

ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ $TR^{3+} \rightarrow TR^{2+}$ В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА

А.А.Каминский, В.В.Осико, М.М.Фурсиков

До настоящего времени эффект восстановления трехвалентных редкоземельных ионов (TR^{3+}) в двухвалентное состояние, находящихся в кристаллах CaF_2 в качестве активатора, наблюдался лишь при воздействии жестких излучений (γ , нейтроны, дейтроны, быстрые электроны), при протекании химических реакций или при электролизе. Валентный переход $TR^{3+} \rightarrow TR^{2+}$ сопровождается характерным для каждого иона окрашиванием кристалла [1-3].

В настоящем письме описан эффект фотовосстановления ионов Nd^{3+} в кристаллах CaF_2 (тип I) в двухвалентное состояние при воздействии мощных импульсов света.

Исследования проводились на кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ 0,5 вес. % (тип I) при 300°K, синтезированных по методике, описанной ранее [4]. Помимо кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$, нами были изучены кристаллы, содержащие, кроме неодима, небольшие примеси кислорода (O^{2-}) и церия (Ce^{3+}). Исследуемые образцы CaF_2 представляли собой цилиндрические стержни длиной ~75 мм и диаметром ~6,5 мм. Излучателями мощных световых импульсов служили ксеноновые лампы ИФП-800, помещенные в эллиптический осветитель. Необходимо отметить, что экспериментальная установка и обработка кристаллов позволяли получать индуцированное излучение.

Методика исследования эффекта фотовосстановления состояла в следующем. Предварительно, до облучения кристаллов, записывались их спектры поглощения и люминесценции при 77 и 300°K на приборах $SP-700$ и ДФС-12 с таким расчетом, чтобы их можно было сравнивать со спектрами облученных кристаллов. Затем образцы помещались в осветительную камеру, где подвергались воздействию мощными импульсами света. После облучения проводилось повторное исследование их оптических спектров.

После воздействия света кристаллы $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ (тип I) приобретали светлорыжевую окраску. Детальный анализ оптических спектров этих кристаллов показал, что появляются полосы поглощения, характерные для ионов Nd^{2+} в CaF_2 [2], при этом какого-либо заметного изменения в интенсивностях компонент исходного иттарковского спектра ионов Nd^{3+} не наблюдается.

На рис. I приведены спектры поглощения при 300°K кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ (тип I) до и после облучения, полученные на спектрофотометре $SP-700$. На рис. I,а показан спектр необлученного кристалла $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ (тип I), а на рис. I,б идентичного кристалла после 1000 импульсов света (полный спектр лампы ИФП-800) с энергией 500 дж в одной вспышке. Как видно, после облучения появилось сильное поглощение в ультрафиолетовой (УФ) и несколько полос в видимой и инфракрасной (ИК) областях. На рис. I,в приведен разностный спектр этих кристаллов, полученный, когда в одном канале $SP-700$ помещал-

ся необлученный кристалл, а в другом облученный. Видно, что разностный спектр является спектром поглощения двухвалентного иона неодима. На рис. 1, г для сравнения показан спектр поглощения кристалла CaF_2 (тип I), в котором Nd^{3+} восстановили путем γ -облучения на кобальтовой пушке (Co^{60}).

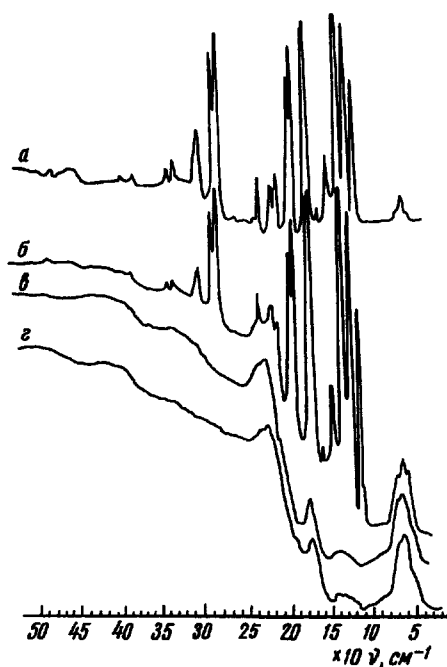


Рис. 1

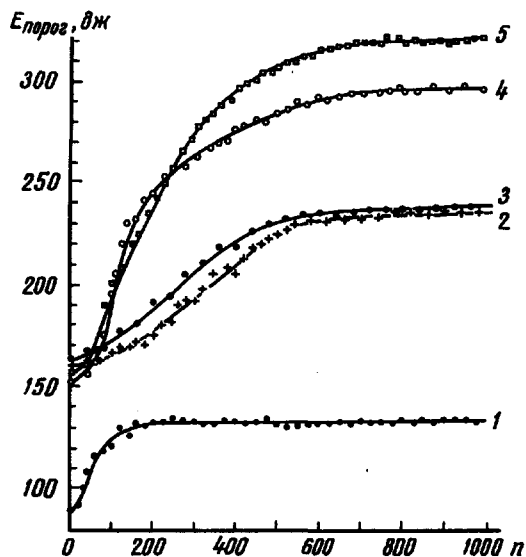


Рис. 2. Кривые "старения" чистых кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ (кривая 1) и с примесью O^{2+} и Ce^{3+} (кривые 2-5) в режиме генерации. $E_{4\gamma} = 500$ Дж (1); 330 Дж (2,3); 500 Дж (4); 800 Дж (5)

