

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{MgF}_2\text{-Co}$

Н. Н. Ершов, Н. Г. Захаров, В. М. Рейтеров
и П. А. Родный

Спектр рентгенолюминесценции монокристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$ состоит из ряда полос в области длин волн 200–400 нм. Исследование спектров поглощения, кинетики рентгенолюминесценции, термолюминесцентных свойств кристаллов показало, что за УФ излучение ответственны разрешенные переходы иона Co^{2+} в MgF_2 , а возбуждение Co^{2+} связано с электронно-дырочными процессами.

Исследование люминесцентных и других физических свойств кристаллов фтористого магния с примесью металлов переходной группы представляет значительный интерес. Введение двухвалентных ионов кобальта, никеля, марганца в MgF_2 облегчает изучение процессов радиационного повреждения кристаллов. Кроме того, рассматриваемые системы перспективны в прикладном отношении — на кристаллах $\text{MgF}_2\text{-Co}$ и $\text{MgF}_2\text{-Ni}$ получено стимулированное излучение [1]. Спектральные и кинетические характеристики кристаллов MgF_2 с примесью Mn, Ni, Co подробно изучены при возбуждении в видимой и ИК области спектра [2], для больших энергий возбуждающих квантов сведений о люминесцентных свойствах кристаллов крайне мало. В настоящей работе исследовались спектры люминесценции кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$, $\text{MgF}_2\text{-Mn}$, $\text{MgF}_2\text{-Ni}$ при рентгеновском возбуждении. Проведено комплексное исследование спектральных и кинетических характеристик кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$, поскольку на этих кристаллах наблюдалось наиболее существенное различие в спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) и фотолюминесценции (ФЛ).

1. Измерение спектров РЛ осуществлялось при непрерывном режиме возбуждения от рентгеновской трубки, работающей в режиме: 40 кВ, 10 мА. Схема регистрации люминесценции содержала монохроматор МДР-2, фотоприемник ФЭУ-39, самописец НЗ06.

Кинетика РЛ кристаллов исследовалась при возбуждении рентгеновскими импульсами длительностью 20 нс. Регистрация люминесценции осуществлялась через фильтр УФС-1 с помощью ФЭУ-71, стробоскопического осциллографа С7-8 с последующей записью формы импульса РЛ на самописце НЗ06. Временное разрешение системы, проверенное на органическом сцинтилляторе, было не хуже 60 нс.

Для измерения спектров поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области использовался монохроматор ВМР-2, а в области длин волн больших 200 нм спектрофотометр СФ-4А.

2. Исследуемые кристаллы выращивались из чистого синтетического сырья в вакууме методом Стокбаргера с концентрацией примеси от 0.01 до 1.5 мол.%. Для измерений использовались образцы полированных пластинок размерами $10 \times 10 \times 1$ мм³.

3. Спектры РЛ $\text{MgF}_2\text{-Mn}$ представлены на рис. 1. При комнатной температуре излучение $\text{MgF}_2\text{-Mn}$ — это широкая полоса с максимумом в районе 590 нм (кривая 1), при $T=80$ К регистрировалась бесфоновая ли-

ния 567.8 нм (кривая 2), т. е. наблюдались закономерности, характерные для ФЛ $\text{MgF}_2\text{-Mn}$ [3].

В кристалле $\text{MgF}_2\text{-Ni}$ при комнатной температуре регистрировалась слабая широкая полоса РЛ с максимумом ~ 500 нм (кривая 3 на рис. 1); при понижении температуры интенсивность полосы 500 нм увеличивалась и в спектре наблюдалось появление тонкой структуры: бесфононная линия 490 нм и фононные повторения (кривая 4 на рис. 1). Для люминесценции ионов Ni в MgF_2 при фотовозбуждении [3, 4] характерно наличие двух полос 2.5 эВ (490 нм) — переход ${}^1T_{2g}({}^1D) \rightarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$ и 1.7 эВ (730 нм) — переход ${}^1E_g({}^1D) \rightarrow T_{2g}({}^3F)$, последнюю полосу не удалось

