

04,09,16

# Электронно-дырочные и экситонные процессы в кристаллах $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ и $\text{BaF}_2$ (Обзор)

© П.А. Родный

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: piotr.rodnyi@gmail.com

Поступил в Редакцию 27 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2023 г.

Принят к публикации 14 декабря 2023 г.

Представлены основные характеристики номинально чистых монокристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Собраны воедино многочисленные экспериментальные и теоретические данные о кристаллической и зонной структуре исследуемых соединений, их оптических свойствах; проведены анализ и систематизация этих данных. Показано, что многие особенности  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  обусловлены их кристаллической структурой. Представлены основные параметры электронных (F, M) и дырочных ( $V_K$ , H) точечных дефектов, изучены механизмы их диффузии в области низких и высоких температур. Исследованы спектры переходного поглощения дефектов. Проанализированы критерии различных каналов дефектообразования и возможные механизмы распада автолокализованных экситонов с рождением точечных дефектов и созданием квантов собственной люминесценции. Рассмотрена проблема интерпретации механизма излучения синглетных экситонов.

**Ключевые слова:** кристаллы со структурой флюорита, точечные дефекты, механизмы дефектообразования, автолокализованные дырки и экситоны, собственная люминесценция.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57239.215

## Содержание

1. Введение .....	161	4.2. Остовно-валентные переходы ( $\text{BaF}_2$ ) .....	176
2. Общая характеристика кристаллов .....	162	5. Заключение .....	176
2.1. Кристаллическая структура .....	162		
2.2. Зонная структура .....	162		
2.3. Оптические характеристики .....	164		
3. Точечные дефекты (центры окраски) .....	164		
3.1. Предварительные замечания .....	164		
3.2. Основные параметры дефектов .....	164		
3.2.1. $\alpha$ -центр .....	165		
3.2.2. F-центр .....	165		
3.2.3. M-, R- и другие комплексные центры .....	166		
3.2.4. $V_K$ -центр .....	166		
3.2.5. H-центр .....	167		
3.2.6. I-центр .....	167		
3.2.7. Автолокализованный экситон .....	168		
3.3. Диффузия дефектов .....	169		
3.3.1. Область низких температур .....	169		
3.3.2. Область высоких температур. Ионная проводимость .....	171		
3.4. Механизмы дефектообразования .....	171		
4. Собственная люминесценция .....	173		
4.1. Излучение автолокализованных экситонов .....	173		
4.1.1. Длительный компонент .....	173		
4.1.2. Кратковременный компонент .....	175		

## 1. Введение

Кристаллы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , то есть щелочноземельные фториды (ЩЗФ) со структурой флюорита, вызывают большой интерес исследователей. Отличные механические, технические и эксплуатационные характеристики в сочетании с прозрачностью в широком спектральном диапазоне, высокой оптической однородностью и радиационной стойкостью позволяют использовать монокристаллы фторида кальция и его аналогов в спектрофотометрии, фотохромной и лазерной оптике, инфракрасной технике, голографии и т.д. Высокая степень ионной связи объектов приводит к особым свойствам экситонов и центров окраски в них. ЩЗФ относятся к кристаллам с экстремально большой шириной запрещенной зоны ( $> 10 \text{ eV}$ ), что поощряет их использование в качестве оптических сред для вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра. Необычным свойством кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  является то, что они обладают высокой интенсивностью собственной (экситонной) люминесценции при комнатной температуре.

В 1950-х гг. кристаллы флюорита с редкоземельными примесями были подробно изучены П.П. Фефиловым (см. напр. [1]). Дальнейшие исследования проводились:

в лаб. А.А. Каплянского, ФТИ им. А.Ф. Иоффе [2]; лаб. В.В. Осико, Институт общей физики им. А.М. Прохорова [3]; лаб. А.И. Рыскина, ГОИ им. С.И. Вавилова [4]; лаб. Б.П. Соболева, Институт кристаллографии РАН [5]; лаб. В.М. Лисицына, Томский политехнический университет [6] и др. Первые расчеты электронной зонной структуры  $\text{CaF}_2$  и его аналогов были проведены Н.В. Старостиним с сотрудниками (тогда еще с использованием громоздких, ламповых компьютеров) [7]. Синтез кристаллов  $\text{CaF}_2$  методами Стокбаргера и Степанова был развит в научной группе В.М. Рейтерова (ГОИ-2) [8]. Большой вклад в получение и исследование кристаллов типа флюорита внесли работы Е.А. Раджабова с сотрудниками, Институт геохимии им. А.П. Виноградова [9].

В замечательной монографии „Щелочноземельные фториды“ под редакцией У. Хейеса [10] были рассмотрены физические процессы, происходящие в ЩЗФ-кристаллах, и приведены их основные характеристики. Со времени издания этой монографии произошло много изменений в синтезе ЩЗФ-кристаллов, методах их исследования и теоретических подходах. Был обнаружен ряд новых эффектов для ЩЗФ, в частности, ранее не известный вид излучения  $\text{BaF}_2$  — остоновалентная люминесценция [11,12] (см. подробнее п. 4.2). В последнее время развивается применение кристаллов  $\text{CaF}_2$  в качестве материалов для микролитографии [13]. Для ВУФ-микролитографии необходимы высококачественные образцы, в результате качество кристаллов  $\text{CaF}_2$  было значительно улучшено [14]. Известны сцинтилляторы на основе ЩЗФ, в частности  $\text{BaF}_2$  [12] и  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  [15]. Кристалл флюорита с центрами окраски является также перспективной голографической средой [4]. Несмотря на широкий круг применения, электронно-дырочные и экситонные процессы в кристаллах типа флюорита остаются менее изученными по сравнению с таковыми в известных модельных объектах физики конденсированного состояния — щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК).

Вышеизложенные факты указывают на необходимость подробного описания характеристик ЩЗФ-кристаллов, что и сделано в настоящей работе. Собраны воедино многочисленные экспериментальные и теоретические данные, которые не всегда соответствуют друг другу, проведены анализ и систематизация этих данных. Показано, что многие особенности  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  обусловлены кристаллической структурой объектов. Кристаллы  $\text{MgF}_2$  также относят к ЩЗФ, однако он имеет иную структуру (структура рутила). Для краткости исследуемые объекты обозначим  $\text{MeF}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ . Среди кристаллов  $\text{MeF}_2$  наиболее изученным является  $\text{CaF}_2$ , поэтому многие характеристики приведены для фторида кальция. Однако в ряде случаев необходимо рассматривать свойства каждого из трех кристаллов в отдельности, с учетом особенностей данного объекта. Здесь не будут описаны  $\text{MeF}_2$  с редкоземельными и другими примесями (это отдельный и объемный материал),

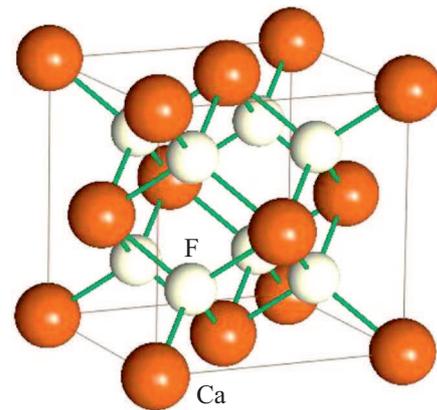


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CaF}_2$ .

основное внимание уделено так называемым собственным (intrinsic) электронно-дырочным и экситонным процессам.

## 2. Общая характеристика кристаллов

### 2.1. Кристаллическая структура

Кристаллы  $\text{MeF}_2$  имеют структуру флюорита с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$  (рис. 1) [16,17]. Ионы металла ( $\text{Me}^{2+}$ ) во флюорите образуют гранцентрированную кубическую решетку. Ионы фтора ( $\text{F}^-$ ) имеют тетраэдрическое окружение, а каждый ион  $\text{Me}^{2+}$  оказывается в центре куба из восьми эквивалентных ионов фтора. Особенностью структуры флюорита является чередование фторовых кубов, содержащих и не содержащих в центре ион  $\text{Me}^{2+}$ . Наличие „пустот“ в кубах из фторовых ионов (рис. 1) приводит к тому, что дырочный компонент автолокализованного экситона имеет конфигурацию, отличную от таковой в ЩГК (см. далее). Это способствует также образованию кластеров при введении в кристалл со структурой флюорита трехвалентных редкоземельных ионов ( $\text{Re}^{3+}$ ) [1,3]. Активатор  $\text{Re}^{3+}$  замещает катион  $\text{Me}^{2+}$ , а избыточный заряд активатора нейтрализуется ионом  $\text{F}^-$ , расположенным в „пустом“ фторовом кубе, то есть в виде междоузельного иона (заряженного интерстициала). С ростом радиуса катиона  $r(\text{Me}^{2+})$  увеличивается постоянная решетки  $a$  (табл. 1), и оказывается, что в  $\text{BaF}_2$  ионы заполняют только 52% пространства (в приближении твердых сфер).

### 2.2. Зонная структура

Энергетическая зонная структура кристаллов  $\text{MeF}_2$  определялась путем измерения спектров отражения [20,21], характеристических потерь электронов [21,22], диэлектрической проницаемости [21] и возбуждения собственной люминесценции [23].

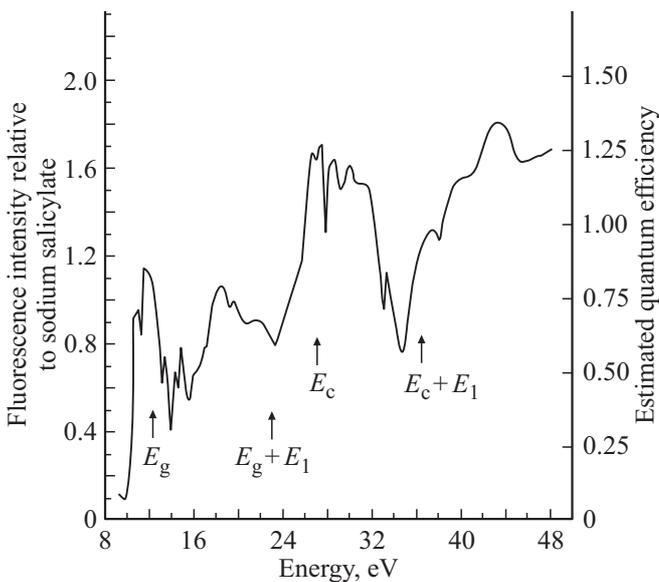
**Таблица 1.** Параметры кристаллов типа флюорита [18,19]:  $a$  — постоянная кристаллической решетки;  $r(\text{F}^- - \text{F}^-)$  — расстояние между ионами фтора;  $r(\text{Me}^{2+})$  — ионный радиус катиона для координационного числа 8 (ионный радиус фтора  $r(\text{F}^-) = 1.15 \text{ \AA}$ );  $I$  — степень ионной связи;  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_\infty$  — стационарная и высокочастотная диэлектрическая проницаемости соответственно;  $\hbar\omega_{\text{LO}}$  — энергия оптических фононов

$\text{MeF}_2$	$a, \text{ \AA}$	$r(\text{F}^- - \text{F}^-), \text{ \AA}$	$r(\text{Me}^{2+}), \text{ \AA}$	$I, \%$	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$\hbar\omega_{\text{LO}}, \text{ meV}$
CaF <sub>2</sub>	5.46	2.73	1.26	85	6.63	2.04	58
SrF <sub>2</sub>	5.78	2.90	1.39	85	6.20	2.07	47
BaF <sub>2</sub>	6.17	3.09	1.56	86	6.04	2.15	42

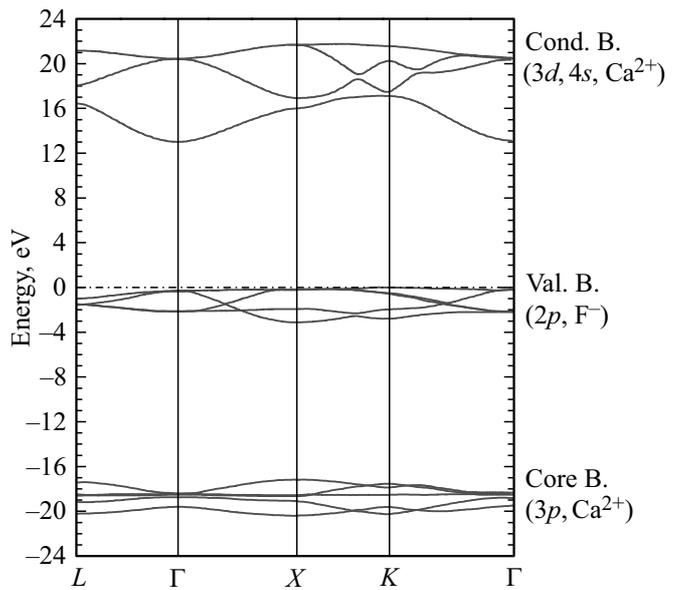
Критический анализ полученных результатов, которые не всегда соответствуют друг другу, проведен в [24].

Спектр возбуждения собственной (экситонной) люминесценции CaF<sub>2</sub> представлен на рис. 2 [23]. Здесь „первичный“ анионный экситон ( $E_{\text{ex}}^a$ ) с энергией 11.18 eV обозначен как  $E_1$ . При энергиях, превышающих  $E_1$ , регистрируется ряд экситонных максимумов, за которые ответственны переходы из валентной зоны на более высокие уровни зоны проводимости.

Энергия ( $E_g + E_1$ ) = 23.3 eV, где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, соответствует началу фотонного умножения, при котором падающий фотон создает две электронно-дырочные пары (крутой подъем кривой на рис. 2 при  $E > 23.3 \text{ eV}$ ). Отметим, что механизм фотонного умножения был впервые обнаружен и интерпретирован в ЩГК Ч.Б. Лушиком с сотрудниками [25]. „Первичный“ катионный (или остовный,  $3p\text{Ca}$ ) экситон ( $E_c$ ) образуется при энергиях, слегка превышаю-



**Рис. 2.** Спектр возбуждения собственной (экситонной) люминесценции CaF<sub>2</sub> при 77 K [23].



**Рис. 3.** Элементы зонной структуры CaF<sub>2</sub> относительно уровня Ферми (штрихпунктирная линия) [32].

щих 25 eV. Далее следуют максимумы при 29.2, 30.6, 32.8 и 34.4 eV, которые относят к переходам  $3p \rightarrow 3d$  и  $3p \rightarrow 4s$  иона  $\text{Ca}^{2+}$  [20,23].

