



МРНТИ 29.19.21; 29.19.11;

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2024-148-3-7-22>

## Термический отжиг радиационно-индуцированного оптического поглощения кристаллов ВаF<sub>2</sub> и СаF<sub>2</sub>, облученных быстрыми ионами ксенона

Р.Асылбаев<sup>1</sup>, Д.Кенбаев<sup>2</sup>, А.Даулетбекова<sup>3</sup>, Б.Садуова<sup>3</sup>, Г.Аралбаева\*<sup>3</sup>,  
А.Акилбеков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Павлодарский педагогический университет имени Алкея Маргулана, Павлодар, Казахстан

<sup>2</sup>Университет имени Шакарима города Семей, Семей, Казахстан

<sup>3</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

(E-mail: <sup>1</sup>ruslanassylbay@yandex.kz, <sup>2</sup>edu.kdx@yandex.kz, <sup>3</sup>alma\_dauletbek@mail.ru,  
<sup>3</sup>samai\_b\_91@mail.ru, <sup>3</sup>agm\_555@mail.ru, <sup>3</sup>akilbekov\_at@enu.kz)

**Аннотация.** Кристаллы ВаF<sub>2</sub> и СаF<sub>2</sub>, обладающие высокой радиационной стойкостью, как сцинтилляторы с высоким временным разрешением используются в физике высоких энергий. В настоящей работе исследуются радиационные дефекты в кристаллах ВаF<sub>2</sub> и СаF<sub>2</sub> при облучении ионами <sup>132</sup>Xe с энергиями 220 и 230 МэВ, соответственно, до флюенсов 10<sup>11</sup>-10<sup>14</sup> ион/см<sup>2</sup>. Спектры радиационно-наведенного оптического поглощения измерялись в интервале от 1,5 до 10 эВ. Термический отжиг радиационных дефектов, индуцированных в монокристаллах ВаF<sub>2</sub> и СаF<sub>2</sub>, изучался путем проведения пошагового отжига. Циклы "нагрев-охлаждение-измерение" выполнялись в идентичных условиях с увеличением температуры отжига (T<sub>отж</sub>) на 20-30 К. Все спектры измерялись при комнатной температуре. Предполагается, что в радиационно-индуцированную полосу поглощения при 9,7 эВ в СаF<sub>2</sub> имеют суммарный вклад анионные кластеры, созданные в области ионного трека, и сложные комплексные дырочные агрегаты. Центр, отвечающий за полосу с максимумом 8,15 эВ, также имеет дырочную природу и структуру, близкую к центру 6,5 эВ. В УФ области спектра ВаF<sub>2</sub> наблюдается небольшое увеличение полосы 9,18 эВ в интервале температур 450-575К, которое сопровождается уменьшением полос с максимумами 6,5 и 8,2 эВ, то есть последняя также имеет дырочную природу. Полосы 7,4 эВ, 2,24 эВ и 3,04 эВ практически не изменяются во всем интервале температур отжига. По аналогии с СаF<sub>2</sub>, в Хе-облученных монокристаллах ВаF<sub>2</sub> высокоэнергетические полосы ниже фундаментального поглощения также могут иметь природу анионных кластеров.

**Ключевые слова:** кристаллы ВаF<sub>2</sub> и СаF<sub>2</sub>, быстрые тяжелые ионы, радиационные дефекты, спектры оптического поглощения, термический отжиг.

Поступила 30.08.2024 После доработки 07.09.2024. Принята к печати 07.09.2024. Доступно онлайн 30.09.2024

1\* автор для корреспонденции

## Введение

Первые сцинтилляционные детекторы, разработанные на основе щелочно-галогидных кристаллов (Na:Tl, CsI:Tl), имеют хорошие спектрометрические характеристики, быстродействие, являются прозрачными к собственному излучению, что минимизирует внутреннюю реабсорбцию, также на основе этих кристаллов могут быть реализованы детекторы в различных форм-факторах. Однако данные детекторы имеют некоторые недостатки. Например, в физике высоких энергий критически важно применение детекторов с высокой радиационной стойкостью, тогда как для регистрации быстрых процессов основной характеристикой выступает высокое временное разрешение детекторов. В последние годы наблюдается значительный прогресс в изучении и применении сцинтилляционных детекторов на базе фторида бария  $BaF_2$  посредством кросс-люминесценции. Монокристаллы  $BaF_2$  применяются в качестве сцинтилляционных материалов для обнаружения гамма-излучения во многих экспериментах по физике высоких энергий. Быстрая синхронизация возможна благодаря очень короткому времени затухания около 0,8 нс люминесценции при 195 и 220 нм. Кристалл  $BaF_2$  также имеет интенсивный, медленный компонент свечения с максимумом 300 нм с временем затухания около 620 нс при комнатной температуре, что является существенным недостатком сцинтилляторов на основе кристаллов  $BaF_2$ . Допирование кристаллов  $BaF_2$  примесью лантана приводит к тушению экситонного свечения. В то же время с понижением интенсивности медленной компоненты люминесценции имеет место понижение интенсивности и кросс-люминесценции. В последние годы основное внимание уделяется механизму сцинтилляции в этом кристалле. Тем не менее, остается много нерешенных вопросов о процессах радиационного дефектообразования в нелегированных и легированных кристаллах фторида бария. Результаты исследований можно найти в [1]. Эта проблема остается нерешенной.

Кристалл  $CaF_2$  также обладает относительно высокой радиационной стойкостью. Это свойство позволяет использовать кристалл, как и  $BaF_2$ , в сцинтилляционных детекторах. Кристаллы  $CaF_2:Dy$ ,  $CaF_2:Tm$  и  $CaF_2:Mn$  применяются как радиационные дозиметры [2,3].

Присутствие примесей и создание собственных дефектов при облучении ионизирующей радиацией сильно влияет на свойства  $BaF_2$  и  $CaF_2$ . Модификация структуры и физических свойств  $BaF_2$  и  $CaF_2$  под воздействием радиации позволяет создавать материалы с заданными свойствами. Ионное облучение создает в материалах радиационные дефекты и структурные нарушения. Радиационное воздействие на широкощелевые материалы изменяет их оптические свойства посредством расположения локальных дефектных уровней в запрещенной зоне. В то же время недостаточно изученными остаются процессы дефектообразования в кристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$  при облучении высокоэнергетическими ионами, моделирующими воздействие осколков деления [4-6].

И фторид бария, и фторид кальция имеют идентичную кубическую структуру решетки флюорита. В этой структуре куб из ионов  $Ba^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  окружен кубом из ионов фтора ( $F^-$ ) (Рис.1). На этом же рисунке приведены параметры решеток  $BaF_2$  и  $CaF_2$ .

