

УДК 535.37 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ ВО ФТОРИДЕ МАГНИЯ

Агафонов А. В., Головин А. В., Родный П. А.

Определены спектрально-кинетические параметры излучения центров окраски во фториде магния при фото- и рентгеновском возбуждениях. Рассмотрен механизм люминесценции кристалла с участием F_2^- и F_2^+ -центров.

В последние годы радиационные центры окраски во фторидах и других ионных кристаллах находят широкое применение в устройствах квантовой электроники [1]. Дивакансионные электронные центры (F_2 , F_2^+ и F_2^-) в LiF [2] и в CaF_2 [3] обладают свойствами, позволяющими использовать их для создания перестраиваемых лазеров, работающих при комнатной температуре. Перспективной в этом отношении является и система MgF_2 ; уже проведены пробные экс-

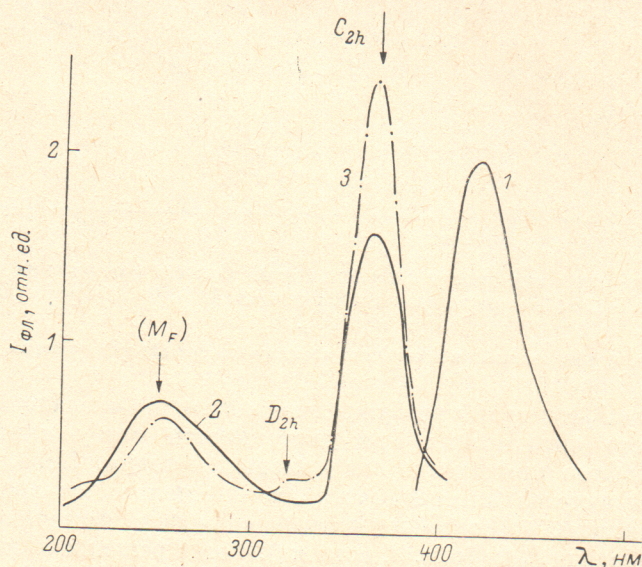


Рис. 1. Спектры люминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2, 3) кристалла MgF_2 ($T=295$ K), облученного рентгеновским потоком; после облучения (2) и после нагревания образца до ~ 500 K (3).

перименты в данном направлении [4]. В настоящей работе исследовались люминесцентные свойства дивакансионных центров окраски в кристаллах MgF_2 , облученных рентгеновскими или гамма-квантами и дополнительно облученных для создания большей концентрации центров светом F -полосы поглощения (260 нм). Для возбуждения люминесценции использовались короткие (10 нс) рентгеновские импульсы, непрерывный рентгеновский поток (УРС-1, 0), дейтериевая лампа ЛД (Д) непрерывного действия и импульсный лазер ЛГИ-21 (10 нс, 337 нм).

При фото- и рентгеновском возбуждениях в облученных образцах MgF_2 регистрировались полоса люминесценции 420 нм (рис. 1, кривая 1) и слабое свечение в районе 560 нм. Спектр возбуждения полосы 420 нм (рис. 1, кривая 2)

содержал подобно спектру поглощения [5] две полосы 370 и 250 нм. Отсюда следует, что в фотолюминесценции (ФЛ) участвуют F_2 -центры, для которых характерны длинноволновая (M) и коротковолновая (M_F) полосы поглощения и возбуждения. Возбуждение поляризованным светом ориентированных образцов MgF_2 показало, что в процессе высвечивания участвуют F_2 -центры с C_{2h} -симметрией (во фториде магния возможно образование F_2 -центров четырех типов). Если нагреть облученный образец до $T \geq 500$ К и выдержать при этой температуре некоторое время (~ 20 мин), то в спектре возбуждения появляется полоса 320 нм (рис. 1, кривая 3). Поляризационные данные свидетельствуют о том, что за эту полосу ответственны F_2 -центры с D_{2h} -симметрией.

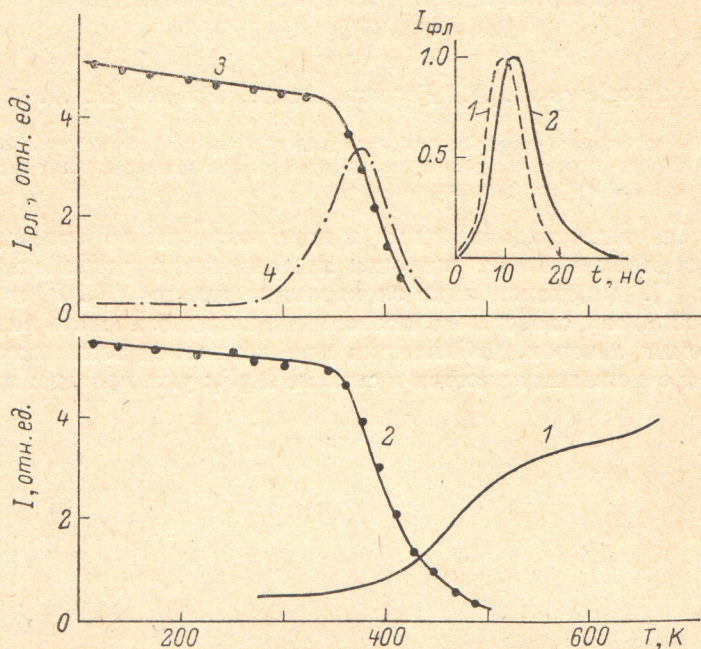


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей полосы поглощения 370 нм (1), фотолюминесценции 420 нм (2) и рентгенолюминесценции 420 нм (3, 4) облученного кристалла MgF_2 .

