

## КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ $V_k$ -ЦЕНТРОВ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Л. С. Корниенко, А. О. Рыбалтовский и П. В. Чернов

В широком временном диапазоне (от  $10^{-6}$  до  $10^2$  с) исследована кинетика фосфоресценции, сопровождающей рекомбинацию дефектов типа  $V_k$ -центров и примесных электронов в  $\gamma$ -облученных кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-RE}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-RE}^{3+}$ . Фосфоресценция возбуждалась воздействием лазерного импульса ( $\lambda=1.09$  или  $0.69$  мкм). Установлено, что кинетика фосфоресценции для кристаллов обоего типа, охлажденных до 77 или 4.2 К, определяется в основном процессами туннелирования  $V_k$ -центра к примесному электрону, причем отклонение затухания от гиперболического закона на участке времен, меньших  $10^{-1}$  с, определяется внутрицентровыми процессами высвечивания возбужденного иона  $\text{RE}^{3+}$ . Полученная информация о кинетике затухания фосфоресценции в таких кристаллах позволила установить разницу в процессах рекомбинации  $V_k$ -центров для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  и оценить верхнюю границу времени рекомбинации  $V_k$ -центра и примесного электрона.

### Введение

В щелочноземельных фторидах, активированных редкоземельными примесями, действие ионизирующей радиации при температуре 77 К приводит к образованию дырочных дефектов, связанных с самой решеткой, и к изменению валентности ионов  $\text{RE}^{3+}$  [1-3]. При фотовозбуждении таких кристаллов происходит активация дырочных  $V_k$ -центров, которые рекомбинируют с электроном на двухвалентной редкоземельной примеси [1, 2]. При этом наблюдается фосфоресценция кристалла, совпадающая по спектру с люминесценцией ионов  $\text{RE}^{3+}$ , находящихся в кубическом окружении [1, 3]. Методом фотостимулированной термолюминесценции (ФТЛ) [2, 4, 5] большинство пиков термовысвечивания в облученных примесных флюоритах разделено на два семейства по признаку элементарного дефекта. В частности, было выделено семейство пиков, элементарным дефектом которых является  $V_k$ -центр (второе семейство).

Полученная информация о природе дырочных радиационных дефектов позволяет интерпретировать кинетику затухания фосфоресценции, сопровождающей их рекомбинацию. В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования кинетики затухания фосфоресценции в активированных кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , которой соответствуют рекомбинации дефектов, принадлежащих семейству  $V_k$ -центров.

### Экспериментальная методика

Исследование кинетики затухания фосфоресценции после фотовозбуждения проведено на кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , выращенных методом Стокбаргера во фторирующей атмосфере. Концентрация примеси фторида редкоземельного иона составляла в шихте 0.3 вес. %. Образцы облучались  $\gamma$ -излучением от источника  $\text{Co}^{60}$  при температуре 77 К дозой  $10^7$  Рентген.

При изучении кинетики фосфоресценции в области времен, больших 1 мс, для фотовозбуждения образцов использовался импульсный лазер

на неодимовом стекле ( $\lambda=1.06$  мкм), работающий в режиме свободной генерации. Энергия импульса этого лазера составляла не более 7 Дж при длительности импульса 0.5 мс. Для расширения временного диапазона исследований кинетики в область времен, меньших 1 мс, использовался лазер на рубине ( $\lambda=0.69$  мкм), работающий в режиме гигантского импульса. Энергия импульса лазера на рубине в этом режиме составляла не более 0.5 Дж, а длительность импульса — несколько десятков нс. Так как диапазон изменения интенсивности фосфоресценции со временем составлял несколько порядков, то чувствительность фотоприемника изменялась с помощью набора нейтральных светофильтров.

