

05;07;12

## Люминесцентные свойства кристаллов иодистого кальция

© С.С. Новосад

Львовский государственный университет им. И. Франко,  
290602 Львов, Украина

(Поступило в Редакцию 9 февраля 1998 г.)

Приведены результаты исследования влияния условий получения, температуры и действия рентгеновского излучения на люминесцентные свойства сцинтилляционных кристаллов иодистого кальция. На основании полученных результатов исследования спектральных характеристик кристаллов  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$  при оптическом и рентгеновском возбуждении в температурном интервале 90–400 К с учетом данных исследования люминесцентных свойств кристаллов иодистого кальция, активированных примесями  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , сделано предположение, что полоса 236 нм, наблюдаемая в спектрах возбуждения кристаллов иодистого кальция, может быть вызвана неконтролируемой примесью водорода. Свечение этих кристаллов с максимумом в области 395 нм приписано излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на ионах  $\text{H}^-$ .

Среди неорганических спектрометрических сцинтилляторов кристаллы  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  характеризуются самым большим световыходом и наилучшим энергетическим разрешением [1–3]. Люминесцентные свойства сцинтилляторов на основе иодистого кальция исследованы мало, что связано с сильной гигроскопичностью соединения и трудностью получения чистых и совершенных кристаллов [1,2]. В данной работе представлены результаты исследования влияния условий получения, температуры и действия рентгеновского излучения на люминесцентные свойства сцинтилляционных кристаллов  $\text{CaI}_2$ .

В спектрах возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов иодистого кальция, выращенных методом Стокбаргера в вакуумированных кварцевых ампулах из соли, очищенной ионно-обменным методом [3], при температуре 295 К на длинноволновом спаде экситонного поглощения обнаруживается полоса 236 нм. Полоса возбуждения 236 нм чувствительная к условиям получения кристаллов. Ее интенсивность ослабляется при активации  $\text{CaI}_2$  кислородсодержащей примесью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [3] и галоидом из газовой фазы, при высокодозном рентгеновском облучении, отжиге и старении кристаллов [4]. Интенсивность этой полосы возрастает при непрерывной вакуумной откачке ампулы в процессе роста, при закалке образцов и увеличении чистоты кристаллов.

Спектры возбуждения и ФЛ кристалла  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$ , выращенного из шихты, которая перед ростом термически обрабатывалась до температуры плавления соединения в атмосфере водорода, показаны на рис. 1. Из рис. 1, *a* следует, что спектр возбуждения при температуре 295 К этого кристалла также представлен полосой 236 нм (кривая 1). При понижении температуры кристалла до 90 К интенсивность этой полосы ослабляется (кривая 2). Тушение полосы возбуждения 236 нм при нагреве кристалла до температуры 400 К сопровождается возникновением новой полосы с максимумом в области 244 нм (кривая 3).

Спектр ФЛ кристалла  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$  при 295 К совпадает со спектром ФЛ  $\text{CaI}_2$  и содержит широкую элементарную

полосу с максимумом в области 410 нм (рис. 1, *b*, кривая 1). При температуре 90 К спектр ФЛ  $\text{CaI}_2$  с примесью водорода характеризуется полосой 390 нм (рис. 1, *b*, кривая 2). Максимум этой полосы на 10–15 нм расположен в более коротковолновой области, чем максимум полосы ФЛ преднамеренно неактивированного  $\text{CaI}_2$ . В спектре ФЛ  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$  при температуре 400 К наблюдается полоса 430 нм (рис. 1, *b*, кривая 3).