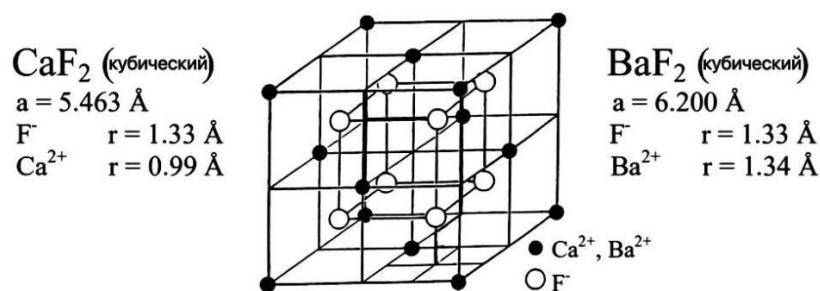


Рисунок 1. Структура кристаллов  $BaF_2$  и  $CaF_2$ . Параметры кристаллической решетки

Из рисунка 1 можно выделить следующее отличие этих кристаллов: в отличие от фторида кальция, для фторида бария характерно очень близкое значение размеров ионов бария и фтора. В целом однотипность решеток обоих изучаемых кристаллов позволяет похожим образом интерпретировать результаты аналогичных экспериментов для каждого образца.

Целью настоящей работы является исследование специфики процессов дефектообразования в кристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$  при их облучении тяжелыми ионами  $^{132}Xe$  методами оптической абсорбционной спектроскопии в широком спектральном диапазоне от вакуумного ультрафиолета до ближнего ИК и пошагового термического отжига спектров поглощения.

### Методология

В данной работе использовались монокристаллы  $BaF_2$  компании EpicCrystal (Китай) и монокристаллы  $CaF_2$  (ГОИ им. С. В. Вавилова, Россия).

Кристаллы  $BaF_2$  и  $CaF_2$  облучались ионами  $^{132}Xe$  на ускорителе ДЦ-60. В Табл. 1 приведены параметры ионов ксенона в кристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$ , рассчитанные с помощью кода SRIM[7].

Таблица 1. Параметры ионов  $Xe^{132}$  в монокристаллах  $CaF_2$  и  $BaF_2$

Кристалл	Ион	$E$ , МэВ	$R$ , мкм	$S_e$ , кэВ/нм	$S_n$ , кэВ/нм
$CaF_2$	$Xe^{132}$	230	18	20	0,06
$BaF_2$	$Xe^{132}$	220	17.6	20	0.069

Из таблицы 1 видно, что пробег иона, а также электронные и ядерные потери иона  $^{132}Xe$  имеют практически одинаковые значения для обоих кристаллов. Соотношение  $S_e/S_n \approx 300$ , то есть электронные потери доминируют.

Спектры поглощения облученных образцов в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра Jasco V-660, оснащенного двойным дифракционным монохроматором.

Этот спектрофотометр охватывает диапазон спектра от 190 до 900 нм (1,4-6,5 эВ). Абсолютная погрешность оценивается в интервале 0,001-0,02 эВ.

Спектры оптического поглощения в области поглощения вакуумного ультрафиолета (ВУФ) измерялись при помощи вакуумного монохроматора ВМР-2. Источником света в ВМР-2 служит газоразрядная лампа с  $H_2$  и водяным охлаждением. Вовремя разряда молекулы водорода диссоциируют на атомы. Водород подается в систему из генератора, поддерживая рабочее давление около 10,7 Па. Напряжение на электродах лампы варьируется от 1 до 1,2 кВ при рабочем токе 0,4 А. Тлеющий разряд возникает между электродами через капилляр, что обеспечивает высокую плотность тока. Абсолютная погрешность оценена в интервале от 0,014 и 0,074 эВ.

Таким образом, измерения спектров поглощения проводились в диапазоне спектра от 4,5 до 10,5 эВ[8].

Для изучения термического отжига оптического поглощения центров окраски, созданных в монокристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$  под воздействием быстрых ионов  $^{132}Xe$ , был выполнен пошаговый отжиг радиационно-индуцированных дефектов. Множественные циклы "нагрев-охлаждение-измерение" выполнялись в идентичных условиях с увеличением температуры отжига ( $T_{отж}$ ) на 20-30 К. Все спектры измерялись при комнатной температуре.

## Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлены спектры радиационно-наведенного оптического поглощения монокристаллов  $BaF_2$ , облученных ионами  $^{132}Xe$  энергией 220 МэВ при 295 К, в зависимости от флюенса ( $1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{14}$ )  $ion/cm^2$  и  $CaF_2$ , облученных ионами  $^{132}Xe$  энергией 230 МэВ при комнатной температуре в зависимости от флюенса ( $5 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$ )  $ion/cm^2$ .

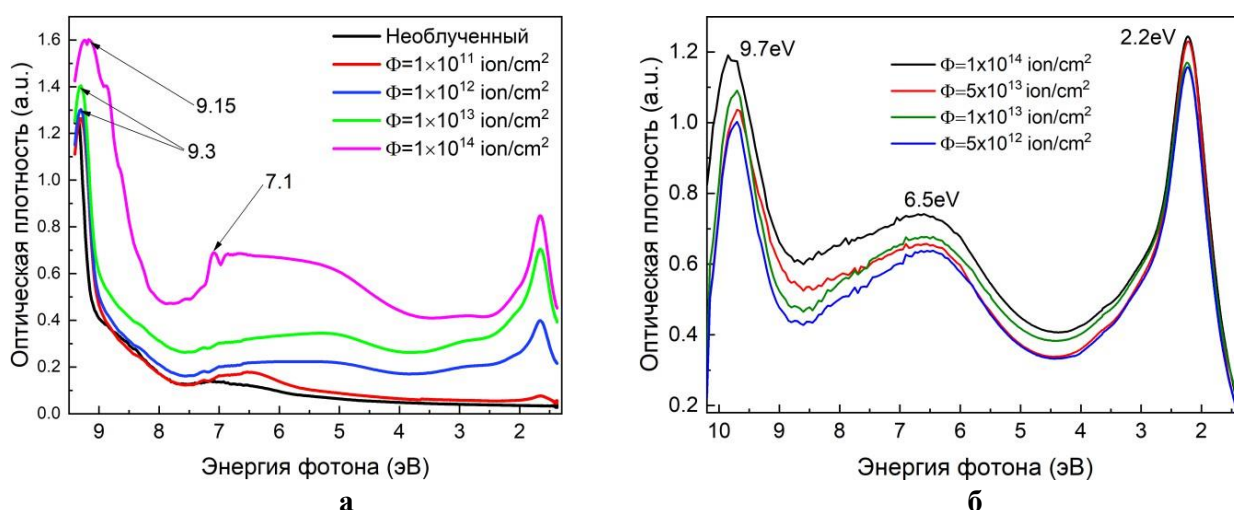


Рисунок 2. Спектры поглощения: а - кристаллов  $BaF_2$ , облученных ионами 220 МэВ  $^{132}Xe$  при RT в зависимости от флюенса ( $1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{14}$ )  $ion/cm^2$ ; б - кристаллов  $CaF_2$ , облученных ионами 230 МэВ  $^{132}Xe$  при RT в зависимости от флюенса ( $5 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$ )  $ion/cm^2$

Как можно видеть из рисунка 2, облучение быстрыми тяжелыми ионами  $^{132}\text{Xe}$  индуцирует в исследуемых образцах интенсивные полосы оптического поглощения, за которое ответственны радиационные дефекты электронного и дырочного характера. В обоих образцах мы видим три группы структурных сложных полос поглощения. Полосы в видимой области спектра около 2 эВ, очевидно, связаны с электронными центрами окраски F-типа и коллоидами металла. Поглощение в районе 6 эВ приписывается агрегатным дырочным центрам.