Сигнал фосфоресценции регистрировался с помощью фотоприемника (фотоумножителя ФЭУ-35 или ФЭУ-30) на осциллографах С1-18 и С8-9А (для времен от 1 мкс до 2 с) или на самопишущем потенциометре (для времен  $> 2$  с). Интенсивность фосфоресценции  $I$  измерялась в условных единицах и различалась для разных активаторов. Перед фотоприемником устанавливался светофильтр СЗС-22, который не пропускал излучения лазера вместе с исследуемым сигналом на ФЭУ. В отдельных случаях, когда кинетика фосфоресценции регистрировалась в определенных диапазонах длин волн: синем (400—460 нм) и зеленом ( $\sim 550$  нм) к фильтру СЗС-22 добавлялись соответственно фильтры ФС-6 и ЖС-18.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Опираясь на результаты работ [2, 4, 5], где были идентифицированы пики термолюминесценции (ТЛ), принадлежащие ко второму семейству,<sup>1</sup> можно проследить характер изменения кинетики фосфоресценции в зависимости от отжига соответствующих пиков ТЛ.

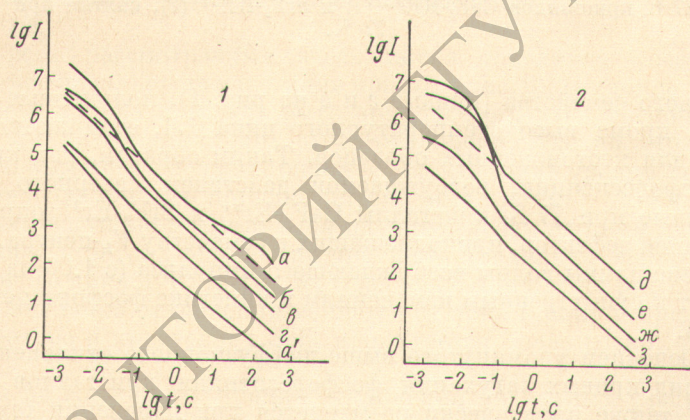


Рис. 1. Кривые затухания фосфоресценции, облученных при 77 К кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  (1) и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  (2), снятые при температуре образцов 77 К (a—e) и 4.2 К (a').

a и d — не нагревались перед фотовозбуждением, b и e — нагревались до 170 и 150 К соответственно, e и ж — нагревались до 245 и 235 К соответственно, z и з — нагревались до 370 и 335 К соответственно.

На рис. 1 представлены кривые затухания фосфоресценции кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  при температуре 77 К. Каждая последующая кривая, кроме кривых a, a' и d, относится к кристаллу, предварительно прогретому до температур, при которых происходит полная рекомбинация дефектов, соответствующих определенным пикам ТЛ. Все наблюдаемые кривые имеют вид гиперболы первого порядка (т. е. прямой в двойном логарифмическом масштабе), на которые накладываются характерные

<sup>1</sup> Для  $\gamma$ -облученных кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-RE}^{3+}$  методом ФТЛ аналогично [2, 5] нами определены также два семейства пиков ТЛ. В частности, ко второму семейству в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  относятся следующие пики ТЛ: 135, 205, 230 и 295 К.

волны. Одна из этих волн (в районе 40 с) для кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$ , как уже об этом говорилось в [6, 7], исчезает при охлаждении его до 4.2 К или после отжига пика ТЛ 115—140 К. Это отклонение кинетики фосфоресценции от гиперболического закона объясняется диффузионным движением  $V_k$ -центров, ответственных за появление фотоиндуцированного пика 85 К [7].

Другая волна, наблюдаемая в диапазоне времен, меньших  $10^{-1}$  с,<sup>2</sup> на кривых фосфоресценции практически полностью исчезает при отжиге образцов до последнего пика ТЛ.

