

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ

Л. А. ЛИСИЦЫНА

(Представлена научным симинаром физико-технического факультета)

Фториды щелочноземельных металлов имеют решетки типа флюорит. Эта решетка представляет собой вставленную одна в другую кубическую решетку, состоящую из ионов  $F^-$  и гранецентрированную решетку из ионов  $Ca^{2+}$  (рис. 1). Параметр решетки для  $CaF_2$  равен  $5,45\text{Å}$ , для  $SrF_2$  —  $5,78\text{Å}$ , для  $BaF_2$  —  $6,19\text{Å}$ .

При комнатной температуре в этих кристаллах основным типом дефектов являются антифренкелевские дефекты [1, 2, 3], представляющие собой вакансии галоида и ион галоида в межузлии. Число анионных вакансий и ионов в межузлии можно изменять путем введения в кристалл примеси. При введении в решетку кристалла одновалентных ионов примеси  $Me^+$  наблюдается замещение ионов  $Me^{2+}$  ионами  $Me^+$ , при этом компенсация заряда происходит путем образования дополнительного числа анионных вакансий [3, 2]. При введении в кристалл трехвалентных ионов примеси  $Me^{3+}$ , благодаря близости ионных радиусов  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$ , образование смешанных кристаллов  $Me^{2+} - Me^{3+}$  происходит по типу изоморфного замещения ионов  $Me^{2+}$  ионами  $Me^{3+}$  с образованием ионов  $F^-$  в межузлии. Последнее было доказано опытами по измерению постоянной решетки и плотности кристалла [4, 5], а также измерением электропроводности примесных кристаллов [2]. Видимо, близостью ионных радиусов кислорода и фтора ( $1,36\text{Å}$  и  $1,33\text{Å}$  соответственно) можно объяснить высокую химическую активность фторидов щелочноземельных металлов при взаимодействии с кислородом и водяными парами при нагревании кристаллов на воздухе. Кислород, замещая ионы фтора, может войти в виде гидроксильной группы  $OH^-$ , либо в виде ионов  $O^{2-}$ , образуя при этом в кристалле дополнительное число анионных вакансий. Присутствие кислорода является причиной появления красной флюоресценции кристалла [6], нескольких дополнительных полос в инфракрасной области спектра [7] и дополнительной полосы в ультрафиолете в интервале длин волн  $205 \div 220\text{ мкм}$  по данным различных авторов.

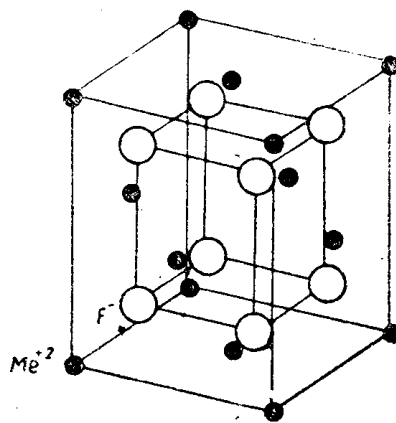


Рис. 1. Кристаллическая решетка типа флюорит

Взаимодействие с кислородом наблюдается и в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Так, Карас [8] отмечает, что при нагревании на воздухе ( $1000^\circ\text{C}$ , 8 мин.) наблюдается помутнение поверхности кристалла  $\text{SrF}_2$  и появление в спектре необлученного кристалла полосы поглощения с максимумом на 205 мкм. Незначительное загрязнение кислородом происходит и при аддитивном окрашивании этих кристаллов [9].

В более поздних работах по изучению оптических свойств щелочно-земельных фторидов большое внимание стали обращать на предысторию кристаллов с учетом их взаимодействия с кислородом, поскольку было обнаружено, что различие в окрашивании (как аддитивном, так и субтрактивном) от кристалла к кристаллу вызывается наличием кислорода, который может входить в кристалл во время выращивания, в процессе окрашивания [7, 10], при нагревании кристалла не только на воздухе, но и в инертной атмосфере [1, 2, 6, 11], при длительном хранении кристаллов на воздухе [1].

### Аддитивное окрашивание кристаллов $\text{CaF}_2$

Аддитивное окрашивание кристаллов  $\text{CaF}_2$  в парах металла имеет ряд особенностей.

