 3.6–1.6 eV and the time interval 10⁻⁸–10⁻¹⁰ s after the action of pulsed electron in a range of the absorbed doses of 5·10¹–10⁴ G. The technics of measurements and processing of results of researches pulsed cathodoluminescence is described. We discuss the general properties of crystals LiF-OH and LiF-WO₃, connected with the molecular ions O₂⁻, whose indicates the appearance of the vibration structure consisting of eight narrow bands with distance ~ 0.15 eV and kinetics with heating up components of cathodoluminescence at 300 K.

Введение

Известно, что катодолуминесценция возникает при возбуждении вещества потоками электронов, ускоренных во внешнем электрическом поле. Катодолуминесценция обнаружена в середине XIX века, пучок электронов, вызывающий свечение стеклянных стенок вакуумированных трубок, называли катодными лучами, и поэтому само свечение было названо катодолуминесценцией. Как и другие виды люминесценции, она обладает инерционностью послесвечения, температурным и другими видами тушения, характерными для данного вещества, спектром свечения и т.д. Вместе с тем ей характерны специфические свойства, связанные с особенностями преобразования кинетических энергии заряженных частиц в кванты излучения значительно меньшей энергии: многоэтапный процесс преобразования, наличие дополнительных каналов потерь энергии, часто наблюдающаяся нелинейная зависимость яркости свечения от напряжения и плотности тока, трековый характер возбуждения и т.д.

При катодолуминесценции преобразование энергии электронов проходит несколько последовательных стадий: переход электронов между валентной зоной и зоной проводимости происходит за время 10⁻¹⁵ с; за 10⁻¹⁴ с в кристалле присутствуют электроны, дырки с определенным распределением по энергиям в зонах, свободные экситоны, плазмоны; за 10⁻¹³–10⁻¹¹ с — релаксация электронных возбуждений, которая сопровождается генерацией фононов, фундаментальной люминесценцией, движением электронов и дырок, автолокализацией и локализацией электронными возбуждениями и другими явлениями. Движение нерелаксированных дырок и электронов носит зонный характер: при 10⁻¹¹–10⁻¹⁰ с происходит дальнейшая релаксация электронных возбуждений и их преобразование в автолокализованные и локализованные состояния и первичные структурные нарушения — пары Френкеля (F-, H-пары); 10⁻¹⁰–10⁻⁸ с — это время единичного скачка элементарного структурного дефекта в кристалле, зависит от вида материала, дефекта, температуры; при 10⁻⁸ с созданные радиацией дефекты в оптических материалах являются неустойчивыми и рекомбинируют или преобразуются в устойчивые дефекты. Преимущественно в этом временном диапазоне наблюдается затухание люминесценции релаксированных электронных возбуждений и других центров свечения [1].

Использование метода импульса возбуждения соответствующей длительности и соответствующего временного разрешения регистрирующей системы позволяет проводить исследования перечисленных процессов в режимах реального времени, т.е. прямо наблюдать развитие процессов. Одним из самых распространенных методов изучения структуры дефектов кристаллической решетки материалов, процессов, связанных с переносом энергии возбуждения по решетке, анализа веществ, является люминесцентная спектрометрия.

Информационные возможности люминесцентных методов могут быть существенно расширены путем использования импульсного возбуждения и регистрации спектров свечения с временным разрешением. Импульсная спектрометрия позволяет выделять из суммарного спектра люминесценции отдельные полосы, основываясь на разнице их характеристических времен затухания свечения. Такой прием имеет существенное значение при анализе сложных спектров люминесценции, состоящих из множества перекрывающихся полос.

Электроны с энергией 250–400 КэВ создают объемное возбуждение образца, так как проникают на глубину в несколько десятых долей мм. Ускоренные высокоэнергетические электроны взаимодействуют преимущественно с атомами (ионами), составляющими основу вещества, что приводит к созданию подвижных собственных электронных возбуждений. Люминесценция возникает при их излучательном распаде в основе (собственное свечение) или при передаче энергии электронным возбуждениям центрам свечения (атомы примеси, дефекты структуры и т.д.). Поскольку электронные возбуждения (ЭВ) способны мигрировать на значительные расстояния, воздействие жесткой радиации приводит к возбуждению всего характерного для данного образца набора собственных и активаторных центров свечения [2]. Поэтому возбуждаемая электронным пучком люминесценция несет информацию и о матрице, и ее дефектности.

