

ФИЗИКА ИЛИМДЕРИ
ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ
PHYSICAL SCIENCES

Эгамбердиева А.А.

**НУРДАНГАН ИОНДОР МЕНЕН (Li,Na)F-U,Me
КРИСТАЛЛДАРДА ТҮСТҮҮ БОРБОРУН ТҮЗҮҮ**

Эгамбердиева А.А.

**ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ
(Li, Na)F-U, Me, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ**

A.A. Egamberdieva

**FORMATION OF THE COLOR CENTERS IN CRYSTALS
(Li, Na) F-U, Me, IRRADIATED WITH IONS**

УДК: 535.37:539(575.2)(04)

LiF жана NaF кристалдарын оптикалык касиеттери ар кандай аралашмалар менен гелий жана азот ион нурлары менен нурлануусу изилденди. Таза нурлануучу кристаллдарда көп сандагы түстүү борборлор табылган. Аралаш кристаллдарда F_2 борборлорунун сиңүү тилкеси гана түзүлөт. Гелий иондорунун нуру менен нурлануу - бул байыркы кристаллдардын тандалма жана өтө натыйжалуу жолу болуп саналат. Кристаллдын бетиндеги дүүлүгүүсү тереңдигине берилет жана ал кристалдын бардык көлөмүнө (LiF-U) жашыл болуп же (NaF-U) сары болуп жаркырагандыгы табылды. Интенсивдүү нурлануу алты валенттин ички узельдик валенттүүлүгүн өзгөрттү $U^{6+} \rightarrow U^{5+} \rightarrow U^{4+}$.

Негизги сөздөр: Кристаллдар, иондор, энергия тыгыздыгы, түстүү борборлор, сиңирүү спектрлери, эмиссия спектрлери, кошулмалар, ионолюминесценция, рентген люминесценциясы.

Были исследованы оптические свойства кристаллов LiF и NaF с разными примесями, облученные ионными пучками гелия и азота. В чистых облученных кристаллах обнаружено большое количество центров окраски. В примесных кристаллах образуется только полоса поглощения F_2 -центров. Установлено, что облучение пучком ионов гелия является избирательным и очень эффективным способом окрашивания кристаллов. Обнаружено, что возбуждение на поверхности передается в глубь кристалла и он светится по всему объёму зелёным (LiF-U) или жёлтым (NaF-U) светом. Интенсивное облучение меняет валентность внутриядерного шестивалентного урана: $U^{6+} \rightarrow U^{5+} \rightarrow U^{4+}$.

Ключевые слова: кристаллы, ионы, плотность энергии, центры окраски, спектры поглощения, спектры

излучения, примесь, ионолюминесценция, рентгенолюминесценция.

The optical properties of doped crystals LiF and NaF irradiated ion beam of helium and nitrogen were investigated. In the pure irradiated crystals the plenty of the color centres is revealed. In doped crystals the band of absorption of the F_2 -centres is formed only. It was found that the excitation on the surface is transmitted to the depth of the crystal and it glows through the entire volume of green (LiF-U) or yellow (NaF-U) light. Intensive irradiation changes the valence of intra-core hexavalent uranium: $U^{6+} \rightarrow U^{5+} \rightarrow U^{4+}$.

Key words: crystals, ions, energy density, painting centers, absorption spectra, radiation spectra, impurity, ionoluminescence, X-ray fluorescence.

Облученные щелочно-галлоидные кристаллы находят применение в качестве активных элементов перестраиваемых по частоте лазеров [1]. Получена генерация на F_2 -, F_2^+ -, F_2' - центрах окраски кристаллов LiF [2, 3].

Оптическая плотность в полосе поглощения F_2 -центров, необходимая для получения генерации, по данным [4] должна составлять 200-400 см⁻¹. Для достижения такой плотности облучать кристаллы рентгеновскими или гамма-лучами нецелесообразно, поскольку коэффициент поглощения облученных рентгеновским излучением кристаллов невелик, он обычно не превышает 100 см⁻¹ для F - центров и 60-70 см⁻¹ для агрегатных центров, даже при длительном облучении.

