

КРИСТАЛЛЫ CsJ ДЛЯ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

© 2007 г. А. М. Кудин*, канд. физ.-мат. наук; А. И. Митичкин*, канд. хим. наук; Т. А. Чаркина*; Б. Г. Заславский*, доктор техн. наук; Ю. А. Загоруйко**, доктор техн. наук; С. И. Васецкий*; П. В. Матейченко**, Т. П. Реброва*, канд. хим. наук

* Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, г. Харьков, Украина

** Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков, Украина

Исследованы инфракрасные (ИК) спектры поглощения кристаллов CsI, выращенных с добавкой соли двухвалентного европия. Кристаллы диаметром 250 и высотой 350 мм выращены модифицированным методом Киропулоса с подпиткой расплавом, в котором используется тигель-питатель специальной конструкции. Показано, что добавка в питатель сильного восстановителя позволяет получать кристаллы, в ИК спектрах которых отсутствуют полосы поглощения кислородсодержащих анионов. Образующаяся в расплаве окись европия осаждается на дне питателя и не попадает в зону роста. Коэффициент объемного поглощения таких кристаллов на длине волны 10,6 мкм находится в пределах $(2-6) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что расширяет возможности их практического применения.

Коды OCIS: 160.0160.

Поступила в редакцию 17.01.2007.

Кристаллы CsJ используются в качестве пассивных элементов ИК техники (окна, линзы, световоды и др.) [1]. Достоинством материала является исключительно широкая область прозрачности от 0,25 до 64 мкм [2]. Существенным недостатком этих кристаллов является то обстоятельство, что соли йодидов щелочных металлов очень трудно очищаются от примесей. По этой причине в ИК спектре выращенных кристаллов практически всегда присутствуют полосы поглощения примесных молекулярных анионов, главным образом CO_3^{2-} , CNO^- и SO_4^{2-} . Особенно остро эта проблема возникает при выращивании крупногабаритных кристаллов [3]. Несмотря на то что интенсивность полос поглощения указанных молекулярных анионов невелика, изменение пропускания ΔT в максимуме полос поглощения превышает 1% даже для образцов толщиной 1 см.

Существующие методы очистки расплава практически гарантируют получение слитков, свободных от примесей CO_3^{2-} и SO_4^{2-} [4]. Однако эффективные методы удаления примеси CNO^- нам неизвестны. Как правило, прозрачность кристаллов CsJ минимальна именно в полосе поглощения на 2150 см^{-1} , принадлежащей колебаниям иона CNO^- [5].

Кристаллы CsJ, как чистые, так и активированные таллием, используются также в сцинтилляционной технике для детектирования заряженных частиц и квантов [6, 7]. В последнее время много внимания уделяется активированию кристаллов CsJ ионами Eu^{2+} для получения центров свечения с люминесценцией в области 445 нм [8], а также соактивированию европием кристаллов CsJ:Tl с целью снижения послесвечения в миллисекундном диапазоне [9]. В работах [8, 9] спектры ИК поглощения не изучались. Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании влияния добавки европия на

прозрачность выращенных кристаллов в диапазоне длин волн от 0,25 до 25 мкм.

Для выращивания кристаллов мы использовали модифицированный метод Киропулоса с подпиткой расплавленным сырьем [10]. Особенностью метода является применение тигля-питателя, который состоит из конусного тигля и питателя в виде тора, расположенного под тиглем (рис. 1). Такая конструкция позволяет производить очистку расплава на стадии плавления сырья и выдержки расплава, а

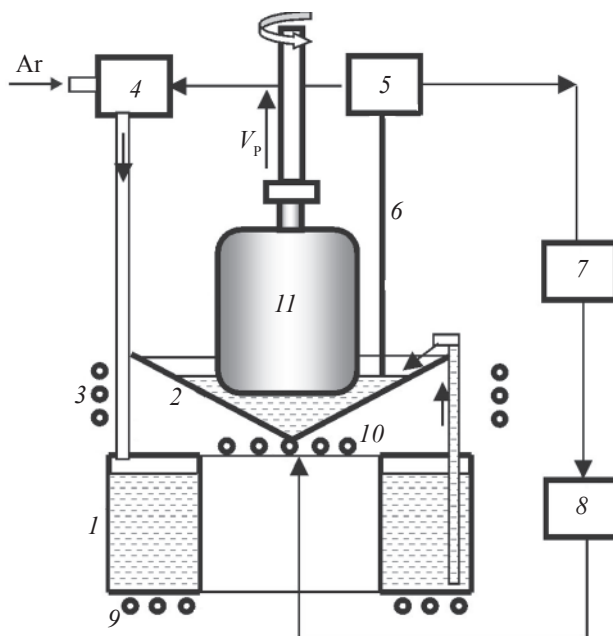


Рис. 1. Схема ростовой установки: 1 – питатель, 2 – тигель, 3 – боковой нагреватель, 4 – газовый клапан, 5 – блок управления подпиткой, 6 – датчик уровня расплава, 7 – компьютер, 8 – блок коррекции температуры, 9 – нагреватель питателя, 10 – донный нагреватель, 11 – кристалл.