На особо чистом CaF<sub>2</sub> удалось исследовать хвосты Урбаха на коротковолновом краю поглощения кристалла [26]. Показано, что температурно-зависимая часть края поглощения обусловлена взаимодействием экситонов с оптическими фононами, а температурно-независимая — остаточными примесями в кристалле [26,27].

Первые расчеты зонной структуры CaF<sub>2</sub> и его аналогов были проведены в 1970-х гг. методами сильной связи, линейной комбинации атомных орбиталей и присоединенных плоских волн; анализ этих данных проведен в работе [28]. В дальнейшем расчеты ширины запрещенной зоны MeF<sub>2</sub> проводились с использованием метода Хартри–Фока (HF) [29,30] и теории функционала плотности (DFT) [16,31]. В первом случае получались завышенные, а во втором заниженные значения  $E_g$ , поэтому исследователи стали использовать комплексные методы расчетов [32,33]. На рис. 3 представлена схема энергетических зон CaF<sub>2</sub> [32]. Заполненная валентная зона образована преимущественно орбиталями  $2p\text{F}^-$ ; за верхнюю остовную зону ответственны состояния  $3p\text{Ca}^{2+}$ , дно зоны проводимости образовано состояниями  $3d$  и  $4s$  иона  $\text{Ca}^{2+}$ .

В табл. 2 приведены основные параметры зонной структуры кристаллов MeF<sub>2</sub>, полученные на основе экспериментальных [20,21] и теоретических [32] данных.

За величину  $E_g$  ответственны переходы из валентной зоны в зону проводимости в центре зоны Бриллюэна, приведены также значения непрямых ( $X \rightarrow \Gamma$ ) переходов. Положение и ширина ( $\Delta E_v$ ) валентной зоны

**Таблица 2.**  $E_g$  — величина запрещенной зоны кристалла для прямых ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) и непрямых ( $X \rightarrow \Gamma$ ) переходов;  $E_{ex}^a$  и  $E_{ex}^c$  — положение максимумов „первичных“ анионных и катионных (остовных) экситонов соответственно [20,21];  $\Delta E_v$  — ширина валентной зоны [34]. Данные для комнатной температуры, все величины указаны в eV

Кристалл	$E_g, \Gamma \rightarrow \Gamma$	$E_g, X \rightarrow \Gamma$	$E_{ex}^a$	$E_{ex}^c$	$\Delta E_v$
CaF <sub>2</sub>	12.1	11.80	11.2	25.0	3.10
SrF <sub>2</sub>	11.25	10.60	10.7	22.4	2.80
BaF <sub>2</sub>	11.0	10.0	10.2	17.2	2.50

**Таблица 3.** Основные характеристики фторидов, используемых в качестве оптических материалов:  $\lambda_{min}-\lambda_{max}$  — диапазон прозрачности;  $n$  — показатель преломления для длины волны 157 nm [37];  $D$  — плотность; молекулярный вес; растворимость в 100 g воды при 20°C;  $T_{melt}$  — температура плавления

Кристалл	$\lambda_{min}-\lambda_{max}, \mu m$	$n$	$D, g/cm^3$	Мол. вес	Растворимость, g/100g H <sub>2</sub> O	$T_{melt}, ^\circ C$
CaF <sub>2</sub>	0.13–10	1.559	3.18	78.08	0.0017	1360
SrF <sub>2</sub>	0.15–11	1.575	4.24	125.6	0.012	1450
BaF <sub>2</sub>	0.20–12	1.656	4.88	175.36	0.17	1368
MgF <sub>2</sub>	0.12–7	1.476	318	62.32	0.0002	1255
LiF	0.12–6	1.485	2.639	25.94	0.27	848

определялись по данным фотоэлектронной спектроскопии [34,35].

Применение двухтонного возбуждения эксимерным лазером позволило выделить экситонные пики на фундаментальном краю поглощения кристаллов CaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> [36]. Получены следующие значения ширины запрещенной зоны CaF<sub>2</sub>:  $12.0 \pm 0.1$  и  $11.8 \pm 0.1$  eV при 15 и 298 K соответственно, и BaF<sub>2</sub>:  $10.6 \pm 0.1$  eV при 298 K.

### 2.3. Оптические характеристики

В табл. 3 приведены основные характеристики фторидов, используемых в качестве окон, призм и линз в широком спектральном диапазоне: от ВУФ до ИК. LiF и MgF<sub>2</sub> обладают самым коротковолновым краем поглощения, поэтому их используют при работе с линией водорода 121 nm. Для BaF<sub>2</sub> приоритетным является ИК-диапазон.

Среди представленных фторидов наилучшими характеристиками обладает CaF<sub>2</sub>: высокая прозрачность в ВУФ-области спектра, устойчивость к лазерному излучению, низкое осевое и радиальное двулучепреломление, однородность показателя преломления, отсутствие гигроскопичности. Эти характеристики делают CaF<sub>2</sub> удобным материалом для микролитографии с исполь-

зованием эксимерных лазеров, излучающих при 193 и  $\sim 157$  nm [13]. Следует отметить, что кристаллы CaF<sub>2</sub> УФ-класса требуют более высокого уровня чистоты по сравнению с кристаллами ИК-класса, что вызывает необходимость в специальных технологических приемах при синтезе образцов [37].

## 3. Точечные дефекты (центры окраски)

### 3.1. Предварительные замечания

При межзонном (валентная зона — зона проводимости) возбуждении в ионных кристаллах образуются автолокализованные дырки или  $V_K$ -центры [38,39]. Для ЩГК модель  $V_K$ -центра в форме молекулярного иона  $X_2^-$  была установлена методами ЭПР [40] и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [41]. Расстояние между ионами галоида в  $V_K$ -центре в ЩГК оказалось на 30–40% меньше такового в идеальной решетке. Теоретически процесс формирования двухгалоидного иона молекулярного иона  $X_2^-$  исследован в [38,39,42]. Показано, что за счет эффекта Яна-Теллера появляется дополнительный выигрыш в энергии, возникающий при автолокализации дырки, а неполносимметричные колебания приводят к локализации дырки на двух соседних ионах галоида.

$V_K$ -центр может захватить электрон из зоны проводимости, и образовать автолокализованный экситон (АЛЭ) в форме  $e^0(V_K + e)$ . В ряде ЩГК молекулярный ион  $X_2^-$  смещается вдоль своей оси, а оставшаяся анионная вакансия захватывает электрон. В результате вместо обычного АЛЭ в форме  $(V_K + e)$  с симметрией  $D_{2h}$  (on-center) образуется состояние, подобное паре близлежащих  $F^-$  и  $H^-$ -центров (off-center, симметрия  $C_{2v}$ ) [43]. Характеристики АЛЭ в  $MeF_2$  рассмотрены в [44].

Под воздействием ионизирующих излучений в ЩГК, кроме  $V_K$ -центров, образуются френкелевские пары  $F-H$  и другие точечные дефекты (центры окраски) [45,46]. В некоторых случаях образуется пара анионной вакансии ( $\alpha$ -центр) и междоузельного иона аниона ( $I$ -центр). Френкелевские пары дефектов ( $F-H$  и  $\alpha-I$ ) в ЩГК могут эффективно создаваться не только при высокоэнергетическом возбуждении кристалла, но и в области образования экситонов — экситонный механизм дефектообразования (см. подробнее [46]).

### 3.2. Основные параметры дефектов

Результаты ранних (до 1974 г.) исследований точечных дефектов в кристаллах  $MeF_2$  подробно изложены в [10] (гл. 4). Рассматриваемые фториды оказались более устойчивы к облучению по сравнению с ЩГК. При комнатной температуре номинально чистые кристаллы CaF<sub>2</sub> не окрашиваются под воздействием рентгеновских

**Таблица 4.** Максимумы полос поглощения (в nm) электронных (F, M) и дырочных ( $V_K$ , H) центров окраски в  $\text{MeF}_2$  при  $T \leq 77$  K по данным [10,47]

Кристалл	F	M	$V_K$	H
$\text{CaF}_2$	376	521	320/~750	308
$\text{SrF}_2$	433	595	326/~750	308
$\text{BaF}_2$	611	—	336/~750	330

лучей. Даже при низких температурах ( $T \leq 77$  K) эффективность образования центров окраски низка, особенно в  $\text{CaF}_2$ . Для создания точечных дефектов в  $\text{MeF}_2$  требуется жесткое излучение (нейтроны, высокоэнергетические электроны, гамма-лучи). В процессе дефектообразования могут участвовать остаточные примеси, по этой причине полученные экспериментальные данные по оптическим свойствам центров окраски в кристаллах не всегда соответствуют друг другу. Центры окраски в  $\text{MeF}_2$  были исследованы методами ЭПР и ДЭЯР, а также путем измерения магнитного циркулярного дихроизма [10]. Иногда для того, чтобы исследовать определенный дефект (в частности,  $V_K$ -центр), в кристалл вводят примесь редкоземельного иона. Дефекты создаются преимущественно в анионной подрешетке из-за различий в энергиях образования анионной и катионной пар Френкеля; например, в  $\text{CaF}_2$  соответствующие энергии составляют 2.75 и 8.0 eV [30].

Для электронных (F, M) и дырочных ( $V_K$ , H) центров окраски в  $\text{MeF}_2$  характерны полосы поглощения в видимой и ближней УФ-областях спектра (табл. 4).

Ширина (полуширина на полувысоте  $\Delta E_{1/2}$ ) полос поглощения  $V_K$ - и H-центров составляет  $\sim 1$  eV, при этом максимумы полос достаточно близки.

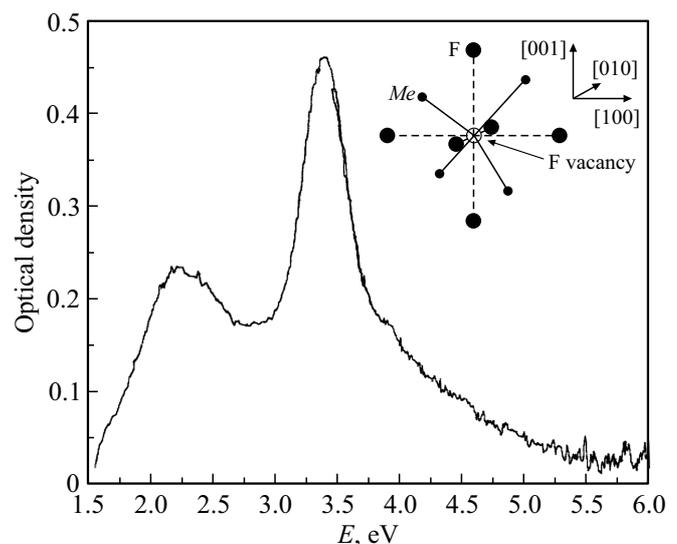
В результате полосы поглощения  $V_K$ -центров в  $\text{MeF}_2$  удалось выделить, используя поляризационные методы [47]. Далее рассмотрим характеристики каждого из центров окраски в отдельности. Будет уделено внимание центрам, созданным квантами ВУФ или рентгеновского диапазона, поскольку облучение тяжелыми частицами приводит к появлению дополнительных дефектов в кристалле.

**3.2.1.  $\alpha$ -центр.** Анионная вакансия ( $\alpha$ -центр) образуется при смещении иона фтора из регулярной позиции в междоузлии куба из восьми ионов фтора (I-центр); либо она существует в  $\text{MeF}_2$  в виде компенсирующего заряда, если кристалл содержит одновалентные ионы щелочных металлов. Создание  $\alpha$ -центра предшествует образованию F-центра, расчетное значение энергии создания анионной вакансии в  $\text{CaF}_2$  составляет: 7.87 eV [10], по другим данным, 8.34 eV [48]. Теоретическое значение энергии диффузии  $\alpha$ -центра составляет 0.33, 2.67 и 2.74 eV для направлений  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  соответственно [48]. Следовательно, преимущественным направлением миграции анионных вакансий

является  $\langle 100 \rangle$ , что согласуется с экспериментальными данными [48].

**3.2.2. F-центр.** В структуре флюорита F-центр (вакансия фтора, захватившая электрон) расположен в центре тетраэдра из четырех ионов  $\text{Me}^{2+}$  (вставка рис. 4). Точечная группа симметрии центра —  $T_d$  (в ШГК —  $O_h$ ). Во второй координационной сфере в углах октаэдра расположены шесть ионов фтора. Согласно расчетам [49], в  $\text{CaF}_2$  ионы  $\text{Ca}^{2+}$  смещаются от F-центра на  $\sim 0.09$  Å, а смещение ближайших ионов  $\text{F}^-$  в направлении центра составляет 0.14 Å. Максимум полосы поглощения F-центра в  $\text{CaF}_2$  находится при 3.3 eV (376 nm), а основной уровень центра расположен на 1.5–2.0 eV ниже дна зоны проводимости [30]. Для  $\text{BaF}_2$  максимум полосы поглощения и глубина залегания F-центра составляют 2.03 и 1.7 eV соответственно [49]. Ионизация F-центров при подсветке в соответствующую в полосу поглощения была использована для измерения холловской подвижности электронов, которая в  $\text{MeF}_2$  оказалась невысокой:  $\sim 50$  cm<sup>2</sup>/(V · s) при 200 K [50]. Освободившиеся электроны при подсветке в F-полосу поглощения могут захватываться  $V_K$ -центрами и образовывать экситонные состояния [51].

На рис. 4 приведен спектр поглощения номинально чистого кристалла  $\text{BaF}_2$ , подвергнутого облучению рентгеновскими (40 kV, 50 mA) квантами в течение 30 min при 77 K ( $\text{CaF}_2$  при таких условиях не окрашивается) [52]. Для спектра характерны две широкие полосы с максимумами при 2.3 eV (540 nm) и 3.4 eV (365 nm), за которые ответственны F- и  $V_K$ -центры (данные ЭПР) соответственно. Смещение максимумов полос по сравнению с таковыми, приведенными в табл. 4, объясняется



**Рис. 4.** Спектр стационарного поглощения номинально чистого кристалла  $\text{BaF}_2$ , подвергнутого облучению рентгеновскими (40 kV, 50 mA) квантами в течение 30 min при 80 K [52]. На вставку: конфигурация F-центра в структуре флюорита.

