

**УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С. М. КИРОВА**

На правах рукописи

**Для служебного пользования
Экз. №**

КИДИБАЕВ МУСТАФА МУСАЕВИЧ

УДК 535.34+535.37+539.122.074

**РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ
И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ
ЛИТИЯ И НАТРИЯ**

Специальность 01. 04. 07 — физика твердого тела

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Свердловск 1986

Работа выполнена в Институте физики Академии наук Киргизской ССР
Научный руководитель — доктор физико-математических наук
А. А. Алыбаков.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Ф. Ф. Гагрилов

кандидат физико-математических наук М. Я. Ходос

Ведущая организация — Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР

Защита состоится « » 198 г. в 14³⁰ ч
на заседании специализированного совета К 063.14.11 по присуждению
ученых степеней при физико-техническом факультете Уральского ордена
Трудового Красного Знамени политехнического института им. С. М. Ки-
рова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института
Адрес: 620002, г. Свердловск, К-2, УПИ им. С. М. Кирова, пятый
учебный корпус, аудитория Ф—419

Автореферат разослан « » 198 г.

Ученый секретарь
специализированного совета К 063.14.11.
кандидат физико-математических наук

А. К. Штольц

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технический прогресс невозможен без создания новых материалов, обладающих уникальными оптическими, электрическими, механическими, магнитными и другими свойствами. Большинство твердых материалов, используемых в различных областях техники, обладает кристаллической структурой. Среди кристаллических тел различают монокристаллы и поликристаллы. Новые, бурно развивающиеся отрасли науки и техники, такие как квантовая электроника, голография, нелинейная оптика, пьезотехника и другие, связаны с использованием монокристаллов.

Среди большого разнообразия кристаллов особое место занимает щелочногалогидные кристаллы, имеющие простую кристаллическую структуру и природу химической связи, что делает их удобными (модельными) объектами исследования. Однако интерес к исследованию свойств щелочногалогидных кристаллов вызван не только простотой их структуры, но и тем, что они находят широкое практическое применение. Их используют для изготовления призм и линз в инфракрасной спектроскопии, сцинтилляционных счетчиков, дозиметров ионизирующих излучений, ячеек памяти в быстродействующих вычислительных машинах, записи голографического изображения, создания активных сред для перестраиваемых по частоте лазеров.

В большинстве случаев использование щелочногалогидных кристаллов связано с наличием в них точечных дефектов, обусловленных примесями или возникающих при облучении ионизирующим излучением. Преднамеренное введение радиационных дефектов и примесей с учетом знания структурных особенностей и физических свойств кристаллов позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами. В связи с этим исследование фундаментально-прикладных свойств кристаллов и поиск новых эффективных оптических материалов многоцелевого назначения, пригодных для использования в качестве термолюминесцентных дозиметров и сцинтилляторов для регистрации ядерных излучений, представляется весьма актуальным.

Цель работы. Систематическое исследование спектров оптического поглощения и люминесценции активированных кристаллов фторидов лития (LiF:U, Na , LiF:U, Ti , LiF:U, Cu , LiF:U, OH) и натрия (NaF:U, Li , NaF:U, Ti , NaF:U, Cu), их изменения под действием рентгеновского излучения. С целью выявления изменения валентности активаторов в облученных примесных кристаллах наряду с оптическими измерениями проводилось исследование спектров ЭПР. В плане поиска и создания новых эффективных оптических материалов для регистрации

ядерных излучений было изучено влияние примесей на образование и термическую устойчивость электронных центров окраски, термостимулированную люминесценцию и сцинтилляционные свойства кристаллов.

Научная новизна. I. Впервые проведено систематическое исследование спектров оптического поглощения, люминесценции, ЭПР, термостимулированной люминесценции и сцинтилляционных свойств необлученных и облученных кристаллов фторидов лития и натрия, активированных одновременно двумя примесями, в сравнении с образцами MeF:U .

