

УДК 535.37 : 539.12.04 : 548.0

© 1993

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CsJ (CO<sub>3</sub>)

*Виноград Э. Л., Горилецкий В. И., Корсунова С. П., Кудин А. М.,  
Митичкин А. И., Панова А. Н., Радкевич А. В.,  
Шахова К. В., Шпилинская Л. Н.*

Институт монокристаллов АН Украины, 310001, Харьков, Украина

(Поступило в Редакцию 28 мая 1993 г.)

С целью изучения состояния активирующей примеси и природы центров свечения в кристаллах CsJ (CO<sub>3</sub>) проведены комплексные исследования влияния концентрации активатора на изменение их радиолуминесценции (РЛ), длительности сцинтилляционного импульса ( $\tau$ ) и спектров колебательного поглощения.

Установлено, что активирующая примесь в кристаллах CsJ (CO<sub>3</sub>) образует два типа центров свечения, отличающихся спектральными и кинетическими параметрами. Центрам I соответствует РЛ с  $\lambda_m = 3.15$  эВ и  $\tau_1 = 1.4$  мкс, а центрам II — РЛ с  $\lambda_m = 2.85$  эВ и  $\tau_2 = 3.4$  мкс. Центры I вносят основной вклад в радиолуминесценцию кристаллов при высоких концентрациях ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. На основании сопоставления результатов исследования спектров РЛ и ИК поглощения в области валентных колебаний ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> кристаллов CsJ (CO<sub>3</sub>) установлено, что центрам I соответствуют полосы 1365 и 1385 см<sup>-1</sup>, обусловленные комплексами карбонат-иона с анионной вакансией.

Природа центров II окончательно не установлена. Однако проведенные исследования и сопоставление их с литературными данными свидетельствуют о том, что центры II, ответственные за люминесценцию 2.85 эВ, связаны с продуктами разложения карбонат-иона в процессе выращивания кристаллов, наиболее вероятными из которых являются ионы O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Согласно [1], кристаллы CsJ (CO<sub>3</sub>) являются высокоэффективным сцинтилляционным материалом, пригодным для детектирования ионизирующего излучения в широком диапазоне энергий в интервале температур 163—340 К. Однако природа центров свечения, ответственных за сцинтилляции этих кристаллов, не изучена. На основании результатов измерения оптических характеристик кристаллов CsJ (CO<sub>3</sub>), согласно которым люминесценция в синей области спектра возбуждается на спаде фундаментального поглощения CsJ в полосе с максимумом 240 нм, сделано предположение, что в этих кристаллах осуществляется косвенный тип активации свечения.

Принимая во внимание возможность частичного разложения активирующей примеси Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в расплаве CsJ с образованием различной сложности окислов цезия и вхождение в решетку кристалла не только карбонат-ионов, но и продуктов разложения Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а также возможность нахождения карбонат-ионов в решетке CsJ как в свободном состоянии, так и в виде комплексов карбонат-ион-анионная вакансия (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>—Va), изучение природы центров свечения, ответственных за сцинтилляции кристаллов CsJ (CO<sub>3</sub>), имеет важное значение не только для понимания физики сцинтилляционного процесса в этих кристаллах, но и для разработки технологии получения последних высокого сцинтилляционного качества.