По данным [4], для создания рабочих тел лазеров на центрах окраски необходимо использовать

сильноточные ионные пучки. Время облучения при этом уменьшается до нескольких минут.

Процессы, протекающие при облучении кристаллов быстрыми ионами, существенно отличаются от тех, которые происходят при воздействии рентгеновских лучей или электронных пучков. Быстрые ионы имеют на порядок более высокую энергию по сравнению с электронами (для электронов при использовании электронной пушки МИРА-2Д энергия равна 150 кэВ, плотность тока не более 150 А/см², для используемых при ионном облучении ионов He⁺ и N⁺ энергия равна *несколько МэВ*), *поэтому в области взаимодействия при облучении ионами каждый атом кристалла получает значительно большую энергию*, которая идет на смещение, возбуждение и ионизацию атомов, а также на нагрев образца. Это приводит к очень большим удельным потерям энергии иона на единицу длины пробега, вследствие чего глубина проникновения ионов в облучаемый кристалл составляет всего несколько микрон (для рентгеновских лучей - до нескольких метров, для электронов - несколько сантиметров). Поэтому все изменения, связанные с облучением ионами, происходят только в тонком приповерхностном слое. Кроме того, облучение ионами приводит к изменению химического состава облучаемого материала вследствие имплан-

тации ионов, являющихся чужеродными по отношению к материалу, и образующих вследствие этого точечные дефекты, требующие компенсации избыточного положительного (или отрицательного) заряда. Возможно и протекание химических или даже ядерных реакций. Возможные процессы взаимодействия ионов с кристаллами показаны на рис. 1.

Высокая плотность энергии, вносимая быстрыми ионами в кристалл, приводит к тому, что не только атомы вещества испытывают существенное влияние ионов, превращаясь в дефекты (и/или возбуждения) структуры, но и сами дефекты (и/или возбуждения) оказываются подвержены изменениям в результате взаимодействия с ионами. Различные типы дефектов непрерывно взаимодействуют и взаимно трансформируются. Концентрация дефектов какого-либо типа в некоторый момент времени в значительной степени зависит от текущей плотности возбуждения и от концентраций и типов дефектов, существовавших в предыдущий момент времени. Мы исследовали некоторые кристаллы, облученные ионными пучками гелия и азота. Плотность потока ионов гелия с энергией 4,5 МэВ составляла $\sim 10^8$ см⁻²с⁻¹, плотность потока ионов азота с энергией 16 МэВ $\sim 10^{12}$ см⁻²с⁻¹. Исследование проведено в интервале флюенсов 10^{10} ион/см².

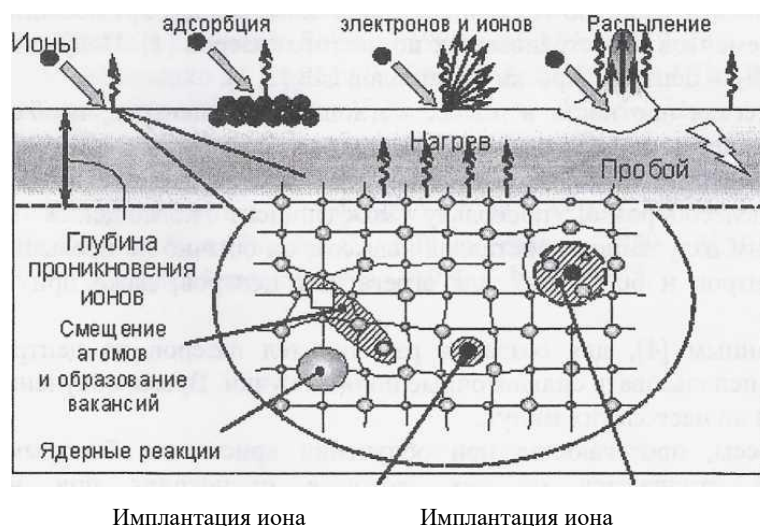


Рис. 1. Виды взаимодействия ионов с кристаллами.