На рисунке 3 представлены дозовые зависимости радиационно-индуцированной оптической плотности для отдельных значений энергий фотона для кристалла  $CaF_2$ . Следует отметить, что с ростом флюенса оптическая плотность и, соответственно, концентрация дефектов увеличивается.

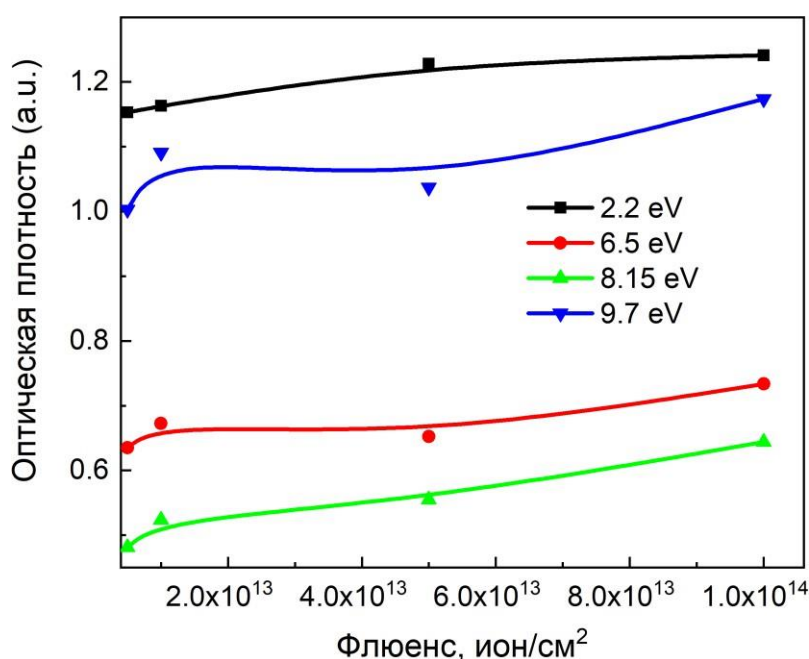


Рисунок 3. Зависимость радиационно-индуцированной оптической плотности для отдельных значений энергий фотона для кристаллов  $CaF_2$ , облученных ионами  $^{132}\text{Xe}$  с энергией 230 МэВ при RT, от флюенса ионов ( $5 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$ ) ион/см²

Основные концепции для центров окраски были разработаны при исследовании щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК)[9]. Аналогичные идеи были использованы для радиационных дефектов в галогенидах щелочноземельных металлов, поэтому в дальнейшем все вышеупомянутые кристаллы будут определяться как ионно-галогидные кристаллы. Схематические изображения электронных центров окраски в кристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$  приведены на рис. 4, но также существуют комплементарные им дырочные центры окраски, которые будут рассмотрены ниже. Оптические характеристики центров окраски в кристаллах фторида бария и фторида кальция даны в таблице 2.

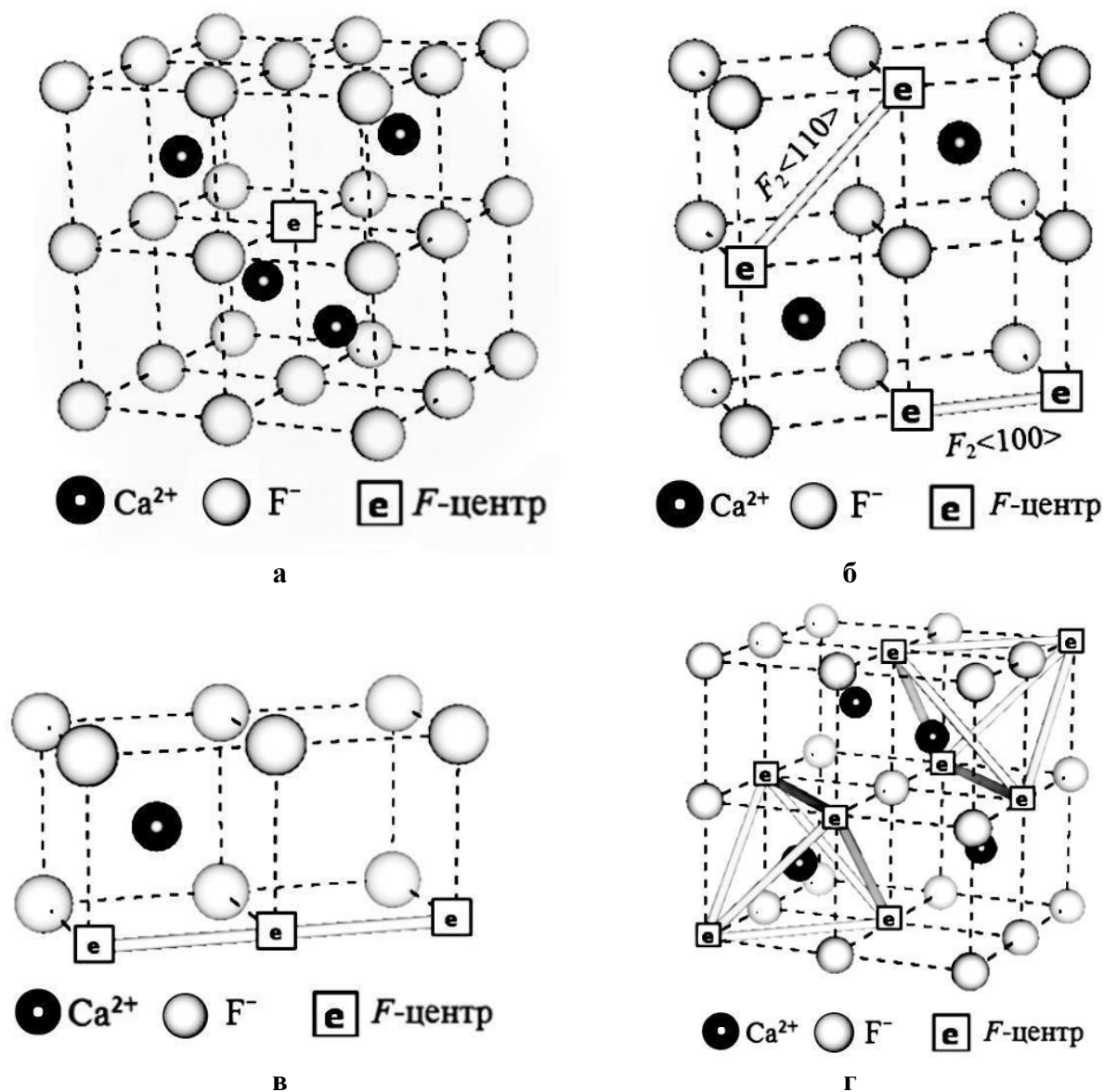


Рисунок 4. Схематическое изображение основных электронных центров окраски в кристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$ : а)  $F$  центр; б)  $F_2$  центр; в)  $F_3$  центр; г)  $F_4$  центр

