

## ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$

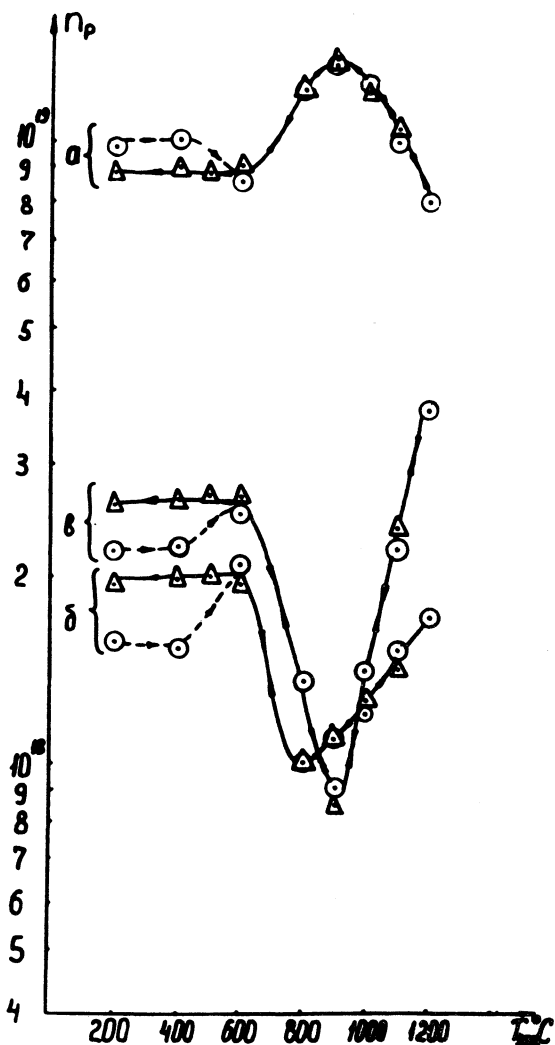
И. А. Щербаков

В работах<sup>1-5</sup> установлено, что в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$  имеют место три типа оптических центров: L, M и N. Центр L тетрагональной симметрии состоит из иона  $\text{Nd}^{3+}$ , ассоциированного с ионом  $\text{F}^-$ . Парный центр M ромбической симметрии представляет собой комбинацию двух L-центров<sup>5-8</sup>. В<sup>7</sup> экспериментально показано, что комплекс N состоит более чем из двух ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Из статистико-термодинамического расчета<sup>9</sup> следует, что наиболее вероятной моделью центра N является тетраэдрический комплекс, образованный комбинацией двух M-центров. В<sup>10</sup> получена теоретическая зависимость равновесия примесных дефектов в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-TR}^{3+}$  от температуры, при которой оно устанавливается ( $T_{\text{равн}}$ ). В работах<sup>7,11</sup> экспериментально наблюдалось влияние  $T_{\text{равн}}$  на концентрации оптических центров  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ . В<sup>7</sup> определены абсолютные концентрации  $\text{Nd}^{3+}$ , входящего в состав L, M и N центров и показано, что ни свободных ионов фтора, ни каких-либо других оптических центров  $\text{Nd}^{3+}$  в области концентраций 0,002-0,35% вес.  $\text{NdF}_3$  нет.

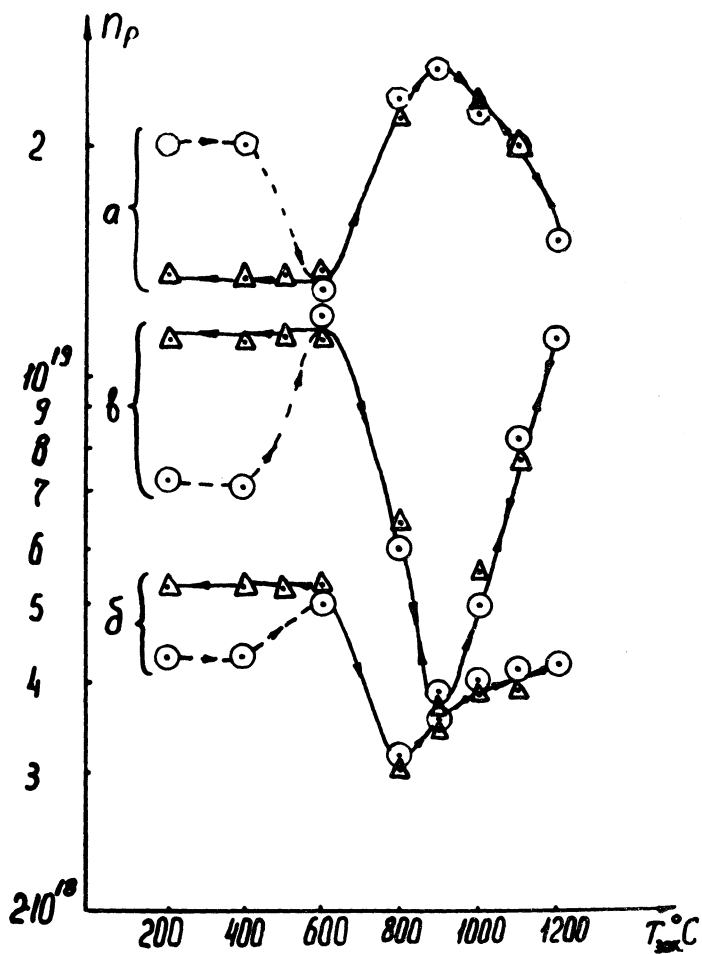
Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры равновесия на абсолютные концентрации оптических центров и экспериментальное определение величины энергии связи в примесных комплексах в решетке  $\text{CaF}_2$ .