2. Показано, что появление новых полос в спектрах оптического поглощения облученных примесных кристаллов связано с изменением зарядового состояния урана. Зависимость концентрации различных парамагнитных центров в облученных примесных кристаллах фторидов лития и натрия, связанных с ионами U^{5+} , от дозы облучения носит экстремальный характер, достигая максимума при дозе около $9 \cdot 10^3$ Гр. При длительном облучении ионы U^{5+} переходят в U^{4+} и U^{3+} путем последовательного захвата еще одного или двух электронов ($\text{U}^{5+} + e^- \rightarrow \text{U}^{4+}$, $\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$).

3. Впервые наблюдалось anomальное изменение спектров активаторного поглощения при нагревании облученных примесных кристаллов фторидов лития и натрия, которое обусловлено изменением зарядового состояния урана в результате захвата электронов, высвобождающихся из электронных центров окраски при их термическом разрушении.

4. Изучено влияние примесей на сцинтилляционные свойства активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия, что позволило предложить два новых неорганических сцинтиллятора для регистрации ядерных излучений.

5. В результате изучения термостимулированной люминесценции облученных кристаллов, легированных двойными примесями, установлена способность кристаллов LiF:U,Na и LiF:U,Cu к эффективному запасанию светосумы, что может быть использовано для дозиметрии ионизирующих излучений.

6. Изучено влияние соактиваторов на образование и термическую стабильность радиационных дефектов в кристаллах MeF:U , установлены закономерности этих процессов.

Практическая ценность. I. Предложены два новых эффективных рабочих вещества для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений - кристаллы LiF:U,Na (защищено авторским свидетельством) и LiF:U,Cu (подана заявка на изобретение), которые успешно прошли испытания и признаны годными для целей клинической дози-

метрии (имеется акт внедрения).

2. Предложены два типа новых неорганических сцинтилляторов для регистрации ядерных излучений:

- сцинтиллятор (импульсный, счетный) на основе кристаллов LiF:U (защищено авторским свидетельством),
- токовый сцинтиллятор на основе NaF:U,Cu (подана заявка на изобретение).

Автор защищает: 1. Результаты экспериментального исследования спектров оптического поглощения и люминесценции кристаллов фторидов лития и натрия, легированных одновременно двумя примесями, и их изменения под действием рентгеновского облучения. Наблюдение и интерпретацию новых дополнительных полос в спектрах оптического поглощения облученных примесных кристаллов, связанных с различным зарядовым состоянием ионов урана, и закономерности их изменения в зависимости от дозы облучения.

2. Обнаружение аномального изменения спектров поглощения ионов урана при нагревании облученных примесных кристаллов и предложенные механизмы электронных процессов, приводящих к этим аномальным эффектам.

3. Установленные закономерности влияния двойных примесей на образование и устойчивость электронных центров окраски в кристаллах фторидов лития и натрия.

4. Предложенные эффективные рабочие вещества (кристаллы LiF:U,Na и LiF:U,Cu) для термолюминесцентной клинической дозиметрии ионизирующих излучений.

5. Предложенные эффективные неорганические сцинтилляторы для регистрации ядерных излучений (кристаллы LiF:U и NaF:U,Cu).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 статьях, докладывались на IV Всесоюзном симпозиуме "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения" (Иркутск, 1982), V Всесоюзном совещании по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 1983), Всесоюзной конференции по радиационной физике полупроводников и родственных материалов (Ташкент, 1984), Межреспубликанской конференции молодых ученых, посвященной 60-летию Киргизской ССР (Фрунзе, 1984), VIII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Свердловск, 1985), VIII Межреспубликанской научной конференции молодых ученых (Фрунзе, 1986), I республиканской конференции по физике твердого тела (Ош, 1986), IX Всесоюзной конференции "Состояние и перспек-

тивы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в ХП пятилетке" (Харьков, 1986), VI Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Ормала, 1986).

По результатам работы получено 2 авторских свидетельства, подано 2 заявки на предполагаемые изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов, содержит 142 страницы машинописного текста, в том числе 8 таблиц, 54 рисунка и библиографию из 170 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулирована цель диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приведен краткий обзор литературных данных по влиянию примесей и облучения на спектры оптического поглощения и люминесценции активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия. В ней анализируется современное состояние исследований центров окраски в них, термолюминесценции и термолюминесцентной дозиметрии. Отмечается совершенно недостаточная исследованность сцинтилляционных свойств активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия.