Таблица 2. Характеристики центров окраски в  $CaF_2$  и  $BaF_2$  [10-15]

Дефект	Модель дефекта	Полоса поглощения (эВ)		Температура разрушения (К)	
		$CaF_2$	$BaF_2$	$CaF_2$	$BaF_2$
$\alpha$ центр	$v_a$	-		110	
$F$ центр	$v_a + e^-$	3,3	2,3 2,046	250	
$F_2$ центр	$2 v_a + e^-$	2,25 3,44 4,13		-	

$F_3$ центр	3F	1,83 1,86	1,83 3,04	-	
$V_2$	квазимолекула(фтор) $F_3^-$	6,5	6,5		
$F_4$ центр	4F	2,24 3,25		-	
$V_k$	(фтор) $F_2^-$	3,38	3,4 (80K)	~430 K	
		9,7			

В[11] показали, что термическое и оптическое разрушение спектра ЭПР коррелирует с термическим и оптическим разрушением центров, ответственных за полосы поглощения при 3,4 и 2,3 эВ для кристаллов  $BaF_2$ . Из данных соображений можно заключить, что X-облучение недопированного  $BaF_2$  при 77 К приводит к образованию  $V_k$ -центров с поглощением при 3,4 эВ и F-центров с поглощением при 2,3 эВ. Полоса поглощения при 2,3 эВ, вероятно, возникает из-за F-центра, который связан с отрицательно заряженными фторными интерстициями, в отличие от полосы поглощения около 2,03 эВ (611 нм).

Для анализа спектров поглощения кристаллов  $BaF_2$  и  $CaF_2$ . до и после отжига воспользуемся схемой дефектов в кристалле KBr, который является типичным представителем ЩГК, рисунок 5 и таблицей 2.

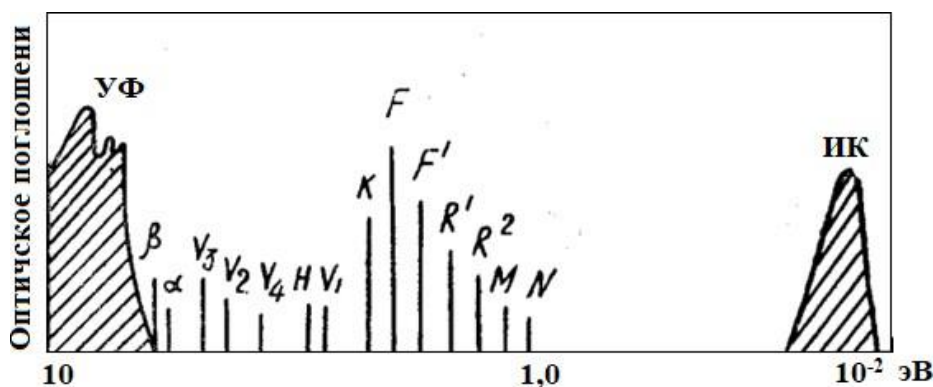


Рисунок 5. Схематический спектр оптического поглощения ЩГК

На рисунке 5 схематически изображено положение полос поглощения в кристалле KBr после облучения при комнатной температуре и при гелиевых температурах. Беспримесный и бездефектный кристалл KBr имеет поглощение в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной областях спектра (ИК). На краю собственного фундаментального поглощения в УФ при 10 эВ имеются два пика, связанные с экситонными возбуждениями. В ИК при 0,01 эВ, находится полоса поглощения, связанная с оптическими колебаниями ионов решетки. До облучения область между УФ и ИК прозрачна. После облучения ионизирующей радиацией в спектрах поглощения появляются полосы поглощения центров окраски. Наиболее интенсивная полоса поглощения связана с F центрами, в коротковолновой стороне от F центра располагаются полосы K и L1, 2, 3,

представляющие переход на внешние возбуждённые состояния F центра. Далее идут дырочные V, H центры. В длинноволновой области спектра от F центра располагаются сложные электронные центры окраски (M, R, N). На длинноволновом крае экситонного поглощения наблюдаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы поглощения.  $\alpha$ -полоса связана с возбуждением иона галоида, расположенного рядом с анионной вакансией, а  $\beta$ -полоса возникает при возбуждении иона галоида, расположенного рядом с F центром. Подобные спектры оптического поглощения характерны для всех ЩГК и могут найти распространение на другие типы ионных кристаллов.

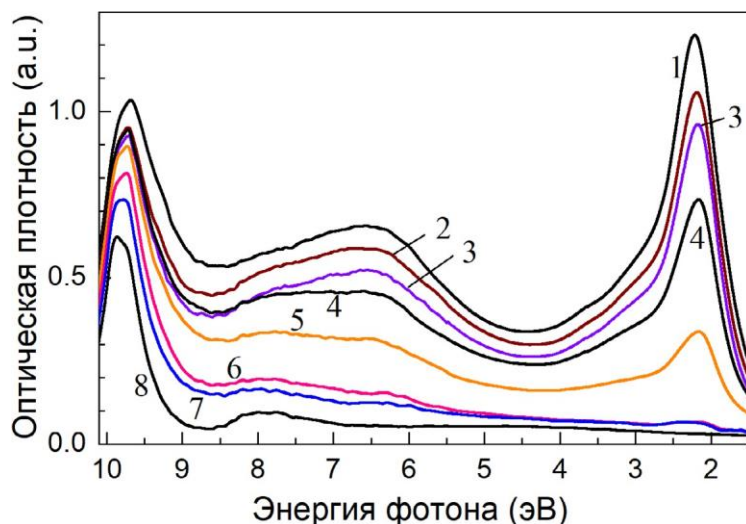


Рисунок 6. Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{CaF}_2$  после облучения ионами 230 МэВ  $^{132}\text{Xe}$  до флюенса  $\Phi = 5 \times 10^{13}$  ион/см $^2$  и пошагового отжига в интервале температур (440-1023К) 1 – после облучения; 2 – 440°К; 3 – 470°К; 4 – 500 К; 5 – 540°К; 6 – 580°К; 7 – 660°К; 8 – 773 К; 9 – 1023 К; кристаллы облучались при 295°К[8]

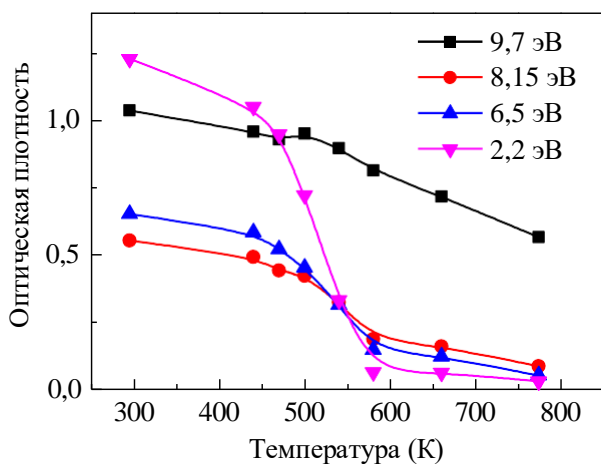


Рисунок 7. Зависимость индуцированного оптического поглощения в разных спектральных областях от температуры промежуточных прогревов для кристалла  $\text{CaF}_2$ , облученного при 295°К ионами 230 МэВ  $\text{Xe}^{132}$  с флюенсом  $5 \cdot 10^{13}$  ион/см $^2$ [8]