тем, что в ранних работах исследования проводились на кристаллах  $\text{BaF}_2$  с примесью тулия [47].

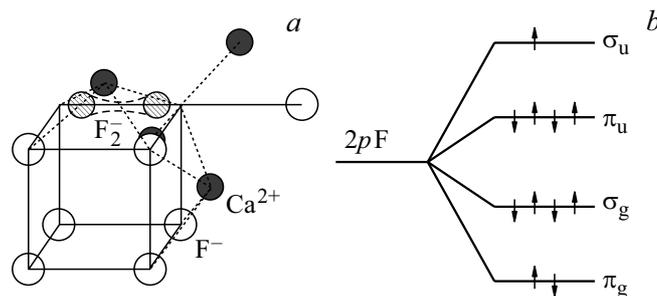
F-центры (и более сложные электронные центры) в  $\text{CaF}_2$  могут быть созданы при комнатной температуре путем облучения высокоэнергетическими электронами [53,54], гамма-квантами [55] и нейтронами [56]. При электронном (280 keV) облучении номинально чистого кристалла  $\text{CaF}_2$  регистрировались полосы поглощения с максимумами 2.70, 2.91, 3.09, 3.30 eV, принадлежащие F-центрам, и 3.825, 4.03, 4.30, 4.83 eV, которые авторы отнесли к H-центрам [54]. При гамма-облучении  $\text{CaF}_2$  (1.25 MeV), кроме известной полосы поглощения 380 nm (F-центры), регистрировались полосы 349, 409 и 478 nm, за которые ответственны дырочные центры окраски [55].

**3.2.3. M-, R- и другие комплексные центры.** M-центр представляет собой образование из двух соседних анионных вакансий, захвативших два электрона (иначе, два соседних F-центра или  $F_2^-$ -центр). В структуре флюорита M-центры могут быть ориентированы вдоль осей  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ . Для спектров поглощения центров характерны длинноволновые (переходы  ${}^1\Sigma_g \rightarrow {}^1\Sigma_u$ ) и коротковолновые (переходы  ${}^1\Sigma_g \rightarrow {}^1\Pi_u$ ) полосы; последние расположены в области поглощения F-центров [57]. В отличие от F-центров, люминесценция которых в  $\text{MeF}_2$  не наблюдается, M-центры интенсивно люминесцируют при возбуждении в обеих полосах поглощения.

Эффективность образования M-центров (как и F-центров) в кристаллах  $\text{MeF}_2$  при комнатной температуре крайне низка. Введение в кристаллы одновалентных катионных примесей ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) позволяет получать  $M_A$ -центры (M-центры вблизи примеси) [58]. Эти центры термически устойчивы — сохраняют стабильность до 340–370 K. Полосы люминесценции  $M_A$ -центров обладают высокой интенсивностью, большой полушириной ( $\Delta E_{1/2}$ ) и малым временем спада ( $\tau$ ). Например, в  $\text{CaF}_2:\text{Na}$  полоса люминесценции имеет следующие характеристики: максимум полосы излучения  $\lambda_m = 762$  nm;  $\Delta E_{1/2} \approx 0.5$  eV;  $\tau = 23$  ns. Такие характеристики позволили получить генерацию вынужденного излучения  $M_A$ -центров в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Na}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Na}$  при комнатной температуре [59].

Три соседних F-центра образуют R-центр (или  $F_3^-$ -центр). Более крупные кластеры F-центров представляют собой область в кристалле, свободную от фтора. Диффузия F-центров может приводить к процессу образования металлических коллоидов [60] и нанокристаллов [61]. Этот процесс особенно эффективен в  $\text{CaF}_2$ , поскольку постоянные кристаллических решеток флюорита (табл. 1) и металлического кальция ( $a = 5.58$  Å [60]) близки. Отметим, что ассоциаты/агрегаты центров F-типа ( $F_n$ ) и процесс образования металлических коллоидов в  $\text{CaF}_2$  и других ионных кристаллах подробно изучены в [62].

**3.2.4.  $V_K$ -центр.** Автолокализованная дырка ( $V_K$ -центр) в  $\text{MeF}_2$  представляет собой гантелевидный молекулярный ион  $F_2^-$ , занимающий два анионных узла с межъядерной осью, ориентированной вдоль



**Рис. 5.** а) модель молекулы  $F_2^-$  ( $V_K$ -центра) в структуре флюорита; б) качественная схема формирования энергетических уровней молекулы  $F_2^-$ .

направления  $\langle 100 \rangle$  (рис. 5). За исключением направления, свойства  $V_K$ -центра в кристаллах со структурой флюорита аналогичны таковым в ЦГК с симметрией центров  $D_{2h}$ . В правой части рис. 5 показана упрощенная (без учета кристаллического поля) схема энергетических уровней молекулярных орбиталей, возникающих из  $2p$ -состояний фтора [63]. Молекулярный ион  $F_2^-$  содержит  $11p$ -электронов, которые в основном состоянии находятся на связывающих ( $\sigma_g$  и  $\pi_u$ ) и антисвязывающих ( $\pi_g$  и  $\sigma_u$ ) орбиталях. Основное состояние системы —

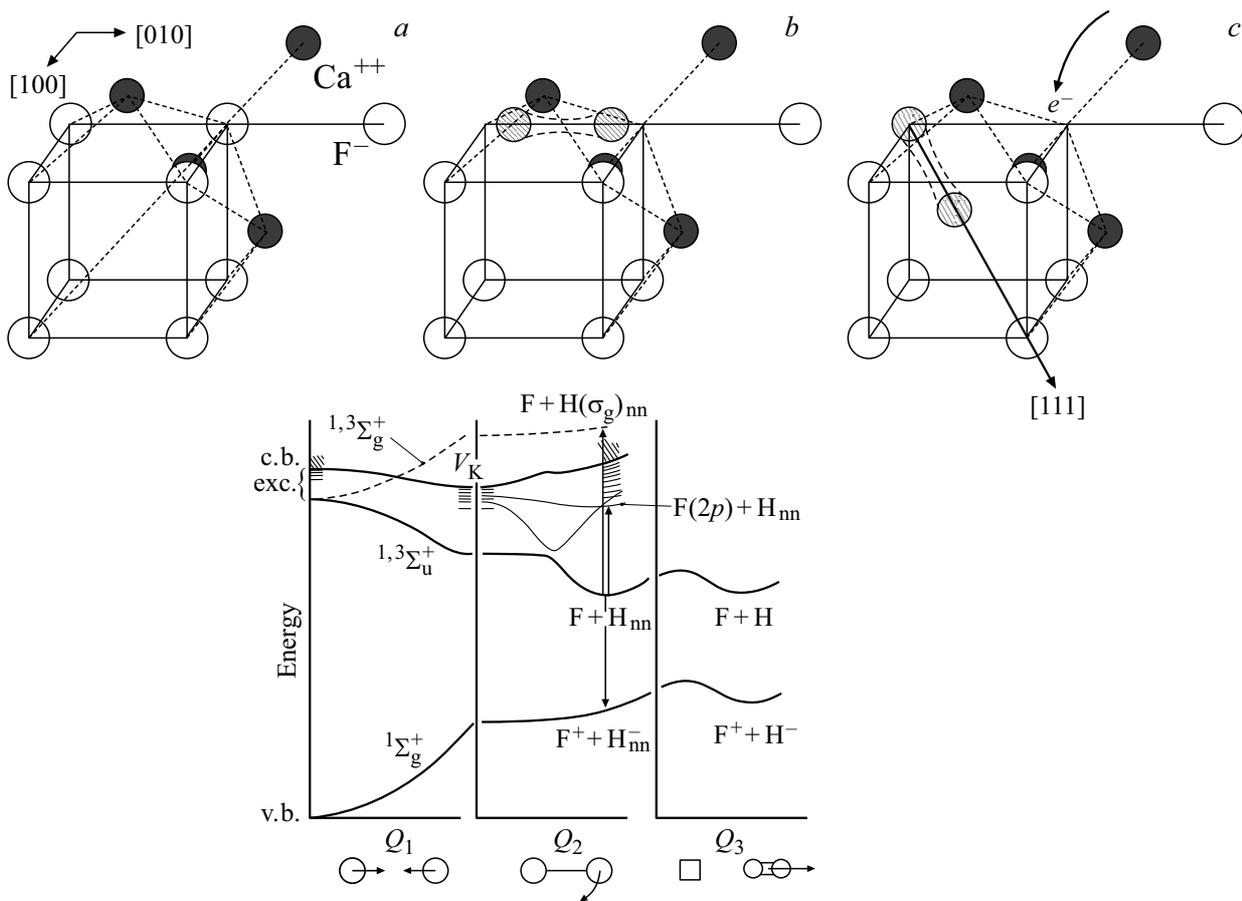
$$\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2 ({}^2\Sigma_u).$$

Возбужденные состояния, в порядке возрастания энергии, следующие:

$$\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 \sigma_u^2 ({}^2\Pi_g), \quad \sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^4 \sigma_u^2 ({}^2\Pi_u), \quad \sigma_g \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2 ({}^2\Sigma_g).$$

За интенсивные УФ-полосы поглощения  $V_K$ -центров в  $\text{MeF}_2$  (табл. 4) ответственны разрешенные электрические дипольные переходы  ${}^2\Sigma_u \rightarrow {}^2\Sigma_g$  с вектором  $\mathbf{E}$ , параллельным молекулярной оси ( $\sigma$ -тип). Длинноволновое поглощение ( $\sim 750$  nm) соответствует переходам  ${}^2\Sigma_u \rightarrow {}^2\Pi_g$  с преимущественной  $\pi$ -поляризацией (перпендикулярно оси). Следует отметить, что впервые полоса поглощения  $V_K$ -центров в  $\text{CaF}_2$  с максимумом 320 nm была идентифицирована в работе [64].

По данным ЭПР, расстояние между двумя галоидами в  $V_K$ -центре  $\text{CaF}_2$  составляет 1.85 Å, и оно мало изменяется в ряду кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  [10]. Теоретическое значение этого расстояния изменяется от 1.84 до 1.96 Å, в зависимости от модели расчета [65]. В любом случае, расстояние между галоидами в  $V_K$ -центре  $\text{CaF}_2$  меньше такового в регулярной решетке (табл. 1), что свидетельствует о значительной аксиальной релаксации иона  $F_2^-$ . Согласно данным ЭПР, положительный заряд дырки сосредоточен преимущественно на  $V_K$ -центре; только 2% состояния принадлежит соседним ионам фтора, расположенным вдоль оси  $\langle 100 \rangle$  [47]. Положение уровня  $V_K$ -центра относительно верха валентной зоны, определенное методом молекулярной динамики, составляет 1.2, 1.4 и 1.6 eV для  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  соответственно [66].



**Рис. 6.** а) Фрагмент регулярной кристаллической структуры  $\text{CaF}_2$ ; б) автолокализованная дырка ( $V_K$ -центр); в) автолокализованный экситон, имеющий конфигурацию пары близлежащих F–H-центров. Внизу — энергетическая диаграмма, отображающая фазы релаксации экситона: сближение ионов фтора ( $Q_1$ ), вращение оси двухгалогидной молекулы ( $Q_2$ ), разделение F–H-пары ( $Q_3$ ) [72].

**3.2.5. Н-центр.** Н-центр в  $\text{MeF}_2$  представляет собой междоузельный атом фтора, ковалентно связанный с ионом фтора, расположенным в регулярном узле. Согласно данным ЭПР [67], связь проходит вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  кристалла; в результате Н-центр, так же как  $V_K$ -центр, представляет собой двухатомный молекулярный ион галоида  $\text{F}_2^-$  с системой энергетических уровней, подобной приведенной на рис. 5. Неспаренный электрон на квазимолекулярном  $\sigma_u$ -уровне Н-центра обеспечивает наличие ЭПР-сигнала. В результате, Н- и  $V_K$ -центры легко различимы в ЭПР-спектрах [28], что затруднено в случае спектров поглощения. В отличие от  $V_K$ -центра, в Н-центре электрический заряд распределен не равномерно: около 65% дырки сосредоточено на междоузельном фторе, и около 35% на фторе, расположенном вблизи регулярного узла [68]. Расстояние между ядрами Н-центра составляет 1.90, 1.922 и 1.912 Å в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  соответственно [69], что значительно меньше расстояний между ионами фтора в регулярной решетке (табл. 1).

В [70] теоретически рассмотрена стабильность Н-центров, ориентированных вдоль осей  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$

в  $\text{CaF}_2$ , и показано, что из энергетических соображений Н(111)-конфигурация более устойчива. Искажение кристаллической решетки в ближайшем окружении Н-центра оказалось больше, чем в случае F-центра [71]. Основной уровень Н-центра расположен на 2.97 и 2.93 eV выше потолка валентной зоны в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , соответственно [68].

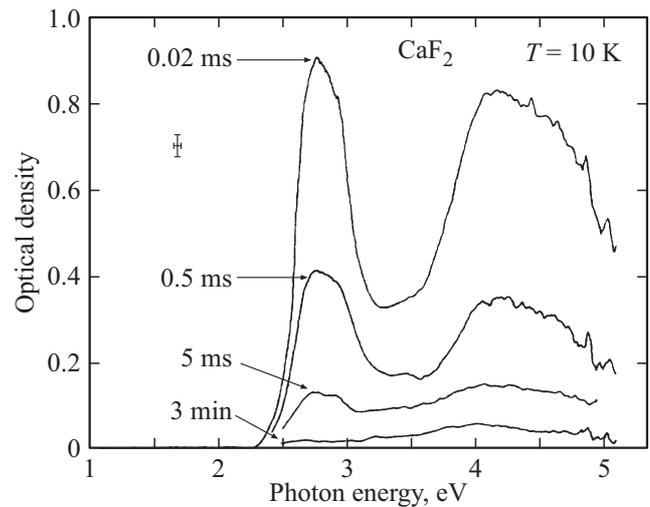
**3.2.6. I-центр.** I-центр представляет собой ион фтора, находящийся в центре „пустого“ фторового куба  $\text{MeF}_2$ . Поскольку оболочка междоузельного иона фтора,  $\text{F}_i^-$ , или I-центра, заполнена, то он слабо взаимодействует с соседними ионами в регулярных узлах решетки. I-центр в  $\text{MeF}_2$  не проявляет себя в ЭПР-экспериментах, ни в спектрах оптического поглощения, по этой причине I-центр мало изучен. Путем рекомбинации с  $V_K$ -центром I-центр преобразуется в Н-центр. В некоторых случаях отмечается искажение полосы поглощения F-центров под воздействием близлежащих I-центров [47]. I-центры эффективно создаются в кристаллах, активированных трехвалентными редкоземельными ионами. Недавно, при исследовании остовно-валентной люминесценции кристаллов

$\text{BaF}_2:\text{Y}^{3+}$  и  $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ , удалось показать, что основной уровень I-центра в  $\text{BaF}_2$  расположен в запрещенной зоне на  $\sim 0.6$  eV выше верха валентной зоны [47]. Отметим также, что междоузельные ионы фтора или I-центры играют важную роль в высокотемпературной ионной проводимости кристаллов  $\text{MeF}_2$  (см. п. 4.2.2).

