

Фотодинамические процессы в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Yb^{3+}

© А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

E-mail: anizamutdinov@mail.ru,
vadim.semashko@ksu.ru

Исследованы фотохимические свойства кристалла CaF_2 , активированного ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} . Предложена и экспериментально обоснована модель фотодинамических процессов, индуцированных ультрафиолетовым или вакуумно-ультрафиолетовым излучением накачки в активных средах, позволяющая объяснить как появление в активированных церием кристаллах центров окраски электронной и дырочной природы, так и механизм подавления процессов соляризации при соактивации образцов ионами Yb^{3+} . Оценены сечения процессов захвата свободных носителей заряда примесными центрами различных типов, образованными ионами иттербия. Установлено, что эти примесные центры являются эффективными центрами рекомбинации свободных носителей заряда обоих знаков.

Работа поддержана грантами CRDF REC-007 и Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-17361.

Основными факторами, ухудшающими оптические свойства кристаллических активных и пассивных сред, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), для элементов устройств ультрафиолетовой (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовой (ВУФ) оптики, являются различные индуцированные УФ-излучением возбуждения фотодинамические процессы (ФДУ). В основе этих процессов лежат двухфотонное поглощение на длине волны накачки, ионизация и восстановление активаторных ионов, приводящие к образованию различных центров окраски (ЦО) (рис. 1). Недавно нами был предложен кристаллохимический метод подавления процессов образования ЦО в церийсодержащих УФ-активных средах, подвергающихся УФ- или ВУФ-накачке [1]. Однако, несмотря на успешное практическое использование этого метода, сам механизм подавления процессов соляризации образцов недостаточно ясен.

Целью настоящей работы является обоснование модели подавления индуцированных УФ-накачкой процессов соляризации в средах, активированных ионами Ce^{3+} . В качестве объектов исследования были выбраны наиболее хорошо изученные матрицы флюорита CaF_2 . В лаборатории роста кристаллов Казанского государственного университета была получена серия кристаллов CaF_2 , активированных трехвалентными ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} . Концентрация ионов Ce^{3+} в компонентах шихты составляла 0.5 wt.%, а концентрация ионов Yb^{3+} варьировалась от 0 до 2 wt.%.

Как известно, при внедрении трехвалентных РЗИ в кристаллическую решетку CaF_2 образуются примесные центры тетрагональной и кубической симметрии (соответственно с локальной компенсацией избыточного положительного заряда междуузельным ионом F^- и скомпенсированные нелокально) [2,3]. Также известно, что в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ в условиях УФ-накачки, резонансной с межконфигурационными $4f-5d$ -переходами

ионов Ce^{3+} , образуются ЦО как электронного, так и дырочного типа (см. ссылки в [1,4]). При этом спектроскопические эксперименты, несмотря на предполагаемую ионизацию ионов активатора, не обнаруживают изменения концентрации ионов Ce^{3+} . В рамках описываемой модели мы предполагаем, что данный примесный центр после фотоионизации быстро восстанавливает валентность до 3+ за счет заимствования электрона из валентной зоны (рис. 1). Таким образом, практически одновременно с фотоэлектронами в валентной зоне генерируются свободные дырки. Эти носители заряда могут быть захвачены дефектами кристаллической решетки, образуя ЦО как электронной, так и дырочной природы.

Идея кристаллохимического метода подавления процессов соляризации заключается в соактивации кристал-

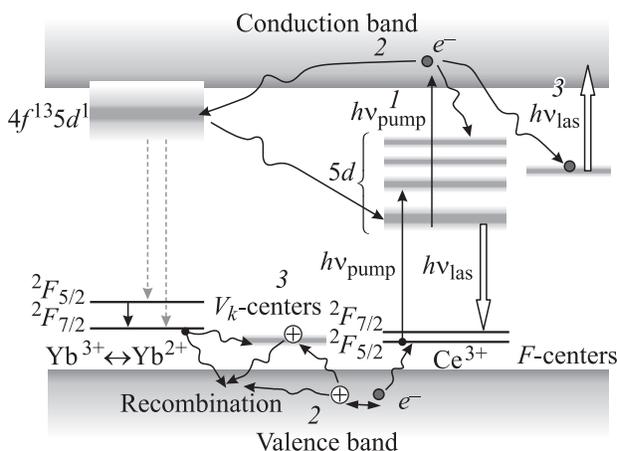


Рис. 1. Модель соляризации активной среды, активированной ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} под действием УФ-излучения. 1 — двухфотонное поглощение накачки, фотоионизация примесного иона; 2 — термализация свободных носителей заряда; 3 — захват свободных носителей заряда дефектами, образование ЦО.

