

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ SrF_2 и BaF_2 , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Gd^{3+} и Dy^{3+}

Р. К. Лукс и А. Л. Столов

Изучен спектральный состав рентгенолюминесценции и термовысвечивания (ТВ), а также кинетика начальных стадий затухания люминесценции ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} в кристаллах SrF_2 и BaF_2 . Показано, что рентгеновское облучение приводит к возбуждению редкоземельных ионов, входящих в состав центров с локальной и нелокальной компенсацией заряда. Получены кривые ТВ для центров кубической и тригональной симметрии.

Сопоставление спектров люминесценции активированных кристаллов при различных способах возбуждения может оказаться полезным при описании механизма передачи энергии примесному центру. Исследования подобного рода представляют особый интерес для кристаллов типа флюорита, активированных трехзарядными ионами редких земель (TR^{3+}), где в результате гетеровалентного замещения катиона решетки возникают различные по структуре центры.

В работах [1, 2] было обращено внимание на различие в спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) TR^{3+} , входящих в качестве активатора в кристаллофосфор. Отмечалось также различие между спектрами ФЛ и термовысвечивания (ТВ) рентгенизированных кристаллов [3]. Однако отсутствие детального анализа спектра примесных центров различной структуры в таких кристаллах не позволило однозначно ответить на вопрос о том, какие центры преимущественно возбуждаются при РЛ и термостимулированной люминесценции рентгенизированного кристалла.

В работах [3, 4] установлено, что при нагревании рентгенизированного кристалла $\text{CaF}_2\text{-TR}^{3+}$ в низкотемпературных пиках ТВ излучают примесные центры с кубической симметрией, а при последующем нагревании тетрагональные центры. На основании этих исследований было высказано предположение о механизме ТВ, согласно которому пики ТВ обусловлены процессом рекомбинации восстановленных рентгеновским облучением до двухзарядного состояния редкоземельных ионов, находящихся в кубическом окружении, с автолокализованными дырками (низкотемпературные пики) и междоузельными атомами фтора (высокотемпературные пики). Иная модель активации примесного иона при ТВ предложена в работах [5, 6], основанная на экспериментах по ТВ рентгенизированных кристаллов CaF_2 с Gd^{3+} , Ce^{3+} и Ho^{3+} . Авторы считают, что в низкотемпературных пиках ТВ этих систем излучают только центры с локальной компенсацией заряда, возбуждаемые миграцией атомов F^0 к ионам TR^{2+} .

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны кристаллы SrF_2 и BaF_2 , активированные ионами Gd^{3+} и Dy^{3+} ,¹ спектры которых хорошо изучены [7-9]. Эти системы имеют существенные различия

¹ Кристаллы раститись методом Бриджмена в условиях, исключающих образование кислородных центров. Концентрация активатора составляла 0.1—0.2%.

в структуре примесных центров. Если в спектре ФЛ $\text{BaF}_2\text{-TR}^{3+}$ наблюдаются в основном центры с тригональной симметрией, то в $\text{SrF}_2\text{-TR}^{3+}$, кроме тригональных центров, присутствуют тетрагональные и кубические. В работе проведено исследование трех последовательных взаимосвязанных процессов: РЛ, затухания возбужденного рентгеновскими лучами свечения и ТВ.

Облучение кристаллов производилось с помощью рентгеновской трубки типа 1-БПВ1-60. Кристаллы помещались в дьюар, установленный на оптической оси дифракционного спектрографа (дисперсия $3 \text{ \AA}/\text{мм}$), в фокальной плоскости которого находилась либо фотопластинка, либо фотоумножитель ФЭУ-18А. Все измерения интенсивности относятся к переходам ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} (3100 \AA) и ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} (4800 \AA). Применяя светосильную оптическую систему, мы имели возможность за 1—2 мин. получать спектры РЛ и ТВ кристаллов, активированных гадолинием. При исследовании кривых ТВ это соответствовало в температурной шкале интервалу в 6—12 град. Кинетические кривые затухания люминесценции фотографировались с экрана катодного осциллографа.

