

На правах рукописи



Сизова Татьяна Юрьевна

*ФОТОХРОМНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В
КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ,
АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ*

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание степени кандидата
физико-математических наук**

Иркутск-2013

Работа выполнена в отделе физики твердотельных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Раджабов Евгений Александрович

Официальные оппоненты: Афанасьев Александр Диомидович,
доктор физико-математических наук,
профессор,
ГОУ ВПО НИУ ИРГТУ, г. Иркутск

Илларионов Анатолий Ильич,
доктор физико-математических наук,
профессор,
член корреспондент САН ВШ,
ГОУ ВПО ИрГУПС, г. Иркутск

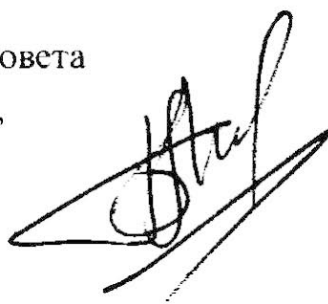
Ведущая организация: Национальный исследовательский
Томский Политехнический Университет

Защита состоится «25» сентября 2013 в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г.Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан « »

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент



Б.В.Мангазеев

Общая характеристика работы

Объект исследования и актуальность темы.

Кристаллы щелочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) широко используются в качестве оптических материалов благодаря широкой области прозрачности, что определяется широкой запрещенной зоной этих кристаллов ($E_g > 10$ эВ). Также данные кристаллы являются эффективными матрицами для различных примесей, особенно редкоземельных элементов, что позволяет расширить область их практического применения, например, в качестве лазерных сред, сцинтилляторов [1, 2], голографических материалов [3, 4].

Все кристаллы щелочноземельных фторидов достаточной чистоты радиационно устойчивы при комнатной температуре. Однако активация щелочноземельных фторидов некоторыми катионными примесями приводит к тому, что они начинают окрашиваться с эффективностью сравнимой с эффективностью радиационного окрашивания щелочно-галлоидных кристаллов, при этом в некоторых случаях создаются дефекты и в анионной подрешетке [5, 6]. В настоящее время недостаточно информации о причине преобразования радиационно-устойчивых чистых кристаллов ЩЗФ в радиационно-чувствительные при добавлении в их матрицу различных примесей. При воздействии ионизирующего излучения на кристаллы ЩЗФ, содержащие трехвалентные ионы редкоземельных элементов, наблюдается изменение валентности редкоземельных ионов, а именно преобразование трехвалентных ионов в двухвалентные. Однако при активации некоторыми редкоземельными элементами, а именно La, Ce, Gd, Tb, Lu, в кристаллах наблюдается формирование фотохромных (РС) центров окраски, в состав которых входит трехвалентный ион, анионная вакансия и один (РС⁺ -центр) или два электрона (РС⁻ -центр). Данные центры носят название фотохромных, так как окраска кристаллов, содержащих такие центры, изменяется при воздействии на него УФ света [7]. Процесс может быть обратимым при поглощении кристаллом видимого света или при нагревании (фотохромизм). Кристаллы, обладающие такими свойствами используются как фотохромные объекты в вычислительных и голографических устройствах. Большинство исследований фотохромных центров проводились в аддитивно-окрашенных кристаллах CaF_2 . В радиационно-окрашенных кристаллах механизм образования таких центров к настоящему времени не выяснен. Однако такие исследования являются важными как для развития фундаментальных исследований (механизмы радиационного дефектообразования в примесных кристаллах), также и для

практического применения данных кристаллов. В литературе практически не представлены результаты исследования фотохромных центров в кристаллах SrF_2 и BaF_2 . Настоящая работа посвящена исследованию радиационных дефектов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных трехвалентными ионами, которые обуславливают формирование фотохромных центров, а именно La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y.

Цель данной работы: исследовать процессы формирования и преобразования фотохромных центров окраски в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных примесями редкоземельных элементов (La, Ce, Gd, Tb, Lu) и иттрия (Y). В связи с поставленной целью были сформулированы следующие задачи: провести исследование оптических свойств радиационно-окрашенных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu, а именно:

- исследовать термическое разрушение центров окраски в исследуемых кристаллах в диапазоне температур 80-600К,
- исследовать явление фотохромизма в кристаллах ШЗФ, активированных Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu
- исследовать линейный дихроизм фотохромных центров окраски в исследуемых кристаллах.

Научная новизна:

- Впервые исследован фотохромизм в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 , активированных Lu
- Впервые исследовано термическое разрушение фотохромных центров в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , активированных примесями Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu в диапазоне температур 80-600К
- Впервые установлено формирование ионизированных фотохромных центров в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , радиационно-окрашенных при температуре 80 К

Практическая значимость работы: Исследование радиационной стойкости кристаллов ШЗФ является важным, вследствие широкой применимости данных кристаллов как чистых, так и активированных трехвалентными примесными ионами, в качестве оптических материалов. Кристаллы, в которых наблюдается явление фотохромизма, вследствие формирования исследуемых в данной работе дефектов (фотохромных центров окраски), используются в качестве фотохромных сред в голографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. В кристаллах щелочноземельных фторидов, содержащих трехвалентные ионы Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, под воздействием ионизирующего излучения при 80 К, происходит образование ионизированных фотохромных (PC⁺) центров, состоящих из электрона, захваченного комплексом из трехвалентного примесного иона и близлежащей анионной вакансии, ранее наблюдавшихся в аддитивно-окрашенных кристаллах.
2. Ионизированные фотохромные (PC⁺) центры преобразуются в фотохромные (PC) центры при температурах 350-450 К в кристаллах CaF₂, активированных ионами La, Ce, Gd, Tb, и при температурах 250-350 К в кристаллах, активированных ионами Y и Lu.
3. Эффективность создания фотохромных (PC и PC⁺) центров в кристаллах щелочноземельных фторидов с примесью трехвалентных ионов Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, значительно снижается в ряду CaF₂, SrF₂, BaF₂.

Апробация работы и публикации: Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международные симпозиумах XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Иркутск, Россия, 2007 г.) и XIV Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Санкт-Петербург, Россия, 2010); XI международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2008» (Иркутск, Россия, 2008 г.); XII международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2010» (пос. Хужир, Россия, 2010 г.); Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 110-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки Российской Федерации профессора И. А. Парфиановича (бухта Песчанная, Россия, 2012 г.); Конференция молодых ученых "Современные проблемы геохимии" (Иркутск, Россия, 2011 г.); международной конференции «Inorganic scintillators and their application 2011 (SCINT 2011) (Гиссен, Германия, 2011); Научный семинар «Функциональные материалы и структуры для приборов твердотельной техники. Электроника, оптика, системы памяти, сенсоры» (п. Ханх, Монголия, 2011); 15th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (RPC-15) (Томск, Россия, 2012 г.)

Диссертант принимал участие как исполнитель по следующим грантам и проектам, включающим материалы диссертационной работы:

- Грант РФФИ № 07-02-01057-а по теме: «Процессы преобразования энергии синхротронного и ионизирующего излучения во фторидных кристаллах с примесями, не имеющими собственных полос поглощения»;
- Грант РФФИ № 11-02-00717-а по теме: «Процессы преобразования энергии синхротронного и ионизирующего излучения в 5d-4f люминесценцию редкоземельных ионов во фторидных кристаллах»;

Результаты по теме диссертации опубликованы в 14 научных публикациях в российских и зарубежных изданиях. В том числе 5 работ в ведущих отечественных и иностранных журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Интерпретация и формулировка результатов экспериментальных исследований и соответствующих защищаемых положений в существенной мере сделана лично автором.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 104 страницах, иллюстрирована 43 рисунками и 7 таблицами, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 106 наименований.

Краткое содержание диссертации

Во введении отражена актуальность темы исследований, сформулирована цель и научная новизна работы. Приведена краткая аннотация диссертации.

В первой главе приведен краткий обзор литературы. В этой главе рассматриваются механизмы образования, структура и свойства радиационных дефектов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . Обсуждаются особенности образования и структуры дефектов в чистых кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 и в данных кристаллах, активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов. При активации некоторыми редкоземельными элементами в кристаллах ЩЗФ наблюдается создание фотохромных центров окраски. Фотохромный центр в кристаллах ЩЗФ представляет собой комплекс, состоящий из трехвалентного редкоземельного иона и анионной вакансии, захвативший два электрона. Под действием УФ света на кристалл, содержащий данные центры, происходит изменение окраски кристалла вследствие ионизации фотохромного

центра (преобразование РС центра в РС⁺ центр). Данное преобразование обратимо и при действии на кристалл видимого света, кристалл возвращается в первоначальное состояние. Кристаллы, в которых содержатся данные центры, используются в качестве фотохромных сред в голографии. В данной главе приводится обзор работ по исследованию структуры и оптических свойств фотохромных центров в аддитивно-окрашенных кристаллах ШЗФ.

Во второй главе описываются характеристики исследуемых кристаллов и основные экспериментальные методики, использованные в данной работе. Объектами исследования служили кристаллы фторидов кальция, стронция, бария с различным содержанием примесей Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu [(0,1-1)мол.%]. Кристаллы выращивались из расплава методом Бриджмена-Стогбаргера в графитовых тиглях в вакууме. В шихту добавлялись, помимо фторидов редкоземельного элемента, около 1% CdF₂ для предотвращения заражения кристаллов кислородом. Для радиационного окрашивания образцов применялось рентгеновское излучение трубки БХВ-12 с палладиевым анодом, работающей в режиме 35 кВ, 20 мА. Были проведены следующие оптические исследования радиационно-окрашенных кристаллов CaF₂, SrF₂, BaF₂, активированных трехвалентными ионами Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu:

1. Измерение спектров поглощения исследуемых кристаллов в интервале температур от 80 до 600К. Спектры поглощения образцов регистрировались с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 950 в диапазоне 200-1000 нм. Высвечивание образцов производилось с помощью различных светофильтров. Измерения проводились как при комнатной температуре, так и при 80К. Для низкотемпературных исследований использовался криостат с жидким азотом.

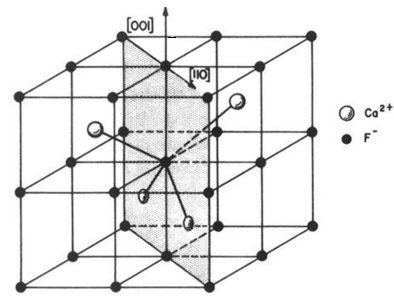


Рис. 1. Кристаллическая структура с указанием главных кристаллографических направлений в кристалле CaF₂.

2. Измерение линейного дихроизма поглощения. Дихроизм – зависимость поглощения излучения, пропускаемого через кристалл, от поляризации этого излучения. При воздействии на анизотропный центр поляризованного света происходит разрушение или переориентация центров, зависящие от ориентации осей симметрии кристалла и электрического вектора возбуждающего света. Для измерений линейного дихроизма поглощения исследовались

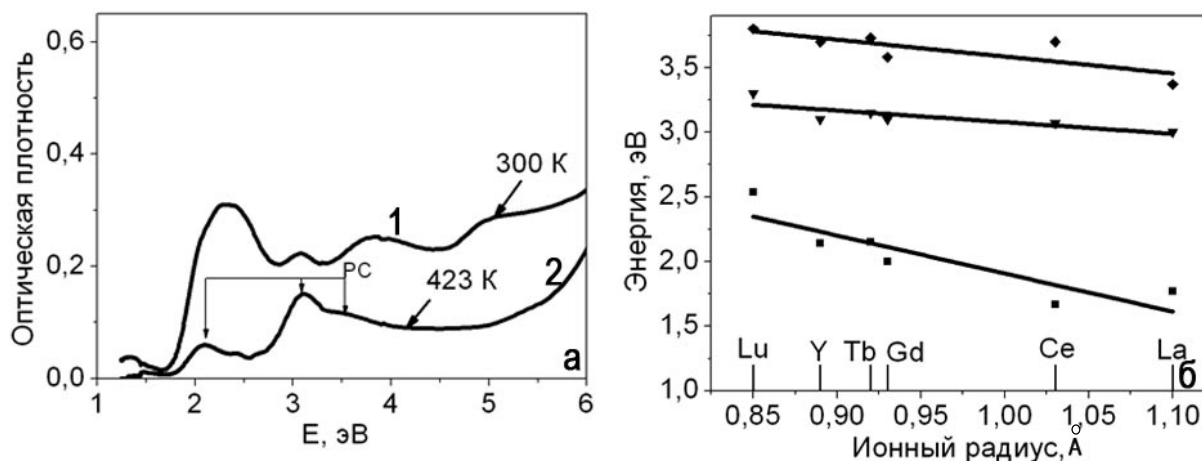


Рис. 2. (а) - Спектры поглощения радиационно-окрашенного при 300 К кристалла CaF_2 – 0,1 мол.% GdF_3 , измеренные после облучения (линия 1) и нагревания до 423 К (линия 2); (б) - Зависимость энергий полос поглощения фотохромных центров от ионного радиуса трехвалентных примесей в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2

пластинки, вырезанные из кристалла параллельно плоскости $(1\bar{1}0)$ (рис.1). Такая плоскость содержит главные направления в кристалле: $[001]$, $[110]$ и $[111]$. Образцы освещались линейно-поляризованным светом. При этом использовались светофильтры для выбора длины волны излучения. Затем были измерены спектры поглощения в двух направлениях: параллельно направлению поляризации действующего на кристалл света, и перпендикулярно ему.

Третья глава посвящена оптическим исследованиям фотохромных центров окраски в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 .

Результаты показали, что после рентгеновского облучения при 300 К кристаллов CaF_2 , активированных Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} , наблюдается спектр поглощения, который состоит из трех полос в видимой и ближней УФ области (рис. 2а). Данный спектр поглощения является термически и оптически не устойчивым. При воздействии на кристалл излучения видимого диапазона или при нагревании кристалла до 420 К соотношение полос в спектре поглощения изменяется. Преобразованный спектр состоит из трех полос поглощения, самой интенсивной из которых является полоса с максимумом около 3 эВ, в то время как интенсивность поглощения в видимой области уменьшается. Спектр поглощения, измеренный после нагревания окрашенного кристалла, принадлежит фотохромным центрам окраски (РС центрам), которые ранее были подробно исследованы в аддитивно-окрашенных кристаллах CaF_2 [7].

На рис. 2а представлены спектры поглощения радиационно-окрашенного при 300 К и нагретого до 423 К кристалла $\text{CaF}_2\text{-Gd}$. Положения полос поглощения РС центров в спектрах кристаллов CaF_2 , активированных Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} имеют близкие значения, однако наблюдается сдвиг полос в высокоэнергетическую область с уменьшением ионного радиуса примеси (рис. 2б). Положение самой интенсивной полосы при 3 эВ изменяется менее всего и для $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ совпадает с положением полосы поглощения F-центра в CaF_2 .

Центры окраски (РС центры), исследованию которых посвящена настоящая работа называются фотохромными, т.к. кристаллы, в которых они образуются способны изменять свою окраску под действием оптического излучения.

Для исследования фотохромизма кристаллов в данной работе были измерены спектры поглощения радиационно-окрашенных кристаллов, подвергнутых воздействию УФ света. На рис. 3 представлены спектр поглощения фотохромных (РС) центров (синим цветом) и ионизированных фотохромных (РС⁺) центров (красным цветом) в радиационно-окрашенном кристалле CaF_2 с примесью Tb. При воздействии УФ излучения интенсивность полосы 3 эВ резко падает, при этом появляется полоса при 3.9 эВ, также растет поглощение в видимой области. Изменение окраски кристалла обусловлено преобразованием РС центров в РС⁺ центры [6]. Электрон от РС центра переходит к близлежащему трехвалентному редкоземельному иону, о чем свидетельствует

появление широкой полосы поглощения в области 2-2.5 эВ. Данная полоса является следствием 4f-5d переходов Tb^{2+} [8]. В работе Штаблера [7] были исследованы спектры поглощения РС⁺ центров в аддитивно-окрашенных кристаллах CaF_2 , активированных примесями La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y. При исследовании линейного дихроизма спектров поглощения кристаллов были установлены максимумы полос поглощения РС⁺ центров в данных кристал-

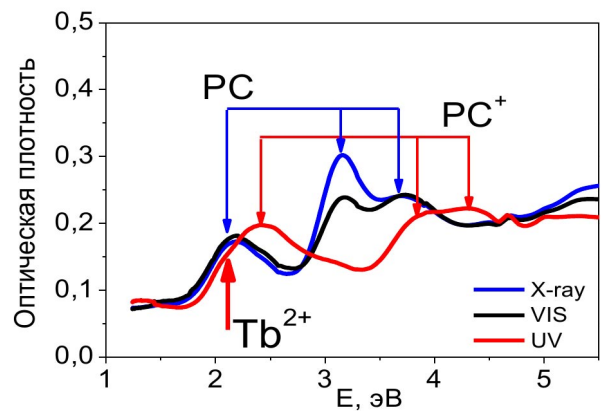


Рис. 3. Спектры поглощения РС и РС⁺ центров в радиационно-окрашенном кристалле $\text{CaF}_2 - 0,1 \text{ мол.}\% \text{ TbF}_3$. Спектр синего цвета - спектр радиационно-окрашенного при 300К кристалла и нагретого до 423К; красный - спектр радиационно-окрашенного кристалла, содержащего РС центры, подвергнутого воздействию УФ света при 300К; черный - спектр кристалла, содержащего РС⁺ центры, подвергнутого воздействию видимого света при 300К. Спектры измерены при 300К.

лов. Важным в данных исследованиях является то, что в широкой полосе поглощения двухвалентных редкоземельных ионов, которая появлялась в спектре поглощения кристалла, подвергнутого линейно-поляризованному УФ свету, наблюдался линейный дихроизм, что является доказательством вклада поглощения РС⁺ центра в эту полосу. Преобразование фотохромных в ионизированные фотохромные центры в кристаллах CaF₂ с примесями Lu и Y наблюдается при температуре 80К. При более высоких температурах центры Y²⁺ и Lu²⁺ не стабильны [6].

Для подтверждения структуры и симметрии фотохромных центров, формирующихся при радиационном окрашивании кристаллов CaF₂, были проведены измерения линейного дихроизма поглощения РС центров. На рис. 4 приведены результаты исследования линейного дихроизма в спектрах поглощения кристаллов CaF₂-Lu. Дихроизм в полосах поглощения наблюдался после воздействия на кристалл света, поляризованного в направлениях [110] и [111], вследствие разрушения центров, поглощающих свет в направлении [111]. Когда свет был поляризован в направлении [001], дихроизма не наблюдалось. Отсутствие дихроизма в этом случае является следствием того, что РС центры в кристаллах CaF₂ ориентированы вдоль одного из четырех направлений <111> (эти направления составляют равные углы с направлением [001], поглощение всех РС центров - равнозначно при освещении кристаллов светом, поляризованным в этом направлении). Модель РС и РС⁺ центров в CaF₂-Y также была подтверждена с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов, опубликованных в работе [9].

