

ДЕЙСТВИЕ ЖЕСТКИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ
ИОНОВ TR^{3+} В КРИСТАЛЛАХ

Ю.К.Воронько, А.А.Каминский, В.В.Осико

В настоящей работе нами обнаружен новый эффект воздействия жесткого излучения на кристаллы с примесью TR^{3+} , заключающийся в изменении структуры и оптических свойств центров TR^{3+} .

Известно явление окрашивания кристаллов с примесью трехвалентных редкоземельных элементов (TR^{3+}) под действием жестких излучений: γ -лучей, нейтронов, дейtronов, быстрых электронов. Однако появляющееся при этом поглощение (а в некоторых случаях и люминесценция) связаны либо с образованием собственных центров окраски, либо с переходом TR^{3+} в двухвалентное состояние^[1-4].

Исследование проводилось на кристаллах $CaF_2-Nd^{3+} 0,3$ вес%; $CaF_2-Eu^{3+} 0,3$ вес.% и $CaF_2-Eu^{3+} 0,3$ вес.% (тип I), синтезированных по методике, описанной в работе^[5]. На рис. I, а

приведен спектр поглощения при 77°K кристалла $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{-Na}^{3+} 0,3$ вес.%., снятый на дифракционном спектрометре ДФС-12. Спектр соответствует переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. Буквами L на рисунке обозначены линии, принадлежащие центрам тетрагональной симметрии, M и N - линиям двух типов ромбических центров [6]. На рис. I, б приведен спектр поглощения этого же кристалла после облучения γ -лучами Co^{60} ($1,25$ Мэв, доза - 10^7 р). Из рисунка видно, что в результате облучения интенсивность некоторых линий существенно уменьшилась

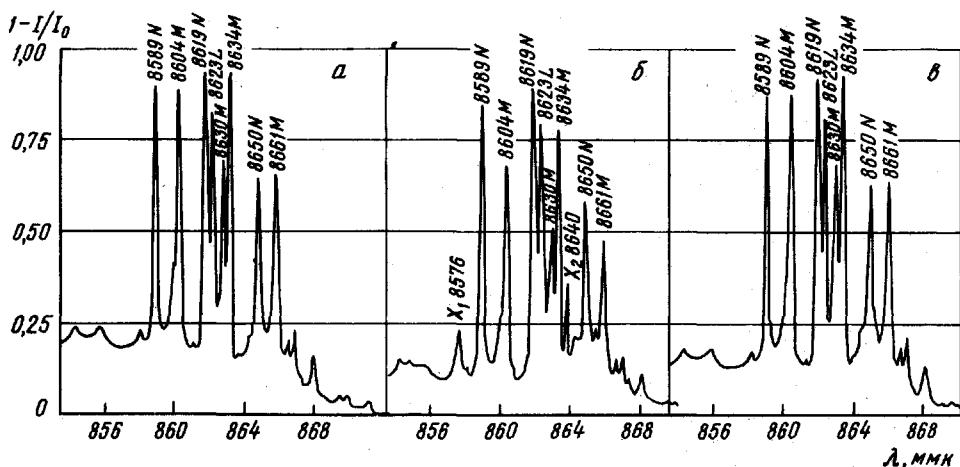


Рис. I. Спектр поглощения при 77°K кристалла $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{-Na}^{3+}$ 0,3 вес.% (переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$): а - до облучения; б - после облучения γ -лучами Co^{60} ($1,25$ Мэв), доза - 10^7 р; в - после нагрева облученного кристалла в течение часа при 300°C

и, кроме того, появились новые линии (8576 и 8640 Å). В таблице приведены отношения коэффициентов поглощения в максимумах линий до и после облучения. Сравнивая эти величины, легко заметить, что: 1) линии, составляющие одну систему, уменьшаются одинаково и 2) наиболее сильно уменьшаются линии системы M , интенсивность линий системы N падает меньше, система L практически не изменяется. После нагревания облученного кристалла в течение часа при температуре $250 + 300^{\circ}\text{C}$ полностью восстанавливается его первоначальный спектр (рис. I, в).