**3.2.7. Автолокализованный экситон.** Экситоны в ионных кристаллах существуют в виде свободных и неподвижных; последние могут быть локализованы на одном или двух галоидах [38,46]. Наибольший интерес представляют двухгалоидные АЛЭ в  $\text{MeF}_2$ . Неравновесная дырка, создаваемая в кристалле высокоэнергетическим возбуждением, за время  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  s термализуется и затем в результате аксиальной релаксации (за время  $\sim 10^{-11}$  s) образует  $V_K$ -центр (рис. 6, b) [69].  $V_K$ -центр захватывает электрон из зоны проводимости, что приводит к образованию экситона типа  $e^0(V_K + e)$ . Выяснилось, что в  $\text{MeF}_2$  это экситонное состояние (on-center) оказывается неустойчивым, и при захвате электрона происходит поворот оси двухгалоидного иона  $\text{F}_2^-$  ( $V_K$ -центра) из направления  $\langle 100 \rangle$  в направление  $\langle 111 \rangle$  (рис. 6, c). При этом электрон захватывается освободившейся вакансией, а дырка локализуется на молекулярном ионе  $\text{F}_2^-$ , образуя Н-центр. Таким образом, в кристаллах со структурой флюорита дырка, как составная часть АЛЭ, расположена на молекулярном ионе  $\text{F}_2^-$ , ориентированном в направлении  $\langle 111 \rangle$ , а электрон — на соседнем F-центре. Конфигурация АЛЭ в виде пары F–Н (off-center) в  $\text{MeF}_2$  (рис. 6, c) существенно отличается от таковой в ШГК (п. 3.1).

Конфигурация АЛЭ в  $\text{MeF}_2$  в виде пары близлежащих F–Н-центров была установлена методом оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) [73,74]. В [70] кристалл  $\text{CaF}_2$  облучался при температуре 1.2 K в резонаторе рентгеновским потоком, создающим АЛЭ, излучение которых использовалось для детектирования сигнала ОДМР. В [74]  $\text{CaF}_2$  кристалл подвергался рентгеновскому облучению при 77 K для создания в нем  $V_K$ - и F-центров. Затем образец помещался в резонатор, спектр ОДМР регистрировался при температуре 2 K путем подсветки в F-полосу поглощения. В обоих случаях [73,74] было надежно показано, что АЛЭ в  $\text{MeF}_2$  представляет собой пару близлежащих F–Н-центров (рис. 6, c).

F–Н-модель АЛЭ в  $\text{MeF}_2$  была подтверждена также в экспериментах по измерению спектров так называемого переходного поглощения [53,75]. Образец облучался короткими (5 ns) высокоэнергетическими (500 keV) импульсами электронов, которые создают в кристалле значительное количество АЛЭ [75]. Большое время жизни АЛЭ (десятки микросекунд при гелиевых температурах) позволяет переводить их в более высокие возбужденные состояния под воздействием светового луча (ксеноновая лампа или лазер). Оказалось, что спектры переходного оптического поглощения кристаллов  $\text{MeF}_2$ , подвергнутых электронному облучению при 10 K, содержат

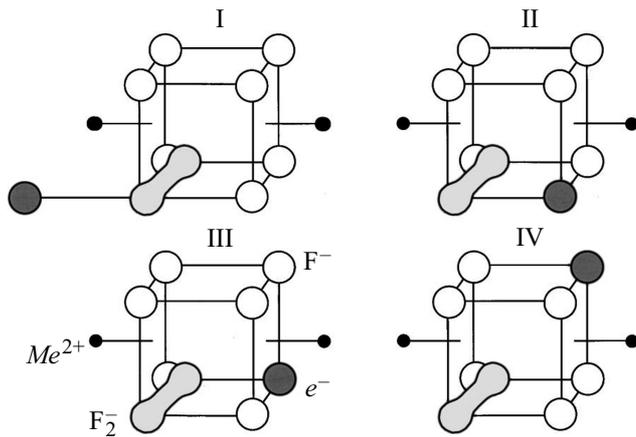


**Рис. 7.** Спектры переходного поглощения кристалла  $\text{CaF}_2$  после возбуждения импульсным потоком высокоэнергетических (500 keV) электронов (указано время задержки после окончания импульса возбуждения) [75].

две основные полосы (для  $\text{CaF}_2$  спектры приведены на рис. 7).

Широкая УФ-полоса поглощения (с максимумами при 4.2, 4.1 и 4.0 eV в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  соответственно) ответственна за возбуждение дырочной компоненты АЛЭ (Н-центр) и соответствует переходу дырки из антисвязывающей орбитали  $\sigma_u$  на связывающую орбиталь  $\sigma_g$  (см. схему на рис. 5). Низкоэнергетические полосы (с максимумами при 2.9, 2.5 и 1.8 eV в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  соответственно) отражают возбуждение электронной составляющей АЛЭ (переходы  $1s \rightarrow 2p$ ), они подобны соответствующему поглощению F-центров [75]. Таким образом, в экспериментах по переходному поглощению возможно возбуждать отдельно электронную и дырочную составляющие АЛЭ.

В работах [75–78] рассмотрены четыре возможных конфигурации АЛЭ в виде пары F–Н в кристаллах со структурой флюорита (рис. 8). Относительно Н-центра соседний F-центр может располагаться следующим образом: I — вдоль ребра куба, но в соседней ячейке; II — вдоль ребра куба в той же ячейке; III — вдоль диагонали плоскости куба; IV — вдоль диагонали куба. АЛЭ, показанный на рис. 6, c, соответствует конфигурации II рис. 8. Имеется ряд экспериментальных подтверждений наличия в  $\text{MeF}_2$  таких четырех конфигураций. В  $\text{SrF}_2$  удалось разделить компоненты переходного поглощения по времени спада [79]. Быстрый компонент (59  $\mu\text{s}$ ) имеет две ярко выраженных полосы поглощения при 2.34 (F) и 4.13 eV (H), принадлежащие конфигурации (F–H)<sub>II</sub>. Медленный компонент (7.7 ms) с полосами поглощения 2.85 и 3.35 eV отнесен авторами к конфигурации (F–H)<sub>III</sub>. Авторы [54] выделили в  $\text{CaF}_2$  полосы переходного поглощения всех четырех конфигураций АЛЭ и исследовали их взаимопревращение.



**Рис. 8.** Возможные конфигурации автолокализованного экситона в  $\text{MeF}_2$  в форме близлежащих Н-центра (гантелевидный ион  $\text{F}_2^-$ ) и F-центра (темные круги).

Теоретические результаты рассмотрения возможных конфигурации АЛЭ в  $\text{MeF}_2$  находятся в некотором противоречии друг с другом. В [77,78] предпочтение отдано конфигурации  $(\text{F}-\text{H})_{\text{II}}$ . Расчеты [79] показали, что энергетические характеристики образования off-center-АЛЭ приблизительно одинаковы для конфигураций I, II, III (конфигурация IV не рассматривалась из-за большого расстояния между F- и Н-центрами). Отмечено, что для получения конфигурации  $(\text{F}-\text{H})_{\text{III}}$  из стартовой  $(V_{\text{K}} + e)$  системы, молекулярный ион  $\text{F}_2^-$  должен подвергнуться процессу переключения связи. По данным [80], конфигурация  $(\text{F}-\text{H})_{\text{III}}$  не существует (нет минимума потенциальной кривой), а наиболее стабильна конфигурация  $(\text{F}-\text{H})_{\text{II}}$ .

### 3.3. Диффузия дефектов

**3.3.1. Область низких температур.** Как отмечалось, стабильные точечные дефекты в  $\text{MeF}_2$  эффективно образуются под действием ионизирующей радиации лишь при низких ( $T \leq 77$  К) температурах [10]. В отличие от ШГК, в которых первичными дефектами являются пары F–Н (реже  $\alpha$ -I), в  $\text{MeF}_2$  комплементарным F-центру дефектом выступает  $V_{\text{K}}$ -центр, дополненный междоузельным ионом фтора (I-центром). F-центры остаются стабильными (неподвижными) вплоть до комнатных температур, а  $V_{\text{K}}$ -центры, начиная с определенных температур, могут диффундировать по кристаллу.

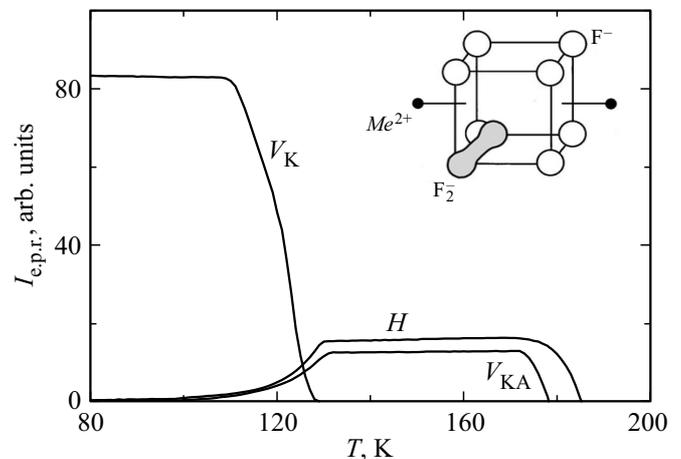
На рис. 9 представлена температурная зависимость концентрации дырочных центров (данные ЭПР) в кристалле  $\text{SrF}_2:\text{Tm}$ , облученном при 77 К. Подобные зависимости получены также для фторидов кальция и бария [81]. Рентгеновское облучение создает в кристалле  $V_{\text{K}}$ -центры (Н-центры практически отсутствуют), которые становятся подвижными в области температур, превышающих 110 К. Подвижные  $V_{\text{K}}$ -центры (автолокализованные дырки) взаимодействуют с I-центрами, которые

при  $T \geq 120$  К преобразуются в Н-центры по реакции  $(V_{\text{K}} + \text{I}) \rightarrow \text{H}$ . Часть  $V_{\text{K}}$ -центров взаимодействует с примесями, образуя  $V_{\text{KA}}$ -центры (рис. 6). При  $T > 200$  К ЭПР-сигнал дырочных центров не регистрировался, однако предполагается, что они могут существовать в кристалле в виде не парамагнитных центров [75].

Известно, что движение  $V_{\text{K}}$ -центров в  $\text{MeF}_2$  кристаллах осуществляется путем прыжковой диффузии, т.е. в виде последовательности случайных независимых скачков между эквивалентными узлами в решетке [75]. Система ионов фтора в кристаллах флюорита представляет собой простую кубическую решетку, в которой для  $V_{\text{K}}$ -центра возможны два вида перемещения: движение вдоль оси (прыжки 0 или  $180^\circ$ ) и поворот оси центра на  $90^\circ$ . Автолокализованная дырка ( $V_{\text{K}}$ -центр), обладающая сильной связью с фононами, представляет собой типичный полярон малого радиуса, что позволило рассчитать энергию активации  $180^\circ$ - и  $90^\circ$ -прыжковой диффузии  $V_{\text{K}}$ -центров в  $\text{MeF}_2$  [82]. Расчетные значения энергии активации находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Было показано, что для  $\text{CaF}_2$  характерна диффузия вдоль оси  $V_{\text{K}}$ -центра ( $180^\circ$ -прыжки), а для  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  при определенных температурах — переориентация ( $90^\circ$ -прыжки). Полученные параметры диффузии  $V_{\text{K}}$ -центров в кристаллах  $\text{MeF}_2$  приведены в табл. 5.

Для энергии активации диффузии Н-центров в диапазоне температур 170–200 К найдены значения 0.40, 0.51 и 0.60 eV для  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  соответственно [66].

В дальнейшем методом молекулярной динамики были получены более близкие к экспериментальным значения энергии активации (табл. 5) [66]. Кроме того, моделирование процесса показало, что в кристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  в ходе диффузии  $V_{\text{K}}$ -центра возникает так называемое промежуточное состояние. Это состояние реализуется в результате выхода одного из ионов фтора, образующих  $V_{\text{K}}$ -центр, в ближайшее междоузлие с сохранением



**Рис. 9.** Температурная зависимость концентрации дырочных ( $V_{\text{K}}$ , H,  $V_{\text{KA}}$ ) центров в кристалле  $\text{SrF}_2:\text{Tm}$  [83]. На вставке: модель Н-центра в кристаллах со структурой флюорита.

**Таблица 5.** Параметры, определяющие прыжковую диффузию  $V_K$ -центров в кристаллах  $MeF_2$ : температура делокализации  $T_D$ , направление переориентации оси центра, энергия активации  $E_a$

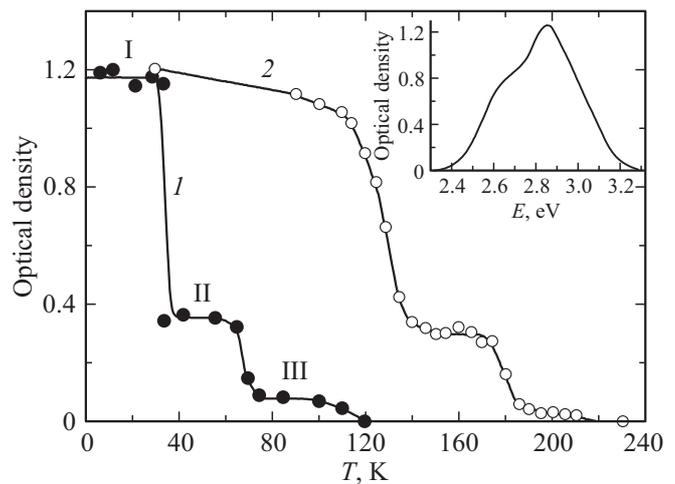
Параметр	CaF <sub>2</sub>		SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>	
	90	120	110	120	95	115
$T_D$ , К [10,47]	90	120	110	120	95	115
Переориентация, deg [47]	180	180	180	90; 180	90; 180	90; 180
$E_a$ , eV (эксп.) [81]	0.19	0.31	0.21	0.30	0.30	0.38
$E_a$ , eV (теор.) [66]	0.20	0.33	0.25	0.36	0.36	0.41
$E_a$ , eV (теор.) [66], промежуточное сост.	—	—	—	0.4	—	0.28

связи со вторым ионом фтора центра. Промежуточное состояние можно рассматривать как пару Н-центра и ближайшей вакансии аниона. В результате, в кристаллах BaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> существует дополнительный канал диффузии  $V_K$ -центра через промежуточное состояние, которое не является стабильной конфигурацией автолокализованной дырки и существует короткий промежуток времени [66].