Результат вычислений параметров примесных центров (e — заряд электрона, $a = 5 \cdot 10^{-10}$ м — постоянная решетки)

Параметр	Кубический центр		Тетрагональный центр	
	$\text{Yb}^{3+} + e^-$	$\text{Yb}^{2+} + \text{hole}$	$\text{Yb}^{3+} + e^-$	$\text{Yb}^{2+} + \text{hole}$
Эффективный заряд центра	$0.65 + 1e$	$-0.51e$	$0.65e$	$-1.51e$
Радиус сферы захвата R	$4.6a$	$19a$	$2a$?
Сечение захвата, 10^{-15}cm^2	192.5	11.9	20	?

лов ионами, которые в силу своих физико-химических свойств способствовали бы усилению рекомбинации основных носителей заряда, конкурирующей с процессом их захвата дефектами кристаллической решетки [5] (рис. 1). Одним из таких ионов-ингибиторов процесса соляризации может быть ион Yb^{3+} , поскольку состояния его смешанной $4f5d$ -конфигурации локализованы вблизи дна зоны проводимости или даже перекрываются с ней. Кроме того, ион Yb^{3+} является хорошей ловушкой для электронов (по сравнению с другими РЗИ), так как обладает высокой степенью сродства к электрону, что приводит к уменьшению вероятности восстановления ионов Ce^{3+} до Ce^{2+} . Однако как из ранее полученных результатов [6], так и из результатов этой работы ясно, что при соактивации кристаллов ионами Yb^{3+} повышается фотохимическая устойчивость по отношению к ЦО не только электронной, но и дырочной природы. Объяснить это можно, предположив, что в случае примесных Yb -центров тетрагональной симметрии ион Yb^{3+} оказывается центром рекомбинации и свободных электронов, и дырок, поскольку, захватив электрон из зоны проводимости и восстановившись до двухвалентного состояния, ион иттербия будет иметь избыточный отрицательный заряд и окажется ловушкой для свободных дырок. Центр кубической симметрии с нелокальной компенсацией заряда, по-видимому, будет стабилизирующим для иона Yb^{2+} , так как в этом случае примесный центр окажется электрически нейтральным.

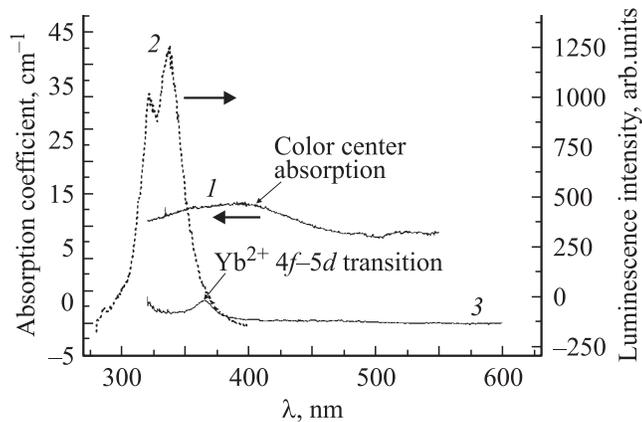


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 3) и люминесценции (2) кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (1, 2) и $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ (3). Накачка осуществлялась излучением лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$ ($\lambda = 266$ нм).

Сечение процессов захвата можно грубо оценить с помощью формулы [7]

$$\sigma = \frac{4\pi Rl}{3} 1.5, \quad (1)$$

где l — длина свободного пробега носителя заряда в матрице, а R имеет смысл радиуса захвата, на котором кинетическая энергия свободного заряда становится равной его потенциальной энергии в поле центра захвата.

Для расчета R введем понятие эффективного заряда центра захвата, учитывающего сродство к электрону и тип примесного центра. Результаты вычислений представлены в таблице.