По данным Смакулы [12], спектр аддитивного окрашенного кристалла не зависит от условий опыта и состоит (рис. 2) из четырех полос с максимумами на 225, 335, 400 и 580 мкм.

По данным Люти [13], спектр из четырех полос можно получить только при невысокой температуре окрашивания ( $500 \div 600^\circ\text{C}$ ). При окрашивании при более высокой температуре с последующим быстрым охлаждением, спектр кристалла состоит из так называемых  $\alpha$  и  $\beta$ -полос (рис. 3), лежащих на 370 и 520 мкм соответственно [14]. Ряд авторов, не указывая условия эксперимента, отмечает, что спектр кристалла  $\text{CaF}_2$ , окрашенного в парах металла, имеет полосы на 320, 370 и 570 мкм [15], на 380 и 550 мкм и сильное поглощение около 200 мкм [16].

Фонг и Джаком [10] обнаружили, что окрашивание при высокой температуре ( $850^\circ\text{C}$ ) с последующим медленным охлаждением вызывает появление спектра, состоящего из четырех полос с максимумами на 225, 335, 400 и 580 мкм, а окрашивание при этой температуре с последующим быстрым охлаждением сопровождается появлением полос с максимумами на 380 и 555 мкм. Измерение этого спектра при  $77^\circ\text{K}$  позволило выявить дополнительные полосы с максимумами на 733, 670 и 520 мкм.

Люти предлагает следующее объяснение полученным результатам: спектр, состоящий из четырех полос, появляющийся при слабом аддитивном окрашивании, обусловлен присутствием в кристалле какой-то приме-

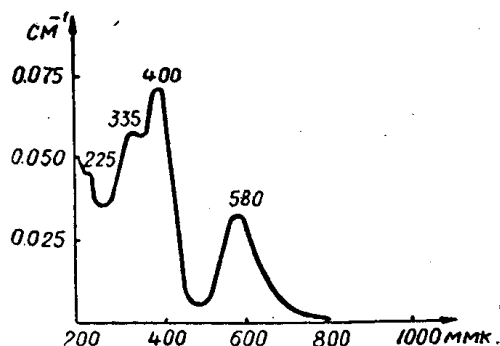


Рис. 2. Вид спектра поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  при аддитивном окрашивании [10, 12, 13] и при фотохимическом — [20—22]

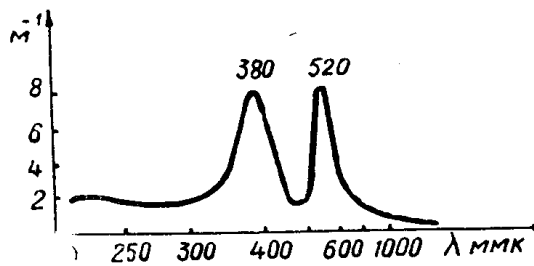


Рис. 3. Спектр поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  при сильном аддитивном окрашивании

си. При окрашивании кристаллов при высокой температуре с последующим медленным охлаждением спектр также состоит из четырех полос, однако в этом случае сильно повышается фон, обусловленный появлением в кристалле каллоида. Спектр из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос приписывается атомарно распределенному в кристалле кальцию. Люти предполагает, что этот спектр перекрывает спектр, состоящий из четырех полос. Однако измерения при  $-130^\circ\text{C}$  не дали возможность разрешить оба типа спектра, обнаружено только смещение  $\alpha$  и  $\beta$ -полос в сторону коротких длин волн и уменьшении их ширины. В работе [17] при окрашивании в парах металла особо чистых кристаллов авторы не наблюдали спектра из четырех полос, что является хорошим подтверждением предположения Люти.

Фонг и Джаком [10] считают, что быстрое охлаждение аддитивно окрашенных кристаллов  $\text{CaF}_2$  замораживает захваченные в процессе окрашивания электроны в некотором равновесном состоянии для данной температуры окрашивания ( $850^\circ\text{C}$ ). Появление четырех полос в спектре при окрашивании кристаллов с последующим медленным охлаждением объясняется установлением нового стабильного состояния для более низкой температуры. Таким образом, оба типа спектра авторы [10] в противоположность мнению Люти считают обусловленными не примесью, а локализацией электронов на собственных дефектах кристаллической решетки.

