

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ И КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ

А. П. Войтович, В. С. Калинов, О. Е. Костик\*

УДК 535.37+538.91+548.4

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-56-60>

Институт физики НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь; e-mail: kostik@imaph.bas-net.by

(Поступила 31 октября 2022)

Для нанокристаллов и кристаллов фторида лития проведено сравнение спектров термoluminesценции в температурном диапазоне 80—300 К. Показано, что в спектрах нанокристаллов и кристаллов наблюдаются четыре и одна полосы соответственно. Измерены интенсивности термoluminesценции, интегрированные по спектру и температурному диапазону, для образцов фторида лития двух типов, в которых возможно и невозможно формирование радиационных центров окраски с новыми свойствами. Обнаружено, что в образцах первого типа интенсивность существенно выше.

**Ключевые слова:** фторид лития, нанокристалл, гамма-кванты, низкие температуры, термoluminesценция, спектр, интенсивность, сравнение с кристаллами.

*Thermoluminescence spectra in the temperature range from 80 to 300 K were compared for lithium fluoride nanocrystals and crystals. It was shown that four and one bands are observed in the spectra of nanocrystals and crystals, respectively. Thermoluminescence intensities integrated over the spectrum and temperature range were measured for two types of lithium fluoride samples, in one of which it is possible, and in the other it is impossible to form radiation color centers with new properties. It was found that in the samples of the first type the intensity is significantly higher.*

**Keywords:** lithium fluoride, nanocrystal, gamma quanta, low temperatures, thermoluminescence, spectrum, intensity, comparison with crystals.

**Введение.** Термoluminesценция (ТЛ) — широко распространенное явление, характерное для твердых тел: диэлектриков, полупроводников [1]. Для ее наблюдения термически стимулируется испускание света (или излучения, близкого по длинам волн к световому диапазону) твердым телом, предварительно облученным ионизирующей радиацией. ТЛ используется для дозиметрии ионизирующей радиации, например, в медицинской практике, при мониторинге окружающей среды, для датирования геологических образований, в научных исследованиях. В качестве материала для термoluminesцентных дозиметров (ТЛД) применяются кристаллы фторида лития (LiF) с различными примесями [2]. Несмотря на длительное использование ТЛД на основе LiF, исследования их свойств и выяснение путей их совершенствования продолжаются (см., например, [3, 4]). В последнее время изучаются характеристики состоящих из наноразмерных частиц материалов для ТЛД — чувствительность, диапазон линейного отклика, выщветание и др. [5—7]. Краткий обзор работ по этой тематике, проведенный в [8], показал, что материалы, состоящие из нанокристаллов (НК), имеют лучшие дозиметрические характеристики по сравнению с такими же по химическому составу макроматериалами.

Недавно было продемонстрировано (см., например, [8—10]), что во фториде лития и в других ионных кристаллах могут быть сформированы радиационные центры окраски с новыми, неизвестными ранее свойствами. Показано, что условия для формирования таких центров создаются как

## LOW TEMPERATURE THERMOLUMINESCENCE OF LITHIUM FLUORIDE NANOCRYSTALS AND CRYSTALS

A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, O. E. Kostik\* (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: kostik@imaph.bas-net.by)

в НК, полученных при механической фрагментации кристаллов, так и при специальных технологических воздействиях на кристаллы [11]. ТЛ кристаллов, в которых при воздействии радиацией возникают дефекты с новыми свойствами, представляет научный и практический интерес. В настоящей работе приведены результаты исследований ТЛ таких объектов, сравниваются спектры и интенсивности низкотемпературной ТЛ в области 80—300 К для образцов фторида лития двух типов — обладающих и не обладающих условиями для формирования радиационных центров окраски с новыми свойствами.

**Объекты и методы исследований.** Измерялась ТЛ кристаллических пластинок и НК LiF. Пластинки размером  $3 \times 7 \times 7$  мм<sup>3</sup> вырезались из номинально чистого монокристалла вдоль плоскости {100}. НК изготавливались путем механической фрагментации некоторых пластинок в шаровой мельнице (Vibrator GM 9458, Германия). Изображения НК, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, показали, что большинство из них имеют размеры от 50 до 500 нм. Для экспериментов взяты образцы из НК трех типов, приготовленных разными способами. В первом случае образец состоял из изготовленных НК, которые перед облучением  $\gamma$ -квантами выдерживались не менее 1 сут при комнатной температуре. Во втором случае изготовленные НК перед облучением отжигались при температуре 500 °C в течение 1 ч. Третий тип образцов представлял собой таблетки, спрессованные из неотожженных НК. Проведенные ранее измерения [8—10] показали, что радиационные центры окраски с новыми свойствами не наблюдаются в кристаллических пластинках и в НК, отожженных перед облучением при  $T_{\text{отж}} = 500$  °C; в других используемых образцах такие центры формируются.

