

УДК 548.0 : 535.37

ФОТО- И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ SrCl_2

В. М. Сафин, Г. Е. Гладышев и Л. А. Громов

Исследованы фото- и термостимулированные процессы превращения примесных дефектов в облученных монокристаллах хлорида стронция. Показано, что в специально не активированных образцах оптические свойства облученных кристаллов определяются главным образом радиационными дефектами, связанными с примесью кислорода. Введение марганца мало изменяет радиационную устойчивость исследованных образцов, а примесь натрия в значительной степени ее понижает за счет образования натриевых электронных и дырочных центров окраски.

В в е д е н и е

Исследования радиационной устойчивости хлорида стронция показали [1-3], что эффективность генерации центров окраски в значительной степени зависит от чистоты облучаемых кристаллов. Наиболее типичной для SrCl_2 примесью вследствие его гигроскопичности является кислород. Даже в расплаве под вакуумом сохраняется гидрозольное равновесие, в результате которого в решетку хлорида стронция встраиваются ионы O^{2-} [1]. Именно трудность получения монокристаллов SrCl_2 с низким содержанием примеси кислорода стала причиной того, что в ранних работах данные разных авторов противоречат друг другу. Другими типичными для SrCl_2 и сильно влияющими на его радиационную устойчивость примесями являются катионы щелочных металлов. В связи с этим представляется необходимым более подробно выяснить роль типичных для SrCl_2 примесей в процессах радиационного дефектообразования.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Монокристаллы SrCl_2 были выращены методом Стокбаргера в графитовых ампулах под вакуумом 10^{-3} Тор из перекристаллизованной соли марки «х. ч.». Для удаления воды из SrCl_2 шихта переплавлялась под вакуумом, причем перед откачкой ампулы в атмосферу расплава вводился четыреххлористый углерод. Однако, как показали дальнейшие исследования, полностью избежать присутствия кислорода таким способом не удается. Активирование хлорида стронция проводилось путем внесения в шихту солей NaCl и MnCl_2 в количестве 0.01 ÷ 1.0 мол.%. Облучение образцов проводилось β -частицами изотопов Sr^{90} — Y^{90} с мощностью дозы $\text{Pd}=1,4$ рад/сек, γ -квантами изотопа Co^{60} с $\text{Pd}=\text{—}60$ рад/сек, электронным пучком ускорителя ЭЛИТ-2 с $\text{Pd}=10^{11}$ рад/сек.

Э к с п е р и м е н т а л ь н ы е р е з у л ь т а т ы

В спектре радиолуминесценции неактивированного SrCl_2 при 80 К наблюдаются две полосы: 310 и 395 нм (рис. 1, кривая 1). Необходимо отметить, что длинноволновое свечение наблюдается вплоть до 300 К, при этом максимум полосы сдвигается к 385 нм. В спектрах для образцов, легированных натрием и марганцем, возникают дополнительные широкие полосы радиолуминесценции в области 480 и 550 нм соответственно (рис. 1, кривые 2 и 3).

На кривых термолуминесценции облученных при 80 К неактивированных образцов выделяются максимумы при 100, 180 и 230 К. На соответствующих

кривых для $\text{SrCl}_2 : \text{Na}$ появляется максимум при 130 К, при этом термопик при 180 К сильно подавлен (рис. 2).

В спектрах поглощения кристаллов, облученных при 80 К, наблюдаются три основные полосы с максимумами при 400, 580 и 680 нм. Для кристаллов, содержащих натрий, появляется дополнительная широкая полоса в районе 900 нм.

Фотообесцвечивание облученных при 80 К кристаллов светом с $\lambda = 680$ нм приводит к исчезновению в спектрах поглощения и фотостимуляции полос 580 и 680 нм. В спектрах поглощения исчезает и полоса при 400 нм, отвечаю-

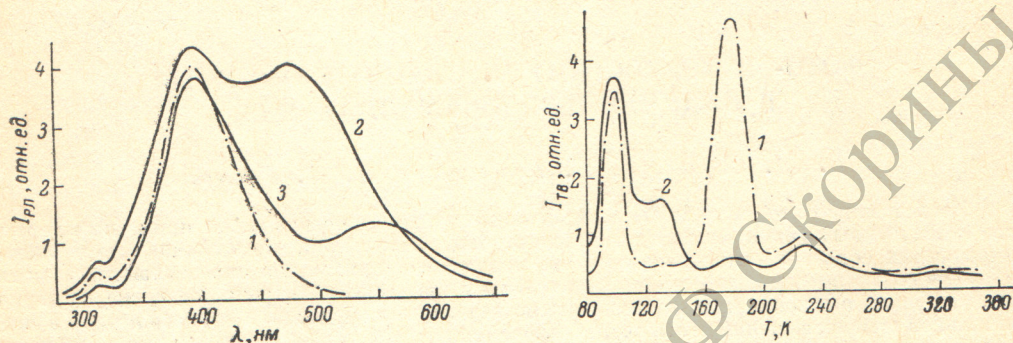


Рис. 1. Спектры радиолуминесценции при 80 К.

1 — SrCl_2 , 2 — $\text{SrCl}_2 : \text{Na}$, 3 — $\text{SrCl}_2 : \text{Mn}$.

Рис. 2. Кривые термовысвечивания облученных при 80 К кристаллов.

1 — SrCl_2 , 2 — $\text{SrCl}_2 : \text{Na}$.

щая дырочным центрам окраски. Такое обесцвечивание приводит и к изменению вида кривых термовысвечивания: в случае кристаллов $\text{SrCl}_2 : \text{Na}$ термопики при 100 и 130 К сильно подавлены, а на соответствующих кривых для остальных кристаллов наблюдается в основном понижение интенсивности термопика при 180 К.