Бонтинк [14] для выяснения природы  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос высвечивал аддитивно окрашенные кристаллы поляризованным и неполяризованным светом  $\beta$ -полосы. Обнаружено сильное высвечивание  $\beta$ -полосы, незначительное уменьшение  $\alpha$ -полосы, появление дополнительных полос на 675, 750 и 825 мкм. Высвечивание светом  $\alpha$ -полосы вызывает незначительное уменьшение  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос и появление тех же самых дополнительных полос. На основе этих опытов делается вывод о взаимосвязи  $\alpha$ - и  $\beta$ -центров, о изотропности свойств центров, ответственных за  $\beta$ -полосу. Предлагаются модели центров:

- $\alpha$ -центр — пара антифренкелевских дефектов, захватившая электрон;
- $\beta$ -центр — электрон, локализованный на анионной вакансии.

Однако такая интерпретация  $\alpha$ -полосы опровергается работами Арендса и Карраса [9, 18], в которых предлагается модель  $\alpha$ -центра, как электрона, захваченного на анионной вакансии. В работе [18] приведен спектр ЭПРа аддитивно окрашенного кристалла  $\text{CaF}_2$ , показано, что относительное изменение интенсивности линий сверхтонкого взаимодействия в спектре ЭПРа хорошо согласуется с теоретическим расчетом по взаимодействию электрона в анионной вакансии с ионами ближайшего окружения в структуре  $\text{CaF}_2$ . Из опытов по влиянию высвечивания в  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосах на спектр оптического поглощения и сигнал ЭПРа кристалла получено, что высвечивание в  $\alpha$ -полосе вызывает уменьшение  $\alpha$ -полосы через 1,5 часа, полное исчезновение сигнала ЭПРа через 4,5 часа, незначительное уменьшение  $\beta$ -полосы и рост полос на 670 и 600 мкм. Высвечивание в  $\beta$ -полосе не влияет на сигнал ЭПРа, изменение спектра поглощения в этом случае в работе не приведено. Однако неполная корреляция кривых разрушения  $\alpha$ -полосы и сигнала ЭПРа, видимо, ставит под сомнение вывод автора о том, что сигнал ЭПРа обусловлен  $\alpha$ -центрами.

Гессик [19] на основе расчета предлагает модель  $\alpha$ -центра как центра, состоящего из анионной вакансии, захватившей два электрона ( $F'$ -центр).

Другой способ наведения центров окраски в кристаллах  $\text{CaF}_2$  — электролитическое окрашивание с острия катода. По данным Смакулы [12], Берили [20], в этом случае появляется спектр, состоящий из четырех

полос поглощения с максимумами на 225, 335, 400 и 580 *мк*, а по данным Мольво [1], спектр состоит из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос. В опытах Арендса [18] при окрашивании на воздухе при 750°C спектр кристалла состоял из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос и дополнительных полос на 750, 670 и 600 *мк*, значительные величины которых обусловлены, по мнению автора, вхождением в кристалл в процессе окрашивания на воздухе кислорода.

Причина появления двух типов спектров не изучена.

### Фотохимическое окрашивание кристаллов $\text{CaF}_2$

Облучение кристаллов  $\text{CaF}_2$  рентгеновскими лучами, электронами,  $\gamma$ -лучами, протонами вызывает появление в спектре поглощения добавочных полос (рис. 2) с максимумами на 225, 335, 400 и 580 *мк* [1, 17, 20—23].

С увеличением дозы облучения в рентгенизированных кристаллах наблюдается насыщение всех полос [14, 20, 22, 24], причем отмечается, что соотношение между всеми полосами с дозой облучения остается постоянным [20]. Одинаковое поведение всех полос при облучении, одинаковая скорость разрушения всех полос при термическом отжиге [20] позволили Берили предположить, что либо все четыре полосы обусловлены одним типом центров, имеющим различные энергетические уровни, либо существует несколько типов взаимосвязанных центров.

Автор настоящей статьи при изучении кривых роста полос поглощения с дозой протонного облучения обнаружила, что при дозах, значительно превышающих применявшиеся в работах [14, 20], наблюдается аномальное поведение полосы с максимумом на 580 *мк* [25]. Тогда как все остальные полосы насыщаются, кривая роста полосы на 580 *мк* имеет три стадии: первоначальный быстрый рост, затем насыщение и затем дальнейший рост полосы с дозой облучения. Делается вывод о различной природе дефектов, ответственных за полосу с максимумом на 580 *мк* и тремя остальными полосами.

Большую информацию о природе полос можно получить при изучении при низкой температуре спектров кристаллов, окрашенных при разных температурах. Однако работ в этом направлении пока еще очень мало. Измерение спектра поглощения при 77°K кристаллов, окрашенных электронами при комнатной температуре, дало своим результатом смещение в сторону коротких длин волн полос с максимумами на 225, 335 и 400 *мк* и в сторону длинных волн полосы с максимумом на 573 *мк* [3, 18]. Измерением спектра при 4°K [1] удалось добиться большего разрешения полос. Обнаружены две новые полосы в глубоком ультрафиолете на 186 и 194 *мк* и две очень слабых полосы на 265 и 285 *мк*, не замечено смещение полосы с максимумом на 400 *мк*; во всем остальном спектр при 4°K такой же, как и в работах [3, 12].

Окрашивание при 77°K вызывает появление спектра, состоящего из полос с максимумами на 270, 320 и 550 *мк*. Предполагается, что две последние полосы соответствуют полосам на 335 и 580 *мк* в спектрах кристаллов, окрашенных при комнатной температуре.

Отсутствие в спектре кристаллов, облученных электронами при 77°K полосы, соответствующих полосам на 400 и 225 *мк*, видимо, свидетельствует об иной структуре дефектов, ответственных за эти полосы по сравнению с полосами на 335 и 580 *мк*.

Идентичность спектров фотохимически и аддитивно окрашенных кристаллов однозначно определяет электронную природу всех четырех полос поглощения с максимумами на 225, 335, 400 и 580 *мк*.

Несомненно, что в процессе фотохимического окрашивания одновременно с электронными центрами окраски образуются и дырочные.

Полосы дырочной природы, видимо, лежат в далекой ультрафиолетовой области спектра, не доступной для измерения обычными кварцевыми приборами. Некоторые дырочные полосы, лежащие в близкой ультрафиолетовой области спектра, как обнаружено, не стабильны при комнатной температуре. Хейс и Твидел [26] в рентгенизованных при 77°К кристаллах  $\text{CaF}_2$  обнаружили полосу на 350 мкм. При нагревании кристалла полоса разрушается при 138°К.

Авторы приписывают этой полосе центр типа  $F_2^-$ , ориентированный по направлению  $\{001\}$ , так называемые  $V$ -центры.

В. А. Архангельская и Л. А. Алексеева [27] при облучении  $\gamma$ -лучами при 77°К кристаллов  $\text{CaF}_2$ , активированных редкоземельными ионами Nd, Dy, Ho, Er, Tm, обнаружили поглощения на 315 мкм, которые разрушаются при 300°К. Авторы предполагают, что эта полоса обусловлена собственными дефектами структуры  $\text{CaF}_2$ , так как положение полосы не зависит ни от вида активатора, ни от его концентрации. К сожалению, авторами не были проделаны опыты на чистых кристаллах  $\text{CaF}_2$ , однако не исключается возможность интерпретации этой полосы, как принадлежащей автолокализованным дыркам  $F_2^-$ . Сьерро [28] при изучении спектра ЭПРа естественных кристаллов  $\text{CaF}_2$ , рентгенизованных при 77°К, обнаружил сигнал от  $V_K$ -центра Хейса и Твидела. При 138°К одновременно с разрушением  $V_K$ -центров появлялась новая полоса, которая автором была приписана  $V_F$ -центрам-комплексам, состоящим из дырки  $F_2^-$  и катионной вакансии, лежащей в плоскости  $\{110\}$ . Отсутствие  $V^F$ -центров в синтетических кристаллах  $\text{CaF}_2$  объясняется автором следующим образом. В любом кристалле  $\text{CaF}_2$  всегда присутствует в силу близости радиусов примеси редкоземельных ионов. Однако компенсация заряда трехвалентного иона зависит от условий выращивания кристалла. При выращивании из расплава компенсация избыточного заряда трехвалентного иона осуществляется межузельными ионами  $F^-$ , при выращивании кристаллов из раствора (естественные кристаллы) компенсация осуществляется катионными вакансиями, которые и участвуют в образовании  $V_F$ -центров. Однако предположение автора о различных типах дефектов в естественных и синтетических кристаллах  $\text{CaF}_2$ , видимо, не найдут подтверждения, поскольку одинаковое поведение этих кристаллов в процессе фотохимического и аддитивного окрашивания, в процессе термического отжига говорит не в пользу выдвинутого предположения.