В этой работе мы будем рассматривать измерение катодолюминесцентной спектрометрии с временным разрешением в интервале наносекундной и микросекундной шкалы. Техника метода катодолюминесцентной спектрометрии с временным разрешением хорошо описана в [1], поэтому мы коротко изложим основные принципы измерения катодолюминесцентной спектрометрии на примере кислородосодержащих кристаллов LiF.

Метод и обработка результатов исследований

Измерение катодолюминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF проводилось на импульсном оптическом спектрометре, разработанном на кафедре лазерной и световой техники Томского политехнического университета, на базе ускорителя электронов ГИН-600. Также спектрометр имеется в лаборатории Импульсной спектрометрии Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева.

Установка содержит три функциональные системы: источник импульсной возбуждающей радиации, импульсный оптический спектрометр и систему синхронизации.

Функциональная блок-схема спектрометра представлена на рисунке 1. Спектрометр был разработан для изучения стимулированных радиацией быстропротекающих процессов в твердых телах, позволяет производить измерения спектрально-кинетических параметров нестационарного поглощения и люминесценции оптических материалов после возбуждения сильноточным электронным пучком, а также при последовательном возбуждении импульсами электронов и лазерного излучения. В состав спектрометра (рис. 1) входят: источники возбуждения (ускоритель), источники зондирующего света (импульсная лампа ИНП-5/45 для области 10^{-9} - 10^{-5} с, дейтериевая и галогенная лампы для области 10^{-5} -10 с), измерительная ячейка (криостат), монохроматоры, фотоэлектронные умножители (ФЭУ-97, ФЭУ 86/4), цифровой запоминающий осциллограф (Tektronix TDS 2022), блоки импульсного питания ФЭУ и лампы, блок синхронизации, обеспечивающий срабатывание отдельных элементов в необходимой последовательности, вакуумная система.

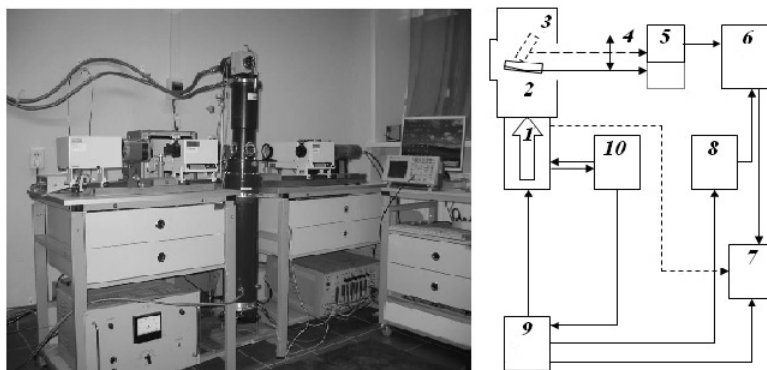


Рис. 1. Общий вид установки: 1 — импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов; 2 — криостат; 3 — исследуемый образец; 4 — линза; 5 — монохроматор; 6 — фотоэлектронный умножитель; 7 — осциллограф; 8 — блок питания фотоэлектронного умножителя; 9 — генератор импульсов ГИ-1; 10 — пульт управления

Источником возбуждения потока жесткой радиации служил наносекундный ускоритель электронов разработки В.Ковальчука и Г.Месяца [3], генерирующий потоки электронов, пучки с параметрами: средняя энергия ускоренных электронов — $E_{cp} = 0,25$ МэВ, мощность электронных пучков — до 10^8 Вт, длительность импульса, регулируемая в диапазоне $t = 3 \dots 30$ нс, плотность тока в пучке регулировалась в диапазоне $j = 10 \dots 1 \cdot 10^3$ А·см², энергия в импульсе ($10^{-2} - 10^{-1}$) Дж. Высокая мощность импульса дает возможность получить высокую мощность люминесценции. Это позволяет расширить круг материалов, которые можно контролировать люминесцентными методами. Амплитудно-временные характеристики импульса тока пучка изучались осциллографическим методом с помощью импульсного трансформатора тока («пояса Роговского») и цилиндра Фарадея. Регулировка длительности токового импульса осуществлялась путем срезания его заднего фронта специальным разрядником, шунтирующим ток на выходном каскаде ГИНа.