Высвечивание в полосе 900 нм приводит к разрушению центров, ответственных за соответствующую полосу поглощения, при этом несколько возрастают полосы 580 и 680 нм.

Облучение кристаллов при 300 К (γ -излучение $D = 100$ Крад) не приводит к заметному образованию каких-либо центров окраски. Однако после облучения более мощным потоком ионизирующего излучения (электронный пучок ускорителя, $D = 100$ Мрад) в спектре поглощения появляется размытый максимум в районе 600–700 нм.

Обсуждение результатов

Радиолуминесценция с максимумом 385–395 нм для неактивированного SrCl_2 приписывалась в работе [4] излучательной аннигиляции собственных экситонов. Однако V_k -центры, как установлено в работе [5], разрушаются уже при 45 К. И в то же время радиолуминесценция указанного спектрального состава наблюдалась нами вплоть до 300 К. По-видимому, характерная для неактивированного SrCl_2 радиолуминесценция с $\lambda_{\text{max}} = 395$ нм является не собственным экситонным свечением, а связана с примесными дырочными центрами люминесценции. Данные дырочные центры имеют, по-видимому, структуру V_k -центра, локализованного рядом с ионом O^{2-} . Разрушению данных кислородных центров отвечает, вероятно, термопик при 180 К (рис. 2, кривая 1), имеющий дырочную природу и присутствующий на кривых термовысвечивания всех образцов.

Характерным изменением люминесцентных свойств хлорида стронция при введении в него примеси натрия является появление на кривых термолуминесценции пика при 130 К, а в спектре радиолуминесценции широкой полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм.

Появление термопика при 130 К и сильное одновременно с этим понижение интенсивности пика при 180 К свидетельствуют о том, что введение натрия в значительной степени понижает роль кислорода в процессах образования радиационных дефектов. Возможны следующие объяснения данного экспериментального факта.

1) Сечение захвата носителей тока ионами натрия значительно выше, чем ионами O^{2-} , и поэтому люминесцентные свойства кристалла $SrCl_2 : Na$ будут определяться в основном натриевыми радиационными дефектами; 2) введение натрия либо резко понижает растворимость кислорода в твердой фазе хлорида стронция, либо приводит к образованию комплексов натрия с кислородом, уменьшая тем самым концентрацию одиночных ионов O^{2-} .

В первых работах, посвященных радиационному окрашиванию $SrCl_2$ [6], не учитывалось влияние примесей на эффективность радиационного дефектообразования в $SrCl_2$ и наблюдаемые полосы поглощения при 580 и 680 нм приписывались собственным радиационным дефектам, а именно F -центрам. Однако в более поздних работах [2, 3, 7] отмечается, что чистые монокристаллы $SrCl_2$, практически не содержащие примесь кислорода, радиационно не окрашиваются даже при температуре жидкого гелия. Этот экспериментальный факт объясняется тем, что энергии, выделяющейся при захвате электрона анионной вакансией (~ 0.75 эВ), недостаточно для пространственного разделения компонентов френкелевской пары [8]. Падение радиационной устойчивости $SrCl_2$ при введении в него неизоморфных примесей происходит вследствие образования примесных радиационных дефектов [2, 3, 7, 9]. Полосы поглощения 580 и 680 нм в облученном кристалле $SrCl_2 : Na$ приписываются F^* -центрам, т. е. F -центрам, обусловленным примесью Na (аналогия с F -центрами в щелочно-галогенидных кристаллах).

Легирование хлорида стронция ионами марганца приводит к понижению коэффициента поглощения и интенсивности фотостимуляции при изодозном облучении. Повышение радиационной устойчивости $SrCl_2$ в этом случае связано, по-видимому, с образованием комплексов $Mn^{2+}-O^{2-}$, сечение захвата носителей тока которых ниже соответствующей величины для иона O^{2-} .

Появление полосы 900 нм в спектрах поглощения и фотостимуляции, как уже указывалось, характерно лишь для кристалла $SrCl_2 : Na$ и заметной эта полоса становится лишь при больших концентрациях натрия (выше 0.3 мол. % по шихте). Все это говорит в пользу того, что за указанное длинноволновое поглощение отвечают примесные электронные центры окраски, в состав которых входит несколько ионов натрия.

Литература

- [1] R. C. Pastor, Matter Research Bull., 10, 493, 1975.
- [2] H. W. Hartog, Phys. stat. sol. (b), 55, 724, 1973.
- [3] J. Baltog, S. Lefrant, B. Houlier, M. Yuste, J. Chapelle. Phys. stat. sol. (b), 48, 345, 1974.
- [4] Х. К. Максимович, З. П. Чорний, В. И. Кулибаба, А. Д. Кульчицкий. Тезисы докладов XXV Сов. по люминесценции (кристаллофосфоры), Харьков, с. 124, 1978.
- [5] В. И. Вайдмич, Х. К. Максимович, З. П. Чорний. Тезисы докладов XXVII Сов. по люминесценции (кристаллофосфоры). Эсерниеки, Латв. ССР, с. 93, 1980.
- [6] S. Lefrant, D. Iumean, Phys. stat. sol. (b), 50, R104, 1972.
- [7] E. Rzepka, J. Baltog, S. Lefrant. Phys. stat. sol. (b), 57, 383, 1973.
- [8] P. J. Vendall, C. R. A. Cattlow, J. Phys., C, 11, 903, 1978.
- [9] L. Matei, Sol. State Commun., 9, 1281, 1974.

Поступило в Редакцию 1 июля 1981 г.