Таким образом, обнаружить дырочные полосы при комнатной температуре пока не удастся. Как указывалось выше, все четыре полосы в спектре окрашенных кристаллов  $\text{CaF}_2$  имеют электронную природу. С целью выяснения моделей центров, ответственных за эти полосы, рядом авторов [3, 11, 24, 29, 30] применяется следующий метод: в кристалл вводится заведомо известный тип дефектов и выясняется его влияние на характер спектра поглощения. Известно, что при введении  $\text{CaF}_2$  ионов редких земель компенсация избыточного положительного заряда осуществляется ионами  $F^-$  в межузлии, концентрация которых возрастает по сравнению с равновесной. По данным Смакулы [30] при введении примеси иттрия в спектре облученного кристалла дополнительных полос не возникает, наблюдается только увеличение всех четырех полос спектра, при больших концентрациях активатора по сравнению со всеми остальными сильно увеличивается полоса с максимумом на 400 мкм. Делается предположение, что за эту полосу ответственны атомы фтора в межузлии.

При введении примеси Na в кристаллах вводится дополнительное число анионных вакансий. Спектр поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2 - \text{Na}$ , облученных электронами, состоит из полос на 330 мкм, 385 мкм

и 605 *мкм*. Предполагается [11, 30], что эти полосы соответствуют полосам с максимумами на 335, 400 и 580 *мкм* в чистых кристаллах  $\text{CaF}_2$ . Сильное увеличение с введением Na-полосы на 605 *мкм* послужило авторам [30] основанием приписать этой полосе и полосе на 580 *мкм* в чистом кристалле центр типа: электрон, локализованный на анионной вакансии.

Однако относительно природы полос мнения исследователей расходятся. Ряд авторов [24, 29, 31] на основании нижеприведенных фактов делает вывод о том, что все четыре полосы в спектре окрашенных кристаллов  $\text{CaF}_2$  обусловлены примесью иттрия: 1) чистые кристаллы  $\text{CaF}_2$ , синтезированные из особо чистых солей, не окрашиваются под действием ионизирующего излучения; 2) введение в особо чистый кристалл примеси иттрия вызывает появление спектра облученного кристалла из четырех полос с максимумами на 225, 335, 400 и 580 *мкм*; 3) в естественных и синтезированных кристаллах  $\text{CaF}_2$ , как показал спектральный анализ, всегда присутствует примесь иттрия; 4) насыщение всех четырех полос поглощения с дозой облучения в рентгенизованных кристаллах  $\text{CaF}_2$  говорит о конечной концентрации в кристалле дефектов, ответственных за эти полосы. Предлагается [29] следующий механизм окрашивания кристаллов  $\text{CaF}_2$ . В процессе облучения образуются электроны и дырки. Центрами локализации электронов служат трехвалентные ионы иттрия. Четыре полосы поглощенных обусловлены, как показано с помощью ЭПРа, четырьмя переходами электрона на двухвалентном ионе иттрия. Центры локализации дырок в работе [29] не обсуждаются.

Приписывание всем четырем полосам центра одной природы согласуется с данными Берили об одинаковой скорости разрушения всех полос в процессе термического разрушения, но противоречит следующим результатам: 1) сильное увеличение с введением иттрия только одной полосы с максимумом на 400 *мкм* в работе [30], 2) отсутствие полос на 400 и 225 *мкм* в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , облученных при 77°K в работе [1], 3) аномальное поведение полосы на 580 *мкм* с дозой протонного облучения по сравнению с остальными тремя полосами в работе [25].

#### **Фотохимическое окрашивание кристаллов $\text{CaF}_2$ до облучения, содержащих полосу в ультрафиолетовой области спектра**

В предыдущем параграфе речь шла о спектрах поглощения, возникающих в процессе фотохимического окрашивания в естественных и синтетических кристаллах  $\text{CaF}_2$ , до облучения прозрачных в ультрафиолетовой области спектра. Приведена предлагаемая различными авторами интерпретация центров, ответственных за эти полосы.

Совершенно иную картину представляет собой спектр кристалла, до облучения имеющего полосу в ультрафиолетовой области спектра, максимум которой, по данным различных авторов, колеблется в интервале 205–220 *мкм*. Один из предполагаемых центров, ответственных за эту полосу — ион  $\text{O}^{2-}$ , связанный с анионной вакансией.

Спектр фотохимически окрашенного кристалла, содержащего кислород, имеет вид, изображенный на рис. 4, и состоит из полос с максимумами на 320, 370 и 570 *мкм* [15], причем положение длинноволновой полосы в работе [11] найдено на 540 *мкм*, в работе [32] на 550 *мкм*. В ряде работ слабая полоса на 320 *мкм* не наблюдалась. Как видно из сравнения рис. 3 и 4, спектры аддитивно окрашенных кристаллов с последующим быстрым охлаждением и спектр фотохимически окрашенного кристалла, до облучения не прозрачного в ультрафиолете, подобны. Из этого подобия вытекает электронная природа по крайней мере полос на 370 и 540 *мкм*.

Представляет немаловажный интерес выяснить причину появления двух типов спектров при фотохимическом окрашивании кристаллов  $\text{CaF}_2$ . Как уже упоминалось выше, причину появления спектра, состоящего из полос на 320, 370 и 540  $\text{мк}$ , многие авторы [1, 11, 16] видят в присутствии в кристалле ионов кислорода и сопутствующих им дефектов.

Появление подобного спектра при аддитивном окрашивании также наблюдалось в кристаллах, до окрашивания содержащих кислород [16]. Полосы с максимумами на 225, 335, 400 и 580  $\text{мк}$  появляются только при окрашивании (фотохимическом и аддитивном) особо чистых кристаллов [12], до окрашивания не содержащих кислород [1, 11, 32]. Однако существует и совершенно противоположная точка зрения.

Ряд авторов [13, 29, 24] четыре полосы в спектрах фотохимически и аддитивно окрашенных кристаллов приписывали присутствию в кристаллах примеси, тогда как спектр, состоящий из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос, обусловлен собственными дефектами кристаллической решетки.

Существует и третья группа исследователей [6, 19, 32], которые считают, что появление как спектра, состоящего из четырех полос, так и спектра из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос, обусловлено не примесями, а дефектами, наводимыми в решетке в процессе окрашивания. Причем смещение полос объясняется разными авторами по-разному. Например, Гессик [19] предлагает объяснить смещение  $\alpha$ -полосы на 400  $\text{мк}$  в фотохимически окрашенных кристаллах влиянием атомарного кальция, образующегося в процессе облучения [33].

Прижбрам в своем обзоре [6] отмечает, что при очень длительном рентгеновском и радиевом облучении естественных кристаллов  $\text{CaF}_2$  наблюдается смещение полос с максимумами на 400 и 580  $\text{мк}$  на 380 и 540  $\text{мк}$ . В прессованных таблетках  $\text{CaF}_2$  длинноволновой максимум также лежит на 540  $\text{мк}$ . Прижбрам видит причину такого смещения в большом нарушении кристаллической решетки.

Таким образом, вопрос о причинах появления двух типов спектров при окрашивании кристаллов  $\text{CaF}_2$  и о моделях центров, ответственных за полосы в спектрах обоих типов, до сих пор остается открытым.

