

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ СПЕКТРА СМАКУЛЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2$

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Л. А. ЛИСИЦЫНА, В. М. ЛИСИЦЫН

Большой прогресс в области изучения радиационных дефектов в ионных щелочногалогенидных кристаллах, достигнутый к настоящему времени, позволяет приступить к исследованию ионных кристаллов с более сложной структурой. В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению радиационных дефектов в кристаллах с решеткой типа флюорит. Однако эти кристаллы имеют ряд особенностей, препятствующих широкому исследованию их свойств. В частности, фториды щелочноземельных металлов в силу большой энергии решетки имеют край собственного поглощения в глубокой ультрафиолетовой области спектра, что не позволяет с помощью обычных приборов изучать индуцированные излучением полные спектры поглощения кристаллов. Это затрудняет интерпретацию получаемых результатов. К настоящему времени удалось довольно подробно изучить спектр поглощения облученных кристаллов  $\text{CaF}_2$  в интервале 210—900 мк. Идентичность спектров аддитивно и фотохимически окрашенных кристаллов однозначно определяет электронную природу полос, возникающих в этой области длин волн. Однако в литературе нет единого мнения относительно структуры центров, ответственных за полосы поглощения в  $\text{CaF}_2$ . Более того, до сих пор не решен вопрос — обусловлены ли полосы разными центрами или центрами одного типа, в частности, примесью иттрия.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию спектров поглощения в диапазоне 130—1000 мк кристаллов  $\text{CaF}_2$  различной предыстории. Исследования были проведены на естественных прозрачных кристаллах  $\text{CaF}_2$  и на кристаллах, выращенных в лаборатории нашего института ( $\text{CaF}_2$  ТПИ) и в Государственном оптическом институте ( $\text{CaF}_2$  ГОИ). Образцы облучались при комнатной температуре рентгеновскими лучами от РУП = 200 (180 кв 10 ма),  $\gamma$ -лучами от  $\text{Co}^{60}$  и протонами с энергией 4,5 Мэв. Спектры поглощения измерялись на вакуумном спектрофотометре ИФА АН Эст. ССР и на спектрофотометре СФД = 2.

### Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2$

При облучении рентгеновскими лучами,  $\gamma$ -лучами и протонами появляются в спектрах поглощения кристалла четыре дополнительные полосы с максимумами на 225, 335, 400 и 580 мк (рис. 1, кривая 2). При длительном облучении кристаллов  $\gamma$ -лучами (560 часов) нами не обнаружено смещение с дозой облучения ни одной из полос, что не согласует-

ся с предположением Призбрана [1] о смещении полос с максимумами на 400 и 580 мкм до положения максимумов на 380 и 540 мкм в результате сильного нарушения кристаллической решетки. При облучении кристаллов протонами обнаружено смещение полосы с максимумом на

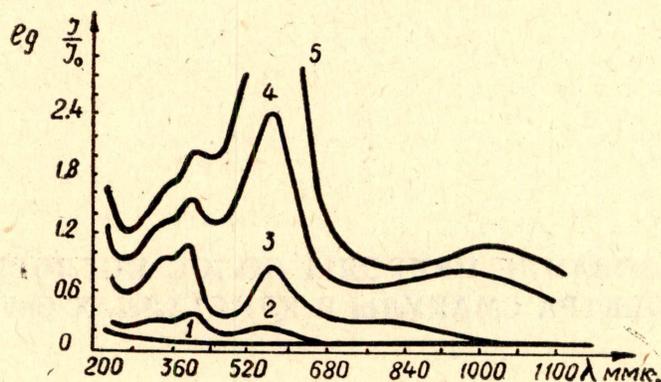


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  (ГОИ), облученных протонами:  
1 — необлученный кристалл, 2 — доза облучения  $5 \cdot 10^{14}$  протон/см<sup>2</sup>, 3 — доза облучения  $1,8 \cdot 10^{16}$  протон/см<sup>2</sup>, 4 — доза облучения  $0,6 \cdot 10^{17}$  протон/см<sup>2</sup>, 5 — доза облучения  $1,1 \cdot 10^{17}$  протон/см<sup>2</sup>

580 мкм до 560 мкм. При больших дозах протонного облучения (начиная с  $10^{15}$  протон/см<sup>2</sup>) в спектрах облученных кристаллов возникает дополнительная полоса с максимумом на 700 мкм, которая смещается в длинноволновую область спектра с дозой облучения (рис. 1, кривые 3, 4, 5).