Следует отметить, что делокализация дырочных центров окраски эффективно проявляется и в кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Спектральный состав ТСЛ кристаллов, облученных рентгеновскими квантами [51,83] или нейтронами [84], показывает, что в низкотемпературных термопиках (110–130 и 134–152 К) проявляется излучение АЛЭ, а в высокотемпературных (170–300 К) — более длинноволновое излучение, обусловленное рекомбинационным взаимодействием удаленных центров. Энергии активации движения дырочных центров, найденные из кривых ТСЛ, находятся в соответствии с таковыми, определенными из ЭПР-данных (табл. 5).

Зависимость концентрации F-центров от поглощенной дозы имеет две хорошо различимые стадии: 1) начальную, в которой образуются F-центры, ассоциированные с I-центрами, а также  $V_K$ -центры; 2) относительно медленную вторую, для которой характерно создание изолированных F- и I-центров [84]. Вторая стадия быстро насыщается при концентрациях F-центров  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Эту стадию не удастся связать с наличием в  $MeF_2$  исходных вакансий, концентрация которых невысока.

Рассмотрим температурные зависимости накопления F-центров на примере SrF<sub>2</sub> (кривая 1, рис. 10). Кристалл подвергался рентгеновскому (50 кВ, 40 мА) облучению в течение часа, концентрация F-центров при данной температуре оценивалась по величине спектра поглощения (вставка рис. 10). Как видно, зависимость эффективности накопления F-центров от температуры носит ступенчатый характер, заметные спады регистрировались при 34



**Рис. 10.** Температурная зависимость эффективности накопления (кривая 1) и термической стабильности (2) F-центров в SrF<sub>2</sub>. На вставке: спектр F-полосы поглощения в кристалле SrF<sub>2</sub>, облученном рентгеновским потоком при 32 К [85].

и 67 К (кривая 1, рис. 10). Затем в области делокализации  $V_K$ -центров (110 К) эффективность накопления F-центров спадала до очень малых величин. Температурные области 4–34, 34–67 и 67–110 К обозначены на рис. 10 как I, II и III соответственно. Для объяснения необычной зависимости накопления F-центров были приняты во внимание следующие экспериментальные результаты:

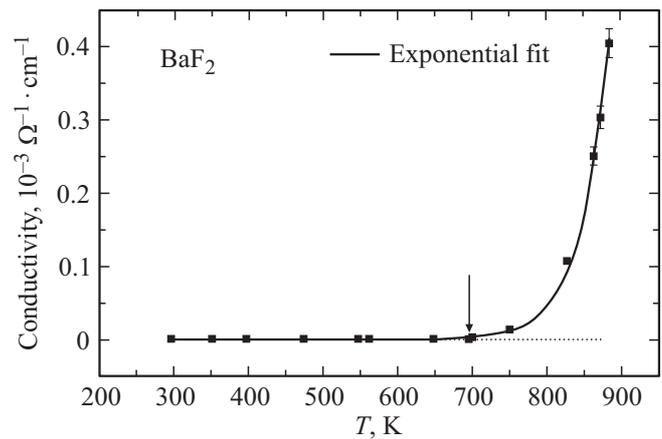
- полоса F-поглощения больше искажена в области I (вставка рис. 10), чем в области II;
- из данных ЭПР следует, что сверхтонкое взаимодействие F-центра с ближайшим междоузельным фтором [85] (или неконтролируемой примесью [84]) выше при низких температурах;
- ДЭЯР-эксперименты показали, что концентрация невозмущенных F-центров в SrF<sub>2</sub> в областях I и II мала [85].
- специально проведенный цикл: облучение, F-подсветка, нагрев, охлаждение, краткое переоблучение, подтвердил различное пространственное разделение пар F–I в областях I, II и III.

Таким образом, ступенчатая эффективность образования стабильных F-центров в SrF<sub>2</sub>, обусловлена различным пространственным разделением F- и I-центров. В области I стабильны близлежащие F–I-пары, а в области II остаются стабильными более удаленные F- и I-центры, и т.д. F-полоса в области I (вставка рис. 10) — это суперпозиция F-центров трех „видов“ из областей I, II и III. Рассмотренная модель справедлива и для BaF<sub>2</sub>, в котором также регистрировалась ступенчатая эффективность образования F-центров [84]. В CaF<sub>2</sub> подобная зависимость более простая, соответственно, F-полоса поглощения не имеет структуры и мало изменяется с температурой [83]. Следовательно, F-центр в CaF<sub>2</sub> менее возмущен, чем в SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>.

Зависимость концентрации F-центров от температуры в кристалле  $\text{SrF}_2$ , облученном при 20 К, представлена кривой 2 рис. 10. Поскольку F-центры стабильны (неподвижны) вплоть до комнатной температуры, то спады концентрации этих центров следует отнести на счет подвижности дырочных центров окраски. Первый спад при 110 К лежит в области делокализации  $V_K$ -центров, а второй ( $\sim 175$  К) обусловлен миграцией H-центров и (наполовину)  $V_{KA}$ -центров (см. рис. 9) [82]. В  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  также происходит взаимодействие делокализованных дырочных центров с F-центрами и уменьшение концентрации последних [83,84]. Подобные (ступенчатые) кривые зависимости концентрации F-центров от температуры регистрировались во всех трех кристаллах  $\text{MeF}_2$ , облученных нейтронами при температуре жидкого гелия [86].

**3.3.2. Область высоких температур. Ионная проводимость.** Кристаллы  $\text{MeF}_2$  относятся к классу материалов, которые обладают ионной проводимостью при высоких температурах (см. гл. 3 в [10]). Вблизи температуры плавления величина удельной ионной проводимости ( $\sigma$ ) в кристаллах  $\text{MeF}_2$  достигает единиц  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [87]. Исследования собственной проводимости фторидных кристаллов в области высоких температур осложнены пиролизом, приводящим к конверсии фторидов в оксофториды и оксиды. По этой причине эксперименты проводятся в атмосфере азота или в вакууме [88]. Высокотемпературная ионная проводимость  $\text{MeF}_2$ , обусловлена преимущественно прыжковой диффузией анионных френкелевских  $\alpha$ -I-пар [5,88]. Отмечено, что положительно заряженные анионные вакансии в  $\text{MeF}_2$  оказываются более эффективными в ионном транспорте из-за меньшей энергии активации диффузии (0.52 eV) по сравнению с таковой для I-центров (0.87 eV) [89]. Эта ситуация противоположна той, которая встречается в большинстве других твердых тел, где анионные вакансии менее подвижны, чем соответствующие междоузлия.

Фторид бария обладает наибольшей ионной проводимостью среди рассматриваемых  $\text{MeF}_2$  кристаллов [87,88]. На рис. 11 приведена зависимость величины ионной проводимости фторида бария от температуры [90]. При низких температурах ( $< 600$  К) электропроводность обусловлена преимущественно примесными ионами. Температурный рост  $\sigma$  связан с увеличением постоянной кристаллической решетки  $\text{BaF}_2$ . Показано, что минимальная постоянная решетки, необходимая для установления заметного образования анионных дефектов Френкеля, составляет 6.2341 Å при  $\sim 580$  К [90]. Минимальная ионная проводимость в октаэдрических позициях  $\text{BaF}_2$  возникает при пороговой постоянной решетки 6.2920 Å, что соответствует температуре 693 К и проводимости  $4.64 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (рис. 11). При 1000 К удельная проводимость  $\text{BaF}_2$  составляет  $3.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [89]. В [91] показано, что в ионной проводимости  $\text{BaF}_2$  может преобладать диффузия анионных вакансий или междоузлий, в зависимости от температурного участка. Воздействие протонного



**Рис. 11.** Температурная зависимость ионной проводимости фторида бария. Отмечен минимальный порог ( $\sim 693$  К) ионной проводимости кристалла [90].

и электронного облучений на электропроводность  $\text{CaF}_2$  исследовалось в [6], обнаружена существенная роль остаточных примесей в изменении ионной проводимости кристалла.

### 3.4. Механизмы дефектообразования

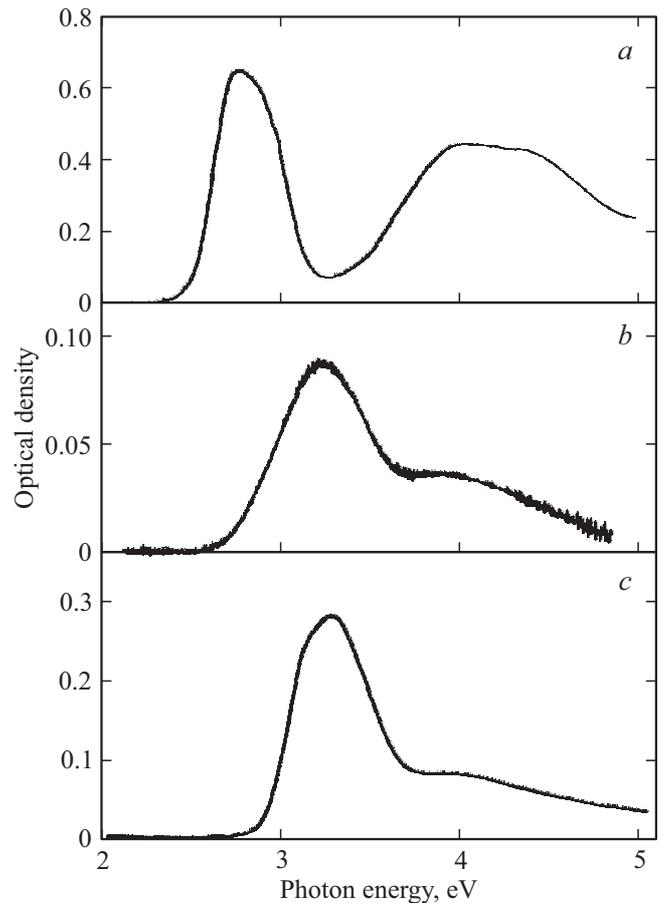
Механизм дефектообразования в ионных кристаллах при рентгеновском или ВУФ-возбуждениях подробно изучен на примере ЩГК [45,46]. Показано, что пары F–H создаются в ЩГК как после оптической генерации экситонов ( $e^0$ ), так и после создания рекомбинирующих пар  $e-h$ , тогда как пары  $\alpha$ -I преимущественно образуются в экситонной области возбуждения, а в начальной области межзонных переходов эффективность процесса падает. Условно рассматривают „экситонный“ и „электронно-дырочный“ механизмы создания дефектов, хотя последний частично сводится к первому, поскольку дырки валентной зоны (за время  $\sim 10$  ps) автолокализируются, захватывают электроны из зоны проводимости и образуют экситонные состояния (см. п. 3.1). Детали реакции  $e^0 \rightarrow \text{F-H}$  остаются дискуссионными. Согласно [46], образование пары дефектов происходит в момент перехода экситона из одногалоидного автолокализованного состояния в двухгалоидное. Рассмотрено создание дефектов в момент перехода АЛЭ из состояния с возбужденной электронной компонентой ( $2p$ ) в невозбужденное ( $1s$ ) состояние [92]. Авторы [93] считают, что поскольку F-центр рождается в основном состоянии, а H-центр — в возбужденном, то важно возбуждение не электронного компонента АЛЭ, а дырочного. Предполагается, что переход дырки  $\sigma_g \rightarrow \pi_u$  (рис. 5) уменьшает отталкивающее взаимодействие  $\pi$ -орбиталей, что упрощает разделение F- и H-центров.

Как уже отмечалось, особенностью кристаллов  $\text{MeF}_2$  по сравнению с ЩГК является высокая радиационная стойкость. Даже при возбуждении ионизирующими ча-

стицами точечные дефекты в  $MeF_2$  создаются с низкой эффективностью [94]. Существенно также различие микропроцесса дефектообразования в ШГК и в  $MeF_2$ . В ШГК off-center АЛЭ, который представляет собой пару F–H-центров, расположенных по одной линии, при распаде преобразуется в пару пространственно-разделенных F- и H-центров [45,46]. В  $MeF_2$  off-center АЛЭ, который также состоит из пары близлежащих F–H-центров с конфигурацией, представленной на рис. 8, при распаде преобразуется в тройку дефектов: F-,  $V_K$ - и I-центры (при низких температурах) [47,95]. Предполагается [47], что в первичном акте дефектообразования в  $MeF_2$  создается пара  $\alpha$ -I, затем  $\alpha$ -центр становится F-центром, захватывая электрон, а дырка автолокализуется и преобразуется в  $V_K$ -центр. Это предположение вполне приемлемо, с учетом того, что в ШГК пары  $\alpha$ -I образуются в тех кристаллах, в которых расстояние F–H в АЛЭ мало [45], а в  $MeF_2$  это расстояние минимально.

Экситонная модель микропроцесса дефектообразования в  $MeF_2$  была предложена в [72] (см. энергетическую диаграмму на рис. 6). Авторы оценили значения энергий  $[F(1s) + H(\sigma)]$  состояния ( $\sim 7$  eV) и исходного состояния АЛЭ (7–8 eV), и пришли к выводу, что процесс безызлучательного распада экситона на пару дефектов может происходить спонтанно. В работе [81] предложен электронно-дырочный механизм создания F-,  $V_K$ - и I-центров в  $MeF_2$ . Считается, что при захвате электрона из зоны проводимости образуются F-центр и междоузельный ион фтора (I-центр), а дырка автолокализуется, образуя  $V_K$ -центр. Это становится возможно благодаря низкому значению энергии образования анионных френкелевских дефектов: 2.63, 2.39, 1.92 eV и большой энергии захвата электрона на вакансию: 3.61, 3.07, 2.52 eV в  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ , которая, в свою очередь, велика за счет большого значения  $E_g$  в  $MeF_2$  (в  $CdF_2$  с более низким значением  $E_g$  эффективность дефектообразования низка).

