



رشد تک بلور فلورید لیتیم با فعال‌سازهای منیزیم و هیدروکسید و ویژگی‌های نوری مراکز رنگی القا شده در اثر تابش یونیزان گاما

زهرا دررئز^{*}، حیدر فری‌پور، حسین کلباسی، مجتبی اسماعیل‌نیا، راحله خطیری، اسماعیل جنگجو، نوراله علی اکبری
پژوهشکده‌ی لیزر و اپتیک، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: بلور LiF پس از تخلیص منطقه‌ای، در ترکیب با پودرهای ناخالصی‌ساز (0.05%) MgF_2 ، (0.1%) $LiOH$ و (0.05%) Li_2CO_3 خلوص 99.99% در جو خشک 10^{-3} torr و شارش گاز آرگون به روش چکرالسکی رشد داده شد. هم‌چنین، بلور دیگر LiF از پودر خیلی خالص 99.995% در ترکیب با ناخالصی‌سازهای مشابه و با روند یکسان رشد داده شد. بلورهای رشد داده شده، شفاف و بی‌رنگ و بدون ترک و شکستگی به نظر می‌رسیدند. سپس، برای تشکیل مراکز رنگی پایدار F_2^+ مانند با چگالی بالا و مراکز انبوهی کم، در معرض تابش چندمرحله‌ای از تابش یونیزان گاما قرار گرفتند، و رفتار نوری آن‌ها در دمای اتاق بررسی شد. حفظ هم‌زمان بیش‌ترین چگالی احتمالی مراکز F_2^+ مانند در LiF و کوچک بودن غلظت مراکز انبوهه، موجب پایداری گرمایی مؤثر این مراکز F_2^+ مانند و به ویژه کاهش بهره‌ی تشکیل مراکز رنگی نوع بخشنده‌ی الکترونی می‌شود که در نتیجه پایداری نوری بلور تغییر یافته $LiF:F_2^{+**}$ را بهبود می‌دهد و کاندید مناسب برای محیط لیزر مرکز رنگی خواهد بود. مقایسه‌ی نتایج مشخصات نوری بلورها، هم‌خوانی با نتایج سایرین را نیز نشان می‌دهد. پراش پرتو ایکس به وسیله‌ی دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل فاز FCC را تأیید کرد. مقدار ناخالصی منیزیم با استفاده از دستگاه پلاسما جفت‌شده‌ی القایی (ICP) تعیین شد. ظهور قله‌های مراکز پیچیده‌ی هیدروکسید در اندازه‌گیری طیف جذب فرورسرخ از بلورهای رشد داده شده $LiF:OH, Mg$ مشخص شد. در پایان، مشخصات طیف نوری مراکز جدید F_2^+ مانند در بلورهای $LiF:OH, Mg$ بررسی شدند.

کلیدواژه‌ها: رشد بلور، خواص نوری، تابش یونیزان گاما، لیتیم فلوراید، مراکز رنگی

Single Crystal Growth of LiF with OH^- and Mg^{2+} Activators and Evaluation of Optical Characteristics of Color Centers Induced by Ionizing γ - Radiation

Z. Dorriz^{*}, H. Faripour, H. Kalbasi, M. Esmailnia, R. Khatiri, E. Jangjoo, N.A. Akbari
Laser and Optics Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: Crystal of LiF were grown by a home-made Czochralski system using MgF_2 (0.05%), $LiOH$ (0.1%) and Li_2CO_3 (0.05%) powders as the impurities after purification by the zone-melting method. Another crystal was also grown with raw materials with the normal purity of 99.995%. The grown crystals were found to be colorless and transparent with no cracks. In order to obtain a high concentration of F_2^+ centers and small concentration of colloids and parasitic aggregate centers, the grown crystals were subjected to the multi-step ionizing irradiation treatments. At the same time, maintaining the highest possible density of F_2^+ -like centers and small cluster centers caused the effective thermal stability of F_2^+ -centers and in particular reduced the formation of the electron color centers which improved the stability of the optical features of the modified $LiF:F_2^{+**}$ crystals. As a result, acting as a color center laser medium. A comparing of the features of crystals shows that their optical characteristics are the same as the other samples. The XRD properties of the grown crystals were also investigated for the comparison. They indicated the Faced-Centered Cubic (FCC) structures of the crystals. In addition, the inductively coupled plasma (ICP) analysis was used to measure the Mg^{2+} ion concentration. The emergence of OH^- peaks was specified by a FTIR spectrophotometer. In a long run, the spectroscopic characteristics of the new F_2^+ -centers in $LiF:OH, Mg$ crystals were also studied.

Keywords: Crystal Growth, Optical Properties, Ionizing Radiation, Lithium Floride, Color Centers

*email: zdorriz@aeoi.org.ir



۱. مقدمه

به طور کلی مراکز رنگی، ناشی از نقایص نقطه‌ای است. اگر در آرایش منظم اتم‌های بلور ناکاملی ایجاد شود، به طوری که بتواند در یک کره‌ی کوچک محاط شود، نقص نقطه‌ای نامیده می‌شود. غلظت کوچکی از این نقص می‌تواند ویژگی‌های الکتریکی، نوری و مکانیکی بلور را تغییر دهد. ساختار نقایص نقطه‌ای در بلور اغلب ساده است، محیط مقارنی دارد و محاسبات نظری را آسان می‌کند. مطالعه‌ی اثر نقص‌های موجود در ویژگی‌های فیزیکی جامدات، نقش مهم آنها را برای ایجاد مراکز رنگی مشخص کرده است [۱]. این مراکز با ویژگی نوری خود شناخته می‌شوند و به آسانی به یکی از روش‌های شیمیایی، گرمایی و یا در معرض تابش‌های یونیزان تشکیل می‌شوند.