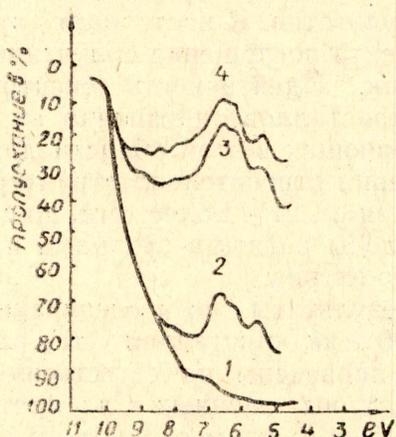


Рис. 2. Спектры поглощения в далекой ультрафиолетовой области кристаллов  $\text{CaF}_2$  (ТПИ), облученных протонами:  
1 — необлученный кристалл; 2 — доза облучения  $7,5 \cdot 10^{14}$  протон/см<sup>2</sup>, 3 — доза облучения  $6,8 \cdot 10^{15}$  протон/см<sup>2</sup>, 4 — доза облучения  $1,3 \cdot 10^{16}$  протон/см<sup>2</sup>

Скорость роста этой полосы зависит от предыстории образца. При одинаковых поглощенных дозах полоса в кристаллах  $\text{CaF}_2$  ГОИ значительно больше, чем в  $\text{CaF}_2$  естественном.

В далекой ультрафиолетовой области спектра обнаружены две новые полосы с максимумами на 186 и 194 мкм (рис. 2). Возле края собственного поглощения кристалла наблюдается с ростом дозы облучения значительное изменение спектра поглощения, однако структура дополнительного поглощения не разрешается.

#### Кривые роста полос поглощения с дозой облучения

При облучении кристаллов рентгеновскими лучами и  $\gamma$ -лучами полосы с максимумами на 225, 335, 400 и 580 мкм насыщаются с дозой облучения, причем соотношения между полосами остаются постоянными. Эти результаты согласуются с данными Смакулы [2] и Берили [3] для рентгенизованных кристаллов. Насыщение всех четырех полос с дозой облучения, неизменность спектра при введе-

нии в кристалл примеси иттрия послужили ряду авторов основанием для приписывания всем четырем полосам центра одного типа, а именно: электрон, локализованный на двухвалентных ионах иттрия. Однако при изучении кривых роста полос поглощения с дозой протонного облучения нами обнаружено аномальное поведение полосы с максимумом на 580 мкм [4].

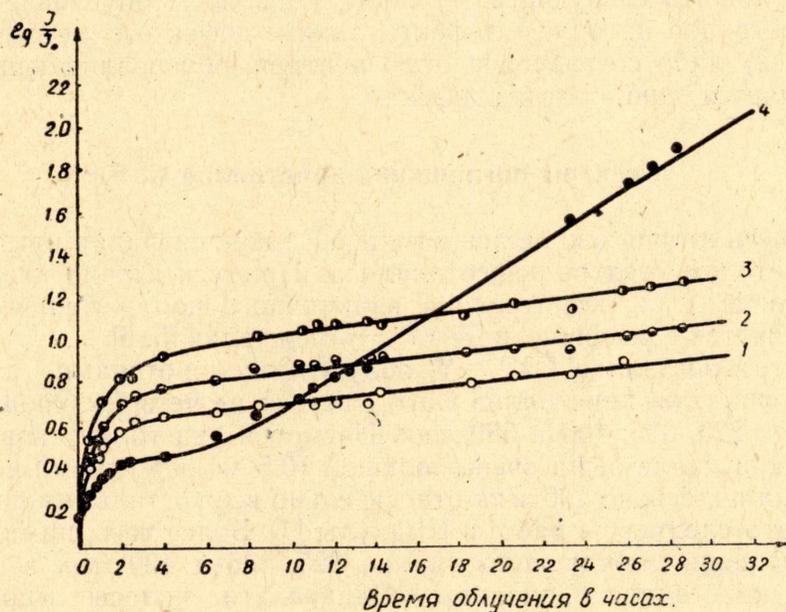


Рис. 3. Кривые роста полос поглощения с максимумами на 225 мкм (1), 335 мкм (2), 400 мкм (3) и 580 мкм (4) в кристаллах  $\text{CaF}_2$  (ГОИ) с дозой протонного облучения. Интенсивность  $I = 0,2$  мка