С учетом анализа литературных данных и цели работы сформулированы следующие конкретные задачи исследования:

1. Исследовать влияние примесей лития, натрия, титана и меди на спектры поглощения и люминесценции активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия.

2. Исследовать изменение спектров поглощения и люминесценции ионов U^{6+} в кристаллах LiF и NaF с двойными примесями под действием ионизирующих излучений в зависимости от длительности облучения, а также изменение спектров облученных кристаллов при нагревании.

3. Изучить зависимость интенсивности спектра $3P$ ионов U^{5+} в облученных активированных кристаллах от длительности радиационного воздействия.

4. Изучить влияние двойных примесей на образование и термическую устойчивость электронных центров окраски в кристаллах фторидов лития и натрия.

5. Исследовать термовывечивание и спектральный состав комбинационной люминесценции облученных активированных кристаллов LiF и NaF, выяснить дозиметрические возможности примесных кристаллов фтористого лития, имел в виду создание термолюминесцентного дозиметра для клинической практики.

6. Исследовать сцинтилляционные свойства активированных кристаллов фторидов лития и натрия как в токовом, так и в импульсном режиме.

Во второй главе описана методика выращивания исследованных кристаллов, проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных. Исследуемые кристаллы выращивались из реактива марки "ос.ч." методом Киропулоса в платиновых тиглях. Были выращены кристаллы фторидов лития и натрия с примесью азотнокислого уранила в количестве от 0,0005 до 0,1 мол. % в расплаве и кристаллы LiF и NaF с постоянной концентрацией азотнокислого уранила и соактиватора. Примеси лития (0,01 мол. %) и натрия (0,2 мол. %) добавлялись в шихту в виде соответствующих фторидов, примесь меди (0,01 мол. %) - в виде $CuF_2 \cdot 2H_2O$, примесь титана (0,01 мол. %) - в виде TiO_2 , примесь OHГ (0,5 и 1 мол. %) - в виде гидроксида лития.

Все кристаллы перед исследованием отжигались при температуре $700^\circ C$ в течение 1 часа и охлаждались до комнатной температуры вместе с печью. При исследовании влияния радиационных воздействий образцы облучались в основном рентгеновыми лучами на аппарате УРС-70 с трубкой ИСПИ-60 с вольфрамовым антикатодом при напряжении 55 кВ и силе тока 10 мА. Мощность дозы - $9 \cdot 10^3$ Гр/ч.

Спектры поглощения кристаллов в видимой и ультрафиолетовой области измерялись на регистрирующем спектрофотометре SPB-100 (Pye Unicam, Англия) с использованием азотного криостата. Спектры люминесценции образцов исследовались на установке, собранной на базе универсального спектрального комплекса КСВУ-2. Измерения рентгенолюминесценции и некоторые измерения термолюминесценции, а также исследование сцинтилляционных свойств активированных кристаллов проводились на установках кафедры экспериментальной физики Уральского политехнического института. При исследовании дозиметрических свойств активированных кристаллов LiF наряду с рентгеновским облучением использовалось облучение гамма-лучами от источника ^{60}Co и электронами с энергией до 27 МэВ (бетатрон медицинский Б5М-25, линейный ускоритель ЛЭУ-25). Спектры ЭПР кристаллов исследовались на радиоспектрометрах Варман Е-112

(Институт кристаллографии АН СССР) и РЭ-1307 при температуре жидкого азота.

Для разложения перекрывающихся пиков термолюминесценции на индивидуальные составляющие была использована программа на языке ФОРТРАН IV для ЭВМ ЕС-1022, составленная сотрудниками нашей лаборатории с использованием метода притупленных наименьших квадратов.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния примесей и облучения на спектры оптического поглощения и люминесценции шестивалентных ионов урана U^{6+} в кристаллах фторидов лития и натрия.