На рисунках 6 и 7 показана зависимость оптической плотности, облученного ионами  $CaF_2$  ( $\Phi^0=5 \cdot 10^{13} \text{Xe}/\text{см}^2$ ), от температуры отжига[8]. Для  $CaF_2$  интенсивность полосы при 9,7 эВ остается стабильной до высоких температур. Понижение полосы в большей степени связано с уходом поглощения перекрывающихся полос, полоса также незначительно увеличивается после нагрева от 400 до 500К. Стабильность полосы при 9,7 эВ указывает на то, что с ней связаны дефекты, стабильные до высоких температур. Основной отжиг других полос поглощения происходит в интервале 460-580 К.

На рисунке 6 спектры измерялись после облучения и после промежуточных нагреваний до определенных температур от 440 К до 1023 К для кристалла  $CaF_2$ . Оптическое поглощение при 3эВ уходит менее интенсивно по сравнению с поглощением при 2,3эВ и их интенсивности сравниваются примерно при нагреве до 570К, а также с интенсивностью полосы 8,15 эВ. Согласно литературным данным, поглощение в интервале 1.5-4 эВ связано с электронными центрами окраски[1], т.е. агрегатными центрами F типа [1,16], а также с коллоидами кальция[17]. Спектральная область ~4,5-8,5 эВ содержит ряд широких и перекрывающихся полос радиационно-индуцированного оптического поглощения с основным максимумом около 6,5 эВ. Наряду с электронными центрами окраски при радиационном воздействии в кристалле создаются комплементарные им дырочные центры. Структурная полоса поглощения при 6,5эВ по всей вероятности связана с наиболее стабильными при комнатной температуре дырочными комплексами – трехгалогидными квазимолекулами фтора  $F_3^-$ . Уход полос 3эВ, 2,2 эВ и 6,5 эВ, можно объяснить разрушением этих центров. При повышении температуры происходит разрушение дырочных комплексных центров и их миграция по кристаллу, в результате при встрече с электронными центрами происходит их рекомбинация. Согласно рисунку 5, если проводить аналогию с КВг, то оптическое поглощение около 9,7 эВ в  $CaF_2$  частично могут отвечать в том числе и сложные агрегатные дырочные центры. Соответственно полоса 9,7 эВ может быть обусловлена более сложными агрегатами дырочных центров. Центр, отвечающий за полосу с максимумом 8,15эВ, также имеет, вероятно, дырочную природу и структуру, близкую к центру, связанному с поглощением при 6,5 эВ.

В предыдущих исследованиях [8,18] указано, что полоса при 9,7эВ в  $CaF_2$ , наводится только при облучении высокоэнергетическими ионами, тогда как облучение протонами и рентгеновскими лучами не приводит к росту оптического поглощения в данной области. Ранее определено[19], что разупорядочение фтористой подрешетки в материалах со структурой флюорита начинается на несколько сотен градусов ниже температуры плавления. Процесс связан с образованием кластеров, состоящих из интерстициалов и вакансий фтора, а также окружающих их релаксированных (слегка смещенных в сторону вакансий) анионов. Эти кластеры нестабильны; они существуют при высоких температурах и исчезают при охлаждении кристалла. Однако в [20] показано, что кластеры могут быть заморожены путем термического тушения (закалки) и именно они ответственны за интенсивное ВУФ-поглощение на несколько эВ ниже края фундаментального поглощения. В статье[18] предположено, что подобная ситуация могла бы реализоваться при облучении монокристалла  $CaF_2$  высокоэнергетическими ионами при комнатной температуре, а стабильная при высоких температурах полоса поглощения при 9,7 эВ связана с первыми стадиями разупорядочения анионной под решетки. При облучении ионами  $^{132}\text{Xe}$  в области ионного трека происходит разупорядочение решетки, особенно в

анионной подрешетке. В то же время имеет место быстрое охлаждение данной области до комнатной температуры, в результате чего кристаллическая решетка в области ионного трека может не успеть полностью восстановиться и анионные кластеры могут остаться стабильными.

Таким образом, рост оптического поглощения в области 9,7 эВ в монокристаллах  $\text{CaF}_2$ , облученных высокоэнергетическими ионами  $\text{Xe}^{132}$ , может быть совокупным следствием разупорядочения анионной подрешетки с образованием анионных кластеров в большей мере и образования сложных дырочных центров окраски, также в анионной подрешетке, в меньшей мере.

В спектрах поглощения кристаллов  $\text{BaF}_2$  после облучения ионами 220 МэВ  $^{132}\text{Xe}$  также присутствует ряд неидентифицированных полос поглощения, рисунки 2а и 8. Кривые температурной зависимости оптической плотности отдельных полос поглощения представлены на рисунке 9. Для удобства анализа кривые были разделены на УФ область и видимую -ИК область спектра. В видимой и ИК области спектра доминирует поглощение  $F_2$  центров с максимумом 1,62 эВ, с температурой отжига, по нашим данным, 475К. Отжиг имеет трехстадийный характер, причем две последние стадии совпадают с отжигом полосы 9,18 эВ. Двухстадийность последнего, скорее всего, связана с тем, что это дырочный сложный агрегат. Отжиг этой полосы сопровождается также отжигом  $F_3$  и  $F_4$  центров (1,83 и 2,24 эВ, соответственно).

В УФ области спектра наблюдается небольшое увеличение полосы 9,18 эВ в интервале температур 450-575К, которое сопровождается уменьшением полос с максимумами при 6,5 и 8,2 эВ, то есть последняя также имеет дырочную природу. Полосы 7,4 эВ, 2,24 эВ и 3,04 эВ практически не изменяются во всем интервале температур отжига.

Так как кристалл  $\text{BaF}_2$  также имеет структуру флюорита, справедливо предположить, что высокоэнергетические полосы оптического поглощения также могут быть связаны с разупорядоченностью в анионной подрешетке с образованием фторных кластеров.