Существование этой волны на гиперболической зависимости, по-видимому, также связано с рекомбинацией дефектов второго семейства. Кинетические кривые, соответствующие фотовозбуждению дефектов

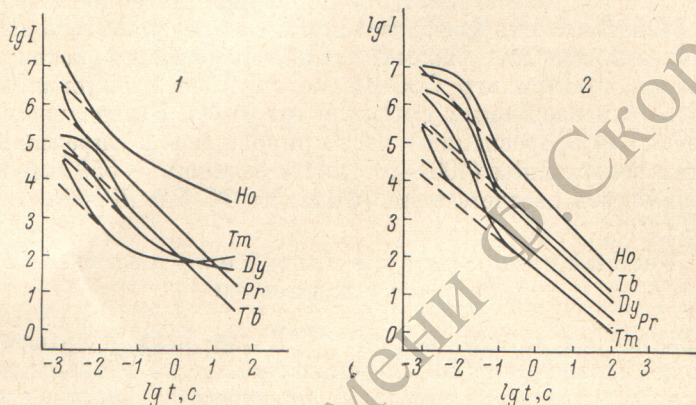


Рис. 2. Кривые затухания фосфоресценции облученных при 77 К кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-RE}^{3+}$  (1) и  $\text{SrF}_2\text{-RE}^{3+}$  (2), снятые при 77 К.

только первого семейства (кривые 2 и 3 на рис. 1), полученные после отжига всех, кроме высокотемпературного пика ТЛ, отличаются по виду от кривых для неотожженных образцов. Таким образом, вид кривых кинетики фосфоресценции, возбуждаемой действием лазерного импульса на облученные при 77 К кристаллы  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  определяется рекомбинацией дефектов, принадлежащих к семейству  $V_k$ -центра. Заметим, что изменение длины волны возбуждающего импульса (с 1.06 на 0.69 мкм) не приводит к существенным изменениям в кинетике фосфоресценции этих кристаллов.

За исключением упомянутого выше диффузионного отклонения в районе 40 с, вид кривых затухания фосфоресценции кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  также практически не меняется при изменении температуры образца от 77 до 4.2 К (рис. 1, кривые *a* и *a'*). Таким образом, наблюдаемая кинетика фосфоресценции кристаллов при 77 К, кроме указанного отклонения, не связана с диффузией  $V_k$ -центров. Такую фосфоресценцию можно объяснить туннельной рекомбинацией автолокализованных  $V_k$ -центров с электроном на двухвалентном редкоземельном ионе [6].

При этом фосфоресценция должна спадать со временем по закону гиперболы первого порядка [8]. Данная гиперболическая зависимость хорошо описывает фосфоресценцию при больших временах для некоторых ионов  $\text{RE}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-RE}^{3+}$  [7] и  $\text{SrF}_2\text{-RE}^{3+}$  (рис. 2).

На рис. 2 представлены кривые затухания фосфоресценции для  $\gamma$ -облученных кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , содержащих в качестве примеси ионы Pr, Tb, Ho, Dy и Tm, которые получены в диапазоне времен  $10^{-3} \div 10^2$  с. Если для ионов Ho, Dy и Tm в  $\text{CaF}_2$  наблюдается отклонение от гиперболического закона (волна в районе 40 с), то для кристаллов

<sup>2</sup> В [6] для этого временного диапазона в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  на кривой фосфоресценции наблюдалось две волны.

$\text{SrF}_2$  такое отклонение не обнаруживается ни у одного из вышеуказанных ионов  $\text{RE}^{3+}$ . Эксперименты по ФТЛ облученных кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-RE}^{3+}$ , поставленные с целью обнаружения низкотемпературного состояния  $V_k$ -центров в этих кристаллах, аналогичного фотоиндуцированному пику 85 К во флюорите, подтвердили отсутствие такового в  $\text{SrF}_2$ . Наиболее низкотемпературное состояние  $V_k$ -центров в  $\text{SrF}_2$  соответствует пику 120—135 К, и потому диффузия их при азотной температуре, которая могла бы вызвать подобное отклонение от гиперболического закона, исключается.