Приготовленные кристаллические пластинки и образцы из НК облучались  $\gamma$ -квантами от источника  $^{60}\text{Co}$  дозой 50 кГр при температуре жидкого азота. После облучения каждая пластина или образец из НК извлекались из азота и помещались в одну из двух измерительных установок при комнатной температуре. В установках температура образца постепенно (без дополнительного подогрева) повышалась от температуры жидкого азота до комнатной, т. е. от ~80 до 300 К. С помощью одной установки регистрировались спектры, с помощью другой — суммарные интенсивности ТЛ, испускаемой образцом в процессе изменения температуры.

Спектры регистрировались на спектрометре SDH-IV (“Солар”, Беларусь) в двух рабочих диапазонах длин волн: 300—600 и 450—900 нм. Излучение образца собиралось линзой на торец оптоволокна, передававшего его на входную щель спектрометра. Регистрация спектра в одном рабочем диапазоне могла повторяться с периодичностью 0.5 с, так что за время высовечивания ТЛ в одном диапазоне могло быть зарегистрировано значительное количество спектров.

С помощью фотометрической сферы измерены временные зависимости интегральной по спектру интенсивности ТЛ в единицах фототока приемника (с учетом его спектральной чувствительности). Из полученных зависимостей найдены интегральные по спектрам и диапазону изменения температур интенсивности ТЛ. Эти интенсивности нормированы на вес образцов, что позволяло сравнивать их для образцов различных типов, облученных одинаковой дозой.

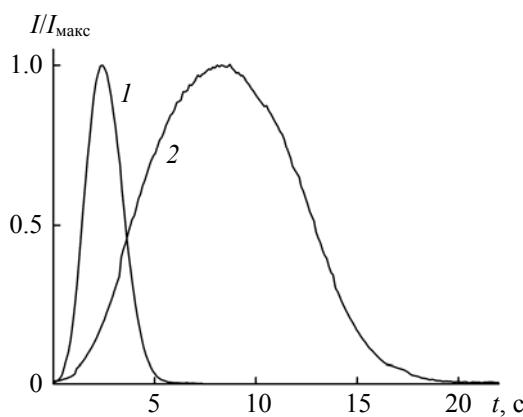


Рис. 1. Временные зависимости интенсивностей ТЛ, нормированных к максимальным значениям, для таблетки из НК (1) и кристаллической пластины (2) при их нагревании от 80 до 300 К

На рис. 1 для таблетки из НК и кристаллической пластиинки представлены временные зависимости интенсивности ТЛ. Измерения зависимостей начинались до возникновения ТЛ, однако для единства начала отсчета времени показана регистрация сигналов с момента возникновения ТЛ  $t_0$ , принятого за нуль. Различия в скорости роста и продолжительности свечения для таблетки из НК и кристаллической пластиинки объясняются меньшей толщиной таблетки по сравнению с пластиинкой и, следовательно, более быстрым нагреванием таблетки до комнатной температуры после выемки из жидкого азота. Нагревание обоих образцов происходит настолько быстро, что при измерениях не регистрируются пики свечения, соответствующие определенным температурам отжига и присутствующие в подобных зависимостях, например, в [8].

**Результаты и их обсуждение.** Спектры ТЛ регистрировались на протяжении всего времени вы- свечивания образцов. На рис. 2 представлены спектры, измеренные в различные моменты вы- свечивания, для двух кристаллических пластиинок, изготовленных из разных образцов монокристалла LiF. Измерения в диапазоне 300—600 нм демонстрируют наличие одной полосы излучения с максимумом при 450 нм. При регистрации ТЛ в диапазоне 450—900 нм записывается только длинноволновая часть той же полосы. Таким образом, в спектре ТЛ кристаллов LiF в изучаемой низкотемпературной области регистрируется одна полоса. Спектры и температурные зависимости интенсивности ТЛ в диапазоне 80—300 К для номинально чистых облученных кристаллов LiF приведены в [12, 13]. Показано [12], что в этом диапазоне наблюдаются три пика свечения с максимумами при 134, 258 и 269 К, что свидетельствует о наличии электронных ловушек трех типов с различной глубиной. Как видно, измеренный спектр излучения во всем диапазоне температур и во всех температурных пиках свечения практически одинаковый. Это означает, что в образцах LiF электроны после термического освобождения из ловушек трех типов рекомбинируют, испуская фотоны, с одним и тем же центром. В работе [13] в используемом диапазоне температур нагревания LiF в спектре ТЛ регистрируются две близко расположенные полосы при температуре нагревания  $T = 129$  К и одна полоса при 142 К. В [12, 13] отмечена зависимость спектров ТЛ от предыстории образцов (температурного воздействия перед облучением) и наличия в них неконтролируемых примесей.