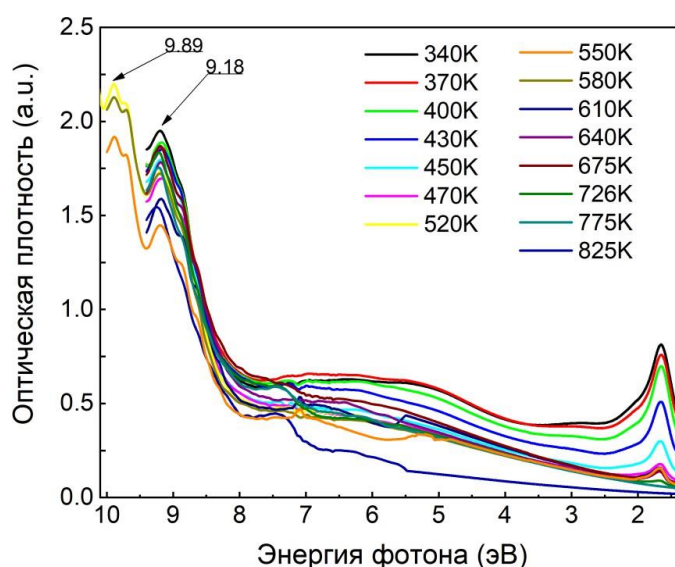


Рисунок 8. Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{BaF}_2$  после облучения ионами 220 МэВ  $^{132}\text{Xe}$  до флюенса  $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{Xe}/\text{см}^2$  и пошагового отжига в интервале температур (340-825 К)

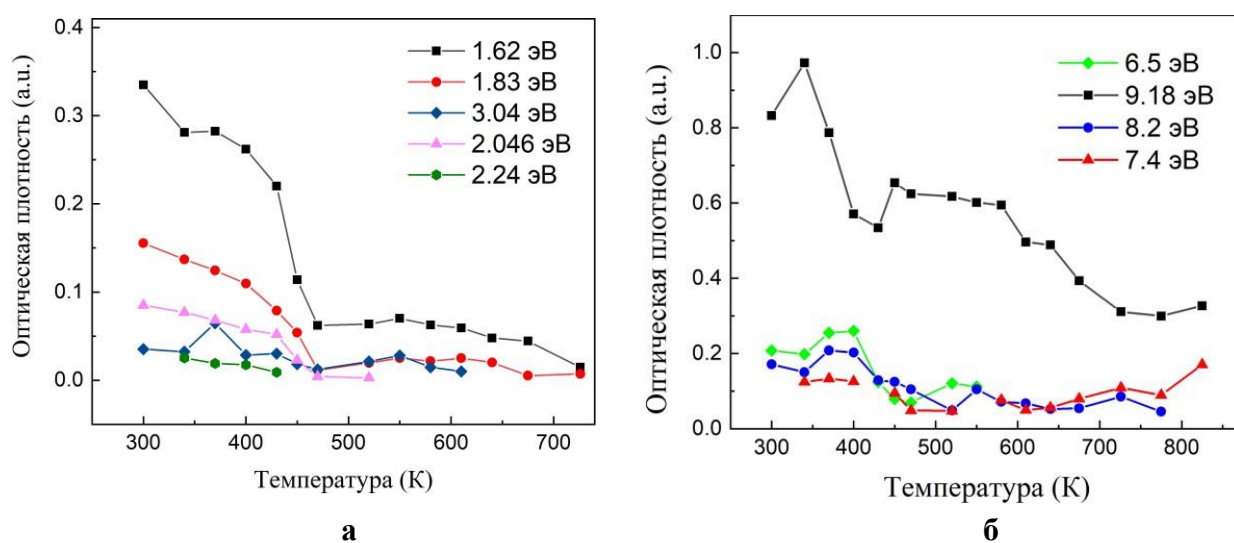


Рисунок 9. Зависимость индуцированного оптического поглощения в разных спектральных областях от температуры промежуточных прогревов для кристалла  $BaF_2$ , облученного при 295°K ионами  $He^{132}$ , дофлюенса  $1 \times 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>: а- видимая и ИК область, б - УФ область

## Заключение

Монокристаллы  $BaF_2$  и  $CaF_2$  характеризуются высокой радиационной стойкостью и высоким сцинтилляционным временным разрешением, вследствие чего они широко используются в физике высоких энергий в качестве детекторов. В настоящей работе исследуются радиационные дефекты в кристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$  при облучении ионами  $^{132}Xe$  с энергией 220 и 230 МэВ, соответственно, до флюенсов  $10^{11}$ - $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>, моделирующими энергию осколков деления ядерного топлива. Спектры оптического поглощения измерялись в широком спектральном интервале от вакуумного ультрафиолета до ближнего ИК (10-1,5) эВ. Термический отжиг центров окраски, созданных быстрыми тяжелыми ионами в монокристаллах  $BaF_2$  и  $CaF_2$ , был проведен в режиме пошагового отжига с последующим измерением спектра поглощения. Многочисленные циклы "нагрев-охлаждение-измерение" выполнялись в идентичных условиях с увеличением температуры отжига ( $T_{отж}$ ) на 20-30 К. Все спектры измерялись при RT.

Предполагается, что в радиационно-индуцированную полосу поглощения при 9,7 эВ в  $CaF_2$  имеют суммарный вклад анионные кластеры, созданные в области ионного трека, и сложные комплексные дырочные агрегаты. Центр, отвечающий за полосу с максимумом 8,15 эВ предположительно имеет дырочную природу и структуру, близкую к центру 6,5 эВ. В УФ области спектра  $BaF_2$  наблюдается небольшое увеличение полосы 9,18 эВ в интервале температур 450-575К, которое сопровождается уменьшением полос с максимумами 6,5 и 8.2 эВ, то есть последняя также имеет дырочную природу. Полосы 7,4 эВ, 2,24 эВ и 3,04 эВ практически не изменяются во всем интервале температур отжига. Установлены температуры термического разрушения центров окраски различного типа. По аналогии

с CaF<sub>2</sub>, в Хе-облученных монокристаллах BaF<sub>2</sub> высокоэнергетические полосы ниже фундаментального поглощения также могут иметь природу анионных кластеров.

### **Благодарность, конфликт интересов**

Работа выполнена в рамках грантового проекта AP14870572 Министерства науки и высшего образования РК.

### **Вклад авторов.**

**А. Акилбеков** – создание концепции. Анализ и обобщение результатов исследования.

**А. Даулетбекова** – анализ литературных источников. Написание таких разделов, как введение, результаты и обсуждение, заключение.

**Р. Асылбаев** – проведение пошагового отжига и измерение спектров поглощения кристаллов CaF<sub>2</sub>.

**Д. Кенбаев** – проведение облучения кристаллов и измерения спектров поглощения в зависимости от флюенса.

**Г. Аралбаева** – проведение пошагового отжига и измерения спектров поглощения кристаллов BaF<sub>2</sub>. Общее редактирование статьи.