Наибольший выход рентгенолюминесценции (РЛ) неактивированного кристалла  $\text{CaI}_2$ , выращенного методом Стокбаргера, обнаруживается в температурном интервале 180–280 К. В области этих температур спектры РЛ  $\text{CaI}_2$  подобны спектрам ФЛ и представлены полосой 410–415 нм. Ослабление интенсивности РЛ при нагревании кристалла до 400 К или при его охлаждении до 90 К относительно указанного температурного интервала (рис. 2, *a*, кривая 1) сопровождается смеще-

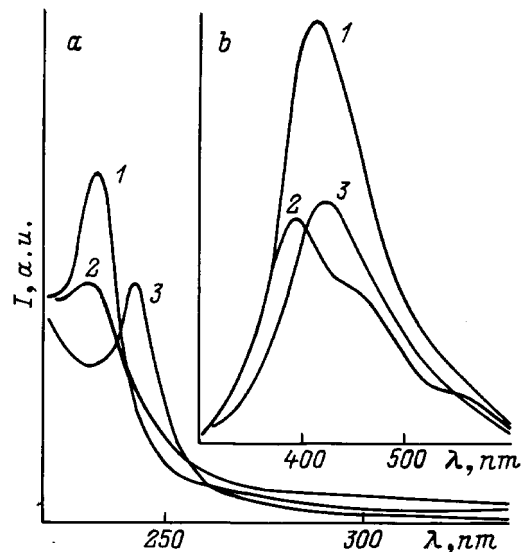
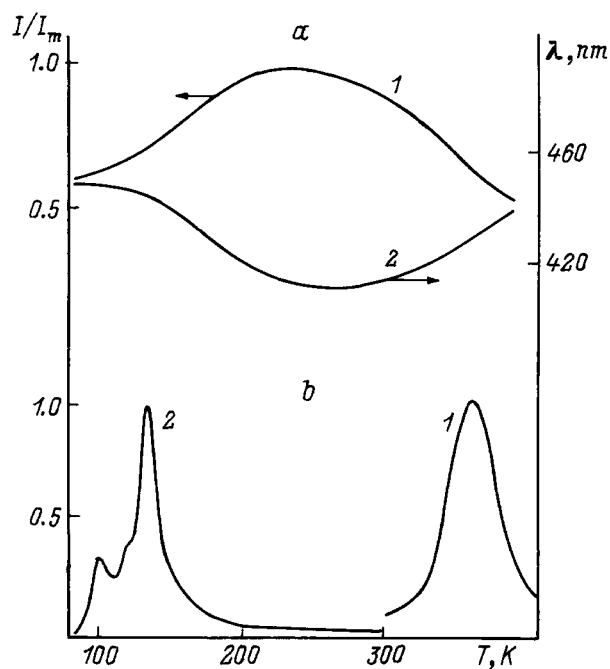


Рис. 1. Спектры возбуждения (*a*) и фотолюминесценции (*b*) кристалла  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$  при температурах 295 К (1), 90 К (2) и 400 К (3).



**Рис. 2.** *a* — температурная зависимость интенсивности (1) и положения максимума полосы рентгенолюминесценции (2) кристалла  $\text{CaI}_2$ ; *b* — кривые ТСЛ этого кристалла, рентгеноизлученного при 295 (1) и 90 К (2).

нием максимума полосы люминесценции в области 430 и 445 nm соответственно (рис. 2, *a*, кривая 2). Температурная зависимость интенсивности и спектрального состава РЛ кристалла  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$  близки аналогичным характеристикам неактивированного  $\text{CaI}_2$ .

Установлено, что спектры РЛ кристаллов  $\text{CaI}_2$ , выращенных методами Киропулоса и зонной плавки, подобны спектрам РЛ кристаллов  $\text{CaI}_2$ , выращенных методом Стокбаргера.

Ослабление интенсивности полосы возбуждения 236 nm в процессе облучения иодистого кальция рентгеновскими лучами при 295 К не приводит к возникновению наведенного радиацией поглощения в спектральной области 250–650 nm. При этом обнаруживается слабое запасание кристаллом светосуммы, которая при его нагревании реализуется в пике термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при 365 К (рис. 2, *b*, кривая 1). Термическое или оптическое ( $\lambda > 650$  nm) освобождение запасенной в  $\text{CaI}_2$  светосуммы приводит к восстановлению полосы возбуждения 236 nm.