В работе были исследованы кристаллы  $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$ , выращенные по методике<sup>12</sup> и являющиеся кристаллами типа 12. Концентрация  $\text{Nd}^{3+}$  составляла 0,15 и 0,35% вес. по  $\text{NdF}_3$ . Первоначально кристаллы нагревались в откачиваемой кварцевой ампуле до температуры  $1100^\circ\text{C}$ , выдерживались при этой температуре 2 часа и затем быстро охлаждались по методике<sup>7,11</sup>. Охлаждение кристаллов до  $800^\circ\text{C}$  происходило за 20 сек, а до  $500^\circ\text{C}$  за 90 сек. Температура измерялась хромель-алюминиевой термопарой, укрепленной непосредственно на кристалле. Затем температура закалки изменялась от 200 до  $1200^\circ\text{C}$ . Этим достигалось "замораживание" равновесия примесных дефектов, соответствующее температуре закалки ( $T_{\text{зак}}$ ), так как время экспозиции при данной температуре<sup>зак</sup> соответствовало времени установления равновесия при этой температуре. Выбиралось оно так, что увеличение времени экспозиции при одной и той же температуре уже не приводило к перераспределению концентраций примесных комплексов. Концентрации примесных комплексов контролировались по спектрам поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  (переход  $^4I_{9/2} - ^4F_{3/2}$ ), полученным на дифракционном спектрометре ДФС-12 при  $T = 77^\circ\text{K}$ . Значения абсолютных концентраций рассчитывались на основании полученных в<sup>7</sup> величин вероятностей переходов  $\text{Nd}^{3+}$  в различных оптических центрах. Зависимости абсолютных концентраций оптических центров были получены как с последовательным повышением температуры закалки, так и с последовательным ее понижением. При такой методике мы подходили к  $T_{\text{рав}}$  с двух сторон; кроме того, это позволило определить минимальную температуру, при которой еще имеет место подвижность примесных комплексов.

На рис. 1 и 2 приведены значения абсолютных концентраций различных оптических центров в зависимости от температуры закалки для кристаллов, содержащих 0,15% вес.  $\text{NdF}_3$  (Рис. 1) и 0,35% вес.  $\text{NdF}_3$



Р и с. 1. Зависимости абсолютного числа примесных комплексов  $Nd^{3+}$  от температуры равновесия. Концентрация  $NdF_3$  0,15% вес. ● - экспериментальные точки, полученные при последовательном повышении  $T_{равн}$ ; ▲ - экспериментальные точки, полученные при последовательном понижении  $T_{равн}$ ; а - тетрагональные I - комплексы; б - парные ромбические II - комплексы; в - четверные тетраэдрические III - комплексы.



Р и с. 2. Зависимости абсолютного числа примесных комплексов  $Nd^{3+}$  от температуры равновесия. Концентрация  $NdF_3$  0,35% вес. Обозначения см. на рис. 1.

(рис. 2). Закалка кристаллов, нагретых до 200 и до 400°C, не приводит к изменению равновесия, соответствующего 1100°C. Повышение температуры закалки до 600 и 800°C приводит к возрастанию концентрации комплексов Nd-F и к уменьшению концентраций двойных (M) и четверных (N) комплексов Nd<sup>3+</sup>. Дальнейшее повышение температуры закалки вызывает обратный эффект. Таким образом, зависимости абсолютных концентраций примесных дефектов от температуры их равновесия немонотонны. Сравнение рисунков 1 и 2 показывает, что общая концентрация активатора не влияет на характер этих зависимостей.