Влияние диффузии дефектов второго семейства на кинетику фосфоресценции кристалла  $\text{SrF}_2$  наблюдалась нами при более высоких температурах. На рис. 3 приведены кривые фосфоресценции кристалла  $\text{SrF}_2\text{-Tb}^{3+}$ , снятые при различных условиях наблюдения. Сравнение кривой *a*, полученной после отжига второго пика ТЛ 270 К при 77 К, с кривой *b*, полученной для того же образца, но при 300 К, показывает, что повышение температуры кристалла с 77 до 300 К резко увеличивает интенсивность и качественно меняет характер кривой фосфоресценции: при 300 К наблюдается разгорание фосфоресценции. Положение во времени максимума кривой фосфоресценции меняется с температурой: с понижением температуры максимум, как и в случае, описанном в [7], сдвигается в сторону больших времен. Мы считаем, что наблюдаемое разгорание фосфоресценции кристалла  $\text{SrF}_2\text{-Tb}^{3+}$  при 300 К связано также с диффузией дефектов второго семейства, соответствующих интенсивным, фотоиндуцированным пикам 230 и 270 К.<sup>3</sup>

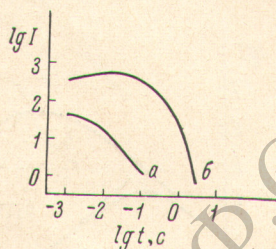


Рис. 3. Кривые фосфоресценции кристалла  $\text{SrF}_2\text{-Tb}^{3+}$ , облученного при 77 К и нагретого до 300 К.

Кривые сняты при температурах кристалла: *a* — 77, *b* — 300 К.

Для всех рассмотренных здесь ионов затухание фосфоресценции, описываемое начальными участками кривых (рис. 2), отклоняется от гиперболического закона и может быть аппроксимировано экспоненциальным законом затухания. Величину этого отклонения удобно характеризовать максимальным превышением кривой фосфоресценции уровня, соответствующего гиперболе первого порядка (штриховые прямые). Для флюорита эти отклонения частично маскируются идущим следом за ними диффузионным отклонением и потому они достаточно четко проявляются только после отжига первого пика ТЛ 115–140 К. Сравнение кривых на рис. 2 и 1 показывает, что величина отклонения меняется от иона к иону и при одном и том же активаторе в кристаллах  $\text{SrF}_2$  проявляется более резко, чем во флюорите.

Одной из возможных причин отклонения начальных участков кривых фосфоресценции от гиперболической зависимости является влияние кинетики внутрицентровых процессов свечения. В нашем случае имеются в виду процессы высвечивания, происходящие внутри возбужденных ионов  $\text{RE}^{3+}$  после рекомбинации дырки с электроном на двухвалентном ионе примеси. В связи с этим нами была рассмотрена модель кинетики фосфоресценции при туннельной рекомбинации (по аналогии с работами [8, 9]), но с учетом кинетики внутрицентровых процессов. При этом для простоты рассуждений предполагалось наличие одного метастабильного уровня с временем жизни  $\tau$ . Поступление частиц на метастабильный уровень центра свечения, вызванное рекомбинацией дефектов, находящихся на расстоянии  $r \div r + dr$  от центра рекомбинации равно:  $Ae^{-pr}$ , где  $A = 4\pi r^2 \rho p dr$ ,  $\rho$  — объемная концентрация дефектов, освобожденных фотовозбуждением,  $p$  — вероятность рекомбинации пары: электрон-дырка, равная  $p_0 e^{-k(r-a)}$ ,  $a$  — радиус первой координационной сферы,  $p_0$  — вероятность рекомбинации дефекта в этой сфере. Решая скоростное

<sup>3</sup> В кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Tb}^{3+}$ , так же как и в  $\text{CaF}_2\text{-Tb}^{3+}$  [5], большинство обнаруженных пиков термовысвечивания принадлежат ко второму семейству.