ساده‌ترین مرکز رنگی، مرکز F نامیده می‌شود که در آن الکترونی در تهی‌جای آنیونی در شبکه‌ی بلور یونی به دام افتاده است. وقتی دو مرکز F یا تعداد بیش‌تر تجمع داشته باشند، به ترتیب، مراکز F_2 ، F_3 ، F_4 تشکیل می‌شوند. برای مثال، در صورت جدا شدن یکی از الکترون‌های به دام افتاده از مرکز جمعی F_2 ، یا به دام افتادن الکترون اضافی توسط این مرکز، به ترتیب مرکز رنگی جمعی با بار مثبت یا با بار منفی به نام مراکز F_2^+ یا F_2^- در محل مرکز F_2 تشکیل می‌شود.

با ایجاد مراکز رنگی در بلورهای یونی، لیزرهای مرکز رنگی متنوعی ساخته شده است. مراکز رنگی در بلورهای یونی، طیف گسترده‌ی جذب و لومینسانس را با پهنای بیش‌تر از 1000cm^{-1} تشکیل می‌دهند. هم‌چنین در میان مراکز نوری مختلف، مراکز یونی با بهره‌ی کوانتومی بالا و سطح مقطع جذب و لومینسانس بزرگ در عملکرد لیزری وجود دارند. در نتیجه، لیزرهای مرکز رنگی به شکل لیزر حالت جامد قابل تنظیم، با اعتبار و اهمیت بیش‌تری به کار برده می‌شوند. از این لیزرها به منظور دمش نوری لیزرهای دیگر در ناحیه‌ی وسیع طیف الکترومغناطیسی (مرئی - UV) و به ویژه NIR^(۱) (۰/۸ تا ۴μm) بهره‌برداری می‌شوند که اهمیت زیادی در عرصه‌ی علم و فن‌آوری دارند. هم‌چنین، در این گستره با قابلیت مُد پیوسته (CW) کاربرد دارند و از بهره‌ی نوری بالا (۵۰٪) و توان خروجی نزدیک به واحد (۱W) بهره‌مندند [۲-۴].

در بین بلورهای هالید قلیایی، فلورید قلیای خاکی و اکسیدها با مراکز رنگی جمعی F^- ، محیط‌های تک‌بلور $\text{NaF-Li (F}_2^+)_A$ ، $\text{NaF (F}_2^{+*}, \text{F}_2^{**})^{(2)}$ ، $\text{LiF (F}_2^+, \text{F}_2^+, \text{F}_2^-)$ و $\text{CaF}_2\text{-Na (F}_2)_A$ ، سودمندترین عملکرد تابش لیزری قابل تنظیم در دمای کاری اتاق را نشان داده‌اند. مشخصات طیفی مراکز رنگی جمعی در دمای اتاق توسط باسیف و همکاران ارائه شده است [۵]. این بلورها که گذارهای ارتعاشی ویژه با شدت زیاد را نشان می‌دهند، دارای طول‌عمر نانو ثانیه، نوارهای جذب و گسیل پهن، جابه‌جایی استوکس به حد کافی زیاد برای نوسان لیزر چهار ترازوی در دمای اتاق، و بازدهی کوانتومی لومینسانس بالا در دمای تقریبی 300°K هستند.

در این پژوهش، هدف ایجاد مرکز حفره‌ای F_2^+ در بلور LiF و حفظ پایداری نوری این مرکز در دمای اتاق است. پایداری نوری مرکز F_2^+ در دمای اتاق را می‌توان با افزودن ناخالصی‌ساز مناسب آنیونی یا کاتیونی در هنگام رشد بلور افزایش داد. در این حالت، مراکز نوری F_2^+ جدید در اثر اختلال توسط یون‌های ناخالصی‌ساز یا مؤلفه‌های تغییر یافته‌ی ناخالصی تشکیل می‌شوند. به طور کلی در یک شبکه‌ی بلور با تناسب عنصری معین، افزودن ناخالصی‌سازها با توجه به نوع و غلظت آن و رعایت اختلاف کوچک بین شعاع یونی ناخالصی و یون شبکه، موجب می‌شود که جامد بلور با میانگین ثابت شبکه‌ای واحد تشکیل شود. افزودن ناخالصی طبق نظریه‌ی نوار انرژی، به دلیل تشکیل زیرترازهای انرژی در نوار ممنوعه و نیز تغییر بار ظرفیت در اثر پرتودهی، در مشخصه‌ی نوری و پاسخ بلور در برابر تابش نقش دارد. در نتیجه، انتظار می‌رود تغییراتی در محل تشکیل قله‌ی نوارهای الکترونی جذب و لومینسانس نسبت به قبل از افزودن ناخالصی‌ساز ایجاد شود که در افزایش بهره‌ی نوری در دمای کاری اتاق نیز مؤثر است [۶].

در این راستا، ابتدا بلور LiF:OH,Mg به روش چکرالسکی رشد داده می‌شود. سپس، سازوکار تابش دو مرحله‌ای در اثر پرتو یونیزان γ -بر بلور LiF رشددهی شده با ناخالصی‌های خاص OH^- ، O^- و کاتیون دوظرفیتی Mg^{+2} به کار می‌رود. در پایان، با اندازه‌گیری مشخصات مختلف ساختاری و نوری بلور محصول، پایداری نوری مراکز حفره‌ای F_2^+ در دمای اتاق بحث و بررسی، و با نتایج سایرین [۷، ۸] مقایسه می‌شود.



خیلی خالص ۹۹٫۹۹۵٪ (۴N₅) و بدون عناصر سنگین Fe و Ba به صورت دو ماده‌ی اولیه برای مرحله‌ی رشد در نظر گرفته شدند.

