



МРНТИ 29.19.11; 29.19.21

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2024-149-4-22-35>

Научная статья

Исследование температурного отжига индуцированного оптического поглощения и структурной разупорядоченности в монокристаллах CaF_2 , облученных тяжелыми ионами Xe^{132}

Р.Н. Асылбаев*¹, А.К. Сейтханова¹, А.А. Кисабекова¹, Е.К. Жетписбаев¹

¹Павлодарский педагогический университет имени А. Маргулана, г. Павлодар, Республика Казахстан

(E-mail: ruslanassylbay@yandex.kz, ainur1179@mail.ru, akisabekova@mail.ru, ersain.zhetpisbaev@mail.ru)

Аннотация. В данной статье исследуются радиационные процессы в монокристаллах фторида кальция (CaF_2), облученных тяжелыми ионами Xe^{132} с энергией 230 МэВ. В исследовании были использованы методы абсорбционной спектроскопии и термоактивационной спектроскопии. Проведено изучение влияния термического отжига на структурные изменения и оптическое поглощение, вызванное радиационными дефектами. Образцы CaF_2 подвергались поэтапному нагреву до температур от 295 К до 1023 К, что позволило проследить динамику восстановления кристаллической структуры и изменения оптических характеристик. Экспериментальные результаты по оптической спектроскопии были проанализированы в координатах Тауца и Урбаха. Результаты показывают, что при повышении температуры отжига происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, что свидетельствует о рекомбинации дефектных центров и снижении структурного разупорядочения. Также выявлено, что при температурах выше 800 К наблюдается рост энергии Урбаха и смещение края фундаментального поглощения, связанные с образованием новых структурных дефектов. Работа предоставляет новые данные о механизмах образования и эволюции радиационных дефектов в ионно-облученных материалах и открывает перспективы для повышения радиационной стойкости оптических материалов на основе CaF_2 .

Ключевые слова: фторид кальция, радиационные дефекты, абсорбционная спектроскопия, облучение быстрыми тяжелыми ионами, термический отжиг, метод Тауца, энергия Урбаха.

Поступила 11.11.2024 После доработки 20.11.2024. Принята к печати 21.11.2024. Доступно онлайн 25.12.2024

¹* автор для корреспонденции

Введение

Монокристаллы фторида кальция (CaF_2) благодаря своим уникальным оптическим свойствам, высокой прозрачности в широком спектральном диапазоне и радиационной стойкости являются важными оптическими материалами в науке и технике. Эти свойства делают CaF_2 перспективным материалом для использования в оптических системах, работающих в экстремальных условиях с высоким радиационным фоном [1].

Активированный Eu кристалл CaF_2 :Eu является довольно известным сцинтилляционным материалом [2]. В то же время CaF_2 :Dy, CaF_2 :Tm и CaF_2 :Mn используются в дозиметрах TLD-200 [3], TLD-300 [4] и TLD-400 [5], соответственно. Однако воздействие высокоэнергетического ионизационного излучения на материал во время его эксплуатации ведет к его постепенной деградации за счет создания и накопления радиационных дефектов.

Облучение быстрыми тяжелыми ионами дает возможность моделировать процессы радиационного дефектообразования. Тяжелые ионы обладают большой энергией и высокой тормозной способностью, что способствует созданию локальных зон повреждения, схожих с теми, что возникают при длительном воздействии высокоэнергетического излучения в реальных условиях эксплуатации материалов. Это позволяет изучать фундаментальные процессы, связанные с образованием и эволюцией радиационных дефектов, что особенно важно для разработки радиационно-стойких материалов. Изучению радиационных процессов в кристаллах CaF_2 под ионным облучением посвящен ряд работ (смотрите, например, [6-11]).

Образование радиационных дефектов в кристалле CaF_2 под воздействием ионизирующего излучения вызывает изменения в спектрах оптического поглощения. Эти изменения выражаются в наведении дополнительных полос поглощения, связанных с радиационными дефектами. Кроме того, может происходить и смещение края фундаментального поглощения (ФП), что свидетельствует о нарушении структурного порядка в кристалле.

При термическом воздействии кристалл частично или полностью восстанавливает свою структуру за счет взаимной рекомбинации электронных и дырочных дефектов [12]. Для понимания механизмов образования радиационных дефектов и их эволюции при изменении температуры необходимо исследовать динамику оптических и структурных изменений в материалах после достижения различных температурных режимов.

Цель данного исследования заключается в изучении влияния термического отжига на радиационные дефекты и структурную разупорядоченность в облученных монокристаллах CaF_2 , а также в определении температурных зависимостей энергии фундаментального поглощения и энергии Урбаха. Полученные результаты позволят глубже понять механизмы образования и эволюции радиационных дефектов в кристаллических материалах при воздействии тяжелых ионов, а также предложить пути улучшения радиационной стойкости материалов на основе CaF_2 . Настоящая статья является логическим продолжением исследований радиационных процессов в CaF_2 , опубликованных в [10,11].

Материалы и методы

Исследуемые монокристаллы CaF_2 были выращены в Государственном оптическом институте имени Валилова методом Бриджмана-Стокбаргера и сколоты вдоль плоскости (111) на пластинки с размерами $5 \times 5 \times 0.8$ мм³.