На вставке: форма импульсов излучения азотного лазера (1) и F_2 -центров в MgF_2 (2).

Время жизни F_2 -центров в возбужденном состоянии оказалось меньше 10^{-8} с, поэтому для его определения при длительности возбуждающего импульса $\sim 10^{-8}$ с необходимо применение специальных методик. Использовался метод сравнения зависимостей интенсивности люминесценции от времени $I_1(t)$ для образца с известным (достаточно малым) временем высвечивания τ_1 и для исследуемого образца $I_2(t)$ (рис. 2, вставка). Тогда решение кинетических уравнений (в предположении экспоненциального характера спада) приводит к следующему выражению для искомого времени (τ_2) затухания люминесценции:

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\left[I_1(t) - \frac{a_1}{a_2} I_2(t) \right] + \frac{1}{\tau_1} \int_0^t I_1(t) dt}{\frac{a_1}{a_2} \int_0^t I_2(t) dt}, \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — постоянные, определяемые в процессе расчета.

Расчеты с помощью выражения (1) для различных моментов времени t производились на ЭВМ. В случае рентгенолюминесценции (РЛ) в качестве «эталоны» служило излучение кристалла BaF_2 ($\tau_1 = 0.76$ нс). При фотовозбуждении эталонной подсветкой служил ослабленный луч лазера, в расчетах опреде-

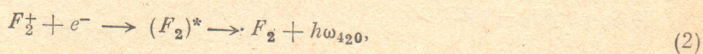
лялось значение времени τ_2 при различных τ_1 , а затем τ_1 устремлялось к нулю. Для времени спада люминесценции при 295 К получено при рентгеновском возбуждении $\tau_2 = 3.5 \pm 0.5$ нс, а при фотовозбуждении $\tau_2 = 2.9 \pm 0.5$ нс (3.6 ± 0.5 нс при 77 К).

Известно, что F_2 -центры в MgF_2 устойчивы до температур 700—750 К (так же как F -центры) [6]. Более того, в процессе нагревания образцов при $T \geq 450$ К начинался рост концентрации F_2 -центров (рис. 2, кривая 1) и небольшое уменьшение концентрации F -центров, т. е. происходило преобразование F -центров в F_2 -центры. Высокая термическая устойчивость F_2 -центров весьма важна в практическом отношении. Однако оказалось, что интенсивность фотолюминесценции начинала падать при значительно меньших температурах (рис. 2, кривая 2) по сравнению с областью термического разрушения F_2 -центров. Заметное влияние на фотолюминесценцию F_2 -центров в MgF_2 оказывали следовые примеси, с ростом концентрации которых интенсивность ФЛ начинала падать при более низких температурах.

Тушение рентгенолюминесценции начиналось приблизительно в той же температурной области (~ 350 К), но протекало резче, т. е. в более узком температурном диапазоне, чем ФЛ. Причем для образцов, облученных при комнатной температуре, интенсивность РЛ и время спада мало изменялись в диапазоне температур 77—350 К (рис. 2, кривая 3). Если же измерения проводились при непрерывном режиме возбуждения на необлученном образце, начиная от азотных температур, то зависимость $I_{рл}(T)$ представляла собой кривую с максимумом при 350 К (рис. 2, кривая 4). Кроме того, после нагревания образца до ~ 500 К интенсивность РЛ практически спадала до нуля и оставалась на том же уровне после охлаждения его до комнатной температуры. Эти результаты приводят к выводу, что центры, ответственные за РЛ и ФЛ, в MgF_2 различны, несмотря на то что спектры люминесценции при обоих видах возбуждения одинаковы.

Другим важным доказательством различия механизмов РЛ и ФЛ является обнаруженное увеличение интенсивности импульсной РЛ после выдержки при комнатной температуре (~ 20 мин) предварительного облученного образца — эффект «вспышки». При дальнейшем облучении интенсивность РЛ достаточно быстро возвращалась до прежнего значения. Эффект «вспышки» РЛ регистрировался при $T > 260$ К, т. е. в области температур, при которых становятся подвижными анионные вакансии во фториде магния. Также отличались и дозовые зависимости РЛ и ФЛ. Интенсивность ФЛ росла линейно с увеличением дозы рентгеновской радиации (при небольших дозах), а интенсивность РЛ через определенный промежуток времени (~ 30 мин) облучения испытывала насыщение. Подсветка в F_2 -полосу поглощения уменьшала интенсивность РЛ, которая затем постепенно восстанавливалась до прежнего уровня.