Для создания АЛЭ в  $SrF_2$  [79] и  $CaF_2$  [96] использовались электронные импульсы длительностью 20 ns и энергией 2 MeV, а для измерения спектров переходного поглощения — эксимерный лазер или ксеноновая лампа. На рис. 12 приведены время-разрешенные спектры поглощения кристалла  $CaF_2$  [96]. Спектр, измеренный через 10  $\mu$ s после окончания импульса возбуждения (рис. 12, a), аналогичен спектру, представленному на рис. 7, и соответствует поглощению АЛЭ. За низкоэнергетический максимум ответственна электронная часть АЛЭ, а за высокоэнергетический — дырочная. Спектр рис. 12, c показывает, что при непрерывном облучении при 80 K в  $CaF_2$  создаются стабильные F-центры (полоса с максимумом при 3.3 eV) и H-центры (полоса с максимумом при  $\sim 4.0$  eV). Из сходства спектров поглощения на рис. 12, b и c был сделан вывод, что при дополнительном возбуждении световыми импульсами в  $CaF_2$  образуются короткоживущие ( $\sim 10$   $\mu$ s) F- и H-центры (стабильных центров нет) [96].



**Рис. 12.** Времяразрешенные спектры поглощения кристалла  $CaF_2$  после облучения электронным импульсом: a) 10  $\mu$ s после окончания облучения; b) разница между поглощением через 0.5 и 2.0  $\mu$ s; c) спектр поглощения при облучении непрерывным электронным потоком ( $T = 80$  K) [96].

Показано, что импульсное возбуждение дырочного компонента АЛЭ создает в  $CaF_2$  стабильные F-центры, а возбуждение электронного компонента производит изменение конфигурации пары F–H [79,96]. На основе этого экспериментального факта и с учетом низкой эффективности дефектообразования авторы [96] пришли к заключению, что для создания устойчивого дефекта в  $CaF_2$  требуется дополнительное возбуждение АЛЭ. Иначе дефект генерируется только в результате двух последовательных возбуждений.

Идея электронно-дырочного механизма дефектообразования была проверена экспериментально в работе [97], в которой для исследования  $SrF_2$  использовался каскадный метод: пары e–h создавались двухфотонным возбуждением короткими (3.5 ps) лазерными импульсами, а для измерения спектров поглощения использовались световые импульсы длительностью 180 fs и длиной волны 300 nm. Это позволило отследить поведение электронного компонента АЛЭ, спектр поглощения которого достигал максимума за  $\sim 500$  fs и оставался постоянным до 43 ns. Сделано предположение, что в  $SrF_2$  пары e–h

преобразуются в АЛЭ за время < 500 fs (в ЩГК это время составляет 5–10 ps) [97].

При использовании каскадного метода возбуждения CaF<sub>2</sub> (двухфотонное лазерное возбуждение с последующим переходным поглощением) получено время формирования АЛЭ — 690 fs [98]. Также было показано что возбуждение электронной части АЛЭ может приводить к образованию долгоживущих дефектов. В [99] (каскадный метод возбуждения) показано, что АЛЭ в CaF<sub>2</sub> создаются в два этапа: быстрый процесс, который завершается в течение нескольких пикосекунд, и медленный, длящийся более 20 ps. Высказано предположение, что прекурсором для образования дефектов в CaF<sub>2</sub> служит on-center АЛЭ (а не off-center, предложенный в [72]).

Использование техники переходного поглощения показало, что эффективность образования F-центров в CaF<sub>2</sub> возрастает более чем на порядок в области температур от 300 до 500 К [100]. В целом, многие исследователи отмечают, что процесс дефектообразования в кристаллах MeF<sub>2</sub> менее изучен и менее понятен, чем в ЩГК.

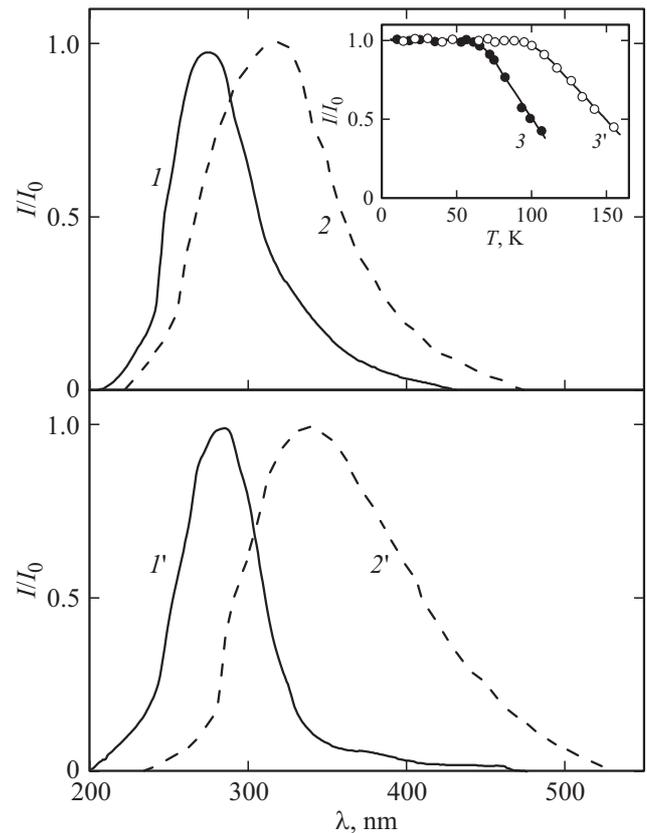
#### 4. Собственная люминесценция

##### 4.1. Излучение автолокализованных экситонов

**4.1.1. Длительный компонент.** Собственная люминесценция кристаллов MeF<sub>2</sub> подробно изучена при рентгеновском [47,101,102], электронном [75] и ВУФ- [23] возбуждениях. На рис. 13 приведены спектры рентгенолюминесценции CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> при 80 К [102] (подобные спектры регистрировались также при электронном возбуждении [75]). Широкие (~ 1 eV) полосы люминесценции расположены в УФ-области спектра. Использование режима с временным разрешением позволило разделить спектры длительного (десятки микросекунд) и кратковременного (~ 10 ns) компонентов люминесценции (рис. 13). Показано, что за длительный компонент ответственны триплет-синглетные (<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub> → <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>), а за быстрый — предположительно синглет-синглетные (<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub> → <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) переходы АЛЭ [75]. В BaF<sub>2</sub> интенсивность кратковременного компонента люминесценции крайне низка, что не позволило измерить спектр соответствующей люминесценции.

На вставке рис. 13 приведена температурная зависимость интенсивности кратковременного (~ 10 ns) компонента люминесценции CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> [103]. Положение полосы люминесценции этого компонента (кривые 2 и 2', рис. 13) является необычным, поскольку излучение синглетных АЛЭ происходит с уровня (2s), расположенного на ~ 2 eV выше триплетного уровня (1s) [44,75].

Иными словами, максимумы полос люминесценции синглетных АЛЭ должны быть расположены при больших энергиях по сравнению с таковыми для триплетных полос (что и регистрируется в ЩГК [45]).



**Рис. 13.** Спектры рентгенолюминесценции CaF<sub>2</sub> (кривые 1, 2) и SrF<sub>2</sub> (1', 2') при 80 К: длительный (1, 1') и кратковременный (2, 2') компоненты [102]. На вставке: температурная зависимость интенсивности кратковременного (~ 10 ns) компонента люминесценции CaF<sub>2</sub> (3) и SrF<sub>2</sub> (3') [103].

Отметим, что при одновременном возбуждении импульсами (12 ns) высокоэнергичных (280 keV) электронов и фотонами с энергией 1.87 eV в кристалле CaF<sub>2</sub> регистрировалась УФ (5.7 eV) полоса быстрой (~ 20 ns) люминесценции, природа которой не установлена [104]. Основные характеристики собственной люминесценции

**Таблица 6.** Характеристики собственной люминесценции кристаллов при рентгеновском возбуждении: λ<sub>m</sub> — максимум полосы излучения; τ<sub>s</sub> — время спада длительного компонента; E<sub>q</sub> — энергия активации термического тушения; τ<sub>f</sub> — время спада кратковременного компонента [75,102]

Кристалл	Длительный компонент			Кратковременный компонент		
	λ <sub>m</sub> , nm	τ <sub>s</sub> , μs		λ <sub>m</sub> , nm	τ <sub>f</sub> , ns	
		77 К	295 К			
CaF <sub>2</sub>	280	49	2.2	0.43	315	10
SrF <sub>2</sub>	290	19	1.5	0.33	350	11
BaF <sub>2</sub>	310	7.7	0.6	0.38	—	12

кристаллов  $MeF_2$  при рентгеновском возбуждении приведены в табл. 6.

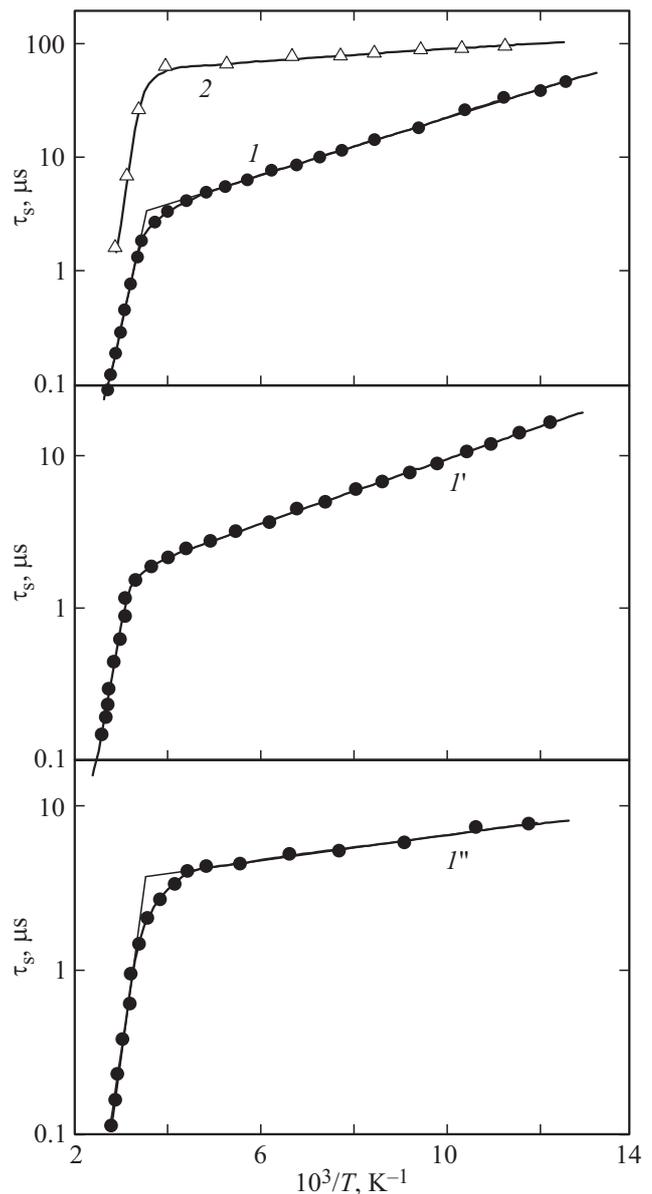
При низких температурах ( $T < 77$  К) регистрировались отличающиеся друг от друга постоянные спады длительных компонентов люминесценции  $MeF_2$ . Например, в  $CaF_2$  при возбуждении короткими (5 ns) импульсами электронов (500 keV) время спада при  $T = 10$  К состояло из трех компонент:  $\tau_1 = 83$  ns,  $\tau_2 = 820 \mu s$ ,  $\tau_3 = 8800 \mu s$  [75]; при ВУФ-возбуждении  $\tau_1 = 42$  ns,  $\tau_2 = 930 \mu s$  ( $T = 8$  К) [105]; при рентгеновском возбуждении  $\tau_1 = 50$  ns ( $T = 10$  К) [103]. Такой разброс данных авторы [106] связывают с различием условий экспериментов, однако следует также учитывать различное происхождение кристаллов (наличие остаточных примесей в кристаллах оказывает существенное влияние на время спада люминесценции [101,102]).

Предполагается, что наличие трех компонент спада люминесценции  $MeF_2$  при низких температурах обусловлено различными конфигурациями АЛЭ (рис. 8). Считается, что за основной компонент ( $\tau_1$ ) ответственна конфигурация  $(F,H)_{II}$ , а компоненты  $\tau_2$  и  $\tau_3$  обусловлены конфигурациями  $(F,H)_I$  и  $(F,H)_{III}$  [75]. Эта идея получила развитие в работе [106], в которой кристаллы  $MeF_2$  облучались при комнатной температуре короткими (170 fs) лазерными (5.9 eV) импульсами (двухфотонное возбуждение). Показано, что после окончания импульса возбуждения во временном окне от 50 до 150 ns спектры люминесценции  $MeF_2$  подобны таковым для длительного компонента АЛЭ (кривые  $I$  и  $I'$ , рис. 13). При измерении в окне от 3 до  $9 \mu s$  спектры смещаются в область меньших энергий и уширяются; эффект особенно заметен для  $BaF_2$ , менее заметен для  $SrF_2$  и почти не проявляется в  $CaF_2$ . В  $BaF_2$  кроме основного времени спада  $0.6 \mu s$  регистрировался компонент с  $\tau \approx 4.0 \mu s$ . На основе полученных данных авторы [106] пришли к заключению, что кроме конфигурации II АЛЭ в процессе излучения принимают участие конфигурации I и III, что особенно заметно проявляется в  $BaF_2$ .

При температурах выше 77 К регистрировался одноэкспоненциальный спад люминесценции  $MeF_2$ , и зависимости  $\tau = \tau(T)$  при электронном [75] и рентгеновском [102] возбуждениях соответствовали друг другу.

На рис. 14 приведены температурные зависимости времени спада люминесценции кристаллов [102]. Все три кристалла показывают сходные зависимости, которые удастся описать двумя прямыми. Энергия активации зависимости  $\tau = \tau(1/T)$  в низкотемпературной (80–280 К) области составляла  $26 \pm 2$ ,  $18 \pm 1$  и  $5 \pm 1$  meV для  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$  соответственно. Наличие этой энергии активации связывают с существованием энергетического барьера для перехода пары  $(F-H)$  в излучательное состояние [89]. Имеются также другие предположения [102,103].

Отличительная особенность кристаллов  $MeF_2$  — высокая интенсивность собственной люминесценции при комнатной температуре. В частности, в  $CaF_2$  световыход



**Рис. 14.** Температурные зависимости времени спада длительного компонента люминесценции кристаллов  $CaF_2$  (кривая  $I$ ),  $SrF_2$  ( $I'$ ) и  $BaF_2$  ( $I''$ ); зависимость интенсивности люминесценции  $CaF_2$  от температуры ( $2$ ) [102].

(интегральная интенсивность) составляет  $\sim 50\%$  от такового для известного сцинтиллятора  $NaI:Tl$  [105]. При  $T > 300$  К начинается термическое тушение люминесценции кристаллов  $MeF_2$ , о чем свидетельствует спад интенсивности излучения  $CaF_2$  (кривая 2, рис. 14). Для  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$  зависимость интенсивности люминесценции от температуры исследована также в [47,107]. Энергии активации термического тушения люминесценции ( $E_q$ ), полученные из зависимостей рис. 14, приведены в табл. 6. Процесс термического тушения люминесценции обусловлен распадом АЛЭ, то есть диффузией  $H$ -центра от  $F$ -центра. Подтверждением этого служит

увеличение концентрации метастабильных и стабильных F-центров в  $\text{CaF}_2$  при  $T > 300$  К [100] (в температурной области от 170 до 300 К F-центры в  $\text{CaF}_2$  отсутствуют). Следовательно, значения  $E_q$  (табл. 6) следует принять за энергию активации движения H-центров в  $\text{MeF}_2$ . Для сравнения, из данных ТСП получена энергия активации движения H-центров в  $\text{CaF}_2$  — 0.46 eV [86], что сравнимо со значением, приведенным в табл. 6.

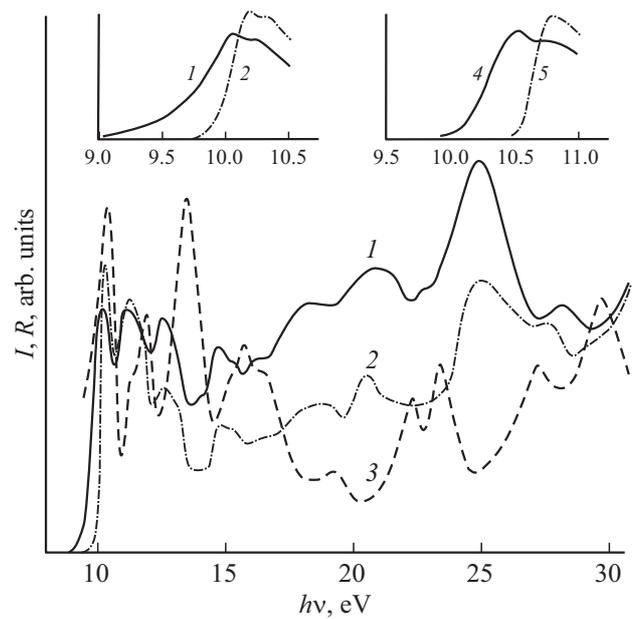
Следует отметить, что в ЩГК термическое тушение собственной люминесценции начинается при температурах ( $T < 170$  К), немного превышающих температуру делокализации  $V_K$ -центров. В случае  $\text{MeF}_2$  высокая термическая устойчивость собственной люминесценции обусловлена особой конфигурацией АЛЭ (рис. 8).

**4.1.2. Кратковременный компонент.** Кратковременный ( $\sim 10$  ns) компонент собственной люминесценции был обнаружен в кристалле  $\text{SrF}_2$  [107]. Зависимость интенсивности этого компонента от температуры для кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  (вставка рис. 13) измерена в [103]. Спектры кратковременного компонента люминесценции  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  получены при электронном [75] и рентгеновском [102] возбуждениях.

Из-за сильного перекрытия компонентов собственной люминесценции (рис. 13) спектры возбуждения люминесценции измерялись в разрешенном по времени режиме с использованием синхротронного излучения [108]. На рис. 15 приведены спектры возбуждения кратковременного ( $\sim 10$  ns) и длительного (микросекундного диапазона) компонентов собственной люминесценции  $\text{SrF}_2$  ( $T = 90$  К), а также, для сравнения, спектр отражения кристалла. В более детальном масштабе для  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  показаны спектры возбуждения составляющих люминесценции в области их порогов возбуждения.

Спектрально-кинетические параметры люминесценции кристаллов при синхротронном возбуждении были такими же, как при высокоэнергетическом [75,102]; в частности, в  $\text{SrF}_2$  полоса излучения короткой составляющей при 90 К (350 nm) была смещена в длинноволновую область по отношению к длительному свечению (300 nm).

Из данных рис. 15 видно, что в исследуемом диапазоне энергий спектры возбуждения люминесценции антибатны спектру отражения  $\text{SrF}_2$ . Положение порогов возбуждения триплетной компоненты излучения АЛЭ согласуется с началом фундаментального поглощения кристаллов и создания в них экситонов с наименьшей энергией [23]. Энергетическая разность порогов возбуждения медленного и быстрого компонентов АЛЭ в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  составляла 0.5–0.6 eV. Такое соотношение порогов возбуждения характерно для ряда ЩГК, поскольку синглет-синглетные переходы в них совершаются из высоких орбитальных состояний [45,72]. Таким образом, по спектрам возбуждения и по времени спада люминесценции короткий компонент  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  соответствует характеристикам синглетных АЛЭ, а по спектрам люминесценции не соответствует. Заметим, что разрешенные по времени спектры люминесценции и возбуждения



**Рис. 15.** Спектры возбуждения длительного (кривые 1, 4) и кратковременного (2, 5) компонентов люминесценции АЛЭ  $\text{SrF}_2$  (1, 2) и  $\text{CaF}_2$  (4, 5) при 90 К. Спектр отражения  $\text{SrF}_2$  (3) при 295 К [108].

люминесценции  $\text{MeF}_2$  были измерены при низкой температуре (17 К) [109], однако это не внесло заметного вклада в понимание механизма кратковременного излучения АЛЭ.

Термическое тушение кратковременного компонента люминесценции (вставка рис. 13) начинается при температурах немного меньших температур делокализации  $V_K$ -центров в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  (табл. 5). Основываясь на этом факте и ряде других соображений, авторы [45,72] предположили, что за кратковременный короткий компонент люминесценции ответственны on-center АЛЭ, то есть  $e^0(V_K + e)$ . Заметим, что в  $\text{CaF}_2$  расстояние между атомами фтора в  $V_K$ -центре [10] и в H-центре [69] составляет 1.85 и 1.90 Å соответственно. Чем меньше это расстояние, тем сильнее аксиальная релаксация молекулярного иона  $\text{F}_2^-$ , и тем больше стоков сдвиг (разница энергий свободного и автолокализованного экситонов). Тогда процесс излучения АЛЭ можно представить следующим образом. В первичном акте  $V_K$ -центр захватывает электрон, образуя экситон  $e^0(V_K + e)$ , который излучает за  $\sim 10$  ns ( $^1\Sigma_u \rightarrow ^1\Sigma_g$ -переходы АЛЭ). Затем состояние  $e^0(V_K + e)$  преобразуется в экситон  $e^0(\text{F,H})$ , являющийся источником триплетной люминесценции ( $^3\Sigma_u \rightarrow ^1\Sigma_g$ -переходы АЛЭ). В этой модели перекрытие спектров излучения синглетных и триплетных экситонов (рис. 13) обусловлено тем, что дырочные составляющие АЛЭ находятся в различных состояниях: в первом случае в форме  $V_K$ -центра, во втором — H-центра.

При возбуждении короткими (600 fs) лазерными импульсами в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  регистрировался кратковременный ( $\sim 0.5$  ns) компонент люминесценции при комнат-

ной температуре [110]. Авторы пришли к выводу, что это излучение связано с быстрым распадом экситонов в F–H-пары, либо с излучением синглетных экситонов из горячих состояний.

## 4.2. Остовно-валентные переходы (BaF<sub>2</sub>)

Остовно-валентные переходы (ОВП) во фториде бария (другие названия этого быстрого свечения — кросс-люминесценция [cross-luminescence] и Auger-free luminescence) рассмотрим кратко, поскольку их характеристики подробно описаны в недавней работе [111]. Излучательные ОВП становятся возможны, если энергетический зазор ( $\Delta E_{cv}$ ) между верхней остовой и валентной зонами меньше ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) кристалла:  $\Delta E_{cv} < E_g$ . Выполнение этого условия зависит от положения верхней остовой зоны. В отличие от CaF<sub>2</sub>, в котором зазор между верхней остовой зоной и зоной проводимости ( $\Delta E_{cc}$ ) составляет  $\sim 25$  eV (рис. 3), в BaF<sub>2</sub>  $\Delta E_{cc} \approx 18$  eV, что приводит к выполнению условия  $\Delta E_{cv} < E_g$ . Излучательные ОВП были впервые обнаружены при исследовании рентгенолюминесценции BaF<sub>2</sub> (см. подробнее [12,111]). В отличие от „обычной“ люминесценции, происходящей в пределах запрещенной зоны, излучательные ОВП осуществляются между верхней остовой и валентной зонами кристалла. В настоящее время имеются десятки соединений, в которых обнаружен этот новый вид люминесценции.

Для излучательных ОВП характерны малые времена спада ( $\tau < 3$  ns) и высокая температурная стабильность, что позволяет использовать кристаллы, обладающие этим видом люминесценции, в качестве сверхбыстрых сцинтилляторов. Один из лучших сверхбыстрых сцинтилляторов BaF<sub>2</sub> обладает временем спада 0.8 ns. Исследования и поиск интересных с научной и прикладной точек зрения ОВП активно развиваются [112,113].

## 5. Заключение

Анализ экспериментальных и теоретических данных показал, что CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> представляют собой класс кристаллов с особыми физическими свойствами, обусловленными прежде всего кристаллической структурой объектов. Среди рассматриваемых фторидов наилучшими характеристиками обладает CaF<sub>2</sub>: высокая радиационная стойкость, прозрачность в ВУФ-области спектра, однородность показателя преломления, отсутствие гигроскопичности. Применение метода двухфотонной лазерной спектроскопии позволило выделить экситонные пики на фундаментальном краю поглощения CaF<sub>2</sub> и его аналогах [38]. К достижениям последнего времени следует отнести также методику выращивания CaF<sub>2</sub> в токе аргона для получения высококачественных кристаллов, оптические свойства которых удовлетворяют требованиям микрофотолитографии [14,37].

В MeF<sub>2</sub> стабильные точечные дефекты эффективно образуются под действием ионизирующей радиации лишь при низких ( $T \leq 77$  K) температурах.

Многие характеристики точечных дефектов в MeF<sub>2</sub> отличаются от таковых в ЩГК и других ионных кристаллах. Первичными радиационными дефектами в MeF<sub>2</sub> являются F, V<sub>K</sub>- и I-центры. При нагревании V<sub>K</sub>-центры диффундируют, взаимодействуют с I-центрами и образуют H-центры. Для SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> характерна ступенчатая эффективность образования стабильных F-центров, обусловленная различным пространственным разделением F- и I-центров. Автолокализованный экситон в MeF<sub>2</sub> состоит из пары близлежащих F–H-центров с конфигурацией, представленной на рис. 8. Основные уровни дырочных V<sub>K</sub>- и H-центров расположены в запрещенной зоне в пределах от 1.0 до 2.0 eV выше валентной зоны. Для BaF<sub>2</sub> удалось определить положение основного уровня I-центра:  $\sim 0.6$  eV от верха валентной зоны.

Применение методов переходного поглощения и каскадного возбуждения позволило существенно продвинуть понимание процессов дефектообразования в исследуемых кристаллах. Однако нет единого мнения исследователей об исходной конфигурации, из которой происходит образование точечных дефектов в кристаллах со структурой флюорита. В процессе дефектообразования могут участвовать остаточные примеси, по этой причине полученные экспериментальные данные по оптическим свойствам центров окраски в кристаллах не всегда соответствуют друг другу.

Высокая интенсивность собственной (экситонной) люминесценции MeF<sub>2</sub> при комнатной температуре обусловлена особой конфигурацией автолокализованных экситонов в виде близлежащих F–H-пар. Остается дискуссионным вопрос о механизме кратковременной люминесценции MeF<sub>2</sub>. Для решения этой проблемы необходимо провести при низких температурах эксперимент, осуществленный в [110] при комнатной температуре (при которой данная люминесценция практически потушена).

## Благодарности

Автор выражает благодарность В.М. Ханину и И.Д. Веневцеву за содействие в выполнении данного исследования и полезные обсуждения материала.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] P.P. Feofilov. Acta Phys. Polon. **26**, 3–4, 331 (1964).
- [2] А.А. Каплянский. Оптика и спектроскопия **16**, 2, 602 (1964).
- [3] В.В. Осико. ФТТ **7**, 5, 1294 (1965).

