09,16,15

Люминесценция и дипольная спектроскопия кристаллов CeF_3, активированных ионами двухвалентных металлов

© П.В. Радомский[1], Д.О. Софич[1], Е.В. Канева[1], Г.В. Пашкова[1,2], Р.Ю. Шендрик[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, Россия
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, Россия

E-mail: Pavel.radomskiy@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2026 г.
В окончательной редакции 21 сентября 2026 г.
Принята к публикации 23 сентября 2026 г.

Проведено исследование кристаллов фторида церия, активированных ионами двухвалентных щелочноземельных металлов, методами люминесцентной и дипольной спектроскопии. Установлено, что при активации кристаллов фторида церия такими ионами возникают дипольные центры, из-за которых появляется пик диэлектрических потерь и полоса свечения возмущенных ионов церия в области 350−400 nm. Показано, что увеличение концентрации ионов активатора приводит к увеличению интенсивности таких пиков. Сделано предположение, что люминесцентная и дипольная спектроскопия могут быть чувствительными методами для обнаружения незначительных концентраций примесей и дефектов в CeF_3.

Ключевые слова: люминесценция, дипольные центры, монокристаллы, активирование щелочноземельными металлами.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64109.10401

1. Введение

Фторид церия является перспективным кандидатом в качестве изолятора Фарадея в волоконных лазерах [1] и быстрого сцинтиллятора [2,3]. Однако требуется высокая оптическая однородность таких кристаллов. Неконтролируемые примеси двухвалентных щелочноземельных металлов могут ухудшать ее [4]. CeF_3 кристаллизуется в структурном типе тисонит. Кристаллы со схожей структурой, например LaF_3, исследованы достаточно подробно. При активации LaF_3 двухвалентными металлами происходит компенсация заряда с помощью анионной вакансии фтора с образованием дипольных центров [5–7].

Целью работы являлось исследование дипольных центров в монокристаллах CeF_3, содержащих ионы Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2} методами люминесцентной и дипольной спектроскопии.

2. Синтез и образцы

Монокристаллы CeF_3 диаметром 10 mm и высотой 40 mm были выращены методом Бриджмена в графитовом тигле в вакууме. Исходная чистота шихты фторида церия составляла 99.9 %. В шихту также добавлялся 5 wt.% CdF_2 для очистки от кислородных примесей [8]. В вакууме шихта нагревалась в течение 10−12 h от комнатной температуры до 1000 °C для обезвоживания и очистки кислородных примесей вместе с кадмием. Далее в течение 3−4 h производился нагрев до плавления и шел процесс кристаллизации, со скоростью 10 mm/h. Охлаждение выращенного кристалла производилось в течение двух суток. Активированные кристаллы фторида церия выращивались путем добавления в шихту фторидов щелочноземельных металлов CaF_2, SrF_2, BaF_2 с концентрацией 0.01 и 0.1 mol.%. Из полученных образцов вырезались пластинки диаметром 10 mm и толщиной 2−3 mm (рис. 1).

3. Методы исследования

Кристаллическая структура номинально чистого образца CeF_3 при комнатной температуре уточнялась с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker AXS, Берлин, Германия), оснащенного линейным детектором VANTEC, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 20 до 80° (излучение CuK_α). Эксперименты выполнены в геометрии Брэгг–Брентано с плоским образцом, подготовленным путем уплотнения и выравнивания порошка в стандартной кювете. Экспериментальные условия были следующими: 40 kV, 40 mA, время экспозиции — 1 s, размер шага — 0.02°. Обработка полученных данных была выполнена с использованием пакета программных средств Profex 5.7 [9]. Образец был идентифицирован и индицирован с помощью базы структурных данных Crystallography Open Database (COD) [10]. Параметры элементарной ячейки исследуемого образца определялись методом Ритвельда [11,12].



Рис. 1. Пластинки синтезированного CeF_3, активированного 0.01 mol.% CaF_2: слева — полированный образец, справа — образец с нанесенным на поверхность токопроводящим серебряным клеем.