Необходимо отметить, что максимальная доза протонного облучения, применяемая нами, была на четыре порядка больше, чем, например, в работе [2]. Как видно из результатов, представленных на рис. 3, полосы с максимумами на 225, 335 и 400 мкм имеют тенденцию к насыщению, тогда как рост полосы на 580 мкм происходит в три стадии: стадия быстрого роста, стадия насыщения и затем — дальнейшего медленного роста. Скорость роста на третьем участке определяется интенсивностью излучения. Из изученных нами трех видов кристаллов  $\text{CaF}_2$ , точка перегиба на кривой роста (момент начала генерации) раньше наступает для естественных кристаллов  $\text{CaF}_2$  и позже всех в  $\text{CaF}_2$  ТПИ.

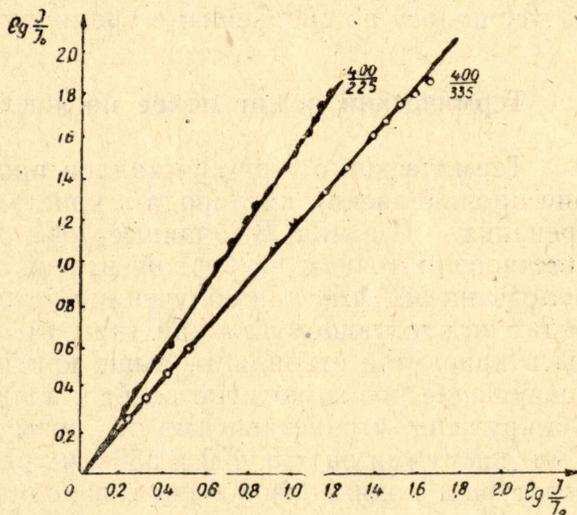


Рис. 4. Кривые отношения коэффициентов поглощения в максимумах полос на 400, 335 и 225 мкм в кристаллах  $\text{CaF}_2$

Как видно из рис. 3, вид кривых роста полос с максимумами на 225, 335 и 400 мкм одинаков. Нами изучались соотношения между этими полосами (рис. 4). Обнаружено, что эти соотношения не зависят от пред-

ыстории образцов, от интенсивности и дозы облучения. На эти прямые хорошо ложатся и точки, взятые из спектров в работах различных авторов. Кривые исходят из начала координат, что говорит о том, что центры, ответственные за полосу на 225, 335 и 400 *ммк*, возникают под действием излучения одновременно. Отсутствие зависимости отношения между полосами от предыстории образца и режимов и вида облучения позволяет предположить следующее: 1) либо эти полосы обусловлены переходами электронов на одном дефекте, таким дефектом может быть ион примеси, 2) либо составной частью центров, обуславливающих эти полосы, является один и тот же дефект.

### Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2$

Примесь иттрия вводилась в виде  $\text{YF}_3$ , концентрация иттрия определялась методом спектрального анализа. Примесь иттрия входит в кристалл в виде  $\text{Y}^{+3}$ , компенсация избыточного положительного заряда осуществляется с помощью ионов  $\text{F}^-$  в межузлии [5, 6].

Спектр кристаллов  $\text{CaF}_2-\text{Y}$ , облученных протонами, так же как и спектр «чистых» кристаллов  $\text{CaF}_2$ , состоит из четырех полос с максимумами на 225, 335, 400 и 580 *ммк*. Несмотря на то, что концентрация иттрия в кристалле была очень большой (0.5 моль%), нами не замечено увеличения полосы на 400 *ммк* относительно всех остальных полос спектров, как это следует из работы Смакулы [7]. Более того, нами получено, что соотношения между полосами на 225, 335 и 400 *ммк* в примесных и чистых кристаллах одинаковы. Однако эти полосы много больше в примесных кристаллах при изодозном облучении.