LiF جامد، در یک سازوکار جداگانه که به روش ذوب منطفه‌ای از ناخالصی‌های سنگین باریم و آهن به ترتیب، ۳۲ و ۹ برابر تخلیص شده است [۱۵]، به صورت یک ماده‌ی اولیه، بدون ناخالصی‌های سنگین استفاده شد. سپس، پودرهای ناخالصی‌ساز (۰٫۰۵٪) MgF_۲، (۰٫۱٪) LiOH و (۰٫۰۵٪) Li_۲CO_۳ با خلوص ۹۹٫۹۹٪ تهیه شده از شرکت آزمایشگاهی مرک آلمان در ترکیب با ماده‌ی اولیه که از قبل آماده شده است، در یک بوتله‌ی پلاتینی به قطر داخلی ۶۰mm در جو خشک در برابر شارش گاز آرگون قرار گرفت، و برای رشد بلور (#۱) استفاده شد.

هم‌چنین پودر LiF خیلی خالص از مرتبه‌ی ۹۹٫۹۹۵٪ یا (۴N_۵) بدون عناصر سنگین، در ترکیب با ناخالصی‌سازهای مشابه و با نسبت درصد مولی یکسان توزین، و برای رشد بلور (#۲) به صورت ماده‌ی اولیه‌ی در نظر گرفته شد.

از کوره‌ی نوع المنت مقاومتی با کنترل‌کننده‌ی حرارتی استفاده شد. ابتدا محفظه‌ی رشد تا دمای پایین ۴۰۰°C و به مدت ۲۴h خشک و رطوبت‌زدایی شد. در نهایت، ترکیب ماده‌ی میزبان و ناخالصی‌سازها با استفاده از شارش گاز بی‌اثر Ar در دمای بالاتر از نقطه‌ی ذوب LiF (۸۷۰°C) و نزدیک به (۱۰۵۰°C) به صورت مذاب در آمد. سپس، برای انحلال ترکیب‌های هیدروکسید و اکسیدی در ماده‌ی میزبان و تشکیل ماده‌ی مذاب همگن، به ضرورت به مدت تقریبی ۱۲h در این دما نگه داشته شد.

۲.۳ رشد بلور پس از تخلیص منطفه‌ای (#۱) و رشد از پودر خلوص بالا (#۲)

در این مرحله، بلور (#۱) LiF:OH, Mg از ماده‌ی اولیه‌ی جامد LiF خالص‌سازی شده از عناصر ناخالصی سنگین باریم و آهن، و بلور (#۲) LiF:OH, Mg از ماده‌ی اولیه‌ی پودر LiF خلوص بالا (۹۹٫۹۹۵٪) به طور جداگانه بدون ناخالصی عناصر سنگین، در ترکیب با ناخالصی‌سازهای LiOH, MgF_۲ و Li_۲CO_۳ و نیز روند رشد یکسان با دستگاه چکراسکی رشد داده شدند.

۲. معرفی بلور مرکز رنگی LiF:F_۲⁺⁺⁺ با ویژگی پایداری گرمایی - نوری

گاسف (Gusev) برای نخستین بار، تابش لیزری LiF با مراکز رنگی F_۲⁺ را در اثر دمش لیزر یاقوت سرخ^(۳) به دست آمد. بازده‌ی لیزری چندان زیاد نبود (۲ تا ۶٪)، و کاهش مراکز رنگی F_۲⁺ در اثر گرما در دمای اتاق (۳۰۰°k) با فرونشانی به مدت ۱۲h، مانع استفاده از این بلور در مدت بیش‌تر از ۱۲h شد.

برای حل مشکل پایداری گرمایی محیط فعال LiF با مراکز F_۲⁺ مختل نشده در دمای اتاق، باسیف روش جدیدی برای بهبود مشخصات لیزری LiF:F_۲⁺ در یونش نوری F_۲⁺ → F_۲⁺ پیشنهاد کرد [۹، ۱۰]. گروهی از پژوهشگران روسیه [۱۱، ۱۲]، برای پایدار کردن مراکز F_۲⁺ در بلورهای اصلی، برخی از ناخالصی‌سازها را به آن افزودند. برای مثال در بلورهای LiF با ناخالصی‌سازی یون‌های هیدروکسید، امکان ایجاد مراکز رنگی نوع (OH) F_۲⁺ فراهم می‌شود، و در آن صورت پایداری گرمایی محیط تا دمای ۳۸۰°k می‌رسد. اما در مقابل، کاهش نسبی در مشخصه‌ی خروجی لیزر مشاهده شد. از آن پس، موضوع تابش لیزری بلورهای LiF شامل مراکز رنگی F_۲⁺ مختل نشده، در نشریات گوناگونی بررسی شدند [۱۳]، اما هنوز مشکل پایداری اجزای فعال LiF:F_۲⁺ به طور کامل برطرف نشده است. در این راستا، روشی برای ایجاد پایداری در تابش لیزری مؤثر بلور LiF:F_۲⁺⁺⁺ در دمای اتاق و به نام محیط لیزری LiF:F_۲⁺⁺⁺ معرفی شد.

یکی از مهم‌ترین تفاوت‌های موجود میان بلورهای LiF:F_۲⁺⁺⁺ در مقایسه با بلورهای مشابه LiF:F_۲⁺، فن‌آوری تابش چندمرحله‌ای و بهبود رفتار گرمایی در بلورهای با ناخالصی‌سازی ویژه است. فن‌آوری مطرح با حفظ هم‌زمان بیش‌ترین چگالش احتمالی مراکز F_۲⁺ مانند در LiF و اتلاف نسبی کم این مراکز، موجب پایداری گرمایی مؤثر مراکز F_۲⁺ مانند، به ویژه کاهش بهره‌ی تشکیل مراکز رنگی نوع بخشنده‌ی الکترونی می‌شود که در نتیجه به طور چشم‌گیری پایداری نوری بلور را نیز در اثر تحریک با تابش لیزر پر قدرت، بهبود می‌بخشد [۱۳، ۱۴].