Исследование спектров поглощения кристаллов $LiF:U,Me$ и $NaF:U,Me$ показало, что положения узких линий, обусловленных ионами U^{6+} , у этих кристаллов не изменяются при введении изученных вторых примесей, но линии отличаются по интенсивности. Добавление примеси натрия приводит к ослаблению характерных полос поглощения иона U^{6+} в кристаллах LiF , а при добавлении примесей меди и титана обусловленные ураном полосы поглощения усиливаются. Добавление примесей лития, титана и меди усиливает поглощение ионов U^{6+} в кристаллах NaF ; причем этот эффект особенно заметен на линиях 517, 533, 535, 537 и 552 кристалла $NaF:U,Cu$. Изменение спектров люминесценции активированных кристаллов при добавлении вторых примесей аналогично изменению спектров поглощения. Результаты, полученные при исследовании влияния соактиваторов на спектры поглощения активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия, позволяют заключить, что все исследованные катионные примеси, кроме примеси натрия в LiF , способствуют вхождению в кристаллическую решетку основного активатора - урана.

Рентгеновское облучение приводит к существенному ослаблению полос поглощения, обусловленных ионами U^{6+} , и одновременному появлению нескольких новых слабых полос поглощения, расположенных у LiF при 524, 552 и 563 нм, у NaF при 554 и 581 нм. Интенсивности возникающих при облучении новых полос поглощения имеют разные зависимости от дозы (рис. 1) - полосы поглощения при 563 нм у LiF и при 581 нм у NaF достигают максимальной интенсивности после ~ 1 часа облучения, а затем ослабляются; полосы при 524 нм у LiF и 554 нм у NaF постепенно усиливаются с увеличением продолжительности облучения. У кристаллов $LiF:U,Me$ при длительном облучении (более 3 ч для $LiF:U,Na$, более 8 ч для

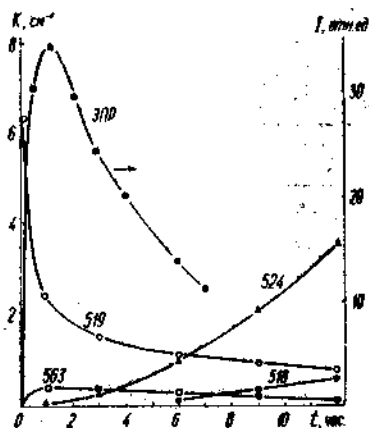


Рис. 1. Изменение интенсивности полос в спектре активаторного поглощения и сигналов ЭПР кристалла LiF:U, Tl в зависимости от длительности рентгеновского облучения. Положения полос поглощения указаны в нем.

LiF:U, Cu) в спектре появляется еще одна новая полоса поглощения при 518 нм, усиливающаяся при дальнейшем облучении. Обусловленная ураном люминесценция кристаллов LiF:U, Me и NaF:U, Me в результате облучения постепенно ослабляется и при длительном облучении исчезает, при этом одновременно возникает свечение в более длинноволновой области, обусловленное центрами окраски.

В спектрах ЭПР облученных кристаллов наблюдаются сигналы, обусловленные ионами U^{5+} . В кристаллах LiF:U, Me образуется один тип центров, связанных с ионами U^{5+} . Спектр имеет аксиальную симметрию, что указывает на тетрагональную симметрию обуславливающего данный спектр центра (T_{g_1}). В спектрах кристаллов NaF:U, Me проявляются два типа центров с такой симметрией (T_{g_1} и T_{g_3}) и два типа центров моноклиной симметрии (M_1 и M_2). Для описания спектров с моноклиной симметрией использован спин-гамма-тоннан

$$\hat{H} = \beta g_x H_x S_x + \beta g_y H_y S_y + \beta g_z H_z \hat{S}_x, \quad (1)$$

для спектров с аксиальной симметрией - спин-гамма-тоннан

$$\hat{H} = \beta [g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z \hat{S}_x] \quad (2)$$

Главные значения g -фактора для центров, связанных с ионами U^{5+} , приведены в таблице I. Поскольку нам не удалось исследовать угло-

вые зависимости положения линий в спектрах ЭПР полностью, определены не все главные g -величины.