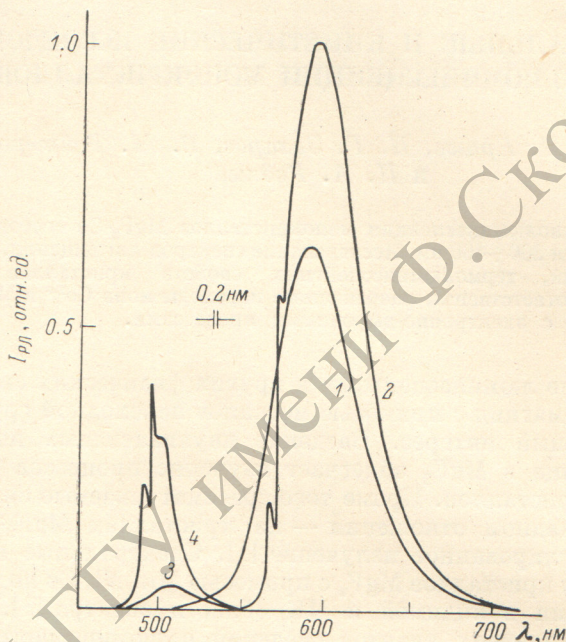


Рис. 1. Спектры РЛ кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Mn}$ (0.1 мол.%) при 290 К (1), 80 К (2) и $\text{MgF}_2\text{-Ni}$ (0.1 мол.%) при 290 К (3), 80 К (4).

выделить при рентгеновском возбуждении из-за присутствия в кристалле $\text{MgF}_2\text{-Ni}$ неконтролируемой примеси Mn , люминесцирующей в красной области спектра.

4. Спектр РЛ кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$ содержал ряд полос в области длин волн 200–400 нм (кривая 1 на рис. 2); это обстоятельство выделяет Co^{2+} в ряду ионов металлов группы железа. Понижение температуры обуславливает сужение полос РЛ $\text{MgF}_2\text{-Co}$ и незначительное увеличение интенсивности (кривая 2 на рис. 2). Интегральная интенсивность РЛ кристалла в области температур 80–150 К практически не изменялась; при более высоких температурах можно выделить две области спада люминесценции: $T \approx 200$ К с энергией активации порядка 0.01 эВ и $T \approx 300$ К с $E_a = 0.58$ эВ.

Изменение концентрации Co также оказывает влияние на структуру полос РЛ в $\text{MgF}_2\text{-Co}$, что, возможно, обусловлено различной вероятностью заселения штарковских компонентов. Из концентрационных зависимостей спектров РЛ при различных температурах следует, что в излучении участвует один центр люминесценции [5]. Полосы ФЛ Co^{2+} в MgF_2 лежат в ИК области спектра [2].

5. Спектры поглощения $\text{MgF}_2\text{-Co}$ исследовались экспериментально и теоретически [2, 6]. За поглощение Co^{2+} ответственны запрещенные по четности переходы в пределах $3d^7$ оболочки, соответствующие полосы поглощения лежат в длинноволновой области спектра $\lambda > 450$ нм. РЛ свечение $\text{MgF}_2\text{-Co}$ лежит в области 200–400 нм, поэтому было необ-

ходимо исследовать коротковолновое поглощение кристаллов. Спектры поглощения кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$ в вакуумной ультрафиолетовой области содержат две характерные части: $130\div140$ и $152\div166$ нм (рис. 3, а). Из зависимости коэффициента поглощения от концентрации Co в кри-

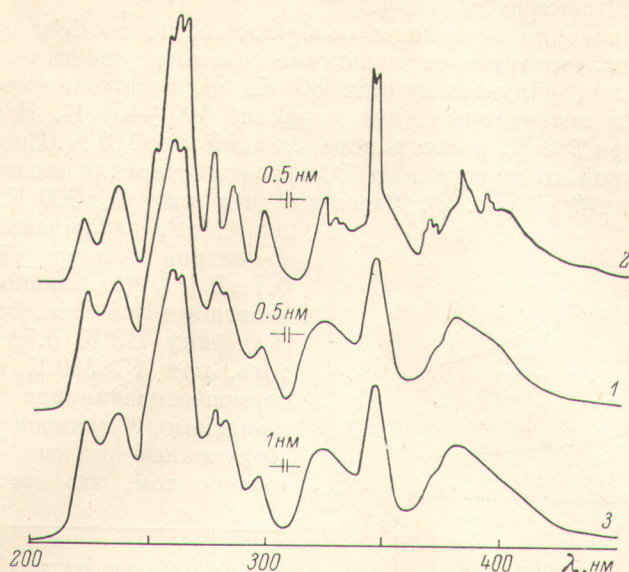


Рис. 2. Спектры излучения $\text{MgF}_2\text{-Co}$ (0.01 мол. %): РЛ при 290 К (1), 80 К (2) и ТСЛ при 410 К (3) (облучение при 290 К).