Подтверждение элементного состава проводили на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS GmbH, Германия), оснащенном Rh-анодной рентгеновской трубкой, набором кристаллов-анализаторов, а также проточно-пропорциональным и сцинтилляционным детекторами. Содержание элементов рассчитывали с помощью программы QUANT-EXPRESS (пакет SPECTRA^{plus}). Алгоритм обработки, основанный на способе фундаментальных параметров, позволяет проводить приближенно-количественное определение элементов от Na до U. В расчетную схему вводили содержание фтора как известного матричного компонента, а полученные результаты анализа нормировали на 100 %.

Спектры возбуждения и излучения люминесценции были измерены с помощью спектрофлюориметра LS 55 (Perkin Elmer, США) при комнатной температуре, а также с помощью спектрометра на основе монохроматора СДЛ-1. Возбуждение проводилось ксеноновой лампой ДКсШ-150 через монохроматор МДР2 с дифракционной решеткой 1200 gr/mm. Регистрация люминесценции проводилась с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 и фотоприемника H10720-01 (Hamamatsu Photonics, Япония). Измерения проводились при 77 K и комнатной температурах. Измеренные спектры возбуждения люминесценции были скорректированы по спектру возбуждения люминесценции люмогена.

Диэлектрические потери и проводимость беспримесных и активированных кристаллов фторида церия измерялись при различных температурах от 200 до 350 K (исследуемый образец выдерживался при соответствующей температуре в течение 30 min) с помощью измерителя иммитанса RLC E7-20 (МНИПИ, Беларусь). Образец CeF_3, активированный 0.1 mol.% CaF_2, не был исследован с помощью дипольной спектроскопии из-за большого количества трещин. Спектры записывались на частотах от 25 Hz до 1 MHz. На образцы наносились электроды на основе серебряного токопроводящего состава (Kontaktol) (рис. 1). Диаметр электродов составлял около 5 mm при толщине образцов около 2 mm. Энергия активации переориентации дипольных центров образцов рассчитывалась из тангенса угла наклона линейной температурной зависимости от частоты переориентации диполей в координатах Аррениуса (график зависимости $\ln(f_{\max})$ от $1000/T$):

$$f_{\max} = f_0 \exp(-E_a/kT), \qquad (1)$$

где E_a — энергия активации переориентации диполей, eV; k — константа Больцмана, J/K; T — температура, K; $f_{\max}$ — частота электрического поля максимума пика диэлектрических потерь, Hz; f_0 — предэкспоненциальный множитель, Hz. Максимум пика диэлектрических потерь наблюдается при условии совпадения частоты внешнего переменного электрического поля с частотой релаксации диполей исследуемого образца, когда выполняется соотношение $2\pi f\tau = 1$, где τ — время релаксации диполей, s.

4. Результаты

На рис. 2 представлены данные порошковой рентгеновской дифракции для чистого фторида церия. Установлено, что образец является однофазным и кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{3}c1$ ($a = 7.1296(5)$ Å, $c = 7.2864(3)$ Å), характерной для CeF_3. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда (табл. 1) показало хорошее согласие между экспериментальным и расчетным дифракционными профилями: $R_{wp} = 9.65$ %, $GOF = 1.26$ ($\chi^2 = 1.58$).