۳. روش کار و نتایج

۱.۳ آماده‌سازی و تهیه‌ی ماده‌ی ناخالصی‌ساز

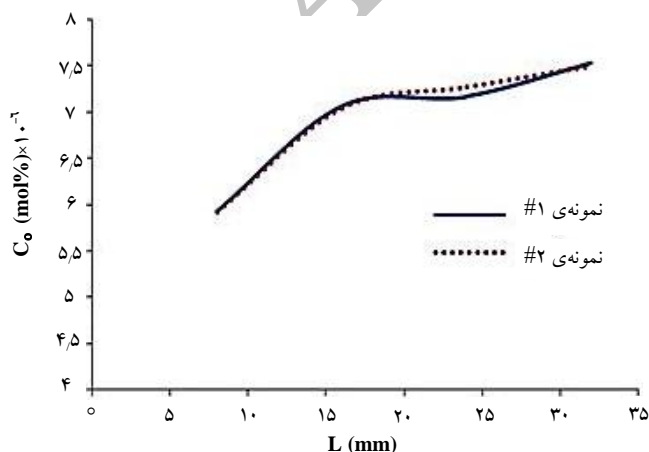
در این پژوهش، LiF جامد پس از خالص‌سازی نسبی از عناصر ناخالصی سنگین Fe و Ba و هم‌چنین پودر LiF



شکل ۱. تصویر دستگاه رشد به روش چکراسکی (CZ).



شکل ۲. تصاویر نمونه‌ای از بلورهای LiF:Mg,OH رشد داده شده به قطر تقریبی ۳cm، و طول ۴cm (بلور سمت راست) و ۶cm (بلور سمت چپ).



شکل ۳. نمودار تغییر غلظت Mg در امتداد بلور #۱ و #۲.

مطابق با روش چکراسکی (شکل ۱)، سرعت کشش بلور (مرحله گردنی) ۱۱ mm/h و سپس ۷ mm/h، و سرعت دورانی ۱۲ rpm با امکان کِشندگی بوت‌به‌با سرعت ۰٫۲ تا ۰٫۳ mm/h انتخاب شد. در پایان، هر یک از بلورهای رشد داده شده، در عملیات حرارتی یکسان با آهنگ ۶۰ mm/h تا دمای اتاق سرد شدند. به این ترتیب، برای هر دو نوع نمونه (#۱ و #۲) روند یکسان رشد و نیز عملیات حرارتی و سردسازی یکسان پس از رشد، تا دمای اتاق حاکم بود. شکل ۲، تصاویری از بلورهای رشد یافته را نشان می‌دهد.

برای ایجاد مراکز رنگی در بلورهای موردنظر، تابش‌دهی گاما در دو مرحله به فاصله‌ی زمانی یک ماه از هم و در دمای تقریبی ۲۴۰ K به ترتیب، ۲٫۵ × ۱۰^۳ C/kg و ۲۵۰ C/kg انجام شد. سپس مشخصات ساختاری و نوری بلورها برای بررسی پایداری گرمایی و نوری مراکز رنگی ایجاد شده به شرح زیر مقایسه شد.

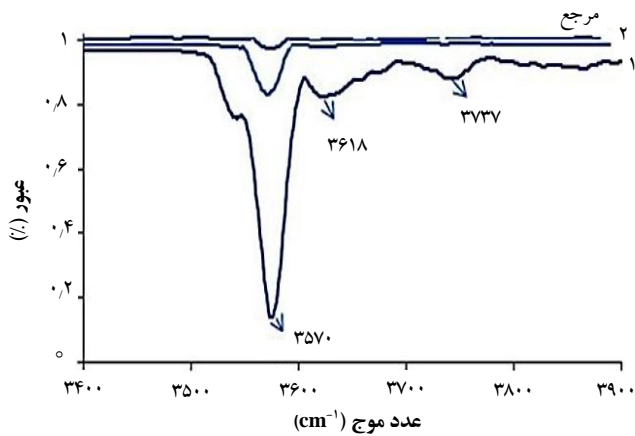
۳.۳ اندازه‌گیری میزان ناخالصی فعال ساز منیزیم

محاسبه‌ی استوکیومتری مواد اولیه و ناخالصی، شرط لازم برای رشد یک تک‌بلور با مقدار مشخصی از ناخالصی است، اما کافی نیست. زیرا به دلیل وجود ضریب تفکیک (K)، غلظت ناخالصی در طول بلور رشد داده شده از مذاب یکنواخت نیست. ضریب جدایش، با رابطه‌ی (۱) تعریف می‌شود:

$$K = \frac{C_s}{C_l} \quad (1)$$

که در آن K ضریب جدایش، C_l غلظت ناخالصی در مذاب است که برای Mg موجود در بوت‌به‌با در ابتدای رشد برابر با ۰٫۰۵ درصد مولی، و C_s غلظت ناخالصی در بلور جامد است.

مقدار Mg در برش‌های طولی یکسان در سه مقطع از طول بلور LiF:OH,Mg با دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) مدل Optima-2100 اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۴. طیف FTIR در بلور LiF بدون افزودن ناخالصی به شکل نمونه‌ی مرجع، و مقایسه با نظیر آن در نمونه‌های #۱ و #۲.

۵.۳ تجزیه‌ی ساختاری

ترکیب فازهای نمونه‌ی بلور در دمای اتاق، از طریق ثبت الگوی پراش پودری پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس XRD مدل STADI MP ساخت شرکت STOE با خط طیفی تابش تک رنگ K_{α} مس تعیین شد.

نتایج اندازه‌گیری در مقایسه با کارت استاندارد آنالیز پودر LiF، کد ۰۰-۰۰۲-۱۱۱۱، در منحنی شکل ۵ نشان داده شده است.