уравнение для населенности метастабильного уровня центра свечения и записывая интенсивность флюоресценции I после мгновенного фотовозбуждения, получаем

$$I \approx \int_a^{\infty} \frac{e^{-\gamma t} - e^{-p t}}{p - \gamma} p(r) r^2 dr.$$

На рис. 4 представлены кривые флюоресценции, рассчитанные по этой формуле, при различных соотношениях  $\gamma$  и  $p_0$  ( $\gamma = \tau^{-1}$ ). При  $\gamma > p_0$  разгорание флюоресценции связано с внутрицентровыми процессами и определяется временем жизни метастабильного уровня центра свечения, а затухание — рекомбинационным процессом. В этом случае кривая флюоресценции (рис. 4, а) хорошо описывается гиперболой первого порядка

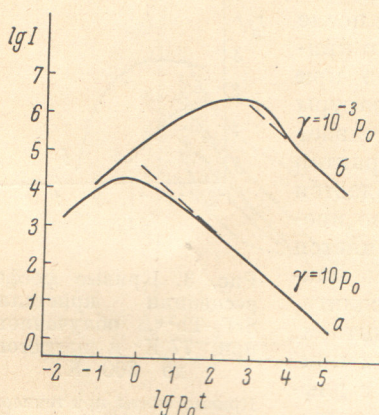


Рис. 4. Расчетные кривые затухания флюоресценции.

а начальный участок этой кривой лежит ниже гиперболы. При  $\gamma < p_0$  характер кривой флюоресценции меняется (рис. 4, б). В этом случае разгорание флюоресценции определяется процессом рекомбинации дефектов, находящихся в первых координационных сферах центров рекомбинации. Затухание флюоресценции при больших временах, как и в предыдущем случае, определяется рекомбинационными процессами и хорошо описывается гиперболой первого порядка, однако начальный участок кривой затухания лежит выше гиперболы. Затухание флюоресценции на этом участке связано с внутрицентровыми процессами и определяется временем жизни метастабильного уровня центра свечения.

Таким образом, наблюдаемые отклонения начальных участков кривых на рис. 1 и 2 от гиперболической зависимости можно объяснить в соответствии с вышеприведенными рассуждениями. Непосредственным доказательством этого положения было бы наблюдение разгорания флюоресценции. Поэтому нами был расширен временной диапазон наблюдения кинетики флюоресценции в сторону более коротких времен, до  $10^{-6}$  с. Полученные кривые флюоресценции кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  не имеют участка разгорания (рис. 5). Это означает, что разгорание происходит за времена, значительно меньшие  $10^{-6}$  с.<sup>4</sup> Следовательно, разгорание флюоресценции связано с рекомбинационными процессами, а не с процессами внутри центров свечения — ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Действительно, время жизни метастабильного уровня иона  $\text{Er}^{3+}$ , находящегося в тетрагональном окружении, равно 0.5 мс [10], а в случае кубического окружения  $\text{Er}^{3+}$  следует ожидать не меньшего времени жизни. Прямое подтверждение того, что рассмотренное выше отклонение связано с внутрицентровыми процессами, было получено при регистрации кривых флюоресценции на различных длинах волн. Снятые кривые синей и зеленой флюоресценции кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  представлены на рис. 6. Зеленая флюоресценция соответствует переходам из метастабильного состояния  $^4S_{3/2}$ , а синяя — с расположенного выше метастабильного уровня  $^2P_{3/2}$  [11]. Эти метастабильные состояния иона  $\text{Er}^{3+}$  имеют различные времена жизни, что и вызывает резкое различие кривых зеленой а, б и синей в, г флюоресценции. На начальном участке кривой зеленой флюоресценции (рис. 6, а, б) заметна область разгорания, отсутствующая на кривой синей флюоресценции. Это разгорание связано с внутрицентровым процессом — подпиткой зеленой флюоресценции за счет переходов ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровня  $^2P_{3/2}$  на нижележащий уровень  $^4S_{3/2}$ .

<sup>4</sup> Время рекомбинации дырки и электрона на двухвалентной примеси в [6] определено неверно.

Кривая зеленой флуоресценции кристалла  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  (рис. 6, кривая б) на участке 5–80 мс хорошо описывается экспоненциальным законом. Это позволило нам оценить время жизни метастабильного уровня  $^4S_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , входящих в центры кубической симметрии, равное 12 мс.