Облучение быстрыми тяжелыми ионами Xe^{132} производилось на циклотроне ДЦ-60 в Астане. Параметры облучения: ион Xe^{132} , энергия 230 МэВ, флюенс 5×10^{13} ион/см².

Измерение спектров оптического поглощения выполнялось на двухлучевом спектрофотометре Jasco-660. Пошаговый отжиг индуцированного оптического поглощения производился посредством ряда предварительных нагревов облученного образца до определенных температур и последующего измерения его оптического поглощения после охлаждения до комнатной температуры. Нагрев образца до температуры 773 К выполнялся на установке ТЛДридер в атмосфере азота со скоростью линейного нагрева 2 К/с, тогда как нагрев до более высокой температуры 1023 К был реализован в печи GSL-1700-KS со скоростью линейного нагрева 10 К/мин, также в атмосфере азота.

Анализ полученных спектров поглощения выполнялся в координатах Тауца и Убраха. Поскольку кристалл CaF_2 является прямозонным диэлектрическим материалом с прямыми разрешенными переходами [13], линейная область около края запрещенной зоны в спектре поглощения подчиняется следующему закону [14]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g),$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, E_g – энергия края ФП, A – постоянная, принимаемая за единицу. Представляя спектры оптического поглощения в так называемых координатах Тауца $(h\nu, (\alpha h\nu)^2)$, мы можем оценить ширину запрещенной зоны (энергии края ФП) и исследовать её изменение при различных воздействиях на материал, таких, как облучение, температурные изменения или примесное легирование [14]. Изменение энергии края ФП может быть вызвано двумя факторами – колебаниями решетки (динамическое разупорядочение) и дефектами радиационной и нерадиационной природы (статическое разупорядочение) и выражается в виде локализованных состояний в запрещенной зоне. Данные состояния могут представляться в виде хвостов плотности состояний около валентной зоны и зоны проводимости. Такие состояния известны как Урбаховские хвосты и их ширина называется энергией Урбаха [15].

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры оптического поглощения монокристалла CaF_2 , облученного ионами Xe^{132} с энергией 230 МэВ до флюенса 5×10^{13} ион/см². О природе радиационных дефектов в CaF_2 сделан обзор в [1]. Согласно литературным данным, за структурную полосу около 2.2 эВ отвечают электронные агрегатные центры окраски F-типа и коллоиды кальция [16]. К элементарным электронным центрам F-типа можно отнести F-центры (анионная вакансия с захваченным электроном) и их агрегаты (F_2 ,

F_3 и более крупные). При большой агрегации анионных вакансий в кристалле могут образовываться области микрометровых размеров, где отсутствуют ионы фтора. Данная область будет состоять из ионов кальция, что соответствует коллоидам кальция. Все вышеперечисленные центры имеют электронную природу и их оптическое поглощение лежит в видимой области спектра. Как можно заметить, с увеличением температуры отжига заметно выделяется структурность данной полосы при 2.2 эВ (см. вставку на рисунке 1).

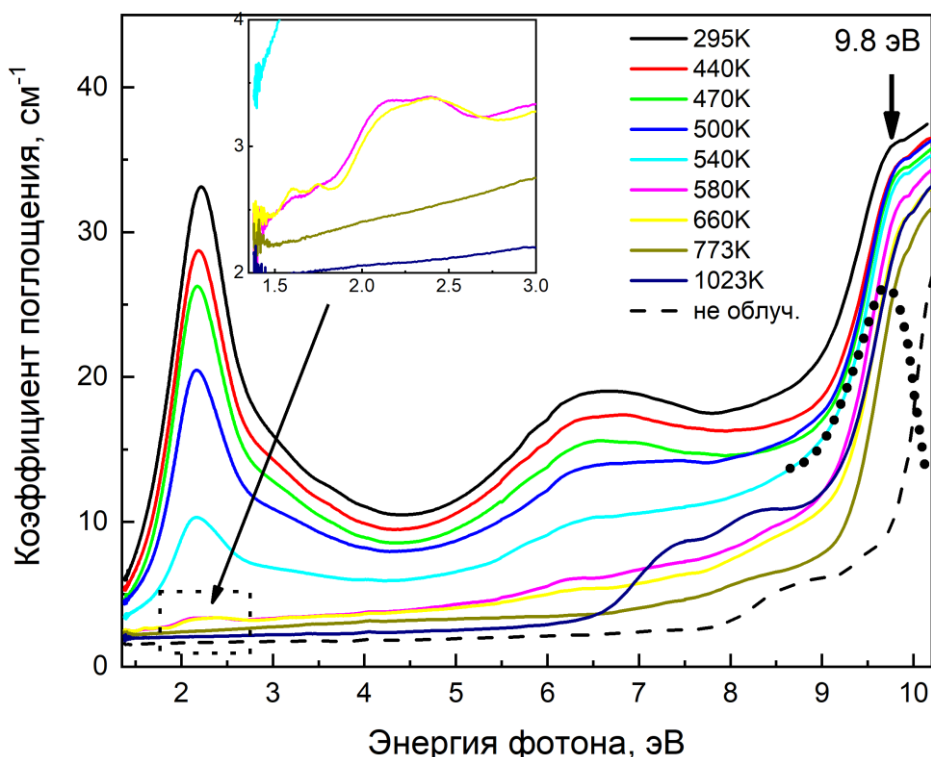


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения CaF_2 , необлученного (пунктирная кривая) и облученного ионами Xe^{132} с энергией 230 МэВ до флюенса 5×10^{13} ион/см² после предварительного нагрева до определенных температур (сплошные кривые). Точечный график в области 9.8 эВ показывает разность коэффициентов поглощения облученного и необлученного образцов при 295К. Все спектры измерены при комнатной температуре [11]

Полоса около 6.5 эВ имеет дырочную природу. Согласно литературным данным, наиболее стабильными при комнатной температуре дырочными центрами окраски являются трехгалогидные квазимолекулы фтора F_3^- , представляющие собой линейную цепочку трех атомов фтора [9]. За поглощение при 6.5 эВ могут отвечать и более сложные дырочные дефекты.