۶.۳ طیف‌نگاری عبوری و جذب

بلور #۱ در طیف عبوری در گستره‌ی طول موجی ۵۰۰ تا ۹۰۰ nm، شفافیت نسبی کم‌تری در مقایسه با نمونه‌ی #۲ نشان می‌دهد. دلیل آن، تأثیر حضور ناخالصی‌های حاضر در محیط بلور است که در ماده‌ی اولیه به خوبی زدوده نشده‌اند (شکل ۶). نمونه‌ی #۲ که از پودر اولیه با خلوص بالا رشد داده شده است، شفافیت بیش‌تری را نشان می‌دهد. اما، تشکیل کمپلکس‌های پیچیده در بلور که در مرحله‌ی عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ تا ۶۰۰ °C (دمای پایین‌تر از رنگی‌سازی در روش افزایشی) به مراکز یگانه یا مراکز محدود دوگانه تبدیل نشده‌اند، کماکان به صورت مراکز تجمع‌ی در بلور قرار گرفته‌اند. از سوی دیگر، مراکز نوری مزاحم مانند مراکز که در دمای اتاق در اثر گرمای خودبه‌خودی یا جذب در گستره‌ی طیف گسیلی ایجاد می‌شود و هم‌چنین، جذب تراز سه‌گانه که در هم‌پوشانی با ناحیه‌ی گسیل قرار دارند، ناگزیر و غیر قابل اجتنابند.

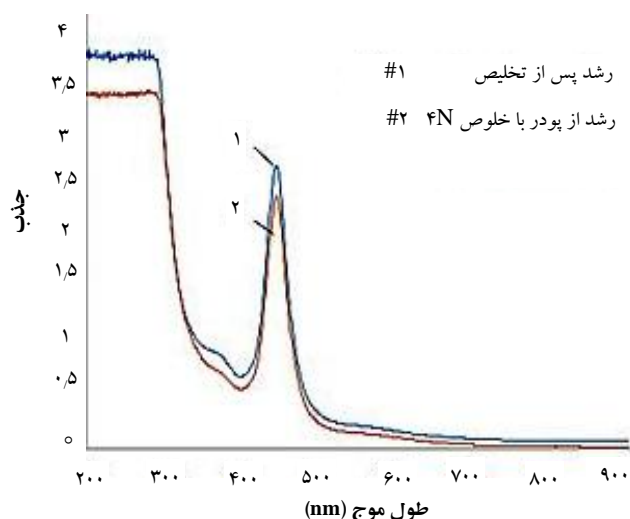
همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، مقدار C_s برای هر منطقه از طول بلور متغیر، و مقدار آن از ۰/۰۵ درصد مولی (مقدار اولیه C_l) کم‌تر است. بنابراین با توجه به فرمول، مقدار ضریب ویرایش $K < 1$ است. به عبارت دیگر، ناخالصی موجود در هنگام رشد، همواره از طرف بلور پس زده می‌شوند و C_l افزایش می‌یابد. به فرض ثابت بودن K ، بدیهی است که مقدار C_s نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه شیب منحنی غلظت ناخالصی در طول بلور مثبت می‌شود.

هم‌چنین، در این شکل مشاهده می‌شود که توزیع منیزیم در طول بلور #۱ به خوبی به نتایج بلور #۲ نزدیک است. بنابراین، در روش ذوب منطقه‌ای، تخلیص عناصر سنگین از جامد LiF، در حد نسبی به طور مناسب انجام شده است.

۴.۳ طیف‌سنجی

در اندازه‌گیری طیف جذب از بلورهای LiF در ناحیه‌ی فرسرخ که با دستگاه FTIR^(۴) مدل Veator 22 ساخت شرکت Bruker انجام گرفته است، ظهور قله‌ی جذب $\nu_m \sim 3737 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات ظرفیتی یون OH^- است که با جای‌گزین شدن فلوراید در محل شبکه‌ای آنیون به دست می‌آید و قله‌های با بیشینه بسامد ۳۶۱۸ و 3570 cm^{-1} به ترتیب، مربوط به تشکیل مراکز پیچیده $\text{Mg}^{2+}-\text{OH}^-$ و OH^--V_c^- در بلور است. شکل ۴، ظهور قله‌های مراکز پیچیده‌ی هیدروکسید را در بلورهای رشد داده شده‌ی #۱ و #۲ نشان می‌دهد.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود، در بلور #۲ که از پودر خالص ۴N رشد داده شده است، قله‌های مراکز پیچیده‌ی یون هیدروکسید، ظاهر نشده است. اما در بلور #۱ که در آن ماده‌ی اولیه‌ی محصول تخلیص منطقه‌ای بود، قله‌های ترکیب‌های هیدروکسید به وضوح آشکار می‌شود. این مقایسه نشان می‌دهد اگرچه ناخالصی‌های سنگین باریم و آهن نهفته در جامد LiF خالص ۲N پس از تخلیص منطقه‌ای به طور نسبی زدوده شده است، اما لازم است که عبور ماده از منطقه‌ی ذوب به دفعات بیش‌تر انجام شود تا به نتیجه‌ی حاصل از رشد بلور با پودر خالص ۴N برسد.



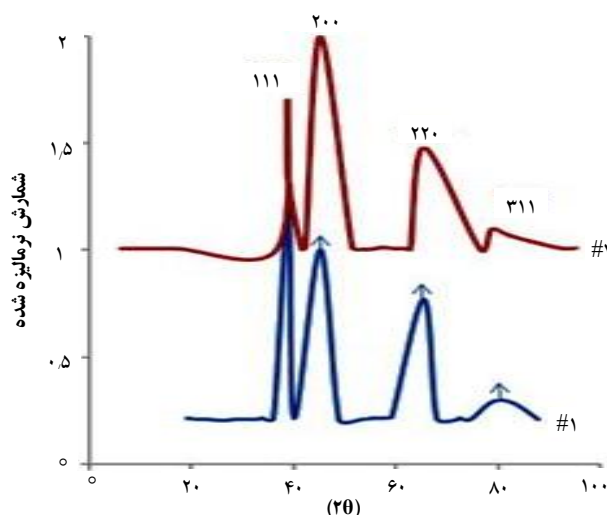
شکل ۷. طیف جذب از دو بلور #۱ و #۲ در ناحیه‌ی طول موجی ۲۰۰ تا ۹۰۰ nm پس از دو مرحله‌ی تابش‌دهی با پرتو یونیزان گاما، با ظهور قله‌ی جذب مرکز F- در طول موج ۴۴۳ nm~ و هم‌چنین قله‌ی جذب مرکز F_۲- در طول موج ۴۶۰ nm~.