Интересно отметить, что кривая  $\delta$  на рис. 6, соответствующая зеленой флуоресценции кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$ , предварительно прогретого до

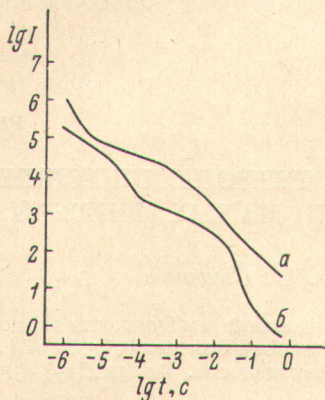


Рис. 5. Кривые флуоресценции кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  (а) и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$  (б), облученных при 77 К.

Кривые сняты при температуре кристалла 77 К.

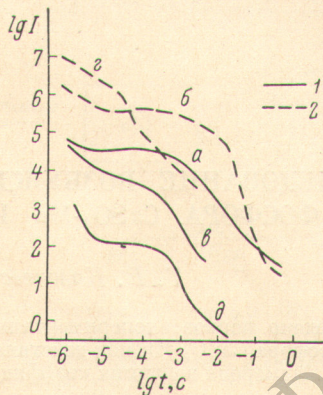


Рис. 6. Кривые затухания зеленой (а, б,  $\delta$ ) и синей (z, z) флуоресценции кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Er}^{3+}$ , облученных при 77 К.

Кривая  $\delta$  снята для образца, нагретого перед фотовозбуждением до 370 К. Все кривые сняты при 77 К. 1 —  $\text{CaF-Er}$ , 2 —  $\text{SrF-Er}$ .

температуры, при которой происходит рекомбинация всех дефектов за исключением дефектов первого семейства (оставшийся пик 450 К принадлежит к первому семейству [2]), дает экспоненциальное отклонение от гиперболы с  $\tau = 400 \pm 50$  мкс. Как указывалось в [3], в высокотемпературном термовысвечивании принимают участие тетрагональные центры редкоземельного иона. Полученное нами время 400 мкс близко к времени жизни метастабильного уровня  $^4S_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в тетрагональном окружении [10]. Этот факт также указывает на то, что здесь в рекомбинационных процессах могут участвовать тетрагональные центры эрбия.

Авторы благодарны Н. Е. Каску за полезную дискуссию и Б. Д. Продину за выращивание монокристаллов.

#### Литература

- [1] J. H. Beaumont, W. Hayes, D. L. Kirk, G. P. Summers. Proc. Roy. Soc., **4375**, 69, 1970.
- [2] Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. А. Ложников, П. В. Чернов. ФТТ, **12**, 3437, 1970.
- [3] J. L. Merz, P. S. Pershan. Phys. Rev., **162**, 217, 1967.
- [4] Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, П. В. Чернов. Опт. и спектр., **35**, 1180, 1973.
- [5] Л. С. Корниенко, А. А. Ложников, В. И. Назаров, П. В. Чернов. Опт. и спектр., **35**, 1120, 1973.
- [6] Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, Г. М. Федоров, П. В. Чернов. ФТТ, **15**, 2789, 1973.
- [7] В. С. Ивахненко, Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, Б. С. Михайлов, Г. М. Федоров, П. В. Чернов. ВИНТИ № 6294-73 ДЭП.
- [8] D. G. Thomas, I. I. Hopfield, W. M. Augustijnia. Phys. Rev., **140**, A 202, 1965.
- [9] А. А. Гайлитис. В сб.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, **1**, 17. Изд. ЛГУ, Рига, 1973.
- [10] П. А. Апанасевич, Р. И. Гинтофт, А. Г. Маханек. Ж. прикл. спектр., **16**, 443, 1972.
- [11] Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер, В. В. Осико. ФТТ, **13**, 2193, 1973.

Поступило в Редакцию 21 июля 1975 г.