Исследуемый образец размещался на кристаллодержателе криостата под углом 45° к оптической оси системы измерительной ячейки. Криостат представляет собой вакуумную камеру из нержавеющей стали с кварцевыми окнами для проведения оптических измерений. К нижнему фланцу камеры присоединен ускоритель таким образом, что вакуумный диод ускорителя и камера составляют единый объем. Охлаждение образцов производится промышленной микрокриогенной системой МСМР-110Н-3,2/20, которая состоит из компрессора, охладителя и соединяющих их кабелей и трубопроводов. Эта система позволяет охлаждать образец до температур в диапазоне 12,5–300 К без применения жидкого гелия или азота. Охладитель имеет две ступени и крепится на верхнем фланце вакуумной камеры. К медному фланцу первой (верхней) ступени, температура которого составляет ~ 65 К, присоединен 1-й тепловой экран, а к фланцу второй (нижней) ступени — 2-й тепловой экран и медный кристаллодержатель.

Образцы располагаются в выбранных в кристаллодержателе пазах и прижимаются к полированной поверхности меди с помощью пружин. Держатель закрыт со всех сторон отполированными алюминиевыми пластинами, в которых имеются лишь отверстия для прохождения световых лучей. Аналогичные отверстия сделаны в тепловых экранах. Электроны проходят к образцу через тонкие алюминиевые фольги. Для создания хорошего теплового контакта в местах соединений используется теплопроводящая паста. Тепловые экраны и внутренняя поверхность камеры покрыты пленкой с высоким коэффициентом отражения. Такая конструкция гелиевого криостата позволила получить на образце температуру, соответствующую предельной температуре фланца второй ступени охладителя, — 12,5 К.

Монохроматор выделяет определенную заданную длину волны, полуширина которой определяется обратной линейной дисперсией монохроматора (2,5нм/мм). ФЭУ регистрирует сигнал, который и выводится на осциллографе в виде кинетики затухания люминесценции.

При измерении импульсной катодолюминесценции излучение кристалла (3) (по схеме рис. 1) собирается линзой (4) на входной щели монохроматора (5), попадает после монохроматора на ФЭУ (6), электрический сигнал с которого регистрируется осциллографом (7). Срабатывание блоков спектрометра происходит в следующей последовательности. С пульта управления (10) производится

включение блока питания ускорителя (1). При достижении заданного зарядного напряжения на ступенях ГИНа с блока питания выдаётся импульс на запуск многоканального генератора импульсов ГИ-1 (9). Исследуемый образец подвергается ИВ после чего мы наблюдаем свечение центров окраски — люминесценцию, излучение кристалла фокусируется с помощью линзы на щели монохроматора.

Величина ошибки в измерении интенсивности люминесценции определялась из сравнения результатов многократных измерений амплитуды световых импульсов. Разброс значений параметров пучка электронов достигает 5 %, поэтому с целью уменьшения ошибки измерения применялись статистические методы. Так, при трехкратном измерении одной и той же величины (интенсивности свечения, поглощения и др.) ошибка измерения уменьшается до 6 % с доверительной вероятностью 0,9.

При измерении катодолюминесценции спектры свечения должны строиться с учетом спектральной чувствительности ФЭУ и пропускания оптического тракта. Способом определения спектральной чувствительности установки является градуировка. Методика выполнения градуировки импульсного оптического спектрометра хорошо описана в [1].

При определении спектрально-кинетических характеристик кристаллов необходимо знать как обрабатывать кинетические кривые, полученные в осциллографе. Методика обработки результатов на начальной стадии кинетических исследований предполагает выявление характера затухания свечения (релаксации поглощения), которое может быть описано возможными моно- или бимолекулярными законами [4], известные как кинетики первого и второго порядка [5].

Часто наблюдается в осциллограмме кинетика сложного характера, состоящая из нескольких компонент затухания. Наличие многокомпонентной кинетики связано с тем, что в образце могут присутствовать несколько типов центров, отличающихся спектрально-кинетическими характеристиками люминесценции, наведением электронных импульсов. При этом разложение спектров на отдельные полосы происходит следующим образом. Последовательно при каждой длине волны выделяются компоненты с одинаковыми характеристиками затухания свечения. Затем для каждого из них строятся спектры люминесценции по точкам, соответствующим одинаковым моментам времени относительно момента окончания возбуждающего импульса.

При измерении кинетики затухания свечения после окончания воздействия возбуждающего импульса регистрируется изменение во времени интенсивности люминесценции I , которое в большинстве случаев описывается совокупностью экспоненциальных функций вида [1]:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где τ — характеристическое время затухания свечения, или средняя длительность люминесценции (время, в течение которого интенсивность свечения убывает в e раз); I_0 — интенсивность в момент окончания импульса возбуждения.

При наличии нескольких типов центров свечения с характерными для них временами релаксации τ_i , после окончания возбуждения последовательно исчезают свечения центров с возрастающими характеристическими временами релаксации. В случае многокомпонентного характера затухания свечения во времени и изменения спектра со временем анализ может быть выполнен следующим образом. Пусть характер релаксации спектра описывается функцией вида:

$$I_\lambda(t) = \sum_{i=1}^N I_{0\lambda i} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right),$$

где $I_\lambda(t)$ — величина сигнала в момент времени t при длине волны λ ; $I_{0\lambda i}$ — амплитудное (при $t=0$) значение сигнала при этой длине волны компонента затухания с τ_i ; t — текущая координата времени; N — количество компонент затухания свечения.

Чтобы приступить к обработке кинетик и вычлест характеристическое время затухания свечения, необходимо представить график в полулогарифмической шкале, т.е. полученную экспериментальную кинетическую кривую $I_t=f(t)$ надо построить в виде зависимости $\ln I_t=f(t)$. Вид кинетика изменится и примет вид кривой с двумя кривыми разного наклона к оси времени. Методика выделения отдельных компонент состоит в следующем. По точкам конечной стадии зависимости $\ln I_t=f(t)$ проводится прямая до точки пересечения с осью ординат ($t=0$).

Затем из всей кривой вычитается эта прямая (по значению $\ln I_t$), далее получаем разность интенсивности от времени (коротковолнового компонента) с помощью аналитического описания. По точкам конечной стадии зависимости $\ln I_t=f(t)$ производится экстраполяция до оси ординат ($t=0$). Аналитически задаётся линия тренда (усредненное значение).

В итоге начальная зависимость $\ln I_t = f(t)$ будет представлена в виде суммы выделенных прямых, которые описываются разными значениями характеристического времени затухания τ_1 и τ_2 . При этом постоянная затухания каждого компонента легко находится из наклона выделенных прямых по формуле (1). Это означает, что τ — время, в течение которого интенсивность изменяется в $e = 2,718$ раз.

Характеристическое время релаксации обычно зависит от температуры образца при облучении. С повышением температуры могут измениться спектр и кинетика его релаксации со временем. Исследования температурной зависимости характеристик релаксации свечения позволяют получить важную информацию о процессах, обуславливающих релаксацию.

Как правило, излучение происходит в результате перехода центра из метастабильного в излучательное состояние при передаче центру тепловой энергии. Характеристическое время релаксации, как величина обратно пропорциональная вероятности теплового перехода в излучательное состояние, определяется соотношением

$$\tau(T) = \nu^{-1} \exp(-E_{ак} / kT),$$

где ν — частотный фактор; k — постоянная Больцмана; $E_{ак}$ — энергия активации; T — температура.

Общая энергия люминесценции, высвеченная за время вспышки, называется высвеченной светосуммой S . Величина S находится путем интегрирования высвеченной энергии в пределах временного интервала от нуля до бесконечности

$$S = I_0 \tau.$$

Энергия активации ($E_{ак}$) процессов, обуславливающих уменьшение характеристического времени релаксации свечения в различных полосах спектров свечения исследуемых кристаллов, рассчитывается по формуле

$$E_{ак} = k \frac{\ln \frac{\tau_i}{\tau_j}}{T_i^{-1} - T_j^{-1}},$$

где k — коэффициент Больцмана; τ_i и τ_j — величина характеристического времени затухания при соответствующей температуре T_i и T_j .