Расчеты показывают, что примесный центр кубической симметрии, образованный ионом Yb^{3+} , будет захватывать электроны с большей эффективностью по сравнению с тетрагональным Yb -центром. Также видно, что сечение захвата дырки для кубических центров наименьшее, что должно приводить к стабилизации иона иттербия в двухвалентном состоянии. В рамках модели точечных зарядов оценка сечения захвата дырки ионом Yb^{2+} в тетрагональной позиции затруднена из-за соседства в ближайшем междоузлии иона-компенсатора. Однако и в этом случае следует ожидать значительной эффективности захвата свободных дырок.

Высказанные выше предположения полностью подтверждаются экспериментально. На рис. 2 приведен спектр люминесценции кристалла $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, который является типичным для примесного центра тетрагональной симметрии [2]. В спектре поглощения образцов, экспонированных излучением четвертой гармоники лазера на основе $\text{YAG}:\text{Nd}$, в области 320–470 нм наблюдается широкая полоса, перекрывающаяся с полосой излучательного $5d-4f$ -перехода иона Ce^{3+} и принадлежащая наведенным накачкой ЦО. В то же время она отсутствует в спектрах кристаллов, соактивированных ионами Yb^{3+} и подвергнутых экспозиции УФ-излучением в тех же условиях. Однако в этих кристаллах обнаруживается полоса поглощения с максимумом на длине волны 360 нм, которая по данным [3] обусловлена межконфигурационными $4f-5d$ -переходами иона Yb^{2+} . Причем при экспонировании образцов излучением с длинами волн, резонансными с межконфигурационными переходами либо ионов Ce^{3+} (в наших экспериментах 266 нм), либо ионов Yb^{2+} (353 нм), интенсивность этой полосы изменяется (рис. 3). Это свидетельствует об обратимости процессов перезарядки $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$, а так

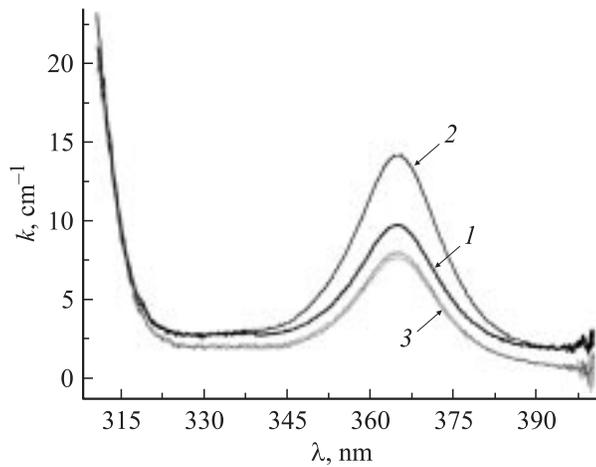


Рис. 3. Сдвиг равновесной концентрации ионов Yb^{3+} при изменении условий накачки в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$. Накачка осуществлялась излучением лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$. λ , nm: 1, 2 — 266, 3 — 353. 1 — исходная кривая, 2 — после экспозиции в течение часа.

как полоса поглощения ионов Yb^{2+} перекрывается с полосой люминесценции ионов Ce^{3+} , концентрация Yb^{2+} в образцах будет определяться динамическим равновесием между этими процессами.

Непосредственное наблюдение изменения валентности иона $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ в условиях резонансного УФ-возбуждения в области $4f-5d$ -переходов ионов Ce^{3+} подтверждает упомянутую выше модель ФДП в кристаллах флюорита и роль ионов Yb^{3+} в качестве центров рекомбинации свободных носителей заряда. Из сопоставления рис. 2 и 3 видно, что процессы рекомбинации свободных носителей заряда на ионах Yb^{3+} успешно конкурируют с процессами образования ЦО.

Список литературы

- [1] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov, A.S. Nizamutdinov, M.S. Zhuchkov. SPIE Proc. **4766**, 17, 119 (2001).
- [2] И.В. Степанов, П.П. Феофилов. ДАН СССР **108**, 615 (1956).
- [3] А.А. Каплянский, П.П. Феофилов. Опт. и Спектр. **13**, 235 (1962).
- [4] D.J. Pogashnik, D.S. Hamilton. Phys. Rev. B **36**, 8251 (1987).
- [5] M.A. Dubinskii, V.V. Semashko, A.K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. J. Mod. Opt. **40**, 1, 1 (1993).
- [6] А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кorableva. Тр. VI Всерос. молодеж. шк. „Когерентная оптика и оптическая спектроскопия“. Казань (2002). С. 197.
- [7] В.В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. Наука, М. (1966). 323 с.