С ростом температуры отжига интенсивность всех полос поглощения уменьшается. Поглощение в видимой и УФ областях спектра полностью исчезает. Разрушение дефектов и восстановление кристаллической структуры с ростом температуры, очевидно, связаны с рекомбинацией электронных и дырочных центров. При температуре 430

К дырочные центры разрушаются и дырки становятся подвижными и, мигрируя по решетке, рекомбинируют с электронными центрами [9]. В результате при достижении температуры отжига около 600-700 К мы видим практически полное исчезновение оптического поглощения в области до 7 эВ.

Особое внимание привлекает спектральная область вблизи ФП. Здесь очевидно смещение края ФП в низкоэнергетическую сторону спектра для облученного образца по сравнению со спектром поглощения необлученного образца. Данное смещение обусловлено наведением ионным облучением полосы поглощения с максимумом около 9.8 эВ (смотрите точечный график на рисунке 1). О природе данной полосы сделано предположение в статье [11]. Интенсивность полосы 9.8 эВ уменьшается с повышением температуры отжига, но по сравнению с полосами при 2.2 и 6.5 эВ спад интенсивности данной полосы незначителен. Более того, при нагреве до температуры 1023 К очевиден обратный рост полосы при 9.8 эВ. Также при этой температуре появляются две новые полосы поглощения около 7.4 и 8.3 эВ.

На рисунке 2 все спектры поглощения из рисунка 1 представлены в координатах Тауца. Линейная экстраполяция прямой области спектра дает возможность оценить энергию края ФП.

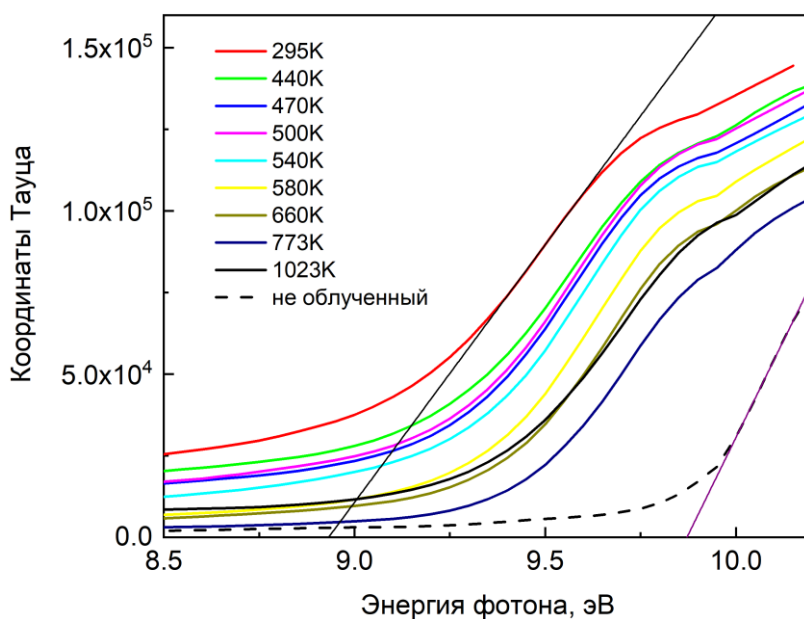


Рисунок 2. Спектры оптического поглощения в координатах Тауца монокристаллов CaF_2 , облученных при комнатной температуре ионами Xe^{132} , а также необлученного образца CaF_2 (пунктирная кривая). Прямые линии – результат аппроксимации

На рисунке 3 все спектры представлены в координатах Урбаха. Аналогично рисунку 2 линейная экстраполяция прямой области спектра дает возможность определить энергию Урбаха.