Во избежание нагрева образца во время облучения крепились на массивном медном держателе, охлаждаемом водой, благодаря чему температура образцов во время облучения не превышала 50°C. Для

обеспечения равномерности распределения ускоренных ионов гелия или азота по поверхности образцов облучение проводили сканирующим пучком частотой 1,4 Гц. Амплитуда сканирования выбиралась на 10 %

больше линейных размеров образцов, чем подавлялось влияние краевых эффектов сканирования. Для исключения возможности каналирования ионов облучаемая поверхность кристалла наклонялась относительно оси пучка на угол, больший трех критических углов каналирования Линдхарда.

Спектры поглощения некоторых кристаллов (Li, Na)F-U, Me, облученных пучками ионов, представлены на рис. 2-4. Рентгеновское и электронное облучение приводит к появлению в спектрах этих кристаллов 6-7 полос поглощения в широком диапазоне спектра - от 240 до 834 нм для LiF и от 333 до 520 нм для NaF. Облучение же активированных образцов (Li, Na) F-U, Cu ионными пучками приводит к несколько иной, картине. Во-первых, окрашивание происходит не во всём объёме кристалла (как при пронизывающим весь кристалл рентгеновском излучении), а только в тонком приповерхностном слое, толщиной не более 30-80 мкм (глубина зависит от энергии пучка). Во-вторых, наблюдается смещение полос

поглощения. F-полоса в спектрах LiF-U, Me сдвигается с 240 нм (5.18 эВ) до 246-250 нм (5.05 - 4.97 эВ); для NaF-U, Me наблюдается смещение в противоположном направлении - с 340 нм (3.66 эВ) до 333 нм (3.73 эВ) (рис. 5.2). При весьма интенсивном накоплении F-центров и за их счет в кристалле одновременно идет процесс избирательного селективного накопления сложных агрегатных центров окраски.

На рис. 2 представлены спектры поглощения кристаллов LiF-U, Cu и NaF-U, Cu, подвергнутых облучению ионами He⁺ (флюенс 10¹⁴ ион/см²). В видимой области спектр кристалла LiF-U, Cu состоит практически из одной F₂-полосы с максимумом при 442 нм (кривая 1). У кристалла NaF-U, Cu (кривая 2) в видимой области наводится также единственная полоса поглощения с максимумом около 500 нм и полушириной примерно 40 нм, принадлежащая, по-видимому, F₃⁺ - центрам окраски (в беспримесных кристаллах с этими центрами была связана полоса поглощения при 520 нм [5]).

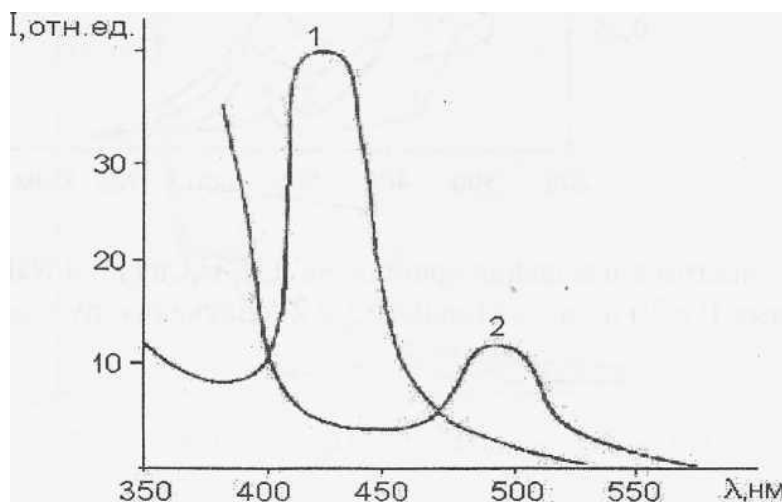


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов LiF-U, Cu (1) и NaF-U, Cu (2), подвергнутых облучению ионами He⁺ (флюенс 10¹⁴ ион/см²).