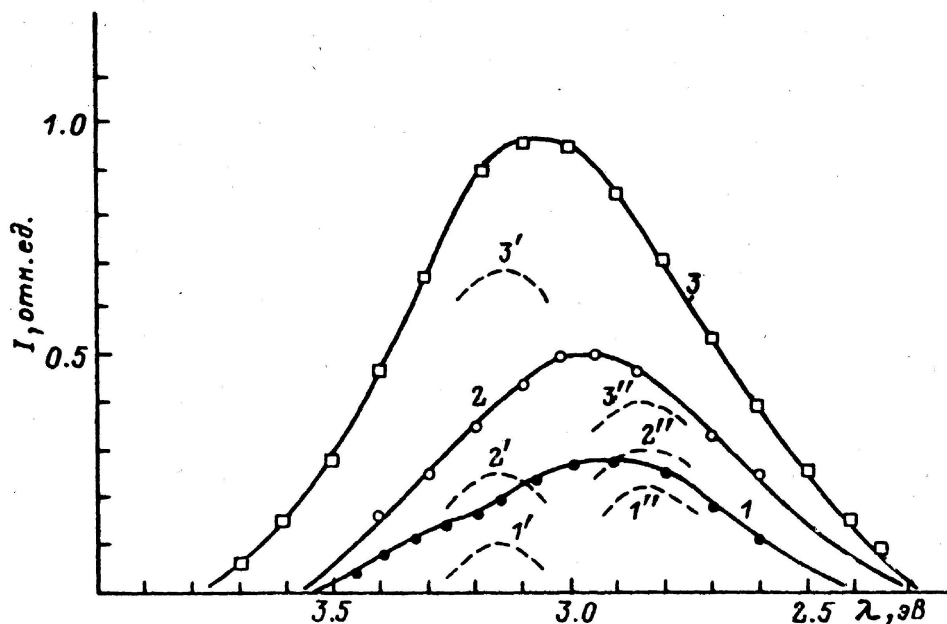


Рис. 1. Спектры РЛ кристаллов  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$ , содержащих  $4.5 \cdot 10^{-4}$  (1, 1', 1''),  $1.3 \cdot 10^{-3}$  (2, 2', 2'') и  $4.8 \cdot 10^{-3}$  (3, 3', 3'') мол%  $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$ .

В связи с вышеизложенным настоящая работа, являющаяся началом изучения спектрально-кинетических свойств кристаллов  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$  и состояния активирующей примеси в них, посвящена исследованию природы центров свечения, ответственных за сцинтилляции указанных кристаллов. С этой целью были проведены комплексные исследования влияния концентрации активирующей примеси и высокотемпературного отжига кристаллов  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$  на изменение их радиолуминесценции (РЛ) и спектров колебательного поглощения, а также влияние концентрации активатора на длительность сцинтилляционного импульса ( $\tau$ ) указанных кристаллов.

Исследованию подвергали прошедшие длительный отжиг при комнатной температуре образцы диаметром 30 мм и толщиной 5 мм, вырезанные из мо-

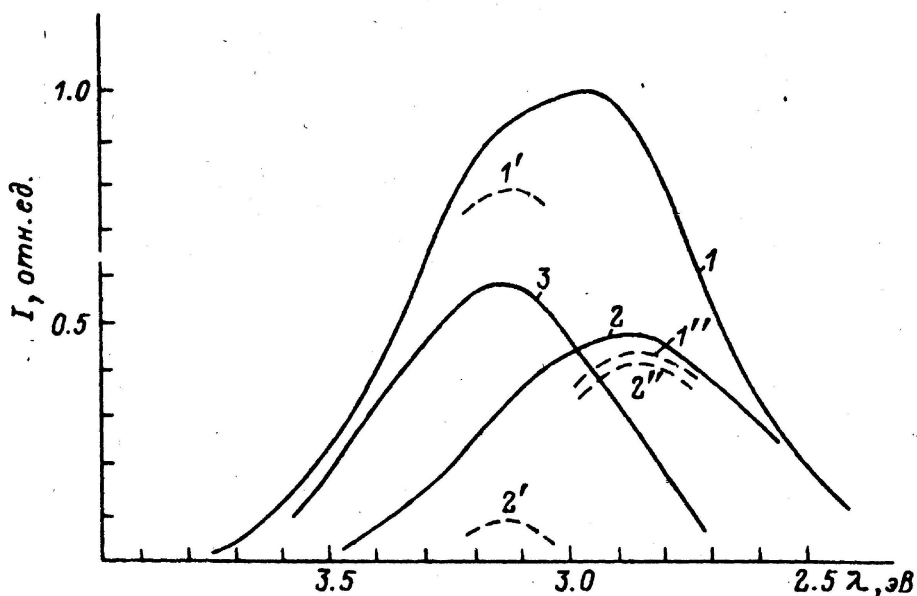
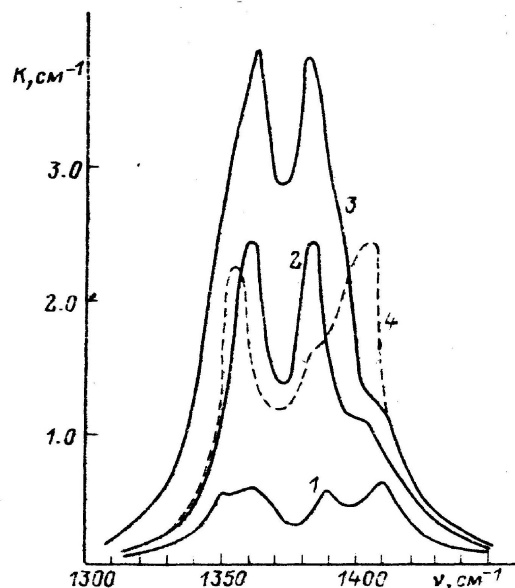


Рис. 2. Спектры РЛ кристалла  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$ , содержащего  $1.3 \cdot 10^{-3}$  мол%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , до (1, 1', 1'') и после (2, 2', 2'') отжига при 793 К; разностный спектр между кривыми 1 и 2 (3).