Обнаружено, что первая стадия роста с дозой облучения полосы на 580 *ммк* подавлена. Видимо, росту этой полосы препятствует либо большое количество примеси иттрия в кристалле, либо сопутствующие примеси дефекты (в частности, ион фтора в межузлии).

Таким образом, аномальное поведение полосы с максимумом на 580 *ммк* при облучении как чистых, так и примесных кристаллов говорит в пользу предположения об иной природе дефектов, ответственных за эту полосу по сравнению с тремя остальными полосами спектра.

### Термический отжиг полос поглощения в кристаллах $\text{CaF}_2-\text{Y}$

Термический отжиг кристаллов производился в вакууме во избежание проникновения кислорода в кристалл при нагревании. Скорость нагревания —  $1^\circ$  в мин. Выбранные дозы облучения кристаллов  $\text{CaF}_2$  соответствовали точкам на первой, второй и третьей стадиях кривой роста полосы на 580 *ммк* при облучении протонами. Термический отжиг происходит по следующему закону (рис. 5): до некоторой температуры центры в кристалле стабильны, выше критической температуры начинается разрушение полос, которое ведет к полному обесцвечиванию кристалла. Обнаружено, что независимо от дозы облучения кристалла полосы с максимумами на 335, 400 и 580 *ммк* разрушаются при одинаковой температуре и с одинаковой скоростью, однако температура разрушения полос меняется от кристалла к кристаллу: наименьшая — для кристаллов  $\text{CaF}_2$ , выращенных в Государственном оптическом институте, наибольшая — для кристаллов  $\text{CaF}_2-\text{Y}$ .

Как отмечалось выше, нашими экспериментами однозначно показано, что природа полосы на 580 *ммк* отличается от природы полос на 335 и 400 *ммк*. Следовательно, для объяснения полученных по отжигу результатов можно предположить, что разрушение всех исследованных

полос обусловлено одним и тем же процессом, например, разрушение этих электронных полос вызвано разрушением одного типа дырочного центра.

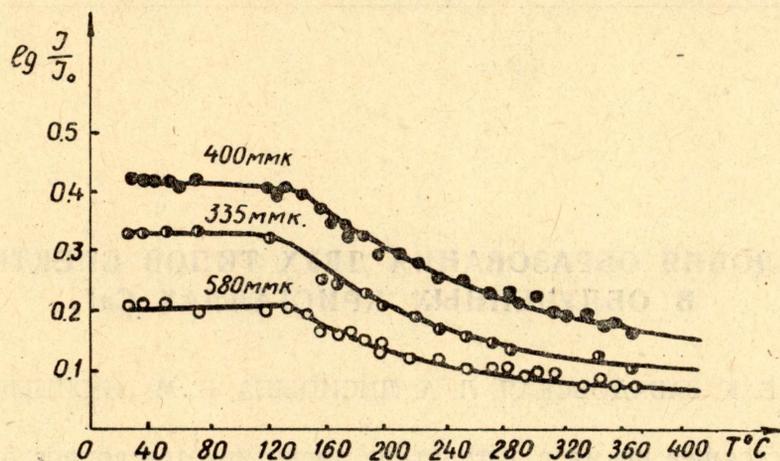


Рис. 5. Кривые термического отжига полос поглощения в облученных протонами кристаллах  $\text{CaF}_2$  (ГОИ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Przibram. Z. Physik. 154. 111 (1959).
2. A. Smakula. Phys. Rev., 77. 408 (1950).
3. S. Barile. J Chem. Phys. 20, 297 (1952).
4. Л. А. Лисицына. Опт. спектр., 19, 225 (1965).
5. R. W. Ure, J. Chem. Phys., 26, 1363 (1957).
6. J. Short, R. Roy. J. Phys. Chem., 67, 1860 (1963).
7. W. J. Scouler, Smakula. Phys. Rev., 120, 1154 (1960).