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют, что при облучении кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ (тип I) мощными световыми импульсами ионы Nd^{3+} восстанавливаются до Nd^{2+} .

Более подробно результаты изучения эффекта фотовосстановления в кристаллах типа $\text{CaF}_2 - \text{TR}^{3+}$ будут опубликованы в специальной работе, тем не менее уже сейчас можно сделать предварительные выводы. При облучении кристаллов импульсами света происходит образование свободных электронов и дырок в энергетических зонах. Поскольку ширина запрещенной зоны CaF_2 равна $\sim 10,6$ эв [1], то этот процесс ионизации, по-видимому, связан либо с двухфотонным механизмом, либо од

с ионизацией примесных уровней с энергией $< 6,2$ эв (2000 \AA). Свободные электроны, захватываясь ионами Nd^{3+} , образуют ионы Nd^{2+} , которые и обуславливают наблюдаемый эффект.

Далее оказалось, что на эффект фотовосстановления оказывает влияние некоторые посторонние примеси. Так, например, примеси O^{2-} и Ce^{3+} способствуют валентному переходу неодима. Кристаллы, содержащие эти примеси, при прочих равных условиях содержат Nd^{2+} больше, чем "чистые" кристаллы $CaF_2 - Nd^{3+}$. Мы считаем, что это обусловлено тем, что примесные ионы O^{2-} и Ce^{3+} могут создавать дополнительные уровни дырочной локализации, и тем самым увеличивать устойчивость образующихся ионов Nd^{2+} , которые в "чистых" кристаллах обычно мало устойчивы.

Обнаруженный эффект позволяет объяснить природу "старения" кристаллов $CaF_2 - Nd^{3+}$ (тип I) в режиме индуцированного излучения, наблюдаемое А.А.Каминским, Л.С.Корниенко и А.М.Прохоровым [5].

На рис. 2 приведены кривые зависимостей пороговой энергии генерации кристаллов $CaF_2 - Nd^{3+}$. Оказалось, что процессы возрастания порога генерации и накопления в кристаллах ионов Nd^{2+} идут параллельно. Как видно, зависимость концентрации ионов Nd^{2+} при данных энергиях в импульсе света обнаруживает насыщение. Зависимость предельной концентрации Nd^{2+} от энергии в импульсе, по-видимому, связана с различным высвечивающим действием возбуждающего света.

В связи с этим "старение" кристаллов $CaF_2 - Nd^{3+}$ можно объяснить следующим образом. Появление в кристаллах ионов Nd^{2+} приводит к паразитному поглощению на частотах, где расположены рабочие полосы накачки Nd^{3+} . Другими словами, на частотах возбуждения образуется фильтр. Кроме этого, также появляется заметное поглощение на частоте генерации 10461 \AA (9559 см^{-1}), что также ведет к повышению порога и снижению к.п.д. Ранее [5] было также обнаружено, что отрезание УФ-области из спектра излучения лампы возбуждения исключает вредный эффект "старения". Наши исследования явления фото-

восстановления при аналогичных условиях также показывают, что Nd^{2+} в этом случае не обнаруживается.

Дальнейшие исследования фотовосстановления Nd^{3+} в кристаллах типа флюорита позволят, по-видимому, найти способы устранения "старения" в режиме генерации. Так, например, этот эффект можно исключить путем введения дополнительных оптически неактивных примесей, обладающих большим сечением захвата электрона, чем рабочие ионы.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
24 мая 1966 г.

Литература

- [1] F.K.Fong. J.Chem. Phys., 41, 245, 1964.
- [2] D.S.Mc Clure, Z.Kiss. J.Chem. Phys., 39, 3251, 1963.
- [3] F.K.Fong. Radio Corp. of Amer. Rev., 25, 303, 1964.
- [4] Д.К.Воронько, В.В.Осико, В.Т.Удовенчик, М.М.Фурсиков.
Физика твердого тела, 7, 267, 1965.
- [5] А.А.Каминский, Л.С.Корниенко, А.М.Прохоров. ЖЭТФ, 48, 476, 1965.