محل قله‌های جذب مراکز رنگی F- و F_۲- به ترتیب، در طول موج‌های ۴۴۳ تا ۴۶۰ nm قرار دارد که با نتایج سایرین مطابقت دارد [۵].

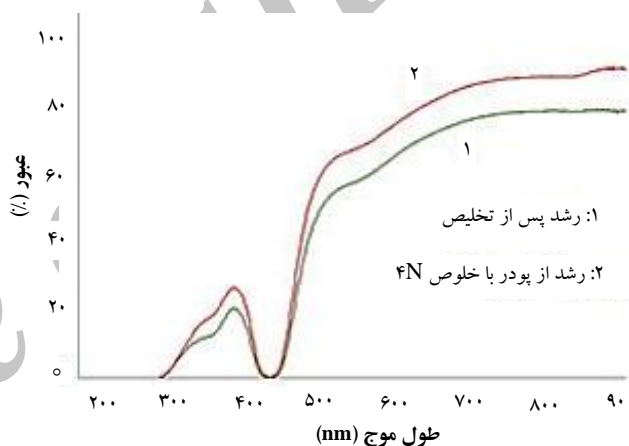
۷.۳ اندازه‌گیری طیف لومینسانس

نتایج اندازه‌گیری طیف لومینسانس از بلورهای رشد داده شده با دستگاه فلورومتر Carry-Eclipse در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده‌اند.

از شکل‌های ۸ و ۹، قله‌ی گسیلی ۵۲۵ nm: F_۲ (قله سمت چپ)، هم‌چنین جابه‌جایی در محل تشکیل قله‌ی گسیلی متناظر با مرکز F_۲^{***} مشاهده می‌شود که با ظهور یک قله‌ی ۶۳۳ تا ۶۴۳ nm (قله‌ی میانی)، با قله‌ی گسیل شده ۷۲۰ nm~ (سمت راست شکل) هم‌پوشانی دارد. این جابه‌جایی و هم‌چنین قله‌ی میانی در شکل، به دلیل اثر اختلال ناخالصی Mg^{۲+} و تهی‌جای کاتیونی در شبکه بلور بر روی مرکز F_۲⁺ توصیف می‌شود که با مرجع [۱۲] هم‌خوانی نسبی دارد. از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت که عواملی مانند نوع و غلظت ناخالصی ساز Mg^{۲+} و OH⁻، تابش دو مرحله‌ای با رعایت توان و دُز تابش و دمای تابش‌دهی در مرکز F_۲^{***}، از نظر گرمایی پایدار، و نوری مؤثر بوده است.



شکل ۵. نمودار پراش تابش X- از بلورهای رشد داده شده: #۱ (پایین شکل) و #۲ (بالای شکل) با مشخصات اندیس‌های میلر.



شکل ۶. طیف عبوری از بلورهای #۱ و #۲ در طول موج ۲۰۰ تا ۹۰۰ nm.

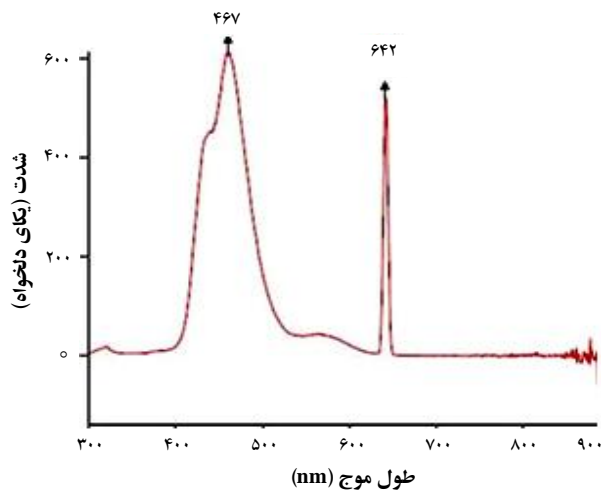
با این وجود، در طول موج‌های سرخ و فروسرخ نزدیک که ناحیه‌ی عملکرد این محیط نوری است، شفافیت بلور بیش‌تر از ۸۰٪ و مطلوب ارزیابی می‌شود (شکل ۷).

در اندازه‌گیری جذب از دو بلور #۱ و #۲ که با طیف‌سنج Carry-100 در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۹۰۰ nm انجام شده است، قله‌های جذب متناظر با مراکز رنگی ایجاد شده از تابش یونیزان گاما ظاهر می‌شوند، و در شکل ۷ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده‌اند. تغییر شدت طیف در دو بلور، در اثر مراکز پراکندگی و نابه‌جایی در بلورها تحت تنش حرارتی پس از رشد و هم‌چنین مراکز جمع‌ی کمپلکس ایجاد شده در اثر ناخالصی‌های نهفته در ماده‌ی اولیه است که موجب اختلال در پتانسیل پایای مراکز رنگی، و به صورت تفاوت شدت قله در گستره‌ی طول موجی ۴۰۰ تا ۵۰۰ nm ظاهر می‌شود.

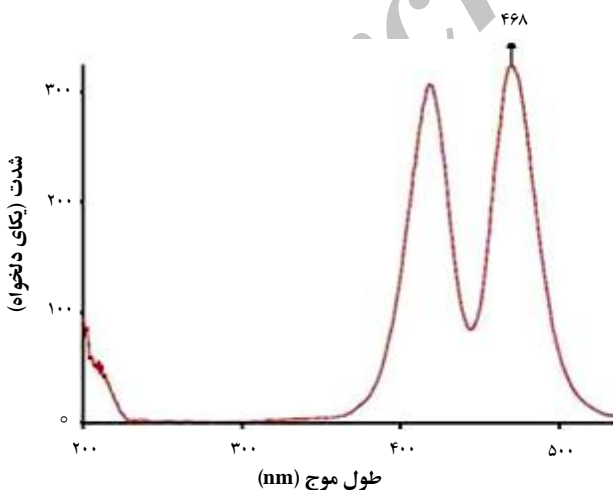


در بلور قرار دارد و انتظار می‌رود در این پدیده تأثیری هر چند کوچک داشته باشد.