Ca F ₂ - Nd ³⁺				Ca F ₂ - Eu ³⁺				Ca F ₂ - Er ³⁺			
Тип	$\lambda, \text{\AA}$	$K_{\text{обнн}} / K_{\text{исх}}$	$K_{\text{беср}} / K_{\text{исх}}$	Тип	$\lambda, \text{\AA}$	$K_{\text{обнн}} / K_{\text{исх}}$	Тип	$\lambda, \text{\AA}$	$K_{\text{обнн}} / K_{\text{исх}}$	Тип	$\lambda, \text{\AA}$
N	8589	0,99	1,00	L	4460	1,08	L	5241,4	0,89		
M	8604	0,59	1,00	N	4461	0,51	M	5253,4	0,75		
N	8619	0,94	0,99	M	4464,5	0,66	L	5255	0,93		
L	8623	1,01	1,01	L	4465,4	1,10	M	5255,9	0,70		
M	8630	0,66	1,03	L	4468	1,05	M	5256,8	0,56		
M	8634	0,61	1,02	L	4469,6	0,96	N*	5257,7	0,83		
N	8650	0,93	1,01	M, N	4473	0,79	N*	5258,7	1,16		
M	8661	0,61	1,02	L	4475,4	1,08	M	5260,2	0,68		
L	8683	0,92	1,06	P	4478,9	0,39					
				P	4489,7	0,42					
				P	4492,5	0,62					

* На эти линии налагаются другие, делющие анализ неточным.

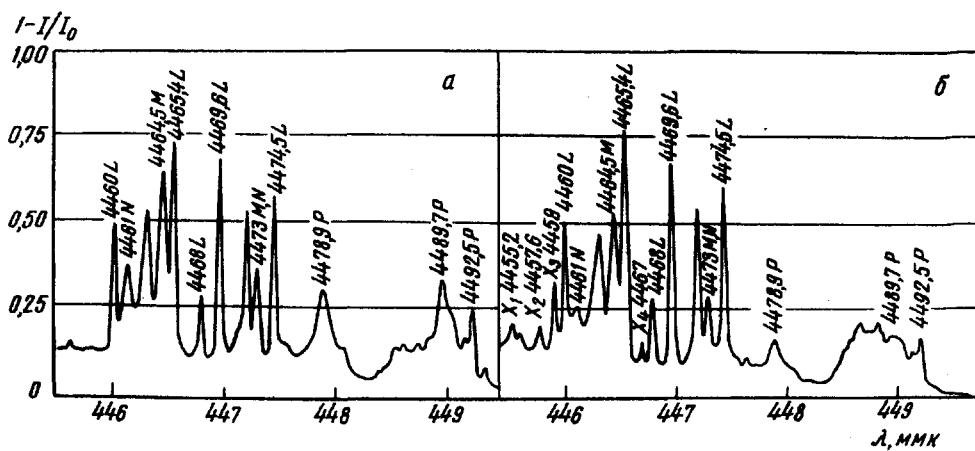


Рис.2. Спектр поглощения при 77°K кристалла $\text{CaF}_2 - \text{Eg}^{3+}$ 0,3 вес.% (переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$): а - до облучения; б - после γ -облучения ($I, 25 \text{ Мэв}; 10^7 \text{ р}$)