Таким образом, облучение пучком ионов гелия является избирательным и очень эффективным способом окрашивания - в кристаллах за 20 с облучения наводится полоса поглощения с оптической плотностью -1000 см⁻¹.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения образцов, облученных пучком ионов азота. У кристаллов LiF-U, Cu, как и в случае облучения ионами гелия, в видимой области спектра наводится только полоса поглощения F₂-центров, причем в течение

нескольких секунд достигается оптическая плотность 250-500 см⁻¹. При возбуждении кристаллов NaF-U, Cu пучком ионов азота наводится более сложная полоса с несколькими максимумами с общей полушириной 45-50 нм. Природа наблюдаемой структуры для наводимой ионным облучением полосы в области 499-557 нм (2.49-2.23 эВ) является сложной, поскольку в этой области проявляются как полоса F₃⁺ - центров, так и ряд полос, связанных с возможной зарядовой эволюцией ионов Uⁿ⁺:

$U^{6+}(519 \text{ нм}(2,39 \text{ эВ})) \rightarrow U^{5+}(518 \text{ нм}(2,40 \text{ эВ})) \rightarrow U^{4+}(524 \text{ нм}(2,37 \text{ эВ}))$.

За образованием и эволюцией полосы поглощения F-центров в спектрах кристаллов фтористого лития с соактиваторами цинком (рис.4) и железом

(рис 5) проследить не удастся из-за слишком сильного поглощения в ультрафиолетовой области, а изменения в видимой части спектра у этих кристаллов выражены значительно слабее, чем у кристаллов LiF-U,Cu.

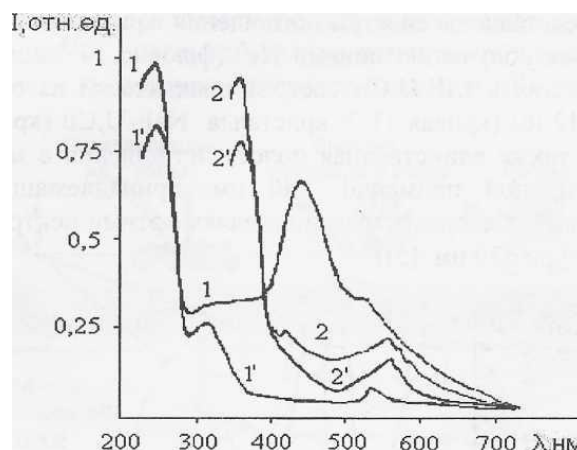


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов LiF-U, Cu (1) и NaF-U, Cu (2) до (кривые 1' и 2') и после (кривые 1 и 2) облучения пучком ионов N^+

В спектрах поглощения облученных пучком ионов кристаллов LiF-U, Sr $^{7-}$ полоса также маскируется сильным собственным поглощением кристалла, полоса поглощения F₂-центров очень интенсивна (рис. 5), что свидетельствует о высокой эффективности агрегации элементарных центров окраски в этих кристаллах. Сравнение кинетических кривых накопления центров окраски в различных кристаллах показывает, что общие закономерности измене-

ния количества центров в зависимости от продолжительности облучения едины - быстрый рост в начале облучения с последующим замедлением и переходом к линейной стадии, стремящейся к насыщению при больших дозах облучения.

Общее количество центров окраски во время действия ионизирующего излучения при любой температуре есть результат двух процессов - образования и исчезновения центров окраски.

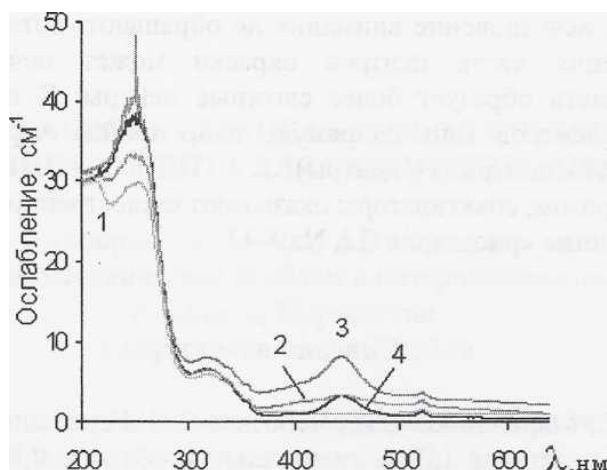


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов LiF-U, Zn, облученных ионами He^+ , флюенс, $см^{-2}$: 1-0; 2- $5 \cdot 10^{13}$; 3- 10^{15} ; 4- $5 \cdot 10^{15}$