Обобщение полученных экспериментальных данных приводит к выводу, что за рентгенолюминесценцию фторида магния ответственны F_2^+ -центры в кристалле. При высокоэнергетическом возбуждении захват электронов F_2^+ -центрами преобразует их в возбужденные $(F_2)^*$ состояния



которые создают регистрируемое излучение 420 нм. Одновременно с преобразованием $F_2^+ \rightarrow F_2$ осуществляется создание F_2^+ -центров под действием радиации [7]. Этим и объясняется наличие горизонтального участка в дозовой зависимости интенсивности РЛ. Непосредственное возбуждение F_2 -центров высокоэнергетической радиацией малоэффективно.

Особенностью фторида магния является высокая подвижность анионных вакансий V_a по сравнению с CaF_2 и другими фторидами [8], поэтому длительное пребывание облученного кристалла при комнатной температуре (точнее при $T > 250$ К) приводит к возрастанию концентрации F_2^+ -центров в образце по реакции $F + V_a \rightarrow F_2^+$. В результате регистрируется увеличение интенсивности РЛ после «выдержки» образца. Дальнейшее облучение кристалла за малое время (десятки секунд) преобразует по реакции (2) F_2^+ -центры в F_2 -центры, что приводит к восстановлению исходной интенсивности РЛ.

Зависимость интенсивности РЛ от температуры также объясняется в рамках модели излучения F_2^+ -центров. Свечение при низких температурах ($T < 200$ К) обеспечивается имеющимися в кристалле исходными дивакансиями, которые под действием рентгеновского возбуждения преобразуются в F_2^- - и F_2 -центры. С повышением температуры ($T > 200$ К) происходит радиационно-стимулированное движение анионных вакансий, которое приводит к увеличению концентрации F_2^+ -центров и соответственно интенсивности РЛ в стационарном режиме возбуждения (рис. 2, кривая 4). При кратковременном возбуждении дозовое воздействие ионизируется радиацией мало, и концентрация созданных при комнатной температуре F_2^+ -центров в кристалле остается постоянной, поэтому интенсивность РЛ практически не изменяется в диапазоне температур 77—350 К (рис. 2, кривая 3). Интенсивность РЛ после отжига образца при $T \approx 500$ К не возвращается к исходному значению, следовательно, центры, ответственные за РЛ (F_2^+ -центры), устойчивы до $T \approx 450$ К.

Для MgF_2 в отличие от других фторидов (LiF , CaF_2) положение полос поглощения, ответственных за центры типа F_2^+ , F_2^- , не известно. Нами проведено сравнение спектров поглощения кристаллов, обладающих полосой РЛ 420 нм, и кристаллов, в которых эта полоса термически устранена. Измерения при 77 К позволили выявить слабую полосу поглощения в районе 420 нм, которая имеется в образцах, обладающих РЛ. Закономерности расположения F_2^+ -полос поглощения в близких по свойствам к фториду магния кристаллах LiF и CaF_2 показывают, что за обнаруженную полосу поглощения 420 нм могут быть ответственны F_2^+ -центры в MgF_2 .

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что в облученных кристаллах MgF_2 при высокоэнергетическом возбуждении центрами люминесценции являются F_2^+ -центры окраски, хотя конечный акт излучения осуществляется так же, как и при фотовозбуждении из $(F_2)^*$ -состояния. Специальной подготовкой образца MgF_2 в нем можно создать достаточно высокую интенсивность рентгенолюминесценции в области 420 нм.

Литература

- [1] Баснев Т. Т., Воронько Ю. К., Миров С. Б. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 8, с. 1600—1610.
- [2] Гусев Ю. Л., Маренников С. И., Чеботаев В. П. — Изв. АН СССР, Сер. физ., 1980, т. 44, № 10, с. 2018—2028.
- [3] Феофилов П. П., Архангельская В. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45, № 2, с. 302—308.
- [4] Шкадаревич А. П., Ярмолкевич А. Р. — Препринт. № 361. Минск, ИФ АН БССР, 1985, с. 34.
- [5] Kolopus I. L., Lewis I. T., Unruh W. P., Nelson L. G. — J. Phys. C, 1971, v. 4, N 17, p. 3007—3014.
- [6] Fasey O. E., Lewis D. L., Sibley W. A. — Phys. St. Sol., 1969, v. 32, N 2, p. 831—837.
- [7] Лисицын В. М., Яковлев В. Ю., Корепанов В. И. — ФТТ, 1978, т. 20, № 3, с. 731—733.
- [8] Vehse W. E., Fasey O. E., Sibley W. A. — Phys. St. Sol. (a), 1970, v. 1, N 2, p. 679—683.

Поступило в Редакцию 10 июля 1985 г.