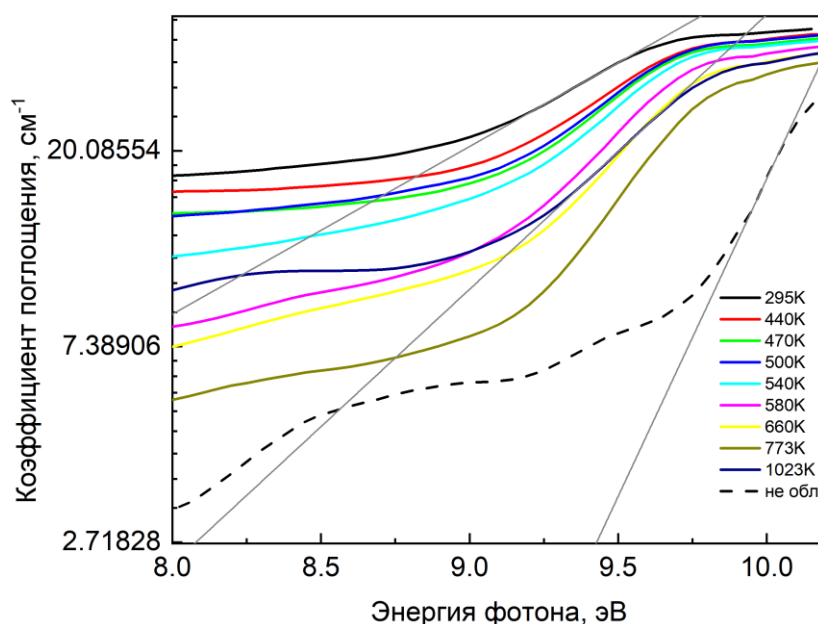


Рисунок 3. Спектры оптического поглощения в логарифмических координатах монокристаллов CaF_2 , облученных при комнатной температуре ионами Xe^{132} , а также необлученного образца CaF_2 (пунктирная кривая). Прямые линии – результат аппроксимации.

В таблице 1 представлены результаты аппроксимации спектров поглощения в координатах Тауца и Урбаха.

Таблица 1. Значения энергии ФП и Урбаха для монокристаллов CaF_2 при разных температурах отжига

Т, К	295 (дооблуч.)	295	440	470	500	540	580	660	773	1023
Энергия ФП, эВ	9.87	8.93	9.07	9.12	9.13	9.18	9.26	9.32	9.41	9.30
Энергия Урбаха, эВ	0.31	1.17	1.02	0.85	0.89	0.79	0.63	0.60	0.48	0.71

На рисунках 4 и 5 представлены зависимости от температуры отжига энергии края ФП и энергии Урбаха, соответственно. Как можно видеть из рисунка 4 и таблицы 1, энергия края ФП для необлученного кристалла соответствует 9.87 эВ. Данное значение ниже энергии первого экситонного пика более чем на 1 эВ (первый анионный экситон поглощает на 11.2 эВ [13]). Как было указано выше, на структурную разупорядоченность влияют два фактора: статический и динамический. Так как все эксперименты проводились при комнатной и выше температурах, на данное смещение края основное влияние оказывает динамический эффект колебаний решетки и присутствующие в кристалле дорадиационные дефекты. После облучения кристалла ионами Xe^{132} заметно еще большее смещение края ФП (8.93 эВ при комнатной температуре), что обусловлено дополнительным статическим эффектом (создание радиационных дефектов).

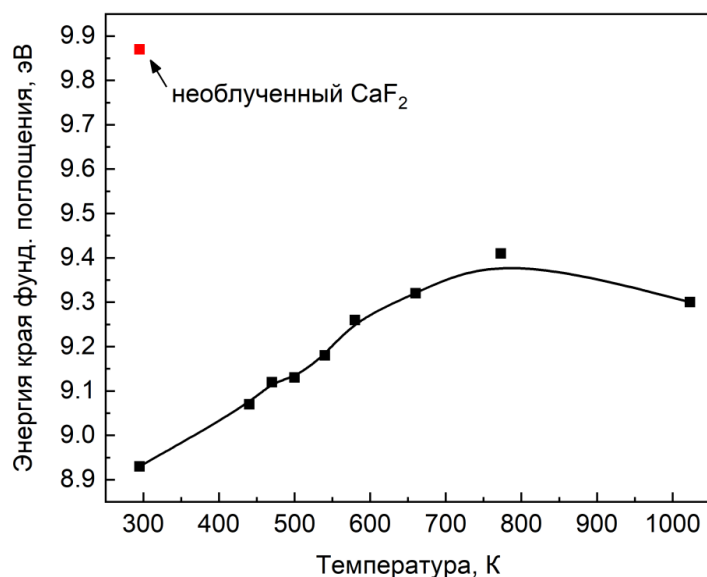


Рисунок 4. Зависимость энергии края ФП от температуры отжига для монокристалла CaF_2 , облученного ионами He^{132} . Красной точкой указана соответствующая энергия для необлученного образца при 295К.

Аналогичную ситуацию мы можем наблюдать и для энергии Урбаха (рисунок 5 и таблица 1). Для необлученного кристалла энергия Урбаха равна 0.31 эВ, что в основном связано с динамическим эффектом решеточных колебаний. Однако после ионного облучения происходит рост энергии разупорядочения до 1.17 эВ.

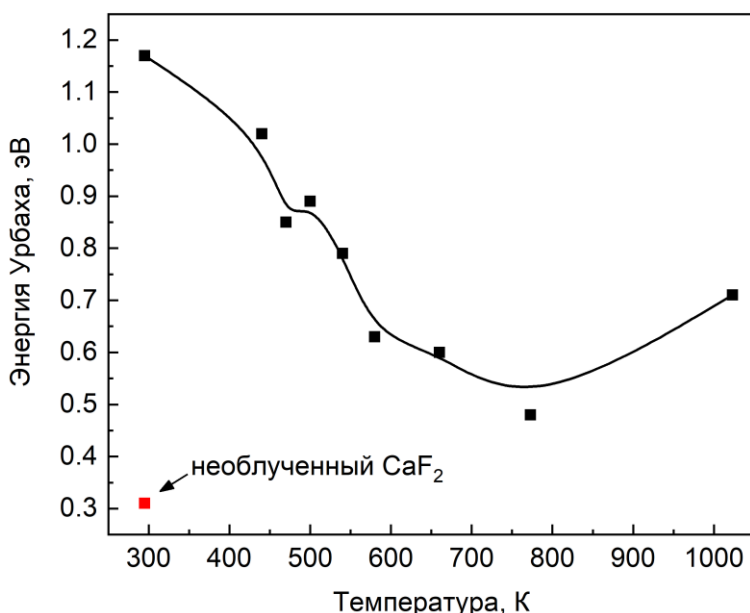


Рисунок 5. Зависимость энергии Урбаха от температуры отжига для монокристалла CaF_2 , облученного ионами He^{132} . Красной точкой указана соответствующая энергия для необлученного образца при 295К.

Известно, что в кристаллах флюорита при высоких температурах ниже температуры плавления возникают сложные структурные дефекты нерадиационного характера. Данные структурные изменения связаны с образованием анионных кластеров, состоящих из анионных вакансий, анионных интерстициалов и окружающих релаксированных анионов [17]. При низких температурах данные кластеры исчезают. В работе [18] показано, что при резком охлаждении (закалке) нагретого до высокой температуры кристалла флюорита термически образованные кластеры могут быть «заморожены». Аналогичная ситуация может возникнуть при ионном облучении.

Согласно модели термического пика [19], при прохождении тяжелого иона через материал он передаёт свою энергию электронной подсистеме через процессы возбуждения и ионизации. Это приводит к образованию локальной зоны высокой плотности энергии в области ионного трека и вокруг него. Далее энергия перераспределяется между электронами через электрон-электронное взаимодействие. Термализованные электроны передают свою энергию атомам решетки посредством электрон-фононного взаимодействия, что приводит к локальному нагреву. Для аморфных и полупроводниковых материалов локальный нагрев может быть достаточным для перехода материала в жидкую фазу вдоль трека иона. Зона плавления начинает охлаждаться за счёт теплопроводности и рассеивания тепла в окружающий материал. Время охлаждения зависит от теплопроводности материала. В аморфных материалах трек может состоять из рекристаллизованных областей или сохранять измененную аморфную структуру. Что касается кристаллических материалов, там возможно образование локальных зон повреждения – локального разупорядочения кристаллической структуры. Из-за высокой теплопроводности кристаллических материалов по сравнению с аморфными в них имеет место быстрое рассеяние энергии, и расплавление материала вдоль трека происходить не должно. Тем не менее, локальные изменения в кристалле присутствуют, и за счет высокой теплопроводности при резком охлаждении они «замораживаются». По этому механизму могут образовываться анионные кластеры в результате ионного облучения.

Как предположено в статье [11], оптическое поглощение при 9.8 эВ и соответствующее смещение края ФП может быть связано с поглощением анионного экситона как раз таки около анионных кластеров. В эксперименте по отжигу оптического поглощения с ростом температуры отжига мы можем видеть постепенное смещение края ФП (рисунок 4) и уменьшение энергии разупорядоченности кристалла (рисунок 5). Данный процесс, очевидно, связан с разрушением ответственных за полосу при 9.8 эВ анионных кластеров посредством их рекомбинации с подвижными дырочными центрами, а также с тем, что с ростом температуры отжига анионные кластеры сами становятся нестабильными и их распад ускоряется. Тем не менее, при более высоких температурах мы можем наблюдать обратный эффект. Отжиг до 1023 К приводит к обратному уменьшению энергии края ФП и увеличению энергии Урбаха. Данную ситуацию, вероятно, можно объяснить следующим образом. Образованные во время облучения все дырочные центры до определенной температуры отжига могли прорекомбинировать с электронными центрами и дальнейшее их воздействие на анионные кластеры будет незначительным. Кроме того, как выше было сказано, само повышение температуры способствует образованию анионных кластеров.

Заклучение

В данном исследовании были изучены экспериментальные данные о влиянии термического отжига на оптические и структурные характеристики облученных ионами Xe^{132} монокристаллов CaF_2 . Спектры поглощения облученных CaF_2 демонстрируют ряд широких комплексных полос поглощения в спектральном диапазоне 1.3-10 эВ, связанных с электронными и дырочными центрами окраски. Показано, что с повышением температуры отжига интенсивности полос поглощения снижается за счет взаимной рекомбинации дырочных и электронных дефектов, что указывает на частичное восстановление кристаллической структуры. Вычислены значения энергии края фундаментального поглощения и энергии Урбаха для облученных образцов при разных температурах отжига. Рост энергии Урбаха и смещение края фундаментального поглощения в низкоэнергетическую область при облучении высокоэнергетическими ионами связано с формированием новых структурных дефектов в анионной подрешетке (анионные кластеры).

Вклад авторов

Асылбаев Р.Н. – проведение основных экспериментов, написание текста статьи, интерпретация результатов исследования, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Сейтханова А.К. – анализ результатов экспериментов, критический пересмотр его содержания, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Кисабекова А.А. – анализ результатов экспериментов, критический пересмотр содержания статьи, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Жетписбаев Е.К. – проведение расчетов, анализ экспериментальных данных, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Список литературы

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure - electronic, vibrational and defect properties. London: Clarendon Press, 1974. 448 p. - **книга**
2. Michail C., Kalyvas N., Bakas A., Konstantinos N., Sianoudis I., Fountos G., Kandarakis I., Panayiotakis G., Valais I. Absolut elumine scence efficiency of europium-doped calcium fluoride (CaF_2 : Eu) single crystals under X-ray excitation // Crystals. – 2019. – Vol. 9., No.5. – P. 234. <https://doi.org/10.3390/cryst9050234> – **журнал на англ языке**

3. Yazici A.N., Chen R., Solak S., Yegingil, Z. The analysis of their moluminescent glow peaks of CaF₂: Dy (TLD-200) after β -irradiation // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – Vol. 35, №20. – P. 2526. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/35/20/311/meta-журнал на англ языке>
4. Rasheedy M.S., Nishimura F., Ichimori T. Studies on the dosimetric properties of TLD-300 // Radiation Physics and Chemistry. – 1994. – Vol. 44, №1-2. – P. 63–67. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)90105-8](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)90105-8) –журнал на англ языке
5. Danilkin M., Lust A., Ratas A., Seeman V., Kerikmäe M. Afterglow kinetics and storage mechanism in CaF₂:Mn (TLD-400) // Radiat Meas. – 2008. – Vol. 43, №2–6. – P. 300–302. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.042>–журнал на англ языке
6. Cooke D.W., Bennett B.L. Optical absorption and luminescence of 14-MeV neutron-irradiated CaF₂ single crystals // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – Vol. 321, №2–3. – P. 158–164. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00240-X)–журнал на англ языке
7. Pandurangappa C., Lakshminarasappa B. N., Singh F., Nagabhushana K. R. Optical absorption and thermoluminescence studies in 100 MeV swift heavy ion irradiated CaF₂ crystals // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2011. – Vol. 269, №2. – P. 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.10.022>–журнал на англ языке
8. Bocciafuso M., Benyagoub A., Schwartz K., Trautmann C., Toulemonde M. Study of the damage produced in CaF₂ by swift heavy ion irradiation // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2002. – Vol. 191, №1–4. P. 301–305. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00580-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00580-3)–журнал на англ языке
9. Davidson A.T., Kozakiewicz A.G., Comins J. D., Derry T. E., Schwartz K., Trautmann C. The colouration of CaF₂ crystals by keV and GeV ions // Radiation effects and defects in solids. – 2002. – Vol. 157., №6–12. – P. 637–641. <https://doi.org/10.1080/10420150215811>–журнал на англ языке
10. Assylbayev R., Akilbekov A., Dauletbekova A., Lushchik A., Shablonin E., Vasil'chenko E. Radiation damage caused by swift heavy ions in CaF₂ single crystals // Radiation measurements. – 2016. – Vol. 90., P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.034>–журнал на англ языке
11. Assylbayev R., Lushchik A., Lushchik Ch., Kudryavtseva I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Akilbekov A., Zdorovets M. Structural defects caused by swift ions in fluorite single crystals // Optical materials. – 2018. – Vol. 75. – P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.026>–журнал на англ языке
12. Xiang X., Zu X. T., Zhu S., Ding T. H., Wang L. M. Effects of electron irradiation and subsequent annealing on the optical absorption and photoluminescence of CaF₂ single crystals // Optical Materials. – 2006. – Vol. 28, №8–9. – P. 930–934. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.05.002>–журнал на англ языке
13. Rubloff G. W. Far-ultraviolet reflectance spectra and the electronic structure of ionic crystals // Physical review B. – 1972. – Vol. 5, №2. – P. 662. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.662>–журнал на англ языке
14. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors. 1st ed. / ed. Tauc J. London: Plenum Publishing Company Ltd, 1974. 460 p. -книга
15. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Physical Review. – 1953. – Vol. 92, № 5. – P. 1324–1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>–журнал на англ языке
16. Rix S., Natura U., Loske F., Letz M., Felser C., Reichling M. Formation of metallic colloids in CaF₂ by intense ultraviolet light // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99, №26. – P. 261909. <https://doi.org/10.1063/1.3673301>–журнал на англ языке

17. Hutchings M.T., Clausen K., Dickens M.H., Hayes W., Kjems J.K., Schnabel P.G., Smith C. 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. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/17/22/011/meta>–**журнал на англ языке**

18. Ryskin A. I., Fedorov P. P., Bagraev N. T., Lushchik A., Vasil'chenko E., Angervaks A. E., Kudryavtseva I. Stabilization of high-temperature disorder of fluorine sub lattice by quenching in calcium fluoride crystals // Journal of Fluorine Chemistry. – 2017. – Vol. 200, P. 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.06.013>–**журнал на англ языке**

19. Toulemonde M., Dufour C., Paumier E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors // Physical review B. – 1992. – Vol. 46, №22 – P. 14362. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.14362>–**журнал на англ языке**

Р.Н. Асылбаев*¹, А.К. Сейтханова¹, А.А. Кисабекова¹, Е.К. Жетписбаев¹

¹Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті,

Павлодар қ., Қазақстан Республикасы

(E-mail: ruslanassylbay@yandex.kz, ainur1179@mail.ru, akisabekova@mail.ru, ersain.zhetpisbaev@mail.ru)

Хе¹³² ауыр иондарымен сәулеленген СаF₂ монокристалдарындағы индукцияланған оптикалық жұтылудың температуралық күйдірілуін және құрылымдық бұзылыстарды зерттеу

Андатпа. Бұл мақалада энергиясы 230 МэВ болатын Хе¹³² ауыр иондарымен сәулеленген кальций фториді (СаF₂) монокристалдарындағы радиациялық процестер қарастырылады. Зерттеуде абсорбциялық спектроскопия және термо белсендірілген спектроскопия әдістері қолданылды. Термиялық күйдірудің радиациялық ақаулардан болатын құрылымдық өзгерістерге мен оптикалық жұтуға әсері зерттелді. СаF₂ үлгілері 295 К-нен 1023 К-ге дейінгі температура аралығында сатылы түрде қыздырылды, бұл кристалдық құрылымның қалпына келу динамикасын және оптикалық сипаттамалардың өзгеруін зерттеуге мүмкіндік берді. Оптикалық спектроскопияның эксперимент нәтижелері Тауц және Урбах координаттарында талданды. Нәтижелер күйдіру температурасы жоғарылаған сайын жұту жолақтарының қарқындылығы төмендейтінін көрсетеді, бұл ақау орталықтарының рекомбинациясын және құрылымдық бұзылыстың төмендеуін айқындайды. Сондай-ақ, 800 К-нен жоғары температурада Урбах энергиясының жоғарылауы және жаңа құрылымдық ақаулардың пайда болуымен байланысты іргелі жарық жұту жиегінің ығысуы анықталды. Жұмыс иондармен сәулеленген материалдардағы радиациялық ақаулардың пайда болу және эволюциясы механизмдері туралы жаңа мәліметтерді береді және СаF₂ негізіндегі оптикалық материалдардың сәулеленуге төзімділігін арттыру перспективаларын ашады.

Түйін сөздер: кальций фториді, радиациялық ақаулар, абсорбциялық спектроскопия, жылдам ауыр иондармен сәулелену, термиялық күйдіру, Тауц әдісі, Урбах энергиясы.

R. Assylbayev *¹, A. Seitkhanova¹, A. Kissabekova¹, E. Zhetpisbayev¹

¹*Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan, Pavlodar, Republic of Kazakhstan
(E-mail: ruslanassylbay@yandex.kz, ainur1179@mail.ru, akisabekova@mail.ru,
ersain.zhetpisbaev@mail.ru)*

Study of temperature annealing induced optical absorption and structural disorder in CaF₂ single crystals irradiated with Xe¹³² heavy ions

Abstract. This article studies radiation processes in calcium fluoride (CaF₂) single crystals irradiated with 230 MeV Xe¹³² heavy ions. The study utilized absorption spectroscopy and thermal activation spectroscopy. The effect of thermal annealing on structural changes and optical absorption caused by radiation defects was studied. CaF₂ samples were subjected to step-by-step heating to temperatures from 295 K to 1023 K, which made it possible to trace the dynamics of crystal structure restoration and changes in optical characteristics. The experimental results on optical spectroscopy were analyzed in Tauc and Urbach coordinates. The results show that with increasing annealing temperature, the intensity of absorption bands decreases, indicating recombination of defect centers and a decrease in structural disorder. It was also revealed that at temperatures above 800 K, there is an increase in the Urbach energy and a shift in the fundamental absorption edge, which is associated with the formation of new structural defects. The work provides new data on the mechanisms of formation and evolution of radiation defects in ion-irradiated materials and it also opens up new perspectives for increasing the radiation resistance of CaF₂-based optical materials.

Key words: calcium fluoride, radiation defects, absorption spectroscopy, fast heavy ion irradiation, Thermal annealing, Tauc method, Urbach energy.

References

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure - electronic, vibrational and defect properties. London: Clarendon Press, 1974. 448 p.
2. Michail C., Kalyvas N., Bakas A., Konstantinos N., Sianoudis I., Fountos G., Kandarakis I., Panayiotakis G., Valais I. Absolute luminescence efficiency of europium-doped calcium fluoride (CaF₂: Eu) single crystal under X-ray excitation // Crystals. – 2019. – Vol. 9, No.5. – P. 234. <https://doi.org/10.3390/cryst9050234>
3. Yazici A. N., Chen R., Solak S., Yegingil, Z. The analysis of thermoluminescent glow peaks of CaF₂: Dy (TLD-200) after β-irradiation // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – Vol. 35., №20. – P. 2526. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/35/20/311/meta>
4. Rasheedy M.S., Nishimura F., Ichimori T. Studies on the dosimetric properties of TLD-300 // Radiation Physics and Chemistry. – 1994. – Vol. 44, №1-2. – P. 63–67. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)90105-8](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)90105-8)
5. Danilkin M., Lust A., Ratas A., Seeman V., Kerikmäe M. Afterglow kinetics and storage mechanism in CaF₂:Mn (TLD-400) // Radiat Meas. – 2008. – Vol. 43, №2–6. – P. 300–302. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.042>