**Б. Садуова** – сбор литературных источников, построение различных графиков и рисунков.

### **Список литературы**

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure - electronic, vibrational and defect properties. London: Clarendon Press, 1974. 448 p.
2. Bugaenko T.Yu., Radzhabov E.A., Ivashechkin V.F. Thermal decay of photochromic color centers in CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub> crystals doped by La and Y impurities // Physics of the Solid State. 2008. Vol. 50, № 9. P. 1671–1673.
3. Itoh N., Stoneham A.M. Materials modification by electronic excitation // Radiation Effects and Defects in Solids. 2001. Vol. 155, № 1–4. P. 277–290.
4. Boccanfuso M. et al. Study of the damage produced in CaF<sub>2</sub> by swift heavy ion irradiation // NuclInstrum Methods Phys Res B. 2002. Vol. 191, № 1–4. P. 301–305.
5. Davidson A.T. et al. The colouration of CaF<sub>2</sub> crystals by keV and GeV ions // Radiation Effects and Defects in Solids. 2002. Vol. 157, № 6–12. P. 637–641.
6. Aumayr F. et al. Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions // Journal of Physics: Condensed Matter. 2011. Vol. 23, № 39. P. 393001.
7. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // NuclInstrum Methods Phys Res B. 2010. Vol. 268, № 11–12. P. 1818.
8. Assylbayev R. et al. Radiation damage caused by swift heavy ions in CaF<sub>2</sub> single crystals // Radiat Meas. Pergamon, 2016. Vol. 90. P. 18–22.
9. Catlow C.R.A., Diller K.M., Hobbs L.W. Irradiation-induced defects in alkali halide crystals // Philosophical Magazine A. 1980. Vol. 42, № 2. P. 123–150.
10. El-Said A.S. et al. Study of heavy-ion induced modifications in BaF<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub> single crystals // NuclInstrum Methods Phys Res B. 2004. Vol. 218. P. 492–497.

11. Bochkareva E.S. et al. Formation of metal nanoparticles in  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  and  $BaF_2$  crystals under the electron beam irradiation // NuclInstrum Methods Phys Res B. 2017. Vol. 403. P. 1–6.
12. Magneto optical properties of F-centres in alkaline earth fluorides // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1969. Vol. 309, № 1496. P. 53–68.
13. Kotomin E.A., Popov A.I. The kinetics of radiation-induced point defect aggregation and metallic colloid formation in ionic solids // Radiation Effects in Solids. Dordrecht: Springer Netherlands. P. 153–192.
14. Beaumont J.H., Hayes W. M centres in alkaline earth fluorides // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1969. Vol. 309, № 1496. P. 41–52.
15. Collins W.C. The  $M^+$  Center in  $CaF_2$  // physica status solidi (b). 1973. Vol. 56, № 1. P. 291–298.
16. Shcheulin A.S. et al. Photothermal transformation of color centers in  $CaF_2$  crystals // OptSpectrosc. MaikNauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 118, № 4. P. 542–546.
17. Alcala R., Orera V.M. Cation colloidal particles in alkaline-earth halides // Le Journal de Physique Colloques. 1976. Vol. 37, № C7. P. 520–525.
18. Assylbayev R. et al. Structural defects caused by swift ions in fluorite single crystals // Opt Mater (Amst). North-Holland, 2018. Vol. 75. P. 196–203.
19. Hutchings M.T. et al. Investigation of thermally induced anion disorder in fluorites using neutron scattering techniques // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1984. Vol. 17, № 22. P. 3903–3940.
20. Ryskin A.I. et al. Stabilization of high-temperature disorder of fluorine sublattice by quenching in calcium fluoride crystals // J Fluor Chem. 2017. Vol. 200. P. 109–114.

Р.Асылбаев<sup>1</sup>, Д.Кенбаев<sup>2</sup>, А.Даулетбекова<sup>3</sup>, Б.Садуова<sup>3</sup>, Г.Аралбаева\*<sup>3</sup>, А.Акилбеков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Маргулан университеті, Павлодар, Қазақстан

<sup>2</sup>Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан

<sup>3</sup>Л. Н. Гумилеватындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

### Жылдам ксенон иондарымен сәулеленген $BaF_2$ және $CaF_2$ кристалдарының сәулеленуден туындаған оптикалық жұтылуының термиялық күйдіруі

**Аңдатпа.**  $BaF_2$  және  $CaF_2$  кристалдары жоғары радиациялық төзімділікке ие және олар уақыттық шешу қабілеті жоғары сцинтилляторлар ретінде физика саласында жоғары энергиялы зерттеулерде қолданылады. Бұл жұмыста  $BaF_2$  және  $CaF_2$  кристалдарын  $10^{11}$ - $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> флюенста, 220 және 230 МэВ энергиямен <sup>132</sup>Xe иондарымен сәулелендіруден кейінгі түзілген радиациялық ақаулар бойынша зерттеулер жүргізілді. Оптикалық жұтылу спектрлері 10-нан 1,5 эВ аралығында өлшенді.  $BaF_2$  және  $CaF_2$  монокристалдарында түзілген түс орталықтарының термиялық күйдірілуін зерттеу үшін радиациялық ақауларды кезең-кезеңімен күйдірмелеу жүргізілді. Бірдей жағдайларда бірнеше "қыздыру-суыту-өлшеу" циклдары өткізілді, күйдірмелеу температурасы (Ткүйд) 20-30 К-қа дейін көтеріліп отырды. Барлық спектрлер бөлме температурасында өлшенді.  $CaF_2$ -де 9,7 эВ радиацияның жұту жолағына жалпы үлесті иондық трек аймағында түзілген аниондық кластерлер және күрделі кемтіктік агрегаттары

қосады деп болжанады. 8,15 эВ максимуммен белгіленген жолақта кемтіктіксіпатына және 6,5 эВ орталығына ұқсас құрылымға ие. BaF<sub>2</sub> спектрінің УК аймағында 450-575К температура аралығында 9,18 эВ диапазонының шамалы ұлғаюы байқалады, бұл 6,5 және 8,2 эВ максимумдарымен жолақтардың азаюымен қатар жүреді, соңғысының да кемтіктіксіпаты бар. 7,4 эВ, 2,24 эВ және 3,04 эВ жолақтары күйдіру температурасының барлық диапазонында іс жүзінде өзгеріссіз қалады. CaF<sub>2</sub> ұқсастығы бойынша Хе-сәулеленген BaF<sub>2</sub> монокристалдарында іргелі жұтылудан төмен жоғары энергиялық жолақтар да аниондық кластерлер сипатында болуы мүмкін.

**Түйін сөздер:** BaF<sub>2</sub> және CaF<sub>2</sub> кристалдары, жылдам ауыр иондар, радиациялық ақаулар, оптикалық жұтылу спектрлері, термиялық күйдіру.

**R. Assylbayev<sup>1</sup>, D. Kenbayev<sup>2</sup>, A. Dauletbekova<sup>3</sup>, B. Saduova<sup>3</sup>, G. Aralbayeva<sup>3</sup>,  
A. Akilbekov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Margulan University, Pavlodar, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Shakarim University, Semey, Kazakhstan*

<sup>3</sup>*L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

### **Thermal annealing of radiation-induced optical absorption of BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals irradiated with fast xenon ions**

**Abstract.** BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals possessing high radiation resistance and as high-time resolution scintillators are used in high energy physics. In the present work, radiation defects in BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals are investigated upon irradiation with 220 and 230 MeV <sup>132</sup>Xe ions to fluences of 10<sup>11</sup>-10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>. Optical absorption spectra were measured in the range from 10 to 1.5 eV. To study thermal annealing of the coloration centers created in BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> single crystals, step-by-step annealing of radiation defects was carried out. Multiple heating-cooling-measurement cycles were performed under identical conditions with increasing annealing temperature (T<sub>ann</sub>) by 20-30 K. All spectra were measured at RT. It is assumed that the radiation-induced absorption band at 9.7 eV in CaF<sub>2</sub> is made up of a combined contribution of anion clusters created in the ion track region and complex hole aggregates. The center responsible for the 8.15 eV band also has a hole nature and a structure close to the 6.5 eV center. In the UV region of the BaF<sub>2</sub> spectrum, a slight increase of the 9.18 eV band is observed in the temperature range 450-575K, which is accompanied by a decrease of the bands with maxima of 6.5 and 8.2 eV, i.e., the latter is also of hole nature. The bands 7.4 eV, 2.24 eV and 3.04 eV practically do not change in the whole annealing temperature range. By analogy with CaF<sub>2</sub>, in Xe-irradiated BaF<sub>2</sub> single crystals, the high-energy bands below the fundamental absorption can also be of anion cluster nature.

