

РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НОВОМ ЛАЗЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ
 LiYF_4 С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

Т.Т. Басиев, Ф.А. Вахидов, С.Б. Мирон

Исследованы процессы радиационного превращения центров окраски в кристаллах LiYF_4 . Выявлены зарядовые состояния центров окраски, ответственных за полосу поглощения с максимумами на длинах волн 435 и 635 нм.

Кристаллы иттрий-литиевого фторида имеют структуру типа шеелита /1/ и являются практически идеальной матрицей для трехвалентных редкоземельных ионов, которые при вхождении в основу изоморфно замещают ионы Y^{3+} . Такие кристаллы уже давно используются как эффективные активные среды, их спектральные и генерационные характеристики хорошо изучены /2-4/.

Иная ситуация сложилась с кристаллами LiYF_4 с наведенными в них собственными центрами окраски (ЦО), оптические характеристики которых практически не исследовались.

В работах /5, 6/ представлены первые обнадеживающие результаты по вынужденному излучению собственных ЦО в иттрий-литиевом фториде, изучению их фото- и термохромных превращений. В связи с этим представляется актуальным исследование природы зарядового состояния ЦО в радиационно окрашенных кристаллах LiYF_4 .

В соответствии с характером механизмов образования центров окраски под действием ионизирующей радиации ионные кристаллы можно условно разделить на две группы. К первой относятся щелочно-галогидные кристаллы, кристаллы щелочноземельных фторидов, сложных фторидов (в том числе и исследуемые здесь кристаллы LiYF_4 /7/) и т.д., которым свойственны экситонные механизмы образования центров окраски в поле ионизирующего излучения /8/.

Вторая группа кристаллов — главным образом оксиды. Они характеризуются в основном ударными (сдвиговыми) механизмами образования центров окраски под действием высокоэнергетических частиц, например, нейтронов или электронов высоких энергий /8/. Известно, что возбуждение оксидных кристаллов второго типа (например, кристаллов лейкосапфира) гамма-излучением источника ^{60}Co не приводит к образованию центров окраски. Но если кристаллы были предварительно окрашены, то их дополнительное облучение даже малыми дозами (относительно исходных) ионизирующей радиации с допороговой энергией может привести к существенному перераспределению концентрации положительно заряженных и нейтральных агрегатных ЦО /9/. При этом перезарядка ЦО может быть обусловлена лишь нарушением баланса между прямыми и обратными реакциями рекомбинации электронов (e^-) и дырок (h^+) с имеющимися в кристалле ЦО.

Процессы перезарядки ЦО в кристаллах первого типа с экситонным механизмом окрашивания можно попытаться описать аналогичным образом и при дооблучении образцов малыми дозами радиации (даже с "надпороговыми энергиями квантов"), когда изменением суммарной концентрации агрегатных ЦО относительно исходных можно пренебречь.

В работе /10/ установлено, что рекомбинационные процессы с участием зонных (горячих) электронов и дырок протекают за времена короче $0,3 \cdot 10^{-9}$ с и не зависят от температуры. При длительностях низкотемпературного дооблучения кристаллов более 10^{-9} с начинает проявляться анизотропия в поведении термализующихся электронов и дырок. Термализованные электроны продолжают участвовать в перезарядке положительно заряженных центров до нейтральных, например, $\text{F}_2^+ + e^- \rightarrow \text{F}_2$, а термализованные дырки при определенной для каждого кристалла температуре (обычно < 100 К) автолокализируются и не участвуют в рекомбинации с ЦО /8/.

Поскольку сечение взаимодействия акцепторных F_2^+ ЦО с электроном обычно превосходит соответствующее сечение для нейтральных F_2 ЦО, то после низкотемпературного дооблучения кристаллов

должен устанавливаться баланс центров с более низким уровнем концентрации F_2^+ ЦО при соответствующем повышении концентрации нейтральных F_2 центров.

Описанная методика обнаружения нейтральных и положительно заряженных ЦО была предварительно проверена на хорошо изученных кристаллах фторида лития. Кристаллы LiF облучались при 77 К дозой 10^8 Р от источника ^{60}Co , затем нагревались до комнатной температуры. При этом образовывалась высокая концентрация F_2^+ центров (коэффициент поглощения в максимуме F_2^+ полосы 5 см^{-1}) по всей видимости по реакции $11/ F + V_A^+ \rightarrow F_2^+$ (рис. 1). Затем кристалл охлаждается до 77 К для исключения термопреобразований F_2^+ ЦО в другие центры. При 77 К фторид лития дооблучался дозой 10^7 Р. Из рис. 1 видно появление высокой концентрации нейтральных F_2 центров при значительном разрушении F_2^+ ЦО. При дальнейшем низкотемпературном дооблучении кристаллов LiF, когда F_2^+ ЦО полностью исчезнут, наблюдается уменьшение концентрации F_2 ЦО при росте F полосы, что объясняется рекомбинацией F_2 ЦО с межузельными атомами фтора (Н) $18/ F_2 + H \rightarrow F$.

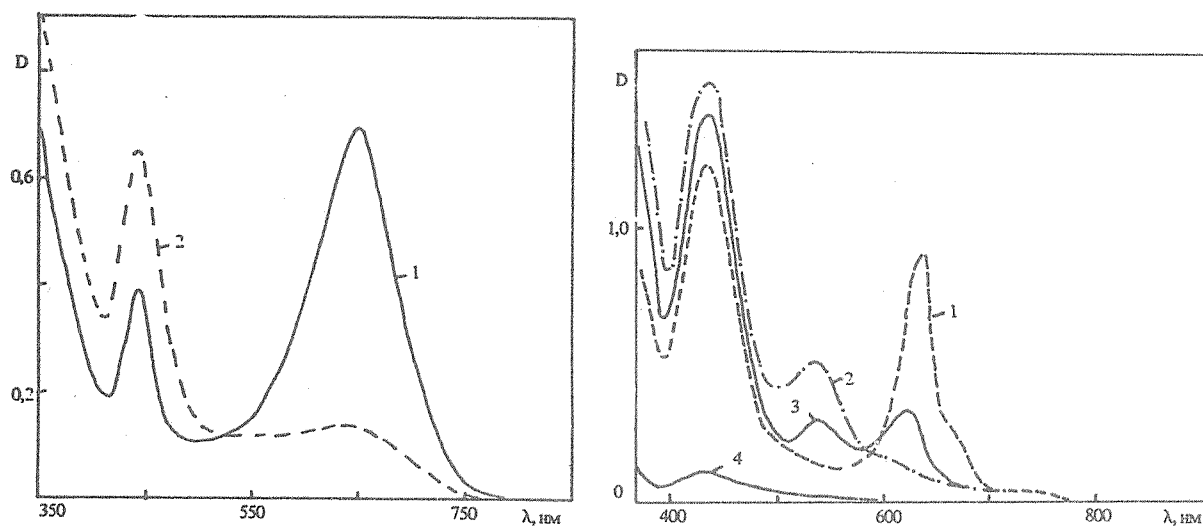


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов LiF при $T = 77$ К: облученного гамма-квантами дозой 10^8 Р при 77 К и отожженного при 300 К в течение 10 мин (1); дополнительно дооблученного гамма-квантами дозой 10^7 Р при 77 К (2). D – оптическая плотность.

Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов LiYF_4 при $T = 77$ К: облученного гамма-квантами дозой $2 \cdot 10^8$ Р при 310 К (1); дооблученного дозой $2 \cdot 10^7$ Р при 77 К (2); дооблученного дозой $2 \cdot 10^7$ Р при 77 К и отожженного при 300 К в течение 10 мин (3); облученного дозой $2 \cdot 10^7$ Р при 77 К (4). D – оптическая плотность.

На рис. 2 представлены результаты экспериментов с кристаллом LiYF_4 . Кристалл LiYF_4 , облученный при температуре 310 К дозой $2 \cdot 10^8$ Р, охлаждался до 77 К. На фрагменте спектра поглощения рисунка 2 кривая 1 видны полосы поглощения с максимумами 435 и 635 нм. Затем при 77 К кристалл иттрий-литиевого фторида дооблучался дозой $2 \cdot 10^7$ Р, что приводило к уменьшению интенсивности полосы 635 нм при одновременном росте интенсивности полосы 435 нм (рис. 2, кривая 2).