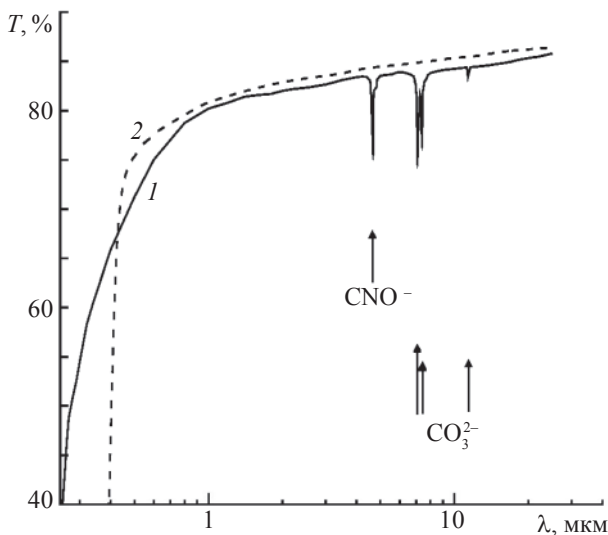


Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов CsI (1) и CsI:Eu (2). Толщина образцов 4 см.

также в процессе роста [4]. Выращивались кристаллы CsJ и CsJ:Tl диаметром 250 и высотой 350 мм. Европий вводился в питатель тигля вместе с шихтой в виде соли EuJ_2 . Слитки, выращенные в атмосфере аргона, визуально были прозрачны и обладали характерной для ионов Eu^{2+} синей люминесценцией при освещении дневным светом. Если в атмосферу печи вводился кислород, кристаллы приобретали большое количество светорассеивающих центров, а на дне платинового тигля выпадал осадок в виде белого мелкодисперсного порошка.

Спектры поглощения кристаллов изучались в широкой области спектра с помощью спектрофотометров СФ-8 (0,24–2,5 мкм) и UR-20 (2–25 мкм). Спектры люминесценции и возбуждения регистрировались в видимом и ультрафиолетовом диапазонах на приборе КСВУ-23. Для анализа элементного состава осадка в тигле использовался сканирующий электронный микроскоп ISM-820 с системой энергетического дисперсионного микроанализа “Link AN 10185S”. Коэффициент объемного поглощения на длине волны 10,6 мкм определялся calorиметрическим методом с помощью CO_2 -лазера по методике, описанной в работе [11].

На рис. 2 (кривая 1) приведен ИК спектр поглощения типичного кристалла CsJ. Кристалл прозрачен начиная с 240 нм во всем исследованном диапазоне длин волн. Однако в спектре наблюдаются указанные стрелками слабые полосы селективного поглощения анионных примесей CO_3^{2-} (880, 1380 и 1410 cm^{-1}) [12] и CNO^- (2150 cm^{-1}) [5, 12].

Спектр образца CsJ, выращенного с добавкой EuJ_2 , представлен на рис. 2 (кривая 2). Видно, что в спектре отсутствуют полосы поглощения в ИК об-

ласти. Интенсивные полосы поглощения наблюдается в области 330–360 нм. По литературным данным эти полосы связаны с поглощением света ионами двухвалентного европия [7]. Люминесценция кристалла CsJ:Eu имеет максимум 445 нм при возбуждении светом с $\lambda = 350$ нм. Положение и форма полосы люминесценции хорошо совпадают с литературными данными [7, 8].

Высокая прозрачность кристаллов CsJ:Eu в ИК области предопределяет использование этого материала в качестве пассивных элементов ИК техники. Действительно, коэффициент объемного поглощения на длине волны 10,6 мкм, определенный calorиметрическим методом, имеет низкие значения и составляет $(2-6) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Исследование кристаллов с центрами рассеяния света позволило ответить на вопрос о механизме влияния Eu^{2+} на прозрачность кристаллов в ИК области. На рис. 3 (кривая 2) приведен ИК спектр такого кристалла в области поглощения окислов (400–700 cm^{-1}). Спектр 3 представляет поглощение таблетки КВг, в которую запрессован белый осадок со дна тигля, а спектр 4 – то же с порошком Eu_2O_3 . Сравнение спектров 2–4 позволяет сделать вывод о том, что центры рассеяния света суть микровключения окиси европия в кристалле CsJ.