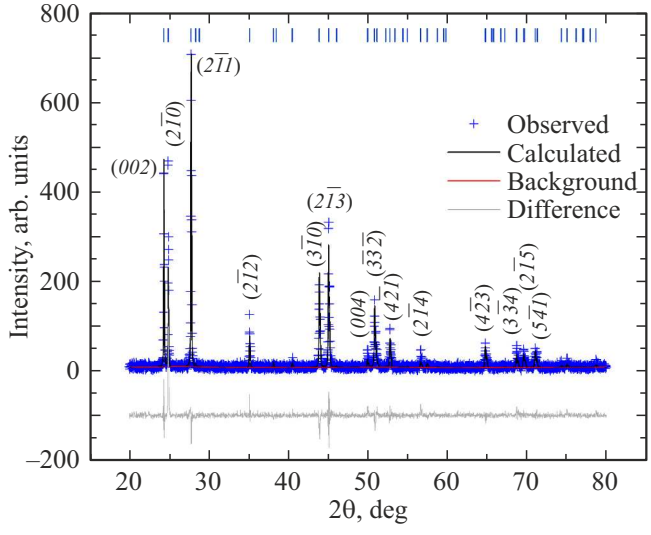


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма чистого порошка CeF_3 с индексацией рефлексов (hkl).

Таблица 1. Атомные координаты и позиции Вайкоффа для CeF_3, уточненные методом Ритвельда

Атом	Wyckoff	*x*	*y*	*z*
Ce	6*f*	0.3436(14)	0	1/4
F1	12*g*	0.338(13)	0.306(9)	0.0934(29)
F2	4*d*	1/3	2/3	0.184(6)
F3	2*a*	0	0	1/4

Рентгенофлуоресцентный анализ использовался для определения элементного состава выращенных кристаллов. Содержание Ce в исследованных образцах составляло около 70.9 wt.%, что соответствует стехиометрическому содержанию в CeF_3 (около 71 wt.%). В кристаллах CeF_3, активированных ионами щелочноземельных металлов с концентрацией 0.01 mol.%, рентгенофлуоресцентные пики Ca, Sr и Ba не наблюдались, что обусловлено недостаточной чувствительностью измерений в данных условиях. В образцах с концентрацией 0.1 mol.% пики соответствующих элементов были зафиксированы, однако их интенсивность была невысокой и полученные результаты носят качественный характер. Примеси других элементов не обнаружены, что подтвердило отсутствие неконтролируемого загрязнения в процессе выращивания. Таким образом, в данной работе рентгенофлуоресцентный анализ позволил идентифицировать присутствие активаторов лишь при их содержании 0.1 mol.%.

При возбуждении номинально беспримесных монокристаллов фторида церия при 77K в области 260 nm наблюдается дублет в области 300 nm с энергетическим расстоянием между пиками 0.15 eV (рис. 3, кривая *3*). При комнатной температуре дублет становится единой полосой (рис. 3, кривая *4*). Также наблюдается вторая широкая полоса малой интенсивности в области 350 nm (рис. 3, кривая *3*). В спектре свечения при возбуждении в области 270 nm интенсивность дублетной полосы уменьшается, а широкой полосы в области 350 nm увеличивается (рис. 3, кривая *4*). В спектре возбуждения люминесценции, измеренном на длине волны свечения 300 nm, наблюдается полоса с максимумом в области 263 nm (рис. 3, кривая *1*), которая смещается в область 272 nm при измерении на длине волны свечения 350 nm (рис. 3, кривая *2*).

При активации ионами двухвалентных металлов интенсивность люминесценции более длинноволновой полосы возрастает (рис. 4, кривые *4, 5, 6*) и возникает сдвиг максимума полосы в спектре возбуждения люминесценции (рис. 4, кривые *1, 2, 3*).

Наблюдается смещение широкого пика в области 350 nm в образцах с щелочноземельными металлами при изменении активатора от кальция к барию в красную область спектра (рис. 5).

При измерении температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь наблюдается пик, связанный с переориентацией диполей (рис. 6). По мере снижения температуры максимум смещается в область более низких частот.

При активации кристаллов фторида церия ионами двухвалентных металлов происходит смещение и увеличение интенсивности максимума пика диэлектрических потерь (рис. 7).