Необходимо отметить, что при 600°C равновесие не успевает установиться за 2 часа выдержки кристаллов при этой температуре. Время экспозиции в этом случае нами увеличивалось. Равновесие успевает устанавливаться за 4 часа. Длительное выдерживание (7 часов) кристалла при T = 500°C не приводит к заметному перераспределению интенсивностей спектральных линий различных примесных комплексов. Эти эксперименты показывают, что при T = 600°C подвижность примесных ионов слабая, а при T = 500°C практически отсутствует. Этим объясняется "гистерезисный" характер зависимостей в области малых температур закалки. Сплошные кривые при T<sub>зак</sub> = 200 + 800°C на рис. 1 и 2 соответствуют температуре равновесия 800°C, а пунктирные при T<sub>зак</sub> = 200-400°C - температуре равновесия 1100°C. Таким образом, T<sub>зак</sub> соответствует температуре равновесия примесных дефектов (T<sub>равн</sub>) при температурах 600 - 1200°C.

В таблице 1 приведены количества ионов Nd<sup>3+</sup> в кристаллах (n<sub>0</sub>) и суммарное число ионов Nd<sup>3+</sup>,

входящих в различные комплексы ( $\sum_{p=1}^3 n_p$ ). Видно, что равенства  $n_0 = \sum_{p=1}^3 n_p$  хорошо выполняются.

(Ошибка не превышает 10%). Это свидетельствует о правильности расчетов, а также о том, что длительное нагревание кристаллов при высоких температурах в вакууме не ведет к уменьшению концентрации активатора.

Таблица 1

$T_{\text{зак}}$	C = 0,15% вес.		C = 0,35% вес.	
	$n_0 \cdot 10^{19}$	$\sum_{p=1}^3 n_p \cdot 10^{19}$	$n_0 \cdot 10^{19}$	$\sum_{p=1}^3 n_p \cdot 10^{19}$
200	1,43	1,47	3,34	3,18
400	1,43	1,47	3,34	3,12
600	1,43	1,33	3,34	3,05
800	1,43	1,44	3,34	3,26
900	1,43	1,52	3,34	3,25
1000	1,43	1,51	3,34	3,1
1100	1,43	1,47	3,34	3,12
1200	1,43	1,34	3,34	3,13
1100	1,43	1,43	3,34	3,17
1000	1,43	1,47	3,34	3,19
900	1,43	1,38	3,34	3,22
800	1,43	1,43	3,34	3,16
600	1,43	1,51	3,34	3,01
500	1,43	1,34	3,34	3,13
400	1,43	1,46	3,34	3,14
200	1,43	1,43	3,34	3,16

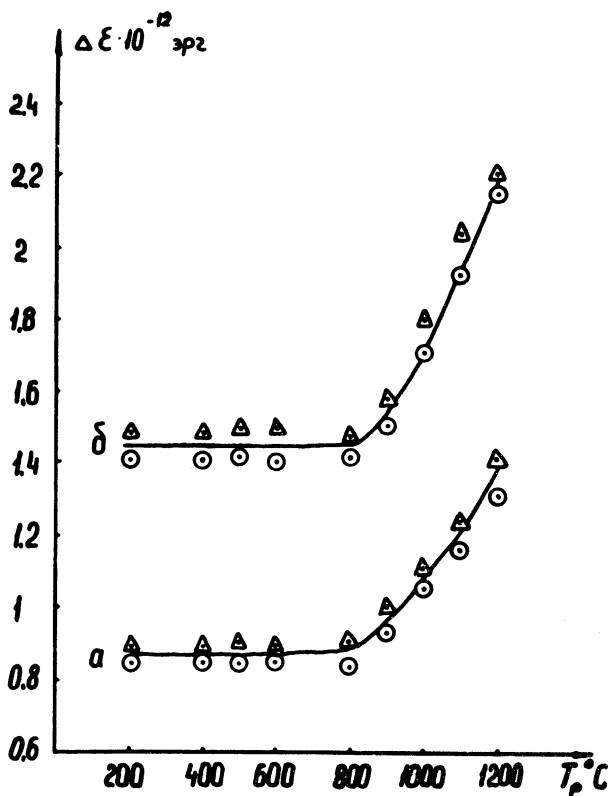
В области  $T_{\text{равн}} = 600-800^{\circ}\text{C}$  поведение зависимостей абсолютных концентраций различных комплексов соответствует расчетному<sup>10</sup>. Повышение  $T_{\text{равн}}$  приводит к возрастанию количества одиночных оптических центров  $\text{Nd}^{3+}$  и к понижению концентраций двойных и четверных комплексов. В работе<sup>9</sup> в результате ста-