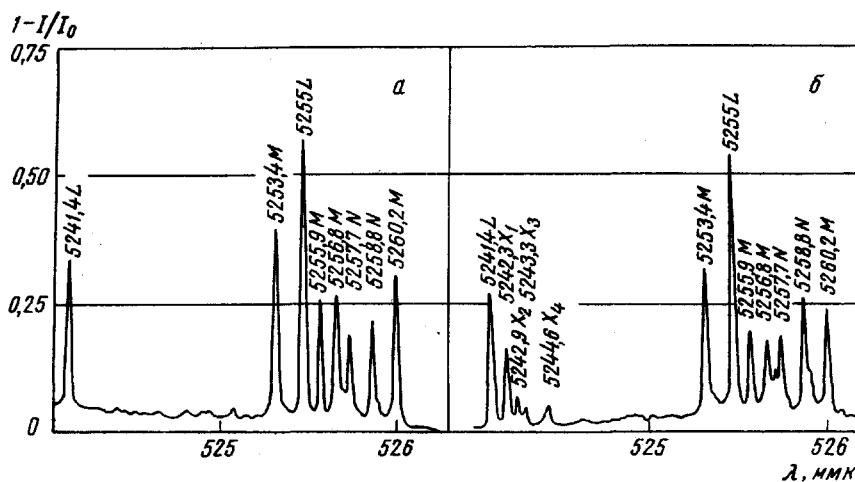


Рис.3. Спектр поглощения при 77°K кристалла $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{3+}$ 0,3 вес% (переход ${}^3F_0 \rightarrow {}^3D_1$): а - до облучения; б - после γ -облучения ($I, 25 \text{ Мэв}; 10^7 \text{ р}$)

На рис. 2 и 3 в таблице приведены аналогичные данные для кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Eg}^{3+}$ 0,3 вес.% и $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{3+}$ 0,3 вес.% . Как видим, характер изменений в спектрах поглощения этих кристаллов в принципе такой же, как у $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ 0,3 вес.% . При нагревании до 300°C , так же как в кристаллах с Nd^{3+} , восстанавливается исходный спектр.

Таким образом, сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод, что под действием γ -облучения происходит изменение структуры оптических центров TR^{3+} : некоторые центры (а именно M и N) разрушаются и вместо них появляются новые, неизвестной пока структуры. Возможны два механизма превращений центров TR^{3+} :

1. Ионный механизм. Этот механизм предполагает диссоциацию центров, т.е. их разрушение. В результате диссоциации концентрации центров M и N уменьшаются, а входившие в их состав ионы TR^{3+} оказываются уже в других электрических полях и соответственно оптические свойства их отличаются от исходных. С помощью таких представлений легко объяснить тот факт, что линии поглощения центров низких симметрий уменьшаются, а линии центров тетрагональной симметрии – нет. Известно [7], что центры низких симметрий сложнее по структуре, в их состав входит несколько ионов TR^{3+} и межузельных ионов фтора. Энергии связи этих ионов меньше, чем в более простых по структуре тетрагональных центрах. Ясно, что вероятность разрушения сложных центров больше, чем простых.

2. Электронно-дырочный механизм. В результате интенсивной внутренней ионизации при γ -облучении большое число электронов и дырок локализуются на различного рода уровнях локализации. В случае, если локализация электронов или дырки происходит достаточно близко от иона TR^{3+} , симметрия его кристаллического поля изменяется, что равносильно образованию центра нового типа. С помощью этого механизма хорошо объясняется температурная неустойчивость возникшего после облучения состояния кристалла, восстановление исходных структур центров. Пока неясно, какой из рассмотренных механизмов преобладает.

В заключение следует отметить, что обнаруженный в настоящей работе эффект может быть использован для анализа оптических центров TR^{3+} в кристаллах по неоднородному изменению интенсивностей линий поглощения после облучения.

Кроме того, изучение оптических свойств центров TR^{3+} в облученных кристаллах может дать ценную информацию о характере процес-

сов, протекающих при взаимодействии жестких излучений с кристаллическим веществом.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
29 сентября 1965 г.

Литература

- [1] D.S. Mc. Clure, Z.J.Kiss. J.Chem. Phys., 39, 3251, 1963.
- [2] P.K. Fong. J. Chem.Phys., 41, 245, 1964.
- [3] P.K. Fong , P.N. Yocom. J. Chem. Phys., 41, 1383, 1964.
- [4] В.А.Архангельская. Оптика и спектроскопия, 17, 628, 1964.
- [5] Д.К.Воронько, В.В.Осико, В.Т.Удовенчик, М.М. Фурсиков. ФТТ, 7, 267, 1965.
- [6] Н.Е.Каск, Л.С.Корниенко, М.Факир. ФТТ, 6, 549, 1964.
- [7] В.В.Осико. ФТТ, 7, 1294, 1965.