**Keywords:** BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals, swift heavy ions, radiation defects, optical absorption spectra, thermal annealing,

### **References**

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure - electronic, vibrational and defect properties. London: Clarendon Press, 1974. 448 p.

2. Bugaenko T.Yu., Radzhabov E.A., Ivashechkin V.F. Thermal decay of photochromic color centers in  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ , and  $BaF_2$  crystals doped by La and Y impurities // *Physics of the Solid State*. 2008. Vol. 50, № 9. P. 1671–1673.
3. Itoh N., Stoneham A.M. Materials modification by electronic excitation // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2001. Vol. 155, № 1–4. P. 277–290.
4. Boccanfuso M. et al. Study of the damage produced in  $CaF_2$  by swift heavy ion irradiation // *NuclInstrum Methods Phys Res B*. 2002. Vol. 191, № 1–4. P. 301–305.
5. Davidson A.T. et al. The colouration of  $CaF_2$  crystals by keV and GeV ions // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2002. Vol. 157, № 6–12. P. 637–641.
6. Aumayr F. et al. Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011. Vol. 23, № 39. P. 393001.
7. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // *NuclInstrum Methods Phys Res B*. 2010. Vol. 268, № 11–12. P. 1818.
8. Assylbayev R. et al. Radiation damage caused by swift heavy ions in  $CaF_2$  single crystals // *Radiat Meas*. Pergamon, 2016. Vol. 90. P. 18–22.
9. Catlow C.R.A., Diller K.M., Hobbs L.W. Irradiation-induced defects in alkali halide crystals // *Philosophical Magazine A*. 1980. Vol. 42, № 2. P. 123–150.
10. El-Said A.S. et al. Study of heavy-ion induced modifications in  $BaF_2$  and  $LaF_3$  single crystals // *NuclInstrum Methods Phys Res B*. 2004. Vol. 218. P. 492–497.
11. Bochkareva E.S. et al. Formation of metal nanoparticles in  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  and  $BaF_2$  crystals under the electron beam irradiation // *NuclInstrum Methods Phys Res B*. 2017. Vol. 403. P. 1–6.
12. Magneto optical properties of F centres in alkaline earth fluorides // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 1969. Vol. 309, № 1496. P. 53–68.
13. Kotomin E.A., Popov A.I. The kinetics of radiation-induced point defect aggregation and metallic colloid formation in ionic solids // *Radiation Effects in Solids*. Dordrecht: Springer Netherlands. P. 153–192.
14. Beaumont J.H., Hayes W. M centres in alkaline earth fluorides // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 1969. Vol. 309, № 1496. P. 41–52.
15. Collins W.C. The  $M^+$  Center in  $CaF_2$  // *physica status solidi (b)*. 1973. Vol. 56, № 1. P. 291–298.
16. Shcheulin A.S. et al. Photothermal transformation of color centers in  $CaF_2$  crystals // *OptSpectrosc. MaikNauka-Interperiodica Publishing*, 2015. Vol. 118, № 4. P. 542–546.
17. Alcalá R., Orera V.M. Cation colloidal particles in alkaline-earth halides // *Le Journal de Physique Colloques*. 1976. Vol. 37, № C7. P. 520–525.
18. Assylbayev R. et al. Structural defects caused by swift ions in fluorite single crystals // *Opt Mater (Amst)*. North-Holland, 2018. Vol. 75. P. 196–203.
19. Hutchings M.T. et al. Investigation of thermally induced anion disorder in fluorites using neutron scattering techniques // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984. Vol. 17, № 22. P. 3903–3940.
20. Ryskin A.I. et al. Stabilization of high-temperature disorder of fluorine sublattice by quenching in calcium fluoride crystals // *J Fluor Chem*. 2017. Vol. 200. P. 109–114.

### Сведения об авторах:

**Асылбаев Р.Н.** – PhD, доцент, Павлодарский педагогический университет имени Алкея Маргулана, ул, Мира, 60, 140000, Павлодар, Казахстан.

**Кенбаев Д.Х.** – преподаватель, Университет имени Шакарима города Семей, ул, Глинки, 20а, 071412, Семей, Казахстан.

**Даулетбекова А.К.** – к.ф.-м.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, ул, Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

**Садуова Б.** – докторантка 3 курса по специальности 8D05302 «Техническая физика», Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, ул, Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

**Аралбаева Г.М.** – автор для корреспонденции, PhD, и.о.доцента, Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, ул, Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

**Акилбеков А.Т.** – доктор ф.-м.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, ул, Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

**Assylbaev R.N.** – PhD, Associate Professor, Pavlodar Pedagogical University named after Alkey Margulan, Mira Street, 60, 140000, Pavlodar, Kazakhstan

**Kenbaev D.K.** – teacher, Shakarim University of Semey city, Glinka Street, 20a, 071412, Semey, Kazakhstan

**Dauletbekova A.K.** – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satbayev Street, 2, 010000, Astana, Kazakhstan

**Saduova B.** – 3rd year PhD student in specialty 8D05302 Technical Physics, Eurasian National University named after L. N. Gumilyov, Satbaev str., 2, 010000, Astana, Kazakhstan

**Aralbaeva G.M.** – corresponding author, PhD, Acting Associate Professor, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Satbaev str., 2, 010000, Astana, Kazakhstan

**Akilbekov A.T.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Satbaev str., 2, 010000, Astana, Kazakhstan

**Асылбаев Р.Н.** – PhD докторы, Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университетінің доценті, Мира көш., 60, 140000, Павлодар, Қазақстан

**Кенбаев Д.Х.** – оқытушы, Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті, Глинки көш., 20а, 071412, Семей, Қазақстан

**Дәулетбекова А.Қ.** – ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университетінің профессоры, Сәтбаев көш., 2, 010000, Астана, Қазақстан

**Садуова Б.** – Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университетінің 8D05302 Техникалық физика мамандығының 3 курс докторанты, Сәтбаев көш., 2, 010000, Астана, Қазақстан

**Аралбаева Г.М.** – корреспондент автор, PhD докторы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің доцент м.а., Сәтбаев көш., 2, 010000, Астана, Қазақстан

**Акилбеков А.Т.** – ф.-м.ғ.д., Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университетінің профессоры, Сәтбаев көш., 2, 010000, Астана, Қазақстан



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).