При температуре 90 К кристаллы иодистого кальция в процессе рентгеновского облучения запасают примерно на два порядка большую светосумму, чем при 295 К. На кривой ТСЛ кристалла  $\text{CaI}_2$ , выращенного методом Стокбаргера, кроме интенсивного неэлементарного пика с максимумом в области 138 К обнаруживаются дополнительные слабые пики при 100 и 120 К (рис. 2, *b*, кривая 2). Активация кристалла иодистого кальция из раствора кислородсодержащей примесью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к перераспределению интенсивности в пользу пика

при 100 К. Из этих данных следует, что уровни захвата кристаллов  $\text{CaI}_2$ , ответственные за пики ТСЛ в интервале температур 90–150 К, могут быть обусловлены как тепловыми дефектами, так и дефектами, связанными с неконтролируемой примесью кислорода и водорода.

Следует отметить, что кристаллы  $\text{CaI}_2$  при 90 К запасают светосумму, примерно на порядок меньшую, чем  $\text{NaI}:\text{Tl}$ , при этом не уступают при 295 К этому сцинтиллятору по радиационной стойкости. При регистрации  $\gamma$ -излучения источника  $^{137}\text{Cs}$  полученные неактивированные кристаллы  $\text{CaI}_2$  характеризовались энергетическим разрешением 4.5–6.0% и в 1.5–1.9 раза большим световыходом, чем сцинтиллятор  $\text{NaI}:\text{Tl}$ .

Анализ полученных данных с учетом данных исследования спектрального состава ТСЛ, фосфоресценции и фотостимулированной люминесценции кристаллов  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{H}_2$  и данных исследования спектральных характеристик кристаллов  $\text{CaI}_2:\text{Ca}$ ,  $\text{CaI}_2:\text{Cl}$ ,  $\text{CaI}_2:\text{Br}$ ,  $\text{CaI}_2:\text{Ca}(\text{OH})_2$  показал, что неэлементарные полосы свечения кристаллов иодистого кальция в спектральной области 300–650 nm могут быть представлены компонентами с максимумом около 345, 395, 425 и 520 nm, при этом основной компонент свечения с максимумом при 395 nm сильно чувствителен к действию ионизирующего излучения и температуры.

Полоса возбуждения 236 nm кристаллов иодистого кальция по своим особенностям подобна *u*-полосе, наблюдаемой в спектрах поглощения щелочно-галогидных кристаллов [5]. Это обстоятельство указывает на возможность ее связи с ионами водорода  $\text{H}^-$ , присутствующими в кристаллах иодистого кальция в качестве неконтролируемой примеси. Свечение  $\text{CaI}_2$  с максимумом в области 395 nm можно приписать излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на ионах  $\text{H}^-$  [4,5]. Собственное свечение иодистого кальция в полосе 325 nm, обусловленное автолокализованными экситонами, обнаруживается при рентгеновском возбуждении кристаллов в интервале температур 4.2–60 К. При температуре 90 К это свечение в спектрах РЛ этих кристаллов проявляется в виде слабовидимой ступеньки в области 310–340 nm.

## Список литературы

- [1] Hofstadter R., O'Dell E.W., Schmidt S.T. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1964. Vol. NS-11. N 3. P. 12–14.
- [2] Викторов Л.В., Скориков В.М., Жуков В.М., Шульгин Б.В. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1991. Т. 27. № 10. С. 2005–2029.
- [3] Новосад С.С. // Вестник Львовского ун-та. Сер. Физ. Вып. 11. Экспериментальная и теоретическая физика. Львов: Вища школа, 1976. С. 44–47.
- [4] Новосад С.С., Глосковская Н.К. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1978. Ч. 1. С. 143–144.
- [5] Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1992. 161 с.