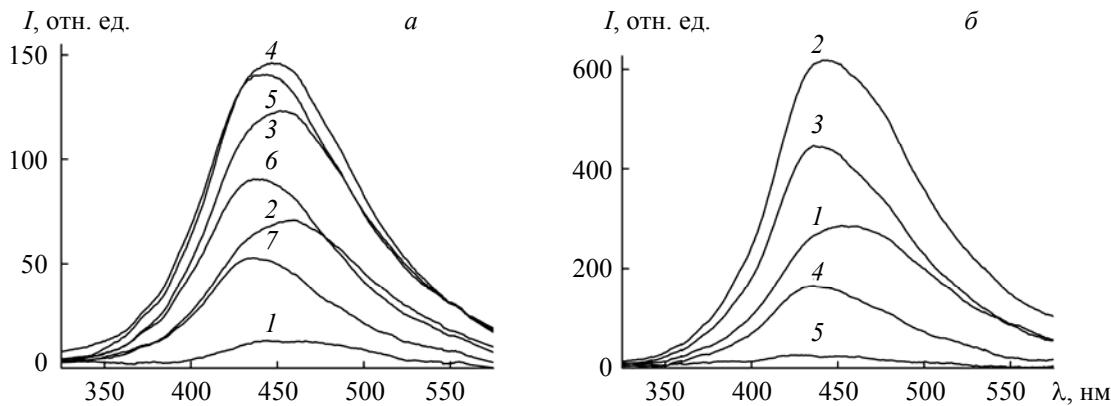


Рис. 2. Изменения спектров ТЛ двух кристаллических пластиинок, изготовленных из разных образцов монокристалла LiF (*а* и *б*), облученных  $\gamma$ -квантами при температуре жидкого азота и нагреваемых от 80 до 300 К; температура нагревания возрастает в последовательности, указанной цифрами у спектров

Как видно из рис. 2, максимум полосы ТЛ кристаллических пластиинок сдвигается в сторону меньших длин волн при увеличении температуры. Для более наглядного представления о сдвиге на рис. 3, *a* изображены спектры рис. 2, *a*, нормированные к их максимумам. Максимумы спектров монотонно смещаются в сторону меньших длин волн с увеличением номера спектра (увеличением времени регистрации спектра и температуры образца). Подобное смещение наблюдается и для спектров рис. 2, *б*. В обоих случаях максимум сдвигается от ~455 до 435 нм.

Из рис. 3, *a* следует, что при увеличении времени и температуры нагревания наблюдается уменьшение полной ширины полосы ТЛ на половине максимума. Изменения этой ширины определены из спектров рис. 3, *a* и представлены на рис. 3, *б*. Полученные данные демонстрируют уменьшение ширины полосы ТЛ с ростом температуры отжига кристаллов.

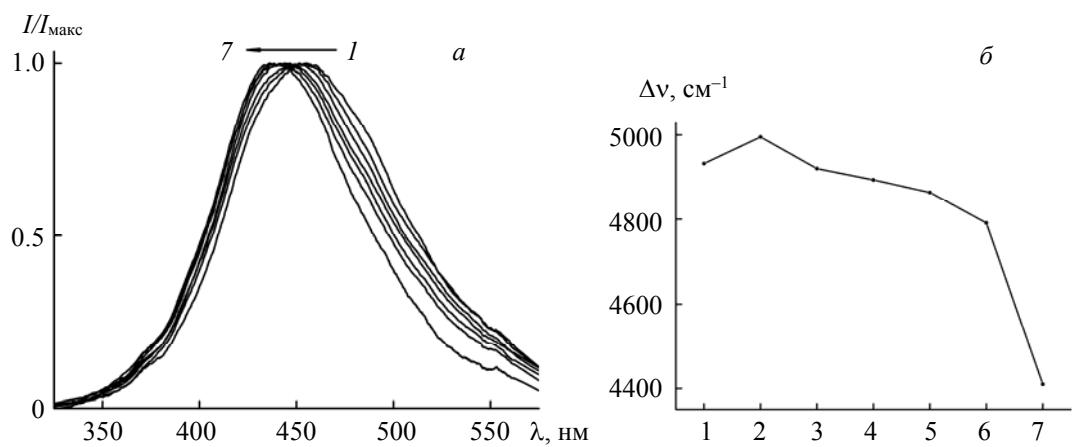


Рис. 3. Спектры ТЛ (а), взятые из данных рис. 2, а и нормированные к максимумам, а также полные ширины полос ТЛ на половине максимума (б); на рис. 3, б цифры на оси абсцисс соответствуют спектрам на рис. 2, а