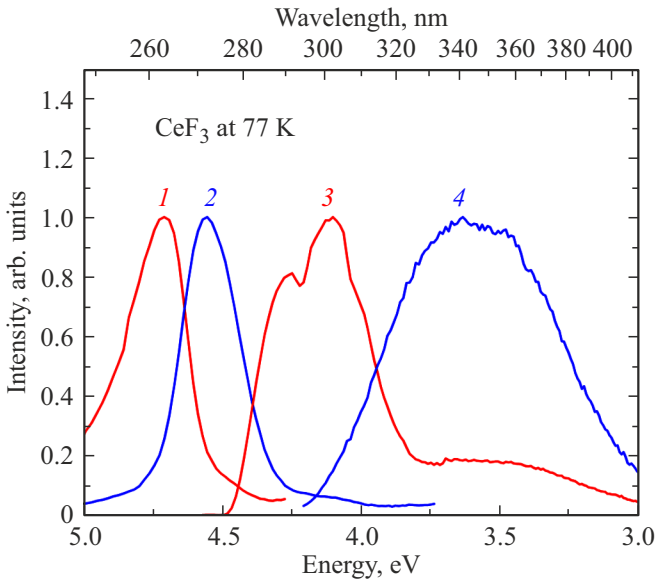


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (кривые *1* и *2* при длинах волн возбуждения люминесценции 300 и 350 nm соответственно) и спектры люминесценции (кривые *3* и *4* при длинах волн возбуждения 260 и 270 nm соответственно) номинально чистого монокристалла CeF_3 при 77 K.

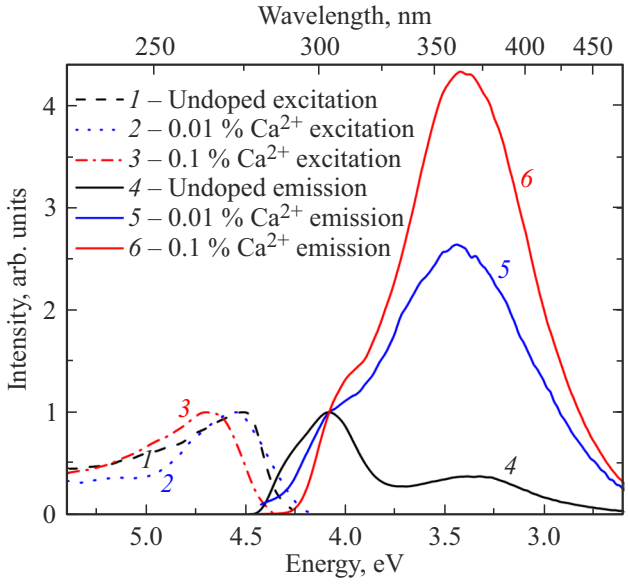


Рис. 4. Спектры свечения (длина волны возбуждения 260 nm) и возбуждения (длина волны, на которой измерялись спектры возбуждения люминесценции, 310 nm) номинально беспримесного кристалла CeF_3 и кристаллов CeF_3, активированных ионами 0.01 и 0.1 mol.% Ca^{+2}. Кривые свечения нормализованы по полосе в области 300 nm.

На графике температурной зависимости $tg\delta$ во всех образцах наблюдались пики (рис. 8), по которым построены температурные зависимости частоты переориентации диполей в координатах Аррениуса.

По температурным зависимостям частоты рассчитаны энергии переориентации дипольных центров для активированных и номинально беспримесного монокристаллов CeF_3 (табл. 2). Полученные значения находятся в диапазоне 0.34–0.46 eV. Для беспримесного образца энергия переориентации равна 0.43 eV.

Комплексная проводимость CeF_3 с разными концентрациями Sr^{+2}, Ba^{+2} описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из частотно-зависимой емкости (C_p) и частотно-независимого активного сопротивления (R), соединенных параллельно. Наблюдается увеличение проводимости образцов с ростом концентрации (рис. 9).