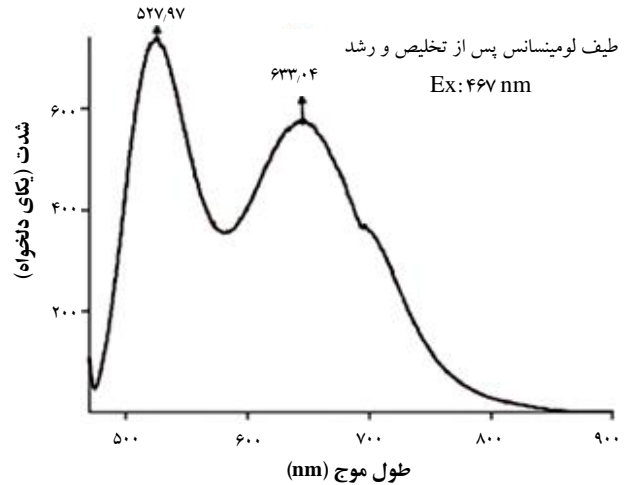
در طیف لومینسانس، استفاده از تابش برانگیخته‌ی تقریبی ۴۶۷ nm برای مطالعه‌ی مراکز در بلورهای #۱ و #۲ نشان می‌دهد که هر دو طیف لومینسانس و برانگیزش، پهن‌شدگی دارند و از جابه‌جایی استوکس محسوس برخوردارند (شکل‌های ۱۰ و ۱۱). در نتیجه بلور رشد داده شده، اثر خودجذبی ندارد و از نظر نوری یک محیط لومینسانس مناسب است.



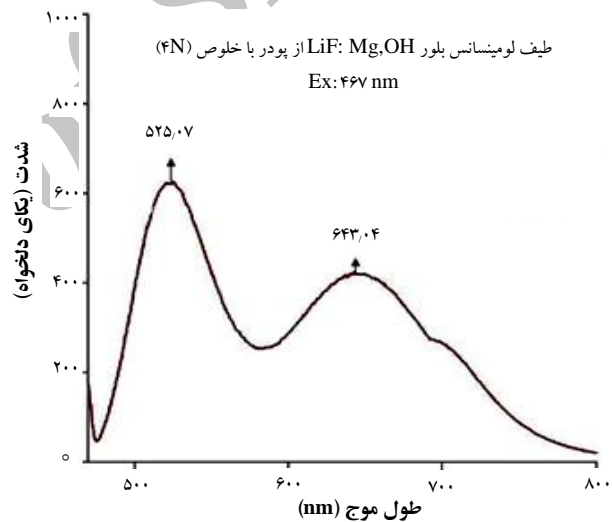
شکل ۱۰. طیف برانگیزش (Ex.) از نمونه‌ی بلور #۱ که در آن قله‌ی لومینسانس در ۶۴۲ nm و قله‌ی پهن برانگیزش در طول موج مرکزی تقریبی ۴۶۷ nm را برای مرکز کمپلکس F_2 در هم‌پوشانی با F_2^{+3} نشان می‌دهد.



شکل ۱۱. طیف برانگیزش (Ex.) از نمونه‌ی بلور #۲ که در آن قله‌ی برانگیزش پهن (در طول موج مرکزی ۴۶۸ nm) را برای کمپلکس مراکز F_2^+ و F_2^{+3} با جابه‌جایی استوکس مناسب نشان می‌دهد.



شکل ۸. طیف لومینسانس از بلور #۱ (پس از تخلیص و رشد بلور $LiF:Mg:OH$) با ظهور قله‌ی گسیلی مرکز F_2 (سمت چپ)، هم‌پوشانی گسیل از مراکز کمپلکس F_2 و هیدروکسید (قله‌ی میانی) و قله‌ی گسیلی F_2^{+3} (سمت راست).



شکل ۹. طیف لومینسانس از بلور #۲ (رشد بلور $LiF:Mg:OH$ از پودر خالص ۴N)، با ظهور قله‌ی گسیلی مرکز F_2 (سمت چپ)، هم‌پوشانی گسیل از مراکز کمپلکس F_2 و هیدروکسید (قله‌ی میانی) و قله‌ی گسیلی F_2^{+3} (سمت راست).

از سوی دیگر، برای بلور #۲ نسبت به #۱، جابه‌جایی ۱۰ nm با ظهور قله‌ی متناظر F_2^{+3} مشاهده می‌شود و در تفسیر طیف‌سنجی می‌توان به اثر اختلال نسبی کم‌تر در ماده‌ی با خلوص بهتر نسبت داد. ناخالصی آلاینده (با توجه به نوع و غلظت آن) در جانشینی و یا بین‌نشینی در محل شبکه‌ای به صورت ترکیب پیچیده با نقایص بلور و یا در مجاورت نقایص نابه‌جایی

**۸.۳ اندازه‌گیری بهره‌ی نوری بلور در محیط لیزری**

برای اندازه‌گیری بهره‌ی نوری بلورها در تابش لیزر، قطعه‌ای از بلور در راستای بلوری-C برش داده شد و پس از سایش سطوح آن، در معرض تابش ۶۳۲٫۸ nm لیزر هلیوم-نئون قرار داده شد. نتایج به شرح جدول ۱ است.