Обычно длины волн максимумов ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) и полные ширины полос фотолюминесценции ( $\Delta\nu_{\text{ФЛ}}$ ) примесных и собственных дефектов в твердом теле уменьшаются с понижением температуры образцов. Приведем данные наших измерений в LiF для собственных дефектов (радиационных центров окраски) как с обычными (центры  $F_2$ ), так и с новыми свойствами (центры  $F_{\text{K}3^+}$ ). Укажем длины волн максимумов ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) и ширины полос фотолюминесценции ( $\Delta\nu_{\text{ФЛ}}$ ) для этих центров при температуре жидкого азота и при комнатной температуре: для центров  $F_2$   $\lambda_{\text{макс}} = 668$  и  $680$  нм,  $\Delta\nu_{\text{ФЛ}} = 2270$  и  $3000 \text{ см}^{-1}$ ; для центров  $F_{\text{K}3^+}$   $\lambda_{\text{макс}} = 659$  и  $670$  нм,  $\Delta\nu_{\text{ФЛ}} = 1840$  и  $2450 \text{ см}^{-1}$ . Выяснение причин различного влияния температуры образцов на параметры спектральных полос ТЛ и фотолюминесценции требует специальных исследований.

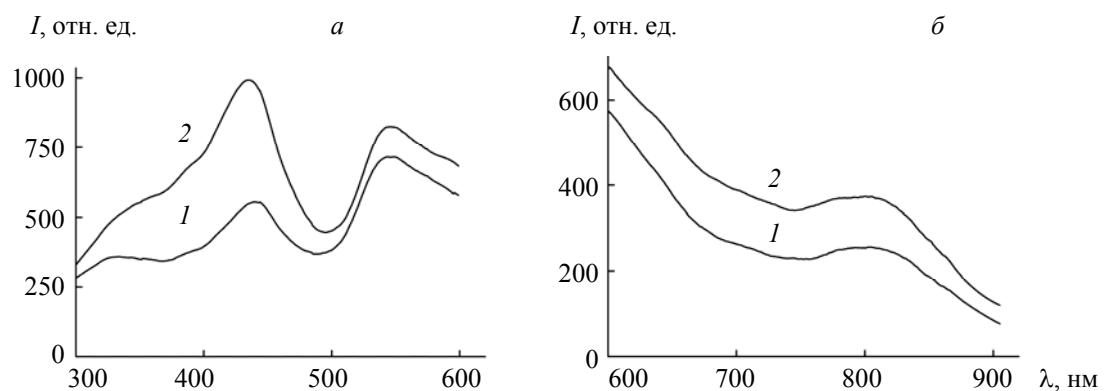


Рис. 4. Спектры ТЛ НК из фторида лития, облученных  $\gamma$ -квантами при температуре жидкого азота и нагреваемых от 80 до 300 К; спектры зарегистрированы в диапазонах 300—600 (а) и 600—900 нм (б) в каждом по два раза за время нагревания образцов (1 и 2)

Спектры ТЛ образцов из НК, не отожженных перед облучением, частично представлены на рис. 4. Спектры 1 и 2 зарегистрированы в различные временные интервалы после начала нагревания образцов (сначала спектр 1, затем спектр 2), т. е. при различных температурах образцов. Эти температуры неодинаковы для случаев, проиллюстрированных на рис. 4. Отметим, что при варьировании времени записи по отношению к началу ТЛ количество полос в спектрах не изменяется в отличие от соотношения максимальных интенсивностей.

В спектрах ТЛ образцов, состоящих из НК, наблюдается полоса с максимумом при  $\sim 440$  нм, которая регистрировалась и для кристаллических пластинок (см. рис. 4, а и рис. 2). Кроме того, в спектрах НК имеются еще три ярко выраженные полосы с максимумами при  $\sim 330$ ,  $545$  и  $800$  нм. (Дальнейшие

измерения и анализ спектров могут внести уточнения в эти данные.) Можно сделать вывод, что в НК имеются несколько каналов рекомбинации заряженных частиц, освобождаемых из ловушек при нагревании, при этом происходящая рекомбинация сопровождается испусканием световых квантов. Таким образом, спектры ТЛ кристаллов и НК LiF сильно различаются.

Представляет интерес сравнить интенсивности ТЛ образцов LiF, в которых возможно формирование радиационных центров окраски с новыми свойствами, и образцов, в которых формирование таких центров невозможно. Измерена интегральная по спектру и по времени нагревания от 80 до 300 К интенсивность ТЛ объектов первого типа — НК, не отожженных перед облучением, и таблеток, спрессованных из таких НК; объектов второго типа — НК, отожженных перед облучением, и кристаллических пластинок. Проведено сравнение измеренных интенсивностей, деленных на массу образцов. Среднее значение для образцов первого типа в 2.4 раза больше, чем второго. Необходимы дальнейшие исследования для выяснения причин этого превышения, а также сравнение спектров и эффективности ТЛ кристаллов и НК в других интервалах изменения температур образцов.

**Заключение.** Показано, что спектры термolumинесценции кристаллов и нанокристаллов фторида лития в низкотемпературной области 80—300 К сильно отличаются. Для нанокристаллов фторида лития в диапазоне 300—900 нм наблюдаются четыре ярко выраженные полосы термolumинесценции. Соотношение интенсивностей полос изменяется при изменении температуры образца. Только одна из этих полос (с максимумом при 450 нм) наблюдается в спектре кристаллов фторида лития. При увеличении температуры нагревания максимум этой полосы смещается в область меньших длин волн, ее ширина уменьшается. Присутствие нескольких полос в спектре термolumинесценции нанокристаллов свидетельствует о наличии нескольких каналов рекомбинации, сопровождаемой излучением, для заряженных частиц, освобождаемых из ловушек при нагревании образцов. Полученные результаты показывают, что характеристики термolumинесценции в образцах фторида лития, в которых возможно формирование радиационных центров окраски с новыми свойствами, существенно отличаются от характеристик в образцах, где такое формирование невозможно.

Измерения интенсивностей термolumинесценции, интегральных по спектру и изменению температуры в диапазоне 80—300 К, позволили сравнить их для образцов, в которых возможно и невозможна формирование радиационных центров окраски с новыми свойствами. Интенсивности, нормированные на вес, для образцов первого типа в ~2.4 раза больше, чем для образцов второго типа. Этот результат ставит вопрос о возможности использования подобных образцов для изготовления дозиметров ионизирующего излучения повышенной чувствительности.

Авторы выражают благодарность Н. В. Ржеуцкому и С. В. Никоненко за помощь в проведении измерений.

- [1] S. W. S. McKeever. Thermoluminescence of Solids, Cambridge Un-ty Press, Cambridge (1985)
- [2] S. W. S. McKeever, M. Moskovitch, P. D. Townsend. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses, Nuclear Technology Publishing, Ashford (1995)
- [3] A. Parisi, J. Dabin, W. Schoonjans, O. Van Hoey, P. Megret, F. Vanhavere. Radiat. Phys. Chem., **163** (2019) 67—73
- [4] E. Arzaga-Barajas, G. Massilon. Radiat. Meas., **146** (2021) 106635(1—6)
- [5] N. Salah, Z. H. Khan, S. S. Habib. Nucl. Instrum. Methods B, **267** (2009) 3562—3565
- [6] N. Salah. Radiat. Phys. Chem., **80** (2011) 1—10
- [7] A. K. Sharma, R. Dogra, S. K. Mishra, S. P. Lochab, R. Kumar. Sci. Adv. Mater., **4** (2012) 147—150
- [8] R. M. Montereali, A. P. Voitovich. In “Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications”, Eds. B. Di Bartolo, J. Collins, L. Silvestri, Springer, Dordrecht (2017) 149—171
- [9] A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, M. V. Korzhik, E. F. Martynovich, L. P. Runets, A. P. Stupak. Radiat. Eff. Def. Solids, **168** (2013) 130—136
- [10] A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, P. A. Loiko, E. F. Martynovich, X. Mateos, A. N. Novikov, P. P. Pershukevich, L. P. Runets, J. M. Serres, A. P. Stupak. J. Lumin., **201** (2018) 57—64
- [11] A. P. Voitovich, O. V. Ignatenko, V. S. Kalinov, O. E. Kostik, V. V. Mashko, A. N. Novikov. Radiat. Eff. Def. Solids, **176** (2021) 529—537
- [12] A. N. Yazici, T. Karali, P. D. Townsend, M. Ari. J. Phys. D: Appl. Phys., **37** (2004) 3165—3173
- [13] B. Yang, L. Wang, P. D. Townsend, H. Gao. Nucl. Instrum. Methods B, **266** (2008) 2581—2586