

# Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ , активированных примесями La и Y

© Т.Ю. Бугаенко, Е.А. Раджабов, В.Ф. Ивашечкин

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

E-mail: eradzh@igc.irk.ru

Исследованы спектры поглощения фотохромных центров в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесями La и Y, и термическое разрушение центров в диапазоне температур 80–600 К. При низкотемпературном облучении рентгеновскими лучами в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных La и Y, а также в кристалле  $\text{SrF}_2$ , активированном La, создаются ионизированные фотохромные центры окраски ( $\text{PC}^+$ ). При нагревании кристалла  $\text{CaF}_2\text{--LaF}_3$  наблюдается преобразование  $\text{PC}^+$ -центров в фотохромные центры (PC). В кристалле  $\text{SrF}_2\text{--YF}_3$ , облученном при комнатной температуре, также создаются фотохромные центры окраски. Все центры разрушаются при температуре около 600 К. При облучении кристалла  $\text{BaF}_2\text{--YF}_3$  при температуре 80 К наблюдаются полосы поглощения при 2.25 и 3.6 eV, которые не относятся ни к PC-центрам, ни к  $\text{PC}^+$ -центрам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-01057).

PACS: 78.70.-g, 78.70.Dm

## 1. Введение

$\text{BaF}_2$  считается наиболее быстрым из известных неорганических сцинтилляторов. Существенным фактором, лимитирующим использование  $\text{BaF}_2$  в качестве быстрого сцинтиллятора, является наличие интенсивной медленной компоненты люминесценции (около 620 ns), за которую ответственны автолокализованные анионные экситоны. Подавление нежелательного длительного свечения фторида бария в области 310 nm при сохранении световых выходов быстрой компоненты достигается введением в матрицу кристалла примеси редкоземельных элементов [1]. Известно, что при аддитивном окрашивании  $\text{CaF}_2$ , активированного примесями La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y, а также при радиационном окрашивании фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесью Y, создаются фотохромные центры окраски (PC-центры) [2,3]. Фотохромный центр окраски представляет собой два электрона, захваченных комплексным ядром, состоящим из редкоземельного иона и ближайшей анионной вакансии [4]. Окрашенные кристаллы проявляют фотохромный эффект, т.е. их цвет меняется при воздействии света. При этом происходит обратимое преобразование PC-центра в ионизированный PC-центр ( $\text{PC}^+$ -центр) [2].

Целью настоящей работы является исследование оптического поглощения фотохромных центров окраски и их термического разрушения в диапазоне температур 80–600 К в радиационно-окрашенных кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных трехвалентными ионами  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ .

## 2. Методика эксперимента

Объектом исследования служили кристаллы фторидов кальция, стронция, бария, активированные примесями лантана и иттрия. Концентрация примесей La и Y во

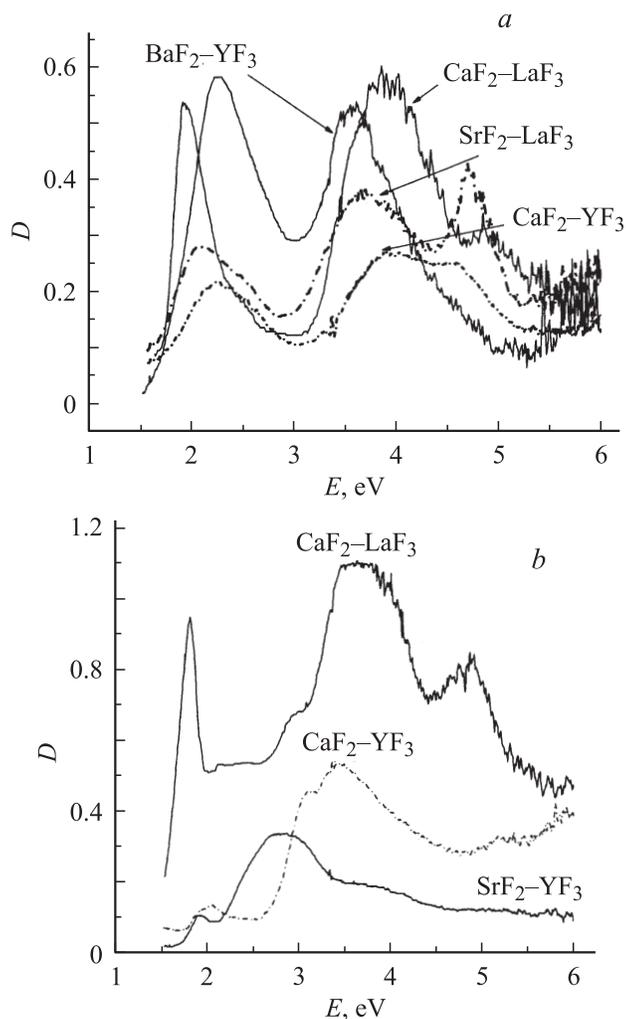
фториде кальция составляли 0.1 mol%, в кристаллах фторидов Sr и Ba — около 1 mol%. Кристаллы выращены в вакууме в графитовом тигле методом Стокбаргера. Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Specord UV VIS в диапазоне 1.5–6 eV. Образцы были подвергнуты рентгеновскому облучению (35 kV, 20 mA Pd). Облучение образцов производилось при комнатной температуре и при 80 К.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесями  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YF}_3$ , облученных при 80 и 300 К. Энергии наблюдаемых полос представлены в таблице. Полосы поглощения в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{--LaF}_3$  и  $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ , облученных при комнатной температуре (рис. 1, b), сдвинуты в область низких энергий относительно полос, наблюдаемых при облучении этих кристаллов при температуре 80 К (рис. 1, a). В аддитивно окрашенных кристаллах фторида кальция, активированного примесями La и Y, наблюдались полосы поглощения фотохромных центров окраски при энергиях 1.6, 3.1, 4.8 eV ( $\text{CaF}_2\text{--La}$ ) и

Энергии полос поглощения в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  с примесью  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YF}_3$ , облученных при 80 и 300 К

80 К		300 К	
Кристалл	E, eV	Кристалл	E, eV
$\text{CaF}_2\text{--LaF}_3$	2, 3.9, 4.8	$\text{CaF}_2\text{--LaF}_3$	1.8, 3.7, 4.8
$\text{CaF}_2\text{--YF}_3$	2.2, 3.9, 4.6	$\text{CaF}_2\text{--YF}_3$	2, 3, 3.5
$\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$	2.1, 3.7, 4.7	$\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$	1.9, 2.9, 3.7
$\text{BaF}_2\text{--YF}_3$	2.25, 3.6		

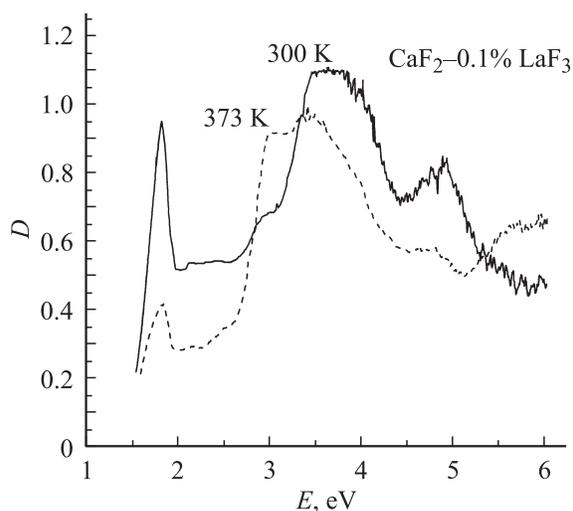


**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных примесью  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YF}_3$ . *a* — после облучения при температуре 80 К (спектры измерены при 80 К), *b* — после облучения при температуре 300 К (спектры измерены при 300 К).

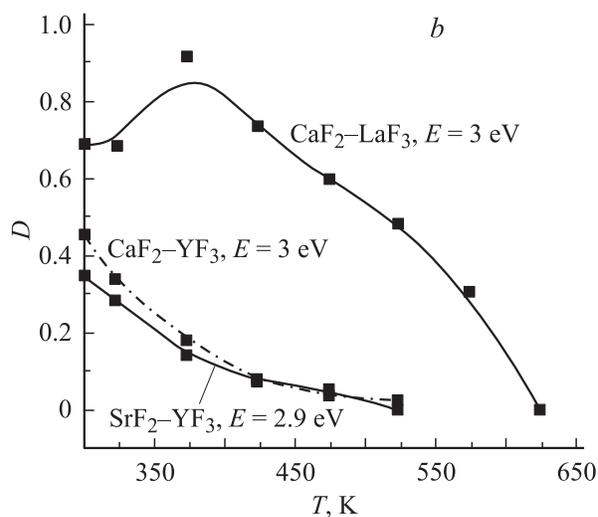
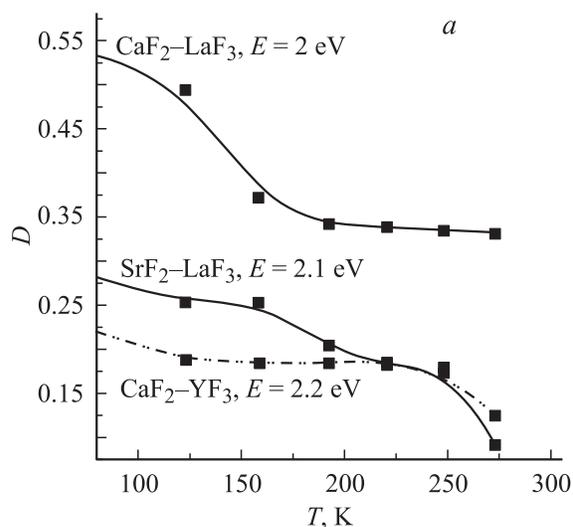
при 2.1, 3.1, 3.6 eV ( $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ) [2]. Как известно, при действии света PC-центр преобразуется в  $\text{PC}^+$ -центр. Полосы поглощения  $\text{PC}^+$  смещены в область высоких энергий относительно полос PC-центра. В кристалле  $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$  полосы поглощения  $\text{PC}^+$ -центра наблюдались при 1.8, 3.8 и 4.9 eV [2]. Наблюдаемые нами полосы поглощения при облучении кристалла  $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$  при температуре 80 К (см. таблицу) относятся к  $\text{PC}^+$ -центрам. При нагревании кристалла  $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$  наблюдается сдвиг спектра в область низких энергий, что указывает на преобразование центров окраски:  $\text{PC}^+$ -центры преобразуются в PC-центры (рис. 2).

Из анализа спектров поглощения  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$  следует, что при облучении кристалла при 80 К создаются  $\text{PC}^+$ -центры (рис. 1, *a*), а при облучении кристалла при 300 К наблюдаются полосы PC-центров (рис. 1, *b*).

Энергии полос поглощения кристалла  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  близки к энергиям полос поглощения кристалла



**Рис. 2.** Спектры поглощения  $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ , облученного при 300 К и нагретого до 373 К. Спектры измерены при  $T = 300$  К.



**Рис. 3.** Термическое разрушение фотохромных центров окраски кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ , облученных при 80 (*a*) и 300 К (*b*).

$\text{CaF}_2$ – $\text{LaF}_3$ , облученного при температуре 80 К (см. таблицу), т.е. при облучении кристалла  $\text{SrF}_2$ – $\text{LaF}_3$  создаются  $\text{PC}^+$ -центры. Кристалл окрашивался только при температуре 80 К.

При радиационном окрашивании  $\text{SrF}_2$ – $\text{YF}_3$  полосы фотохромных центров наблюдались при энергиях 2, 2.6, 3.6 эВ [3]. В наших исследованиях в спектрах поглощения  $\text{SrF}_2$ – $\text{YF}_3$ , облученного при комнатной температуре, наблюдались полосы поглощения при 1.9, 2.9 эВ и слабый максимум при 3.7 эВ. Данные полосы принадлежат PC-центрам. В отличие от данных работы [3] наши кристаллы  $\text{SrF}_2$ – $\text{YF}_3$  при температуре 80 К не окрашивались.

При облучении кристалла  $\text{BaF}_2$ – $\text{YF}_3$  наблюдались полосы поглощения при 2.25 и при 3.6 эВ. Данные полосы не относятся ни к PC-центрам (1.7, 2.2, 2.7, 4.7 эВ [3]), ни к  $\text{PC}^+$ -центрам. Подобные результаты наблюдались ранее при исследовании  $\text{BaF}_2$ – $\text{LaF}_3$  [5]. Природа этих полос пока неизвестна.

На рис. 3, а представлены кривые термического разрушения  $\text{PC}^+$ -центров окраски кристаллов  $\text{CaF}_2$ – $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ – $\text{YF}_3$  и  $\text{SrF}_2$ – $\text{LaF}_3$ , облученных при 80 К. При облучении кристалла  $\text{CaF}_2$ – $\text{LaF}_3$  при 300 К и нагревании его до температуры 373 К наблюдается преобразование  $\text{PC}^+$ -центров в PC-центры и далее разрушение PC-центров. Также разрушение PC-центров наблюдается в кристаллах  $\text{CaF}_2$ – $\text{YF}_3$  и  $\text{SrF}_2$ – $\text{YF}_3$ , облученных при 300 К (рис. 3, б).

#### 4. Заключение

При облучении рентгеновским излучением при 80 К в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных La и Y, а также в кристалле  $\text{SrF}_2$ , активированном La, создаются  $\text{PC}^+$ -центры. При температуре 350–450 К (в  $\text{CaF}_2$ – $\text{LaF}_3$ ) и при 250–350 К (в  $\text{CaF}_2$ – $\text{YF}_3$ )  $\text{PC}^+$ -центры преобразуются в PC-центры. PC-центры также создаются в кристалле  $\text{SrF}_2$ – $\text{YF}_3$ , облученном при комнатной температуре, в то время как при 80 К кристалл не окрашивается. При нагревании кристаллов до температуры около 600 К все центры разрушаются.

В кристалле  $\text{BaF}_2$ – $\text{YF}_3$ , облученном при 80 К, наблюдаются полосы поглощения при 2.25 и 3.6 эВ. Полученные спектры поглощения не принадлежат PC- или  $\text{PC}^+$ -центрам.

#### Список литературы

- [1] B.P. Sobolev, E.A. Krivandina, S.E. Derenzo, W.W. Moses, A.C. West. Scintillator and Phosphor materials. Mater. Res. Soc. Sym. Proc. Pittsburgh, Pennsylvania (1994). V. 348. P. 277.
- [2] D.L. Staebler, S.E. Schnatterly. Phys. Rev. B **3**, 516 (1971).
- [3] J.R. O'Connor, J.H. Chen. Phys. Rev. **130**, 1790 (1963).
- [4] Crystals with fluorite structure / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974). 449 p.
- [5] E.A. Radzhabov, A. Shalaev, A.I. Nepomnyashikh. Rad Measurements **29**, 307 (1998).