6. Cooke D.W., Bennett B.L. Optical absorption and luminescence of 14-MeV neutron-irradiated CaF₂ single crystals // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – Vol. 321, №2–3. – P. 158–164. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00240-X)
7. Pandurangappa C., Lakshminarasappa B. N., Singh F., Nagabhushana K. R. Optical absorption and thermoluminescence studies in 100 MeV swift heavy ion irradiated CaF₂ crystals // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. – 2011. – Vol. 269, №2. – P. 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.10.022>
8. Boccanfuso M., Benyagoub A., Schwartz K., Trautmann C., Toulemonde M. Study of the damage produced in CaF₂ by swift heavy ion irradiation // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. – 2002. – Vol. 191, №1–4. P. 301–305. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00580-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00580-3)
9. Davidson A. T., Kozakiewicz A. G., Comins J. D., Derry T. E., Schwartz K., Trautmann C. The colouration of CaF₂ crystals by keV and GeV ions // *Radiation effects and defects in solids*. – 2002. – Vol. 157., №6–12. – P. 637–641. <https://doi.org/10.1080/10420150215811>
10. Assylbayev R., Akilbekov A., Dauletbekova A., Lushchik A., Shablonin E., Vasil'chenko E. Radiation damage caused by swift heavy ions in CaF₂ single crystals // *Radiation measurements*. – 2016. – Vol. 90., P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.034>
11. Assylbayev R., Lushchik A., Lushchik Ch., Kudryavtseva I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Akilbekov A., Zdorovets M. Structural defects caused by swift ions in fluorite single crystals // *Optical materials*. – 2018. – Vol. 75. – P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.026>
12. Xiang X., Zu X. T., Zhu S., Ding T. H., Wang L. M. Effects of electron irradiation and subsequent annealing on the optical absorption and photoluminescence of CaF₂ single crystals // *Optical Materials*. – 2006. – Vol. 28, №8–9. – P. 930–934. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.05.002>
13. Rubloff G. W. Far-ultraviolet reflectance spectra and the electronic structure of ionic crystals // *Physical review B*. – 1972. – Vol. 5, №2. – P. 662. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.662>
14. Tauc J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. 1st ed. / ed. Tauc J. London: Plenum Publishing Company Ltd, 1974. 460 p.
15. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Physical Review*. – 1953. – Vol. 92, № 5. – P. 1324–1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
16. Rix S., Natura U., Loske F., Letz M., Felser C., Reichling M. Formation of metallic colloids in CaF₂ by intense ultraviolet light // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99, №26. – P. 261909. <https://doi.org/10.1063/1.3673301>
17. Hutchings M. T., Clausen K., Dickens M. H., Hayes W., Kjems J. K., Schnabel P. G., Smith C. 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. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/17/22/011/meta>
18. Ryskin A. I., Fedorov P. P., Bagraev N. T., Lushchik A., Vasil'chenko E., Angervaks A. E., Kudryavtseva I. Stabilization of high-temperature disorder of fluorine sub lattice by quenching in calcium fluoride crystals // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2017. – Vol. 200, P. 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.06.013>
19. Toulemonde M., Dufour C., Paumier E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors // *Physical review B*. – 1992. – Vol. 46, №22 – P. 14362. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.14362>

Сведения об авторах:

Асылбаев Р.Н. – автор для корреспонденции, PhD, доцент НАО «Павлодарский педагогический университет имени А.Маргулана», ул. Олжабай батыра, 60, 140008, г. Павлодар, Республика Казахстан.

Сейтханова А.К. – PhD, ассоциированный профессор, профессор НАО «Павлодарский педагогический университет имени А.Маргулана», ул. Олжабай батыра, 60, 140008, г. Павлодар, Республика Казахстан.

Кисабекова А.А. – PhD, ассоциированный профессор НАО «Павлодарский педагогический университет имени А.Маргулана», ул. Олжабай батыра, 60, 140008, г. Павлодар, Республика Казахстан.

Жетписбаев Е.К. – преподаватель-эксперт НАО «Павлодарский педагогический университет имени А.Маргулана», ул. Олжабай батыра, 60, 140008, г. Павлодар, Республика Казахстан.

Assylbayev R.N. – corresponding author, PhD, docent of NJSC “Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan”, Olzhabay batyr str., 60, 140008, Pavlodar, Republic of Kazakhstan.

Seitkhanova A.K. – PhD, associate professor, professor of NJSC “Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan”, Olzhabay batyr str., 60, 140008, Pavlodar, Republic of Kazakhstan.

Kissabekova A.A. – PhD, associate professor of NJSC “Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan”, Olzhabay batyr str., 60, 140008, Pavlodar, Republic of Kazakhstan.

Zhetpisbayev Y.K. – teacher expert of NJSC “Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan”, Olzhabay batyr str., 60, 140008, Pavlodar, Republic of Kazakhstan.

Асылбаев Р.Н. – хат-хабар авторы, PhD, «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КеАҚ доценті, Олжабай батыр, 60, 140008, Павлодар қ., Қазақстан Республикасы.

Сейтханова А.К. – PhD, қауымдастырылған профессор, «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КеАҚ профессоры, Олжабай батыр, 60, 140008, Павлодар қ., Қазақстан Республикасы.

Кисабекова А.А. – PhD, «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КеАҚ қауымдастырылған профессоры, Олжабай батыр, 60, 140008, Павлодар қ., Қазақстан Республикасы.

Жетписбаев Е.К. – «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КеАҚ сарапшы оқытушысы, Олжабай батыр, 60, 140008, Павлодар қ., Қазақстан Республикасы.



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/>).