### Спектры поглощения синтезированных кристаллов $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$

Изучение особо чистых кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  представляет собой значительный интерес, поскольку появляется возможность ответить на вопрос: примесь или собственные дефекты кристаллической решетки ответственны за полосы поглощения в спектрах этих кристаллов. Что же касается кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , то они в природе не встречаются в виде естественных минералов и единственный метод их получения — синтез из соответствующих солей. Однако к настоящему времени имеющееся в литературе большое количество противоречивого экспериментального материала не позволяет сделать определенных выводов ни об изменении спектров в зависимости от способа и условий окрашивания, ни, тем более, о природе дефектов, наводимых в кристаллах



Рис. 4. Спектр поглощения при облучении кристаллов  $\text{CaF}_2$ , до окрашивания содержащих полосы в ультрафиолетовой области спектра [15]

Таблица 1

Положение полос поглощения в спектрах синтезированных кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , окрашенных различными способами (спектры измерены при комнатной температуре)

Особенности кристалла до облучения	Способ окрашивания	Положение максимумов полос поглощения (в мкм)	Литература	
$\text{CaF}_2$ Кристалл до облучения прозрачен в ультрафиолетовой области спектра	Рентгеновские лучи	730, 380, 259	[34]	
	$\gamma$ -лучи ( $\text{Co}^{60}$ )	605, 385, 260	[35]	
	Дейтроны	734, 551, 433, 350	[17]	
	В парах Ca	610, 550, 501, 478, 383, 283, 269, 252, 214	[17]	
	Электролитический	610, 558, 386 и подъем ниже 250 525, 383, подъем ниже 250 552, 504, 487, 384 602, 554, 517, 385, 285, 273, 254, 214	[17] [14] [17] [34] [14]	
Кристалл непрозрачен в ультрафиолетовой области спектра	$\gamma$ -лучи ( $\text{Co}^{60}$ )	520, 375, 330	[35]	
$\text{SrF}_2$ Кристалл прозрачен в ультрафиолетовой области спектра Кристалл имеет полосу поглощения на 205 мкм	Рентгеновские лучи	800, 499, 414	[8], [34]	
	Электроны*	602, 505, 419, 290, 198	[1]	
	Рентгеновские лучи	570, 443, 206 572, 439, 420, 206 584, 206	[8] [34] [34]	
	В парах металла	631, 5, 499, 443, 4, 345	[9]	
	После выращивания кристалл окрашен в зеленый цвет	в парах металла $\gamma$ -лучи ( $\text{Co}^{60}$ )	980, 631, 443, 361, 307, 294, 281, 234 630, 580, 450, 390, 295	[34] [35]
	После выращивания окрашен в желтый цвет	$\gamma$ -лучи ( $\text{Co}^{60}$ )	590, 475, 340	[35]
	После выращивания окрашен в желтый цвет	$\gamma$ -лучи ( $\text{Co}^{60}$ )	250, 290, 300, 565	[35]
$\text{BaF}_2$ После выращивания окрашен в бледно-голубой цвет	$\gamma$ -лучи ( $\text{Co}^{60}$ )	475, 662	[35]	
	Электроны	670, 550, 460, 270	[29]	
	Рентгеновские лучи	670, 480, 380 671, 549, 482, 401, 303, 293, 259, 239, 229	[22] [34]	
	В парах металла Ba	646, 443, 288, 250, 222	[34]	
	Кристалл прозрачен в ультрафиолетовой области спектра	Электроны*	735, 662, 618, 555, 490, 411, 255, 220, 198	[1]

Примечание: \*-облучение производилось при комнатной температуре, измерения при  $-225^\circ\text{C}$



в процессе окрашивания. В табл. 1 представлено положение полос в спектрах окрашенных синтезированных кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  по данным некоторых авторов.

1.  $\text{CaF}_2$ . Из результатов, приведенных в табл. 1, следует, что кристаллы  $\text{CaF}_2$  имеют различные спектры поглощения в зависимости от вида облучения и способа окрашивания по данным различных авторов. Общим в этих спектрах является присутствие полосы с максимумом на 380 мкм (за исключением спектра кристалла, облученного дейтронами). Появление этой полосы в фотохимически и аддитивно окрашенных кристаллах однозначно определяет электронную природу центров, ответственных за эту полосу. Причины появления разных типов спектров и модели центров, ответственных за другие полосы спектров, не выяснены.

2.  $\text{SrF}_2$ . После выращивания кристаллы  $\text{SrF}_2$  в некоторых случаях получают прозрачными, имеющими полосу на 206 мкм, что говорит о присутствии кислорода в кристалле [8, 36], могут быть зеленого или желтого цвета. Причина появления окраски не выяснена. В зависимости от исходного образца спектры окрашенных кристаллов различны. В аддитивно окрашенных кристаллах самыми сильными полосами в спектре являются полосы на 631 мкм и 446,4 мкм. Как отмечает Каррас [9], эти полосы имеют сходство с F-полосой щелочногалогенидных кристаллов — с уменьшением температуры полосы смещаются в коротковолновую область спектра, облучение кристаллов светом этих полос ведет к их уменьшению.