В пользу этого вывода также свидетельствуют результаты исследований белого осадка, извлеченного со дна тигля. На изображении сканирующего электронного микроскопа осадок представляет собой слипшийся конгломерат частиц. Электронный

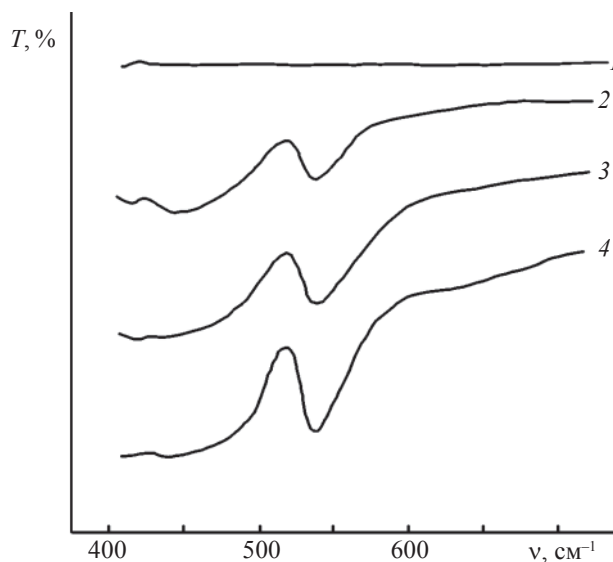


Рис. 3. ИК спектры в области поглощения окислов. 1 – прозрачный кристалл CsJ:Eu, 2 – кристалл CsJ:Eu с центрами светорассеяния, 3 – таблетка КВг с белым осадком, извлеченным со дна тигля, 4 – таблетка КВг с окисью Eu_2O_3 .

пучок возбуждает в осадке характеристическое рентгеновское излучение только трех химических элементов: европия, кислорода и лантана. Отметим, что лантан в виде примеси присутствует и в исходной соли EuJ_2 . Кроме этого, исследование люминесцентных свойств осадка показало, что рентгеновское излучение возбуждает в нем люминесценцию в узкой полосе 613 нм, которая характерна для ионов трехвалентного европия Eu^{3+} . Спектр люминесценции осадка совпадает с результатами работы [13] по исследованию свечения окиси европия. На основании полученных результатов можно однозначно утверждать, что ионы Eu^{2+} эффективно взаимодействуют с кислородсодержащими примесями в расплаве CsJ и конечным продуктом реакции является Eu_2O_3 .

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что модифицированный метод Киропулоса с подпиткой расплавом позволяет выращивать монокристаллы CsJ высокого оптического качества. Введение соли EuJ_2 в питатель платинового тигля приводит к эффективной очистке расплава от кислородсодержащих примесей. Образующаяся окись европия осаждается на дне питателя и не попадает в зону роста. Выращенные крупногабаритные монокристаллы CsJ не имеют полос поглощения в среднем ИК диапазоне и обладают низким коэффициентом объемного поглощения на длине волны 10,6 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
2. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
3. Kudin A.M., Zaslavsky B.G., Vasetsky S.I., et al. Influence of Polyatomic Impurity Ions on the Growth Process of Alkali Metal Iodide Crystals // 4th Int. Conf. Cryst. Growth and Heat & Mass Transfer. Obninsk, Russia, 2001. P. 176–182.
4. Zaslavsky B.G., Suzdal V.S., Kudin A.M., et al. Characteristic Features of Automated Growth of Large Scintillation Alkali Halide Single Crystals Free of Oxygen-containing Impurities // 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications. Moscow, 2000. P. 663–667.
5. Gordon D.J., Smith D.F. Infrared studies on cesium cyanate in CsJ // Spectrochim. Acta. 1974. V. 30A. P. 2047–2054.
6. Глобус М.Е., Гринева Б.В. Неорганические сцинтилляторы: новые и традиционные материалы. Харьков: Акта, 2001. 408 с.
7. Баранов В.А., Калинин В.А., Карпунин В.В. и др. Спектрометр РИВЕТА для изучения редких и запрещенных распадов мюонов и пионов // ПТЭ. 2005. № 2. С. 39–48.
8. Seo H.J., Zhang W.S., Tsuboi T., et al. Luminescence properties of a CsI crystal doped with Eu^{2+} ions // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 344. P. 268–271.
9. Nagarkar V.V., Ovechkina E.E., Miller S.R., et al. Luminescence properties of CsI:Tl crystals codoped with Eu // Functional Materials. 2005. V. 12. P. 645–651.
10. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt // J. Cryst. Growth. 1999. V. 200. P. 476–482.
11. Дианов Е.М., Митичкин А.И., Панова А.Н. и др. Измерение коэффициентов объемного и поверхностного поглощения высокопрозрачных твердых тел в области излучения CO_2 -лазера // Квант. электрон. 1980. Т. 7. № 6. С. 1345–1347.
12. Гринева Б.В., Шпилинская Л.Н., Ковалева Л.В. и др. Фото- и радиационно-химические превращения карбонат ионов в кристаллах CsJ и CsJ(Tl) // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 1. С. 57–62.
13. Бурачас С.Ф., Кухтина Н.Н., Рыжиков В.Д. и др. Рентгенолюминесценция материалов на основе силикатов гадолиния и европия // Неорганич. материалы. 1993. Т. 29. № 8. С. 1133–1135.