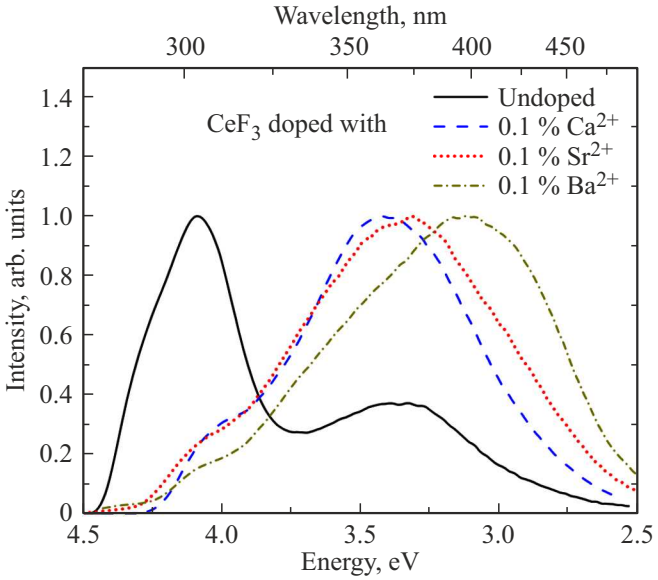


Рис. 5. Спектры свечения номинально беспримесного кристалла CeF_3 и кристаллов CeF_3, активированных ионами 0.1 mol.% Ca^{+2}, Sr^{+2} и Ba^{+2}. Длина волны возбуждения — 260 nm.

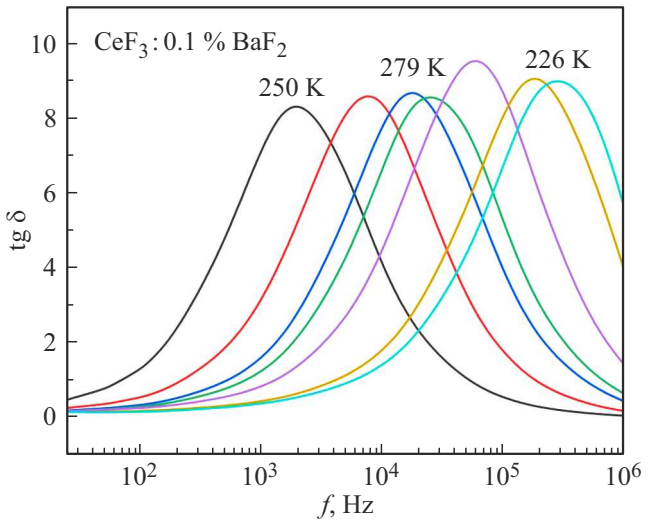


Рис. 6. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ образца CeF_3:0.1 mol.% BaF_2 при различных температурах.

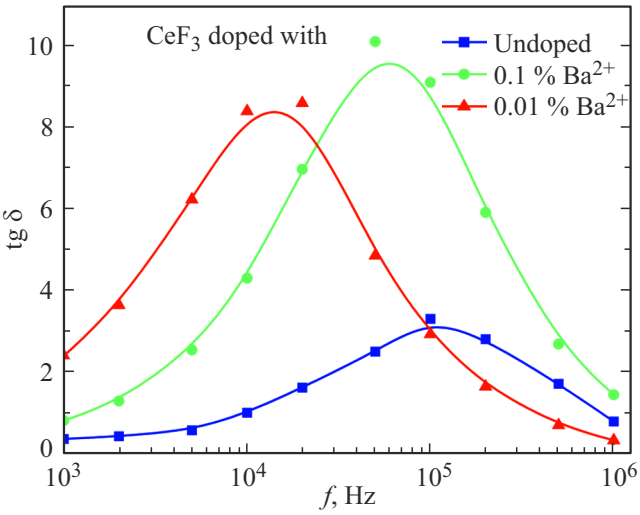


Рис. 7. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ номинально беспримесного кристалла CeF_3 и кристаллов CeF_3, активированных 0.01 и 0.1 mol.% BaF_2.

