### АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК: 539. 2: 535. 37

## БОЙБОБОЕВА СОХИБА ТУРАМИРЗАЕВНА

### РАДИАЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И НАНОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me-Ca, Ba; TR-Yb, Ce).

01.04.07- физика конденсированного состояния

#### **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискания ученой степени доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Научный руководитель: Нуритдинов Иззатилло, д.ф.-м.н, профессор

Ташкент – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список условных обозначений, единиц измерений, символов и	
терминов	5
Введение	6
I. Физико-химические и радиационно-стимулированные явления в	
монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF2-TRF3 (Me-Ca, Ba;	
TR-Yb, Ce) (Обзор литературного материала)	16
§ 1.1. Основные физические свойства кристаллов флюорита	16
§ 1.2. Типы оптических центров редкоземельных ионов в кристаллах	
группы флюорита MeF <sub>2</sub> -TRF <sub>3</sub>	19
§ 1.3.Оптическая фторидная нанокерамика	23
§ 1.4. Размеры структурных фрагментов оптической фторидной	
нанокерамики	27
§1.5. Механические и тепловые свойства монокристаллов и	
нанокерамик $CaF_2$ , $BaF_2$ и $CaF_2$ :RE, $BaF_2$ :RE	32
§ 1.6. Спектрально-люминесцентные свойства сцинтилляционных	38
фторидных монокристаллов и нанокерамик BaF2:Ce3+	
§ 1.7. Спектрально-люминесцентные свойства лазерных фторидных	
монокристаллов и нанокерамик на основе CaF2:YbF3	45
§ 1.8. Анализ современного состояния проблемы, определение цели	
и постановка задач исследования	53
II. Объекты исследования и методика экспериментов	56
§ 2.1. Выбор объектов для исследования и способ получения	
кристаллов	56
§ 2.2. Методика экспериментов	57
§ 2.2.1. Облучение кристаллов	57
§ 2.2.2. Исследование спектров оптического поглощения	57
§ 2.2.3. Исследование люминесцентных свойств материалов	58

§ 2.2.4. Методика отжига образцов		
пп. Сравнительные исследования спектральных характеристик		
монокристаллов и нанокерамик на основе CaF <sub>2</sub> -YbF <sub>3</sub> 6		
§ 3.1. Абсорбционные характеристики монокристаллов и		
нанокерамик на основе CaF <sub>2</sub> :Yb	61	
§ 3.2. Радиационно - стимулированные $Yb^{3+} \leftrightarrow Yb^{2+}$ и $Yb^{3+} \leftrightarrow Yb^{3+}$		
превращения в монокристаллах и нанокерамиках на основе CaF2-		
YbF <sub>3</sub>	75	
§ 3.3. Люминесцентные свойства монокристаллов и керамики		
CaF <sub>2</sub> :Yb	86	
Выводы по главе 3	88	
IV. Сравнительные исследования спектральных характеристик		
монокристаллов и нанокерамик на основе BaF <sub>2</sub> :CeF <sub>3</sub>		
§ 4.1. Абсорбционные характеристики монокристаллов		
и нанокерамик на основе BaF <sub>2</sub> :CeF <sub>3</sub>		
§ 4.2. Люминесцентные свойства монокристаллов и нанокерамик на		
основе BaF <sub>2</sub> :CeF <sub>3</sub>	93	
Выводы по главе 4		
Заключение		
Список использованной литературы	105	

# СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

ОП- оптическое поглощение;

- ПП полоса поглощения;
- СП– спектр поглощения;
- ИК- инфракрасная область;
- УФ ультрафиолетовая область;
- ФЛ фотолюминесценция;
- СВ спектр возбуждения;
- ГЛ– гамма люминесценция;
- РЛ рентгенолюминесценция;
- ү гамма лучи;
- АЛЭ авто локализованный экситон;
- λ длина волны излучения, нм;
- I интенсивность;
- <sup>0</sup>С градус Цельсия;
- S световыход;
- D оптическая плотность;
- ΔD- изменение оптической плотности;

D<sub>у</sub> – доза гамма облучения, рад;

ЩЗФ – щелочноземельные фториды;

РЗ(RE) – редкоземельный элемент;

Х – рентгеновское возбуждение;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

АСМ – атомно-силовой микроскоп;

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель;

эВ – электрон Вольт;

Гр, рад – единицы поглощенной дозы;

Р/с – рентген в секунду (единица

мощности дозы излучения);

отн. ед. – относительная единица;

К – градус Кельвина;

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире кристаллы со структурой флюорита играют важную роль в квантовой электронике, отличаются изотропией свойств, высокой механической прочностью и теплопроводностью, хорошей оптической однородностью. особенно Активированные примесями, редкоземельными различными применяются элементами, кристаллы В качестве лазерных сред, сцинтилляторов, голографических материалов и т.п. На сегодняшний день для этих целей наиболее перспективными являются кристаллы, активированные ионами Yb<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup>, известные своими хорошими оптическими, механическими и термическими свойствами. Эти кристаллы могут использоваться в различных областях: в физике высоких энергий (в качестве детекторов на ускорителях), в медицине (РЕТ и SPECT томография), в системах безопасности и пр. Отмечается ee использование В энергетике, информатике, медицине, машиностроении, радиотехнике, вакуумной и космической технике и других отраслях народного хозяйства. Особый интерес к нанокерамике обусловлен тем, что по сравнению с другими материалами, например, монокристаллами и стеклами, она более устойчива к различным внешним воздействиям, а по способу получения и изготовления менее трудоёмкая.

В последнее время в мире предпринимаются попытки улучшения кинетических и других характеристик лазерных и сцинтилляционных свойств фторидных материалов путем создания оптической фторидной керамики. Переход к керамике позволяет улучшить теплофизические и механические характеристики (теплопроводность, микротвердость и вязкость разрушения) материалов. Привлекательность керамики обуславливается такими ее свойствами, как возможность создания образцов больших размеров, высокая теплопроводность, большой параметр теплового разрушения. В связи с этим использование керамики в качестве активной среды для лазеров большой мощности и сцинтилляторов необходимого разрешения является весьма перспективным. Кроме того, технология изготовления керамики экономичнее, по сравнению с получением монокристаллов традиционными ростовыми методами.

Республике В нашей уделяется большое внимание изучение фундаментальных OCHOB радиационно-стимулированных процессов В монокристалах нанокерамиках. Направления И ЭТИХ фундаментальных исследований, имеющих большое значение для развития науки нашей страны и её дальнейшего практического применения, отражены в Стратегии<sup>1</sup> действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг. Несмотря на то, что радиационные процессы в монокристаллических лазерных и оптических материалах на основе MeF<sub>2</sub>–TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce) исследованы довольно подробно, явления, стимулированные воздействием радиации на оптические керамические материалы, влияние специфических особенностей их строения на радиационные процессы на сегодняшний день исследованы недостаточно полно. Поэтому сравнительные исследования радиационных явлений в монокристаллах и нанокерамиках на основе  $MeF_2$ -TRF<sub>3</sub> (Me-Ca, Ва; TR–Yb, Ce) являются чрезвычайно актуальными.

Экспериментальные исследования, выполненные в настоящей диссертационной работе, соответствуют задачам, предусмотренным в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.» от 7 февраля 2017 года, Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-3682 «О мерах по дальнейшему совершенствованию системы практического внедрения инновационных идей, технологий и проектов» от 27 апреля 2018 года, № ПП-3698 «О дополнительных мерах по совершенствованию механизмов

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

внедрения инноваций в отрасли и сферы экономики» от 7 мая 2018 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан: II. "Энергетика, энерго- и ресурсосбережение".

Степень изученности проблемы. К настоящему времени учеными во многих странах мира, в том числе американскими (E.Hatch, W.F.Parsons, R.J.Weageley, Grass R.N., Stark W.J.), японскими (Ishigava H., Kato T., Okada G., Fukuda K, Yanagida T., M. Ito, T.Fukuda), французскими (Ch.Goutaudier, Y.Guyot, K.Lebbou, G.Baulon), российскими (Ф.К.Волынец, В.В.Осико, П.А.Попов, E.А.Ткаченко, М.Ш.Акчурин, П.П.Федоров, В.А.Орловский, В.А.Демиденко, C.B.Кузнецов, П.А.Попов, Э.Н.Рыжиков, П.А.Родный), китайскими (J.Luo, L.Ma, W.Chen), румынскими (I.Nicoara, L.Lighezan, М.Inculescu, I. Inculescu, M.Stef, A.Pruna) и другими специалистами выполнен большой объем работ по разработке способов синтеза монокристаллов и оптической керамики на основе фторидных соединений и исследованию их различных физико-химических свойств.

В ходе проведения исследований показана возможность получения прозрачной фторидной оптической нанокерамики с низкими оптическими потерями на уровне 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup> на длине волны 1 мкм, пригодной для элементов фотоники. Проведенные исследования продемонстрировали, что обладает фторидная нанокерамика улучшенными сравнению П0 С монокристаллами механическими и люминесцентными свойствами, установлен факт полного совпадения теплофизических характеристик фторидной нанокерамики и монокристаллов, что делает их привлекательными для создания лазерных и сцинтилляционных систем большой мощности.

Наряду с этим, радиационная характеристика фторидной нанокерамики, стимулированной воздействием радиации, не до конца изучена и требуется проведение детальных исследований в данном направлении. Такого рода исследования представляют большую перспективу с точки зрения расширения применения нанокерамических материалов в лазерной, сцинтилляционной и других областях науки и техники.

Связь темы диссертационного исследования с планами научноисследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках научноисследовательских проектов Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан по темам: Ф2-ФА-Ф118 «Закономерности радиационностимулированных явлений в оксидных и фторидных твердотельных материалах, применяемых в качестве детекторов ионизирующих излучений» (2012-2016) и ОТ-Ф2-23 «Особенности генерационных и рекомбинационных процессов в широкозонных оксидных и фторидных твердотельных материалах» (2017-2020).

**Целью исследования** является сравнительное изучение радиационностимулированных явлений в монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce) и выявление общих и специфичных особенностей протекания радиационных процессов в этих материалах.

#### Задачи исследования:

исследование спектрально-люминесцентных и радиационно-оптических характеристик исследуемых материалов;

установление закономерностей радиационного дефектообразования в монокристаллах и нанокерамиках;

выявление общих и специфических особенностей радиационностимулированных процессов в монокристаллах и нанокерамиках;

определение характера валентных и конфигурационных изменений на примесных центрах;

определение характера влияния межграничных особенностей нанокерамик на радиационные характеристики.

**Объектом исследования** являются примесные и собственные дефектные центры в монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF<sub>2</sub>–TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce).

**Предметом исследования** являются радиационно-стимулированные явления в монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF<sub>2</sub>–TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce).

**Методы** исследования: спектральные люминесцентные (фотолюминесценция, гаммалюминесценция) и абсорбционные методы; методы исследования дозовой зависимости накопления радиационных дефектов при облучении гамма-лучами источника <sup>60</sup>Со в пределах доз 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup> рад, а также отжиг радиационных дефектов в интервале температур 300-900 К в муфельной печи с шагом 50 °C в облученных при комнатной температуре образцах.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены особенности влияния примеси иттербия на радиационнооптические характеристики кристаллов и нанокерамик, синтезированных на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>, обусловленные наличием межзёренных и межплоскостных границ раздела в керамических образцах;

установлено, что в монокристаллах и нанокерамиках на основе  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub>, наряду с валентными преобразованиями Yb<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Yb<sup>2+</sup>, осуществляются конфигурационные Yb<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Yb<sup>3+</sup> переходы между различными состояниями ионов Yb<sup>3+</sup> в структуре образцов, с участием междоузельных ионов F<sub>i</sub>;

выявлена радиационная устойчивость оптической нанокерамики на основе MF<sub>2</sub>:TRF<sub>3</sub> при дозе облучения 10<sup>8</sup> рад по сравнению с монокристаллами на той же основе;

показано, что наличие межзеренных и межплоскостных границ раздела в нанокерамических образцах CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> приводит к двухступенчатому

накоплению и отжигу центров Yb<sup>2+</sup> в нанокерамиках, где первая ступень, как и в монокристаллах, обусловлена движением междоузельных ионов фтора F<sub>i</sub> в ненарушенной кристаллической фазе, а вторая – движением F<sub>i</sub> в межзеренных и межплосткостных границах раздела;

обнаружены новые цериевые люминесцентные центры в нанокерамических образцах BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub>, которые идентифицированы как парные цериевые центры (Ce2- центры) и как цериевые ионы в комплексе с кластерными дефектными состояниями (Ce3 и Ce4 центры) на межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамиках.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

показано, что следовые количества свинца, остающегося после улетучивания фторирующего агента при синтезе монокристаллов BaF<sub>2</sub>·CeF<sub>3</sub>, приводят к понижению его радиационной стойкости;

установлено, что самофторирующийся прекурсор BaF<sub>2</sub>·HF, используемый при синтезе керамики и значительно очищающий нанокерамики от свинца, повышает радиационную стойкость нанокерамики на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub>.

Достоверность результатов исследования подтверждается хорошо апробированных современных абсорбционных, использованием И фотоактивационных методов исследования, термолюминесцентных, большим объемом экспериментальных результатов с достаточной статистикой и непротиворечивостью полученных результатов с фундаментальными законами и основными концепциями физики конденсированного состояния.

#### Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в установлении отличительных особенностей спектральных и радиационно-стимулированных характеристик монокристаллов и нанокерамик на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> и BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub>, обусловленых наличием в структуре керамических образцов межзеренных и межплоскостных границ раздела. Практическое значение результатов заключается в улучшении радиационной устойчивости материалов на основе фторидных нанокерамик до 10<sup>8</sup> рад, что может и способствовать развитию лазерной и сцинтилляционной техники.

#### Внедрение результатов исследования.

На основе полученных результатов по исследованию радиационностимулированных явлений в монокристаллах и нанокерамиках на базе MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me-Ca, Ba; TR-Yb, Ce):

установленные закономерности примеси иттербия влияния на характеристики кристаллов нанокерамик, радиационно-оптические И синтезированных на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>, были использованы зарубежными исследований свойств vчеными легированных ходе кристаллов В И нанокерамик, активированных иттербием (ссылки в международных научных журналах: Inorg. Mat., 2017, Vol.53 No 3, pp.313-317; J. Phys. Chem. C, 2017, Vol. 121, No 51, pp. 28435-28442; Scient. Bull.of University of California, Santa Cruz, ProQuest Dissertations Publishing, 2019, 13811489). Применение этих результатов природу иттербиевых позволило уточнить центров В кристаллах И нанокерамиках на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>;

выявленная радиационная стойкость оптической нанокерамики на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> была использована зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах: Radiation Measurements, Vol. 106, pp. 140-145, 2017; Doklady Physics, Vol.61, pp. 50–54, 2016; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 102, pp. 178–184, 2019) для поиска радиационно-устойчивых нанокерамических сцинтилляторов, синтезируемых на основе щелочноземельных фторидов. Использование научных результатов позволило улучшить радиационную устойчивость некоторых разрабатываемых новых сцинтилляторов;

установленные характеристики цериевых люминесцентных центров в оптических нанокерамиках на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> были использованы

зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах: J. All. Comp., Vol. 817, No 15, 2020, 153075; Rad. Phys. and Chem., Vol. 153, pp. 70-78, 2018; J. Cryst. Growth, Vol. 525, 125188, 2019) для улучшения сцинтилляционных характеристик разрабатываемых новых сцинтилляционных материалов. Использование полученных результатов позволило повысить световой выход известного сцинтилляционного материала на основе BaF<sub>2</sub>–CeF<sub>3</sub> и разработать новый оптимальный состав для сцинтилляторов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования докладывались и обсуждались на 6 Международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 4 научные статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций, 2 из них в зарубежных научных журналах.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 118 страниц.

#### Список опубликованных работ по содержанию диссертации:

- Феодоров П.П., Ашуров М.Х., Бобоярова Ш.Г., Бойбобоева С.Т., Нуриддинов И., Гарабин У.А., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н. Спектральнолюминесцентные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub> легированного CeF<sub>3</sub> // Неорганические материалы. –Москва, 2016. -T. 52, № 2. -C. 252-256.
- Ашуров М.Х., Бойбобоева С.Т., Нуриддинов И., Гарабин У.А., Демиденко А.А., Кузнецов С.В., Феодоров П.П. Радиационные характеристики кристаллов и керамик фторида кальция, легированного иттербием. // Неорганические материалы. - Москва, 2016. -Т. 52, № 8. -С.842-850.

- 3. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационностимулированные Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> превращения в монокристаллах и нанокерамиках CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2019. -№ 1. -С.11-14.
- 4. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Многотипность цериевых центров в оптических нанокерамиках на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2019. -№ 5. -С.17-23.
- 5. Нуриддинов И., Бобоярова Ш.Г, Ахмедова И.А., Бойбобоева С.Т. Радиационные центр окраски в кристалле ВаF<sub>2</sub>, обусловленные с примесью Yb // Назарий ва ядро физикасининг долзарб муаммолари: Респ. конф. тезислар тўплами. – Ташкент, 2015. -38-39 б.
- 6. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Исследование радиационно-индуцированных Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>2+</sup> превращений в монокристаллах и нанокерамиках на их основе CaF<sub>2</sub>-YbF. // Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва техналогиялари: Материалы Респ. научн. практ. конф. - Андижан, 2015.-С. 9.
- 7. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационностимулированные Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> превращения в монокристаллах и нанокерамиках CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Труды Межд. конф. -Ташкент, 2017. -С. 29-32.
- Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационно-оптические свойства монокристаллов и нанокерамик на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> // Ядерная и радиационная физика: Труды 11-ой Межд. конф. - Алматы, 2017. -С. 260.
- Ашуров М.Х., Бойбобоева С.Т. Исследование радиационных характеристик кристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> // Седьмая международная конференция по физической электронике IPEC-7: Тез. докл. науч. конф. -Ташкент, 2018. -С.133.

- 10.Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т, Саидахмедов К.Х. Радиационно-стимулированные изменения иттербиевых центров в монокристаллах и нанокерамиках на их основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>. // Ядро физикаси ва ядровий технологиялар: Ўзбекистон ёш физиклари V Республика анжумани. -Тошкент, 2018, -131-136 бет.
- 11.Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационные изменения иттербиевых центров в монокристаллах и нанокерамиках на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>. // Ядерная и радиационная физика: Тез. докл. 12-ой Межд. конф. -Алматы, 2019. -С.118.
- 12.Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Бойбобоева С.Т. Исследование радиационно-стимулированых оптических свойств в монокристаллах и нанокерамиках на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> // Радиационная физика твердого тела: XXIX Межд. конф. 8-13 июля 2019. -Севастополь (Россия). - С.170-179.
- 13.Ashurov M. Kh., Nuritdinov I., Boyboboyeva S.T., Saidaxmedov Q.Kh. Investigation of the radiation characteristic of crystals and nanoceramics on the basis of BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> // Book of abstracts of the ninth international conference «Modern problems of nuclear physics and nuclear technologies» September 24-27, 2019.-Tashkent (Uzbekistan).- pp.200.

# I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И НАНОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me-Ca, Ba; TR-Yb, Ce) (Обзор литературного материала)

#### §1.1. Основные физические свойства кристаллов флюорита

Обладая комплексом таких специфических свойств, как широкая спектральная область пропускания светового излучения, высокая механическая, термическая, химическая и радиационная стойкости, кристаллы щелочноземельных фторидов (ЩЗФ) MeF<sub>2</sub> (Me-Ca, Sr, Ba) предполагают своеобразие кристаллической и примесной структуры и связанной с ними энергии кристаллической решетки. В настоящей главе расмотрим структурных особенностях кристаллов MeF<sub>2</sub> и примесных центров их кристаллической структуры.

Кристаллы со структурой флюорита MeF<sub>2</sub> относятся к пространственной группе  $O_h^5$ . Ионы металла Me<sup>2+</sup>=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> в структуре этих кристаллов расположенные в центре куба, образованного анионами F<sup>-</sup>, формируют кубическую гранецентрованную подрешетку, с параметром *a* (рис. 1.1) [1; с.127].

Отличительной особенностью структуры флюорита является жесткость катионной и высокая лабильность анионной подрешетки, благодаря огромному количеству пустот катионной подрешетки – междоузлий [1; с.127]. Каждый ион металла Ме в структуре MeF<sub>2</sub> окружен 8-ю ионами фтора в кубическом расположении на расстоянии *d* от иона металла [2; с.8]:

$$d_{\rm Me-F} = \frac{a}{4}\sqrt{3}.$$
 (1)

По мере увеличения ионного радиуса металла (Ме), следовательно, возрастания параметра кристаллической решетки, происходит увеличение относительного свободного объема V кристаллов MeF<sub>2</sub>:

$$V=1-\frac{\frac{2,52(R^3+r^3)\rho}{M}}{M},$$
 (2)

где R –ионный радиус катиона, r – ионный радиус фтора, ρ – плотность и M - молекулярный вес рассматриваемого кристалла.



Рис.1.1. Структура флюорита кальция [1; с.127].

Для анализа и сопоставления между собой свойств кристаллов MeF<sub>2</sub> и их изменения под действием внешних воздействий, в работе [3, с.407] выбрана наиболее общая и полная характеристика для всех ионных соединений –энергия кристаллической решетки. Она является термодинамической величиной, которая отражает микроскопические свойства кристалла, и характеризует детали структуры. Зная величину энергии решетки, можно предсказать изменения многих физических свойств, происходящие при воздействии таких внешних факторов, как растяжение, давление, электрическое разрушение, ионизирующее излучение и т.д.

Кристаллы MeF<sub>2</sub> отличаются повышенной термической и химической устойчивостью, которая обусловлена большой величиной их энергии кристаллической решетки: в семействе кристаллов MeF<sub>2</sub>, имеющих одинаковую кристаллическую решетку, но отличающихся ионными размерами катионов Me, происходит монотонное изменение свойств кристаллов при увеличении ионного радиуса. Некоторые, наиболее важные, физико-химические свойства семейства кристаллов MeF<sub>2</sub>, представлены в таблице 1 из работы [2; с.10].

Таблица 1

Характеристика	CaF <sub>2</sub>	$SrF_2$	BaF <sub>2</sub>
Энергия решетки (кДж/моль)	2760	2717	2530
Молекулярный весь (г/моль)	78,1	125,6	175,4
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	3,18	4,24	4,83
Радиус катиона (А)	1,00	1,12	1,34
Параметры элементарной ячейки (А)	5,45	5,78	6,19
Температура плавления (°С)	1418	1400	1320
Удельная теплоемкость (кал/г град)	0,204	0,130	0,097
Теплопроводимость (кал/г см сек)	0,02468	-	0,01700
$R_{\text{kat}}/r_{a}$	0,8	0,93	1,08

Некоторые физико-химические свойства кристалл MeF<sub>2</sub> [2; с.10]

Легированные редкоземельными ионами кристаллы MeF<sub>2</sub> представляют собой твердые растворы замещения. Редкоземельные (P3) ионы в

трехвалентном состоянии встраиваются в кристаллическую структуру фторидов, замещая двухвалентные катионы Me<sup>2+</sup> [3; с.407].

# § 1.2. Типы оптических центров редкоземельных ионов в кристаллах группы флюорита MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub>

Благодаря многим исследованиям свойств кристаллов флюорита было определено, что спектры конкретных RE -ионов меняются при изменении условий роста кристаллов и последующего физико-химического воздействия. С использованием электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), исследования концентрационной серии (КС), селективной лазерной спектроскопии (СЛС), а также ряда других экспериментальных методов, было показано, что данные изменения непосредственно связаны с изменением структуры материала [4; с.1-28.]. В работе [5; с.615-618] было представлено, что в зависимости от условий роста кристаллов CaF<sub>2</sub>, активированных RE-ионами, изменяется тонкая структура спектра люминесценции.

кристаллах CaF<sub>2</sub>:RE (RE – редкоземельные В элементы) ΜΟΓΥΤ образовываться несколько видов оптических центров, и их количество зависит от концентрации редкоземельных ионов [6; с.373-382, 7; с.1294-1302]. При этом CaF<sub>2</sub>:RE содержатся оптические центры кубической кристаллах В И тетрагональной, а так же ромбической (а в некоторых случаях и тригональной) симметрии. Результирующие спектры поглощения люминесценции И кристаллов являются суперпозицией спектров всех оптических центров, отличаются величиной расщепления Штарковских которые уровней в [8; c.14-33]. Исследованиями кристаллическом поле спектральнолюминесцентных свойств лазерных кристаллов флюорита, легированных РЗионами, выполненных в работах [4; с.1-28, 5; с.615-618, 6; с.373-382, 7; с.1294-1302, 8; c.14-33, 9; c.4086-4098, 10; c.1-104, 11; c.1871-1877, 12; c.6425-6428, 13; c.34-39, 14; c.2917-2919, 15; c.2762-2767, 16; c.1609-1611, 17; c.17-19, 18; c.3762-3767, 19; c.5264-5267, 20; c.3557-3574, 21; c.3441-3453, 22; c.9930-9944, 23; c.1-38, 24; c.2020-2025, 25; c.1356-1366, 26; c.1-12, 27; c.2029-2035, 28; c.4308-4320,

29; с.10916-10929, 30; с.1470-1475, 31; с.444-450, 32; с.264-268, 33; с.1990-1993, 34; с.153-154, 35; с.210, 36; с.48-51], определено несколько типов оптических центров в кристаллах MeF<sub>2</sub>:RE.

Трехвалентные ионы RE без труда входят в решетку кристаллов щелочноземельных фторидов (ЩЗФ), потому что их ионные радиусы близки катионам ЩЗФ (табл.2). При этом ионы RE<sup>3+</sup> заменяют катионы (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) в решетке [9; с.4086-4098]. Излишек положительного заряда в кристаллах, выращенных без кислорода, компенсируется междоузельными ионами фтора  $F_i$ , которые могут находиться либо в ближайшем к примеси кубическом междоузлии (NN- Nearest Neighbor – ближайший сосед), либо в следующем за NN междоузлии (NNN- Next Nearest Neighbor - следующий ближайший сосед), или занимают более удаленные положения [10; с.21-22].

Таблица 2

Значения ионных радиусов для катионов решетки типа флюорита, а также для трехвалентных ионов редкоземельных элементов из работы [10; с.22].

Катион	Ионный	RE <sup>3+</sup>	Ионный	RE <sup>3+</sup>	Ионный
	радиус, А <sup>0</sup>		радиус, А <sup>0</sup>		радиус, А <sup>0</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0.99	La	1,00	Gd	0,97
		Ce	1,07	Tb	0,93
Sr <sup>2+</sup>	1.12	Pr	1,06	Dy	0,92
		Sm	1,00	Tu	0,87
Ba <sup>2+</sup>	1.34	Eu	0,98	Yb	0,86
		Pm	1,06	Er	0,89

В зависимости от расположения междоузельных ионов фтора  $F_{i-}$ , образуются тетрагональные ( $C_{4v}$ ), тригональные ( $C_{3v}$ ) и кубические ( $O_h$ ) центры [9; с.4096-4098, 11; с.1871-1877, 12; с.6425-6428] (рис.1.2). Тип и симметрия 20

образовавшегося центра зависят от параметров решетки, методов роста и термической обработки кристаллов. Эксперименты по ЭПР для кристаллов СаF<sub>2</sub>, активированных Се, Nd, Gd, Er, Yb [13; с.34-39, 14; с.2917-2919, 15; с.2762-2767, 16; с.1609-1611, 17; с.17-19], а так же измерения диэлектрической [18; с.3762-3767] ионной проводимости [19; с.5264-5267] постоянной кристаллов CaF<sub>2</sub>, показали, что в этих кристаллах преобладают тетрагональные (C<sub>4v</sub>) центры. Показано, что формирование тетрагональных и тригональных центров  $[RE-F_i]$  в кристаллах CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов, зависят ОТ матрицы кристалла. Экспериментальные работы [20; с.3557-3574] и теоретические расчеты [12; c.6425-6428, 21; c.3441-3453] подтвердили, ЧТО В кристаллах CaF<sub>2</sub> доминантными дефектами являются тетрагональные центры (NN); ав кристаллах BaF<sub>2</sub>- тригональные (NNN). При более высоких содержаниях активаторных ионов в кристаллах со структурой флюорита образуются различные кластерные состояния [23; с.1-38, 24; с.2020-2025, 25; с.1356-1366, 26; c.1-12, 27; c.2029-2035, 28; c.4308-4320, 29; c.10916-10929, 30; c.1470-1475, 31; с.444-450, 32; с.264-268, 33; с.1990-1993]. На рис.1.2 и 1.3 представлены схематические модели различных RE<sup>3+</sup> центров (Me-RE<sup>3+</sup>) в кристаллах со структурой флюорита.

С применением метода исследования спектров ЭПР авторы работы [25; с.1356-1366] показали, что в кристаллах  $CaF_2$ -REF<sub>3</sub> образуются различные центры  $RE^{3+}$ . Если концентрация  $P3^{3+}$  выше 1 моль %, в кристаллах фторида кальция, активированных  $P3^{3+}$  ионами, не образуются тетрагональные центры. В  $CaF_2$ -REF<sub>3</sub> в интервале концентрации активатора 1~10 моль % наблюдаются кубические центры, кроме того, образуются кластеры.



а - оптический центр с кубической симметрией (трехвалентный РЗ<sup>3+</sup> ион без локальной компенсации заряда); b - оптический центр с тетрагональной симметрией (трехвалентный ион компенсируется междоузельным фтором); с - оптический центр с тригональной симметрией (трехвалентный ион компенсируется междоузельным фтором) d, е – кластеры

Рис.1.2. Структурные модели RE<sup>3+</sup> центров в кристаллах [23; с.9]



Рис.1.3. Гексакластер Yb<sub>6</sub>F<sub>37</sub> [31; с.449]

Используя метод селективной лазерной спектроскопии, исследовались оптические центры ионов иттербия в кристаллах CaF<sub>2</sub>:Yb, в различных концентрационных диапазонах от 0,03 до 2 моль % [26; с.1-12]. Авторами работы было выявлено, что в кристаллах CaF<sub>2</sub>:Yb в интервале концентрации иттербия 0,03-0,05 моль % доминируют кубические O<sub>h</sub>, тетрагональные C<sub>3v</sub>,

тригональные С<sub>4v</sub> центры ионов Yb<sup>3+</sup>, с увеличением концентрации от 1 моль % появляются центры кластерного типа.

В работе [28; с.4308-4320] были определены тетрагональные и тригональные центры ионов  $Ho^{3+}$  в кристаллах  $CaF_2$ :Но, в интервале концентрации активатора 0~0,05 моль %. А также были обнаружены кластеры ионов  $Ho^{3+}$  при концентрациях выше 0,05 моль %.

Исследования спектрально-люминесцентных свойств ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах CaF<sub>2</sub>:Tm показали [27; с.2029-2035, 29; с.10916-10929], что в кристаллах CaF<sub>2</sub>:Tm образуются кубические, тетрагональные и тригональные центры ионов  $Tm^{3+}$ .

В работе [33; с.1990-1993] с использованием метода ЭПР показано, что в смешанных кристаллах  $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x$ , активированных ионами  $Ce^{3+}$ , при  $x \neq 0$  возникают новые спектральные линии, обусловленные кластерами, содержащими ионы  $Ce^{3+}$  и  $La^{3+}$ .

#### §1.3. Оптическая фторидная нанокерамика

Технология получения прозрачной фторидной керамики состава CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> была разработана в 1960-70-е годы в США и СССР [34; с.153-154, 35; c.210, 36; c.48-51, 37; c.47-57]. Впервые лазерную керамику CaF<sub>2</sub>:Dy<sup>2+</sup> удалось получить в середине 60-х годов прошлого века [34; с.153-154]. Главным требованием K оптическим лазерным материалам являлась степень однородности, но технология в то время не позволяла получать такие образцы. В начале 1990-х годов удалось получить прозрачные керамические материалы удовлетворительного оптического качества. В 1995 г. японскими учеными была получена оксидная лазерная керамика на основе алюмоиттриевого граната, по спектрально-генерационным характеристикам практически СВОИМ не уступающая монокристаллам аналогичного состава [38; с.95-105]. С тех пор с каждым годом возрастает количество работ, посвященных исследованиям физических, оптических, механических и тепловых свойств прозрачной керамики.

На сегодняшний день, наряду с оксидной лазерной керамикой, большой практический интерес представляет также и фторидная керамика. Несколько научных групп по всему миру занимаются разработкой технологии получения фторидной керамики. Можно отметить, что ученым удалось получить образцы фторидной лазерной керамики высокого оптического качества на основе SrF<sub>2</sub>:Pr, CaF<sub>2</sub>:Nd, SrF<sub>2</sub>:R, CaF<sub>2</sub>:Er, CaF<sub>2</sub>:Er, SrF<sub>2</sub>:Er, F<sub>2</sub>:Er, CaF<sub>2</sub>:Yb, CaF<sub>2</sub>:Tm, SrF<sub>2</sub>:Tm, BaF<sub>2</sub>:Tm [4;c.1-28, 31; c.444-450,38; c.95-105].

Получение керамики с номинальной плотностью 100 % стало возможным в результате систематических исследований кинетики и механизма спекания, в теории. соответствующей Определение результате развития влияния состава окружающей атмосферы, температуры, давления, термической предыстории исходных материалов, а также их дефектной структуры и примесного состава на процессы спекания порошков, привело к разработке двух основных способов синтеза фторидной оптической керамики: метода глубокой пластической деформации (горячего формирования) и метода горячего прессования (ГП). [31; с.444-450,38; с.95-105].

Первый из них - горячее формирование - заключается в пластической деформации монокристаллического образца, нагретого до определенной температуры под давлением. Спекание осуществляется в вакууме или в контролируемой атмосфере. Применение нанопорошков позволяет снизить температуру процесса на несколько сотен градусов.

Кроме того, для получения оптической керамики из различных веществ используется другой метод, обычно называемый горячим прессованием или рекристаллизационным прессованием [38; с.95-105, 39; с.181.]. Он заключается в проведении спекания при одновременном приложении как температуры (0,5-

0,8 от Т<sub>пл</sub>), так и давления (до 300 МПа), что позволяет значительно снизить температуру спекания и скорость собирательной рекристаллизации. При таких условиях становятся возможными объемная диффузия и пластическая деформация по основным плоскостям скольжения, т.е. механизмы массопереноса, которые обусловливают возможности получения плотной, микрокристаллической, механически прочной и прозрачной керамики.

Получение бесцветной прозрачной керамики из фторидов сталкивается с трудностями. Приготовленная методом горячего прессования обычно получается фторидная керамика номинальной плотности 100 % черного цвета. Даже в хороших образцах встречаются типичные дефекты, являющиеся серыми или желтоватыми включениями, ухудшающие светопропускание. Отжиг во фторирующей атмосфере приводит к просветлению образцов. При получении оптической керамики сложного химического состава возникают проблемы с химической и оптической однородностью [23; с.1 -38, 38; с.95-105, 40; с.354-369].

При рассмотрении направлений развития современной фотоники можно увидеть, что в ближайшие годы важную роль будут играть устройства, на основе фторидных материалов. Физическими основаниями для такого утверждения являются:

- прозрачность в широкой спектральной области от 0.13 до 11 мкм;

- малая протяженность фононных спектров, препятствующая развитию вредного эффекта многофононной релаксации, шунтирующей лазерные переходы примесных ионов, и большое время жизни метастабильных уровней;

- легкость введения в состав фторидов значительных (вплоть до 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>) концентраций активных редкоземельных ионов;

- высокая теплопроводность фторидов;

- обладая широким окном пропускания, в отличие от других классов веществ, например, таких как хлориды и халькогениды, фториды имеют лучшие

механические свойства и высокую влагостойкость [38; с.95-105, 40; с.354-369, 41; с.3, 42; с.96]

Разработка и получение элементов на основе фторидов для современных фотонных устройств, обладающих высокой лучевой прочностью и повышенной оптической однородностью, обуславливает разработки новых способов создания технологии получения оптической нанокерамики. Например, лазерная керамика обладает рядом преимуществ, по сравнению с монокристаллами:

- возможность изготовления элементов больших размеров;

- превосходные механические свойства;

- возможность введения больших концентраций ионов-активаторов, при их равномерном распределении;

- возможность получения оптических сред для составов, которые трудно или невозможно приготовить в виде монокристаллов [31; с.444-450, 40; с.364-369, 41; с.3, 42; с.96, 43; с.1-18, 44; с.1193-1211, 45; с.5-12].

За последние 20 лет произошло формирование нового научного направления — физико-химия и технология нанофторидов, которое имеет целый ряд практических выходов (катализаторы, эффективные люминофоры, биологические наноструктуры и т.д.) [38; с.95-105, 44; с.1193-1211]. Создание фторидной нанокерамики соответствует этому направлению.

В настоящее время технология лазерной фторидной нанокерамики в наиболее развитых странах мира находится в стадии научной разработки. В 2005 г. две группы ученых (японских и английских) [38; с.95-105], объявили своей целью создание оптической фторидной керамики. Японская фирма Nikon сообщила о получении прозрачной фторидной керамики на основе фторида кальция, в том числе легированного редкоземельными ионами. Обоснованием разработки послужило ожидаемое увеличение стойкости керамики к термическим напряжениям по сравнению с монокристаллами флюорита. Керамика изготовляется методом шликерного литья. После предварительного

отжига окончательное уплотнение проводится методом изостатического горячего прессования в атмосфере аргона при 1200 °С под давлением 100 МПа.

Исследовательская группа ученых из Кембриджа (Великобритания) сообщила о синтезе наночастиц фторидов методом пламенного синтеза. Метод заключается во впрыскивании смеси жидкого прекурсора щелочноземельного металла в 2-этилгексанате и гексафторбензола в кислород-метановое пламя и сборе полученного порошка на предварительно нагретую пластину для предотвращения процесса конденсации воды, который также ориентирован на получение прозрачных оптических сред. [38; с.95-105]

# §1.4. Размеры структурных фрагментов оптической фторидной нанокерамики

Классический фторидной метод приготовления нанокерамики предварительно сформованной заготовки заключается В спекании ИЗ порошкообразного вещества. Спекание происходит при температуре, близкой к температуре плавления вещества, из которого сформирована заготовка. Весь процесс происходит в вакууме или в контролируемой атмосфере. Применение нанопорошков позволяет снизить температуру процесса на несколько сотен градусов. В процессе спекания частиц исходного порошка образуются зерна, формирующие структуру керамики. Размеры зерен могут увеличиваться в процессе спекания, так как маленькие зерна поглощаются зернами более крупного размера [43; с.1-38].

В литературе имеется множество публикаций [36; с.48-51, 37; с.47-57, 38; с.95-105, 44; с.1193-1211, 45; с .5-12, 46; с.180-182, 47; с,943-947, 48; с.185-187], посвященных исследованию структурных особенностей прозрачной фторидной керамики. Были проведены исследования микроструктуры образцов природной

и искусственной фторидной керамики различными методами [38; с.95-105, 45; с.5-12, 47; с.943-947, 48; с.185-187].

Электронно-микроскопические изображения нанокерамик на основе чистого и активированного иттербием CaF<sub>2</sub> представлены на рис.1.4. [45; с. 5-12]. Из анализа изображений сканирующей электронной микроскопии поверхности разлома керамики CaF<sub>2</sub> видно, что поверхность скола состоит из строго ориентированных слоев, средняя ширина которых составляет 30÷40 нм, кроме того сделана оценка средней высоты слоя, которая составила 0,5÷2 нм.



Рис. 1.4. СЭМ изображение разлома керамики CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup> [45; c.8]

На рис.1.5 показана микроструктура керамики BaF<sub>2</sub>, которая получена методом горячего прессования. Атомно-силовая микроскопия ACMизображений поверхности разлома показала, что на изображении наибольшего масштаба также видны грани больших зерен, однако слоистость в их зернах не так ярко выражена, как в образцах керамики CaF<sub>2</sub>: наблюдаются большие участки поверхности, где слои вообще отсутствуют, а имеющиеся слои не демонстрируют такой строгой ориентации, как в керамике CaF<sub>2</sub>. Ширина слоев увеличивается по сравнению с керамикой CaF<sub>2</sub> и составляет 50 – 100 нм. Средняя высота слоя в керамике BaF<sub>2</sub> составляет 15 нм. АСМ свежих сколов монокристалла BaF<sub>2</sub> показала, что они отличаются (видны атомарно гладкие участки шириной более 3 мкм). Высота одиночной ступени составляет ~0,3 нм, что примерно вдвое меньше параметра элементарной ячейки. [45; с.5-12].



Рис.1.5. Оптическое изображение протравленной поверхности керамики BaF<sub>2</sub> в светлом (*a*) и темном (*б*) поле [45; с.8]

Тонкая структура зерен керамики CaF<sub>2</sub>:Nd<sup>3+</sup> очень похожа на структуру зерен нелегированной керамики CaF<sub>2</sub> (рис.1.6). В зернах керамики CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup> также просматривается тонкая слоистая структура, однако, менее упорядоченная, чем в нелегированной керамике CaF<sub>2</sub> [45; с.5-12].



Рис. 1.6. Атомно-силовое изображение профиля поверхности керамики CaF2:Nd с разным увеличением [45; с.8]

Исследование микроструктуры образцов природной фторидной керамики методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис.1.7) было проведено в работе [38; с.95-105]. Разлом образцов осуществлялся посредством трех точечного изгиба, причем предварительно на образец в качестве концентратора напряжений наносилась царапина необходимой длины. Спектр пропускания в ИК-области практически идентичен спектру монокристалла. Рентгенофазовый анализ образцов выявил практически полную разориентировку слагающих их зерен. Исследования, выполненные методами АСМ, показали, что образцы природной фторидной керамики, ОТ монокристаллов CaF<sub>2</sub>, состоят ИЗ различно В отличие ориентированных блоков, размером от нескольких до десятков микрон, причем зерна в основном имеют слоистую структуру. Химическое травление образца природной фторидной керамики позволило выявить в пределах крупных зерен более мелкие зерна размером 50-200 нм. Этот результат, коррелирующий с данными о получении оксидной керамики, свидетельствует о том, что оптическая прозрачность керамики формируется на наноразмерном уровне [38; c.95-105, 46; c.943-947].



Рис.1.7. АСМ – изображения разлома образца скрытно кристаллического флюорита Суранского месторождения (а) и тонкой структуры отдельных зерен на химически травленой поверхности скола (б). Съемка - в контактном режиме

на атомно-силовом микроскопе Solver Р47 (НТ-МДТ, Москва) [38; с.97]

В работе [47; с.943-947] исследовались три образца CaF<sub>2</sub>. Первый и второй образцы были вырезаны из пластины искусственной оптической керамики диаметром 100 мм. Третий образец-монокристалл, был вырезан из були, выращенной методом вертикальной кристаллизации. Структуру керамики исследовали методами химического травления и атомно-силовой микроскопии. Монокристаллические зерна, составляющие керамику CaF<sub>2</sub>, имеют размеры приблизительно~100 мкм (рис.1.8, а, б), и каждое зерно разделено тонкими межзеренными границами. Все зерна имеют слоистую структуру, и расстояния между слоями составляют примерно 100 нм (рис.1.8 в).



Рис.1.8. Микро- и наноструктура керамики CaF<sub>2</sub>: а – скол, сканирующая электронная микроскопия, прибор Jeol 5910; б – картина травления полированного образца, съемка на микровизоре μVizo-103 (ЛОМО), размер кадра 1,07х0,80 мм<sup>2</sup>; в – АСМ скола [47; с.944]

Анализируя электронно-микроскопические фотографии сколов керамики CaF<sub>2</sub>, полученной методом горячего прессования, авторы [38; с.95-105, 48; c.185-187] выделяют монокристаллические зерна размерами порядка 100 мкм (рис.1.9). Ими установлено, что внутри отдельных зерен проявляется тонкая слоистая структура. По своей структуре искусственная керамика CaF<sub>2</sub> является близкой к природной керамике.



Рис.1.9. Электронно-микроскопическое изображение разлома образца искусственной керамики CaF<sub>2</sub> (а) и тонкая структура отдельных зерен (б) [38; с.99, 48; с.186]

## §1.5. Механические и тепловые свойства монокристаллов и нанокерамик CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub>:RE, BaF<sub>2</sub>:RE

Механические и термические свойства лазерных и сцинтилляционных фторидных материалов имеют большое значение в практических применениях. Термомеханические характеристики фторидных монокристаллов и нанокерамик со структурой флюорита исследовались в работах [31; c.444-450, 35; c.210, 46; c.180-182, 48; c.185-187, 49; c.1329-1338, 50; c.77-81, 51; c.1-510, 52; c.42-47, 53; c.952-957, 54; c.1295-1299, 55; c.243-246].

Согласно работе [31; с.444-450], значения теплопроводности для образцов монокристаллов и нанокерамик на основе CaF<sub>2</sub>:Yb почти одинаковые. При уменьшении концентрации ионов Yb от 5 до 3 моль % улучшается теплопроводность на 30 % при 300 К. Керамические образцы обладают превосходными механическими свойствами (микротвердость H=3,2 ГПа, трещиностойкость K=0,65 МПа) по сравнению с монокристаллическими образцами.

Исследуя зависимость теплопроводности фторидных материалов от температуры, авторы работы [35; с.210] установили, что теплопроводность фторидов уменьшается при увеличении числа компонент в твердом растворе. Кроме того, выявлено понижение коэффициента теплопроводности при легировании CaF<sub>2</sub> редкоземельными ионами (рис.1.10).



Рис.1.10 Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов на основе: 1) CaF<sub>2</sub>, 2) Ca<sub>0.97</sub>Nd<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub>, 3) Ca<sub>0.85</sub>Ho<sub>0.15</sub>F<sub>2.15</sub>, 4) Cd<sub>0.90</sub>Er<sub>0.10</sub>F<sub>2.10</sub> [35; c.210]

Используя метод микроиндентирования в работах [46; с.180-182, 52; с.42-47] проведены измерения микротвердости и вязкости разрушения образцов фторидной керамики CaF<sub>2</sub>. Сравнение полученных результатов с аналогичными значениями монокристаллов и показало, что микротвердость керамических образцов на 10-12 % выше, чем у монокристаллов, однако в нанокерамиках существенно возрастает трещиностойкость. Авторами работы [46; с.180-182] показано, что вязкость разрушения (K<sub>1C</sub>) керамических образцов увеличивается в 3 - 6 раза по сравнению с монокристаллами (таблица 3).

Образцы	Микротвердость	Вязкость разрушения
	Н, ГПа	К, МПа∙м <sup>1/2</sup>
Монокристалл CaF <sub>2</sub>	2,00±0,07	1,5±0,15
Природная керамика CaF <sub>2</sub>	2,25±0,05	6,3±0,6
Керамика СаF2	2,60±0,10	4,7±0,3

Значения микротвердости и вязкости разрушения [46; с.181]

Теплопроводность фторидных CaF<sub>2</sub>: оптических материалов монокристаллов, природной оптической керамики Суранского месторождения и керамик, приготовленных методом горячего прессования, измерена в работах [48; с.185-187, 51; с.1-510]. Значения величины теплопроводности для всех образцов совпадают. Результаты измерений представлены на рис.1.11. При температуре T=300 К теплопроводность образцов составляет k=10,3±0,1 Вт/м·К и резко возрастает с понижением температуры (к=72±5 Вт/м·К при 77 К и к=245±7 Вт/м К при 50 К). В ходе проведения исследований показана возможность получения прозрачной фторидной керамики CaF<sub>2</sub> с низкими оптическими потерями на уровне 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup> на длине волны около 1 мкм. Такой результат позволяет говорить о пригодности созданных материалов для элементов фотоники.



Рис.1.11. Температурная зависимость теплопроводности монокристалла и оптической керамики CaF<sub>2</sub> [48; с.187]

Исследуя механические характеристики кристаллов фторида кальция, в работе [50; с.77-81] показано, что твердость по Виккерсу зависит от ориентации кристаллов. Максимальное значение твердости по Виккерсу составило 1,67 ГПа, значение модуля Юнга составило 89,6 ГПа, Вязкость разрушения оказалась равной 0,7 МПа·м<sup>1/2</sup> вдоль направления (111).

На рис.1.12 представлены температурные зависимости теплопроводности образцов монокристалла и керамики BaF<sub>2</sub>, приготовленных методом горячего прессования высокочистого прекурсора [51; с.1-532]. Здесь так же для сравнения приведен график k(T) для монокристаллического образца того же состава. Видно, что характер полученной зависимости k(T) является типичным для диэлектрических материалов с упорядоченной (кристаллической) структурой. Никаких существенных температурных аномалий на кривой k(T) не наблюдается.



Рис.1.12. Температурная зависимость теплопроводности керамического (1) и монокристаллического (2) образцов BaF<sub>2</sub> [51;c.359]

Теплопроводность керамического образца ВаF<sub>2</sub> в области комнатных температур не уступает теплопроводности исследованного кристаллического образца. Более того, экспериментальные точки k(T) для керамики лежат на 3 % выше кривой k(T) для монокристалла. Несмотря на такое малое различие, можно предположить, что сравниваемые материалы различаются ПО химическому составу, например, по наличию или отсутствию применяемого в технологии выращивания свинца. Хотя различия теплопроводности в области высоких температур чаще определяются различиями интегральных параметров кристаллов, таких как, параметр кристаллической решетки и плотность, эти величины определяются наличием примесных ионов, отличающихся по размерам, массе и геометрии межионных связей от основных ионов кристалла [51;c.1-512].

На рис.1.13 приведено сравнение теплопроводностей керамического и монокристаллического образцов с одинаковым составом Ba<sub>99.88</sub>Ce<sub>0.0012</sub>F<sub>2.0012</sub>. Видно, что различия заметны лишь при самых низких температурах [51; с.1-532].


Рис.1.13. Температурная зависимость теплопроводности монокристалла (1) и оптической керамики (2) Ва<sub>0.9988</sub>Се<sub>0.0012</sub>F<sub>2.0012</sub> [51; с.364]

фторидной Температурная теплопроводности зависимость наноструктурированной оптически прозрачной керамики состава CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>,  $Ba_{0.99}Ce_{0.01}F_{2.01}$ , температурах T=50 Κ при выше почти идентична теплопроводности их монокристаллических аналогов. Такое соотношение является ожидаемым для подобных керамик и с другими химическими составами, так как тонкие межзеренные границы в таких керамиках прозрачны как для фотонов, так и для тепловых фононов. В исследованной температурной области отсутствуют существенные различия теплопроводности оптической керамики, изготовленной методами горячего прессования порошкообразной шихты и горячего формования кристалла, а также природного происхождения [51; c.1-532].

Температурные зависимости световыхода и спектров излучения фторидов BaF, CaF, SrF легированные различными концентрациями Pr и Ce при температурах выше 300 K, были исследованы в работе [54; с.1295-1299]. Показано, что легирование фторидов указанными примесями улучшает термостабильность кристаллов: термическая стабильность улучшается с

увеличением концентрации примеси в кристаллах, однако, при этом световыход (S) легированных кристаллов оказался ниже, по сравнению с чистыми Наилучший кристаллами. световыход был обнаружен В кристаллах, концентрациями легированных низкими редкоземельных элементов. Кристаллы, легированные ионами Pr<sup>3+</sup>, оказались более термостабильными, но с низким значением световыхода (S).

В работе [55; с.243-246] были проведены исследования в интервале 73÷313 К теплоемкости монокристалла твердого температур раствора Ва<sub>0.70</sub>Lа<sub>0.30</sub>F<sub>2.30</sub> со структурой флюорита методом адиабатической калориметрии, так рассчитана температурная зависимость характеристической а же Дебаевской температуры, определены изменения энтропии, энтальпии и средней длины свободного пробега фононов показано, что с увеличением температуры теплоемкость твердого раствора монотонно растет от 25,14 Дж/(моль K) (T=60 К) до 78,70 Дж/(моль К) (T=310 К). Анализы работы [51; с.1-512, 55; с.243-246] показал, что фторидная нанокерамика обладает улучшенными по сравнению с монокристаллами механическими свойствами.

# §1.6. Спектрально-люминесцентные свойства сцинтилляционных фторидных монокристаллов и нанокерамик BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>

Исследованию спектрально-люминесцентных свойств кристаллов и керамики BaF<sub>2</sub>, активированных P3 ионами, посвящено много работ [43; с.1-18, 46; с.180-182, 56; с.179-181, 57; с,1162-1167, 58; с.335-337, 59; с.71-75, 60; с.794-800, 61; с.1659-1680, 62; с.353-356, 63; с.1291-1293, 64; с.1780-1784, 65; с.140-145, 66; с.50-54, 67; с.369, 68; с.1-24].

За последние три десятилетия многие материалы, активированные ионами редкоземельных элементов, нашли свое применение в качестве сцинтилляционных детекторов [57; с.1162-1167]. Среди фторидных соединений

кристаллы BaF<sub>2</sub> известны как самый быстрый сцинтиллятор со временем распада 0,6 нс, и эмиссионной составляющей 220 нм [58; с.335-337]. Кристаллы BaF<sub>2</sub> обладают многими другими подходящими физическими свойствами, включая негигроскопичность, относительную простоту обработки и полировки, а также относительно низкую стоимость сырья. Кроме того, BaF<sub>2</sub> имеет высокую плотность (4,89 г/см<sup>3</sup>) и температуру плавления (1386 °C); его теплопроводность (11,72 Bт/К при 286 K) выше, чем у CaF<sub>2</sub>, поэтому он более изученный из щелочноземельных-фторидов (ЩЗФ).

В настоящее время наиболее перспективными являются кристаллы BaF<sub>2</sub>, активированные ионами Ce<sup>3+</sup>. Открылась новая сфера применения фторидов в качестве быстрых сцинтилляторов, благодаря быстрому свечению, обнаруженному в BaF<sub>2</sub> [59; с.71-75]. Однако помимо быстрой компоненты наблюдается интенсивная «медленная» компонента, связанная со свечением экситонов (АЛЭ) [60; с.794-800], которая мешает автолокализованных регистрации сцинтилляции быстрой компоненты. Активация кристаллов фтористого бария ионами редкоземельных элементов является одним из возможных способов ее подавления. Активаторы – ионы редких земель – характеризуются двумя системами излучательных переходов: разрешенными переходами с d-оболочки на f- оболочку и запрещенными переходами между уровнями f-оболочки. Разрешенные переходы имеют время затухания т свечения порядка десятков наносекунд, а значения т для запрещенных переходов располагаются в диапазоне микро- и миллисекундном диапазоне времен. Для практического применения данных кристаллов в качестве быстрых сцинтилляторов важны разрешенные 5d-4f переходы [68; c.1-24].

В работе [68; с.1-24] активно исследовались сцинтилляционные свойства кристаллов BaF<sub>2</sub>, активированных ионами Ce<sup>3+</sup>. Существенной проблемой, которая мешает широкому использованию щелочноземельных фторидов в качестве сцинтилляторов, является понижение их светового выхода. Причины

падения светового выхода после активации ионами редкоземельных элементов на сегодняшний день до конца еще не изучены [59; с.71-75, 60; с.794-800, 68; с.1-24].

На фторидной оптической керамике продемонстрирована возможность резкого улучшения механических характеристик: повышение микротвердости на 15 %, трещинностойкости  $K_{1c}$  в 4–6 раз [46; с.180-182]. Что касается сцинтилляционной керамики, то для известного сцинтиллятора BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> в работе [61; с.1659-1680] зафиксировано значительное повышение световыхода УФ-люминесценции при переходе от монокристаллов к керамике [56; с.179-181, 62; с.353-356, 63; с.1291-1293, 64; с.1780-1784].

При рентгеновском возбуждении интенсивность люминесценции ионов трехвалентного церия зависит от его концентрации. Наблюдается максимальная интенсивность при концентрации церия 0,1 %, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению интенсивности люминесценции [56; с.179-181]. Концентрационное тушение рентгеновской люминесценции (РЛ) церия может быть связано, либо с увеличением вероятности безизлучательных переходов в возбужденных ионах церия, либо с уменьшением вероятности возбуждения церия в процессе электронно-дырочной рекомбинации. Известно, что ионы Ce<sup>3+</sup> образуют как минимум три разных центра в BaF<sub>2</sub>:Ce [61; с.1659-1680]. Если разные центры имеют разные выходы люминесценции, изменение доли этих центров из-за изменения концентрации церия может привести к изменению общего выхода люминесценции. Соотношение различных центров церия может быть изменено не только путем изменения концентрации церия, но также и добавлением еще одного РЗ элемента.

Люминесцентные свойства и время затухания кристалла и керамики на основе BaF<sub>2</sub>:Се были исследованы в работе [56; с.179-181]. Показано, что интенсивность люминесценции керамики на основе BaF<sub>2</sub>:Се была в 4,25 раза больше по сравнению с кристаллом CeF<sub>3</sub> (рис.1.14). В пересчете это 40 соответствует 19 % световыхода от NaI:Tl. Твердый раствор  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$  со структурой флюорита имеет высокий световой выход люминесценции в области малых концентраций фторида церия (x<0,01), и причиной этого предполагается взаимодействие ионов церия с экситонным возбуждением матрицы  $MF_2$ . При повышении концентрации примеси  $Ce^{3+}$  световыход падает, что по мнению авторов [56; с.179-181], связано с образованием ассоциатов точечных дефектов-кластерообразованием. Следует отметить, что при переходе исходной шихты в керамическое состояние увеличивается интенсивность люминесценции, и несколько изменяется спектральный состав (усиливается интенсивность полосы при 305 нм относительно полосы 325 нм). В работах [43; с.1-19, 56; с.179-181] авторы показали, что образцы твердого раствора  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$  являются эффективными и быстрыми сцинтилляторами.



Рис.1.14. Спектры РЛ: 1-керамика BaF<sub>2</sub>:Се, 2- исходная шихта BaF<sub>2</sub>:Се для синтеза керамики, 3-монокристалл CeF<sub>3</sub> по [56; с.170]

Исследование спектрально-кинетических характеристик кристаллов и керамики на основе BaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>:Се показало, что спектры РЛ в этих материалах схожие, оба образца содержат коротковолновую полосу 220 нм, за которую ответственны остовно-валентные переходы [56; с.179-181, 64; с.1780-1784].

Широкая экситонная полоса с максимумом вблизи 300 нм более интенсивна в кристалле (рис.1.15). В случае кристалла  $BaF_2$ :Се измерения проводились с содержанием  $Ce^{3+}$  при концентрациях 0,025 - 0,2 моль %. Оптимальное содержание  $Ce^{3+}$  как для кристаллов, так и керамик оказалось вблизи 0,1 %. Спектр РЛ  $BaF_2$ :Се содержит остовно-валентную полосу (220 нм), кроме того две типичные полосы для ионов  $Ce^{3+}$  с максимумами 308 и 322 нм, часть экситонного излучения проявляется в виде полосы с максимумом при 270 нм. Интенсивность световыхода РЛ в керамике в 1,5 раза выше, чем в соответствующем кристалле и в 2,7 раза выше, чем в чистом  $BaF_2$ . В керамике время распада свечения составляет ~310 нс и оно несколько меньше, чем в кристалле ~370 нс.



Рис.1.15. Спектры РЛ образцов фторида бария: 1) кристалл BaF<sub>2</sub>, 2) керамика BaF<sub>2</sub>, 3) кристалл BaF<sub>2</sub>:Се (0,1 моль %), 4) керамика BaF<sub>2</sub>:Се (0,1 моль %) по [64; с.1781]

Люминесценция кристаллов BaF<sub>2</sub> с различными концентрациями Се и La, облученные Х- и УФ–излучением были исследованы в работе [66; с.50-54]. Исследовано концентрационное тушение люминесценции при концентрациях церия 0,1 моль %. В кристаллах увеличение концентрации лантана при постоянной концентрации церия приводит к такому же гашению РЛ, что и вызванное аналогичным увеличением концентрации церия (рис.1.16).



Рис. 1.16. Спектры люминесценции кристаллов BaF<sub>2</sub>- 0.1 % CeF<sub>3</sub>(1) и BaF<sub>2</sub>--10 % LaF<sub>3</sub>--0,1 % CeF<sub>3</sub> (2) при рентгеновском возбуждении [66; с.52]

Церий подавляет собственное излучение кристаллов  $BaF_2$  при 280 нм и генерирует излучение в диапазоне 300-400 нм, которое связано с  $d \rightarrow f$  переходами в  $Ce^{3+}$ . При значении концентрации  $CeF_3$  0,1 моль %, в спектрах люминесценции преобладают полосы при 307 и 326 нм. С увеличением концентрации церия, интенсивности этих полос уменьшаются с относительным увеличением интенсивности свечения в длинноволновом диапазоне спектра (рис.1.17).



Рис. 1.17. Спектры люминесценции кристаллов BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> с различными концентрациями церия по [66; с.51], зарегистрированные при рентгеновском возбуждении: (1) концентрация CeF<sub>3</sub> 0,1 моль %; (2) 1 моль % <sub>3</sub>; и (3) 10 моль %

Изучение спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных свойств фторидных нанокерамик и монокристаллов на основе BaF<sub>2</sub>, легированных Ce<sup>3+</sup>,  $Ce^{3+}$ , ионами показывали, ЧТО оптимальная концентрация иона обеспечивающая максимальную интенсивность люминесценции, в образце BaF<sub>2</sub>:Се составляет n<sub>Ce3+</sub>=0,12 моль % [43; с.1-18]. Экспериментальное измерение кинетики затухания показало, что нанокерамика BaF<sub>2</sub>:Се обладает быстрой люминесценцией со временем затухания т~30 нс. Время затухания кросс люминесценции в керамическом образце BaF<sub>2</sub> составляет т~0,8 нс. Авторами получена вдвое большая интенсивность люминесценции В нанокерамике BaF<sub>2</sub>:Се по сравнению с интенсивностью для кристалла с аналогичным составом. Данное явление, авторы считают, возможным следствием проявления эффекта диффузного рассеяния на зернистой структуре нанокерамики того же состава. Из полученных результатов можно предполагать, что нанокерамика не уступает своими спектральными свойствами монокристаллу, что делает ее привлекательным и перспективным материалом для использования в коротковолновой области спектра вместо монокристаллов.

Сцинтилляционные свойства кристаллов CaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>, активированных ионами Се<sup>3+</sup>, изучались в частности, для применения их в качестве сцинтилляторов для гамма каротажных детекторов [68; с.1-24]. Установлено, что основным механизмом передачи энергии является экситонный перенос возбуждения на цериевые центры свечения. Наличие экситонного переноса возбуждения при комнатной температуре в кристаллах, активированных ионами медленной церия, приводит Κ появлению компоненты свечения редкоземельного иона. Кроме того, нарушается температурная стабильность светового выхода. С увеличением концентрации активатора в кристаллах доля «горячих» дырок в передаче возбуждения увеличивается. Концентрационное тушение, световыхода таких кристаллов почти на порядок меньше, чем в кристаллах с малой концентрацией ионов активатора. По мнению авторов

работы [68; с. 1-24] в кристаллах, активированных ионами Ce<sup>3+</sup>, возбуждение переносится на центры свечения двумя способами: последовательный электрондырочный захват и перенос энергии АЛЭ. Из расчетов расстояния для дипольдипольного взаимодействия установлено, что в образцах, активированных ионами церия, резонансная передача возбуждения АЛЭ дает большой вклад в перенос энергии от кристаллической решетки к ионам активатора. Кристаллы, Ce<sup>3+</sup>. ионами показывают активированные высокую температурную стабильность при концентрациях активатора 1 моль % и более. При таких концентрациях наблюдается концентрационное тушение люминесценции, и как следствие, выхода. Различие значительное падение светового сцинтилляционных свойств кристаллов, содержащих ионы Ce<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup>, связано с различными механизмами передачи возбуждения от кристаллической решетки к ионам активатора. Так значительное тушение 5d-4f свечения ионов Ce<sup>3+</sup> указывает на то, что энергия от первичных электронов и дырок передается на ионы активатора преимущественно экситонами.

### §1.7. Спектрально-люминесцентные свойства лазерных фторидных монокристаллов и нанокерамики на основе CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub>

Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $CaF_2$  и оптической керамики на их основе, активированных редкоземельными элементами, изучаются в течение долгого времени, и имеется множество публикаций в научной литературе [25; c.1356-1366, 26; c.1-12, 30; c.1470-1475, 31; c.444-450, 32; c.264-268, 38; c.95-105, 69; c.179-190, 70; c.1287-1296, 71; c.992-999, 72; c.235-241, 73; c.99, 74; c.3771-3786, 75; c.1476-1481, 76; c.254-258, 77; c.1007-1012, 78; c.551-557, 79; c.934-937, 80; c.339-356, 81; c.30-33, 82; c.348-352, 83; c.789-793]. Эти кристаллы используются в качестве активной среды лазера в связи с известными хорошими оптическими, механическими и термическими

свойствами, а также из-за широких полос переходов различных РЗ ионов, и по сегодняшний этой причине на день считаются одними из наиболее перспективных матриц для твердотельных лазеров. Оптические свойства ионов Yb<sup>3+</sup> в основе CaF<sub>2</sub> хорошо известны и люминесцентные свойства интенсивно изучались из-за интенсивного ближнего ИК-излучения. В связи с развитием диодной накачки, на первое место в качестве иона активатора в твердотельных лазерах выступил ион иттербия Yb<sup>3+</sup> который в значительной степени вытеснил популярный при ламповой накачке ион неодима. Это объясняется меньшей величиной т.н. квантового эффекта, т.е. меньшей разницей между длиной волны накачки (974-980 нм) и длиной волны генерации (1030-1050 нм) для Yb<sup>3+</sup> по сравнению с Nd<sup>3+</sup>. Это приводит к меньшим тепловым потерям при лазерной [69; c.179-190, 70; c.1287-1296]. генерации Вторым обстоятельством, способствующим популярности иттербиевых лазеров, является отсутствие собственного концентрационного тушения, т.е. возможность создания сред с высокой концентрацией активатора. Спектроскопические свойства ионов Yb<sup>2+</sup> в меньшей степени, чем другие ионы, в основном, благодаря его интенсивной и широкой желто-зеленой (540-560 нм) люминесценции [71; с.992-999, 72; с.235-241, 73; c.99].

Известно, что ионы Yb одновременно могут входить в структуру кристаллов и нанокерамик как в Yb<sup>2+</sup>, так и Yb<sup>3+</sup> состояниях, в различных симметричных окружениях. Сложная структура примесных центров приводит к образованию спектров поглощения с широкими полосами. В зависимости от условий роста, наличия соактиваторов и воздействия ионизирующих излучений могут изменяться соотношения иттербиевых центров, что имеет важное значение при управлении рабочими характеристиками этих материалов [25; c.1356-1366, 30; c.1470-1475, 38; c.95-105, 71; c.992-999, 72; c.235-241, 73; c.99, 74; c.3771-3786, 76; c.254-258, 84; c.1381]. Спектры ОП при комнатной температуре в кристаллах на основе  $CaF_2$ :YbF<sub>3</sub> содержат ПП в УФ-области 230 (A<sub>1</sub>), 260 (A<sub>2</sub>), 274 (A<sub>3</sub>), 364 нм (A<sub>4</sub>) для ионов Yb<sup>2+</sup> с интенсивностью более чем в 10 раз выше, чем ПП с максимумами при 922 (Y<sub>1</sub>), 945 (Y<sub>2</sub>), 964 (Y<sub>3</sub>), 978 (Y<sub>4</sub>) нм в ИК- области для ионов Yb<sup>3+</sup> [30; c.1470-1475]. С повышением концентрации активатора Yb интенсивность полос в УФ- и ИК- областях увеличивается. По мере увеличения концентрации от 0,07 до 1,6 моль % YbF<sub>3</sub>, пик полосы A<sub>1</sub> смещается от 230 до 228 нм. При более высоких концентрациях полоса A<sub>4</sub> расщепляется на два пика: 364 и 367нм (рис.1.18).



Рис.1.18. Спектры поглощения кристаллов CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub>: (a) 1,6 % моль YbF<sub>3</sub>, (б) 0,7 моль YbF<sub>3</sub>, (с) 0,3 моль % YbF<sub>3</sub>, (d) 0,17 моль % YbF<sub>3</sub>, (e) 0,07 моль %YbF<sub>3</sub> [30; c.1472]

Спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $CaF_2$ :YbF<sub>3</sub> облученных ү-лучами и отожженных в водороде, исследовались в работе [74; с.3771-3786]. Все "свежевыращенные" образцы показывают ту же форму линии поглощения иона Yb<sup>3+</sup> в области 900-1150 нм, в то время как в кристаллах, отожженных в водороде, обнаруживаются некоторые новые ПП короче 400 нм (рис.1.19.). В кристаллах, отожженных в водороде наблюдаются ПП с

максимумами при 360, 315, 271, 260, 227 и 214 нм, и называются A, B, C, D, F и G полосами, которые приписаны ионам Yb<sup>2+</sup>. Полоса B имеет самую слабую интенсивность, а полоса G наблюдается как плечо на полосе F. Для γ-облученных образцов CaF<sub>2</sub>: 30 моль % Yb<sup>3+</sup> обнаружена дополнительная ПП при 234 нм. Предполагается, что лишь незначительное количество ионов Yb<sup>3+</sup> превращается в Yb<sup>2+</sup> под  $\gamma$ — облучением. Присутствие ионов Yb<sup>2+</sup> подтверждается полосами люминесценции 565 и 540 нм, которые возбуждаются в полосе 357 нм.



Рис.1.19. Спектры поглощения кристаллов CaF<sub>2</sub>:0,5 моль % Yb<sup>3+</sup> и CaF<sub>2</sub>:5 моль % Yb<sup>3+</sup> (кривые 2 и 1, соответственно), CaF<sub>2</sub>:5 моль % Yb<sup>3+</sup> отожженные в водороде при 1323 К в течение 1 час (кривая 3). На вставке показано, дополнительное поглощение (ΔК) из CaF<sub>2</sub>:5 моль % Yb<sup>3+</sup> после отжига в водороде [74; с.3774]

На рис.1.20 показан спектр возбуждения кристалла CaF<sub>2</sub>: 5 моль % Yb<sup>3+</sup> на полосе люминесценции 980 нм. На вставке к рис.1.21 показаны спектры люминесценции трех типов кристаллов CaF<sub>2</sub>:5 моль % Yb<sup>3+</sup> возбужденных в полосе 920 нм: (1) "свежевыращенный" кристалл, (2) отожженный в водороде

при 1323 К в течение одного часа, (3) ү-облученный дозой 10<sup>5</sup> Гр. Из рисунка можно увидеть разницу в соотношении интенсивности люминесценции на полосах с максимумами при 1013 и 1030 нм, для трех различных кристаллов. Различные спектры УФ поглощения и люминесценции для  $\gamma$  – облученных и отожженных в водородной среде указывает на то, что имеются различные механизмы получения ионов Yb<sup>2+</sup>, при облучении и термической обработке. Гамма-облучение способствует восстановлению изолированных ионов Yb<sup>2+</sup>, расположенных в узлах Ca<sup>2+</sup> решетки. При отжиге в атмосфере водорода ионы Yb<sup>3+</sup>, захватывая электроны, превращаются в ионы Yb<sup>2+</sup>. Кроме того, при  $\gamma$  – облучении не меняется положение ионов Yb<sup>3+</sup>, но наблюдается валентное превращение ионов Yb<sup>3+</sup> → Yb<sup>2+</sup>.



Рис. 1.20. Спектры возбуждения кристалла CaF<sub>2</sub>: 5 моль % Yb<sup>3+</sup> на полосах люминесценции 980 нм. Вставка: спектры люминесценции трех типов CaF<sub>2</sub>:5 моль % Yb<sup>3+</sup> кристалла: (1), "свежевыращенный" кристалл, (2) отожженный в водороде при 1323 К в течение одного часа, (3) γ-облученный дозой 10<sup>5</sup> Гр, возбужден в полосе 920 нм [74; с.3780].

Распределение концентрации ионов  $Yb^{2+}$  и  $Yb^{3+}$  в двух образцах (CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> 0,72 моль % и CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> 1,61 моль %) исследовали с помощью метода ОП авторы работы [75; с.1476-1481]. Учитывая зависимость между

оптическим коэффициентом поглощения и концентрацией примесей в образцах, подсчитаны коэффициенты сегрегации для ионов Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup>. Расчетным путем, а также полученными экспериментальными результатами показано, что коэффициент сегрегации для ионов Yb<sup>3+</sup> в матрице CaF<sub>2</sub> составляет  $\approx 1$ , а для ионов Yb<sup>2+</sup> этот коэффициент имеет значение <1. Для обоих исследованных кристаллов сечение поглощения ( $\sigma$ ) ионов Yb<sup>3+</sup> при  $\approx$ 979 нм составляет окол $\Theta$ 0,47·10<sup>-20</sup> см<sup>2</sup>.

На рис.1.21 показана ПП УФ-области для трех видов монокристаллов A (CaF<sub>2</sub>: 2 моль % YbF<sub>3</sub>), B (CaF<sub>2</sub>: 2 моль % YbF<sub>3</sub>+3 моль % NaF) и C (CaF<sub>2</sub>: 2 моль % YbF<sub>3</sub>+20 моль % NaF) [76; c.254-258]. Ионы натрия могут значительно подавлять валентные превращения ионов Yb<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Yb<sup>2+</sup>. ПП кристалла A настолько интенсивны, что ПП не могут быть разрешены даже при толщине образца 0,5 мм. После введения иона Na<sup>+</sup> в кристаллы CaF<sub>2</sub>:Yb интенсивности ПП кристаллов B и C значительно снижаются (рис.1.23) и явно наблюдаются четыре пика поглощения с максимумами при 229, 262, 274 и 364 нм.



Рис.1.21. Спектры поглощения кристаллов А (CaF<sub>2</sub>:2 моль % YbF<sub>3</sub>), В (CaF<sub>2</sub>:2 моль % YbF<sub>3</sub>+3 моль % NaF) и С (CaF<sub>2</sub>:2 моль % YbF<sub>3</sub>+20 моль % NaF) УФ-области [76; с.256]

Коэффициент сегрегации Yb в кристалле CaF<sub>2</sub> составляет  $\geq 1$ , и уменьшается с добавлением NaF, даже становится меньше  $\leq 1$ . Ионы Na<sup>+</sup>, выполняют три функции в Yb<sup>3+</sup> -легированных кристаллах CaF<sub>2</sub>: подавляют восстановление ионов Yb<sup>3+</sup> к Yb<sup>2+</sup>, предотвращает образование кластеров Yb<sup>3+</sup>, а также контролируют количество Yb<sup>3+</sup> центров. Кристаллы CaF<sub>2</sub>:Yb+Na имеют лучшие характеристики, чем CaF<sub>2</sub>:Yb: более длительное время излучения, высокая квантовая эффективность и низкая мощность накачки [76; с.254-258].

Изучение спектрально-люминесцентных свойств кристаллов CaF<sub>2</sub>:Yb и совместного легирования с ионами Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> кристаллов CaF<sub>2</sub>:Yb показало, что ионы Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> резко снижают интенсивность поглощения ионов Yb<sup>2+</sup> в УФ-области (рис.1.22) [30; c.1470-1475, 77; c.1007-1012]. Помимо зарегистрированной желто-зеленой люминесценции, смещенной красным, для исследуемых образцов, в ближней ультрафиолетовой (УФ) области спектра наблюдалась еще одна широкая полоса излучения с максимумом при 338 нм, о которой ранее не сообщалось.



Рис.1.22. Спектр оптического поглощения кристаллов:(a) CaF<sub>2</sub>:0,7 моль % YbF<sub>2</sub>+2 моль % LiF; (b) CaF<sub>2</sub>:0,7 моль % YbF<sub>2</sub>+2,5 моль % NaF; (c) CaF<sub>2</sub>: 0,7 моль % YbF<sub>3</sub> [30; c.1472]

В работе [78; с.551-557] было изучено аддитивное окрашивание кристаллов CaF<sub>2</sub>:Yb и показан метод определения концентрации иттербиевых центров в кристаллах и керамике. Для суммарной конверсии ионов Yb<sup>3+</sup> в кристаллах CaF<sub>2</sub>: Yb с низкой концентрацией в двухвалентное состояние применялась методика аддитивного окрашивания. Обнаружены значительные различия в окраске нелегированных кристаллов и легированных РЗЭ. Окрашивание кристаллов, легированных РЗЭ, происходит гораздо медленнее, по сравнению С нелегированными кристаллами. Для кристаллов С концентрацией Yb, которая не превышает 6·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, условия окрашивания, используемые в этом исследовании, обеспечивают полную конверсию ионов Yb, присутствующих в кристалле в двухвалентном состоянии. Этот факт позволил найти сечение нескольких полос поглощения Yb<sup>2+</sup>. Значение этих параметров позволяет оценить содержание Yb<sup>2+</sup> в кристалле и керамике на основе CaF<sub>2</sub>.

Спектроскопические и генерационные свойства материалов на основе фторидов, легированных иттербием, исследовали в работе [79; с.934-937]. Получена генерация в монокристалле 0,96SrF<sub>2</sub>:0,04YbF<sub>3</sub> и в твердом растворе 0,7CaF<sub>2</sub>:0,26SrF<sub>2</sub>:0,04YbF<sub>3</sub>. Следует отметить, процесс ЧТО синтеза монокристаллов твердых растворов на основе CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> легче, чем синтез монокристаллов типа  $MeF_2$ : YbF<sub>3</sub> (Me=Ca, Sr), что обеспечивает более высокое кристалла, низкий порог генерации и оптическое качество высокую эффективность (полный КПД составляет 53 %, дифференциальный КПД 83 %) лазеров на их основе. При этом была показана возможность получения коротковолновой генерации в кристаллах SrF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> на длине волны 1025 нм в неселективном резонаторе. Это позволяет разрабатывать лазер с небольшим тепловыделением и малым стоксовым сдвигом между длиной волны накачки (980 нм) и длиной волны генерации (1025 нм).

# § 1.8. Анализ современного состояния проблемы, определение цели и постановка задач исследования

Анализ вышеизложенного литературного материала показывает, что кристаллы флюорита отличаются от других классов лазерных материалов изотропией свойств, высокой механической прочностью и теплопроводностью, хорошей оптической однородностью, что обуславливает использование их в качестве лазерных сред, сцинтилляторов, голографических и других материалов. Поэтому подробно исследованы их различные физико- химические, в том числе спектрально-люминесцентные и радиационные характеристики.

Недостатком, ограничивающим широкое применение монокристаллов, является трудность синтеза качественных однородных материалов с большими размерами и дороговизна их синтеза. В последнее время предпринимаются попытки улучшения кинетических и других характеристик лазерных и сцинтилляционных свойств фторидных материалов путем создания оптической фторидной нанокерамики. Переход к нанокерамике позволяет улучшить теплофизические И механические характеристики (теплопроводность, микротвердость и вязкость разрушения) материалов. Привлекательность нанокерамики обуславливается такими ее свойствами, как возможность создания образцов с высокой теплопроводностью, большими параметрами теплового разрушения и т.д. В связи с этим использование нанокерамики в качестве активной среды для лазеров большой мощности и сцинтилляторов необходимого разрешения является весьма перспективным.

Особый интерес к нанокерамикам обусловлен еще и тем, что по сравнению с другими материалами, например, монокристаллами и стеклами, они более устойчивы к различным внешним воздействиям, а способы получения и изготовления менее трудоёмкие, позволяющие получать образцы нужных размеров и требуемой формы. Поэтому технология изготовления керамики экономичнее, по сравнению с получением монокристаллов традиционными ростовыми методами.

Многочисленными исследованиями ученых из различных стран показана возможность получения прозрачной фторидной оптической нанокерамики с низкими оптическими потерями на уровне 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup> на длине волны 1 мкм, пригодной элементов фотоники. Проведенные исследования для продемонстрировали, что фторидная нанокерамика обладает улучшенными по сравнению монокристаллами люминесцентными С механическими И свойствами, установлен факт полного совпадения теплофизических характеристик фторидной нанокерамики и монокристаллов, что делает их привлекательными для создания лазерных и сцинтилляционных систем большой мощности.

Несмотря на то, что закономерности радиационно-стимулированных процессов в монокристаллических лазерных и оптических материалах на основе MeF<sub>2</sub>–TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce) исследованы довольно подробно, явления, стимулированные воздействием радиации на оптические керамические материалы, влияние специфических особенностей строения нанокерамик на радиационные процессы на сегодняшний день исследованы недостаточно полно. Знание таких закономерностей имеют первостепенное значение в расширении применения материалов в лазерной, сцинтилляционной и др. областях техники.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось сравнительное исследование радиационно-стимулированных явлений в монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce) и выявление общих и специфичных особенностей протекания радиационных процессов с учетом микро- и наноструктуры.

### Достижение этой цели требовало решения следующих задач:

исследование спектрально-люминесцентных и радиационно-оптических характеристик исследуемых материалов;

установление закономерностей радиационного дефектообразования в монокристаллах и нанокерамиках;

выявление общих и специфических особенностей радиационностимулированных процессов в монокристаллах и нанокерамиках;

определение характера валентных и конфигурационных изменений на примесных центрах;

определение характера влияния межграничных особенностей нанокерамик на радиационные характеристики

### **II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКПЕРИМЕНТОВ**

#### § 2.1 Выбор объектов для исследования и способ получения кристаллов

Объектами исследования являлись монокристаллы и нанокерамики фторидов кальция и фторидов бария, нелегированные и легированные примесями Yb, Ce. Выбор примеси иттербия и церия обусловлен широким практическим использованием в качестве активной среды лазера, активатора в люминофорах и Монокристаллы сцинтилляторах. выращены методом вертикальной направленной кристаллизации [80; с.339-356, 83; с.789-793]. В качестве ("чистильщика") использовался фторирующего агента фторид свинца. Спектральный анализ примесного состава показал, что после синтеза монокристаллов в них остаются следы свинца. Керамика получена методом горячего прессования [31; с.444-450, 85; с.82-109] из порошкообразного прекурсора, приготовленного по методике, описанной в [86; с.199-205, 87; с.1-17, 88; с.752-756]. Самофторирующийся прекурсор BaF<sub>2</sub>·HF, используемый при синтезе керамики, приводит к значительному очищению нанокерамики от примесей металлов.

Концентрация примесей в кристаллах составляла 0,1-3,6 моль % для  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> и 0,12 моль %  $BaF_2$ :Ce<sup>3+</sup>. Для измерений использовались образцы, вырезанные из монокристаллов и нанокерамик  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> и  $BaF_2$ :Ce<sup>3+</sup>, (в дальнейшем для краткости кристаллов и керамик) в виде параллелепипедов размером  $1 \times 5 \times 10$  мм<sup>3</sup> и полированные до оптического качества образцы, вырезанные из були.

#### §2.2. Методика экспериментов

Для изучения абсорбционных и люминесцентных характеристик, радиацинно-стимулированных явлений в монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me - Ca, Ba; TR - Yb, Ce) и выявления общих и специфичных закономерностей протекания радиационных процессов в этих материалах под действием ү- лучей, УФ - и видимого света нами использован комплекс оптических методов исследования. Снимали спектры оптического поглощения (ОП), фотолюминесценции (ФЛ), гамма люминесценции (ГЛ) в температурном интервале 77-300 К. Вкратце опишем эти экспериментальные методы.

#### §2.2.1. Облучение кристаллов

Образцы, вырезанные из кристаллов и керамики, облучались  $\gamma$  -лучами изотопа <sup>60</sup>Со со средней энергией  $E_{\gamma} \approx 1,25$  МэВ при мощности 200 Р/с дозами от  $10^5$  до  $10^8$  рад, при температуре канала ( $30 \div 40$  <sup>0</sup>С) в гамма-установке Института ядерной физики АН РУз. Для предотвращения воздействия дневного света на наведенные облучением центры окраски образцы оборачивали в алюминиевую фольгу. Перед облучением и исследованием поверхность образцов очищалась ацетоном или спиртом.

#### §2.2.2. Исследование спектров оптического поглощения

Спектры оптического поглощения (ОП) исходных и облученных образцов при комнатной температуре измеряли с помощью спектрофотометра «Лямбда 35» фирмы Перкин Элмер в диапазоне длин волн 190-1100 нм, спектрофотометра Specord M-40 в диапазоне длин волн 190-900 нм. Образцы жестко крепились на держателе. Для разделения перекрывающихся полос 57 измерялись спектры наведенного поглощения. Это осуществлялось путем снятия СП исследуемого образца относительно эталона.

#### §2.2.3. Исследования люминесцентных свойств материалов

1. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и их возбуждения в области от 200 до 800 нм измеряли на установке, собранной на базе монохроматоров-МДР-12 (ЛОМО), SPM-2 (CARLZEISS) (рис.2.1) на основе работы [89; с.8-15].



Рис.2.1. Блок схема установки для измерения ФЛ: 1-ксеноновая лампа, 2коллиматоры, 3- монохроматоры МДР-12 и SPM-2, 4-держатель для исследуемого образца, 5- фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-106), 6усилитель У5-11, 7- самописец Н-307/1, 8- блок питания ВС-22 для ФЭУ, 9лазерный источник марки ИЛГИ-503 (λ=337 нм) [89; с.8-15].

В качестве зондирующего источника использовалась мощная ксеноновая лампа. Возбуждающая часть содержала монохроматор МДР-12, регистрирующая часть – монохроматор SPM-20, спектры регистрировались ФЭУ-106 и через усилитель У5-11. Все измерения проводились при комнатной температуре. В измерениях интенсивности оптического поглощения (ОП) и

фотолюминесценции (ФЛ) ошибка экспериментов не превышала  $\sim$ 5 %, ошибка определения длины волн $\sim$  0,05 $\div$ 0,5 нм в зависимости от ширины щели прибора.

2. Исследование гаммалюминесценции (ГЛ) образцов при температурах 77-300 К проводились на у- установке ИЯФ АН РУз на видоизмененной установке, описанной в работе [90; с.30-32]. ГЛ возбуждалась гамма лучами источника <sup>60</sup>Со. Снятие спектров ГЛ проводилось на базе монохроматора МДР-12 фирмы «Карл-Цейс», спектры регистрировались с ФЭУ-106 в диапазоне 200-800 нм. Коррекция на спектральную чувствительность ФЭУ не производилась. Мощность дозы γ-источника <sup>60</sup>Со в канале составляла 300 Р/с. Принципиальная схема установки приведена на рис.2.2.

Источники у-лучей <sup>60</sup>Со находились на глубине пяти метров. В качестве светопровода использовалась алюминиевая труба, имеющая высокий коэффициент отражения (R~90 %).



Рис.2.2. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования ГЛ в области температур 77÷300 К [90; с.30-32]

1-поворотное зеркало (призма) с соединителем с КСВУ-12, 2- светопровод, 3массивный медный держатель образца, 4- дьюар с жидким азотом, 5-образец, 6термопара, 7- лед, 8- регистрирующий ход температуры, 9- монохроматор КСВУ-12, 10- синхронный двигатель СД-54, 11- ФЭУ с соединителем с КСВУ-12, 12- питание ФЭУ (ВС-22), 13- усилитель, 14- двух координатный самописец H-307/1.

#### §2.2.4. Методика отжига образцов

Исследованы термические стабильности наведенных у- облучением ПП. Для этого, образцы были облучены до насыщения интенсивностей ПП (до дозы 10<sup>8</sup> рад), выдерживались в темноте 6 месяцев. Отжиг образцов в воздухе производился в муфельной печи типа СНОЛ-16251/11-ИЗ IP20 с шагом в 50 °С в интервале температур 25-600 °С. При этом образцы нагревались до фиксированной температуры, выдерживались 30 минут, затем печь выключали. После ее остывания до комнатной температуры образцы извлекали и измеряли спектры ОП.

### III. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub>

# §3.1. Абсорбционные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе CaF<sub>2</sub>:Yb

В настоящей главе приведены результаты сравнительных исследований спектральных характеристик кристаллов CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> и нанокерамики на их основе под действием ү-облучения. Эти результаты опубликованы в работах [91; с.1-9, 92; с.11-14, 93; с.29-32, 94; с.260, 95; с.118, 96; с.9, 97; с.131-136, 98; с.170-179].

Спектры ОП исходных кристаллических и керамических образцов были похожими и содержали полосы поглощения (ПП) с максимумами при 214, 227, 263, 274, 320 и 365 нм в УФ- области, обусловленными ионами Yb<sup>2+</sup> (рис.3.1), а также группу линий при 860-1060 нм с максимумами при 922, 940, 945, 964, 978 и 1010 нм в ИК- области, связанными с ионами Yb<sup>3+</sup> (рис.3.2). ПП при 920–1007 нм соответствуют электронным переходам  ${}^{2}F_{7/2}-{}^{2}F_{5/2}$  ионов Yb<sup>3+</sup>, а при 214–360 нм – переходам из  ${}^{1}S_{0}(4f_{14})$  на уровни  $4f_{14}5d$  ионов Yb<sup>2+</sup> [74; с.3771-3786, 83; с.789-793]. Поскольку *f-d* переходы, в отличие от *f-f*, являются разрешенными, интенсивность их ПП отличается примерно в 10<sup>4</sup> [78; с.551-557].



Рис.3.1. Спектр ОП кристалла (1) и керамики (2) CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3 моль %) в УФ – области [98; с.173]



Рис.3.2. Спектр ОП кристалла (1) и керамики (2) CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3 моль %) в ИК - области спектра [98; с.173]

Под действием  $\gamma$ -облучения при комнатной температуре в интервале доз  $10^5$ - $10^8$  рад интенсивности всех полос ионов Yb<sup>2+</sup> в диапазоне 200-400 нм увеличиваются (рис.3.3, 3.4, 3.5, 3.6 кривые 2), интенсивности групп линий ионов Yb<sup>3+</sup> в области 860-1060нм несколько уменьшаются в обоих типах 62

образцов, что свидетельствует о валентном  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$  переходе на примесных ионах [30; 1470-1475, 74; с.3771-3786, 75; с.1476-1481, 76; с.254-256, 91; с.1-9]. При этом интенсивности всех полос  $Yb^{2+}$ , кроме полосы 320 нм, увеличиваются пропорционально дозе облучения, и соотношения их интенсивностей приблизительно сохраняются. Интенсивность полосы 320 нм увеличивается быстрее по сравнению с другими полосами.

Есть несколько сообщений об исследованиях свойств ионов Yb<sup>2+</sup> в выращенных кристаллах [30; с.1470-1475, 71; с.992-999, 72; с.235-241, 73; с.99, 74; с.3771-3786, 81; с.30-33, 82; с.348-352, 83; с.789-793, 99; с.279-284, 100; с.645-650, 101; с.1501-1521]. Спектр поглощения ионов Yb<sup>2+</sup> характеризуется четырьмя сильными полосами поглощения в УФ-области: A<sub>1</sub>=227 нм, A<sub>2</sub>=263 нм, A<sub>3</sub>=274 нм, A<sub>4</sub>=365 нм. Эти полосы согласуются с результатами других экспериментов и расчетов представленных в работах [32; с.264-268, 71; с.992-999, 74; с.3771-3786, 99; с.279-284, 100; с.645-650]. А<sub>1</sub> группа представляет собой неструктурированную широкую полосу и состоит из нескольких перекрывающихся полос [30; с.1470-1475, 99; с.279-284]. Для образца с высокой концентрацией ( $\geq$ 1 моль % YbF<sub>3</sub>), группа A<sub>4</sub> состоит из трех полос (максимумы при 358-360, 363 и 369 нм) как результат от A<sub>4</sub> полосы, разложенной на гауссовые пучки.

С течением времени интенсивности всех обнаруженных ПП Yb<sup>2+</sup> в обоих типах облученных образцов уменьшаются. Если интенсивности полос 214, 227, 260, 271 и 360 нм уменьшаются пропорционально друг относительно друга, то интенсивность полосы 320 нм по отношению к другим полосам уменьшается гораздо быстрее.



Рис.З.З. Спектры ОП в УФ- области исходного (1), γ- облученного дозой 10<sup>5</sup> рад
(2) и выдержанного в течение 1 суток после γ- облучения (3) кристалла CaF<sub>2</sub>YbF<sub>3</sub> (3,63 моль %) [91; с.З, 93; с.З0, 98; с.176]



Рис. 3.4. Спектры ОП в УФ - области исходного (1), γ- облученного дозой 10<sup>5</sup> рад (2) и выдержанного в течение 1 суток после γ- облучения (3) керамики CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3 моль %) [91; с.4, 93; с.30]



Рис. 3.5. Спектр ОП кристалла CaF<sub>2</sub>-Yb<sub>3</sub> (3,63 моль %) в ИК - области спектра:
1) исходного, 2) после γ- облучения дозой 10<sup>5</sup> рад;
3) через сутки после γ- облучения [92; с.12, 93; с.30]



Рис. 3.6. Спектр ОП керамики CaF<sub>2</sub>-Yb<sub>3</sub> (3 моль %) в ИК- области спектра:
1) исходного, 2) после γ- облучения дозой 10<sup>5</sup> рад;
3) через сутки после γ- облучения [92; с.12, 93; с.30]

Спектры поглощения Yb<sup>3+</sup> характеризуются очень широкой полосы в ближней ИК- области, что соответствует электронному переходу из основного состояния <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> к <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> возбужденных состояний ионов Yb<sup>3+</sup> [74; с.3771-3786, 101; с.1501-1521]. Структура этой группы связано с разделения кристаллического поля, поля с различными симметрий, порождена несколькими типами компенсации заряда, таких как интерстициальный фтор-иона в NN (С<sub>4v</sub>), NNN (C<sub>3v</sub>) или нелокального (O<sub>h</sub>) состояния, а также различные кластеры [99; с.279-284, 100; с.645-650, 101; с.1501-1521]. Самый сильный пик поглощения при Y<sub>4</sub>=978-980нм (в зависимости от концентрации); этот сдвиг происходит из-за больше  $Yb^{3+}$ различных кластеров, содержащих больше и ионов, И соответствует С<sub>2v</sub>, С<sub>3v</sub> или состояния Т<sub>2</sub> [73; с.99, 100; с.645-650]. Остальные пики, называемые Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> и Y<sub>3</sub> полосы, также наблюдаются несколькими исследователями, но есть некоторые расхождения между их спектров [74; с.3771-3786, 99; с.279-284, 101; с.1501-1521]. Например, резкое У<sub>1</sub>=922нм группа наблюдается в этой работе было не сообщили Kirton и McLaughlan [99; с.279-284], но было замечено другими авторами [78; с.551-557, 100; с.645-650, 101; с.1501-1521] и зависит от концентрации YbF<sub>3</sub> [30; с.1470-1475]. Интенсивность пиков У<sub>2</sub>=945нм возрастает с увеличением концентрации и немного сдвинута от 945нм в сторону более коротких длин волн (943нм). У<sub>3</sub> группа сообщили [74; с.3771-3786], [99; с.279-284] и [101; с.1501-1521]; мы наблюдали этот пик при 964нм, что соответствует кубической (O<sub>h</sub>) симметрии [74; с.3771-3786, 99; с.279-284, 101; с.1501-1521]; как концентрация увеличивает этот пик перемещается с большей длиной волны (966нм), которые могут быть отнесены к переходу тетрагональной сайта С<sub>4</sub>. Все пики поглощения возрастать по мере увеличения концентрации YbF<sub>3</sub> увеличивается.

При у-облучении образцов очень сильно уменьшается интенсивность полосы 978 нм, несколько уменьшаются интенсивности полос с максимумами 945, 966 и 990 нм, увеличивают свои интенсивности полосы с максимумами 920 и 962 нм (рис.3.7 и 3,8, кривые 1).



Рис.3.7. Разностные СП γ- облученного (дозой 10<sup>5</sup>рад) и необлученного (1), выдержанного в течение 1ч после облучения и исходного (2),выдержанного после облучения в течение 1 суток и исходного (3) образцов кристалла CaF<sub>2</sub>-Yb<sub>3</sub> (3 моль %) [92; с.12]

С увеличением дозы облучения ПП с максимумом при 978 нм смещается в длиноволновую область, и появляется слабо интенсивная ПП с максимумом при 981 нм. О последней полосе было отмечено в работе Киртона [99; с.279-284], которую связывают с ионами Yb<sup>3+</sup>, имеющих тригональную симметрию в кристаллической структуре- центрами C<sub>3v</sub>.



Рис.3.8. Разностные СП γ- облученного (дозой 10<sup>5</sup>рад) и исходного (1), выдержанного после облучения в течение 1ч и исходного (2),выдержанного после облучения в течение 1-х суток и исходного(3) образцов керамики CaF<sub>2</sub>-Yb<sub>3</sub> (3 моль %) [92; с.12]

Следует отметить, что после облучения дозой 10<sup>5</sup> рад в керамических образцах уменьшение интенсивности ПП при λ=979 нм по сравнению с кристаллом в ~3,5 раза меньше, при этом увеличение интенсивности ПП в области 910-925 нм в керамических образцах несколько больше, чем в кристаллических образцах (рис.3.9).

После прекращения облучения идёт процесс восстановления спектров, однако через сутки они не полностью восстанавливаются до состояния в необлученных образцах (рис.3.5, 3.6, кривые 2 и 3; рис.3.10). Через сутки после облучения число центров, обусловленных полосами поглощения с максимумами 262, 274, 320 и 364 нм в облученных образцах несколько больше, чем в исходном необлученном состоянии, однако концентрация центров, связанных с полосами поглощения 945, 965, 978 нм – меньше (рис.3.5, 3.6, кривые 3, рис.3.10).



Рис.3.9. Разностные СП: 1) γ- облученного (дозой 10<sup>5</sup>рад) и исходного необлученного образца кристалла; 2) то же для керамики CaF<sub>2</sub>:Yb<sub>3</sub> (3 моль %)



Рис.3.10. Разностные СП, выдержанных в течение 1 суток после облучения (дозой 10<sup>5</sup>рад) и исходного образцов для монокристалла (1) и керамики (2) на основе CaF<sub>2</sub>-Yb<sub>3</sub> (3 моль %).

Сопоставление разностных спектров, облученных и выдержанных монокристаллических и керамических образцов (рис. 3.7, 3.8, 3.9 и 3.10)

показывает с одной стороны наличие общих тенденций, с другой – отличительные особенности процессов, протекающих в монокристаллических и керамических образцах во время облучения и в процессе их выдержки после облучения. Основными отличиями являются:

1) существенно малое количество ионов Yb<sup>3+</sup>, переходящих в состояние Yb<sup>2+</sup>, в керамиках по сравнению с монокристаллами;

2) быстрое, по сравнению с монокристаллами, восстановление Yb<sup>3+</sup>центров в облученных образцах до исходного состояния в керамиках;

3) изменение соотношения различных Yb<sup>3+</sup> центров в облученных образцах. Предполагается, что эти отличия обусловлены наличием большого количества межграничных поверхностей в керамических образцах.

Анализ и сопоставление спектров оптического поглощения исходных, облученных и выдержанных в течение различного времени после облучения образцов показывает, что в материалах при облучении и выдержке после облучения, кроме  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$  переходов, происходят сложные  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  преобразования внутри самих  $Yb^{3+}$ - состояний. Например, в обоих типах образцов после ү-облучения полоса в области 922 нм, обусловленная кубическими О<sub>h</sub> центрами, увеличивается, что свидетельствует об образовании новых кубических трехвалентных состояний ионов  $Yb^{3+}$  при облучении за счет распада больших кластеров.

Согласно [26; с.1-12, 30; с.1470-1475, 74; с.3771-3786, 77; с.1007-1012, 78; с.551-557], поглощение, наблюдаемое в образцах CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> в области 900-1000 нм, обусловлено следующими примесными состояниями: полосы с максимумами в 922 и 962 нм связаны с кубическими, 964 нм – тетрагональными, 910, 936, 966 и 976 нм – тригональными центрами; а полосы 945,6 и 956 нм обусловлены малыми кластерами и 978нм – гексагональными кластерами.

Наши эксперименты показали, что полосы 922, 965 и 978 нм являются сложными и в этих полосах перекрываются полосы поглощения нескольких 70 центров Yb<sup>3+</sup>. Об этом свидетельствует сопоставление наших результатов с результатами исследования температурной зависимости поглощения кристаллов CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> в работе [74; с.3771-3786]. Интересно то, что те полосы, которые уменьшают свои интенсивности при повышении температуры в необлученных образцах (920, 940, 962 и 976 нм), обнаруженные в работе [74; с.3771-3786] в облученных образцах, увеличивают свои интенсивности с увеличением времени выдержки образцов после облучения В наших экспериментах. Разностный спектр у-облученного и исходного образцов (рис.3.7 и 3.8) точно совпадает со спектром низкотемпературного поглощения необлученного образца, приведенного на рис.8 в работе [74; с.3771-3786]. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Во время облучения образцов гамма лучами междоузельные ионы фтора, получив энергию электронных возбуждений, удаляются от тетрагональных и тригональных центров, а также от малых и гексаметрических кластеров. При этом наряду с уменьшением этих центров (о чем свидетельствует уменьшение интенсивностей полос 940, 965 и 978 нм после облучения, см. рис.3.7, 3.8) увеличивается число кубических центров (происходит некоторое увеличение интенсивностей полос 922, 962 нм после облучения, см. рис.3.7, 3.8). На этих кубических Yb<sup>3+</sup> центрах могут захватываться электроны, переводя примеси в двухвалентное состояние. С течением времени Yb<sup>2+</sup> состояния могут термически ионизовываться, при этом увеличиваются кубические Yb<sup>3+</sup> центры, что стимулирует со временем увеличение интенсивностей поглощения полос с максимумами 922, 962 нм.

Так как спектры ОП являются нестабильными сразу после облучения и стабилизируются через сутки, составлены дозовые зависимости интенсивностей отдельных полос в интервале доз облучения 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup> рад через сутки после облучения (рис.3.11, 3.12). Видно, что интенсивности всех полос Yb<sup>2+</sup> увеличиваются в интервале доз 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup> рад и выходят на насыщение при дозе 10<sup>7</sup> рад. Если увеличение интенсивности всех полос в кристаллических образцах

происходит одноступенчато, то в керамических образцах увеличение интенсивности всех ПП, кроме полосы 320 нм, происходит в две стадии: первая стадия происходит до дозы 10<sup>6</sup> рад, а вторая стадия, как и в кристаллах, продолжается до дозы 10<sup>7</sup> рад.

На рис.3.13 и 3.14 приведены температурные зависимости изменения интенсивностей ПП при нагревании облученных образцов в интенрале 25-600 °C. Температурные зависимости температуры отжига ΠΠ В кристаллических и керамических образцах сильно отличаются. Если в кристаллах все ПП ионов Yb<sup>2+</sup> отжигаются одноступенчато, в температурном интервале 25-200 °C, то в керамике все полосы, кроме полосы 320 нм, отжигаются двухступенчато: первая ступень происходит в интервале 25-200 °С, которая соответствует отжигу полос в кристаллических образцах, а вторая протекает в интервале 200-600 °C.



Рис.3.11. Дозовая зависимость интенсивностей полос ОП кристалла CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> (3,6 моль %) через сутки после облучения (дозой 10<sup>8</sup>рад) для полосы: 1 – 360 нм; 2 – 320 нм; 3 – 271нм; 4 – 260нм; 5 – 227нм; и 6 – 214нм [91; с.4]


Рис.3.12. Дозовая зависимость интенсивностей полос ОП в керамике CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> (3 моль %) через сутки после облучения (дозой 10<sup>8</sup>рад) для полосы: 1 – 360 нм; 2 – 320 нм; 3 – 271нм; 4 – 260нм; 5 – 227нм; и 6 – 214нм [91; с.5]



Рис.3.13. Температурная зависимость интенсивностей полос ОП [91; с.5] кристалла CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> (3,6 моль %) через 6 месяцев после облучения (дозой 10<sup>8</sup>рад) для полос: 1 – 360 нм; 2 – 320 нм; 3 – 271 нм; 4 – 260 нм; 5 – 227 нм и 6 – 214 нм.



Рис.3.14. Температурная зависимость интенсивностей полос ОП керамики CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> (3 моль %) через 6 месяцев после облучения (дозой 10<sup>8</sup>рад) для полос: 1 – 360 нм; 2 – 320 нм; 3 – 271 нм; 4 – 260 нм; 5 – 227 нм и 6 – 214 нм [91; с.6]

Вероятнее всего, появление второй ступени объясняется наличием межзеренных переходных областей в керамических образцах. Если отжиг в монокристаллах обусловлен движением междоузельных ионов фтора F<sub>i</sub>.по пустым междоузельным положениям с одинаковой энергией активации, то в керамиках, междоузельные ионы фтора, кроме таких междоузельных пустот, движутся и по междоузельным положениям, расположенным в межзеренных переходных областях, энергия активации которых сильно отличается от энергии активации в нанокристаллических областях.

# §3.2. Радиационно-стимулированные Yb<sup>3+</sup> ↔ Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup> ↔ Yb<sup>3+</sup> превращения в монокристаллах и нанокерамиках на основе CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>

Результаты проведенных экспериментов показали, что интенсивность ПП в УФ и ИК областях зависят от концентрации примеси иттербия, введенных в кристаллы. С повышением концентрации активатора интенсивности полос и в УФ, и в ИК областях спектра увеличиваются (рис.3.15, 3.16, 3.17 и 3.18).



Рис.3.15. СП необлученного кристалла CaF₂-YbF3 в УФ–области;
1) 3 моль % YbF<sup>3+</sup>, 2) 3,6 моль % YbF<sup>3+</sup> (образец вырезан из начала були),
3) 3,6 моль % YbF<sup>3+</sup> (образец вырезан из конца були) [98; с.172]



Рис.3.16. СП необлученного кристалла CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> в ИК- области; 1) 3 моль % YbF<sup>3+</sup>, 2) 3,6 моль % YbF<sup>3+</sup> (образец вырезан из начала були), 3) 3,6 моль % YbF<sup>3+</sup> (образец вырезан из конца були) [98; с.172]



Рис.3.17. СП необлученной керамики CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> 3 моль % в УФ–области (образцы 1 и 2 вырезаны из разных участков керамики) [98; с.173]



Рис.3.18. СП необлученной керамики CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> 3 моль % в ИК –области (образцы 1 и 2 вырезаны из разных участков керамики) [98; с.173]

Измерение СП из разных частей выращенных кристаллов показало, что интенсивность ПП в УФ области разное, это указывает на то, что ионы Yb<sup>2+</sup> распределены по кристаллу неравномерно (см. рис. 3.15-3.18, таб.3.1). Для сравнения концентрации Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в исходных образцах, вырезанных из одного слитка, по методике [83; с.789-793] были рассчитаны коэффициенты поглощения отдельных полос, которые приведены в таблице 3.1, откуда видно, что если коэффициент поглощения в УФ больше, то в ИК области оно меньше или наоборот. Это явление наблюдается и в кристаллах, и в керамике при одинаковых концентрациях активатора. Следует отметить, что в кристаллах с повышеннием концентрации иттербия наблюдается уменьшение количества тетрагональных центров. Например, в кристаллах с концентрацией 3,6 моль % активатора (образец 2 и 3), для ПП с максимумом при  $\lambda$ =965 нм, коэфициенты поглощения равны ~0,123 и 0,115, а в кристаллах с концентрацией 3 моль % (образец 1) обр.1 он равняется ~ 0,135 (см.таб.3.1). Исходные коэффициенты поглощения в различных полосах в кристаллле и

Концентрация YbF3		228 нм	262 нм	274 нм	364 нм	922 нм	965 нм	978 нм
	обр. 1	0.23	0.24	0.14	0.38	0.475	0.135	1.331
Кристалл	(3 моль %)							
	обр. 2	1.19	1.05	0.58	1.60	0.482	0.115	1.356
	(3.6 моль %)							
	обр. З	1,07	0.96	0.54	1.50	0.498	0.123	1.374
	(3.6 моль %)							
	обр. 4	0.21	0.27	0.15	0.41	0.348	0.123	0.931
Керамика	(3 моль %)							
	обр. 5	0.22	0.29	0.16	0.42	0.339	0.115	0.895
	(3 моль %)							

керамике [98; с.173]

Облучение ү-лучами (при дозе  $10^5 \cdot 10^7$  рад) приводит к сильному изменению соотношения концентраций ионов трехвалентного и двухвалентного иттербия в кристаллах и в керамиках. При этом в обоих типах образцов трёхвалентные ионы уменьшаются, а двухвалентное состояние – увеличивается. В исходных образцах, где концентрация  $Yb^{2+}$  больше, после ү-облучения происходит меньше переходов  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ , а в образцах, где концентрация  $Yb^{2+}$  меньше, количество переходов  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$  больше. Валентное изменение ионов  $Yb^{3+}$  при облучении сильно проявляется в монокристаллах. Например, если самая интенсивная ПП в области 978 нм ионов  $Yb^{3+}$ , обусловленная большими кластерами, при облучении дозой  $10^5$  рад в монокристаллах (образец 1) уменьшается на  $\approx 21$  %, то в керамиках (образец 4) она уменьшается всего на  $\approx 4\%$  (см. таб.3.2).

## Таблица 3.2

# Соотношение коэффициентов поглощения кристаллла и керамики по конкретным полосам поглощения в ИК– области [98; с.174]

		Криста	лл	Керамика		
Максимум ПП		обр. 1	обр. 2	обр. 4	обр. 5	
λ (нм)		3 моль %	3.6 моль %	3 моль %	3 моль %	
922	K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub> .	1.017	1.012	1.034	1.050	
	K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	0.985	0.991	0.978	0.975	
	K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	1.008	1.002	1.011	1.024	
965	K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub> .	0.902	0.961	0.982	0.946	
	K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	1.097	1.025	1.018	1.055	
	K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	0.990	0.985	0.998	0.999	
978	K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub> .	0.792	0.905	0.961	0.971	
	K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	1.254	1.104	1.034	1.029	
	K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	0.993	0.999	0.993	0.998	

Здесь, К<sub>1</sub>- коэффициент поглощения исходного образца, К<sub>2</sub>- коэффициент поглощения облученного образца при дозе 10<sup>5</sup> рад, К<sub>3</sub>- коэффициент поглощения через сутки после облучения при дозе 10<sup>5</sup> рад.

Центры в двухвалентном состоянии также сильно проявляются в монокристаллах. Например, если самая интенсивная ПП ионов Yb<sup>2+</sup> в области 364 нм в монокристаллах после облучения дозой 10<sup>5</sup> увеличивается в 7,36 раз, то в керамике она увеличивается всего в 6,35 раз при одинаковых концентрациях активатора (таб.3.3).

Анализ и сопоставление спектров оптического поглощения исходных, облученных и выдержанных в течение различного времени после облучения образцов подтверждает вывод о том, что при облучении и выдержке после облучения исследуемых материалов в них, кроме  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$  переходов, происходят сложные  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  преобразования внутри самих  $Yb^{3+}$ - состояний. Например, после ү-облучения полоса в области 922 нм, обусловленная кубическими О<sub>h</sub> центрами, в обоих типах образцов увеличиваются, что свидетельствует о том, что при облучении за счет распада больших кластеров образуются новые кубические трёхвалентные состояния.

В керамических образцах  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  переходов больше, по сравнению с монокристаллами. В керамиках с концентрацией 3 моль % активатора в образце 4 (обр.4) после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  рад интенсивность ПП 922 нм увеличивается на  $\approx 5$  %, а в образце 5 (обр.5) на  $\approx 3$  %. В кристаллах образца 1 (обр.1) интенсивности этой полосы увеличиваются примерно на 1.7 % (см. таб.3.2).

Выдержка облучённых образцов в темноте при комнатной температуре показала, что спектры, обусловленные подвижностью квазинестабильных междоузельных ионов фтора, частично восстанавливаются. С течением времени интенсивности всех обнаруженных ПП ионов Yb<sup>2+</sup> в обоих типах облученных образцов уменьшаются. Через сутки спектры ОП образцов практически стабилизируются, при этом интенсивность полосы 320 нм уменьшается почти до уровня фона (таб.3.4 и рис.3.3, 3.4).

# Соотношение коэффициентов поглощения кристаллла и керамики по конкретным полосам поглощения в УФ – области [98; с.175]

CaF <sub>2</sub> -YbF <sub>3</sub>	Вид образца	228 нм	262 нм	274 нм	364 нм
	K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub> .	5.37	5.45	5.46	7.36
Кристалл	K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	0.73	0.74	0.73	0.56
(3 моль %)	K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	3.90	4.05	4.01	4.12
	$K_2/K_1$ .	3.65	3.60	3.58	6.35
Керамика	K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	0.76	0.82	0.79	0.69
(3 моль %)	K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	2.80	2.81	2.79	4.38

Таблица 3.4

Соотношение коэффициентов поглощения кристаллла и керамики по

	Кристалл CaF <sub>2</sub> -YbF <sub>3</sub> (3.6 моль %)						
Вид образца	228 нм	262 нм	274 нм	320 нм	364 нм		
$K_2/K_1.$	2.46	2.43	2.47	23.59	3.62		
K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	0.74	0.74	0.75	0.08	0.55		
K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	1.82	1.80	1.83	1.82	1.99		
	Керамика CaF <sub>2</sub> -YbF <sub>3</sub> (3 моль %)						
K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub> .	3.94	3.92	3.91	38.9	4.79		
K <sub>3</sub> /K <sub>2</sub>	0.77	0.61	082	0.09	0.55		
K <sub>3</sub> /K <sub>1</sub>	3.13	2.36	2.39	3.69	2.65		

На рис. 3.19 приведены разностные спектры поглощения образцов кристалла CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3,63 моль %).



Рис.3.19. Разностные СП:1) γ облученного (дозой 10<sup>5</sup> рад) - и исходного необлученного образца; 2) выдержанного после облучения в течение 1час и исходного; 3) выдержанного после облучения в течение один суток и исходного кристалла CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3,63 моль %). [98; с.176]

Из рис. 3.19 можно видеть, что интенсивность ПП с максимумом при λ=979 нм, обусловленная гексагональными кластерами, после выдержки образцов в течение 24 часов возвращается до исходного состояния, но полностью не восстанавливается. Интенсивность ПП с максимумом при λ=976 обусловленной тригональными центрами, после часа HM выдержки, восстанавливается. Это можно объяснить следующим образом: во время облучения образцов γ-лучами междоузельные ионы фтора, получив энергию электронных возбуждений, удаляются от тетрагональных и тригональных центров, а также от малых и гексаметрических кластеров. При этом наряду с уменьшением этих центров (о чем свидетельствует уменьшение интенсивностей полос 940, 965 и 978 нм м после у-облучения), увеличивается число кубических Yb<sup>2+</sup> центров в УФ- области и некоторое увеличение кубических О<sub>h</sub> центров ионов Yb<sup>3+</sup> в ИК- области. Удалённые междоузельные ионы фтора могут быть в 82

устойчивом или не устойчивом состояниях. Неустойчивые (т.е. не стабильные) ионы фтора со временем возвращаются в исходное состояние, в результате сначала появлятся тригональные Yb<sup>3+</sup> центры (976 нм), эти центры со временем образуют кластеры. Удалённые из кластера вследствие облучения некоторые ионы фтора не возвращаются в свои исходные состояния, в результате этого через сутки после облучения кластеры полностью не восстанавливаются до исходного состояния, что приводит к увеличению тригональных C<sub>3v</sub> и кубических O<sub>h</sub> центров Yb<sup>3+</sup>.

Были измерены СП образцов кристалла и керамики после облучения дозой  $10^8$  рад, после выдержки облученных образцов в течение 6 месяцев в темноте с последующим отжигом при температуре ~600 °C. Сравнительные измерения СП показали, что интенсивности ПП образцов керамики не возвращаются в исходное состояние. В кристаллах интенсивность ПП возвращается почти в исходное состояние (рис.3.20- 3.23). Можно сделать предположение о том, что под воздействием γ-облучения в монокристаллах и керамиках идут валентные преобразования ионов иттербия  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$  и структурные изменения вокруг ионов  $Yb^{3+}$ .

В процессе выдержки и после отжига метастабильные ионы фтора, которые покинули свои места, возвращаются в исходное состояние. Это обусловлено тем, что в кристаллах ионы фтора возвращаются в исходное состояние из-за отсутствия границ раздела, которые препятствуют их движению, однако остается и некоторое число повреждений в кристаллической структуре, где удерживаются междоузельные ионы фтора.

83



Рис.3.20. Спектры ОП кристалла CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3 моль %) в УФ- области: 1) исходный, 2) после отжига при 600 <sup>0</sup>С. [98; с.177]



Рис.3.21. Спектры ОП кристалла CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> (3 моль %) в ИК – области: 1) исходный, 2) после отжига при 600 <sup>о</sup>С [98; с.177]

В керамике такими участками могут быть границы раздела между зернами и "пустотами". После отжига керамики при температуре ~600  $^{0}$ С интенсивность 84

ПП не возвращается в исходное состояние, что указывает на то, что в процессе отжига изменяется ориентация кристаллитов в структуре керамики, вследствие этого могут видоизменяться пустоты, где и удерживаются междоузельные ионы фтора.



Рис.3.22. Спектры оптического поглощения образцов керамики  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> (3 моль %) в УФ- области: 1) исходного, 2) после отжига при 600 <sup>o</sup>C [98; c.177]



Рис.3.23. Спектры оптического поглощения образцов керамики  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> (3 моль %) в ИК – области: 1) исходного, 2) после отжига при 600 <sup>o</sup>C [98; c.177]

## §3.3. Люминесцентные свойства монокристаллов и керамики CaF<sub>2</sub>:Yb

Ни в кристаллических, ни в керамических образцах нами в спектральной области 200-800 нм ни до облучения, ни после облучения у-лучами возбудить фотолюминесценцию не удалось. Однако при возбуждении у - лучами при температуре жидкого азота (77 К) в обоих типах образцов обнаружена гаммалюминесценция (ГЛ), спектры которой для кристаллов и нанокерамики сильно отличаются. В монокристаллах наблюдается интенсивная полоса ГЛ с максимумом около 300 нм и очень слабая полоса в спектральном интервале 470-650 нм с максимумом ~550 нм (рис.3.24). Соотношение интенсивностей этих полос составляет ~15,5. В керамических же образцах интенсивности обеих полос сравнимы (рис.3.25), полоса 550 нм даже несколько интенсивнее, чем полоса 300 нм. При этом интенсивность полосы 300 нм в керамике в ~2 раза больше, чем в монокристалле.



Рис. 3.24. Гамма-люминесценция кристалла CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> при температурах: 1 – 77 K; 2 - 150 K; 3 - 250 K; 4 - 300 K [91; с.6]



Рис. 3.25. Гамма-люминесценция керамики CaF<sub>2</sub>:YbF<sub>3</sub> при температурах: 1 – 77 K; 2 - 150 K; 3 - 250 K; 4 - 300 K [91; с.7]

Полоса при 550 нм соответствует хорошо изученной люминесценции ионов Yb<sup>2+</sup> [73; с.99, 102; с.55-62,103; с.223-234]. Возможно, что полоса 300 нм обусловлена свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ) [104; с.69-97]. Об этом свидетельствует сильное уменьшение интенсивности этой полосы при увеличении температуры возбуждения до комнатной. Наблюдаемая структура в спектре люминесценции, по-видимому, обусловлена реабсорбцией части излучения АЛЭ ионами Yb<sup>2+</sup> в области их поглощения.

С увеличением температуры до комнатной интенсивность полосы 550 нм также уменьшается. При этом скорость снижения полосы 300 нм больше, чем полосы 550 нм. Уменьшение интенсивности полосы 550 нм обусловлено температурным тушением свечения ионов Yb<sup>2+</sup> [74; с.3771-3786].

### Выводы по главе 3

1. Спектры ОП исходных необлученных кристаллических и керамических образцов на основе  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> подобны и в спектральной области 200-800 нм содержат ПП, соответствующие наличию малой примеси двухвалентных ионов иттербия Yb<sup>2+</sup>, а в области 800-1100 нм – трехвалентных ионов иттербия Yb<sup>3+</sup>.

2. Интенсивности ПП в УФ- и ИК- областях зависят от исходной концентрации примеси иттербия, введенной в образцы. С повышением концентрации введенных активаторов в обоих типахобразцов интенсивности ПП и в УФ-, и в ИК- областях спектра увеличиваются. Соотношение интенсивностей ПП в УФ- и ИК- областях отличаются в разных участках одного и того образца при одинаковой концентрации иттербия, что обусловлено неравномерным распределением ионов Yb<sup>2+</sup> в образцах.

3. При облучении кристаллических и керамических образцов дозами 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup> рад концентрация двухвалентного иттербия увеличивается, и выходит на насыщение при дозе 10<sup>7</sup> рад. При одинаковых концентрациях иттербия в ИСХОДНЫХ образцах, В тех участках, где исходная относительная концентрацияионов Yb<sup>2+</sup> больше, в процессе у-облучения происходит меньшее преобразование ионов Yb<sup>3+</sup> в Yb<sup>2+</sup>, ав тех участках, гдеотносительная концентрация ионов Yb<sup>2+</sup> меньше, осуществляется больше переходов  $Yb^{3^+} \rightarrow Yb^{2^+}$ . Валентные изменения ионов  $Yb^{3^+}$  при облучении сильнее проявляются в монокристаллических образцах, т.е. существенно малое количество ионов Yb<sup>3+</sup> переходит в состояние Yb<sup>2+</sup> в керамиках по сравнению с монокристаллами

4. Под воздействием ү-облучения и в кристаллических, и в керамических образцах, кроме валентного преобразования ионов иттербия  $Yb^{3^+} \rightarrow Yb^{2^+}$ , происходят конфигурационные изменения вокруг ионов  $Yb^{3^+}$ , обуславливая различные  $Yb^{3^+} \rightarrow Yb^{3^+}$  переходы в структуре образцов. Конфигурационные

изменения проявляются больше в нанокерамических образцах, чем в монокристаллах.

5. Наведенные облучением в образцах полосы поглощения при комнатной температуре нестабильны, уменьшают свои интенсивности во времени, и через сутки после облучения стабилизируются в определенных значениях оптической плотности. Остаточные полосы после временной релаксации интенсивнее в образцах, облученных более высокими дозами ү-облучения.

6. Дозовые зависимости накопления наведенных ПП и температурные зависимости отжига в кристаллических и керамических образцах сильно отличаются: если в монокристаллах интенсивности всех ПП при наборе дозы увеличиваются, а при нагреве уменьшаются одиноступенчато, то в керамических образцах оба эти процесса происходят в две стадии. Эти отличия обусловлены наличием межграничных областей в керамических образцах, где и процесс накопления радиационных центров, и их отжиг существенно отличаются от процессов, происходящих в монокристаллах.

7. В обоих типах образцов  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> наблюдается полоса ГЛ с максимумом около 300 нм, обусловленная автолокализованнымии экситонами, и полоса с максимумом ~550 нм, приписываемая к дефектным комплексам, состоящим из ионов Yb<sup>2+</sup> и структурных нарушений флюорита. Если в монокристаллах доминирует свечение с максимумом 300 нм и интенсивность полосы 550 нм очень слабая, то в нанокерамиках интенсивности обеих полос сравнимы, полоса 550 нм даже несколько интенсивнее, чем полоса 300 нм. Это свидетельствует о том, что в структуре керамических образцов имеется много дефектных комплексов, включающих в свой состав ионы в Yb<sup>2+</sup>, которые участвуют в процессе люминесценции.

89

# IV. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub>

# § 4.1. Абсорбционные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub>

В настоящей главе приведены результаты исследований спектральных характеристик, обнаруженных нами в кристаллах и керамике BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, под действием γ - облучения. Эти результаты опубликованы в работах [105; с.252-256, 106; с.17-23, 107; с.133, 108; с.38-39, 109; с.200].

В СП необлученных кристаллов  $BaF_2$ :CeF<sub>3</sub> имеются интенсивные ПП с максимумами при 205, 285 нм (рис.4.1 кривая 1), обусловленные электронными f-d переходами ионов Ce<sup>3+</sup>. В СП необлученных керамических образцов кроме этих полос обнаружены дополнительные полосы в области 282нм и малоинтенсивная широкая полоса в области 250 нм (рис.4.1 кривая 2).



Рис.4.1. Спектры поглощения необлученных образцов монокристаллов (1) и нанокерамик (2) на основе BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> [105; с.253]

При комнатной температуре под действием  $\gamma$ - облучения дозой  $10^6$  рад кристаллы начинают окрашиваться, и в СП появляются наведенные ПП с максимумами 320, 345, 365, 435, 480, 610 и 750 нм (рис.4.2 кривые 1). Интенсивности этих полос увеличиваются с дозой облучения и выходят на насыщение при дозе  $10^7$  рад (рис.4.4). Однако эта окраска является нестабильной, и через 2 недели кристаллы обесцвечиваются (рис.4.2 кривые 2).



Рис.4.2. Спектры поглощения кристалла BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, γ- облученного дозой 5·10<sup>6</sup> рад сразу после облучения (1) и через 2 недели (2). [105; с.255]

Керамические образцы по сравнению с кристаллами являются радиационно-стойкими. Они под действием ү- облучения до дозы 10<sup>8</sup> рад не окрашиваются, и только начиная с 10<sup>8</sup> рад в СП наблюдается некоторый подъем в УФ- области и незначительное общее увеличение оптической плотности в видимой области, явных ПП не наблюдается (рис.4.3).



Рис.4.3. Спектры поглощения керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> γ- облученной дозой 10<sup>8</sup> рад [105; с.255]



Рис.4.4. Дозовые зависимости оптической плотности полос поглощения: 320 (1), 345 (2), 365 (3), 435 (4), 480 (5), 610 (6), 750 нм (7) для кристалла BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> [105; c.256]

Не исключено, что различие в радиационной стойкости кристаллов и керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> может быть связано с примесным химическим составом, а именно: следовые количества свинца, остающегося после улетучивания фторирующего агента в кристаллах, могут понижать его радиационную стойкость. Самофторирующийся прекурсор BaF<sub>2</sub>·HF, используемый при синтезе керамики, имеет преимущество с точки зрения химической чистоты получаемого продукта.

По-видимому, при синтезе керамических образцов в их структуре образуются новые дефектные состояния, которые обуславливают появление в спектре дополнительных по сравнению с кристаллами ПП и ФЛ. ПП с максимумом в 205 нм, обнаруживаемым в обоих типах образцов, могут быть обусловленны U- центрами [110; с.185]. Под действием облучения концентрация этих центров несколько увеличивается в обоих образцах, хотя количество таких центров в керамике значительно меньше при одинаковых дозах и условиях облучения.

## §4.2. Люминесцентные свойства монокристаллов и керамики BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub>

При возбуждении на полосе 285 нм необлученного кристалла BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>в спектре ФЛ наблюдаются полосы с максимумами при 305 и 320 нм (рис.4.5). В спектральной области 200–800 нм необлученного кристалла BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>другие полосы ФЛ не обнаружены. В спектре ФЛ необлученной керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>при возбуждении на полосе 285 нм кроме полос люминесценции 305 и 320 нм, имеющихся и в монокристаллах, обнаружена дополнительная широкая полоса с максимумом в области 550 нм (рис.4.6). Следует отметить, что, как и в работе [56; с.179-181], в керамических образцах по сравнению с кристаллами усиливается интенсивность полосы ФЛ при 305 нм относительно полосы при 320 нм.



Рис.4.5. Спектры фотолюминесценции при возбуждении на полосе 285 нм необлученного кристалла BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> [105; с.254, 106; с.20]



Рис.4.6. Спектры фотолюминесценции при возбуждении на полосе 285 нм необлученной керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> [105; c.254, 106; c.20]

Спектры возбуждения полос ФЛ 305 и 320 нм идентичны у необлученных кристаллических и нанокерамических образцов BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, в них имеются полосы с максимумом при285 нм (рис.4.7). В спектре возбуждения полосы ФЛ

550 нм керамического образца BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> наблюдаются полосы с максимумами при 250, 285 и 345 нм (рис.4.8). Полоса 285 нм – это полоса возбуждения полос ФЛ с максимумами 305 и 320 нм, поскольку она сильно перекрывается с полосами возбуждения 250 и 345 нм.



Рис.4.7. Спектры возбуждения керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> на полосах люминесценции 305 (1) и 320 нм (2) [105; с.255, 106; с.20]



Рис.4.8. Спектры возбуждения керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> на полосах люминесценции 550 нм [105; с.255, 106; с.20]

При возбуждении на хвосте полосы 250 нм (т.е. при  $\lambda$ в=240 нм) необлученной керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> обнаружены полосы ФЛ с максимумами при 305, 320, 380,425 и 550 нм (рис.4.9). Вклады полос 305 и 320 нм в свечение сильно уменьшаются при возбуждении на полосах 250 и 345 нм по сравнению со случаем возбуждения на полосе 285 нм, поскольку она обусловлена возбуждением полос ФЛ 305 и 320 нм на хвосте полосы возбуждения 285 нм. Это объясняется тем, что полоса возбуждения 285 нм сильно перекрывается с хвостами полос возбуждений 250 и 345 нм.



Рис.4.9. Спектр фотолюминесценции необлученной керамики BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> при возбуждении на хвосте полосы 250 нм (240 нм) [105; с.255, 106; с.20]

С другой стороны, в спектре возбуждения полосы ФЛ 550 нм интенсивность полосы возбуждения 250 нм имеет наименьшую интенсивность (рис.4.9). Поэтому полоса поглощения 250 нм не может быть полосой возбуждения свечения 550 нм, поскольку самая интенсивная полоса возбуждения этой полосы ФЛ находится при 345 нм. Считаем, что полоса 250 нм является возбуждением полосы ФЛ 550 нм. Возникновение полосы ФЛ 550 нм при возбуждении на полосе 285 нм обуславливается реабсорбцией свечения 320 нм, поскольку эта полоса ФЛ сильно перекрывается с полосой возбуждения 345 нм. С учетом этого полосу возбуждения 250 нм идентифицируем как возбуждение полосы ФЛ 425 нм.

Усложнение СП и ФЛ образцов керамики по сравнению с монокристаллом можно связать с наличием ионов церия, находящихся в дефектных позициях, а именно локализованных на межзеренных границах или дислокациях [60; с.794-800].

Излучение ионов церия в области  $\lambda$ =280-360 нм обусловлено электронными переходами 5d-4f в ионах Ce<sup>3+</sup>. Интенсивность люминесценции при рентгеновском возбуждении зависит от концентрации церия и достигает максимального значения при концентрации Ce<sup>3+</sup> 0,1 моль %. Дальнейшее увеличение концентрации церия приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Концентрационное тушение рентгеновской люминесценции церия может быть связано либо с увеличением вероятности безизлучательных переходов в возбужденных ионах церия, либо с уменьшением вероятности возбуждения ионов церия в процессе электронно-дырочной рекомбинации [61; с.1659-1680].

Нам не удалось надежно определить полосу возбуждения ФЛ 380 нм. Однако, с учетом того, что в работе [61; с.1659-1680] обнаружена полоса ФЛ с максимумом 370 нм, которая возбуждается на полосе 310 нм, можно сделать заключение, что обнаруженная нами полоса свечения 380 нм и есть полоса 370 нм, обнаруженная в [61; с.1659-1680]. Поэтому считаем, что полоса 380 нм возбуждается на полосе 310 нм.

Учитывая те факты, что:

97

1) Се1 центры обнаруживаются и в монокристаллах, и в нанокерамиках на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub>;

2) в монокристаллах при исследованной концентрации церия кроме Ce1 центров не обнаружена люминесценция других цериевых центров;

3) согласно работе [25; с.1356-1366] в монокристаллах BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> при концентрациях CeF<sub>3</sub> порядка 0.1 моль % в основном образуются одиночные тригональные цериевые центры, Ce1 центры нами идентифицируются как тригональные цериевые C<sub>3V</sub> центры.

С повышением концентрации примеси в структуре кристаллов щелочноземельных фторидов начинают проявляться парные и более сложные примесные центры, включая различные кластеры [23; с.1-38]. Исходя из этого факта, а также учитывая мнение авторов работы [61; с.1659-1680], Се2 центры нами приписываются к парным цериевым центрам, люминесценция которых вызвана 5d-4f-переходами в ионах Ce<sup>3+</sup>, смещенными в сторону более низких энергий из-за взаимодействия с другими соседними ионами Ce<sup>3+</sup>.

В работе [56; с.179-181] в оптической керамике на основе BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> в диапазоне длин волн от 300 до 450 нм была обнаружена люминесценция ионов церия. Авторы предположили, что это длинноволновое крыло люминесценции обусловлено оптическими центрами, возмущенными сравнению с П0 изолированными центрами, из-за изменения локального окружения примеси, связанного наличием различных дефектов или примесей в окружении церия. Последнее может быть связано с тем, что при синтезе керамических образцов в их структуре образуются монокристаллические зерна размером порядка 100 которыми образуется структура MKM, между тонкая слоистая нанометрических размеров [39; с.95-105, 45; с.5-12, 48; с.185-187], на границе монокристаллических зерен и между нанослоями регулярное кристаллическое строение нарушается. Растворение церия в матрице нанокерамики происходит в процессе спекания [87; с.1-17], это приводит к образованию новых дефектных 98

состояний вокруг примесей церия, расположенных на границах зерен и нанослоев, которые приводят к появлению в спектре дополнительных по сравнению с монокристаллами ПП и ФЛ примесных центров.

В работе [111; с.1392-1394] при исследовании люминесценции CeF<sub>3</sub> была обнаружена малоинтенсивная узкая полоса свечения с максимумом в 543 нм, которая приписана к интеркомбинационным переходам между синглетными и триплетными переходами внутри изолированного цериевого центра. Если природа обнаруженной нами полосы с максимумом 550 нм была бы обусловлена этим явлением, то эта полоса должна была появляться и в монокристаллических, и нанокерамических образцах. Кроме того, полосы люминесценции, связанные и с синглетными, и синглет-триплетными переходами должны были возбуждаться на полосах поглощения сингилетных переходов. Однако полоса люминесценции с максимумом при λ~550 нм нами обнаружена только в керамических образцах. Эти факты показывают, что полоса 550 нм не связана с интеркомбинационными переходами, а обусловлена созданием сложных дефектных состояний в межзеренных границах и границах между нанослоями.

Таким образом, в нанокерамиках на основе  $BaF_2:CeF_3$ , в отличие от монокристаллов, где наблюдается дублетная полоса люминесценции Ce1 центров ( $\lambda_{B03}$ =285 нм,  $\lambda_{U33}$ =305 и 320 нм), обнаружены дополнительные полосы люминесценции Ce2 ( $\lambda_{B03}$ =310 нм,  $\lambda_{U33}$ =370 нм), Ce3 ( $\lambda_{B03}$ =250 нм,  $\lambda_{U33}$ =425 нм) и Ce4 ( $\lambda_{B03}$ =345 нм,  $\lambda_{U33}$ =550 нм) центров. Ce1 центры идентифицированы как изолированные тригональные C<sub>3V</sub> центры, Ce2 центры – как парные цериевые центры, Ce3 и Ce4 центры – цериевые центры в комплексе различных дефектных состояний на границе в межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамиках.

99

### Выводы по главе 4

Установлено, что в монокристаллических образцах BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> в основном образуются тригональные цериевые C<sub>3V</sub> центры (обозначаемые как Ce1-центры), которые обуславливают появление полос люминесценции с максимумами в 305 и 320 нм (λ<sub>во3</sub>=285 нм).

Определено, что наличие межзеренных и межслойных граничных 2. областей В нанокерамиках приводит Κ образованию переходных дополнительных примесных цериевых центров по отношению Κ монокристаллам. В результате этого в спектрах поглощения нанокерамик образуются новые полосы с максимумами 282 и 250 нм, а в спектрах фотолюминесценции, кроме C<sub>3V</sub> центров, наблюдаемых в монокристаллических образцах, появляются дополнительные полосы с максимумами 370 нм (λ<sub>воз</sub>=310 нм), обусловленные Ce2 центрами, 425 нм (λ<sub>воз</sub>=250 нм) – Ce3 центрами, и 550 нм (λ<sub>воз</sub>=345 нм) - Се4 центрами.

**3.**Установлена природа обнаруженных новых цериевых центров в нанокерамических образцах: Ce2 центры идентифицированы как парные цериевые центры, Ce3 и Ce4 центры – цериевые центры в комплексе различными дефектными состояниями на межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамиках.

4.Установлено, что керамические образцы на основе BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> являются радиационно-стойкими по сравнению с монокристаллами на этой основе. Это явление обусловлено тем, что в отличие от монокристаллов, где междоузельные ионы фтора могут свободно удаляться от своих вакансий и в результате образуются центры окраски в вакансиях фтора, в керамических образцах из-за наличия межзерных и межплоскостных границ, междоузельные ионы фтора не могут удаляться от своих нанозерн, поэтому возвращаются на свои вакансии и рекомбинируют, поэтому дефекты не создаются.

100

5. Одна из причин различия в радиационной стойкости монокристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> может быть связана с примесным химическим составом. Следовые количества свинца, остающегося после улетучивания фторирующего агента во время синтеза в монокристаллах, могут понижать его стойкость. Самофторирующийся радиационную прекурсор BaF<sub>2</sub>·HF, используемый при синтезе керамики, приводит к значительному очищению обуславливать ЧТО может радиационную стойкость нанокерамики, нанокерамики на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертационной работе на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по физикоматематическим наукам на тему: «Радиационно-стимулированные явления в монокристаллах и нанокерамиках на основе MeF<sub>2</sub>-TRF<sub>3</sub> (Me–Ca, Ba; TR–Yb, Ce)» можно сделать следующие выводы:

1. Спектральные характеристики монокристалов и нанокерамик на основе  $CaF_2$ -YbF<sub>3</sub> до облучения близки и в спектрах поглощения образцов обоих типов в области 200-800 нм содержатся полосы, соответствующие наличию примеси двухвалентных ионов иттербия Yb<sup>2+</sup>, а в области 800-1100 нм – трехвалентных ионов иттербия Yb<sup>3+</sup>, которые входят в структуру кубических, тригональных, тетрагональных примесных центров, а также малых и больших кластеров монокристаллов и нанокерамик. С повышением концентрации введенной примеси интенсивности полос поглощения и ионов Yb<sup>2+</sup>, и ионов Yb<sup>3+</sup>, увеличиваются в обоих типах образцов. Соотношение интенсивностей ПП в УФ- и ИК- областях отличаются в разных участках одного и того же образца при одинаковой концентрации введенного иттербия, что обусловлено неравномерным распределением ионов Yb<sup>2+</sup> в образцах.

2. Под действием облучения гамма-лучами в пределах доз  $10^5$ - $10^8$  рад в кристаллических и керамических образцах CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> концентрация двухвалентных ионов иттербия увеличивается и выходят на насыщение при дозе  $10^7$  рад, при этом интенсивности полос трехвалентных ионов иттербия несколько уменьшаются. В тех участках необлученного образца, где исходная относительная концентрация ионов Yb<sup>2+</sup> больше, происходит меньшее число преобразований ионов Yb<sup>3+</sup> в Yb<sup>2+</sup>, а в тех участках, где относительная

102

концентрация ионов  $Yb^{2+}$  меньше, осуществляется больше  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$  переходов.

3. При одинаковых концентрациях примеси иттербия под действием облучения валентные превращения Yb<sup>3+</sup> → Yb<sup>2+</sup> происходят больше в монокристаллических образцах CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>, чем в нанокерамиках, что свидетельствует о более радиационной стойкости керамических образцов по сравнению с монокристаллами.

4. Под воздействием  $\gamma$ -облучения и в кристаллических, и в керамических образцах CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>, кроме валентного преобразования ионов иттербия Yb<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Yb<sup>2+</sup>, происходят конфигурационные изменения вокруг ионов Yb<sup>3+</sup>, обуславливая различные Yb<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Yb<sup>3+</sup> переходы в структуре образцов. Конфигурационные изменения проявляются больше в нанокерамических образцах, чем в монокристаллах, что обусловлено наличием межзеренных и межплосткостных границ раздела в керамических образцах.

5. Наличие межзеренных и межплосткостных границ раздела в керамических образцах CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> приводит к появлению двухступенчатого накопления и отжига центров Yb<sup>2+</sup> в нанокерамиках, где первая ступень, как и монокристаллах, обусловлена движением междоузельных ионов фтора F<sub>i</sub> в ненарушенной кристаллической фазе, а вторая ступень – движением F<sub>i</sub> в межзеренных и межплосткостных границах раздела.

6. Установлено, что в монокристаллических образцах BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> в основном образуются тригональные цериевые C<sub>3V</sub> центры (обозначаемые как Ce1-центры) которые обуславливают появление полос люминесценции с максимумами в 305 и 320 нм (λ<sub>во3</sub>=285 нм).

7. Наличие межзеренных и межслойных граничных переходных областей в нанокерамиках BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> приводит к образованию дополнительных примесных цериевых центров по отношению к монокристаллам. В результате этого в спектрах поглощения нанокерамик образуются новые полосы с максимумами 282 и 250 нм, а в спектрах фотолюминесценции, кроме  $C_{3V}$  центров, наблюдаемых в монокристаллических образцах, появляются дополнительные полосы с максимумами 370 нм ( $\lambda_{B03}$ =310 нм), обусловленных Ce2 центрами, 425 нм ( $\lambda_{B03}$ =250 нм) – Ce3 центрами, и 550 нм ( $\lambda_{B03}$ =345 нм) - Ce4 центрами.

8. Идентифицирована природа обнаруженных новых цериевых центров в нанокерамических образцах BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub>: Ce2 центры идентифицированы как парные цериевые центры, Ce3 и Ce4 центры – цериевые центры в комплексе с различными дефектными состояниями на межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамиках.

9. Установлено, что керамические образцы на основе BaF<sub>2</sub>:CeF<sub>3</sub> являются радиационно-стойкими по сравнению с монокристаллами на этой основе. Это явление обусловлено тем, что в отличие от монокристаллов, где междоузельные ионы фтора могут свободно удаляться от своих вакансий и образовывать центры окраски в вакансиях фтора, в керамических образцах из-за наличия межзерных и межплоскостных границ междоузельные ионы фтора не могут удаляться от своих нанозерн и возврашаясь на свои вакансии, ими рекомбинируются при этом дефекты не создаются.

10. Одна из причин различия в радиационной стойкости монокристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub> может быть связана отличием примесного состава монокристаллов и нанокерамик. Следовые количества свинца, фторирующего остающегося после улетучивания агента при синтезе  $BaF_2 \cdot CeF_3$ , его монокристаллов приводят к понижению радиационной стойкости. Самофторирующийся прекурсор BaF<sub>2</sub>·HF, используемый при синтезе керамики, значительно очищая нанокерамики от свинца, приводит Κ радиационной стойкости нанокерамики на основе BaF<sub>2</sub>-CeF<sub>3</sub>.

В заключении отметим, что полученные нами результаты были использованы зарубежными исследователями, которые сослались на наши 104 опубликованные статьи в своих работах [65; с.140-145, 66; с.50-54, 112; с. 313– 317, 113; с. 28435–28442, 114; с.83, 115; с. 178–184, 116; с. 1-7, 117; с. 70-78, 118; с. 153075].

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щеулин А.С., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И. Голографические среды на основе кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски. // СПб: СПбГУ ИТМО. – С.Петербург, 2009. – С.1–127.

2. Баранов А.И. Исследование процессов образования собственных радиационных дефектов в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов. // Диссертация канд. Физ. – мат. – Томск, 1971. –С.1–188.

3. Прохоров А.М., Осико В.В. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами. // Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А.В. Шубникова. – Москва: Наука, 1975. –С.407.

4. Ляпин А.А. Спектрально—лимюнесцентные свойства монокристаллов и крамики CaF<sub>2</sub>:Tm, CaF<sub>2</sub>:Ho и их применение в лазерной физике. // Автореф. канд. дис. Саранск, 2014. –С.1-28.

5. Степанов И.В., Феофилов П.П. О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита. // Доклады АН СССР. – Москва, 1956. –Т.108, №4. – С.615–618.

6. Осико В.В. Физико–химическая теория оптических центров в кристаллах флюорита с примесью редкоземельных элементов. // Рост кристаллов: Сб. науч. тр. –Москва, 1965. –Т.5. –С.373–382.

7. Осико В.В. Термодинамика оптических центров в кристаллах CaF<sub>2</sub>−TR<sup>3+</sup>. // Физика твердого тела. –С.Петербург, 1965. –Т.7, №5. –С.1294–1302.

8. Осико В.В., Щербаков И.А. Твердотельные лазеры. Часть I // Фотоника. – Москва, 2013. №3. –С.14–33.

9. Manthey W.J. Crystal Field and Site Symmetry of Trivalent Cerium Ions in CaF<sub>2</sub>. The C<sub>4v</sub> and C<sub>3v</sub> Centers with Interstitial–Fluoride Charge Compensator. // Physical Review. – USA, 1973. –V.8. –pp.4086–4098.

10. Сизова Т.Ю. Фотохромные центры окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных трехвалентными ионами.: Диссертация канд. Физ.– мат. – Иркутс, 2013. –С.1–104.

11. Radzhabov, Kurobory E.T. Cubic and tetragonal Ce<sup>3+</sup> ions in strontium fluoride. // Journal of Physics: Condensed Matter. –Great Britain, 2004. –V.16. –pp.1871–1877.

12. Corish J., Jacobs P.W.M., Catlow C.R.A., Ong S.H. Defect aggregation in anion– excess fiuorites. Dopand monomers and dimmers. // Physical Review B. –USA, 1982. –V.25. –pp.6425–6428.

13. Kiel A., Mims W.B. Linear Electric Field Effects in Paramagnetic Resonance for CeF<sub>3</sub>–F<sup>–</sup>. Tetragonal Sites in CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>. // Physical Review B. –USA, 1972. – V.6. –pp.34–39.

14. Kiel A., Mims W.B. Linear Electric Field Effects in Paramagnetic Resonance for Nd<sup>3+</sup> and U<sup>3+</sup> Tetragonal Sites in Fluorite Latices. // Physical Review B. –USA, 1973. –V.7. –pp.2917–2919.

15. Chi. Chung Yang, Lee S., Belovo A.J. Investigations of the weak trigonal Gd<sup>3+</sup> ESR center in alkaline–earth–fluoride crystals. // Physical Review B. –USA, 1976. – V.13. –pp.2762–2767.

16. Ranon U., Low W. Electron Spin Resonance of Er<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub>. // Physical Review. – USA, 1963. –V.132. –pp.1609–1611.

17. Ranon U., Yaniv A. Charge compensation by interstitial F ions in rare–earth– doped CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>. // Physics Letters. –USA, 1964. –V.9. –pp.17–19.

18. Andeen C., Link D., Fontanella J. Cluster–associated relaxations in rare–earth–doped calcium fluoride. // Physical Review. B. –USA, 1977. –V.16. –pp.3762–3767.

19. Kitts E.L., Crawford J.H. Relaxation of type–I dipolar complexes in calcium fluoride containing trivalent rare–earth impurities. // Physical Review B. –USA, 1974. –V.9. –pp.5264–5267.

20. Andeen C.G., Wintersgill M.C., Welcher R.J., Kimble R.J., Fontanella, Matthews G.E. Clustering in rare–earth–doped alcaline earth fluorides. // J. Phys. Q Solid State Phys. – USA, 1981. –V.14. –pp.3557–3574.

21. Kimble R.J., Fontanella J.J., Wintersgill M.C., Welcher P.J., Andeen C.G. Computer modelling of simple point defects in rare–earth doped alkaline–earth fluorides. // J. Phys. C: Solid State Phys. – Great Britain, 1982. –V.15. –pp.3441–3453.

22. Pack W., Manthey W.J., McClure D.S.  $Ce^{3+}$ – *Na* pairs in CaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>: Absorption and laser excitation spectroscopy, and the observation of hole burning. // Physical Review B. –USA, 1989. –V.40. –pp.9930–9944.

23. Basiev T. Search and Characterization of Optical Ceramics and Crystals for Diode–pumped Laser Oscillations. // AFRL–AFOSR–UK–TR–2013–0063. Russian Academy of Sciences Laser Materials and Technologies Research Center of General Physics Institute 38 Vavilov Street Moscow, 117942 Russia. 2012. – pp.1-38

24. Irina Nicoara, Mihai Munteanu, Eleonora Preda, Marius Stef. Some dielectric and optical properties of ErF<sub>3</sub>–doped CaF<sub>2</sub> crystals. // Journal of Crystal Growth. – Elsevier (Netherland), 2008. –V.310. –pp.2020–2025.

25. Казанский С.А., Рыскин А.И. Кластеры ионов III группы в активированных кристаллах типа флюорита. // Физика твердого тела. –С.Петербург, 2002. –Т.44. №8. –С.1356–1366.

26. Petit V., Camy P., Doualan J.L., Portier X. and Moncorgé R. Spectroscopy of Yb<sup>3+</sup>: CaF<sub>2</sub>: From isolated centers to clusters. // Physical Review B. – USA, 2008. – V.78. –pp.1–12.

27. Muto K. Absorption spectra and Zeeman effects of Tm<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub>. // Journal of Physics: Chem. Solids. –USA, 1973. –V.34. –pp.2029–2035.

28. Seelbinder M.B., Wright J.C. Site–selective spectroscopy of CaF<sub>2</sub>:Ho<sup>3+</sup>. // Physical Review B. –USA, 1979. –V.20, №10. –pp.4308–4320.
29. Strickland N.M., Jones G.D. Site–selective spectroscopy of Tm<sup>3+</sup> centers in CaF<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>. // Physical Review B. – USA, 1997. –V.56, №17. –pp.10916–10929.

30. Nicoara I., Stef M., Pruna A. Growth of  $YbF_3$ -doped  $CaF_2$  crystals and characterization of  $Yb^{3+}$  /  $Yb^{2+}$  conversion. // Journal of Crystal Growth. – Elsevier (Netherland), 2008. –V.310. –pp.1470–1475.

31. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A. CaF<sub>2</sub>: Yb laser ceramics. // Optical Materials. –USA, 2013. –V.35, №3. – pp.444–450.

32. Liangbi Su, Jun Xu, Hongjun Li, Lei Wen, Weiqiao Yang, Zhiwei Zhao, Jiliang Si, Yongjun Donga, Guoqing Zhou. Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb–doped and Yb, Na–codoped CaF<sub>2</sub> laser crystals by TGT. // Journal of Crystal Growth. – Elsevier (Netherland), 2005. –V.277, –pp.264–268.

33. Аминов Л.К., Куркин И.Н., Курзин С.П., Громов И.А., Мамин Г.В., Рахматуллин Р.М. Обнаруженное кубооктаэдрических кластеров La<sub>6</sub>F<sub>37</sub> в смешанных кристаллах (BaF<sub>2</sub>)<sub>1-х</sub>(LaF<sub>3</sub>)<sub>х</sub> методом ЭПР. // Физика твердого тела. – С.Петербург, 2007. –Т.49, №11. –С.1990–1993.

34. Hatch E., Parsons W.F., Weagley R.J. Hot-pressed polycrystalline CaF2:Dy2+ laser. // Applied Physics Letters. –USA, 1964. –V.5, №8. –pp.153–154.

35. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. // Брянск: Группа компаний «Десяточка». –Россия, 2012. –С.210.

36. Волынец Ф.К. Получение, структура и физико-химические свойства оптической керамики. // Оптико–механическая промышленность. – Москва, 1973. –№9. –С.48–51.

37. Волынец Ф.К. Оптические свойства и применение оптической керамики. // Оптико–механическая промышленность. –Москва, 1973. –№10. –С.47–57.

38. Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Оптическая фторидная

нанокерамика. // Российские нанотехнологии. – Москва, 2007. –Т.2, №5–6. – С.95–105.

39. Рыжиков Э.Н. Итоги и перспективы развития поликристаллических оптических материалов. // II Труды ГОИ. –Россия, 1985. –Т.58, №2. –С.181.

40. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Басиев Т.Т., Осико В.В. Получение нанопорошков твердых растворов M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (M=Ca, Sr, Ba; R=Ce, Nd, Er, Yb). // Журнал неорганической химии. – С.Петербург, 2007. –Т.52, №3. –С.364–369.

41. Кузнецов С.В. Синтез монокристаллов и нанопорошков твердых растворов фторидов щелочноземельных и редкоземельных металлов для фотоники.: Инс. им. А.М. Прохорова Ран. Автореф. канд. дис. – Москва, 2007. –С.1-20

42. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.В. Прозрачная керамика. // – Москва.: Энергия. 1980. – С.96.

43. Шапочкин Г.М. Спектроскопия фторидных кристаллов и нанокерамик, активированных церием, с применением синхротронного излучения: Автореф. дис. ... канд.физ.-мат.наук. – Москва: МГУ, 2009. –С.1-18.

44. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А, Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокомпозиты на их основе П. // Успехи химии. – Москва, 2006. –Т.75, №12. –С.1193–1211.

45. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В, Гарибин Е.А, Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В. Наноструктура оптической фторидной керамики. // Перспективные материалы. – Москва, 2010. – №5. – С.5–12.

46. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Д., Федоров П.П. Аномально высокая вязкость разрушения поликристаллического оптимального флюорита Суранского месторождения (Южный Урал) // II Доклады РАН. – Россия, 2006. –Т.406, №2. –С.180–182. 47. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Смирнов А.Н, Миронов И.А., Дукельский К.В., Гарибин Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т., Гайнутдинов Р.В. Измерение показателей поглощения образцов нанокерамики CaF<sub>2</sub>. // Квантовая электроника. –Москва, 2009. –Т.39, №10. – С.943–947.

48. Папов П.А, Дукельский К.Б, Миронов И.А, Смирнов А.Н, Смолянский П.Л, Феодоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводимость оптической керамики из CaF<sub>2</sub>. // РАН. –Россия, 2007. –Т.412, №2. –С.185–187.

49. Ladison J.L., Price J.J., Helfinstine J.D., Rosch W.R. Hardness, elastic modulus, and fracture toughness bulk properties in corning calcium fluoride. // Proceedings of SPIE. Optical Microlithography XVIII. –Bellingham (WA), 2005. –V.5754. – pp.1329–1338.

50. Chen M., Jiang W., Cheng J., Chu X. Research on the mechanical properties of CaF<sub>2</sub> crystal for ultra–precision machining. // Solid State Phenomena. –Switzerland, 2011. –V.175, –pp.77–81.

51. Попов П. А. // Теплопроводимость твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук Брянск. 2015. –512с.

52. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. Оптические керамики – строение, свойства, модели образования. // Доклады Академии наук. –Россия, 2008. –№9, –С.42–47.

53. Doroshenko M.E., Demidenko A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Jelinkova H., Konyshkin V.A., Krutov M.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Popov P.A., Shul J. // Progress in fluoride laser ceramics // Physica Status Solidi (c). – Elsevier (Netherland), 2013. –V.10, №6. –pp.952–957.

54. Shendrik Roman, Student Member, IEEE, and Evgeny Radzhabov. Temperature Dependence of Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> Emission in CaF, BaF, SrF. // IEEE Transacctions on nuclear science, –USA, June 2010. –V.57, –№3. –pp.1295-1299.

55. Моисеев Н. В., Попов П.А., Рейтеров В.М., Федоров П.П. // Теплоемкость и термодинамические функции гетеровалентного твердого раствора Ва<sub>0.70</sub>La<sub>0.30</sub>F<sub>2.30</sub>. // Конденсированные среды и межфазные границы. –Россия, 2010. –Т.12, №3. –С.243–246.

56. БагытовС.Х., Болясникова Л.С., Гарабин Е.А., Демеденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугикина А.А., Миронов И.А., Осика В.В., Феодоров П.П. Сцинтилляционная керамика BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> // Доклады академии наук. – Россия, 2008. –Т.422, №2. –С.179–181.

57. Dorenbos, P. // Fundamental limitations in the performance of Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> activated scintillators // Nuclear Science, IEEE Transactions on. –USA, 2010. – V.57. –pp.1162–1167.

58. Benemanskaya G, Garibin E, Gusev Y, Demidenko A, Ivanov S, Ivochkin V, et al. // Photosensors for PET scanner on the base of BaF<sub>2</sub> crystals. Nuclear Instruments Methods in Physical Research A. – Elsevier (Netherland), 2009. –V.610, №1. – pp.335–337.

59. Radzhabov E., Egranov A., Istomin A., Nepomnyashikh A., Ivashechkin V. Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals. // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A. –Elsevier (Netherland), 2005. –V.537. –pp.71–75.

60. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Черненко К.А., Ханин В.М. Микроструктура и сцинтилляционные характеристики керамики BaF<sub>2</sub>. // Неорганические материалы. –Москва, 2014. – Т.50, №7. –С.794–800.

61. Visser R., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Meijerink A., Blasse G. Energy Transfer Processes Involving Different Luminescence Center in BaF<sub>2</sub>:Ce. // Journal of Physics: Condensed Matter. –Great Britain, 1993. –V.5. –pp.1659–1680.

62. Luo J, Sahi S, Groza M, Selim F, Ma L, Chen W, et al. Luminescence and scintillation properties of BaF<sub>2</sub>: Ce transparent ceramic. // Optical Materials. –USA, 2016. –V.58. –pp.353–356.

63. Demidenko A.A., Garibin E.A., Gain S.D., GusevYu. I., Fedorov P.P., Mironov I.A., Michrin S.B., Osiko V.V., Rodnyi P.A., Seliverstov D.M, and Smirnov A.N. Scintillation parameters of BaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> ceramics. // Optical Materials. –USA, 2010. –V.32, №10. –pp.1291–1293.

64. Родный П.А., Гаин С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Спектрально– кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>:Ce. // Физика твердого тела. –С.Петербург, 2010. –Т.52, №9. –С.1780–1784.

65. Kato T, Okada G, Fukuda K, Yanagida T. Development of BaF<sub>2</sub> transparent ceramics and evaluation of the scintillation properties. // Radiation Measurements. – Elsevier (United Kingdom), 2017. –V.106. –pp.140–145.

66. Batygov S.Kh., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., and Academician Osiko V.V. Luminescence of Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2 +x</sub>:Ce<sup>3+</sup> Crystals. // Doklady Physics. –Springer (USA), 2016. –Vol. 61, No. 2. –pp. 50–54.

67. Seliverstov D.M., Demidenko A.A., Garibin E.A., Gain S.D., Gusev Yu.I., Fedorov P.P, Kosyanenko S.V., Mironov I.A., Osiko V.V., Rodnyi P.A., SmirnovA.N., and Suvorov V.M. New fast scintillatorson the base of BaF<sub>2</sub> crystals with increased light yield of 0.9 ns luminescence for TOF PET. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 695. –Elsevier (Netherland), 2012. –pp.369-372. 68. Шендрик Роман Юрьевич Механизмы переноса возбуждения вкристаллах щелочно – фторидов, активированных ионами церия и празеодима. // Автореферат канд. дис. МГУ. –Москва, 2011. –C.1-24

69. DeLoach L.D., Payne S.A., Chase L.L. Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications. // IEEE Journal of Quantum Electronics. –USA, 1993. –V.29. –pp.179–1190.

70. Krupke W.F. Ytterbium solid–state lasers. The first decade. // IEEE Journal of Quantum Electronics. –USA, 2000. –V.6. –pp.1287–1296.

71. Феофилов П.П. Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита. // Оптика и спектроскопия. –С.Петербург, 1956. –Т.1. –С.992–999.

72. Каплянский А. А, Феофилов П.П. Спектры двухвалентных ионов редких земель в кристаллах щелочноземельных фторидов. // Оптика и спектроскопия. – С.Петербург, 1962. –Т.13. –С.235–241.

73. Реут Е.Г. Природа люминесценции двухвалентных ионов Eu и Yb в кристаллах типа флюорита. // Оптика и спектроскопия. – С.Петербург, 1976. – T.40. – C.99–103.

74. Kaczmarek S.M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G. Optical study of Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>2+</sup> conversion in CaF<sub>2</sub> crystals. // Journal of Physics: Condensed Matter. –Great Britain, 2005. –V.17. –pp.3771–3786.

75. Irina Nicoara, Nicolae Pecingina–Garjoaba, Octavian Bunoiu. Concentration distribution of Yb<sup>2+</sup> and Yb<sup>3+</sup>ions in YbF<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> crystals // Journal of Crystal Growth. –Elsevier (Netherland), 2008. –V.310. –pp.1476–1481.

76. Liangbi Su, Jun Xu , Hongjun Li, Lei Wen, Yueqin Zhu, Zhiwei Zhao, Yongjun Dong, Guoqing Zhou, Jiliang Si. Sites structure and spectroscopic properties of Yb– doped and Yb, Na–codoped CaF<sub>2</sub> laser crystals. // Chemical Physics Letters. – Elsevier (Netherland), 2005. –V.406. –pp.254–258.

77. Marius Stef, Pruna M., Garjaoba P.and Niacora I. Influence of Impurities on the optical properties of YbF<sub>3</sub>–doped CaF<sub>2</sub> crystals. // Acta physica polonica. –Poland, 2007. –V.112, №5. –pp.1007–1012.

78. Shcheulin A.S., Angervaks A.E., Semenova T.S., Koryakina L.F., Petrova M.A, Fedorov P.P., Reiterov V.M., Garabin E.A., Ryskin A.I. Additive colouring of CaF<sub>2</sub>:Yb crystals: determination of Yb<sup>2+</sup> concentration in CaF<sub>2</sub>:Yb crystals and ceramics. // Applied Physics B. – Springer (USA), 2013. –V.111. –pp.551–557.

79. Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Феодоров П.П. Эффективная генерация монокристаллов твердых растворов CaF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup> при диодной лазерной накачке. // Квантовая электроника. –Москва, 2007. –V.37, №10. –C.934–937.

80. Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides. Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Opto–electronic Materials. // Ed. Capper P. N.Y.: Wiley, 2005. –pp. 339–356.

81. Low. Absorption Spectrum of Ytterbium in Single Cristal of Calcium Fluoride. // Journal of Chemical Physics –USA, 1962. –V.37. –pp.30–33.

82. Loh, E. Ultraviolet–Absorption Spectra of Europium and Ytterbium in Alkaline Earth Fluorides. // Physical Review. –USA, 1996. –V.184, №2. –pp.348–352.

83. Ангервакс А.Е., Щеулин А.С., Рыскин А.И. и др. Распределение двух– и трехвалентного иттербия при кристаллизации фторида кальция из расплава. // Неорганические материалы. –Москва, 2014. –Т.50, №7. –С.789–793.

84. Никифоров А.Е, Захаров А. Ю, Угрюмов М.Ю., Казанский С.А., Рыскин А.И., Шакуров Г.С. Кристаллические поля гексамерных редкоземельных кластеров во флюоритах. // Физика Твердого Тела. –С.Петербург, 2005. –Т.47, №.8. –С.1381.

85. Fedorov P.P. Fluoride laser ceramics. Handbook on Solid\_State Lasers: Materials, Systems and Applications. // Ed. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Wood–head, 2013. –pp.82–109

86. Luginina A.A., Baranchikov A.E., Popov A.I., Fedorov P.P. Preparation of Barium Monohydrofluoride BaF<sub>2</sub> HF from Nitrate Aqueous Solutions. // Mater. Res. Bull. –Elsevier (Netherland), 2014. –V.49, №1. –pp.199–205.

87. Лугинина А.А., Федоров П.П., Баранчиков А. Е., Осико В.В., Гарибин Е.А. Способ получения порошка фторида бария, активированного фторидом церия, для сцинтилляционной керамики. // Патент RU 2545304 от 24.02.2015, приоритетот 27.06.2013. –С.1-17.

88. Batygov S. Kh., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V, Fedorov P.P. X– Ray Luminescence of BaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> Powders. // Nanosystems. –Russian, 2014. –V.5, №.6. – pp.752–756.

89. Sole J., Bausa L., Jaque D. An Introduction to the optical spektroskopy of inorganic solids. // John Wiley & Sons, LTd. –England, 2005. –pp.8–15.

90. Каипов Б., Вахидов Ш. Излучение кристаллов CaF<sub>2</sub>−Eu<sup>3+</sup>, возбуждаемое γ– лучами. // В кн.: Радиационные явления в диэлектриках и полупроводниках. –«Фан», Ташкент, 1969. –С.30–32.

91. Ашуров М.Х., Бойбобоева С.Т., Нуриддинов И., Гарабин У.А., Демеденко А.А., Кузнесов С.В., Феодоров П.П. Радиационные характеристики кристаллов и керамик фторида кальция, легированных иттербием. // Неорганические материалы. –Москва, 2016. Т.52, №8. –С.1–9.

92. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационно– стимулированные Yb<sup>3+</sup>–Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> превращения в монокристаллах и нанокерамиках CaF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub>. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. –Ташкент, 2019. –Т.1. –С.11–14.

93. Ашуров М.Х., Нуриддинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационно– стимулированные Yb<sup>3+</sup>–Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> превращения в монокристаллах и нанокерамиках CaF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub> // Фундаментальные и прикладные вопросы физики. // Труды международной конференции. –Тошкент, 2017. –С.29–32.

94. Ашуров М.Х., Нуриддинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационно–оптические свойства монокристаллов и нанокерамик на основе CaF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub>. // Труды 11–я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика». –Алматы, 2017. –С.260.

95. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Бойбобоева С.Т. Радиационные изменения иттербиевых центров в монокристаллах и нанокерамиках на основе CaF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub>. // Труды 12–я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика». –Алматы, 2019. –С.118.

116

96. Ашуров М.Х., Нуриддинов И., Бойбобоева С.Т. Исследование радиационно– индуцированных Yb<sup>3+</sup>–Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> превращений в монокристаллах и нанокерамиках на их основе CaF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub>. // «Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва техналогиялари» Республика илмий–амалий анжумани материаллари. –Андижон, 2015. –С.9.

97. Ашуров М.Х., Нуриддинов И., Бойбобоева С.Т., Саидахмедов К.Х. Радиационное стимулированные изменения иттербиевых центров в монокристаллах и нанокерамиках на их основе CaF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub>. // «Ядро физикаси ва ядровий технологиялар» Ўзбекистон ёш физиклари V Республика анжумани. – Тошкент, 2018. –С.131–136.

98. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Бойбобоева С.Т. свойств Исследование радиационно-стимулированных оптических В  $CaF_2 - YbF_3$ . // XXIX монокристаллах И нанокерамиках на основе Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» 08–13 июля, 2019. – Россия. Севастополь, 2019. – С.170–179.

99. Kirton J., Mclfughlan S.D. Correlation of electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>. // Physical Review. –USA, 1967. V.155, №2. – pp.279–284.

100. Щеулин А.С., Федоров П.П., Рыскин А.И. и др. Аддитивное окрашивание оптической керамики CaF<sub>2</sub>. // Оптика и спектроскопия. –С.Петербург, 2011. – Т.110, № 4. –С.645–650.

101. Ito M., Gotaudier C., Yannick G., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G. Cristal Growth,  $Yb^{3+}$  Spectroskopy, concentration quenching analysis and potentiality of lazer emission in  $Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ . // Journal of Physics: Condensed Matter. –Great Britain, 2004. –V.16, Nº8. –pp.1501–1521.

102. Gorbulev V.A., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Interaction of Oxyfluorides of Rare Earth Elements with Fluorides Having the Fluorite Structure. // Journal of the Less–Common Metals. – Elsevier (Netherland), 1980. –V.76, №1–2. –pp.55–62.

103. Lizzo S., Meijerink A., Dirksen G.J., Blasse G. Luminescence of Divalent Ytterbium in Magnesium Fluoride Crystals. // Journal of Luminescence. –Elsevier (Netherland), 1995. –V.63, №5. –pp.223–234.

104. Beaumont J.A., Hayes W., Summers G.P., Twiddel J.W. An Investigation of Trapped Holes and Trapped Exsitons in Alkaline Earth Fluorides. // Proceedings of the Royal Soceity A. –London, 1970. –V.315. –pp.69–97.

105. Феодоров П.П., Ашуров М.Х., Бобоярова Ш.Г., Бойбобоева С.Т., Нуриддинов И., Гарабин У.А., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н. Спектрально– люминесцентные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub> легированного CeF<sub>3</sub>. // Неорганические материалы. –Москва, 2016. –T.52, №2. –C.252–256.

106. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Многотипность цериевых центров в оптических нанокерамиках на основе BaF<sub>2</sub>–CeF<sub>3</sub>. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. –Ташкент, 2019. –Т.5. –С.17–23.

107. Ашуров М.Х., Бойбобоева С.Т. Исследование радиационный характеристик кристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub>–CeF<sub>3</sub>. // Седьмая международная конференция по физической Электронике IPEC–7. –Тошкент, 2018. –С.133.

108. Нуритдинов И., Бобоярова Ш.Г., Ахмедова И.А., Бойбобоева С.Т. Радиационные центры окраски в кристалле BaF<sub>2</sub>, обусловленные примесью Yb. // «Назарий ва ядро физикасининг долзарб муаммолари» илмий конфаренцияси тезислар туплами. –Тошкент, 2015. –Б.38–39.

109. Ashurov M.Kh., Nuritdinov I., Boyboboyeva S.T. Investigation of the radiation characteristic of crystals and nanoceramics on the basis of BaF<sub>2</sub>–CeF<sub>3</sub>. // The ninth international conference «Modern problems of nuclear physics and nuclear technologies» September 24–27, –Tashkent, 2019. –pp.200.

110. Hongting Shi. Defect structure and optical properties of alkaline–earth uorides. // A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. University of Osnabrück, – Osnabrück, 2007. –pp.185.

111. Снигирева О.А., Соломонов В.И. // Роль ионов Се<sup>2+</sup> в люминесценции фторида церия. // Физика Твердого Тела. –С.Петербург, 2005. –Т.47, №8. – С.1392–1394.

112. Sorokin N.I., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. and Sobolev B.P. // Ionic Conductivity of BaF<sub>2</sub> + ZnF<sub>2</sub> + CdF<sub>2</sub> + YbF<sub>3</sub> Optical Fluoride Ceramic. // Inorganic Materials. – Moscow, 2017. –V.53, №3. –pp.313–317.

113. MacKeen C., Bridges F., Seijo L., Barandiarán Z., Kozina M., Mehta A., Reid M.F. and Wells J.P.R. // The Complexity of the CaF<sub>2</sub>:Yb System: A Huge, Reversible, X-ray Induced Valence Reduction. // Journal of Physical and Chemistry C. –ACS (USA), 2017. –V.121. – p.28435-28442.

114. MacKeen Caveron // Local structure of metastable defect complexes and phase transitions. // Scientific Bulluten of University of California, Santa Cruz, ProQuest Dissertations Publishing. –UK, 2019. – pp.83.

115. Li J., Chen X., Tang L., Li Y., Wu Y. Fabrication and properties of transparent Nd-doped BaF2 ceramics. // Journal of American Ceramic Society. – ACS (USA), 2019. –V.102. –p.178–184.

116. Nicoara I., Stef M., Vizman D. // <u>Influence of growth conditions on the optical</u> <u>spectra of gamma irradiated BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals.</u> // Journal of Crystal Growth. – Elsevier (Netherland), 2019. –V.525. –pp.1-7.

117. Nicoara I., <u>Stef</u> M., Vizman D., <u>Negut</u> C.D. // <u>Gamma–rays induced color</u> <u>centers in Pb<sup>2+</sup> doped CaF<sub>2</sub> crystals</u>. // Radiation Physics and Chemistry. –Elsevier (Netherland), 2018. –V.153. –pp.70–78.

118. Chen X., Wu Y. <u>High concentration Ce<sup>3+</sup> doped BaF<sub>2</sub> transparent ceramics</u>. // Journal of Alloys and Compounds. –Elsevier (Netherland), 2020. –V.817, №15. – pp.153075.