гистико-термодинамического расчета равновесия ассоциации - диссоциации структурных элементов в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$  получены следующие формулы:

$$\frac{(1 - \delta)(1 - \delta)(4 - \delta)}{12\delta} = \frac{1}{\beta} \exp\left(-\frac{\Delta E_M}{kT}\right), \quad (1)$$

$$\frac{\gamma(1 - \delta)(4 - \delta)}{48\delta} = \frac{1}{\beta} \exp\left(-\frac{\Delta E_N}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\delta$  и  $\delta$  - доли ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , входящих соответственно в состав парных  $M$  и четверных  $N$  комплексов,  $\beta$  - атомная концентрация  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура равновесия,  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$  - энергии связи пар и четверок соответственно. На основании полученных результатов можно определить величины  $\delta$  и  $\delta$ , что позволяет получить значения энергий связи  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$ . На рис. 3 приведены результаты расчета. Кривая (а) - зависимость  $\Delta E_M$  от температуры равновесия; кривая (б) - зависимость  $\Delta E_N$ . Видно, что для температурной области 600-800°C, в которой примесные ионы подвижны и в которой  $\delta$  и  $\delta$  соответствуют равновесным значениям, равновесие примесных дефектов описывается формулами (1) и (2) при  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$ , не зависящих от температуры равновесия, равных  $0,85 \cdot 10^{-12}$  эрг (0,53 эв) и  $1,45 \cdot 10^{-12}$  эрг (0,905 эв). Следует указать, что полученные значения  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$  близки к расчетным, полученным в<sup>9</sup> в предположении электростатической модели взаимодействующих точечных зарядов, помещенных в среду диэлектрика с известной диэлектрической проницаемостью. Величины  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$ , вычисленные по формулам (1) и (2) с использованием полученных значений  $\delta$  и  $\delta$  в области высоких  $T_{\text{равн}}$  (800-1200°C), оказываются функциями этой температуры равновесия. Из рис. 3 также видно, что значения  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$ , полученные при различных концентрациях активатора, для которых



Р и с. 3. Зависимости энергии связи в парном комплексе  $\Delta E_M$  (а) и в четверном комплексе  $\Delta E_N$  (б).  
 о - концентрация  $NdF_3$  0,15% вес;  $\Delta$  - концентрация  $NdF_3$  0,35% вес.



величины  $\gamma$  и  $\delta$  существенно различны, в пределах ошибки совпадают. Немонотонность зависимостей (рис. 1 и 2) может быть вызвана действительным увеличением энергии связи комплексов в кристалле за счет уменьшения эффективного расстояния между взаимодействующими зарядами из-за увеличения интенсивности колебаний решетки. Этот эффект приведет к увеличению электростатической составляющей  $\Delta E$ . Возможно, однако, что увеличение энергии связи не происходит, а обнаруженная немонотонность вызвана существенным вкладом вибрационной части энтропии, который не учитывался при выводе формул (1) и (2), что оправдливо лишь при невысоких температурах. Тем не менее, для описания равновесия примесных дефектов в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$  в широкой области температур равновесия оказывается возможным использовать формулы (1) и (2). При этом в области высоких температур необходимо пользоваться некоторыми эффективными значениями величин  $\Delta E$ , определенными в настоящей работе.

В заключение отметим, что использование полученных значений энергии связи  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_N$  привело к хорошему совпадению концентрационных зависимостей абсолютного числа примесных дефектов в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$ , полученных экспериментальным<sup>7</sup> и расчетным путями<sup>9</sup>.

Автор выражает благодарность Ю. К. Воронько, В. В. Осико за обсуждение полученных результатов и постоянное внимание к работе, Б. И. Денкеру, В. С. Федорову за помощь в проведении экспериментов и В. А. Мызиной за помощь в оформлении работы.

Поступила в редакцию  
24 сентября 1970 г.

## Л и т е р а т у р а

1. Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико. ЖЭТФ, 49, 420 (1965).
2. В. В. Осико. Сб. Рост кристаллов, 5, 373 (1965).
3. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, М. Факир. ФТТ, 6, 549 (1964).
4. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. О. Рыбалтовский. ФТТ, 7, 3214 (1965).
5. Н. Е. Каск. ФТТ, 8, 1129 (1966).
6. Ю. К. Воронько, Р. Г. Микаэлян, В. В. Осико. ЖЭТФ, 53, 484 (1967).
7. С. Х. Батыгов, Ю. К. Воронько, М. В. Дмитрук, В. В. Осико, А. М. Прохоров, И. А. Щербаков. Труды ФИАН (в печати).
8. Ю. К. Воронько, Э. Н. Муравьев, И. А. Щербаков. Краткие сообщения по физике, № 9, 64 (1970).
9. В. В. Осико, И. А. Щербаков. ФТТ (в печати).
10. В. В. Осико. ФТТ, 7, 1294 (1965).
11. Ю. К. Воронько, Р. Г. Микаэлян. Неорганические материалы, 3, 1682 (1967).
12. Ю. К. Воронько, В. В. Осико, В. Т. Удовенчик, М. М. Фурсиков. ФТТ, 7, 1295 (1965).