сталле (рис. 3, б) видно, что наблюдаемые полосы поглощения относятся к ионам Co^{2+} . Сильное поглощение в области $130\div140$ и $152\div166$ нм свидетельствует о том, что за эти полосы ответственны не $3d^7 \rightarrow 3d^7$ -

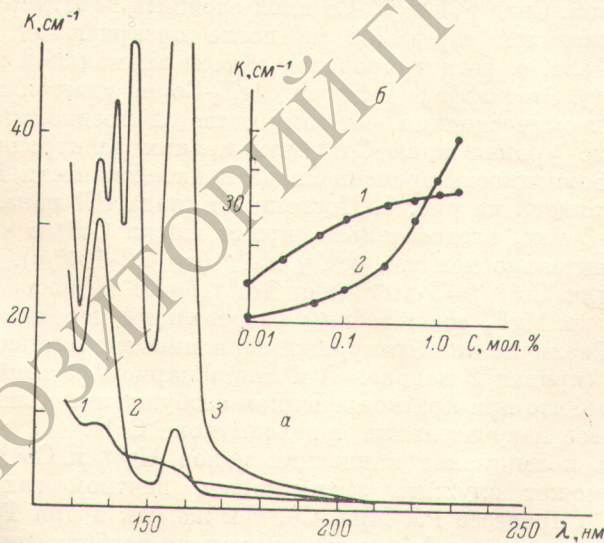


Рис. 3.

а — спектры поглощения $\text{MgF}_2\text{-Co}$: 0.01 мол. % (1), 0.05 мол. % (2), 1.5 мол. % (3); б — зависимость коэффициента поглощения от концентрации Co в MgF_2 для линий 134 нм (1) и 160 нм (2).

переходы, а разрешенные переходы, возможно, в смешанную конфигурацию $3d^7 \rightarrow 3d^64p$. Вычисление сил осцилляторов для $\text{MgF}_2\text{-Co}$ (0.05 мол. %) в полосе 134 и 156 нм приводит к значениям 0.1 и 0.01 соответственно, что характерно для разрешенных электрических дипольных переходов.

При облучении кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$ рентгеновской радиацией наблюдалось увеличение поглощения в полосах 240 и 360 нм. С учетом фона поглощения Co^{2+} полоса 240 нм согласуется с полосой поглощения F -центров в MgF_2 [7]. Полоса 360 нм в чистых кристаллах приписывается образованию M -центров типа C_{2h} .

6. Для выяснения механизма возбуждения ионов Co^{2+} в MgF_2 было проведено исследование термолюминесцентных свойств кристаллов. Для кристаллов, облученных при 80 К, регистрировались пики 115, 290 К и менее интенсивные пики в районе 400–450 К. В кристаллах, облученных при 290 К, регистрировался один пик 410 К. Спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) соответствовали спектрам РЛ Co^{2+} в MgF_2 (кривая 3 на рис. 2). Известно, что при $T > 300$ К в кристаллах MgF_2 наблюдается диффузия F -центров с энергией активации 0.7 эВ [7], что близко к глубине залегания ловушек, соответствующих пику 410 К (0.72 эВ). Кроме того, при $T > 340$ К наблюдалось термообесцвечивание полосы поглощения F -центров в $\text{MgF}_2\text{-Co}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что высокотемпера-

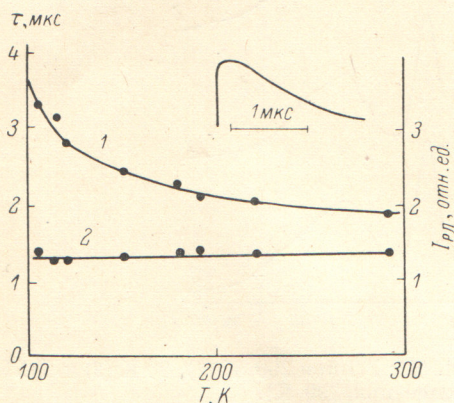


Рис. 4. Температурная зависимость времени спада (1) и амплитуды (2) импульса РЛ $\text{MgF}_2\text{-Co}$ (на вставке форма импульса РЛ).