از آن‌جا که دو بلور با شرایط تقریبی یکسان نظیر سرعت رشد، سرعت چرخش بلور دانه، دمای رشد و هندسه‌ی دستگاه چکرالسکی رشد داده شدند، بنابراین تفاوت در خلوص ماده‌ی اولیه، به تنهایی موجب تغییر مؤثر در نتیجه‌ی بهره‌ی نوری شده است. با اندازه‌گیری توان خروجی از هر دو نوع بلور #۱ و #۲، مقادیر بهره‌ی نوری به ترتیب، ۰٫۸۷ و ۰٫۸۷~ به دست آمد که مطلوب و با نتایج دیگر هم‌خوانی دارد [۱۵].

پی‌نوشت‌ها**1. Near Infrared**

در تعریف مرکز، F_2^{+*} ، مرکز حفره‌ای F_2^+ در شبکه‌ی هالید فلیایی با ناخالصی‌سازی کاتیون فلزی از نوع Me^{+2} (مانند Mg^{+2}) است، و مرکز F_2^{+**} در صورتی است که به آن ناخالصی‌سازی با یون اکسیدی O^- نیز افزوده شود. اغلب، در نوشته‌ها حالت دوم را مرکز F_2^+ -مانند می‌نامند.

3. Ruby**4. Fourier Transform Infrared****۴. نتیجه‌گیری**

افزودن ناخالصی OH^- و Mg^{+2} به ماده‌ی میزبان در ترکیب‌های مولی (۰٫۰۵٪) MgF_2 ، (۰٫۱٪) $LiOH$ و (۰٫۰۵٪) Li_2CO_3 برای هر دو نمونه‌های رشد #۱ و #۲، موجب بقای مراکز رنگی در دمای محیط شد. به عبارت دیگر، عوامل مؤثر در پایداری نوری این مراکز در دمای اتاق، حضور یون فعال‌ساز منیزیم و یون هیدروکسید در بلور است که در اثر تابش دو مرحله‌ای پرتو یونیزان گاما، عدم‌آفت بهره‌ی نوری خروجی را نشان می‌دهد. اجرای تابش دو مرحله‌ای در دما، دُز و توان تابشی مناسب برای جلوگیری از تحرک‌تھی‌جای آنیونی و تجمع‌پذیری دو قطبی‌های ناخالصی-تھی‌جای در شبکه، و در نهایت اجتناب از کاهش غلظت مراکز تجمعی F_2^+ ، رعایت شد که همگی در دست‌یابی و بقای نسبی مراکز فعال نوری F_2^+ در شبکه‌ی بلور LiF مطلوب است. در نتیجه، به عنوان ماده‌ی لومینسانس و یک محیط مرکز رنگی پایدار نوری در دمای اتاق، بلور $LiF:OH, Mg$ می‌تواند کاندید مناسب برای کاربرد محیط لیزر مرکز رنگی باشد.

جدول ۱. مقادیر توان خروجی و اندازه‌ی تقریبی بهره‌ی نوری بلورهای رشد

داده شده با طول موج ۶۳۲٫۸ nm

نمونه	توان تابش ورودی (mW)	توان تابش خروجی (mW)	بهره‌ی نوری
#۱	۴٫۴۳	۳٫۴۵	۰٫۷۷۸
#۲	۴٫۳۵	۳٫۸۲	۰٫۸۷۸



- [1] Z. Dorriz, Luminescence Materials, Nuclear Science and Technology Research Institute. AEOI (2013).
- [2] R. Pollock Clifford, Encyclopedia of Laser and optical technology, McGraw-Hill, New York (1992) 9-26.
- [3] A.H. Kittai, Solid state luminescence, Chapman & Hall (1993).
- [4] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford master series in condensed matter physics (2001).
- [5] T. T. Basiev, S. B. Mirov, V. V. Osiko, Room-temperature color center lasers, *IEEE J. Quantum Elect.* **24** (1988) 1052-1069.
- [6] V. V. Ter-Mikirtychev, Stable room-temperature tunable LiF:F₂⁺ color center laser for 830-1060 nm range pumped by the second harmonic radiation from a neodymium laser, *Appl. Opt.* **34** (1995) 6114-6117.
- [7] V. M. Khulugurov and B.D.Lobanov, Laser action in the spectral region of 0.84-1.13 μm in the color center LiF-OH crystal at 300 K, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **4** (1978) 595-596.
- [8] T. T. Basiev, S. B. Mirov and V. V. Ter-Mikirtychev, Two-step photoionization and photophysics of color centers in LiF crystals, Solid State Lasers and New Laser Materials, 227, Vyacheslav V.Osiko,(ed.) *Proc. SPIE* **1839** (1992).
- [9] T. T. Basiev, Yu. K. 'Voron' ko, S. B. Mirov, Kinetics of accumulation and oscillation of F₂⁺ color centers in LiF crystals, *Sov. JETP Lett.* **30** (1979) 626-629.
- [10] T. T. Basiev, P. G. Zverev, Temporal and special characteristics of a tunable LiF: F₂⁻ color center lasers, *Quantum Elect.* **27** (1997) 574-578.
- [11] I. A. Parfianovich, V. M. Julugurov, Luminescence and stimulated emission of color centers in LiF, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* **43** (1979) 20-27
- [12] Schneider, US Patent 4, 519, 082 (1985).
- [13] N.A. Kulagin, Electronic structure of doped and irradiated wide band-gap crystals, *Physics of Laser Crystals*, NATO Sci. Ser. **126** (1999) 135-162.
- [14] V.V. Fedorov, P.G. Zverev, T.T. Basiev, Broadband lasing and nonlinear conversion of radiation from LiF:F₂⁺ and LiF:F₂⁻ color center lasers, *Quantum Elect.* **31** (2001) 285-289.
- [15] Z. Dorriz, H. Faripour, H. Kalbasi, M. Esmail Nia, R. Khatiri, E. Jangjoo, N. Ali akbari, Single Crystal Growth of LiF with (OH, Mg²⁺) Activators and Optical Characteristics of Color Centers Induced by Ionizing γ- Radiation, *Nucl. Sci. Tech. Rep.* PRD-L2-93-002, (2014).