Таблица I

Главные значения g -фактора для парамагнитных центров, связанных с ионами U^{5+} в облученных кристаллах ($T = 77\text{ K}$)

Кристалл	Центр	Главные значения g -фактора		
Центры тетрагональной симметрии		g_{\perp}	g_{\parallel}	
LiF:U, Me	Tg ₁	0,472	-	
NaF:U, Me	Tg ₁	0,590	0,393	
NaF:U, Me	Tg ₃	0,679	-	
Центры моноклиной симметрии		g_x	g_y	g_z
NaF:U, Me	M ₁	0,769	0,562	-
	M ₂	0,762	0,655	

Исследование зависимости интенсивности сигналов ЭПР от дозы облучения показало, что для всех спектров характерна общая закономерность (см. рис. 1) - они усиливаются в начале облучения, достигая максимальной величины при дозе около $9 \cdot 10^3$ Гр (примерно 1 час облучения), а затем ослабевают с различной скоростью. Сходство дозных зависимостей интенсивности новых полос поглощения, расположенных при 663 нм у LiF:U, Me и при 581 нм у NaF:U, Me, и сигналов ЭПР, обусловленных ионами U^{5+} , позволяет приписать эти полосы поглощения ионам U^{5+} . Ослабление сигналов ЭПР от созданных облучением парамагнитных центров и уменьшение интенсивности полос поглощения, приписанных нами ионам U^{5+} , при длительности облучения более 1 часа обусловлено, по-видимому, дальнейшим изменением зарядового состояния примесных ионов урана в результате захвата еще одного или двух электронов ($U^{5+} + e^- \rightarrow U^{4+}$, $U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$). Подтверждением могло бы быть наблюдение сигналов ЭПР от ионов U^{4+} и U^{3+} , однако, как и в других матрицах (CaF₂, BaF₂), наблюдать сигнал ЭПР от этих ионов при температуре жидкого азота не удается.

При исследовании термоустойчивости радиационных дефектов впервые обнаружено аномальное изменение спектров поглощения ионов урана в облученных кристаллах. В качестве примера на рис. 2 представлены данные, полученные на кристалле LiF:U, Ca.

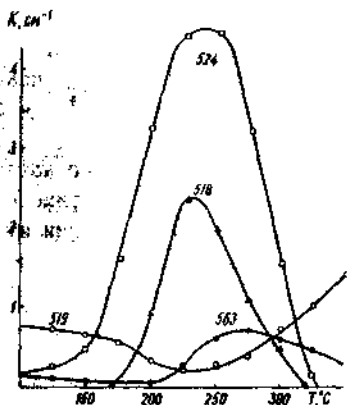


Рис. 2. Изменение интенсивности полос поглощения кристалла LiF:U, Cu , облученного в течение 3 ч, в зависимости от температуры отжига. Положения полос поглощения указаны в нм.

Анализ результатов, полученных при исследовании изменения спектров оптического поглощения кристаллов LiF:U, Me и NaF:U, Me в результате радиационного воздействия и при изучении термостойкости радиационных дефектов, позволил произвести идентификацию новых полос поглощения. Ослабление полосы поглощения ионов U^{5+} (563 нм у LiF:U, Me , 561 нм у NaF:U, Me) в начале нагревания свидетельствует об уменьшении концентрации этих центров. Это возможно в том случае, если происходит превращение $\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ или $\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+}$. Полосы поглощения ионов U^{6+} (на рис. 2 в качестве примера показано изменение полосы при 519 нм) в начале нагревания не только не усиливаются, но даже несколько ослабляются, что позволяет исключить возможность перехода $\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{6+}$. Остается заключить, что при нагревании происходит превращение $\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ в результате захвата электронов, высвобождающихся при термическом разрушении электронных центров окраски. Ионами U^{4+} обусловлены, очевидно, полосы поглощения при 524 нм у LiF:U, Me и при 554 нм у NaF:U, Me , усиливающиеся как при длительном облучении, так и в начале нагревания облученных кристаллов. Позже всех других новых полос поглощения при облучении кристаллов LiF:U, Me появляется полоса поглощения при 518 нм. При нагревании она появляется и у кристаллов, облученных меньшей дозой (см. рис. 2). Вместе с тем при дальнейшем нагревании она исчезает раньше остальных новых полос. Такие осо-