Результаты эксперимента

В спектре РЛ в отличие от спектра ФЛ происходит значительное усиление центров с кубической симметрией (см., например, рис. 1, *a* и *b*). Спектры кубических центров достаточно интенсивны даже в системе $\text{BaF}_2\text{-TR}^{3+}$, в которой при ФЛ обнаружить эти центры не удается. Несколько менее эффективно возбуждаются центры с тригональной симметрией. Тем не менее спектр последних мы наблюдали при 77°K не только в $\text{BaF}_2\text{-TR}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-TR}^{3+}$, но и в $\text{GaF}_2\text{-Gd}^{3+}$, где тригональные центры не обнаруживаются ни при ФЛ, ни методом ЭПР. Значительно слабее возбуждаются при РЛ центры с тетрагональной симметрией. Характер перераспределения интенсивности между центрами с различной симметрией при переходе от ФЛ к РЛ иллюстрируется следующими цифрами, полученными для системы $\text{SrF}_2\text{-Gd}^{3+}$: отношение интенсивности кубических центров к тригональным увеличивается в 3.5 раза, а тетрагональных к тригональным уменьшается в 3.2 раза.

С точки зрения выяснения механизма возбуждения примесных центров при РЛ важно отметить, что относительная интенсивность РЛ центров с локальной и нелокальной компенсацией не меняется при прохождении температурного интервала $77\text{--}200^\circ \text{K}$, соответствующего низкотемпературным пикам ТВ. Этот факт не может быть объяснен, если полагать, что центры с локальной и нелокальной компенсацией возбуждаются в результате диффузии к TR^{2+} различных дефектов: междоузельных атомов F^0 и V_k -центров соответственно [3, 4], поскольку в указанном температурном интервале подвижность и концентрация F^0 и V_k -центров меняется по-разному.

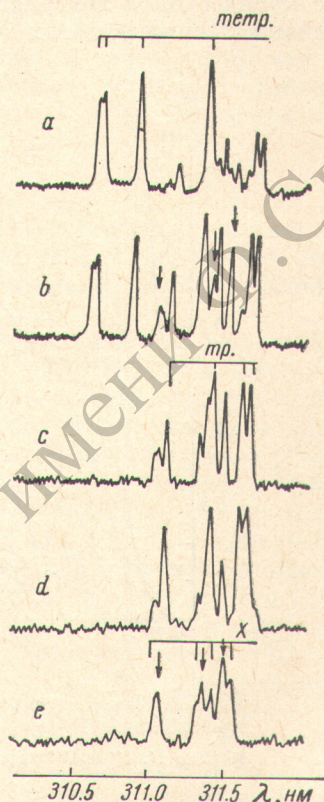


Рис. 1. Микрофотограммы спектров ФЛ (*a*), РЛ (*b*) и ТВ (*c*, *d*, *e*) системы $\text{SrF}_2\text{-Gd}^{3+}$ при температуре ($^\circ\text{K}$): 77 (*a*, *b*), 145 (*c*), 160 (*d*) и 220 (*e*). Стрелками помечены линии кубических центров.

На рис. 2 представлены кривые ТВ (кристаллов, облученных при 77°K), полученные при нагревании со скоростью 0.1 град./сек. Кривые ТВ строились как по суммарному излучению всех центров, люминесцирующих на переходах ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ для Gd^{3+} и ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ для Dy^{3+} , так и отдельно по линиям кубических и тригональных центров Gd^{3+} . Отметим что полученные нами кривые ТВ для кристаллов, активированных Dy^{3+} , сходны с аналогичными кривыми, приведенными в работе [10].

В спектре низкотемпературных пиков ТВ присутствуют линии центров с кубической и тригональной симметрией, причем относительная интенсивность спектров этих центров близка к их относительной интенсивности

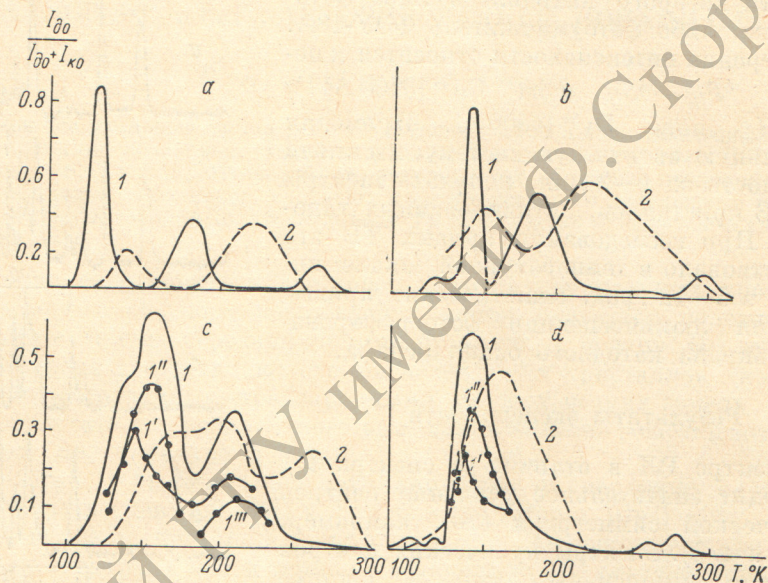


Рис. 2. Термолюминесценция (1) и отношение $I_{\text{TL}} / (I_{\text{TL}0} + I_{\text{K}0})$ (2) для кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Dy}^{3+}$ (a), $\text{BaF}_2\text{-Dy}^{3+}$ (б) $\text{SrF}_2\text{-Gd}^{3+}$ (c) и $\text{BaF}_2\text{-Gd}^{3+}$ (d). Кривые 1', 1'' и 1''' характеризуют ТВ кубических, тригональных и X-центров соответственно.

при РЛ. Однако в отличие от РЛ при ТВ в температурном диапазоне $77-300^\circ\text{K}$ спектр тетрагональных центров не наблюдался.

Как следует из рис. 2, пики ТВ, построенные по линиям кубических и тригональных центров Gd^{3+} , не совпадают (см. спектры рис. 1, c и d). Аналогичный результат получен и для иона Dy^{3+} , хотя недостаточная интенсивность спектра позволила установить лишь качественно поведение кривых ТВ, а именно, сдвиг максимума пика для кубических центров в низкотемпературную область по сравнению с пиком для тригональных центров.

В спектре высокотемпературных пиков ТВ $\text{MeF}_2\text{-Gd}^{3+}$ наряду с линиями кубических центров были обнаружены новые спектры, ранее не наблюдававшиеся при ФЛ (рис. 1, e). Эти спектры принадлежат ионам Gd^{3+} , находящимся в поле с симметрией ниже кубической. Можно предположить, что эти новые центры X возбуждаются при рекомбинации иона Gd^{2+} , ранее находившегося в кубическом окружении с подвижной анионной вакансией. В результате такой рекомбинации образуется F-центр, расположенный по оси C_3 от возбужденного иона Gd^{3+} , т. е. излучение иона Gd^{3+} происходит в поле с тригональной симметрией.

Наконец, была исследована кинетика начальной стадии затухания люминесценции (до ~ 2 сек.) после прекращения рентгеновского облуче-

ния кристалла.² Сложный характер затухания может быть описан двумя кривыми. Быстрое затухание определяется законом $I_x = I_{0x} (1 + t/\tau)^{-1}$ с $\tau \sim 10^{-2}$ сек. и более медленное, происходящее по экспоненте $I_x = I_{0x} e^{-t/\tau_x}$ с постоянной затухания $\tau_x \sim 2$ сек. Константы τ и τ_x слабо зависят от температуры кристалла и конкретной системы. Так, например, при 300° К величина τ для кристаллов BaF₂, активированных Gd³⁺ и Dy³⁺ равна $0.9 \cdot 10^{-2}$ и $0.8 \cdot 10^{-2}$ сек., а для SrF₂ с теми же ионами соответственно $1.1 \cdot 10^{-2}$ и $0.95 \cdot 10^{-2}$ сек.

Относительная доля составляющей с большим временем затухания $I_{x0}/(I_{x0} + I_{x1})$ не сохраняется постоянной при изменении температуры кристалла. В температурных областях, расположенных несколько выше пиков ТВ, происходит возрастание интенсивности этой компоненты (рис. 2).

Обсуждение

Установленное в работе качественное и количественное различие в спектрах ФЛ, РЛ и ТВ может быть объяснено на основе общепринятого механизма возбуждения примесных редкоземельных ионов ионизирующей радиацией [3, 4].

Взаимодействие рентгеновского кванта с кристаллической решеткой приводит к ионизации ионов F⁻ как в регулярной решетке, так и находящихся в междоузельных положениях.³ Образовавшиеся в результате этого электронные и дырочные центры локализируются на уровнях захвата, которыми могут служить собственные и примесные дефекты кристалла [11]. В частности, в силу того, что в центрах с нелокальной компенсацией ион TR³⁺ обладает эффективным положительным зарядом, электроны локализируются на ионах TR³⁺, редуцируя заряд последних. В меньшей степени этот процесс возможен для центров с локальной фторовой компенсацией, когда междоузельный ион F⁻ расположен в соседнем по оси C₃ междоузлии. В тетрагональных центрах ион F⁻ находится еще ближе к TR³⁺, обуславливая еще более эффективную экранировку заряда TR³⁺. Уменьшение эффективности процесса редукции заряда TR³⁺ с переходом от кубического центра к тригональному и к тетрагональному обусловлено, кроме того, зависимостью устойчивости электрона на ионе TR²⁺ от положения близлежащего междоузельного атома F⁰. Потенциальный барьер для электрона, находящегося на ионе TR²⁺ в кубических и тригональных позициях, существенно выше, чем в тетрагональных, ввиду того что в первом случае ион TR²⁺ и междоузельный атом F⁰ разделены одним или большим числом ионов F⁰ регулярной решетки. Благодаря этому двухзарядные редкоземельные ионы более устойчивы в кубическом и тригональном окружении, чем в тетрагональном.

Обе упомянутые причины приводят к тому, что при рентгеновском облучении в кристалле образуются преимущественно кубические и тригональные центры с редуцированным зарядом редкоземельного иона. Поскольку возбуждение РЛ связано с обратным процессом восстановления заряда редкоземельного иона: TR²⁺ → TR³⁺, при РЛ излучают в основном кубические и тригональные центры. В то же время, ввиду неустойчивости в тетрагональных позициях двухзарядного состояния редкоземельных ионов, последние быстро восстанавливаются до трехзарядного состояния и в ТВ не участвуют.

Располагаясь вблизи иона TR²⁺, образованного из центра с локальной компенсацией, междоузельный ион F⁻ (или атом F⁰) не испытывает кулоновского притяжения и становится способным диффундировать в решетку.

² Крутизна заднего фронта рентгеновского импульса характеризуется временем 10^{-3} сек.

³ Наиболее эффективно понизируются междоузельные ионы F⁻. Кристаллы, содержащие в качестве компенсаторов ионы Me⁺, замещающие двухзарядные катионы решетки, обладают очень слабой РЛ.

Возможность такого процесса предполагалась и раньше [6], хотя он и не находил прямого экспериментального подтверждения. Мы наблюдали диффузию междоузельных фторов на образцах, содержащих относительно малые концентрации кубических центров. В этом случае даже сравнительно небольшое увеличение концентрации последних может быть легко замечено. На рис. 3 показано увеличение интенсивности спектра кубических центров с ростом времени рентгенизации кристалла. При этом интенсивность некубических центров, в основном содержащихся в кристаллах, практически сохраняется постоянной. Увеличение концентрации кубических центров наблюдается при рентгенизации кристаллов, охлажденных до 77°K . Последующее нагревание кристаллов до 300°K восстанавливает первоначальное соотношение интенсивности спектра кубических и некубических центров.

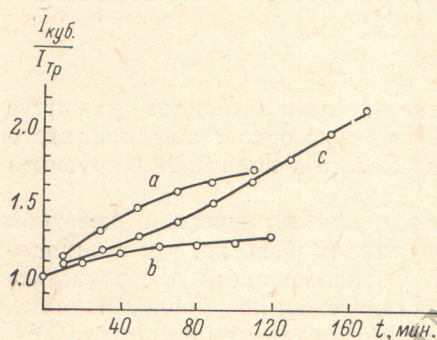


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности РЛ кубических центров при длительной рентгенизации кристаллов: $\text{BaF}_2\text{-Gd}^{3+}$ (a), $\text{SrF}_2\text{-Gd}^{3+}$ (b), $\text{BaF}_2\text{-Dy}^{3+}$ (c).

Для центров с кубической симметрией процесс возбуждения ионов TR^{3+} осуществляется при рекомбинации TR^{2+} с подвижным дырочным центром, например, V_k -центром [12, 13]. Возбуждение тригональных центров может произойти в результате переброса электрона с иона TR^{2+} на близлежащий междоузельный атом F^0 . В последнем случае для повышения заряда иона TR^{2+} подвижный дырочный центр не является необходимым. Однако, как отмечалось выше, возбуждение кубических и тригональных центров при РЛ и ТВ в широком диапазоне температур происходит синхронно.⁴ Из этого можно заключить, что дырочные центры, участвующие в процессе рекомбинации с ионами TR^{2+} , находящимися в кубическом окружении, являются в то же время активаторами переброса электрона с TR^{2+} на атом F^0 в тригональных центрах. Механизм такой активации может заключаться в понижении потенциального барьера, удерживающего электрон на TR^{2+} в результате электростатического взаимодействия иона TR^{2+} с подвижной дыркой.

В рамках описанной модели начальную стадию затухания люминесценции можно связать с процессом уменьшения концентрации свободных дырочных центров путем их рекомбинации с электронами. Гиперболический закон затухания в случае возможен в условиях, когда концентрация редуцированных ионов TR^{2+} значительно превосходит концентрацию свободных дырочных центров.

Компонента релаксационного процесса с длинным временем затухания возникает каждый раз после прохождения пика ТВ (рис. 2). Следовательно, наличие этой компоненты связано с уровнем захвата дырочных центров. Поскольку в условиях рентгенизации кристалла стационарная концентрация захваченных дырочных центров превышает квазистационарную концентрацию этих центров в отсутствие поля облучения [14], после прекращения облучения происходит высвобождение (по экспоненциальному закону) избыточного числа захваченных дырочных центров и, следовательно, дополнительная активация центров свечения. Экстремальный характер зависимости начальной скорости этого процесса (пропорциональ-

⁴ Обнаруженный относительный сдвиг пиков ТВ центров с локальной и нелокальной компенсацией заряда можно объяснить различием энергии ионизации ионов TR^{2+} в кубических и некубических позициях. В то же время факт несовпадения кривых ТВ свидетельствует о несостоятельности объяснения процесса возбуждения некубических центров путем передачи им энергии от кубических [3].

ной $I_{\text{до}}$) от температуры кристалла объясняется тем, что в области температур $T \gg E/k$ и $T \ll E/k$ (E — глубина уровня захвата) облучение не меняет концентрации дырок на уровне захвата в первом случае из-за термической неустойчивости захваченных дырок, а во втором — ввиду почти полного заполнения ловушек дырками.

Литература

- [1] I. Makovsky, W. Low, S. Yatsiv. Phys. Lett., 2, 186, 1962; Quant. electr. Proc. 3d internat. Congr. Paris—New York, 655, 1964.
- [2] V. E. Derr, Y. Gallagher. Quant. electr. Proc. 3d internat. Congr. Paris—New-York, 817, 1964.
- [3] Y. L. Merz, P. S. Pershan. Phys. Rev., 162, 217, 235, 1967.
- [4] Z. Y. Kiss, D. L. Staebler. Phys. Rev. Lett., 14, 691, 1965.
- [5] M. Schlesinger, P. Whippley. Phys. Rev., 162, 286, 1967; 171, 361, 1968; 177, 563, 1969.
- [6] M. Nerenberg, M. Schlesinger. Phys. Lett., 26A, 109, 1968.
- [7] Ф. З. Гильфанов, Л. Д. Ливанова, А. Л. Столов, Ю. П. Ходырев. Опт. и спектр., 23, 431, 1967.
- [8] Р. К. Лукс, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столов. ФТТ, 11, 261, 1969.
- [9] Н. С. Альтшулер, М. В. Еремин, Р. К. Лукс, А. Л. Столов. ФТТ, 11, 3484, 1969.
- [10] В. А. Архангельская. Опт. и спектр., 16, 628, 1964.
- [11] Ч. Б. Лушик. Тр. ИФА АН ЭССР, 3, 1965.
- [12] W. Hayes, Y. W. Twidell. Proc. Phys. Soc., 79, 1295, 1962.
- [13] В. А. Архангельская, Л. А. Алексеева. Опт. и спектр., 21, 93, 1966.
- [14] Е. С. Дударев, Ф. Н. Зайтов, Ю. Л. Луканцев. Опт. и спектр., 24, 113, 1968.

Поступило в Редакцию 4 января 1970 г.