16,09

Радиационные центры в кристаллах $CaSrBaF_6$

© Е. Раджабов[1], Р. Шендрик[1], А. Мясникова[1], В. Панкратов[2]

[1] Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия
[2] Институт физики твердого тела,
Рига, Латвия

E-mail: eradzh@igc.irk.ru

Поступила в Редакцию 6 августа 2026 г.
В окончательной редакции 21 сентября 2026 г.
Принята к публикации 23 сентября 2026 г.

Исходные кристаллы $CaSrBaF_6$ прозрачны в ультрафиолетовой области до 160 nm. Рентгеновское облучение эффективно наводит центры с полосами поглощения в области 160−450 nm и полосами свечения в ближней инфракрасной области.

При освещении ультрафиолетом либо при повышении температуры в интервале 130−450 °C радиационные центры в $CaSrBaF_6$ разрушаются.

Ключевые слова: оптические спектры, вакуумный ультрафиолет, монокристаллы $CaSrBaF_6$.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64110.10489

1. Введение

Оптические свойства и радиационное окрашивание кристаллов смешанных фторидов CaF_2-SrF_2 и SrF_2-BaF_2 изучалось в нескольких работах [1–4]. Было показано, что они образуют непрерывный ряд твердых растворов, разупорядоченность, которая возникает в таких системах, может привести к созданию перспективных оптических материалов. Лазерные свойства тройных смешанных кристаллов $CaSrBaF_6$-Tm исследовались в работах [5,6]. Кристаллы $CaSrBaF_6$ имеют структуру флюорита с параметром решетки близким к SrF_2 [6–8].

Состав $CaSrBaF_6$ является подходящей матрицей для легирования редкоземельными ионами для получения функциональных монокристаллических и керамических материалов люминесцирующих в видимом и ИК-диапазонах [5,8,9]. Кристаллы щелочноземельных фторидов могут рассматриваться в качестве сцинтилляционных материалов, в том числе для гамма-каротажа, а также быстрых сцинтилляторов для времяпролетной томографии. В этой связи представляет интерес исследование радиационной стойкости данных материалов и радиационных дефектов, которые в них возникают. До настоящей работы таких исследований практически не проводилось.

В настоящей работе исследовались кристаллы $CaSrBaF_6$, выращенные в лаборатории физики монокристаллов Института геохимии.

2. Техника эксперимента

Кристаллы с равным соотношением катионов Ca, Sr, Ba выращивали в вакууме в графитовом тигле по методу Стокбаргера. В сырье добавляли несколько процентов CdF_2 для очистки от кислорода в процессе роста.

Спектры поглощения в области 190−3000 nm измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950 оснащенным низкотемпературным криостатом замкнутого цикла CCS-100/204N и обеспечивающим температуру образца 6.5−325 K. Спектры свечения в области 200−890 nm измерены через монохроматор МДР2 с использованием фотомодуля Hamamatsu H6780-04. Спектры свечения в ближней инфракрасной области регистрировались фотоумножителем ФЭУ83 (до 1200 nm) и INGAAS фотодиодом IG17X3000Gli (до 1700 nm).

Для создания центров окраски образцы $CaSrBaF_6$ в алюминиевой фольге располагались вплотную к выходному окну трубки БХВ9-Pd и облучались рентгеновским излучением при комнатной температуре.

Спектры возбуждения в области вакуумного ультрафиолета были измерены при 7 K на фотолюминесцентной конечной станции FINESTLUMI линии пучка ондулятора FinEstBeAMS на 1.5 GeV накопительном кольце синхротронного комплекса MAX-IV (Лунд, Швеция) [5,7,9].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры поглощения

Кристаллы $CaSrBaF_6$ прозрачны при длинах волн более 160 nm, в области 160−200 nm наблюдается незначительное поглощение возможно примесной природы (рис. 1). Слабая полоса поглощения около 300 nm в спектре необлученного образца обусловлена примесью церия в сырье. При длинах волн менее 158 nm начинается резкий рост поглощения, вероятно обусловленный переходами с образованием экситонов в $CaSrBaF_6$.

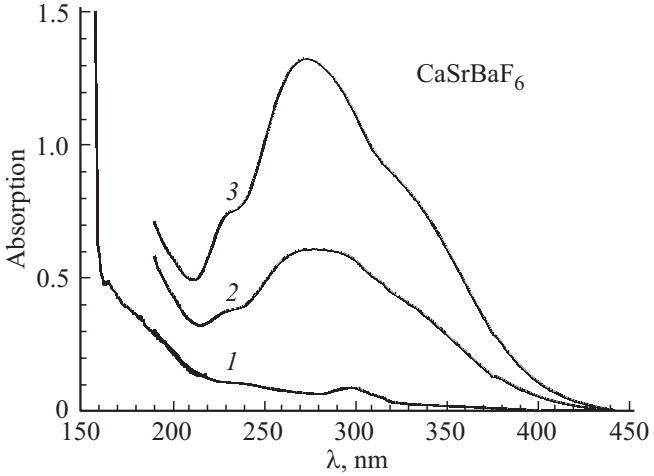


Рис. 1. Спектры поглощения исходных кристаллов $CaSrBaF_6$ (*1*) и после рентгеновского облучения (25 kV 10 mA) в течение 15 минут (кривая *2*) и 30 минут (кривая *3*).

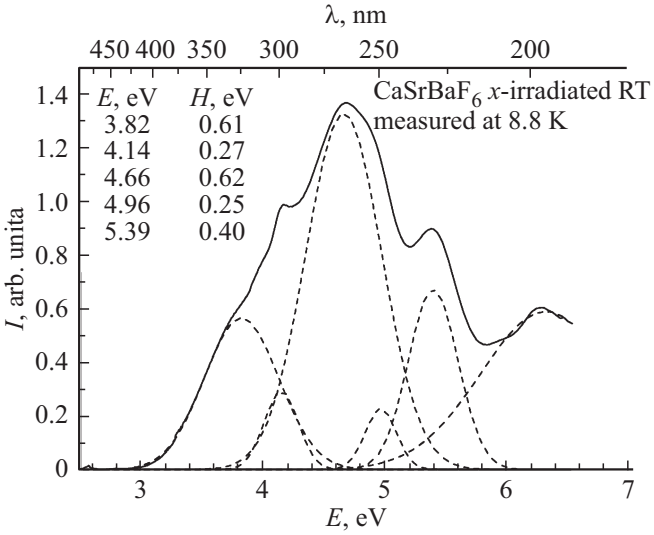


Рис. 2. Спектры поглощения облученных кристаллов $CaSrBaF_6$ измеренные при 8.8 K. Показано возможное разложение на кривой поглощения на отдельные гауссианы, максимумы полос и их полуширины перечислены слева вверху рисунка

Следует отметить, что рост экситонного поглощения в кристаллах SrF_2, BaF_2 наблюдается при длинах волн менее 134, 145 nm. Не вполне понятно, чем вызван столь длинноволновый край поглощения при 158 nm в $CaSrBaF_6$.

Исходные кристаллы $CaSrBaF_6$, в отличие от бинарных кристаллов щелочноземельных фторидов, легко окрашиваются рентгеновским излучением. В результате облучения при температурах 295 K или 77 K появляются наведенные полосы около 230, 270 и 330 nm, а также наблюдается рост поглощения при длинах волн 215–160 nm (см. рис. 1). Слабая полоса поглощения около 300 nm в спектре необлученного образца обусловлена примесью церия в сырье.

В спектрах поглощения облученных кристаллов $CaSrBaF_6$ при низкой температуре наблюдается сложное поглощение в области 400–200 nm состоящее из ряда полос, возможное разложение на отдельные гауссовы пики показано на рис. 2. Возможно, столь сложный спектр поглощения обусловлен многообразием структур радиационных центров.

В спектре возбуждения (рис. 3) преобладает полоса с максимумом около 268 nm (4.63 eV) с полушириной полосы около 0.8 eV, что близко к параметрам центральной полосы поглощения показанной на рис. 2.

Эффективность радиационного создания люминесцирующих центров примерно в 1.5 раза увеличивается при понижении температуры от 290 K до 80 K.

3.2. Люминесцентные свойства кристаллов $CaSrBaF_6$

При возбуждении в диапазоне длин волн 200–300 nm в облученных кристаллах наблюдается люминесценция в области 500–1400 nm. Максимумы полос излучения находятся на 600, 730, 950 nm при возбуждении в интервале 200–300 nm (рис. 3). Полоса около 600 nm сильно уменьшается при нагреве до комнатной температуры, остальные полосы слабо зависят от температуры. При возбуждении кристаллов в области длин волн более 300 nm наблюдалась одна полоса свечения с максимумом около 1030 nm (см. рис. 3).

Спектр возбуждения (для свечения 740 nm) в вакуумной ультрафиолетовой области содержал слабую полосу при 166 nm и в несколько раз более интенсивные полосы при 148 и 122 nm. Полоса при 148 nm близка к краю поглощения кристаллов и очевидно соответствует возбуждению экситонов в $CaSrBaF_6$. Полоса при 122 nm возможно обусловлена межзонными переходами.

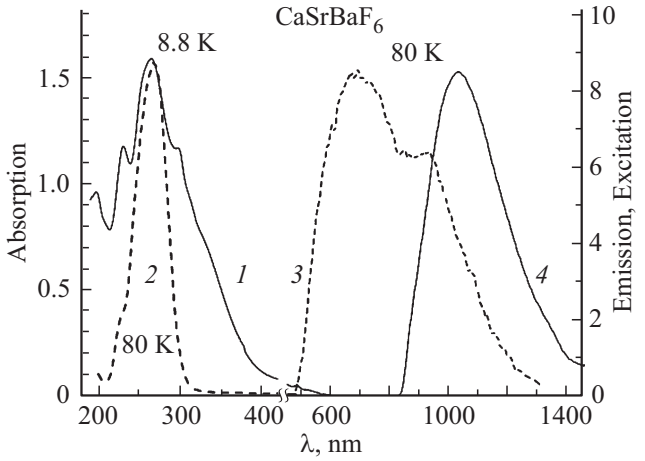


Рис. 3. Спектры поглощения (*1*), возбуждения для свечения при 560 nm (*2*) и люминесценции при возбуждении 270 nm (*3*) и 350 nm (*4*) облученного кристалла $CaSrBaF_6$.

На кривой затухания люминесценции радиационных центров $CaSrBaF_6$, измеренной на длине волны 560 nm наблюдаются по меньшей мере две компоненты с временами около 60 ns и 4.1 μs при 80 K при возбуждении азотным лазером 337 nm.

3.3. Термический и оптический отжиг радиационных центров

Поглощение (и излучение) $CaSrBaF_6$, вызванное рентгеновским облучением, термически разрушается при температурах выше 400 K (рис. 4). Кривые термического разрушения оптического поглощения и свечения радиационных центров незначительно отличаются. Разрушение радиационных центров происходит в два этапа при 400–500 K и при 520–650 K.

При освещении окрашенных кристаллов $CaSrBaF_6$ ультрафиолетом наблюдалось уменьшение величины оптического поглощения и интенсивности фотолюминесценции радиационных центров. Светом дейтериевой разрядной лампы ДДС30 (с максимумом излучения около 200–250 nm) при комнатной температуре разрушаются коротковолновые полосы 226 и 266 nm, тогда как освещением светодиода 272 nm разрушаются длинноволновые полосы поглощения при 266 и 325 nm.

Причиной радиационного окрашивания кристаллов $CaSrBaF_6$ также как и других смешанных фторидов, по-видимому, являются сильные деформации кристаллического поля решетки за счет разнородных катионов решетки, которые облегчают выход ионов в междоузлия при радиационном облучении. Катионы кальция (Ca^2), стронция (Sr^2) и бария (Ba^2) занимают узлы кристаллической решетки $CaSrBaF_6$ статистически равномерно, образуя однофазный твердый раствор замещения. Наличие нескольких полос свечения, возбуждения и поглощения можно связать разными конфигурациями радиационных центров. Следует полагать, что искажение решетки флюорита $CaSrBaF_6$ около радиационного центра за счет разнородных катионов ближайшего окружения приводит к расщеплению уровней, подобно тому, как это происходит в случае F-центра около чужеродного катиона в ионных кристаллах [10].

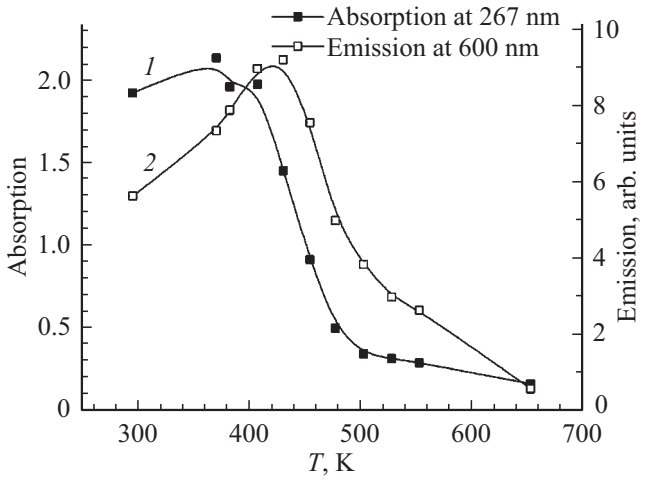


Рис. 4. Термический отжиг радиационных центров в $CaSrBaF_6$. Кривые отжига центров измерены по величине оптической плотности (*1*) и по интенсивности свечения (600 nm возбуждение 270 nm) (*2*). Оптическая плотность и интенсивность люминесценции измерялись при комнатной температуре после нагрева и выдержки, при указанных температурах в течение трех минут, и охлаждения.

4. Заключение

Значительный рост поглощения радиационных центров кристаллов $CaSrBaF_6$ с увеличением дозы рентгеновского облучения указывает на то, что центры являются собственными дефектами.

Наличие свечения наведенных радиационных центров указывает на их электронную природу, поскольку дырочные центры в кристаллах щелочноземельных фторидов не люминесцируют.

Наведенные радиационные центры отжигаются при температурах 400–600 K. При освещении ультрафиолетом (200–250 nm) в области комнатных температур наблюдалось фотообесцвечивание радиационных центров $CaSrBaF_6$.

Благодарности

Авторы благодарны В. Козловскому за инициативное выращивание кристаллов $CaSrBaF_6$.

Финансирование работы

Исследование в основном проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту РАН FWEG-2026-0008.
Исследование оптических спектров в вакуумном ультрафиолете проведены в Лаборатории MAX IV на Beamline FinEstBeams в соответствии с контрактом (Предложением) 20200308.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Görlich, P. Ullmann. Phys. Stat. Sol. (b), **50**, *2*, 577 (1972).
[2] Э.Г. Черневская. Оптика и спектроскопия, **10**, *5*, 640 (1961).
[3] Э.Г. Черневская, Г.В. Ананьева. ФТТ, **8**, *1*, 216 (1966).
[4] D. Klimm, M. Rabe, R. Bertram, R. Uecker, L. Parthier. Journal of crystal growth, **310**, *1*, 152 (2008).
[5] С.Н. Ушаков, М.А. Усламина, А.А. Пыненков, В.П. Мишкин, К.Н. Нищев, С.В. Кузнецов, Е.В. Чернова, П.П. Федоров. Конденсированные среды и межфазные границы, **23**, *1*, 101 (2021).

[6] I.I. Buchinskaya, N.I. Sorokin, P.A. Popov, D.N. Karimov. Crystals, **16**, 140 (2026).
[7] Wudi Wang, Ingguo Wang, Chenbo Zhang, Jian Liu, Zhen Zhang, Yuqian Zu, Qi Yang, Qiancheng Fang, Yanyan Xue, Bo Liu, Dongzen Li, Xiadong Xu, Huili Tang, Liangbi Su, Jun Xu. Optics Express, **32**, *18*, 31644 (2024).
[8] G.A. Komandin, I.E. Spector, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, S.N. Ushakov, M.A. Uslamina, K.N. Nishchev, E.A. Garibin. Optical Materials, *127*, 112267 (2022).
[9] I. Buchinskaya, A. Arkharova, A. Ivanova, N. Sorokin, D. Karimov. J. Compos. Sci., **7**, *8*, 330 (2023).
[10] F. Lüty. Physics of Color Centers, Chap. 3. Ed. W.B. Fowler, Academic Press, Inc. (1968) 181–242.

Редактор Е.Ю. Флегонтова