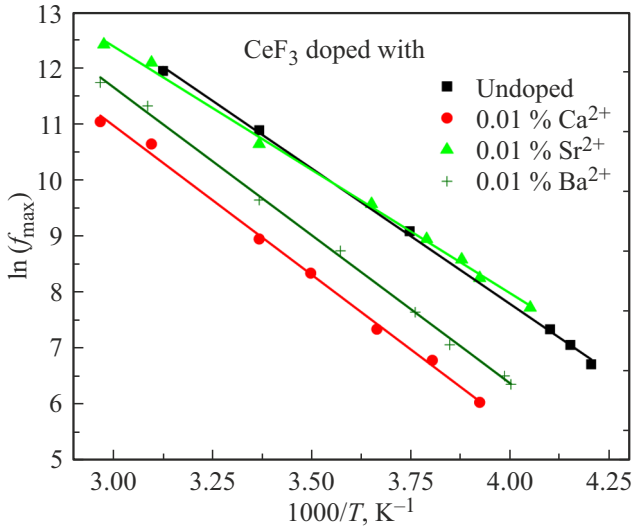


Рис. 8. Температурная зависимость частоты переориентации диполей в координатах Аррениуса для номинально беспримесного кристалла CeF_3 и кристаллов CeF_3, активированных ионами Ca^{+2}, Sr^{+2} и Ba^{+2} с концентрацией 0.01 mol.%.

5. Обсуждение результатов

При возбуждении фторида церия в области длин волн короче 280 nm наблюдается полоса люминесценции с максимумом в области 300 nm, в которой при комнатной температуре присутствует слабовыраженный

Таблица 2. Энергии переориентации диполей в образцах CeF_3

Примесь	Энергия переориентации, eV, Концентрация примеси 0.01 mol.%	Энергия переориентации, eV, Концентрация примеси 0.1 mol.%
Ca^{2+}	0.46 ± 0.01	–
Sr^{2+}	0.38 ± 0.01	0.34 ± 0.01
Ba^{2+}	0.46 ± 0.01	0.46 ± 0.01

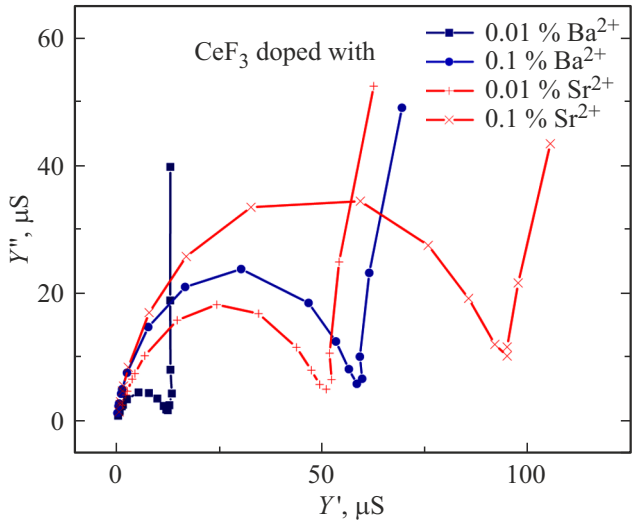


Рис. 9. График комплексной проводимости ($Y'' = G_p + i\omega C_p$) для кристаллов CeF_3 при 298 K, активированных ионами Sr^{+2}, Ba^{+2} с концентрацией 0.01 % и 0.1 % соответственно.

дублет, связанный с $5d-4f$ переходами в ионах Ce^{3+}. В структуре типа тисонит Ce^{3+} окружен девятью атомами фтора [13] (рис. 2). Уровни $^4f_1$, расщепленные спин-орбитальным взаимодействием на два терма $^4F_{5/2}$ и $^4F_{7/2}$, Ce^{3+} образуют подзону вследствие большой концентрации ионов церия. Состояние $5d$ за счет низкой точечной симметрии церия C_2 [14] расщепляется кристаллическим полем на пять подуровней [15]. Широкие полосы с максимумами в области 350–400 nm (в зависимости от примесного катиона) связаны с переходами на возмущенные ионы Ce^{3+} (рис. 3). В исследуемых образцах вблизи возмущенных ионов церия находится анионная вакансия, компенсирующая заряд двухвалентного катиона активатора [13].