турный пик ТСЛ в $\text{MgF}_2\text{-Co}$ (так же как и в $\text{MgF}_2\text{-Mn}$) обусловлен рекомбинацией электронов с дырками, захваченными ионами кобальта.

7. В кинетике люминесценции кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Co}$ также наблюдались ряд особенностей. Спад РЛ $\text{MgF}_2\text{-Co}$ имел сложный характер — максимум излучения достигался через 200 нс после прекращения возбуждения (вставка рис. 4), т. е. регистрировался эффект аномальной кинетики люминесценции [8]. Этот эффект в случае $\text{MgF}_2\text{-Co}$ не удается связать с сенсibilизацией люминесценции, поэтому остается предположить наличие метастабильного уровня иона Co^{2+} или мелких электронных ловушек в кристалле. Зависимость времени спада и интенсивности РЛ от температуры представлена на рис. 4. Постоянная спада РЛ иона Co^{2+} в MgF_2 составляет 2–3 мкс, следовательно, время жизни Co^{2+} в возбужденном состоянии значительно меньше, чем у Mn^{2+} ($\tau = 4.2 \cdot 10^{-3}$ с). Оценка силы осциллятора для Co^{2+} $f = 5 \cdot 10^{-3}$ (для Mn^{2+} $f = 10^{-6}$) показывает, что за излучение Co^{2+} в MgF_2 ответственны разрешенные переходы, возможно, $3d^6 4p \rightarrow 3d^7$. Различие температурных зависимостей интенсивностей РЛ в импульсном (кривая 2 на рис. 4) и стационарном режимах облучения указывает на то, что при кратковременном возбуждении в люминесценции участвуют не все излучательные переходы иона Co^{2+} .

8. Разность потенциалов ионизации ионов Mg^{2+} и Co^{2+} такова, что Co^{2+} в MgF_2 может служить эффективным центром захвата дырок. Очевидно, что в процессе РЛ $\text{MgF}_2\text{-Co}$, так же как и при ТСЛ, происходит захват дырки ионом Co^{2+} с последующим возбуждением иона при захвате электрона.

Спектры люминесценции кристаллов $\text{MgF}_2\text{-Mn}$ и $\text{MgF}_2\text{-Ni}$ при рентгеновском возбуждении совпадают с соответствующими характеристиками при фотовозбуждении. Спектр рентгенолюминесценции $\text{MgF}_2\text{-Co}$ в отличие от фотолюминесценции расположен в ультрафиолетовой области. Это отличие обусловлено возможностью заселения высокоэнергетических уровней иона кобальта благодаря высокой энергии возбуждающих квантов.

Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что за обнаруженное УФ излучение $\text{MgF}_2\text{-Co}$ ответственны разрешенные переходы $3d^6 4p \rightarrow 3d^7$ двухвалентного иона кобальта, однако не исключена возможность участия в исследуемых процессах других зарядовых состояний Co . Дальнейшие исследования позволят сопоставить УФ спектры поглощения и излучения кристаллов с теоретической схемой ионов Co в MgF_2 .

Литература

- [1] А. А. Каминский. В сб.: Спектроскопия кристаллов, 92. «Наука», М., 1975.
- [2] Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. «Наука», М., 1976.
- [3] S. J. Yun, L. A. Karpers, W. A. Sibley. Phys. Rev., B-8, 773, 1973.
- [4] W. E. Vehse, K. H. Lee, S. J. Yun, W. A. Sibley. J. Luminesc., 10, 149, 1975.
- [5] Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико. ЖЭТФ, 49, 724, 1965.
- [6] Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. «Наука», М., 1977.
- [7] В. Н. Лисицын, В. Ю. Яковлев. Опт. и спектр., 44, 408, 1978.
- [8] П. А. Родный. Опт. и спектр., 41, 812, 1976.

Поступило в Редакцию 17 августа 1979 г.