Рентгеновское облучение при 80 К исследуемых в данной работе кри-

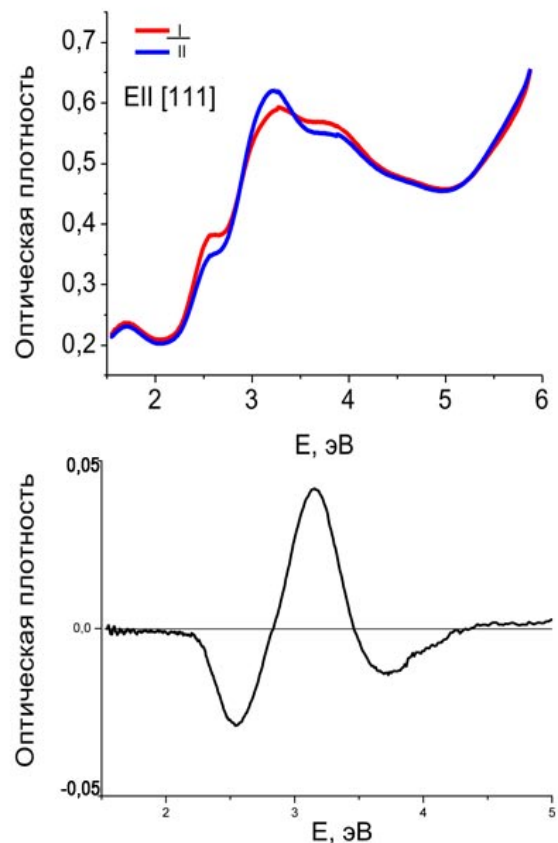


Рис. 4. Линейный дихроизм РС центров: (а) - спектры поглощения РС центров в кристалле CaF₂ – 0,1 мол.% LuF₃, измеренные параллельно (спектр синего цвета) и перпендикулярно (спектр красного цвета) направлению действующего на кристалл света ($\lambda=500$ нм), линейно-поляризованного в направлении [111], (б) - разностный спектр.

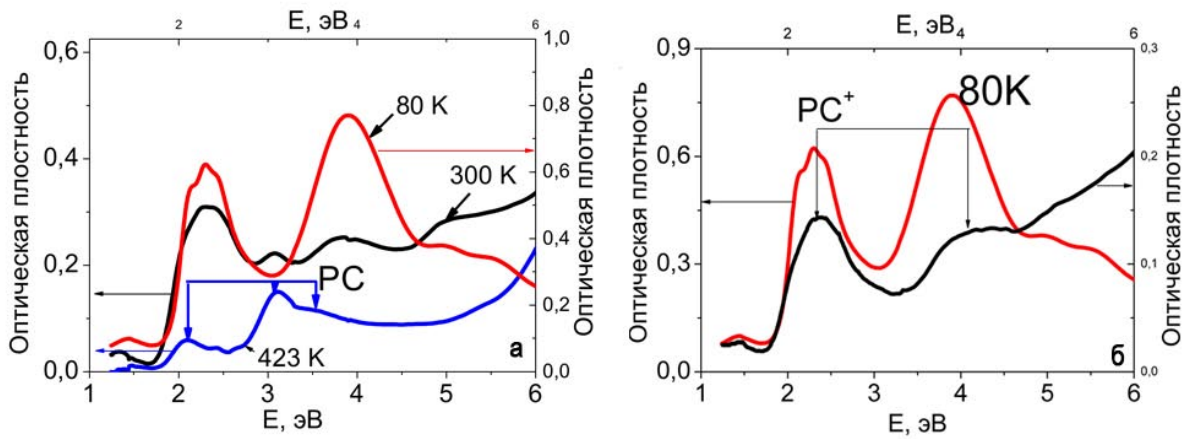


Рис. 5. Спектры поглощения кристалла $\text{CaF}_2 - 0,1 \text{ мол.}\% \text{ GdF}_3$, радиационно-окрашенного при 80 К (спектр красного цвета): (а)- в сравнении со спектрами поглощения данного кристалла, окрашенного при 300 К (спектр черного цвета) и спектром поглощения PC центра (спектр синего цвета), (б)- в сравнении со спектром поглощения PC^+ центров в данном кристалле (спектр черного цвета).

сталлов CaF_2 приводит к образованию радиационных дефектов, имеющих широкую полосу поглощения около 4 эВ а также полосу поглощения с максимумом около 2 эВ, максимум которой немного сдвигается в зависимости от редкоземельного элемента, которым активирован кристалл. На рис.5 представлен спектр поглощения радиационно-окрашенного при 80 К кристалла CaF_2 , активированного Gd (спектр красного цвета). В литературе имеются данные об исследовании спектров поглощения радиационно-окрашенных при 80 К кристаллов CaF_2 , активированных трехвалентными ионами всех редкоземельных элементов [8] Было показано, что полосы поглощения в видимой области 350 нм и выше являются следствием 4f-5d переходов двухвалентных редкоземельных ионов. Полоса поглощения с максимумом около 310 нм наблюдается в спектрах всех исследуемых кристаллов и принадлежит V_k центрам [10]. Также было отмечено, что для кристаллов CaF_2 , активированных La, Ce, Gd, Tb полосы поглощения, связанные с 4f-5d переходами двухвалентных редкоземельных ионов, намного интенсивнее, чем поглощение в этой области тех же кристаллов, активированных остальными редкоземельными ионами. Это свидетельствует о наличии дополнительных дефектов, поглощающих в данной области. Однако природа таких дефектов не была определена.

Для интерпретации полученных результатов сравним вид спектров поглощения исследуемых кристаллов CaF_2 , облученных при 300 К и при 80 К. На рис. 5а представлены спектры поглощения для кристалла $\text{CaF}_2\text{-Gd}$, радиационно-окрашенного при 80 К (спектр красного цвета), а также спектр

радиационно-окрашенного кристалла при 300К (спектр черного цвета) и далее нагретого до 423К (спектр синего цвета). Из рисунка следует, что полосы поглощения в спектрах кристаллов CaF_2 , облученных при 80 К лежат в той же энергетической области, что и спектры поглощения кристаллов CaF_2 , облученных при комнатной температуре. Как было отмечено выше, спектры, полученные при облучении кристаллов при комнатной температуре, были термически и оптически неустойчивы и преобразовывались в спектры РС центров при нагревании кристалла до 423 К либо при воздействии на кристалл видимого света.

Из сравнения положения максимумов полос, наблюдаемых в спектрах кристаллов, можно сделать вывод, что в спектре поглощения кристалла, окрашенного при 300К содержатся полосы поглощения, наблюдаемые в спектре окрашенного кристалла при 80 К (2,2 эВ и 3,9 эВ) а также виден вклад полосы с максимумом при 3 эВ. Данная полоса поглощения становится наиболее интенсивной при нагревании кристалла до 420 К и принадлежит фотохромному (РС) центру. При нагревании кристаллов до 420К в спектрах наблюдаются только полосы РС центров.

Также сравним спектр поглощения кристаллов, окрашенных при 80 К со спектром поглощения PC^+ -центров, которые образуются при воздействии на радиационно-окрашенный кристалл УФ света. На рис. 5б представлены данные спектры для кристалла $\text{CaF}_2\text{-Gd}$. Из сравнения спектров следует, что положение полосы с максимумом при 2.2 эВ наблюдается и в спектре облученного при 80 К кристалла, и в спектре PC^+ центров. Полоса поглощения с максимумом при 3.9 эВ в спектре кристалла, облученного при 80 К немного сдвинута в низкоэнергетическую область относительно полосы поглощения PC^+ центров в этой области. Этот сдвиг обусловлен поглощением V_k центров, образующихся при облучении кристалла при 80 К. Этим же обусловлена и большая интенсивность полосы поглощения в данной области в спектре кристалла, облученного при 80 К. В спектре PC^+ центров, как было указано присутствует вклад поглощения и двухвалентных редкоземельных ионов, которые образуются при ионизации РС центров.

Аналогичный анализ спектров поглощения, представленный для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Gd}$, был проведен для кристаллов CaF_2 , активированных остальными исследуемыми примесями. В спектрах кристаллов CaF_2 , активированных La, Ce и Tb, наблюдался аналогичный характер положения полос в спектрах.

Приведенные данные позволяют заключить, что при облучении кристаллов CaF_2 , активированных La, Ce, Gd, Tb при температуре 80К, происходит

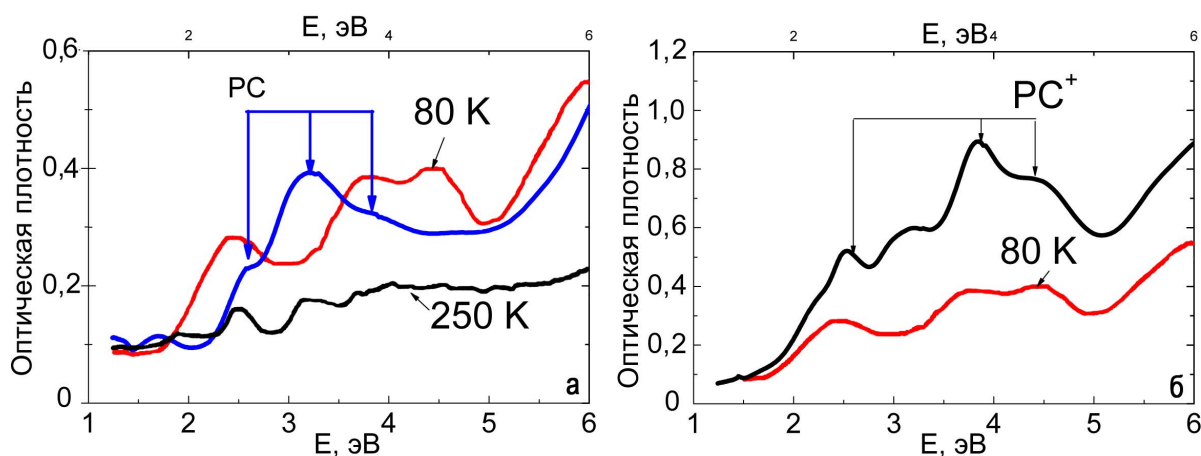


Рис. 6. Спектры поглощения кристалла $\text{CaF}_2 - 0,1 \text{ мол.}\% \text{ LuF}_3$, радиационно-окрашенного при 80 К (спектр красного цвета): (а) - в сравнении со спектрами поглощения данного кристалла, окрашенного при 250 К (спектр черного цвета) и спектром поглощения РС центра (спектр синего цвета), (б) - в сравнении со спектром поглощения PC^+ центров в данном кристалле (спектр черного цвета).

образование PC^+ центров, которые при нагревании кристалла до температуры 350-450 К преобразуются в РС центры.

Для кристаллов CaF_2 , активированных Y и Lu наблюдаются некоторые отличия. Спектры поглощения данных кристаллов, окрашенных при 300 К не содержат вклада полос поглощения, наблюдаемых в спектрах данных кристаллов, окрашенных при 80 К. На рис. 6а приведен спектр поглощения радиационно-окрашенного при 80 К кристалла $\text{CaF}_2\text{-Lu}$, нагретого после облучения до 250К (спектр черного цвета). В спектре наблюдается полоса при 3 эВ, которая отсутствует в спектре поглощения данного кристалла после облучения (спектр красного цвета). Также наблюдается небольшой сдвиг максимума полосы поглощения в видимой области в высокоэнергетическую область при нагревании кристалла до 250 К. Приведенные характеристики спектров указывают на то, что при нагревании данных кристаллов до 250 К в спектре появляются полосы поглощения РС центров. Для сравнения на данном рисунке приведен спектр поглощения РС центров в кристалле $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ (спектр синего цвета). Положение полос в спектре кристалла $\text{CaF}_2\text{-Lu}$, окрашенного при 80 К близко к положению полос в спектре PC^+ в данных кристаллах (рис.6 б). Настоящие результаты свидетельствуют о том, что в данных кристаллах, как и в кристаллах CaF_2 , активированных La, Ce, Gd, Tb, при радиационном окрашивании при 80 К также создаются ионизированные фотохромные (PC^+) центры, однако преобразование их в РС центры происходит при температуре,

ниже комнатной. Для данных кристаллов, как уже было отмечено выше, преобразование фотохромных (РС) центров в ионизированные фотохромные (РС⁺) центры при воздействии УФ света на радиационно-окрашенный кристалл также происходит при низкой температуре, что связано с нестабильностью ионов Y²⁺ и Lu²⁺ при температурах, выше комнатной [6].

В первом разделе четвертой главы представлены результаты исследований спектров поглощения радиационно-окрашенных кристаллов SrF₂, активированных Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu. Кристаллы SrF₂, активированные трехвалентными ионами исследуемых примесей являются наиболее стойкими к окрашиванию по сравнению с кристаллами CaF₂, активированными теми же примесями. При комнатной температуре рентгеновским излучением окрашиваются только кристаллы SrF₂, активированные Y и Lu, в то время как кристаллы SrF₂, активированные La, Ce, Gd, Tb окрашивались рентгеновским излучением только при 80К. Спектр поглощения кристаллов SrF₂-Y, подвергнутых рентгеновскому излучению при комнатной температуре представлен на рис.6. В спектре наблюдаются полосы с максимумами при 1.9 эВ, 2.8 эВ и слабое поглощение при 3.9 эВ. При воздействии на кристалл УФ света при 80 К наблюдается изменение окраски кристалла. Данный процесс обратим при воздействии на кристалл видимого света, что означает, что данные кристаллы действительно фотохромны. При нагревании кристалла до 375 К фотохромные центры разрушаются.

Кристаллы SrF₂, активированные La, Ce и Gd и Tb окрашиваются только при 80К. Максимумы полос поглощения представлены в таблице 1. На рис. 7а представлены спектры поглощения кристалла SrF₂, активированного Gd³⁺. В спектре наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 2 эВ, 3.8 эВ и 4.8 эВ. Эти полосы лежат в области полос РС⁺ центров в кристалле CaF₂-Gd (рис. 7а - синим цветом). Однако, сравнивая спектры кристаллов SrF₂-Gd и CaF₂-Gd, можно увидеть, что полоса при 3.8 эВ в спектре кристалла SrF₂-Gd (красным цветом) имеет интенсивность большую, чем полоса РС⁺ центра с максимумом при 3.9 эВ в спектре кристалла CaF₂-Gd. Это связано с вкладом V_k центров в спектр

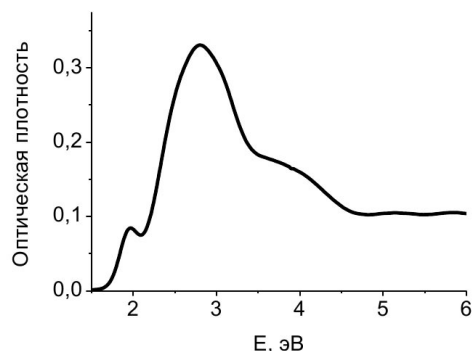


Рис. 7. Спектр поглощения радиационно-окрашенного при 300 К кристалла SrF₂ – 1 мол.% YF₃.

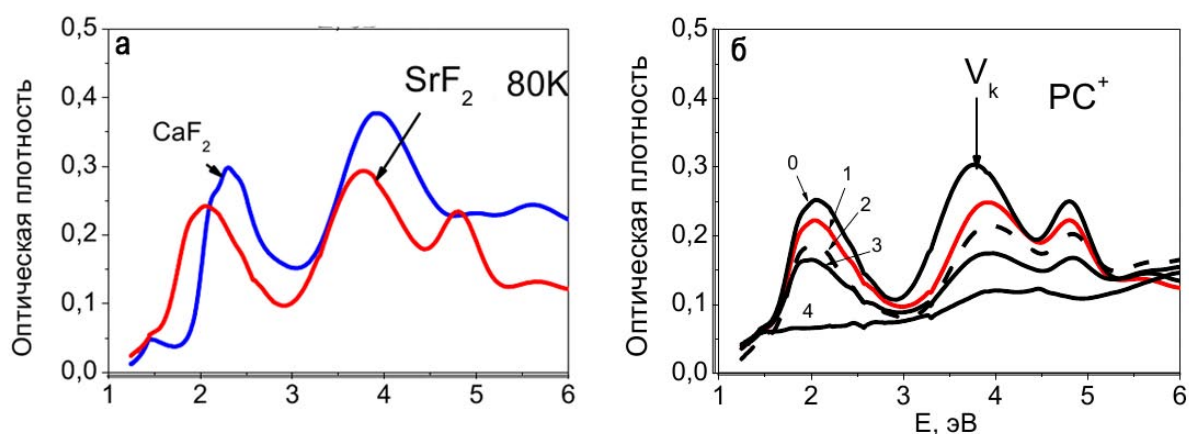


Рис. 8. Спектры поглощения кристалла SrF₂ – 0,3 мол.% GdF₃: (а) - после облучения при 80 К (спектр красного цвета) в сравнении со спектром поглощения PC⁺ центров в радиационно-окрашенном кристалле CaF₂ – 0,1 мол.% GdF₃ (спектр синего цвета), (б) - после облучения при 80 К (0) и нагретого до температур: 1-123К, 2-192К, 3-248К, 4-293К. Спектры измерены при 80К.

поглощения кристалла SrF₂-Gd[10]. При нагревании кристалла до 120К наблюдается сдвиг полосы с максимумом при 3.8 эВ в сторону высоких энергий (рис. 7б-кривая 1), что обусловлено разрушением V_k центров [11]. При дальнейшем нагревании кристалла наблюдается разрушение PC⁺ центров.

Таблица 1. Энергии полос в спектрах поглощения радиационно-окрашенных при 80 К кристаллов SrF₂, активированных La, Ce, Gd, Tb

Примесь	Энергия, эВ
La	2.1; 3.6; 4.7
Ce	1.4; 2; 2.3; 3.6
Gd	2; 3.8; 4.8
Tb	2.1; 3.7; 5

PC центры в радиационно окрашенных кристаллах ШЗФ образуются только при окрашивании при температуре 300 К и выше. Кристаллы SrF₂-La, SrF₂-Ce, SrF₂-Gd и SrF₂-Tb являются радиационно-стойкими при комнатной температуре. По этой причине мы не смогли исследовать преобразование PC в PC⁺ центры (фотохромизм) в данных кристаллах. Выводы о принадлежности полос поглощения PC⁺ центрам в радиационно-окрашенных при 80 К кристаллов SrF₂ следуют из сравнения со спектрами поглощения PC⁺ центров в кристаллах CaF₂.

Проведенные экспериментальные исследования спектров поглощения SrF₂, активированных Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu, показали, что формирование в данных кристаллах PC центров происходит менее эффективно, чем в

кристаллах CaF_2 , активированных теми же примесями.

Во втором разделе четвертой главы проводилось исследование спектров поглощения кристаллов BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Y, Gd и Lu. Исследуемые кристаллы окрашивались только при воздействии рентгеновского облучения при 80 К. На рис. 8а представлен спектр поглощения кристалла BaF_2 , активированного Gd. В спектре поглощения наблюдались полосы при 2.2 эВ и 3.4 эВ. Данные полосы лежат в области поглощения PC^+ центров кристаллов CaF_2 (рис. 8в), SrF_2 (рис. 8б). Однако при исследовании радиационно-окрашенных кристаллов BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Y и Lu, в спектрах поглощения также наблюдались две полосы поглощения при 2.2 эВ и 3.4 эВ. Те же полосы поглощения наблюдались в спектрах кристаллов $\text{BaF}_2\text{-La}$ [12]. Из работы [1], в которой приведены результаты исследования неактивированных кристаллов BaF_2 , следует, что полосы поглощения 2.2 эВ и 3.4 эВ принадлежат F и V_k центрам. Если сравнить оптическую плотность спектров поглощения кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных Gd, обращает на себя внимания тот факт, оптическая плотность полос в спектре фторида бария выше, чем оптическая плотность полос в спектрах и фторида кальция, и фторида стронция. Если сравнить спектры фотохромных центров, создающихся в кристаллах CaF_2 и в кристаллах SrF_2 , активированных одноименными примесями (на примере рис 8б и 8в), видно, что оптическая плотность спектров ионизированных фотохромных центров в кристаллах фторида кальция больше,

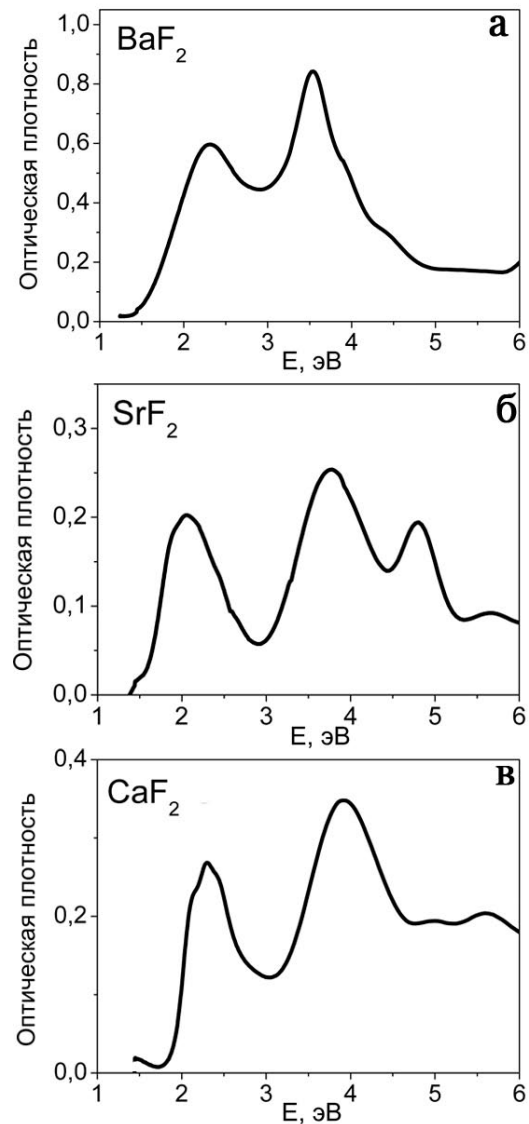


Рис. 9. Спектры поглощения кристаллов: (а) - BaF_2 – 0,3 мол.% GdF_3 после облучения при 80 К в сравнении со спектрами поглощения PC^+ центров в радиационно-окрашенных кристаллах SrF_2 – 0,3 мол.% GdF_3 (б) и CaF_2 – 0,1 мол.% GdF_3 (в)

чем оптическая плотность спектрвионизированных фотохромных центров в кристаллах фторида стронция. Логично предположить, что высокая интенсивность полос поглощения F и V_k центров в спектре кристалла BaF_2-Gd , может перекрывать менее интенсивные полосы PC^+ центров.

Результаты исследований, проведенных в данной работе, сведены в таб.2, из которой следует, что радиационное окрашивание кристаллов CaF_2 приводит к образованию и PC, и PC^+ центров при активации данных кристаллов всеми исследуемыми примесями. В кристаллах SrF_2 PC-центры образуются только в кристаллах, активированных ионами Y и Lu, в то время как в кристаллах, активированных ионами La, Ce, Gd и Tb, наблюдается создание только PC^+ центров. В исследуемых кристаллах BaF_2 не наблюдается ни PC, ни PC^+ центров.

Таблица 2. Формирование фотохромных центров в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2

Примесь	CaF_2	SrF_2	BaF_2
Y	PC^+ (80K)* PC (300K)[13]	PC (300K)[13]	не наблюдаются*
La	PC^+ (80K)* PC (300K) [6]	PC^+ (80K)*	не наблюдаются[12]
Ce	PC^+ (80K)* PC (300K) [6]	PC^+ (80K)*	
Gd	PC^+ (80K)* PC (300K) [6]	PC^+ (80K)*	не наблюдаются*
Tb	PC^+ (80K)* PC (300K) [6]	PC^+ (80K)*	
Lu	PC^+ (80K)* PC (300K)*	PC^+ (80K)* PC (300K)*	не наблюдаются*

*-результаты, впервые полученные в данной работе

В заключении подведены итоги работы и представлены основные научные выводы, вытекающие из совокупности исследований.

Основные результаты работы

1. Показано, что радиационное окрашивание рентгеновским излучением кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Y, La, Ce, Gd, Tb и Lu, приводит к созданию центров окраски, которые являются термически неустойчивыми.

2. В облученных при 80К кристаллах CaF_2 , активированных всеми исследуемыми примесями, наблюдается создание PC^+ центров, которые представляют собой захвативший электрон комплекс, состоящий из трехвалентного иона и близлежащей анионной вакансии. При нагревании кристаллов PC^+ центры, захватив электрон, преобразуются в PC центры. При нагревании кристаллов до 600К все центры разрушаются.
3. Радиационное окрашивание при 80К кристаллов SrF_2 , активированных La, Ce, Gd и Tb, приводит к образованию PC^+ центров. При комнатной температуре эти кристаллы не окрашиваются. При воздействии на кристаллы SrF_2 , активированные Y, рентгеновского излучения при 300 К в спектрах поглощения наблюдаются полосы PC центров, которые при нагревании кристалла до 420 К полностью разрушаются. При температуре 80 К данные кристаллы не окрашиваются.
4. В кристаллах BaF_2 , активированных всеми исследуемыми примесями, радиационное окрашивание при 80 К приводит к созданию F и V_k центров. PC^+ и PC центры не наблюдаются в этих кристаллах.

Работы, опубликованные по теме диссертации

1. Т. Ю. Бугаенко (Сизова). Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных примесями La и Y. / Т. Ю. Бугаенко (Сизова), Е. А. Раджабов и В. Ф. Ивашечкин. // Физика твердого тела. - 2008.-Т.50.-N9. - С.1607-1609.
2. Т. Ю. Сизова. Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных Lu. / Т. Ю. Сизова, Е. А. Раджабов, В. Ф. Ивашечкин. // Известия вузов. Физика. - 2009. - Т. 12/3. - С.296-299.
3. T. Sizova. Photochromism in Calcium and Strontium Fluoride Crystals doped with Rare-Earth Ions. / T. Sizova, E. Radzhabov. // IEEE Transaction on Nuclear Science. - 2012.-Vol.-59/5.-Part2/- P.2098 - 2101.
4. Sizova T.Yu. Radiation Defects in Alkaline Earth Fluorides Doped with Trivalent Ions. / Sizova T.Yu., Radzhabov E.A. // Известия вузов. Физика. - 2012. - Т. 11/3. - С.208-212.
5. A. V. Egranov. Configurational instability at the excited impurity ions in alkaline earth fluorites. /A. V. Egranov, T.Yu. Sizova //Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2013.-N.74. -P. 530-540.
6. Т.Ю. Бугаенко (Сизова). Thermal destruction of photochromic color centers in Alkaline Earth Fluorides doped with La^{3+} and Y^{3+} . /Т.Ю. Бугаенко (Сизова), Е.А. Раджабов, В. Ивашечкин // Book of abstracts of XIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions.- Irkutsk, July 9-13, 2007.-P.22
7. Т. Ю. Сизова. Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных Lu. / Т. Ю. Сизова, Е. А. Раджабов и В. Ф. Ивашечкин //Тезисы лекций и докладов XI Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ, Россия, Иркутск, 27-31 октября. - 2008. - С. 106-108

8. Т. Ю. Сизова. Оптическое исследование фотохромных центров окраски в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных La, Y, Lu. / Т. Ю. Сизова, Е. А. Раджабов и В. Ф. Ивашечкин // Тезисы лекций и докладов XII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ, Россия, п. Хужир, 26-31 июля. – 2010.
9. Т. Y. Sizova. The investigation of photochromism in CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . / Т. Y. Sizova, E. A. Radzhabov // Book of abstracts XIV Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions, October 18-21, St.-Petersburg, Russia - 2010.- С.138
10. Т. Ю. Сизова. Оптическое исследование кристаллов SrF_2 , активированных трехвалентными редкоземельными ионами /Т. Ю. Сизова. //Материалы конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии», Иркутск. – 2011. – С. 232.
11. Т. Yu. Sizova. Photochromism in calcium and strontium fluoride crystals doped with rare-earth ions. / Т. Yu. Sizova, E. A. Radzhabov. // Abstracts of 11 th Inorganic scintillators and their application (SCINT 2011) conference, September 11-16, Germany. – 2011. – P.-P-317
12. Сизова Т. Ю. Исследование радиационных дефектов в кристаллах SrF_2 , активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов. / Сизова Т. Ю., Раджабов Е. А. // Тезисы лекций и докладов XIII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ (ЛЛФ-2012), Россия, Иркутск, тур. Бухта Песчаная. – 2012. – С. 141.
13. Егранов А. В. Конфигурационная неустойчивость около некоторых примесных ионов в возбужденном состоянии в кристаллах щелочноземельных фторидов. / Егранов А. В., Сизова Т. Ю. // Тезисы лекций и докладов XIII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ (ЛЛФ-2012), Россия, Иркутск, тур. Бухта Песчаная. – 2012. – С. 70.
14. Sizova T. Yu. Radiation Defects In Alkaline Earth Fluorides Doped With Trivalent Ions. / Sizova T. Yu, Radzhabov E. A. // Book of abstracts 3 rd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (RPC-15), Tomsk. – 2012. – P.47

Список цитируемой литературы

1. Nepomnyashchikh, A. Defect formation and VUV luminescence in BaF_2 / A. Nepomnyashchikh, Egranov A. Istomin A. Radzhabov, E., Ivashchkin V // Rad. Eff. Def. Sol. – 2002. – Vol. 157. – Pp. 715–719.
2. Lisitsyna, L. A. / L. A. Lisitsyna, Reiterov V. M. Chinkov, E. P., L.M. Trofimava // Zh. Prikl. Spectrosc. – 1983. – Vol. 38. – P. 934.
3. Araujo, R. Inorganic Photochromic Systems / R. Araujo // Mol. Cryst. Lig. Cryst. – 1997. – Vol. 297. – Pp. 1–8.
4. Щеулин, А. С. Голографические среды на основе фотохромных кристаллов фторидов кальция и кадмия с центрами окраски. Докторская диссертация / А. С. Щеулин. – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008.
5. Itoh, N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A. Stoneham. – Cambridge University Press, 2001.
6. Hayes, W. Crystals with Fluorite Structure / W. Hayes, A.M. Stoneham. – Clarendon press and Oxford, 1974.
7. Staebler, D. L. Optical Studies of a Photochromic Color Center in Rare-Earth-Doped CaF_2 / D. L. Staebler, S. E. Schnatterly // Phys.Rev. – 1971. – Vol. 3, 2. – Pp. 516–526.
8. Merz, J.L. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride. I / J.L. Merz, P.S. Pershan // Phys.Rev. – 1967. – Vol. 162. – Pp. 217–235.
9. Mysovsky, A. S. Perturbed F-centres in impurity-containing CaF_2 crystals: a first principle study / A. S. Mysovsky, Reichling M. Sils J. Shluger A. L. Radzhabov, E. A., P. V Sushko // Izvestia. – 2008. – Т. 10. – С. 180–188.

10. Beaumont, J.H. An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides / J.H. Beaumont, W. Hayes // Proceedings of the royal society A. — 1969. — Vol. 309. — Pp. 41–52.
11. Hayes, W. Radiolysis of strontium fluoride / W. Hayes, R.F. Lambourn // J.phys.C. — 1973. — Vol. 6. — Pp. 11–26.
12. Radzhabov, E. A. Exciton Luminescence Suppression in $BaF_2: LaF_3$ / E. A. Radzhabov, A. A. Shalaev, A. I. Nepomnyashikh // Radiation Measurements. — 1998. — Vol. 3. — Pp. 307–309.
13. Gorlich, P. Polarized Luminescence of X-Irradiated CaF_2 -Y and SrF_2 -Y crystals and the Structure of their luminescence centres / P. Gorlich, Kotitz G. Karras, H., R. Rauch // Physica status solidi. — 1968. — Vol. 27. — Pp. 109–115.