Анионная вакансия совместно с двухвалентным катионом образует дипольный центр — это подтверждается наличием пика диэлектрических потерь. С ростом температуры вакансии фтора легче мигрируют, из-за чего диполи легче переориентируются под воздействием электрического поля, поэтому пик смещается в область высоких частот (рис. 6). Подобный механизм наблюдается в родственных кристаллах LaF_3 [5,7].

При увеличении концентрации двухвалентных катионов в CeF_3 растет интенсивность пика диэлектрических потерь (рис. 7). Также растет интенсивность широкой полосы люминесценции в области 350–400 nm (рис. 4) и общей комплексной проводимости (рис. 9), что также подтверждает наличие компенсированных дефектов анионными вакансиями.

Смещение максимума пика диэлектрических потерь (рис. 7) активированного образца, по сравнению с чистым, объясняется изменением состава дипольных центров, которые в активированном образце состоят из металла активатора и анионной вакансии, а дальнейшее смещение пика диэлектрических потерь при увеличении концентрации активатора объясняется увеличением общей комплексной проводимости (рис. 9) и скорости переноса ионов фтора [16].

Во фториде церия с пространственной группой $P\bar{3}c1$ возможны три неэквивалентных положения фтора с разными расстояниями до катиона $F2(2.400\,Å) < F3(2.420\,Å) < F1(2.445\,Å)$ и, следовательно, с разными дипольными моментами $F2 < F3 < F1$. Они распределены по позициям Wyckoff $12g$ (F1), $4d$ (F2), $2a$ (F3) (табл. 1). Позиций F1 статистически больше (67 % от всех фторов). И согласно ранним исследованиям ЯМР для активированных стронцием кристаллов CeF_3 [16] позиции F2 и F3 неподвижны при температуре до 393 K, в то время как при температуре 273 K только ионы в F1 позиции участвуют в быстром обмене и обеспечивают ионную проводимость. Энергия миграции вакансий в позиции F1 составляет порядка 0.4 eV, что согласуется с интервалом полученных энергий активации переориентации дипольных центров 0.34–0.46 eV (табл. 2). Такие примерные значения также наблюдались и для активированных кристаллов LaF_3 [6].

Ионный радиус щелочноземельных активаторов увеличивается в ряду Ca^{+2} (118 pm) < Sr^{+2} (131 pm) < Ba^{+2} (147 pm) (при координационном числе 9) [17]. При замене Ce^{3+} (120 pm) на двухвалентный катион появляется компенсирующая заряд анионная вакансия, которая изменяет локальную структуру и симметрию возмущенного Ce^{3+}. Это приводит к понижению энергии $5d$ состояния и, следовательно, к красному сдвигу полосы свечения в области 350–400 nm [18]. Чем больше ионный радиус двухвалентного металла, тем сильнее сдвиг в красную область (рис. 5).

В номинально чистых образцах CeF_3 также обнаруживается свечение широкой полосы в области 350–400 nm, которое существенно ниже, чем в активированных образцах (рис. 4, кривая *4*), более того, в номинально

беспримесных образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа такие примеси не обнаружены. Предполагается, что свечение широкой полосы в области 350 nm и появление пика диэлектрических потерь в номинальном чистом образце может быть вызвано образованием возмущенных ионов церия из-за неконтролируемых примесей или дефектов в кристаллической структуре. Таким образом, люминесцентная и дипольная спектроскопия может обладать высокой чувствительностью даже к незначительным концентрациям каких-либо дефектов, однако требуется более точное исследование синтезированных образцов для подтверждения природы неконтролируемых дефектов.

6. Заключение

При активации фторида церия двухвалентными металлами компенсацией заряда является анионная вакансия, расположенная в позиции F1. Движение вакансии вблизи иона активатора (с энергией активации переориентации диполя в диапазоне 0.34–0.46 eV) приводит к появлению пика диэлектрических потерь. Сдвиг полосы свечения возмущенных ионов церия зависит от радиуса иона активатора. Интенсивности пика диэлектрических потерь и полосы свечения возмущенных ионов церия зависят от концентрации ионов активаторов. Совместное применение люминесцентной и дипольной спектроскопии может быть перспективным методом для первичной оценки на наличие каких-либо примесей или дефектов в монокристаллах CeF_3.