Рис. 5. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний иона  $\text{CO}_3^{2-}$  кристаллов  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$ , содержащих  $4.5 \cdot 10^{-4}$  (1),  $1.3 \cdot 10^{-3}$  (2, 4) и  $4.8 \cdot 10^{-3}$  (3) мол%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , до (1, 2, 3) и после (4) отжига при 793 К.



$1'—3'$  и  $1''—3''$ ) и близкими полуширинами. При этом полоса 3.15 эВ отличается более быстрым ростом интенсивности с увеличением содержания ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 1, кривые  $1'—3'$ ), обуславливающим сдвиг максимума спектров РЛ в высокоэнергетическую область, и резким ее снижением в закаленных кристаллах (рис. 2, кривые  $1', 2'$ ). Для полосы 2.85 эВ характерно не только незначительное увеличение интенсивности с концентрацией ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 1, кривые  $1''—3''$ ), но и нечувствительность к высокотемпературному отжигу (рис. 2, кривые  $1'', 2''$ ).

Длительный отжиг при комнатной температуре закаленных кристаллов полностью восстанавливает интенсивность полосы 3.15 эВ, а следовательно, и форму спектра РЛ. Наблюдаемая при этом линейная зависимость изменения интенсивности свечения 3.15 эВ от  $\sqrt{t}$  (рис. 3) указывает на то, что восстановление центров, ответственных за РЛ 3.15 эВ, обусловлено диффузионным процессом.

Полученные в результате разложения спектров РЛ исследуемых кристаллов интенсивности полос 3.15 и 2.85 эВ были использованы для оценки длительности затухания каждой из них путем экстраполяции зависимостей отношений интенсивностей этих полос  $I_{3.15}/I_{2.85}$  и  $I_{2.85}/I_{3.15}$  от величины  $\tau$  для данных кристаллов на нулевые значения указанных отношений. Согласно оценке длительности затухания РЛ 3.15 и 2.85 эВ соответствуют величине 1.4 и 3.4 мкс (рис. 4).

Таким образом, из вышеизложенного следует, что РЛ кристаллов  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$  обусловлена двумя типами центров свечения. Центрам I соответствует РЛ с  $\lambda_m = 3.15$  эВ и  $\tau_1 = 1.4$  мкс, а центрам II — РЛ с  $\lambda_m = 2.85$  эВ и  $\tau_2 = 3.4$  мкс. Центры I вносят основной вклад в РЛ кристаллов при высоких концентрациях ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , разрушаются высокотемпературным отжигом с последующим медленным восстановлением при комнатной температуре.

Существенная информация о природе центров свечения была получена в результате исследования колебательного поглощения кристаллов  $\text{CsJ}(\text{CO}_3)$ . В ИК спектрах поглощения исследуемых кристаллов, как и в [2], наблюдаются элементарные полосы деформационных  $\nu_2$ -,  $\nu_4$ -колебаний 880 и 680  $\text{cm}^{-1}$  и ряд полос в области валентных  $\nu_3$ -колебаний иона  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 5). Поглощение в этой области спектра кристаллов с минимальным содержанием активатора (рис. 5, кривая 1) характеризуется полосами 1355, 1365, 1385 и 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно [2], полоса в области 1415  $\text{cm}^{-1}$  связана с валентными колебаниями свободного иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , тогда как поглощение в области 1390  $\text{cm}^{-1}$  — с валентными колебаниями иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , возмущенного компенсирующей его заряд анионной вакансией. Природа полос 1355 и 1365  $\text{cm}^{-1}$  в литературе не рассмотрена.

С ростом содержания карбонат-ионов интенсивность всех полос поглощения увеличивается, при этом относительный вклад в поглощение полос 1355 и 1410  $\text{cm}^{-1}$  снижается (рис. 5, кривые 2, 3), вследствие чего, по-видимому, полоса 1355  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах кристаллов, содержащих более  $5 \cdot 10^{-4}$  мол%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , не разрешается. При высоких концентрациях активатора (рис. 5, кривые 2, 3) преобладающими в спектрах являются полосы 1365 и 1385  $\text{cm}^{-1}$  с практически

постоянным значением отношений их коэффициентов поглощения. Последнее указывает на то, что обе эти полосы связаны с одним и тем же центром — ассоциированным с анионной вакансией ионом  $\text{CO}_3^{2-}$ . Преимущественный рост интенсивностей полос 1365 и 1385  $\text{см}^{-1}$  с концентрацией активатора в кристаллах свидетельствует о том, что при высоком содержании карбонат-ионов последние в основном находятся в состоянии комплекса ( $\text{CO}_3^{2-}-V_a$ ).

Закалка исследуемых кристаллов после высокотемпературного отжига, когда вероятность разрыва связи  $\text{CO}_3^{2-}-V_a$  велика, приводит к существенному изменению их спектров колебательного поглощения. Интенсивность полос 1365 и 1385  $\text{см}^{-1}$  резко снижается, что сопровождается столь же резким ростом интенсивности полос 1355 и 1410  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5, кривая 4). При этом для всех закаленных кристаллов отношение интенсивностей полос 1355 и 1410  $\text{см}^{-1}$  в пределах  $\pm 3\%$  остается постоянным, что свидетельствует о принадлежности указанных полос одному и тому же состоянию иона  $\text{CO}_3^{2-}$ . По аналогии с [3], где рассмотрена структура колебательного поглощения в галогенидах цезия иона  $\text{SeO}_3^{2-}$  той же симметрии, что и ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , полоса 1355  $\text{см}^{-1}$ , как и полоса 1410  $\text{см}^{-1}$  [2], может быть отнесена к валентным колебаниям свободного иона  $\text{CO}_3^{2-}$  с пониженной от  $D_{3h}$  до  $C_{3v}$  симметрией за счет внедрения его в объемно-центрированную решетку CsJ.

Длительный отжиг закаленных от 793 К кристаллов при комнатной температуре полностью восстанавливает, как и в случае спектров РЛ, форму спектров ИК поглощения и характер процесса восстановления поглощения в полосах 1365 и 1385  $\text{см}^{-1}$ , т. е. образования комплекса ( $\text{CO}_3^{2-}-V_a$ ), такой же, как и восстановления РЛ 3.15 эВ (рис. 3).

Сопоставляя результаты исследования ИК поглощения и РЛ кристаллов CsJ ( $\text{CO}_3$ ), можно заключить, что люминесценция центров I (3.15 эВ) обусловлена комплексами ( $\text{CO}_3^{2-}-V_a$ ). Об этом свидетельствуют: преимущественный рост с концентрацией активатора связанных с комплексом полос ИК поглощения 1365 и 1385  $\text{см}^{-1}$  и полосы РЛ 3.15 эВ; резкое снижение и восстановление в диффузионном процессе интенсивности этих полос в соответствующих спектрах закаленных и отожженных при комнатной температуре кристаллов.

Что касается РЛ центров II (2.85 эВ), то проведенные в настоящей работе исследования не позволили установить ее природу, хотя убедительно свидетельствуют о том, что люминесценция 2.85 эВ не связана с примесью карбонат-ионов, поскольку ее интенсивность не претерпевает изменения после высокотемпературного отжига кристаллов и незначительно увеличивается с ростом концентрации активатора. Последнее может быть связано с наличием в расплаве сопутствующей карбонату цезия примеси, которая, входя в решетку CsJ, создает центры, ответственные за РЛ 2.85 эВ. Такой примесью могут быть окислы цезия, образующиеся в результате частичного термического разложения  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в процессе выращивания кристаллов, что подтверждается полученными нами результатами при исследовании вхождения ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в кристаллы CsJ. Из соображений изоморфности и условий выращивания наиболее вероятным представляется вхождение в решетку иодида цезия ионов  $\text{O}_2^{2-}$ , с которыми, как предполагается в [4], связано свечение 2.85 эВ преднамеренно неактивированных кристаллов CsJ.

#### Список литературы

- [1] Виноградова Э. Л., Горилецкий В. И., Панова А. Н., Шахова К. В., Шпилинская Л. Н., Эйдельман Л. Г. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 5. С. 1185—1186.
- [2] Смольская Л. П., Дорохова В. В. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 44—47.
- [3] Бойко В. В. // Автореф. канд. дис. Киев, 1980. 15 с.
- [4] Shiran N. V., Charkina T. A., Goriletskiy V. I., Mitichkin A. I., Shlyahurov V. V. // Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation. Riga, 1991. N 4.