Кривая 4 рисунка 2 представляет фрагмент спектра поглощения другого образца кристалла LiYF_4 такой же толщины, только облученного при 77 К дозой $2 \cdot 10^2$ Р. Видно, что использовавшаяся в эксперименте доза облучения $2 \cdot 10^7$ Р при 77 К действительно приводит к накоплению незначительной концентрации ЦО, обуславливающих полосы 335 и 435 нм. Так, коэффициент поглощения полосы 435 нм, образующейся при низкотемпературном облучении, составляет $0,5 \text{ см}^{-1}$, что почти в пять раз меньше изменений коэффициента поглощения этой полосы в эксперименте по радиационной перезарядке ЦО в кристалле LiYF_4 , продемонстрированном на рис. 2 (кривая 2). Это обстоятельство позволяет считать дозу дооблу-

ля $2 \cdot 10^7$ Р при 77 К малой (по производимому результату) относительно исходной, а сам эксперимент перезарядке центров под действием гамма-облучения хотя и качественным, но корректным. Нагрев кристалла до 300 К с последующей выдержкой в течение 30 мин для делокализации дырок водит, как показано на рис. 2 (кривая 3), к обратным процессам — восстановлению полосы 635 нм уменьшении интенсивности полосы 435 нм.

Эти экспериментальные данные дают основание сделать предположение о том, что полоса поглощения 550 нм обусловлена преимущественно нейтральными ЦО (по-видимому, F_2), а полоса 635 нм — положительно заряженными ЦО (по-видимому, F_2^+). Действительно, характер изменения интенсивности полос 435 и 635 нм при низкотемпературном дооблучении и последующем нагреве до 300 К образцов $LiYF_4$ не упадает в противоречие со сделанными предположениями, а, напротив, хорошо описывается реакциями $(F_2^+)_{635} + e^- \rightarrow (F_2)_{435}$ при дооблучении при 77 К и $(F_2)_{435} + h^+ \rightarrow (F_2^+)_{635}$ при последующем нагреве. Наряду с радиационными превращениями полос поглощения с максимумами 435 и 635 нм на рис. 2 кривые 1 и 3) наблюдаются существенные трансформации полосы с максимумом при 550 нм.

Образование полосы поглощения 550 нм "зеленых" F_2^+ ЦО [6] при дополнительном гамма-облучении при 77 К можно объяснить ионизацией F_2 ЦО с полосой поглощения 435 нм. При этом интенсивность полосы 435 нм не уменьшается, а увеличивается в результате протекания более вероятного процесса перезарядки "красных" F_2^+ ЦО до нейтрального состояния: $(F_2^+)_{635} + e^- \rightarrow F_2$. После нагрева кристалла до комнатной температуры концентрация положительно заряженных $(F_2^+)_{635}$ ЦО согласно реакции (5) падает, с полосой 550 нм происходят обратные превращения. Так на рис. 2 (кривая 3) видно падение интенсивности полосы 550 нм, что, по всей видимости, обусловлено температурной неустойчивостью этих ЦО и их превращением в "красные" F_2^+ ЦО.

Таким образом, проведенные в работе эксперименты по радиационным превращениям ЦО в лазерных кристаллах $LiYF_4$ показали перспективность этого метода среди многих других для определения природы зарядового состояния ЦО в ионных кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

- Thoma R.E. et al. J. Phys. Chem., 65, 1096 (1961).
Петров М.В., Ткачук А.М., Феофилов П.П. Изв. АН СССР, сер. физическая, 45, 654 (1981).
Sharpe E.J., Horowitz D.J., Miller J.E. J. Appl. Phys., 44, 5399 (1973).
Jenssen H.P. et al. IEEE J. Quant. Electron., QE-9, 665 (1973).
Басиев Т.Т. и др. Квантовая электроника, 13, 422 (1986).
Басиев Т.Т. и др. Тезисы VI Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 1986, с. 169.
Renfo G.M. et al. J. Phys. C: Solid. St. Phys., 13, 1941 (1980).
Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. УФН, 122, 240 (1977).
Барышников В.И., Мартынович Е.Ф. ФТТ, 28, 1258 (1986).
О. Адуев Б.П., Вайсбурд Д.И. ФТТ, 23, 1869 (1981).
Nahum J. Phys. Rev., 158, 814 (1967).