Благодарности

Авторы благодарят В.А. Козловского за выращивание исследованных в работе кристаллов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта „Функциональные материалы на основе галоидных кристаллов, кварцевых и боратных стекол“ № FWEG-2026-0008 с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Изотопно-геохимических исследований“ Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Molina, V. Vasyliev, E.G. Víllora, K. Shimamura. Opt. Express **19**, *12*, 11786 (2011).
[2] W.W. Moses, S.E. Derenzo. IEEE Trans. Nucl. Sci. **36**, *1*, 173 (1989).
[3] I. Kamenskikh, E. Tishchenko, M. Kirm, S. Omelkov, A. Belsky, A. Vasil'ev. Symmetry **12**, *6*, 914 (2020).
[4] A.J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, D. Wisniewski, A. Lempicki, C.L. Woody, P.W. Levy, J.A. Kierstead, S. Stoll. IEEE Trans. Nucl. Sci. **41**, *4*, 713 (1994).
[5] A. Roos, M. Buijs, K.E.D. Wapenaar, J. Schoonman. J. Phys. Chem. Solids **46**, *6*, 655 (1985).
[6] A.V. Samborsky, E.A. Radzhabov. AIP Conf. Proc. **2392**, *1*, 020007 (2021).
[7] E.A. Radzhabov, A.V. Samborsky. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **81**, *9*, 1058 (2017).
[8] R. Shendrik, E. Radzhabov, A. Myasnikova, V. Pankratova, A. Šarakovskis, A. Nepomnyashchikh, A. Bogdanov, V. Gavrilenko, E. Kaneva, D. Sofich, T. Garmysheva, V. Pankratov. Sci. Rep. **15**, *1*, 26558 (2025).
[9] N. Doebelin, R. Kleeberg. J. Appl. Crystallogr. **48**, *5*, 1573 (2015).
[10] S. Gražulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail. J. Appl. Crystallogr. **42**, *4*, 726 (2009).
[11] H.M. Rietveld. J. Appl. Crystallogr. **2**, *2*, 65 (1969).
[12] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi. J. Appl. Crystallogr. **32**, *1*, 36 (1999).
[13] E. Auffray, S. Baccaro, T. Beckers, Y. Benhammou, A.N. Belsky, B. Borgia, D. Boutet, R. Chipaux, I. Dafinei, F. De Notaristefani, P. Depasse, C. Dujardin, H. El Mamouni, J.L. Faure, J. Fay, M. Goyot, S.K. Gupta, A. Gurtu, H. Hillemanns, B. Ille, T. Kirn, M. Lebeau, P. Lebrun, P. Lecoq, J.A. Mares, J.P. Martin, V.V. Mikhailin, B. Moine, J. Nelissen, M. Nikl, C. Pedrini, R. Raghavan, P. Sahuc, D. Schmitz, M. Schneegans, J. Schwenke, S. Tavernier, V. Topa, A.N. Vasil'ev, M. Vivargent, J.P. Walder. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **383**, *2–3*, 367 (1996).
[14] X. Li, W. Zhang, L. Dong, D. Liu, Z. Qi. J. Lumin. **205**, 122 (2019).
[15] Z.L. Wang, Z.W. Quan, P.Y. Jia, C.K. Lin, Y. Luo, Y. Chen, J. Fang, W. Zhou, C.J. O'Connor, J. Lin. Chem. Mater. **18**, *8*, 2030 (2006).
[16] M. Murakami, S. Matsumoto, A. Mineshige. J. Phys. Chem. C **126**, *47*, 20135 (2022).
[17] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, *5*, 751 (1976).
[18] P. Dorenbos. Phys. Rev. B **62**, *23*, 15640 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов