09,10,16

Спектральные характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF_2:Ce^{3+}

© М.Х. Ашуров, И. Нуритдинов, С.Т. Бойбобоева

Институт ядерной физики АН РУз,
Ташкент, Узбекистан

E-mail: ashurov49@mail.ru, izzatilloh@yahoo.com, sohibaboyboboeva@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 мая 2025 г.
В окончательной редакции 7 июля 2025 г.
Принята к публикации 15 июля 2025 г.

Проведено сравнительное исследование гамма-люминесценции (ГЛ) монокристаллов BaF_2:Ce^{3+} и нанокерамики на их основе. При γ-облучении как кристаллов, так и керамических образцов в спектральном диапазоне 300−350 nm наблюдается интенсивная дублетная полоса ГЛ с максимумами при 308 и 322 nm, характерная для $f-d$-переходов ионов Ce^{3+}. В результате γ-облучения получен эффективный цериевый люминофор на основе оптической фторидной керамики.

Ключевые слова: кристаллы фторидов, нанокерамика, гамма-люминесценция, фотолюминесценция, спектры возбуждения.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61336.146-25

1. Введение

Кристаллы фторида бария (BaF_2) обладают рядом уникальных физических свойств, таких как высокая плотность (4.89 g/sm^3), высокая температура плавления (1386 °C), негигроскопичность, высокая теплопроводность (11.72 W/m · K при 286 K), относительная простота обработки и полировки, а также низкая стоимость сырья. Эти характеристики делают BaF_2 одним из наиболее перспективных и быстродействующих сцинтилляционных материалов [1–3].

При возбуждении ионизирующим излучением в нелегированных кристаллах BaF_2 в области 220 nm наблюдается остовно-валентная люминесценция, обусловленная рекомбинацией остовной дырки с электроном валентной зоны, а в спектральной области 250−320 nm — собственное излучение, приписываемое автолокализованному экситону [4]. Наличие в кристалле BaF_2 сверхбыстрой компоненты свечения с временем распада 0.6 ns и эмиссионной составляющей при 220 nm делает возможным создание детекторов ионизирующих излучений с высоким временным разрешением (до 110 ps) [2,5]. Однако интегральная интенсивность (для сцинтилляторов—- это световыход, LY) этой быстрой компоненты в фториде бария невелика. Кроме того, в спектре излучения BaF_2 наблюдается экситонная полоса ($\lambda \approx 300$ nm) с нежелательно длительным временем затухания (600−800 ns) [6,7]. Для решения указанных проблем были предложены два основных подхода:

1. Легирование BaF_2 примесями, в частности ионами La^{3+}, подавляющими длительную компоненту автолокализованных экситонов [8], при этом механизм их действия до сих пор окончательно не выяснен;

2. Введение активатора, преобразующего экситонное излучение в более быстрое активаторное свечение. Наиболее естественным выбором оказался Ce^{3+}, широко применяемый в сцинтилляционных кристаллах, поскольку люминесценция трехвалентного церия, возникающая вместо излучения АЛЭ, характеризуется относительно коротким временем затухания (20−70 ns) благодаря $d-f$-переходам [5,9].

В спектрах поглощения необлученных кристаллов BaF_2:Ce^{3+} наблюдаются интенсивные полосы поглощения с максимумами при 205 и 285 nm, обусловленные $f-d$-переходами иона Ce^{3+}. При возбуждении в полосе 285 nm в спектре фотолюминесценции (ФЛ) необлученного кристалла BaF_2:Ce^{3+} регистрируются полосы с максимумами при 305 и 320 nm. В спектральной области 200−800 nm у необлученного образца BaF_2:Ce^{3+} других полос поглощения и фотолюминесценции не обнаружено [10,11].

В концентрационной зависимости интенсивности рентгенолюминесценции (РЛ) трехвалентного церия в кристаллах BaF_2:Ce^{3+} наблюдается максимум при содержании Ce^{3+} 0.1 mol.%. При дальнейшем увеличении концентрации церия происходит снижение интенсивности РЛ [4].

Существенной проблемой, которая мешает широкому использованию щелочноземельных фторидов в качестве сцинтилляторов, является их низкий световой выход [12].

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к оптическим керамическим материалам, включая материалы на основе щелочно-земельных фторидов, в качестве активных сред для лазеров и сцинтилляторов [13,14]. Для фторидной оптической керамики продемонстрировано существенное улучшение механи-

ческих характеристик: повышение микротвердости на 15% и рост трещиностойкости K_{1c} в 4–6 раз [15]. Для известного сцинтиллятора $BaF_2:Ce^{3+}$ [10,16] зафиксировано значительное повышение световыхода УФ-люминесценции и радиационной стойкости при переходе от монокристаллов к керамике [10,17,18]. Эти результаты стимулируют поиск и разработку эффективных оптических керамических материалов для лазеров и сцинтилляторов. Кроме того, показано, что преобразование BaF_2 из монокристаллической формы в керамическую (например, путем горячей одноосной деформации) может привести к подавлению медленной экситонной компоненты (~ 310 nm) без изменения интенсивности быстрой компоненты (~ 220 nm), что дополнительно расширяет возможности для применения таких материалов в быстродействующих детекторах [19].

Люминесцентные материалы на основе фторида бария, активированного ионами церия, привлекают повышенное внимание благодаря своим перспективным характеристикам для использования в радиационной детекции, сцинтилляционных системах и фотонике. В ряде исследований подробно изучены люминесцентные свойства как монокристаллов, так и керамики на основе $BaF_2:Ce^{3+}$, включая влияние примесных добавок на спектральные параметры и кинетику люминесценции [12,16,18]. Полученные данные позволили выявить основные закономерности формирования люминесцентного отклика в зависимости от состава и структуры материала.

Однако, несмотря на накопленный объем информации, поведение указанных материалов под воздействием высоких доз ионизирующего излучения до настоящего времени остается недостаточно изученным. Особенно это касается радиационно-индуцированных изменений люминесцентных характеристик, которые играют ключевую роль при эксплуатации материалов в условиях жесткой радиационной среды.

В связи с этим целью настоящей работы является сравнительный анализ спектральных и радиационно-оптических свойств монокристаллов $BaF_2:Ce^{3+}$ и соответствующей оптической нанокерамики после облучения γ-квантами изотопа ^{60}Co. Такой подход позволяет выявить специфические особенности радиационной стабильности и механизмы деградации люминесценции в зависимости от морфологии материала.

2. Образцы для исследования и методика исследования

Кристаллы BaF_2, легированные 0.12 mol.% CeF_3, были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации [20]. В качестве фторирующего агента использовался фторид свинца. Керамика получена методом горячего прессования [21] из порошкообразного прекурсора, приготовленного по методике, описанной в работах [22,23]. Основой прекурсора является гидрофторид бария BaF_2HF, выделяющий при термической обработке фторирующий агент — HF. Растворение фторида церия в матрице происходит в процессе спекания [24]. Перед измерениями поверхности образцов подвергались оптической обработке (рис. 1). Облучение проводили γ-квантами от источника ^{60}Co со средней энергией $E_\gamma \approx 1.25$ MeV и мощностью 125 rad/s на гамма-установке Института ядерной физики АН РУз.

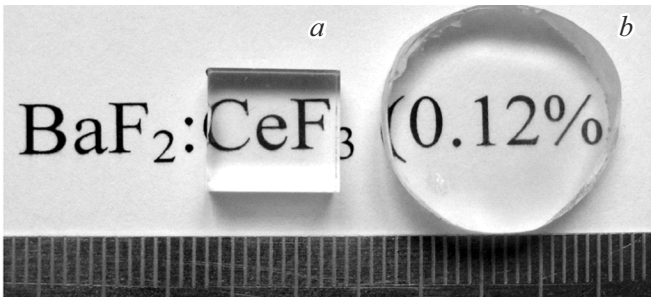

Рис. 1. Внешний вид исследованных образцов монокристалла (*a*) и керамики (*b*) $BaF_2:Ce^{3+}$.

Исследование гамма-люминесценции (ГЛ) образцов проводилось при температуре 300 K на модифицированной установке, описанной в работе [25]. ГЛ возбуждалась гамма-излучением от источника ^{60}Co. Спектры ГЛ не были скорректированы с учетом спектральной чувствительности регистрационной системы.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

При возбуждении γ-излучением как в кристаллических, так и в керамических образцах наблюдается гамма-люминесценция (ГЛ). В монокристаллах в спектральном интервале 300–350 nm регистрируется интенсивная дублетная полоса ГЛ с максимумами около 308 и 322 nm, характерными для $f-d$-переходов ионов Ce^{3+} (рис. 2, кривая *1*). Интенсивности обоих полос почти одинаковы. Кроме того, в спектре фиксируется компонент экситонного излучения в виде полосы с максимумом при 270 nm.

В керамических образцах наблюдаются такие же полосы ГЛ, что и в монокристаллах. При этом интенсивность полосы при 332 nm в керамике примерно в 2 раза выше, чем в монокристалле. В керамических образцах BaF_2-CeF_3 полоса при 308 nm проявляется как плечо полосы 322 nm (рис. 3, кривая *1*). В целом форма спектров ГЛ кристаллов и соответствующих керамических образцов весьма схожа.

В работе [18] представлены спектры рентгенолюминесценции (РЛ) кристалла и керамики на основе $BaF_2:Ce^{3+}$. Установлено, что форма РЛ-спектров этих материалов практически идентична, однако световыход РЛ у керамики $BaF_2:Ce^{3+}$ примерно в 1.5 раза выше, чем у соответствующего монокристалла.

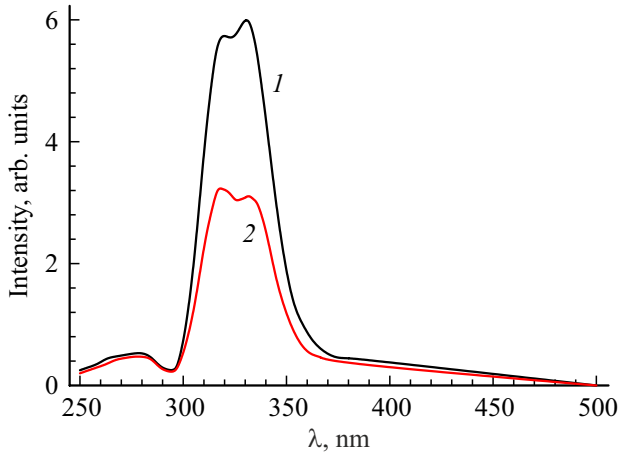

Рис. 2. Спектры гамма-люминесценции кристалла BaF_2-CeF_3 при комнатной температуре: *1* — необлученного образца, *2* — образца, облученного гамма-квантами дозой 10^7 rad.

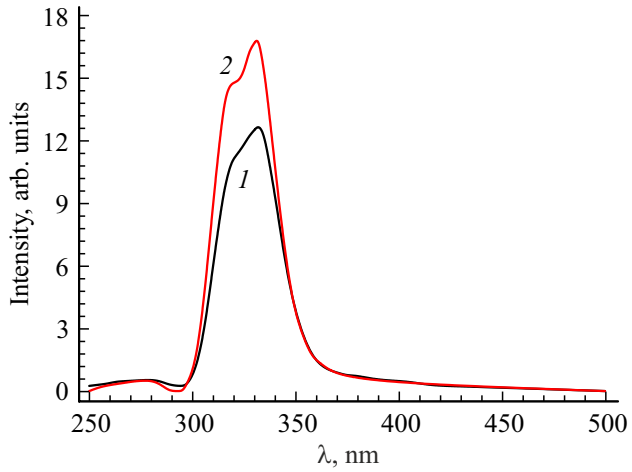

Рис. 3. Спектры гамма-люминесценции керамики BaF_2-CeF_3 при комнатной температуре: *1* — необлученного образца, *2* — образца, облученного гамма-квантами дозой 10^7 rad.

В спектре поглощения (СП) кристаллов BaF_2:CeF_3 наблюдаются интенсивные полосы поглощения (ПП) с максимумами при 205, 285 nm, обусловленные $f-d$-переходами ионов Ce^{3+}. В СП керамических образцов, кроме этих полос, обнаружены дополнительные полосы в области 250 и 282 nm [10,11].

В работе [11] фотолюминесценция монокристаллов BaF_2:Ce^{3+} изучалась в сравнении с нанокерамикой на их основе. В монокристаллических образцах при возбуждении в полосе $\lambda_{ex} = 285$ nm обнаружена только дублетная полоса ФЛ с максимумами при 305 и 320 nm, соответстующая центрам Ce1. В отличие от этого, в оптической нанокерамике, кроме указанного дублета, были зарегистрированы дополнительные полосы люминесценции, соответстующие различным типам цериевых центров: центры Ce2 ($\lambda_{ex} = 310$ nm, $\lambda_{rad} = 370$ nm), Ce3 ($\lambda_{ex} = 250$ nm, $\lambda_{rad} = 425$ nm) и Ce4 ($\lambda_{ex} = 345$ nm, $\lambda_{rad} = 550$ nm). Центры Ce1 идентифицированы как изолированные тригональные C_{3V}-центры, Ce2-центры — как парные цериевые центры, Ce3- и Ce4-центры — как цериевые центры, локализованные на межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамике.

Усложнение спектров поглощения и ФЛ в образцах керамики по сравнению с монокристаллами авторы работ [11,26] связывают с наличием ионов церия в дефектных позициях, в частности на межзеренных границах или в области дислокаций.

Как показано в [10], монокристаллические образцы начинают окрашиваться под действием γ-излучения уже при дозах $\sim 10^5$ rad, тогда как керамические образцы демонстрируют более высокую радиационную стойкость: изменение их оптических свойств не наблюдается вплоть до доз 10^8 rad. При гамма-облучении дозой 10^7 rad наблюдается противоположная динамика изменения интенсивности гамма-люминесценции: в монокристаллах она снижается (рис. 2, кривая *2*), тогда как в нанокерамике, наоборот, возрастает (рис. 3, кривая *2*). Ранее аналогичный результат был обнаружен и в работе [27], однако причина этого явления не была установлена. В настоящей работе установлено, что под действием облучения керамические образцы не только не окрашиваются, даже существенно улучшают свои люминесцентные свойства.

Как показано в ряде работ [28–33], метастабильные френкелевские пары дефектов, возникающие при облучении различных твердотельных материалов (металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков), существенно влияют на их свойства. В процессе облучения такие неустойчивые пары дефектов образуются с частотой на 1–2 порядка больше, чем устойчивые дефекты, и поэтому успевают оказать существенное влияние на процессы радиационно-стимулированной миграции точечных дефектов, фазовые превращения и общую эволюцию радиационных повреждений.

Одним из характерных проявлений действия подобных неустойчивых дефектов является явление „радиационной тряски“ кристалла. По своим последствиям оно аналогично эффектам, вызываемым повышением температуры, однако выражено значительно сильнее [29,30,33]. На примере ионных кристаллов KBr и LiF было показано, что при облучении импульсными пучками электронов при высоких температурах (более 700 K) коэффициент диффузии увеличивается в $10\text{-}10^3$ раз по сравнению с его значением при чисто термической диффузии [33]. Механизм этого явления заключается в следующем: при создании и аннигиляции френкелевских пар радиационных дефектов в кристалле происходят локальные изменения объема, приводящие к возникновению упругих волн напряжений. Эти волны взаимодействуют с существующими точечными дефектами, вызывая безактивационную миграцию междоузельных атомов и их аннигиляцию с вакансиями. В результате не происходит накопления дефектов —

напротив, их число уменьшается, и структура материала приближается к более равновесному состоянию по сравнению с исходным [29,30,33]. Предложенный механизм получил подтверждение как в ряде численных моделирований [34,35], так и в реальных физических экспериментах [36–42]. Установлено существование так называемого эффекта малых доз ($D = 10^3 - 10^7$ rad), при котором, в отличие от воздействия больших доз, наблюдается перестройка и упорядочение структуры кристалла. Это происходит за счет высвобождения накопленной в кристалле энергии в результате цепных реакций аннигиляции дефектов, инициированных ионизацией. Переход неравновесного, более разупорядоченного материала в равновесное состояние сопровождается улучшением ряда его физических свойств: изменением концентрации ловушек, повышением проводимости [39,42], увеличением времени жизни неосновных носителей заряда [40] и т. п.

Проведенные исследования выявили принципиальные различия в радиационно-индуцированном поведении монокристаллических и керамических образцов BaF_2:Ce^{3+}. В частности, после γ-облучения в монокристаллах наблюдается значительное снижение интенсивности люминесценции. Это обусловлено эффективным формированием радиационных дефектов, возникающих вследствие безызлучательного распада электронно-возбужденных состояний, что приводит к деградации люминесцентных центров и снижению общего световыхода.

В противоположность этому, в керамических образцах наблюдается увеличение интенсивности гамма-люминесценции после γ-облучения. Предполагается, что данный эффект обусловлен наноструктурированной морфологией керамики, характеризующейся высокой начальной степенью неупорядоченности в области межзеренных и двойниковых границ. Под действием гамма-излучения происходит так называемая „радиационная тряска“ кристаллической решетки, сопровождающаяся генерацией упругих напряжений и активацией процессов аннигиляции дефектов. В результате происходит структурное упорядочение, снижение концентрации нерадиационных рекомбинационных центров и повышение эффективности переноса энергии к активаторным центрам Ce^{3+}. Таким образом, радиационное воздействие в случае нанокерамики не приводит к деградации, а наоборот — способствует улучшению ее люминесцентных характеристик, что делает данный материал перспективным для применения в экстремальных радиационных условиях.

4. Заключение

Оптическая нанокерамика на основе BaF_2:Ce^{3+} обладает не только повышенной радиационной стойкостью по сравнению с монокристаллом, но и демонстрирует увеличение интенсивности гамма-люминесценции после γ-облучения. Данный эффект объясняется структурной перестройкой керамики под действием так называемой „радиационной тряски“, которая приводит к упорядочиванию дефектной структуры и, как следствие, к усилению люминесцентных свойств материала. Обнаруженные дополнительные люминесцентные центры, локализованные на межзеренных границах, подчеркивают важную роль наноструктурированной морфологии в формировании спектральных характеристик материала. Полученные результаты позволяют рассматривать γ-облученную нанокерамику BaF_2:Ce^{3+} как перспективный радиационно-стабильный люминофор для применения в детекторах ионизирующего излучения, а также в оптоэлектронных устройствах, работающих в экстремальных условиях.

Финансирование работы

Работа финансируется за счет средств государственного бюджета Республики Узбекистан.

Благодарности

Авторы благодарят П.П. Федорова за любезное предоставление кристаллических и керамических образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Dorenbos. IEEE Transactions on Nuclear Science **57**, *3*, 1162 (2010).
[2] G. Benemanskaya, E. Garibin, Yu. Gusev, A. Demidenko, S. Ivanov, V. Ivochkin, S. Kosianenko, I. Mironov, Yu. Mousienko, V. Jmerik, V. Reiterov, D. Seliverstov, T. Shubina. Nuclear Instruments Methods in Physical Research A **610**, *1*, 335 (2009)
[3] K. Herweg, V. Nadig, V. Schulz, S. Gundacker. Ieee transactions on radiation and plasma medical sciences **7**, *3*, 241 (2023).
[4] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A. Meijerink, G. Blasse, H.W. Hartog. Journal of Physics: Condensed Matter **5**, 1659 (1993).
[5] R. Novotny. IEEE Trans. Nucl. Sci. **38**, *2*, 379 (1991).
[6] P. Dorenbos, R. Visser, R.W. Hollander, C.W.E. van Eijk, H.W. Den Hartog. Radiation Effects and Defects in Solids **119–121**, 87 (1991).
[7] S. Gundacker, R.H. Pots, A. Nepomnyashchikh, E. Radzhabov, R. Shendrik, S. Omelkov, M. Kirm, F. Acerbi, M. Capasso, G. Paternoster, A. Mazzi, A. Gola, J. Chen, E. Auffray. Phys. Med. Biol. **66**, 114002 (2021)
[8] V. Doupis, Ch. Michail, N. Kalyvas, A. Bakas, I. Kandarakis, G. Fountos, I. Valais. Inorganics **13**, 83 (2025).
[9] C.W.E. van Eijk. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. **460**, 1 (2001).
[10] П.П. Федоров, М.Х. Ашуров, Ш.Г. Бобоярова, С.Т. Бойбобоева, И. Нуритдинов, Е.А. Гарибин, С.В. Кузнецов, А.Н. Смирнов. Неорганич. Матер. **52**, *2*, 1 (2016).

[11] М.Х. Ашуров, И. Нуритдинов, С.Т. Бойбобоева. Оптика и спектроскопия **131**, *3*, 341 (2023).
[12] Р.Ю. Шендрик. Диссертация канд. физ-мат. наук. МГУ. Москва, (2011). 147 с.
[13] П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, В.А. Демиденко, А.Н. Смирнов. Российские нанотехнологии **2**, *5–6*, 95 (2007).
[14] С.В. Кузнецов, А.А. Александров, П.П. Федоров. Неорг. матер. **57**, *6*, 583 (2021).
[15] М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов, П.Д. Смолянский, П.П. Федоров. Доклады РАН **406**, *2*, 180 (2006).
[16] A.A. Demidenko, E.A. Garibin, S.D. Gain, Yu.I. Gusev, P.P. Fedorov, I.A. Mironov, S.B. Michrin, V.V. Osiko, P.A. Rodnyi, D.M. Seliverstov, A.N. Smirnov. Optical Materials **32**, *10*, 1291 (2010).
[17] С.Х. Багытов, Л.С. Болясникова, Е.А. Гарабин, В.А. Демеденко, М.Е. Дорошенко, К.В. Дукельский, А.А. Лугикина, И.А. Миронов, В.В. Осико, П.П. Феодоров. Доклады академии наук **422**, *2*, 179 (2008).
[18] П.А. Родный, С.Д. Гаин, И.А. Миронов, Е.А. Гарибин, А.А. Демиденко, Д.М. Селиверстов, Ю.И. Гусев, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов. Физика твердого тела **52**, *9*, 1780 (2010).
[19] P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, A.N. Smirnov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, M.A. Krutov, K.A. Chernenko, V.M. Khanin. Inorganic Materials **50**, *7*, 738 (2014).
[20] P.P. Fedorov, V.V. Osiko. Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials. Ed. Capper P. N. Y.: Wiley, 339 (2005).
[21] P.P. Fedorov. In: Handbook on Solid State Lasers: Materials, Systems and Applications. Ed. B. Denker, E. Shklovsky. Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, Woodhead Publishing Limited **82** (2013).
[22] А.А. Лугинина, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико, Е.А. Гарибин Патент RU 2545304 от 24.02.2015, приоритет от 27.06.2013.
[23] A.A. Luginina, A.E. Baranchikov, A.I. Popov, P.P. Fedorov. Mater. Res. Bull. **49**, *1*, 199 (2014).
[24] S.Kh. Batygov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov. Nanosystems **5**, *6*, 752 (2014).
[25] Б. Каипов, Ш. Вахидов. В кн.: Радиационные явления в диэлектриках и полупроводниках. „Фан“, Ташкент, 30 (1969).
[26] П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, А.Н. Смирнов, Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, М.А. Крутов, К.А. Черненко, В.М. Ханин. Неорган. Материалы **50**, *7*, 794 (2014).
[27] А.С. Щеулин, П.П. Федоров, А.И. Рыскин, А.Е. Ангервакс, В.В. Осико, А.Н. Смирнов, Е.А. Гарибин, К.В. Дукельский, И.А. Миронов. Оптика и спектроскопия **110**, *4*, 645 (2011).
[28] В.И. Кошкин, Б.И. Манков, Л.П. Гальчинецкий, В.В. Кулик. ФТТ *15*, 128 (1973).
[29] В.Л. Инденбом. Письма в ЖТФ **5**, 489 (1979).
[30] В.Л. Инденбом. В сб.: Радиационные явления в широкозонных оптических материалах. Ташкент: Изд-во „Фан“, **7** (1979).
[31] А.М. Притулов, А.П. Суржиков, Н.Ю. Шумилов, Ю.М. Анненков, Л.Г. Косинцев. Письма в ЖТФ **15**, *12*, 82 (1989).
[32] Ю.М. Анненков дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 Томск, (2002). С. 471.
[33] И.П. Чернов. Известия Томского политехнического университета. **303**, *1*, 74 (2000).
[34] М.П. Жетбаева, В.Л. Инденбом, В.В. Кирсанов, В.М. Чернов. Письма в ЖТФ **5**, 1157 (1979).
[35] V.V. Kirsanov, M.P. Zhetbaeva. Sol. St. Commun. **42**, 343 (1982).
[36] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, С.А. Чернов. Письма в ЖТФ **9**, *5*, 294 (1983).
[37] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, С.А. Чернов, С.С. Эцин. ФТТ **26**, *2*, 321 (1984).
[38] К.П. Зольников, А.В. Корчуганов, Д.С. Крыжевич, В.М. Чернов, С.Г. Псахье. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез **38**, *2*, 68 (2015).
[39] А.П. Мамонтов, И.П. Чернов Томск: Дельтаплан, (2009). С. 286.
[40] А.З. Рахматов, М.Ю. Ташметов, Л.С. Сандлер. Вопросы атомной науки и техники, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение **98**, *4*, 26 (2011).
[41] Е.В. Астрова, Р.Ф. Витман, В.В. Емцев, А.Д. Ременюк, А.А. Лебедев, Д.С. Полоскин, Ю.В. Рудь. ФТП **30**, *3*, 507 (1996).
[42] Д.И. Биленко, В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, В.И. Сидоров, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. Письма в ЖТФ **43**, *3*, 57 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская