КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2023, том 68, № 1, с. 68–76

МЕТАМАТЕРИАЛЫ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

УДК 5.54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ CaF_2, АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

© 2023 г. С. Э. Саркисов[1], В. А. Юсим[1,2,*], Ю. В. Писаревский[1,3]

[1]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*

[2]*Московский физико-технический институт "(национальный исследовательский университет)", Долгопрудный, Россия*

[3]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*

*****E-mail: Yusim_VA@nrcki.ru*

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.
После доработки 18.08.2022 г.
Принята к публикации 18.08.2022 г.

В активированных кристаллах ионизирующее излучение вызывает образование примесных дефектов при переходе ионов примеси из трехвалентного в двухвалентное состояние. Предложен подход к изучению влияния энергетического положения R^{3+}-ионов в зонной схеме кристаллов CaF_2 на степень устойчивости ионов атомов редкоземельных элементов в двухвалентном состоянии в результате перехода электронных $4f^n$-состояний $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$-ионов под действием ионизирующего излучения. Изучены процессы прямого и обратного фотохромизма, происходящие на примесных дефектах, связанные соответственно с окрашиванием активированных кристаллов под действием γ-излучения и обесцвечиванием под действием УФ-излучения. Предложен механизм фотохромного превращения, учитывающий участие в процессе радиационно-наведенных центров окраски. Рассмотрен валентный переход $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ в представлении реакции фотоокисления. По результатам расчетов изменения энергии Гиббса проанализированы возможности и условия протекания реакции ионного превращения в зависимости от вида ионизирующего излучения, воздействующего на кристаллы с R^{3+}-ионами.

DOI: 10.31857/S0023476123010241, **EDN:** DQXMLN

ВВЕДЕНИЕ

Под действием γ-излучения в активированных кристаллах происходит частичное восстановление трехвалентных ионов примеси до двухвалентного состояния. Последние характеризуются серией широких полос поглощения в видимой и УФ-областях спектра, обусловленных разрешенными переходами в смешанную $4f$–$5d$-оболочку. Кроме того, в активированных R^{3+}-ионами кристаллах щелочноземельных фторидов под воздействием ионизирующего излучения (**ИИ**) происходит переход этих сред из радиационно устойчивых в радиационно чувствительные с формированием фотохромных РС+ и РС-центров окраски, которые меняют свой цвет при воздействии ИИ различных видов. Конфигурация валентных электронов атомов лантаноидов может быть выражена общей формулой $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$, у них достраивается третий снаружи энергетический уровень ($4f$-подуровень) при одинаковом количестве электронов наружного энергетического уровня ($6s^2$). Для редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах характерно преимущественно трехвалентное состояние (R^{3+}) за счет удаления электронов с $4f^n$-оболочек. В отдельных случаях за счет отрыва электронов с внешней $6s^2$-оболочки либо от ее комбинации с внутренней, энергетически более выгодной $4f$-оболочкой, ионы могут приобретать также двух- и четырехвалентные состояния. Исключение составляют ионы Gd, имеющие $5d^1$-оболочку, при удалении электрона с которой они могут приобретать одновалентное состояние (Gd^{+1}). В кристаллах MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) с большой запрещенной зоной (**ЗЗ**) более 10 эВ уровни R^{3+}-ионов расположены ниже дна зоны проводимости (**ЗП**) на значительном энергетическом расстоянии ΔE, и индуцированный при воздействии на кристалл ИИ электрон e из ЗП локализуется на f-оболочке R^{3+}-иона, в результате чего $R^{3+} + 1e \rightarrow R^{2+}$. В кристаллах с небольшой ЗЗ (например, CdF_2 также со

структурой флюорита, с ЗЗ < 8 эВ) из-за близости дна ЗП к внешнему валентному R^{3+}-уровню электрон *e* из ЗП локализуется на внешней *s*-оболочке и не участвует в образовании химической связи, поэтому R^{3+}-ион не меняет заряда. Таким образом, природа изменения заряда примесного иона зависит от энергетической близости валентных 4*f*-орбиталей R^{3+}-ионов к ЗП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При выращивании кристаллов получение оптически совершенных образцов зависит от распределения температуры в расплаве и растущем кристалле, влияющего на возникновение концентрационного переохлаждения, которое приводит к морфологическим дефектам в виде внутренней мозаичной структуры образца. При выращивании активированных кристаллов эффект концентрационного переохлаждения должен усугубляться с увеличением концентрации активатора в кристалле. Однако в случае выращивания кристаллов со значительно окрашивающими примесными ионами (например, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}) последние служат дополнительным источником перегрева, препятствующего переохлаждению на границе роста активированного кристалла, благодаря взаимодействию теплового излучения тигля с поглощением ионов активаторов в соответствующем ИК-диапазоне [1]. Согласно закону смещения Вина [2], связывающего максимальную длину теплового излучения абсолютно черного тела с его температурой, имеет место соотношение

$$\lambda_{max} T_{пл} = b,$$

где $T_{пл}$ – точка плавления кристалла в Кельвина, b – константа, полученная из закона излучения Планка и равная 0.29 см K [3]. Приняв во внимание среднюю температуру плавления кристаллов CaF_2 с примесью перечисленных в настоящей работе редкоземельных ионов равной 1700 ± 20 K, λ_{max} нагретого тигля должна лежать в интервале 1610–1690 нм (с учетом перегрева). В этой ИК-области спектра поглощение на *f*–*f*-переходах с основного на возбужденные уровни имеют ионы Pr^{3+} (переходы $^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$), Nd^{3+} (переход $^4I_{9/2} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4I_{15/} \rightarrow {}_2$) и Er^{3+} (переход $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Именно в кристаллах с данными активаторами практически отсутствовала мозаичная структура. Очевидно, что увеличение концентрации этих примесных ионов при соответствующем увеличении ИК-поглощения должно уменьшать эффект концентрационного переохлаждения. Активированные кристаллы с меньшим поглощением в данной ИК-области проявляют бóльшую тенденцию к концентрационному переохлаждению.

Для синтеза чистых монокристаллов $CaF_2 : R^{3+}$ ($R^{3+} = Ce^{3+}$, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}) с концентрацией ионов активатора до 1.5 мас. % были использованы мелкодисперсные порошки фирм “Alfa Aesar”, “Bernd Kraft” и “ЛАНХИТ” с содержанием основного вещества не менее 99.99% с последующей дополнительной очисткой до содержания основного вещества не менее 99.995%. Поскольку присутствие кислорода в кристаллах фторидов значительно ухудшает их оптическую прозрачность и вызывает дополнительное поглощения в УФ-диапазоне с максимумом при 197 нм, в качестве поглотителя кислорода в шихту добавлялся порошок PbF_2 Puratronic® фирмы “Alfa Aesar” с содержанием основного вещества не менее 99.997%.

Процесс подготовки шихты и синтез монокристаллов состояли из двух этапов. Так, с целью увеличения насыпного веса шихты и во избежание возникновения кипящего слоя при вакуумировании первый этап включал в себя получение твердого спека в аппарате сухого брикетирования. Для этого шихту после смешивания плотно набивали в графитовый тигель в форме “лодочки” и закрывали крышкой. При этом в качестве материала тигля использовали высокоплотный изостатический графит SGL Carbon марки R4550, исключающий адгезию со спекаемым материалом. Форму изложницы тигля проектировали таким образом, чтобы готовый спек, извлекаемый из нее после усадки, повторял форму изложницы тигля для синтеза кристалла, тем самым увеличивая насыпной вес исходных компонентов. Затем предварительно дегазированную шихту, помещенную в печь с углеграфитовым тепловым узлом (**УГТУ**), нагревали до температуры 200–250°C с последующей выдержкой в течение нескольких часов в вакууме. Далее тигель с компонентами нагревали до температуры 700–750°C и выдерживали в течение 8 ч. Затем тигель продолжали нагревать до температуры 1300°C в избыточной атмосфере (202.7 кПа) смеси инертного газа аргона (Ar) и фтороводорода (HF). Полученный спек выдерживали в течение 12 ч с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры.

На втором этапе для синтеза монокристаллов фторидов использовали метод горизонтальной направленной кристаллизации с применением УГТУ. Процесс синтеза заключался в следующем: готовый спек помещали в ростовой тигель и дегазировали в кристаллизационной печи при постоянном давлении 10^{-3}Па в течение нескольких часов. Далее проводили высокотемпературную дегазацию спека в четыре этапа. На первом температура достигала 250°C с последующей выдержкой твердого спека в течение 8 ч, затем температуру поднимали до 500 и 750°C с последующей выдержкой не менее 4 ч на каждом этапе.

На следующем этапе температуру увеличивали до 900°C и выдерживали еще в течение 4 ч. При этом подавали смесь предварительно осушенного инертного газа аргона (Ar) высокой чистоты (99.998%) и фтороводорода (HF) до избыточного давления 202.7 кПа. После дегазации спека температуру поднимали до расплавных значений и выдерживали в течение 14 ч до полной гомогенизации расплава. При синтезе протяжка проходила со скоростью 4 мм/ч, по завершении протяжки проводили отжиг в два этапа с выдержкой при температуре 1100°C в течение 8 ч и последующем опускании температуры со скоростью 30°C/ч. Отметим, что более подробно применение данного метода для выращивания монокристаллов фторидов в УГТУ рассмотрено в [4].

Из выращенных кристаллов для исследований были вырезаны и отполированы образцы в виде пластин размером 10 × 10 × 2 мм. Источником ИИ служил радионуклид ^{60}Co (источник ГИК-7-4, активность радионуклида ^{60}Co в источнике ~2.18 × × 10^{15} Бк) на установке γ-облучения ГУТ-200. Длительность облучения образцов ИИ до дозы 2700 Грей составляла 30 мин. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-56. В качестве источника УФ-света использовали ксеноновую лампу (150 Вт) высокого давления Дксш150-2 (λ = 185–900 нм) со спектральным распределением интенсивности излучения: 350 нм (20%), 400 нм (57%), 500 нм (97%), 550 нм (до 100%), 600 нм (97%), 700 нм (60%). Облученные γ-квантами образцы подвергали воздействию УФ-света до изменения окраски (в течение 150 мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выращивании активированных кристаллов $CaF_2 : R^{3+}$ в результате гетеровалентного замещения ионов Ca^{2+} кристаллической матрицы трехвалентными ионами примеси R^{3+} возникают собственные дефекты в анионной подрешетке, компенсирующие за счет межузельных F^- ионов образующийся избыточный положительный заряд. Примесное радиационное окрашивание кристаллов происходит в результате валентного перехода $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$-ионов активатора при воздействии γ-квантов за счет поглощения возникающих электронов, локализованных на внутренних оболочках R^{3+}-ионов. Следовательно, процессы ионизации и присоединения электронов можно рассматривать в рамках окислительно-восстановительных реакций, особенности условий протекания которых характеризуются значениями изменения потенциала Гиббса. Валентный переход $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ под воздействием на кристаллы света от источников ИИ можно рассматривать как процесс фотоокисления с поглощением R^{3+}-ионами свободных электронов из ЗП кристаллической матрицы. Этот процесс можно записать в виде

$$D + A \rightarrow [D^* + A] \rightarrow [D^+ + A^-] = [e + R^{2+}]^+, \quad (1)$$

где D – донор (ЗП кристаллической матрицы); A – акцептор (R^{3+}-ион); $[D^* + A]$ – комплекс, образующийся в результате встреч D^* и A; $A^- - R^{2+}$-ион; $[D^+ + A^-] = [e + R^{2+}]^+$ – ион-радикальная пара – продукт переноса электрона в комплексе $[D^* + A]$.

Изменение энергии Гиббса ΔG при фотоокислении имеет вид [5]:

$$\Delta G = I_p - E_a - E_{hy} \text{ [кДж/моль]}, \quad (2)$$

где I_p – потенциал ионизации R^{3+}-иона; E_a – энергия сродства к электрону R^{3+}-иона (из-за относительно малых значений в расчетах не учитывалась); E_{hy} – энергия кванта света ИИ.

Энергия потенциала ионизации для гелиеподобных атомов рассчитывается по формуле [6]:

$$I_p = 2E_H(Z_n - 0.25)^2, \quad (3)$$

где E_H – энергия атома водорода (13.6 эВ); Z_n – заряд ядра атома редкоземельного элемента.

В табл. 1 представлены расчеты энергий Гиббса реакций фотоокисления $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ при воздействии на кристаллы с R^{3+}-ионами различных источников ИИ.

Таблица 1. Влияние энергии источников ИИ на протекание фотоокислительных $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$-реакций

Атом	Zn	I_p, кэВ	ΔG(УФ), кэВ	ΔG(рентген), кэВ	ΔG(γ), кэВ
Ce	58	91	~91	~31	−1210
Pr	59	94	~94	~34	−1206
Nd	60	97	~97	~37	−1203
Eu	63	107	~107	~47	−1193
Gd	64	111	~111	~51	−1189
Tb	65	114	~114	~54	−1186
Ho	67	121	~121	~61	−1179
Er	68	125	~125	~ 65	−1175
Tm	69	129	~129	~69	−1171
Yb	70	132	~132	~72	−1168

При расчетах ΔG были взяты следующие значения E_{hv}: УФ-источник (λ = 400 нм) – 3.1×10^{-7} кэВ; рентгеновское излучение 60 кэВ; γ-излучение (^{60}Co) – 1.3 МэВ (1300 кэВ). Средние табличные значения ΔG при пересчете в [кДж] имеют порядки: УФ-источник ~10^{-17} (ΔG ~ 0); рентген ~10^{-18} (ΔG ~ 0); γ-излучение ~ -10^{-16} ($\Delta G < 0$). Таким образом, согласно этим и табличным данным изменений ΔG в случаях рентгеновского и УФ-облучения реакция фотоокисления без внешнего подво-

Таблица 2. Энергетические параметры 5*d*- и 4*f*-уровней R^{+3}-, R^{+2}-ионов в CaF_2

CaF_2:R^{3+}					CaF_2:R^{2+}			
E(5*d*), эВ		*E*(4*f*), эВ	*fd*, эВ (нм)	ΔE_1, эВ	*E*(5*d*), эВ	*E*(4*f*), эВ	*fd*, эВ (нм)	ΔE_2, эВ
Ce	9.5	5.5	4.0 (310)	5.5	11.7	10.8	0.9 (1377)	0.7
Pr	9.5	4.0	5.5 (225)	4.0	11.6	10.7	0.9 (1377)	0.8
Nd	9.5	2.7	6.8 (182)	2.7	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Sm	9.5	2.4	7.1 (175)	2.4	11.6	8.8	2.8 (443)	2.7
Eu	9.5	1.1	8.4 (148)	1.1	11.5	7.5	4.0 (310)	4.0
Gd	9.5	~0.2	9.3 (133)	~0.2				
Tb	9.5	5.0	4.5 (275)	5.0	11.6	10.7	0.9 (1377)	0.8
Dy	9.5	3.8	5.7 (218)	3.8	11.6	10,6	1.0 (1240)	0.9
Ho	9.5	2.5	7.0 (177)	2.5	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Er	9.5	2.0	6.9 (180)	2.6	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Tm	9.5	2.7	6.8 (182)	2.7	11.7	8.8	2.9 (428)	2.7
Yb	9.5	1.0	8.5 (145)	1.0	11.7	8.0	3.7 (335)	3.5

да энергии (например, дополнительного нагрева кристалла) невозможна, а в случае воздействия γ-квантов при отрицательном ΔG реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. При этом в первых двух случаях нагрев может происходить под воздействием ИИ за период выдержки.

В [7] предполагалось, что для кристаллов MeF_2 (*Me* = Ca, Sr, Ba) в ряду *Ln*-ионов относительное энергетическое положение 4*f*-состояний R^{3+}- и R^{2+}-ионов практически не меняется; положение 5*d*-состояний и энергетические зазоры между ними обоих типов R^{3+}- и R^{2+}-ионов зависят от лигандного окружения и в малой степени от *Ln*-иона. В табл. 2 приведены энергетические параметры основных 5*d*- и 4*f*-уровней R^{3+}- и R^{2+}-ионов относительно потолка валентной зоны (R^{3+}) и дна ЗП (R^{2+}) в кристалле CaF_2, а также энергетические зазоры ΔE_1 и ΔE_2 валентных орбиталей $4f(R^{+3}, R^{+2})$ к потолку ВЗ и дну ЗП соответственно ($E = 11.5$ эВ для CaF_2). Приведенные в табл. 2 значения взяты из схемы уровней кристалла $CaF_2 : R^{+3}, R^{+2}$, построенной по аналогии с данными для $BaF_2 : R^{+3}, R^{+2}$ [8], который совпадает с CaF_2 по всем кристаллографическим и структурным параметрам, включая симметрию и размеры лигандного окружения (постоянные решеток: $a_0 = 0.6$ нм для BaF_2; $a_0 = 0.55$ нм для CaF_2).

Значения ΔE (табл. 2) для 4*f*-состояний R^{3+}- и R^{2+}-ионов в CaF_2 позволяют определить, какие из этих ионов будут являться электронными ловушками, а какие – дырочными. По данным [8] те $4f(R^{2+})$ ионы, уровни которых расположены с $\Delta E > 1$ эВ ниже дна ЗП, являются "глубокими" (стабильными) ловушками электронов (например, Sm^{2+}, Eu^{2+}, Tm^{2+} , Yb^{2+}), а $4f(R^{3+})$ ионы с уровнями на $\Delta E >> 1$эВ выше потолка валентной зоны – дырочными ловушками (например, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}). Так, ионы Eu^{3+}, Sm^{3+} и Yb^{3+} должны относиться к активным электронным ловушкам, поскольку при поглощении электрона они превратятся в соответствующие двухвалентные ионы, основные 4*f*-уровни которых расположены на 1.5–4 эВ ниже ЗП. Согласно значениям в табл. 2 для R^{2+}-ионов с увеличением ΔE_2 вероятность перехода заряда $+3 \rightarrow +2$ увеличивается, особенно это должно касаться Sm, Eu, Tm и Yb. С другой стороны, ионы Ce^{2+}, Pr^{2+}, Nd^{2+}, Tb^{2+}, Dy^{2+}, Ho^{2+}, Er^{2+} можно отнести к дырочным ловушкам, так как при захвате дырок они превратятся в соответствующие трехвалентные ионы с 4*f*-уровнями на 2–5 эВ выше потолка валентной зоны. Стабильные ловушки носителей представляют интерес в качестве сцинтилляторов и фотохромных сред. В качестве последних наибольший интерес при γ-облучении кристаллов, по-видимому, должны представлять среды, активированные трехвалентными ионами Sm, Eu и Yb. По основному использованию ионы редкоземельных элементов можно поделить на группы активаторов для кристаллических сцинтилляторов и активаторов для лазерных кристаллов. К первой группе в большинстве случаев относятся ионы Ce, Pr и Eu, ко второй – Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb.

Кристаллы с примесью ионов Ce^{3+} являются одними из широко используемых в качестве сцинтилляторов. Это обусловлено свечением ионов Ce^{3+} на разрешенных межконфигурационных $5d \rightarrow 4f$-переходах с высоким световым выходом и высоким быстродействием наносекундного диапазона. У иона Ce^{3+}, имеющего электронную

конфигурацию [Xe]$4f^1 5d^0 6s^0$ в поле кубической симметрии CaF_2 (пр. гр. $Fm3m$-O_h^5) с симметрией положения C_{4v} катиона Ca^{2+}, который замещается ионом Ce^{3+}, снятие вырождения энергетических уровней $4f$-состояния происходит с расщеплением на T_{1u}-, T_{2u}-, A_{1u}-уровни, а $5d$-состояния – на уровни E_g и T_{2g} [9, 10] с дополнительным расщеплением T_{2g} на G, $E_{1/2}$, $E_{5/2}$-подуровни в результате спин-орбитального взаимодействия [11]. В спектре поглощения кристалла $CaF_2 : Ce^{3+}$ на рис. 1 в УФ-области 40000 $см^{-1}$ (220–260 нм) наблюдаются три уширенные полосы A, B, C, что, согласно приведенной на рис. 2 схеме расщепления уровней Ce^{3+}-иона в кубическом кристаллическом поле, соответствует межконфигурационным переходам $4f\,(T_{1u}) \rightarrow 5d\,(T_{2g})$, а полученный спектр связан с центрами кубической симметрии. Полоса D при 31940 $см^{-1}$ (313 нм), согласно [12], может принадлежать переходу $4f\,(T_{1u}) \rightarrow 5d\,(E_g)$.

На рис. 2, 3 приведены спектры поглощения центров окраски (**ЦО**), наведенных в кристаллах $CaF_2 : Ce^{3+}$ после γ- и последующего УФ-облучения.

Проведенные исследования кристаллов $CaF_2 : Eu^{3+}$ показали, что уже в процессе выращивания в УГТУ происходит частичное восстановление трехвалентных ионов до двухвалентного состояния, и наблюдается переход $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$. Отметим, что на степень окисления +2 лантаноидов влияет величина химического потенциала $E°$ [13]. По этой причине двухвалентные редкоземельные ионы образуют стабильные соединения из соответствующих трехвалентных состояний при поглощении электрона. Причем в ряду редкоземельных элементов иттербий и европий имеют самый низкий потенциал ($E°(Eu^{3+}/Eu^{2+}) = -0.429$ В и $E°(Yb^{3+}/Yb^{2+}) = -1.205$ В), что создает преимущественную стабильность двухвалентных соединений этих элементов. Высокий восстановительный потенциал, обусловленный присутствием графита, обеспечивает формирование необходимого зарядового состояния активатора (Eu^{2+}) в кристаллах. На этот факт указывают спектры поглощения выращенных в УГТУ кристаллов CaF_2 с ионами европия, в которых одновременно присутствуют полосы переходов, принадлежащих ионам Eu^{3+} и Eu^{2+}. На спектре рис. 4 поглощение в области 560–640 нм принадлежит ионам Eu^{3+} (переход $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$), а в области 270–340 нм – обусловлено внутрицентровыми межконфигурационными переходами электронов с основного $^8S_{7/2}$-состояния $4f^7$-конфигурации в зону смешанной $4f^6 5d^1$-конфигурации на возбужденное состояние $^6P_{7/2}$ ионов Eu^{2+}.

На рис. 5 приведены спектры поглощения γ- и УФ-облученных кристаллов с ионами европия.

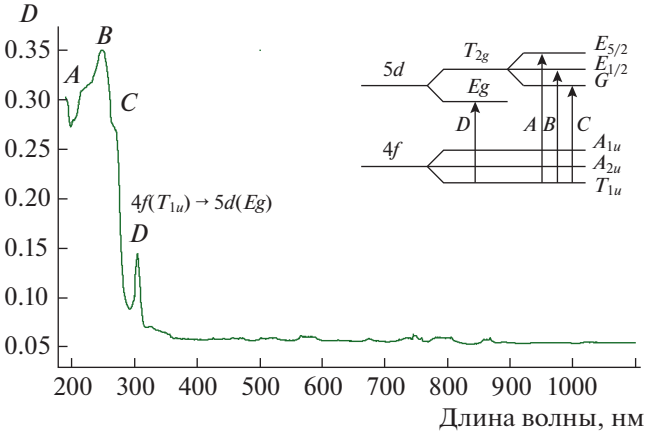

Рис. 1. Спектры поглощения необлученного кристалла $CaF_2 : Ce^{3+}$ при 300 K. На вставке показана схема расщепления $4f$- и $5d$-состояний и электронные переходы ионов Ce^{3+} в кубическом кристаллическом поле.