На практике в спектрах может присутствовать одновременно несколько взаимно накладывающихся друг на друга широких полос, из-за чего профиль спектра оказывается слабоструктурированным, размытым. Для выделения индивидуальных полос в сложных спектрах использовался обобщенный метод Аленцева-Фока [6]. Методом построения спектров компонентов свечения может служить результат разложения кинетики, как функция амплитудного значения интенсивности (I_{oi}) компонента свечения от длины волны (λ , нм).

Таким образом, результат измерения меняющегося со временем потока зависит от соотношения времен заметного изменения потока и временного разрешения измерительного прибора. Чем выше временное разрешение измерительного тракта, тем ближе результат измерения к истинному значению величины потока в момент измерения. При измерении изменяющегося потока со временем измерительным прибором с низким временным разрешением результат измерения отражает изменение со временем интегральной величины светосуммы коротких компонентов свечения и потока длинновременных компонентов.

При исследовании измерения катодолюминесценции, для примера, были представлены результаты активированных кристаллов LiF двух типов: LiF-OH и LiF-WO₃, выращенные методом Стокбаргера в Государственном оптическом институте (Санкт-Петербург). Граница прозрачности этих кристаллов — 6 эВ. В вакуумной ультрафиолетовой области спектры оптического поглощения (СОП) кристаллов были одинаковыми и состояли из полос на 10.6, 9.05, 7.3 и 6.2 эВ [7, 8].

Отметим, что в настоящей работе исследовалось свечение в спектральной области 340–780 нм, в которой наблюдается связанная с кислородом люминесценция. Эта область приходится на максимум чувствительности использованного ФЭУ – 84. Регистрация сигнала ФЭУ осуществлялась цифровым запоминающим осциллографом LeGroy – WP -6030a. Для осциллографической записи неискаженных по форме сигналов наносекундной длительности выполнено согласование входного сопротивления канала вертикального отклонения луча с волновым сопротивлением передающей линии (75 или 50 Ом, для измерения микросекундного компонента иногда использовали 1 кОм). Описанная регистрирующая система позволяла обеспечить предельное временное разрешение ~ 7нс.

Результаты и обсуждение эксперимента

Итак, в исследованных кислородосодержащих кристаллах LiF: LiF-OH и LiF-WO₃ при возбуждении импульсными электронами обнаружено два основных типа спектров импульсной катодолуминесценции, отличающихся временем затухания свечения (наносекундный и микросекундный). Действие импульсных электронов при 300 и 15 К на кристаллы возбуждают безынерционно активаторную ИКЛ, спектры которой в области 3.6–1.6 эВ представлены на рисунке 2.

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 центрами окраски (ЦО), и электронно-колебательного спектра, состоящего из совокупности хорошо разрешенных восьми узких эквидистантных полос с расстоянием между соседними полосами 0,15 эВ. Положение максимума огибающей находится в области 2,6 эВ в спектре каждого кристалла (рис. 2). Появление ЭКС свидетельствует об образовании молекулярных ионов кислорода O₂ [8–11]. При $T < 250$ К, когда эффективность создания сложных ЦО в кристаллах LiF мала, облучение кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ электронами инициирует появление только ЭКС (рис. 2, 2). Эффективность создания и накопления F₂ центров свечения в кислородосодержащих кристаллах фторида лития хорошо исследована в [12], поэтому далее мы рассмотрим спектрально-кинетические характеристики ЭКС. На рисунке 2 приведены спектры облученных при 300 К кристаллов LiF-WO₃, измеренные при 15 К и при 300 К с различной временной задержкой по отношению к окончанию действия ИЭ. В кристаллах LiF-OH можно увидеть такой же спектр ИКЛ. Величина характеристического времени затухания ЭКС одинаковая в кристаллах LiF-OH и LiF-WO₃, равна 100 нс при 15 К и уменьшается до 30 нс при 300 К.

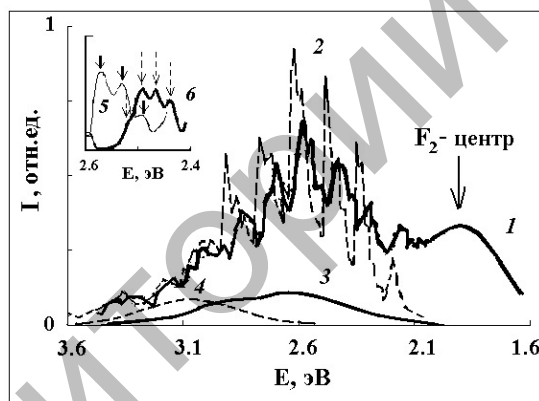


Рис. 2. Спектры наносекундного (1, 2) и микросекундного компонентов ИКЛ (3, 4) при 300 К (1, 3) и при 15 К (2) кристалла LiF-WO₃ и при 300 К кристалла LiF-OH (4), облученные при 200 К. На вставке: фрагмент спектра наносекундного компонента ИКЛ при 15 (5) и 300 К (6)

В обоих кристаллах, помимо кинетики затухания, существует кинетика разгорания ИКЛ в полосе на 3,1 эВ, который имеет два компонента: безынерционный и пострadiaционный (рис. 3, вставка). Первый совпадает с длительностью импульса возбуждения и присутствует при любой температуре в интервале 15–300 К. Второй компонент разгорания появляется в области $T \geq 250$ К. Величина характеристического времени разгорания составляет 23 мкс в LiF-OH и 5 мкс — в кристаллах LiF-WO₃.

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.

Спектральный состав долгоживущего компонента ИКЛ представляет собой монополосу в области 3 эВ в кристаллах LiF-OH и полосы на 3 и 2,65 эВ — в кристаллах LiF-WO₃. Интенсивность полос в спектре долгоживущей ИКЛ в кристаллах практически не зависит от величины поглощенной дозы при $D > 1,10^2$ Гр при любой температуре в диапазоне 15–300 К. На рисунке 3 для примера приведены дозные зависимости интенсивности полос на 3,1 эВ в спектрах кристаллов LiF-OH и полосы на 2,65 эВ в спектре кристаллов LiF-WO₃ при 200 К.

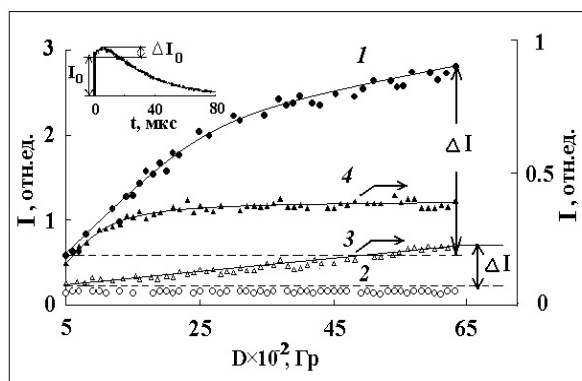


Рис. 3. Дозные зависимости интенсивности наносекундного (1, 3) и микросекундного компонентов ИКЛ на 2,59 эВ (2, 4) при облучении кристаллов LiF-OH (1, 2) и LiF-WO₃ (3, 4) серией импульсов электронов при 200 К. На вставке: кинетика разгорания ИКЛ на 2,8 эВ при 300 К в кристаллах LiF-WO₃

Энергия активации процесса создания соответствующих радиационных дефектов определена равной $\sim 0,2$ эВ из зависимости $\Delta J\tau = f(T)$, где ΔJ — изменение интенсивности в максимуме полосы на 2,59 эВ в спектре ЭКС в интервале доз ($6,10^1$ – 10^3) Гр; τ — величина характеристического времени затухания электронно-колебательного перехода при соответствующей температуре кристалла при облучении. Таким образом, принципиальное отличие кислородосодержащих кристаллов LiF, содержащих поливалентный катионный соактиватор в виде ионов вольфрама, от кристаллов LiF-OH заключается в отсутствии влияния температуры на эффективность процесса создания радиационных дефектов, ответственных за ЭКС.

Выше мы отметили, что характеристическое время затухания зависит от температуры. Температурная зависимость величины характеристического времени затухания долгоживущего и короткоживущего компонентов в полосе на 2,7 эВ в спектре ИКЛ кристалла LiF-WO₃ представлена на рисунке 4. Кроме того, показана зависимость интенсивности от температуры при охлаждении и нагреве $T = 300$ – 15 К кристалла LiF-WO₃ [8].

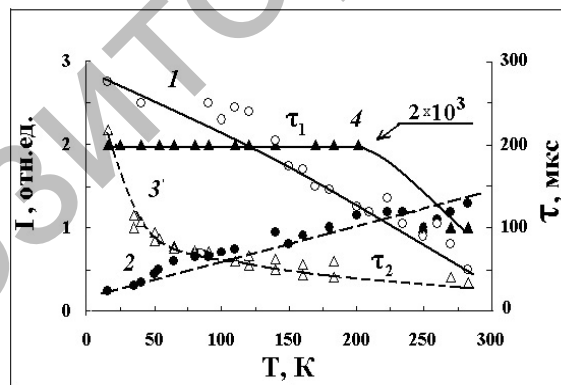


Рис. 4. Зависимость интенсивности (1, 2) и характеристического времени затухания (3, 4) короткоживущего (1, 4) и долгоживущего (2, 3) компонентов от температуры кристалла LiF-WO₃ при облучении импульсами электронов

Соответственно, световыход в полосах короткоживущего компонента ИКЛ уменьшается с ростом температуры, а долгоживущего компонента не зависит от температуры в диапазоне 15–300 К при $D > 1,10^2$ Гр (рис. 5). Для кристалла LiF-OH предполагается такой же результат температурной зависимости.

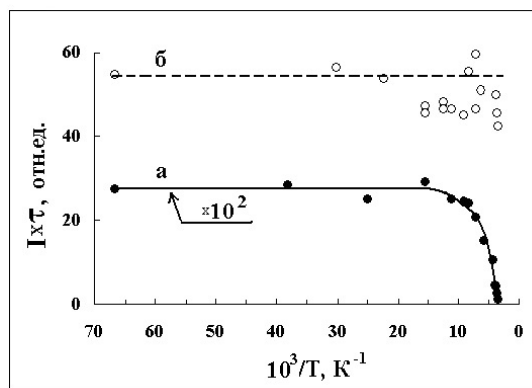


Рис. 5. Световыход наносекундного (а) и микросекундного (б) компонентов затухания в полосе на 2,7 эВ ИКЛ кристалла LiFWO₃

Итак, к общим свойствам кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ можно отнести присутствие полосы в области 3 эВ в спектрах ИКЛ. Эта полоса в кристаллах обладает сцинтилляционными свойствами: ее световыход есть величина постоянная в интервале доз выше (10^2 – 10^4) Гр и в области температур 15–250 К. Об единой природе полосы в области 3 эВ в спектрах этих кристаллов свидетельствует также и существование дополнительного инерционного компонента разгорания люминесценции в этой полосе в спектрах ИКЛ этих кристаллов.

Центр излучения в исследованных кристаллах LiF с энергетическим переходом в области 3 эВ, возбуждаемом под действием ионизирующей радиации, имеет спектрально-кинетические характеристики люминесценции, которые зависят от общей концентрации кислорода в кристалле и остаются неизменными в исследованном диапазоне поглощенных доз (10^2 – 10^4) Гр. В состав такого центра, видимо, во всех исследованных типах кристаллов входит ион O_2^- , расположенный в регулярных узлах решетки, как это доказано для кристалла LiF-O в [8, 13].

В спектрах долгоживущего компонента ИКЛ кристалла LiF-WO₃ присутствуют две полосы: на 3 и 2,65 эВ. Оба излучательных перехода возникают безынерционно при импульсном электронном возбуждении кристалла в температурном интервале 15–300 К. При $T > 250$ К люминесценция в обеих полосах имеет общую специфическую особенность: стадию пострадиационного разгорания при возбуждении кристаллов ионизирующей радиацией. Следует полагать, что излучательный переход на 2,7 эВ в спектре люминесценции кристалла LiF-WO₃ принадлежит иону O_2^- в координационной сфере вольфрама, поскольку эта полоса отсутствует в спектре кристалла, неактивированном вольфрамом.

Заключение

Методом спектроскопии с временным разрешением показано, что в кислородосодержащих кристаллах LiF-OH, LiF-WO₃ воздействие ИЭ при 15 и 300 К инициирует ИКЛ, спектр которой есть результат наложения двух типов спектров: долгоживущего, состоящего из монополосы, положение максимума которой определяется катионным соактиватором, и короткоживущего колебательного спектра, состоящего из 8 вибронных полос с расстоянием между соседними полосами 0,15 эВ.