- [4] A.I. Ryskin, A.E. Angervaks, A.V. Veniaminov. In: *Holographic Materials. Optical Systems*. Intech (2017). Ch. 18. P. 405–433.
- [5] Б.П. Соболев. Кристаллография **65**, 5, 705 (2020). [B.P. Sobolev. *Crystallogr. Reps* **65**, 5, 678 (2020)].
- [6] В.М. Лисицын. Изв. Томск. политех. института **247**, 56 (1977).
- [7] Н.В. Старостин, М.П. Шепилов. ФТТ **17**, 3, 822 (1975).
- [8] В.М. Рейтеров, З.Н. Корнева. Оптика и спектроскопия **21**, 5, 583 (1966).
- [9] E. Radzhabov. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 45, 9807 (1994).
- [10] *Crystals with Fluorite Structure* / Ed. W. Hayes. Oxford University Press, London (1974). 448 p.
- [11] Ю.М. Александров, В.Н. Махов, П.А. Родный, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко. ФТТ **26**, 9, 2865 (1984).
- [12] П.А. Родный. ФТТ **34**, 7, 1975 (1992).
- [13] C. Gorling, U. Leinhos, K.R. Mann. *Opt. Commun.* **249**, 1, 319 (2005).
- [14] J.T. Mouhovski. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 2, 79 (2007).
- [15] Y. Shimizu, M. Minowa, W. Suganuma, Y. Inoue. *Phys. Lett. B* **633**, 2–3, 195 (2006).
- [16] M. Verstraete, X. Gonze. *Phys. Rev. B* **68**, 19, 195123 (2003).
- [17] В.А. Чернышев, В.С. Рюмшин, П.А. Агзамова. ФТТ **61**, 1, 137 (2019). [V.A. Chernyshev, V.S. Ryumshin, P.A. Agzamova. *Phys. Solid State* **61**, 1, 11 (2019)].
- [18] *Crystal Structures* / Ed. R.W.G. Wyckoff. Interscience. John Wiley, N.Y. (1963). 467 p.
- [19] R. Saravanan, S. Israel. *Physica B* **352**, 1–4, 220 (2004).
- [20] G.W. Rubloff. *Phys. Rev. B* **5**, 2, 662 (1972).
- [21] J. Frandon, B. Lahaye, F. Pradal. *Phys. Status Solidi B* **53**, 2, 565 (1972).
- [22] J. Barth, R.L. Johnson, M. Cardona, D. Fuchs, A.M. Bradshaw. *Phys. Rev. B* **41**, 5, 3291(R) (1990).
- [23] A.J. Bourdillon, J.H. Beaumont. *J. Phys. C* **9**, 17, L479 (1976).
- [24] В.В. Соболев, А.И. Калугин. ФТП **36**, 2, 155 (2002). [V.V. Sobolev, A.I. Kalugin. *Semiconductors* **36**, 2, 148 (2002)].
- [25] Э.Р. Ильмас, Г.Г. Лийдья, Ч.Б. Лущик. Оптика и спектроскопия **18**, 3, 453 (1965).
- [26] M. Letz, A. Gottwald, M. Richter, L. Parthier. *Phys. Rev. B* **79**, 19, 195112 (2009).
- [27] P.J. Singh, A. Gupta, A.K. Das, V. Kumar, A. Shastri, B.N. Rajasekhar. *AIP Conf. Proc.* **2265**, 2, 030426 (2020).
- [28] N.V. Starostin, M.P. Shepilov, A.B. Alekseev. *Phys. Status Solidi B* **103**, 2, 717 (1981).
- [29] M. Catti, A. Pavese, V.R. Saunders. *J. Phys. C* **3**, 23, 4151 (1991).
- [30] H. Shi, R.I. Eglitis, G. Borstel. *Phys. Status Solidi B* **242**, 10, 2041 (2005).
- [31] E. Cadelano, G. Cappellini. *Eur. Phys. J. B* **81**, 1, 115 (2011).
- [32] B. Bohara, B.L. Franklin, Y. Malazovsky, D. Bagayoko. *Proc. Louisiana EPSCoR RII LA-SiGMA*, 1 (2015).
- [33] F. Matusalem, M. Marques, L.K. Teles, A. Filippetti, G. Cappellini. *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 36, 365501 (2018).
- [34] R.T. Poole, J. Szajman, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, J. Liesegang. *Phys. Rev. B* **12**, 12, 5872 (1975).
- [35] M. Huisinga, M. Reichling, E. Matthias. *Phys. Rev. B* **55**, 12, 7600 (1997).
- [36] T. Tsujibayashi, K. Toyoda, S. Sakuragi, M. Kamada, M. Itoh. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 16, 2883 (2002).
- [37] J.H. Burnett, R. Gupta, U. Griesmann. *Appl. Optics* **41**, 13, 2508 (2002).
- [38] Э.И. Рашба. Изв. АН СССР. Сер. физ. **40**, 9, 1793 (1976). [E.I. Rashba. *Bull. A.S. USSR. Phys. Ser.* **40**, 9, 20 (1976)].
- [39] И.Г. Ланг. ЖЭТФ **72**, 6, 2152 (1977). [I.G. Lang. *JETP* **45**, 6, 1130 (1977)].
- [40] T.G. Castner, W. Känzig. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 3–4, 178 (1957).
- [41] R. Gazzinelli, R.L. Miehler. *Phys. Rev.* **175**, 2, 395 (1968).
- [42] V.E. Puchin, A.L. Shluger, K. Tanimura, N. Itoh. *Phys. Rev. B* **47**, 11, 6226 (1993).
- [43] K. Kan'no, T. Matsumoto, Y. Kayanuma. *Pure. Appl. Chem.* **69**, 6, 1227 (1997).
- [44] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-Trapped Excitons*. Springer-Verlag, N.Y. (1993). Ch. 4.
- [45] Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. УФН **122**, 2, 223 (1977). [C.B. Lushchik, I.K. Vitol, M.A. Élango. *Phys. — Usp.* **20**, 6, 489 (1977)].
- [46] Ч. Лущик, А. Лущик. ФТТ **60**, 8, 1478 (2018). [C. Lushchik, A. Lushchik. *Phys. Solid State* **60**, 8, 1487 (2018)].
- [47] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers. *Proc. R. Soc. Lond. A* **315**, 1520, 69 (1970).
- [48] K.-D. Li, H.Y. Xiao, L.M. Wang. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **266**, 12–13, 2698 (2008).
- [49] Y. Ma, M. Rohlfing. *Phys. Rev. B* **77**, 11, 115118 (2008).
- [50] C.H. Seager. *Phys. Rev. B* **3**, 10, 3479 (1971).
- [51] Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, В.М. Рейтеров, П.А. Родный. Оптика и спектроскопия **52**, 2, 372 (1982).
- [52] A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashechkin, A.S. Istomin. *Rad. Eff. Defects. Solids: Incorporating Plasma Sci. Plasma Technol.* **157**, 6–12, 715 (2002).
- [53] T. Eshita, K. Tanimura, N. Itoh. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **1**, 2–3, 452 (1984).
- [54] S. Stepanov, E. Chinkov, A. Shrayber, V. Shtan'ko. *Rad. Phys. Chem.* **191**, 109889 (2022).
- [55] W. Chen, P. Song, Y. Dong, Y. Zhang, W. Hua. *Chin. Sci. Bull.* **58**, 11, 1321 (2013).
- [56] D.W. Cooke, B.L. Bennett. *J. Nucl. Mater.* **321**, 2–3, 158 (2003).
- [57] R. Rauch, G. Schwotzer. *Phys. Status Solidi A* **74**, 1, 123 (1982).
- [58] B.G. Ravi, S. Ramasamy. *Int. J. Mod. Phys. B* **06**, 17, 2809 (1992).
- [59] В.А. Архангельская, П.П. Феофилов. Квантовая электрон. **7**, 6, 1141 (1980).
- [60] H. Shi, L. Chang, R. Jia, R.I. Eglitis. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7, 4832 (2012).
- [61] L.P. Cramer, S.C. Langford, J.T. Dickinson. *J. Appl. Phys.* **99**, 5, 054305 (2006).
- [62] E.A. Kotomin, A.I. Popov. In: *Radiation Effects in Solids (NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry / Eds K.E. Sickaufus, E.A. Kotomin, B.P. Uberuaga)* **235**, 153 (2007). Ch. 7.
- [63] M.N. Kabler. In: *Point Defects in Solids / Eds J.H. Crawford Jr, L.M. Slifkin*. Plenum Press, N.Y. (1972). P. 327–380.
- [64] В.А. Архангельская, Л.А. Алексеева. Оптика и спектроскопия **21**, 1, 93 (1966).
- [65] M.J. Norgett, A.M. Stoneham. *J. Phys. C* **6**, 2, 229 (1973).

- [66] N. Chuklina, A. Mysovsky. *Rad. Measur.* **128**, 106135 (2019).
- [67] W. Hayes, R.F. Lambourn, J.P. Stott. *J. Phys. C* **7**, *14*, 2429 (1974).
- [68] В.П. Жуков, В.М. Зайнуллина. *ФТТ* **40**, *11*, 2019 (1998). [V.P. Zhukov, V.M. Zainullina. *Phys. Solid State* **40**, *11*, 1827 (1998)].
- [69] S. Parker, K.S. Song, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham. *J. Phys. C* **14**, *28*, 4009 (1981).
- [70] H. Shi, R. Jia, R.I. Eglitis. *Comput. Mater. Sci.* **89**, 247 (2014).
- [71] R. Jia, H. Shi, G. Borstel. *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, *5*, 055501 (2010).
- [72] M.N. Kabler, R.T. Williams. *Phys. Rev. B* **18**, *4*, 1948 (1978).
- [73] P.J. Call, W. Hayes, M.N. Kabler. *J. Phys.: Solid State Phys.* **8**, *4*, L60 (1975).
- [74] Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. *Письма в ЖЭТФ* **37**, *7*, 325 (1983). [N.G. Romanov, V.A. Vetrov, P.G. Baranov. *JETP Lett.* **37**, *7*, 386 (1983)].
- [75] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P. Stott. *Phys. Rev. B* **14**, *2*, 725 (1976).
- [76] M. Adair, C.H. Leung, K.S. Song. *J. Phys. C* **18**, *28*, L909 (1985).
- [77] K.S. Song, C.H. Leung, J.M. Spaeth. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, *30*, 6373 (1990).
- [78] C.H. Leung, C.G. Zhang, K.S. Song. *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, *6*, 1489 (1992).
- [79] T. Eshita, K. Tanimura, N. Itoh. *Phys. Status Solidi B* **122**, *2*, 489 (1984)
- [80] A. Mysovsky, E. Radzhabov. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57**, *3*, 1200 (2010).
- [81] C.R.A. Catlow. *J. Phys. C* **12**, *6*, 969 (1979).
- [82] M.J. Norgett, A.M. Stoneham. *J. Phys. C* **6**, *2*, 238 (1973).
- [83] W. Hayes, R.F. Lambourn. *Phys. Status Solidi B* **57**, *2*, 693 (1973).
- [84] P.J. Call, W. Hayes, J.P. Stott, A.E. Hughes. *J. Phys. C* **7**, *14*, 2417 (1974).
- [85] W. Hayes, R.F. Lambourn. *J. Phys. C* **6**, *1*, 11 (1973).
- [86] K. Atobe. *J. Chem. Phys.* **71**, *6*, 2588 (1979).
- [87] B.M. Voronin, S.V. Volkov. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, *7*, 1349 (2001).
- [88] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. *ФТТ* **61**, *1*, 53 (2019). [N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. *Phys. Solid State* **60**, *12*, 2450 (2018)].
- [89] P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. *J. Physique C7* **37**, *12*, 331 (1976).
- [90] T.P. Jili, E. Sideras-Haddad, D. Wamwangi, D. Billing, C.L. Ndlangamandla, M. Khulu. *South African Instit. Phys. Proc. 64th Annual Conf.* **82** (2019).
- [91] V.M. Carr, A.V. Chadwick, D.R. Figueroa. *J. Physique C7* **37**, *12*, 337 (1976).
- [92] Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, *2*, 482 (1978).
- [93] N. Itoh, A.M. Stoneham, A.H. Harker. *J. Phys. C* **10**, *21*, 4197 (1977).
- [94] N. Itoh, K. Tanimura. *Rad. Effects. Defects. Solids* **98**, *1-4*, 269 (1986).
- [95] M. Watanabe, J. Azuma, S. Asaka, T. Tsujibayashi, O. Arimoto, S. Nakanishi, H. Itoh, M. Kamada. *Phys. Status Solidi B* **250**, *2*, 396 (2013).
- [96] K. Tanimura, T. Katoh, N. Itoh. *Phys. Rev. B* **40**, *2*, 1282 (1989).
- [97] E.D. Thoma, H.M. Yochum, R.T. Williams. *Phys. Rev. B* **56**, *13*, 8001 (1997).
- [98] R. Lindner, M. Reichling, R.T. Williams, E. Matthias. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, *10*, 2339 (2001).
- [99] K. Tanimura. *Phys. Rev. B* **63**, *18*, 184303 (2001).
- [100] S.I. Kachan, E.E. Obukhova, S.A. Stepanov, E.P. Chinkov, V.F. Shtan'ko. *Chem. Met. Alloys* **4**, 26 (2011).
- [101] Ю.Б. Владимирский, Г.М. Захаров, Т.И. Никитинская, В.М. Рейтеров, П.А. Родный. *Оптика и спектроскопия* **32**, *4*, 756 (1972).
- [102] Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, П.А. Родный. *Оптика и спектроскопия* **53**, *1*, 89 (1982).
- [103] А.В. Агафонов, П.А. Родный. *ФТТ* **25**, *2*, 289 (1983).
- [104] V. Shtan'ko, E. Chinkov, A. Shrayber, S. Stepanov. *Rad. Phys. Chem.* **168**, 108619 (2020).
- [105] V.B. Mikhailik, H. Kraus, J. Imber, D. Wahl. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **566**, *2*, 522 (2006).
- [106] R. Lindner, R.T. Williams, M. Reichling. *Phys. Rev. B* **63**, *7*, 075110 (2001).
- [107] Т.И. Никитинская, П.А. Родный, С.Б. Михрин. *Оптика и спектроскопия* **39**, *3*, 411 (1975).
- [108] Ю.М. Александров, В.Н. Махов, П.А. Родный, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко. *ФТТ* **28**, *9*, 2853 (1986).
- [109] J. Becker, M. Kirm, V.N. Kolobanov, V.N. Makhov, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, G. Zimmerer. *Electrochem. Soc. Proc.* **98**, *25*, 415 (1998).
- [110] N. Fedorov, A. Belsky, E. Constant, D. Descamps, P. Martin, A.N. Vasil'ev. *J. Lumin.* **129**, *12*, 1813 (2009).
- [111] V. Khanin, I. Venevtsev, P. Rodnyi. *Opt. Mater.* **136**, 113399 (2023).
- [112] M. Cadatal-Raduban, A. Yoshikawa, L.V. Mui, M.H. Pham, T. Shimizu, N. Sarukura, T. Togashi, K. Yamanoi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, *5*, 052005 (2020).
- [113] G. Konstantinou, R. Latella, L. Moliner, L. Zhang, J.M. Benlloch, A.J. Gonzalez, P. Lecoq. *Phys. Med. Biol.* **68**, *2*, 025018 (2023).

*Редактор Е.В. Толстякова*