

О ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
 γ -ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2\text{-Er}$

М. Х. Ашуров, С. Х. Батыгов, В. В. Когнеева

УДК 535.376

Исследована фотостимулированная люминесценция кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-Er,Ce}$, облученных γ -лучами при 300°К. Сделан вывод, что в облученных кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Er}$ излучение с $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ освобождает дырки с f^0 .

Облучение ионизирующей радиацией флюорита, содержащего трехвалентные редкоземельные ионы (RE^{3+}), вызывает восстановление части RE^{3+} до двухвалентного состояния. Процесс восстановления сводится в конечном итоге к переносу электрона к RE^{3+} с каких-то дефектов в кристалле, т.е., согласно зонной схеме, к захвату электронов и дырок на локальных уровнях в запрещенной зоне. Поскольку состояние кристалла с электронами и дырками на ловушках метастабильно, двухвалентные ионы, полученные радиационным восстановлением, неустойчивы: освобождение электронов или дырок с ловушек (при освещении или нагревании) ведет к рекомбинации, т.е. обратному переходу RE^{2+} в RE^{3+} /1,2/. Рекомбинация в $\text{CaF}_2\text{-RE}$ обычно сопровождается люминесценцией со спектром RE^{3+} . Сведения о механизме фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) в $\text{CaF}_2\text{-RE}$, противоречивы. В /3,4/ предполагалось, что под действием света электроны освобождаются с RE^{2+} и рекомбинируют с дырками на дырочных ловушках, а в /5/, напротив, найдено, что более вероятно освобождение дырок с последующей рекомбинацией их с электронами на RE^{2+} .

В настоящем сообщении приводятся данные, подтверждающие дырочный механизм рекомбинации в $\text{CaF}_2\text{-RE}$, стимулируемой длинноволновым светом ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$). Использовались кристаллы $\text{CaF}_2\text{-0,3\%Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-0,1\%Er - 0,04\%Ce}$, облученные γ -лучами

до дозы 10^7 р. ФСЛ возбуждалась при 300°K импульсами света с энергией $0,3$ Дж и длительностью 35 нс от рубинового лазера. Излучение кристалла направлялось через монохроматор МДР-2 на фотомножитель, сигнал с которого подавался на выход осциллографа типа TR-4401.

Для определения механизма ФСЛ использовался тот факт, что в $\text{CaF}_2\text{-Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-Er,Ce}$ электронный уровень один и тот же (Er^{2+}), а дырочные различны. Известно, что в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-RE}$ при γ -облучении электроны захватываются на Er^{3+} с образованием Er^{2+} , а дырки, как обычно предполагается, связываются междузельными ионами фтора $\text{F}_1^-/1-3/$. Некоторые редкоземельные ионы (Ce, Pr, Tb) сами образуют в CaF_2 глубокие дырочные уровни захвата, на которых дырки связываются прочнее, чем на $\text{F}_1^-/6,7/$.

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Er,Ce}$ при использованных концентрациях активаторов электроны захватывались только на Er^{3+} , а дырки частично на "цериевых" ловушках, частично на F_1^- . Дырки с F_1^- освобождаются при $350\text{--}450^\circ\text{C}$ [7], так что прогревом γ -облученных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Er,Ce}$ до 450°C можно получить кристаллы, в которых все дырки связаны на Ce^{3+} , а электроны, как и в $\text{CaF}_2\text{-Er}$, на Er^{3+} .

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Er}$ наблюдалась ФСЛ со спектром Er^{3+} (группы линий в областях 550 и 620 нм, соответствующие переходам $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), затухающая по сложному закону: за ~ 10 мс интенсивность спадала до $5\text{--}10\%$ начального значения, после чего затухание продолжалось с небольшой скоростью дольше 1 с. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Er,Ce}$ сразу после γ -облучения наблюдалась такая же ФСЛ со спектром Er^{3+} , что и в кристаллах не содержащих церия; люминесценция Ce^{3+} не возбуждалась.

После прогрева облученных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Er,Ce}$ до 450°K ФСЛ исчезла. Поскольку концентрация Er^{2+} при нагреве уменьшалась только на $15\text{--}20\%$ и оставалась более высокой, чем в $\text{CaF}_2\text{-Er}$, исчезновение ФСЛ следует связать с опустошением "фторных" ловушек. Следовательно, ФСЛ в $\text{CaF}_2\text{-Er}$ вызвана освобождением дырок с F_1^- .

Часть дырок, освобожденных с F_1^- , рекомбинирует с электронами на Er^{2+} сразу, давая быструю компоненту затухания, длительность которой соответствует времени жизни возбужденного иона Er^{3+} ,

часть захватывается на мелких ловушках и, постепенно освобождаясь, вызывает длительное слабое послесвечение.

Поступила в редакцию
9 октября 1975 г.

Л и т е р а т у р а

1. D. S. McClure, Z. J. Kiss. J. Chem. Phys., 39, 3251 (1963).
2. В. А. Архангельская. Сб. "Спектроскопия кристаллов", стр. 143, "Наука", М, 1970 г.
3. Z. J. Kiss, D. L. Staebler. Phys. Rev. Letters, 14, 691(1965).
4. В. А. Архангельская, М. Н. Киселева. Сб. "Спектроскопия кристаллов", стр. 164, "Наука", М, 1970 г.
5. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. А. Ложников, П. А. Чернов. ФТТ, 12, 3435 (1970).
6. С. Х. Батыгов, Р. Г. Микаэлян, В. В. Осико, И. М. Фурсиков, В. Т. Удовенчик. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 3, 760 (1967).
7. С. Х. Батыгов. Сб. "Спектроскопия лазерных кристаллов с ионной структурой", Труды ФИАН, 60, стр. 131, "Наука", М., 1972г.