При исследовании люминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ было установлено, что в обоих кристаллах присутствует активаторный кислородный центр, представляющий собой ион O_2^- в узле решетки с излучательным переходом в области 3 эВ, который имеет радиационно-стойкие спектрально-кинетические параметры со специфической особенностью в виде разгорающегося компонента ИКЛ при комнатной температуре.

Молекулярные ионы O_2^- появляются в решетке щелочно-галоидных кристаллов, когда эти кристаллы выращиваются на воздухе либо в результате специальной обработки кристаллов: нагрева в атмосфере кислорода. Также, возможно, при облучении кислородосодержащих кристаллов ионизирующей радиацией при 300 К.

В исследованном кристалле воздействие импульса электронов приводит к созданию F_2 -центров в излучательном состоянии. Спектр свечения F_2 -центров не зависит от исходной дефектности материала и представляет собой полосу с максимумом на 1,85 эВ. Импульс ИКЛ F_2 -центров предварительно облученного кристалла содержит компонент затухания: наносекундный.

Было доказано, что характеристическое время затухания и интенсивность свечения кристаллов зависят от температуры.

Установлено, что в присутствии поливалентного катионного соактиватора — комплексообразователя в недрах комплекса создаются условия для безынерционного радиационного образования молекулярных ионов O_2^- при любой температуре в интервале 15–300 К (кристалл LiF-WO₃). При отсутствии в кристалле поливалентного соактиватора процесс создания молекулярных ионов O_2^- является термоактивированным в кристалле LiF-OH, как и в других кислородосодержащих ШГК.

Авторы выражают благодарность профессору Томского государственного архитектурно-строительного университета Л.А.Лисицыной и профессорам Томского политехнического университета В.М.Лисицыну и В.И.Корепанову за предоставленную возможность проведения исследовательских работ, консультацию и дискуссию.

References

1. *Lisitsyn V.M., Korepanov V.I.* Spectral measurements with a time of resolution. — Tomsk: Izd. TPU, 2007. — 94 p.
2. *Korepanov V.I., Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A.* Creation near defects of excitons in alkali halides crystals // *Izv. Vuzov. Fizyka.* — 1996. — Т. 39. — P. 94–108.
3. *Kovalchuk B.M., Mesjats G.A., Semin B.N., Shpak V.G.* The strong-exact nanosecond accelerator for research of quickly proceeding processes // *PTE.* — 1981. — № 4. — P. 15–18.
4. *Levshin L.V., Saletsky A.M.* Luminescence and its measurement. — М.: Izd. MGU, 1989.
5. *Aluker E.D., Gavrilov V.V., Dejch R.G., Charnov S.A.* Quickly proceeding radiating-stimulating processes in alkali halides crystals. — Riga: Zinatne, 1987. — P. 183.
6. *Fok M.V.* Division of complex spectres on individual bands by means of generalized method of Alentseva // *Tr. FIAN.* — 1972. — Т. 59. — P. 3–24.
7. *Nepomnjashih A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V.* Color centers and luminescence of LiF crystals. — Novosibirsk: Nauka, 1984. — 112 p.
8. *Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., et al.* Influence of ionizing radiation on a luminescence of oxygen-containing crystals LiF // *Vestnik ENU im. L.N.Gumileva.* — 2011. — № 6 (85) — P. 56–63.
9. *Egranov A.V., Radzhabov E.A.* Spectroscopy oxygen and hydrogen impurity centers in alkali halides crystals. — Novosibirsk: Nauka, 1992. — 160 p.
10. *Lisitsyna L.A., Oleshko V.I., Putintseva S.N., Lisitsyn V.M.* Pulsed cathodoluminescence of irradiated LiF-O and LiF (U)-O crystals // *Optika i spektroskopiya.* — 2008. — Т. 105. — P. 531–537.
11. *Lisitsyna L.A., Korepanov V.I. et al.* Impurity cathodoluminescence of oxygen-containing LiF crystals // *Optika i spektroskopiya.* — 2011. — Т. 110. — № 4. — P. 568.
12. *Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., Eliseev A.E. et al.* Pulsed Cathodoluminescence of F₂ Centers in Undoped and Doped LiF Crystals // *Inorganic Materials.* — 2011. — Vol. 47. — № 5. — P. 531–534.
13. *Rebane K.K.* The elementary theory of the vibration structure of spectra impurity centers of crystals. — М.: Nauka, 1968. — 231 p.