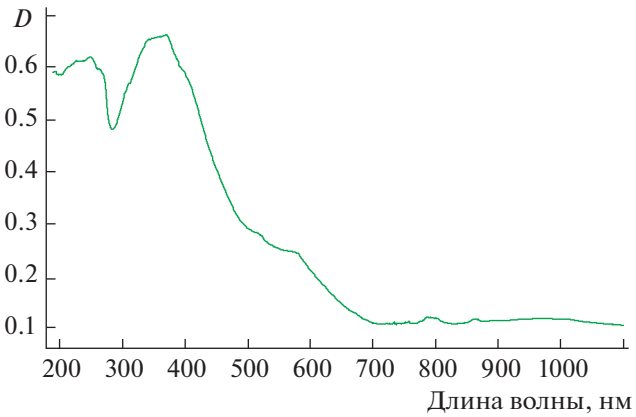

Рис. 2. Спектр поглощения γ-облученного кристалла $CaF_2 : Ce^{3+}$.

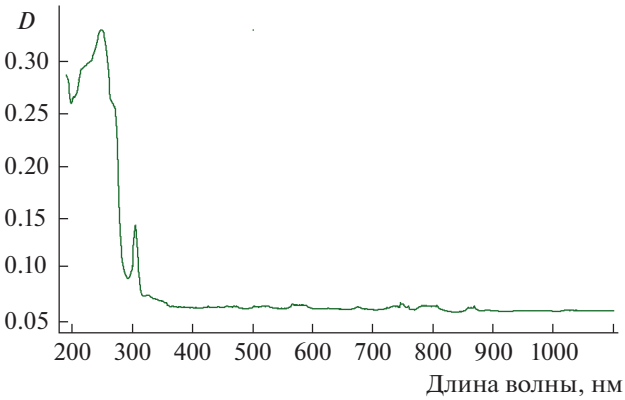

Рис. 3. Изменение интенсивности поглощения ЦО при 380 нм после УФ-облучения, предварительно γ-облученного (рис. 2) кристалла $CaF_2 : Ce^{3+}$.

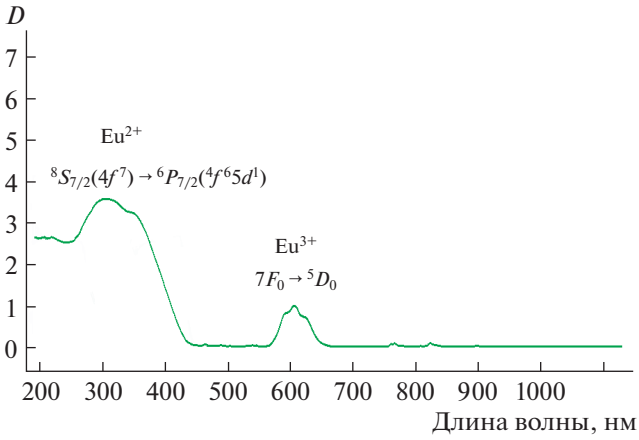

Рис. 4. Спектр поглощения кристаллов CaF_2: 0.5 мас. % Eu^{2+} при 300 K.

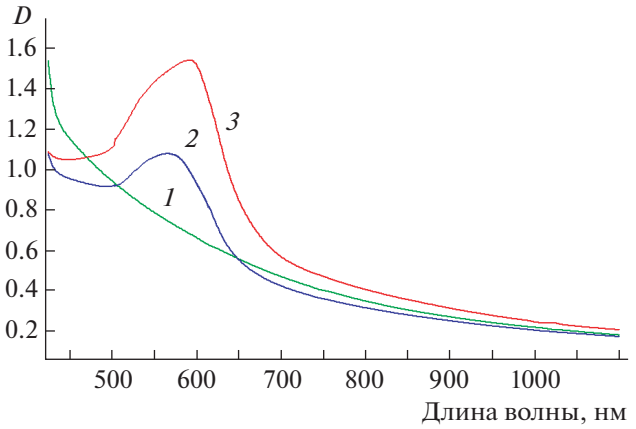

Рис. 5. Спектры поглощения кристалла CaF_2: 2.5 мас. % Eu^{2+} при 300 K в диапазоне длин волн, наводимых ЦО: *1* – необлученного, *2* – γ-облученного, *3* – с УФ-облучением после γ-облучения кристалла CaF_2.

Ионизирующее излучение вызывает окрашивание кристаллов за счет образования электронно-дырочных ЦО (*F*-центров), а также дополнительно в случае активированных кристаллов, примесных дефектов при переходе примесных ионов из одного валентного состояния в другое ($R^{3+} \rightarrow R^{2+}$). Следовательно, находясь в двухвалентном состоянии, редкоземельные ионы участвуют в формировании фотохромных PC^+- и PC-центров окраски. В данных кристаллах при радиационном окрашивании трехвалентные ионы R^{3+}, переходя в двухвалентное состояние, обусловливают формирование PC^+-центров окраски. При последовательном воздействии γ/УФ-излучения на активированные трехвалентными редкоземельными ионами кристаллы флюорита происходит индуцирование и преобразование друг в друга наведенных фотохромных PC^+- и PC-центров окраски с различным структурным составом по сравнению с состоянием кристалла до облучения, что проявляется в изменении оптических свойств, в том числе цвете окрашивания. Подобные фотохромные преобразования ЦО в активированных R^{3+}-ионами кристаллах CaF_2 связаны с комплексным взаимодействием зарядов ионов примеси со свободными электронами, возникающими в результате γ-облучения и перемещающимися по кристаллу анионными вакансиями. Данное преобразование обратимо и при действии на кристалл УФ-света – кристалл возвращается в первоначальное электронейтральное состояние, а измененная под действием γ-квантов окраска кристалла проявляет стремление или возвращается к первоначальному виду [14]. Схема фотохромного превращения в кристаллах $CaF_2 : R^{3+}$ из первоначального состояния (до облучения) может быть представлена в виде этапов:

$$\text{Этап 1} \quad - \quad [(Ca^{2+} + R^{3+} + F_м^-) + V_{F^+}]^0;$$

$$\text{Этап 2} \quad - \quad [(R^{2+} + e_\gamma)^+ (e_\gamma + V_{F+})]^+;$$

$$\text{Этап 3} \quad - \quad [(R^{2+} + e_\gamma + e_ф)^0 + (V_{F^+})]^0.$$

В этой записи образования и фотохромного преобразования PC^+/PC-центров с участием *F*-центров окраски в облученных кристаллах $CaF_2 : R^{3+}$ приняты обозначения: $F_м^-$ – ион F^- из междоузлия, компенсирующий избыточный (+) заряд, образующийся при замещении Ca^{2+} R^{3+}-ионами в кристалле CaF_2; V_{F^+} – дырочная вакансия в кристаллической решетке по F^-; e_γ – свободные электроны, образующиеся в зоне проводимости кристалла при γ-облучении; $e_ф$ – фотоэлектроны, образующиеся в результате фотоионизации ЦО при УФ-облучении; $(e_\gamma + V_{F^+})$ – ЦО, образующийся при γ-облучении кристалла $CaF_2 : R^{3+}$; $(R^{2+} + e_\gamma)^+$ – фотохромный PC^+-центр; $[(R^{2+} + e_\gamma + e_ф)]^0$ – фотохромный электронейтральный PC-центр.

Этапы механизма, отмеченные в схеме, означают следующее:

– *этап 1 (система до облучения)* – электронейтральное состояние кристаллической катионной подрешетки кристалла $CaF_2 : R^{3+}$;

– *этап 2 (система после γ-облучения)* – индуцированные свободные электроны из ЗП обусловливают образование R^{2+}-иона, неустойчивого PC^+-центра в виде положительно заряженного катион-радикала $(R^{2+} + e_\gamma)^+$ и электронно-дырочного $(e_\gamma + V_{F^+})$ *F*-центра окраски, образованного захватом e_γ вакансией V_{F^+};

Таблица 3. Спектрально-абсорбционные характеристики необлученных и подвергнутых γ-облучению кристаллов CaF_2, активированных трехвалентными редкоземельными ионами

Ион	До облучения				После облучения			
	Валентность	Переход	λ_{max}, нм	D	Валентность	Переход	λ_{max}, нм	D_γ
Ce	+3	$4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$	260*	0.35	+3	$4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$	260*	0.42
		$4f(T_{1u}) \rightarrow 5d(E_g)$	313	0.10		–	–	–
Pr	+3	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$	440	0.22	+3	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$	440	0.10
		$^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$	470	0.17		$^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$	470	0.08
		$^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	480	0.12		$^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	480	0.04
		$^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$	600	0.12		$^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$	600	0.02
	+2	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2I_{11/2}$	340	**0.42**	+2	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2I_{11/2}$	340	**0.50**
Nd	+3+	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$	430	0.03	+3	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$	–	–
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	460	0.04		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	–	–
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$	520	0.17		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$	520	0.14
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	580	0.70		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	580	0,50
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	740	0.83		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	740	0.60
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	790	0.84		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	790	0.58
		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	860	0.45		$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	860	0.25
	+2	$^5I_4(4f^4) \rightarrow 4f^35d$	330*	**0.70**	+2	$^5I_4(4f^4) \rightarrow 4f^35d$	330*	**0.90**
Eu	+3	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	590	0.1	+3	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	590	ЦО
	+2	$^8S_{7/2}(4f^7) \rightarrow 4f^65d$	320	**0.2**	+2	$^8S_{7/2}(4f^7) \rightarrow 4f^65d$	320	**0.70**
Yb	+3	$^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	980	0.45	+3	$^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	980	0.37
	+2	$4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$	350	**0.35**	+2	$4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$	350	**0.63**

Примечание. Прочерки – наложение полосы ЦО на соответствующую спектральную линию; жирным шрифтом в столбцах D и D_γ выделены интенсивности переходов ионов в двухвалентном состоянии до и после γ-облучения кристалла.
* Триплет.

– этап 3 (система после УФ-облучения) – образование устойчивого электронейтрального РС-центра в результате фотоприсоединения к $РС^+$-центру электрона $e_ф$, образующегося в результате фотоионизации, приводящей к разрушению *F*-центра.

При резонансном поглощении широкополосного спектрального излучения Хе-лампы Дксш 150-2 (λ = 185–900 нм) в полосу *F*-центра, представляющего собой пару "электрон–V_{F^+}", происходит фотоионизация с отрывом электрона и разрушением соответствующего ЦО. Как следует из спектров на рис. 2, 3, 5, значительное падение интенсивности поглощения ЦО после УФ-облучения свидетельствует о происходящем процессе фотоионизации ЦО в кристаллах CaF_2 с ионами Ce^{3+} и Eu^{3+}, который приводит к резкому изменению цвета окраски, ранее наведенному γ-квантами. Выращенный необлученный кристалл CaF_2 : : Ce^{3+} из бесцветного превращается в коричневорыжий после γ-облучения и практически обесцвечивается после воздействия УФ-света. Результат изменения окраски наглядно показан на спектрах (рис. 2, 3) резким изменением интенсивности поглощения полосы ЦО при 380 нм. Облучение кристаллов $CaF_2 : Eu^{3+}$ в течение 20 мин γ-квантами сопровождается заметным изменением окраски кристалла от розового цвета после выращивания до фиолетового после γ-облучения. При выдержке под УФ-источником света в течение 2.5 ч интенсивность пика ЦО при λ = 560 нм падает до 3 раз с изменением окраски кристалла, приближающейся к первоначальной, т.е. до γ-облучения. Наблюдаемые в обоих случаях явления обратимого изменения окраски вещества под действием УФ указывают на процесс фотохромного превращения. Значительное уменьшение интенсивности полос поглощения ЦО после УФ-облучения с заметным изменением γ-наведенных цветов окраски наблюдалось также для ионов Pr^{3+} и Nd^{3+}.

В табл. 3 приведены спектроскопические характеристики всех исследованных в работе кристаллов $CaF_2 : R^{3+}$ с идентификацией межмультиплатных электронных переходов поглощения, принадлежащих ионам примеси в различных валентных состояниях, и указанием оптических

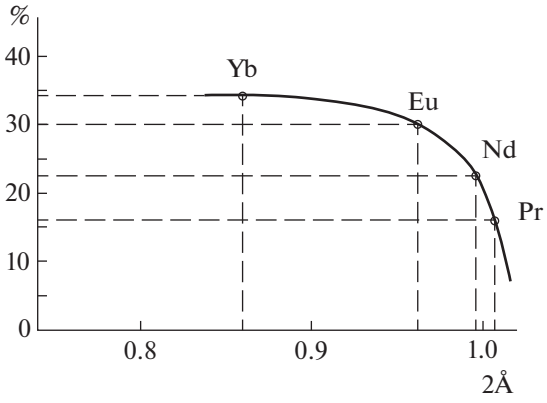

Рис. 6. Зависимость степени относительной устойчивости двухвалентного состояния примесных ионов от ионного радиуса в γ-облученных кристаллах.

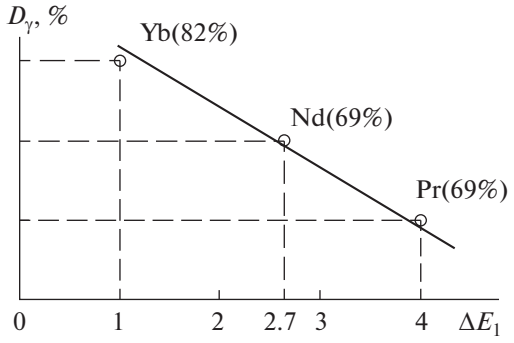

Рис. 7. Зависимость доли преобразования примесных ионов из трехвалентного в двухвалентное состояние после γ-облучения кристалла.

плотностей поглощения необлученных (D) и γ-облученных (D_γ) материалов.

В лантаноидном ряду элементов степень постепенного заполнения 4*f*-орбиталей электронами обусловливает плавное изменение свойств редкоземельных ионов (ионных радиусов, степеней окисления, энергий ионизации, сродства к электрону и др.). По мере заполнения электронами внутренних 4*f*-орбиталей уменьшаются радиусы *R*-атомов и R^{3+}-ионов (*f*-сжатие) и тем больше, чем сильнее 4*f*-орбиталь притягивается к ядру из-за уплотнения экранировки под действием возрастающего заряда. В случае конечного в редкоземельном ряду иона иттербия завершается заполнение 4*f*-орбитали 14 электронами, которые настолько плотно экранируют наружную $6s^2$-оболочку, что с нее довольно легко уходят два внешних электрона, придавая иону степень окисления +2. Таким образом, в редкоземельном ряду величина экранировки ядер *f*-электронами влияет как на размеры ионных радиусов элементов, так и на способность образования *R*-атомом двухвалентных редкоземельных ионов.

Расчеты процентного соотношения значений D и D_γ кристаллов $CaF_2 : Pr^{2+}$, Nd^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+} (табл. 3), проведенные по формуле

$$\{100 - (D/D_\gamma)100\}\ [\%],$$

позволили построить зависимость (рис. 6), показывающую влияние величины *f*-экранировки (*f*-сжатия) на изменение двухвалентного состояния редкоземельных ионов в γ-облученных соединениях.

Таблица 4. Изменение суммарного поглощения D_γ (%) на межмультиплетных переходах R^{3+}-ионов в CaF_2 до и после γ-облучения

Ион	До облучения, ΣD	После облучения, ΣD_γ	D_γ, %
Pr^{3+}	0.63	0.24	38
Nd^{3+}	2.99	2.07	69

На рис. 7 показано изменение доли ионов в R^{3+}-состоянии в кристаллах $CaF_2 : R^{3+}$ после γ-облучения для электронных переходов трехвалентных ионов Pr, Nd, Yb в зависимости от энергетического зазора $\Delta E_1 = E(4f)R^{3+}$ (табл. 2). Соответствующие изменения долей рассчитаны на основании процентных соотношений суммарных значений оптических плотностей $\Sigma[(D_\gamma/D)100\%]$ спектров поглощения указанных ионов, приведенных в табл. 4. Полученная зависимость (рис. 7) показывает увеличение процентного содержания R^{2+}-ионов в кристаллах $CaF_2 : R^{3+}$ после γ-облучения от энергетического зазора (рис. 8) между валентными орбиталями $4f^n(R^{3+})$ ионов и потолком валентной зоны кристаллической матрицы.

Таким образом, эта зависимость показывает, что в представленном ряду редкоземельных ионов снижение доли R^{3+}-ионов в $CaF_2 : R^{3+}$ при γ-облучении связано с тем, что R^{3+}-ионы с бóльшим зазором ΔE_1 (Pr и Nd) относительно потолка валентной зоны являются дырочными ловушками и, наоборот, с меньшим значением ΔE_1 (Yb) – электронными ловушками. Так, электронные ловушки R^{3+} после γ-облучения при поглощении свободных электронов превращаются в дырочные ловушки R^{2+}. Прямая зависимость между поглощением (D_γ) и энергетическим положением 4*f*-оболочки (ΔE_1) соответствующих R^{3+}-ионов указывает, что уменьшение суммарного поглощения спектров кристаллов $CaF_2 : R^{3+}$ после γ-облучения связано с увеличением вероятности перехода заряда $+3 \rightarrow +2$. Особенно, как видно из рис. 7, это касается ионов Yb^{3+} с $\Delta E_1 = 1$ эВ и характерной для этих ионов степенью окисления +2. Таким образом, ион Yb^{3+} в силу указанной особенности энергетического положения 4*f*-оболочки, в отличие от Pr^{3+} и Nd^{3+}, является сверхэффективной

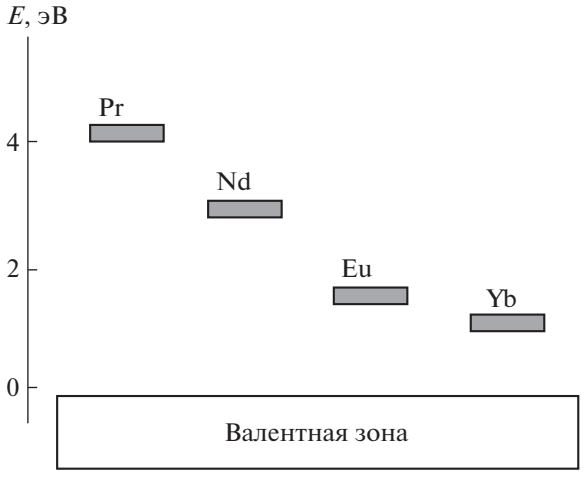

Рис. 8. Расположение энергетических $4f^n$-уровней конфигураций R^{3+}-ионов относительно потолка валентной зоны в кристалле CaF_2.

электронной ловушкой, а восстановленный до состояния Yb^{2+} не становится дырочной ловушкой, а остается двухвалентным, что приводит к высокой вероятности валентного преобразования $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ и накоплению этих ионов в результате γ-облучения. По сравнению с Yb^{3+} ионы Pr^{3+} и Nd^{3+}, будучи по своей природе дырочными ловушками, демонстрируют меньшую тенденцию к преобразованию в двухвалентное состояние, так как стремятся поглотить образующиеся при γ-облучении дырки и снова превратиться в трехвалентное состояние. Из данных табл. 3 видно, что таким выводам соответствуют соотношения значений D_γ, превосходящие в бóльшей степени значения D для ионов Yb и в меньшей степени для Pr и Nd.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен механизм фотохромного превращения в кристаллах $CaF_2 : R^{3+}$ с участием электронно-дырочного *F*-центра в образовании устойчивого электронейтрального РС-центра в результате фотоприсоединения к $РС^+$-центру электрона, образующегося в результате фотоионизации *F*-центра под действием УФ-излучения. Приведены энергетические параметры основных 5*d*- и 4*f*-уровней R^{3+}-, R^{2+}-ионов относительно потолка валентной зоны (R^{3+}) и дна зоны проводимости (R^{2+}) в кристалле CaF_2, которые определяют состояние электронных и дырочных ловушек в кристалле. Показано, что при γ-облучении кристаллов $CaF_2 : R^{3+}$ на переход редкоземельных ионов из трехвалентного состояния в двухвалентное существенное влияние оказывает положение в запрещенной зоне кристалла энергетических 4*f*-, R^{3+}-уровней относительно потолка валентной зоны. Определена роль лантаноидного сжатия, проявляющегося в уменьшении ионного радиуса элементов редкоземельного ряда и влияющего на изменение двухвалентного состояния редкоземельных ионов в γ-облученных соединениях. Для валентного перехода $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ в представлении фотоокислительной реакции по рассчитанным изменениям энергии Гиббса проанализированы особенности условий протекания данного процесса для случаев воздействия на кристаллы с R^{3+}-ионами рентгеновского, УФ- и γ-облучения. Объяснена природа радиационной устойчивости кристаллических материалов с примесью ионов Yb^{3+}, в которых не наводятся центры окраски под воздействием больших доз γ-облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 2758 от 21.10.2021), Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 19-29-02007, 20-08-00278, 20-08-00211, 19-29-02018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brandon S., Derby J.J.* // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 481.
2. *Siegel R., Howell J.R.* // Thermal Radiation Heat Transfer. 2-nd Edition. Washington: Hemispher Publishing Corp., 1981. P. 24.
3. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Оптика. М.: Физматлит. МФТИ, 2002. Т. 4. 792 с.
4. *Юсим В.А.* Дис. “Разработка новых принципов выращивания и управления радиационным дефектообразованием в структурах кристаллов фторидов”... канд. техн. наук. Долгопрудный: Переплетофф, 2022. 240 с.
5. *Мельников М.Я., Иванов В.Л.* Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2004. 125 с.
6. *Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В.* Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. Институт теоретической химии. М.: Граница, 2007. 323 с.
7. *Thiel C.W., Cruguel H., Wu H. et al.* // Phys. Rev B. 2001. V. 64. P. 085107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085107
8. *Родный П.А., Ходюк И.В., Стыганюк Г.Б.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1578.
9. *Pack D.W., Manthey W.J., McClure D.S.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 14. P. 9930.
10. *Manthey W.J.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 9. P. 4086.
11. *Van Pieterson L., Reid M.F., Burdick G.W., Meijerink A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 4. P. 045114. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045114
12. *Loh E.* // Phys. Rev. 1967. V. 154. № 2. P. 270.
13. *Cotton S.* The Lanthanides – Principles and Energetics Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. P. 9. https://doi.org/10.1002/0470010088
14. *Catlow C.R.* // J. Phys. C. 1979. V. 13. № 6. P. 969.