3.  $\text{BaF}_2$ . Во многих работах отмечается чрезвычайно слабая чувствительность к фотохимическому окрашиванию кристаллов  $\text{BaF}_2$ .

Аддитивное окрашивание вызывает значительные изменения в спектре. Изучение спектра ЭПРа аддитивно окрашенных кристаллов позволило Арендсу [18] предположить, что сигнал ЭПРа обусловлен электронами, локализованными в анионных вакансиях. Этим центрам приписывается полоса на 660 мкм, однако сопоставление спектров ЭПРа и оптических спектров произведено не было.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Messner, A. Smakula. Phys. Rev., **120**, 1162 (1960).
2. R. W. Ure. J. Chem. Phys., **26**, 1363 (1957).
3. A. D. Franklin. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 933 (1965).
4. E. Zintle, A. Udgard. Z. anord u allgem. Chem., **240**, 150 (1939).
5. I. Short, R. Roy. J. Phys. Chem., **67**, 1860 (1963).
6. K. Przibram. Z. Physik, **154**, III (1959).
7. W. Bontinck. Physica, **24**, 650 (1958).
8. H. Karras. Phys. Stat. Sol., Б. I. H. 1 (1961).
9. H. Karras. Phys. Stat. Sol., I, 160 (1961).
10. F. K. Fong, R. N. Yocom. J. Chem. Phys., **41**, 1383 (1964).
11. I. H. Schulman, R. J. Ginther, R. D. Kirk. J. Chem. Phys., **20**, 1966 (1952).
12. A. Smakula. Z. Physik, **138**, 276 (1954).
13. F. Liity. Z. Physik, **134**, 596 (1953).
14. W. Bontinck. Physica, **24**, 639 (1958).
15. П. П. Феофилов. ДАН СССР ХСП, № 3 (1963).
16. Л. В. Кротова, В. В. Осико, В. Т. Удовенчик. ФТТ, **7**, 238 (1965).
17. R. Görlich, H. Karras, K. Lehmann. Phys. Stat. Sol., **3**, 98 (1963).
18. I. Arends. Phys. Stat. Sol., **7**, 805 (1964).
19. B. R. Görlick. Physica, **26**, 378 (1956).
20. S. Barile. J. Chem. Phys., **20**, 297 (1952).
21. A. Smakula. Phys. Rev., **91**, 1970 (1953).
22. A. Smakula. Phys. Rev., **77**, 408 (1950).
23. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко, В. А. Чернышев, Л. А. Лисицына. Известия ТПИ, **19**, 225 (1965).
24. P. Görlich, H. Karras, W. Lüdke, H. Mothes, R. Reimann. Phys. Stat. Sol., **3**, 478 (1963).

25. Л. А. Лисицына. Оптика и спектроскопия, 19, 295 (1965).
  26. W. Hayes, I. W. Twidell. Proc. Phys. Soc., 79, 1295 (1962).
  27. В. А. Архангельская, А. А. Алексеева. Доклад на XIV совещании по люминесценции.
  28. I. Sierro. Phys. Rev., 138, № 2A, A648 (1965).
  29. I. R. O'Connor, I. H. Chen. Phys. Rev., 130, 1790 (1963).
  30. W. I. Scouler, A. Smakula. Phys. Rev., 120, 1154 (1960).
  31. I. R. O'Connor, I. H. Chen. J. Phys. Chem. Soc., 24, 1382 (1963).
  32. P. Feltham, J. Andrews. Phys. Stat. Sol., 10, 203 (1965).
  33. W. Bontinck, W. D. Dekeyser. Physica, 22, 595 (1956).
  34. P. Görlich, H. Karras. Труды международной конференции по полупроводникам. Прага. (1960).
  35. Э. Г. Черневская. Оптика и спектроскопия. 11, № 4 (1961).
  36. H. Bruch, P. Görlich, H. Karras, R. Lehmann. Phys. Stat. Sol., 4, 685 (1964).
-