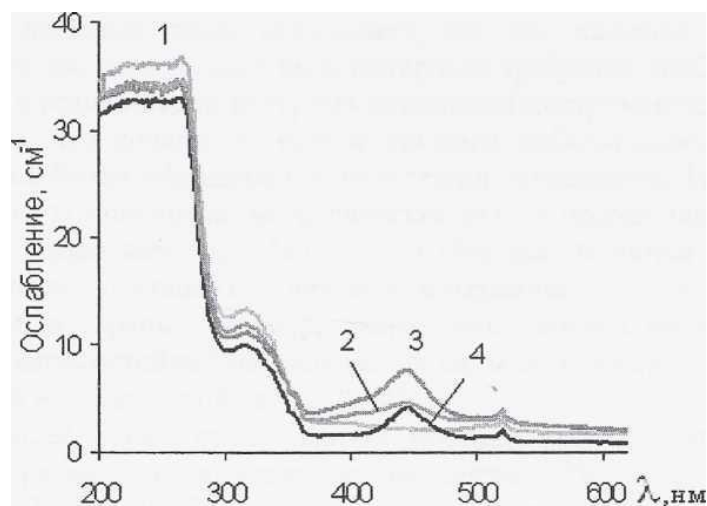


Рис. 5. Спектры поглощения кристаллов LiF-U,Fe, облученных ионами He⁺, флюенс, см⁻²: 1-0; (2-5)·10¹³; 3·10¹⁵; (4-5) ·10¹⁵

Обычно на исчезновение внимания не обращают, хотя известно [5, 6], что в процессе облучения часть центров окраски может исчезать: часть из них разрушается, а часть образует более сложные центры. К примеру, при большой плотности F - центров они напрямую или, пройдя через ряд превращений, объединяются в M - центры (F₂-центры).

Таким образом, соактиваторы оказывают существенное влияние на оптические свойства кристаллов (Li, Na)F-U.

Литература:

1. Гусев Ю.Л., Маренников С.И., Чеботаев В.П. Генерация на F²⁺- и F²⁻- центрах окраски в кристалле LiF в спектральной области 0,88-1,2 мкм. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3, вып. 7. С. 305-307.
2. Eisele H., Paus H. J., Wagner J., Leduc M. Fading properties of a NaF: F₂⁺ color center laser. // J. Appl. Phys. 1983. V.54, N 9. P.4821-4825.
3. Mollenauer L.F., Olson D.H. Broadly tunable lasers using color centers. // J. Appl. Phys. 1975. V.46,N7. P.3109-3118.
4. Мартынович Е.Ф. Преобразование центров окраски и пространственные модуляционные явления в диэлектрических лазерных кристаллах. - Дис. д-ра физ.-мат. наук. Томск. 1995.
5. Stiles L. F., Fitchen D. B. F₃⁺-center in NaF. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17, N 13. P. 689-691.
6. Эланго М. А. О механизме радиационного окрашивания монокристаллов NaCl //ЖПС. 1966. Т. 5, №4. С.535-537.
7. Кидибаев М.М., Эгамбердиева А.А., Денисов Г.С. Радиационно-оптические процессы в кристаллах фторида натрия. Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2016. №. 12. С. 8-10.
8. <http://www.science-journal.kg/ru/journal/1/archive/9669>
9. Кидибаев М.М., Денисов Г.С. Центры окраски в кристаллах NaF-Tl. Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2012. №.4. С.3-5. <http://science-journal.kg/ru/journal/1/archive/4534>.