бенности позволяют отнести эту полосу к ионам U^{3+} . Ослабление полос поглощения U^{6+} в начале нагревания свидетельствует о том, что электроны разрушенных центров окраски захватываются и ионами U^{6+} , однако при температурах до $200^{\circ}C$ превращение $U^{6+} \rightarrow U^{5+}$ менее эффективно, чем превращение $U^{5+} \rightarrow U^{4+}$.

При температурах выше $220-230^{\circ}C$ все новые полосы поглощения ослабляются, по-видимому, в результате термокомизации примесных ионов с пониженным зарядовым состоянием. Энергии активации этих процессов, определенные по температурам, соответствующим максимальным скоростям ослабления новых полос поглощения, оказались равными 0,046, 0,048 и 0,052 эВ для ионов U^{3+} , U^{4+} и U^{5+} соответственно.

В четвертой главе приведены результаты исследования электронных центров окраски в кристаллах $LiF:U,Me$ и $NaF:U,Me$. Полосы поглощения F^- , F_2^- и F_2^+ -центров в кристаллах $NaF:U,Me$ при 90 К расположены при 333, 499 и 734 нм соответственно; в кристаллах $NaF:U,Li$ образуются также $(F_2^+)_A$ -центры с полосой поглощения при 685 нм. Установлено, что добавление в кристаллы $NaF:U$ в качестве соактиваторов примесей лития и титана приводит к повышению эффективности образования F^- и F^- -агрегатных центров окраски.

В кристаллах $LiF:U,Me$ при 90 К F^- , F_2^- и F_2^+ -центры окраски дают полосы поглощения при 250, 440 и 643 нм соответственно. В ближней инфракрасной области спектра при комнатной температуре наблюдается широкая полоса поглощения F_3^- (R_2^-)-центров окраски, которая при 90 К имеет рибронную структуру со средним разделением между полосами 250 см^{-1} , с бесфононной линией при 834 нм. Возможность образования электронных центров окраски в кристаллах $LiF:U$ несколько уменьшается при добавлении в качестве соактиватора натрия и повышается при добавлении примесей титана и меди.

Повышение эффективности образования F^- и F^- -агрегатных центров при добавлении соактиваторов связано, вероятно, с образованием в кристаллах дырочных центров в результате локализации дырок на ионах соактиватора, что приводит к уменьшению вероятности рекомбинации дырок с электронами, локализованными на центрах окраски.

При нагревании центры окраски разрушаются, причем полоса поглощения F_2^+ -центров исчезает уже после нагревания до $150^{\circ}C$. Все исследованные примеси повышают термическую устойчивость центров окраски в кристаллах $MeF:U$. Наибольшей термической устойчивостью отличаются центры окраски в кристаллах $LiF:U,Cu$.

При нагревании облученных кристаллов наряду с ослаблением полос поглощения центров окраски и описанными в третьей главе изменениями активаторного поглощения появляются новые широкие полосы. У кристаллов LiF:U,Me максимумы их расположены около 508, 513 и 543 нм. Полосе при 543 нм очень широкая, после нагревания образца до 200°C она разлагается на две полосы (541 и 543 нм), а после нагревания до 225°C — на три полосы (530, 535 и 540 нм). При дальнейшем нагревании эти полосы поглощения постепенно ослабляются. Коротковолновые полосы изменяются иначе — после нагревания до 200°C сливаются в одну полосу с максимумом при 511 нм, а при дальнейшем повышении температуры (до 300°C) эта полоса усиливается и смещается в коротковолновую сторону. Подобные широкие полосы поглощения появляются и при нагревании облученных кристаллов NaF:U,Me , но только после длительного облучения. Наиболее интенсивная полоса у этих кристаллов расположена около 578 нм. Эти широкие полосы поглощения приписаны коллоидным частицам щелочного металла, а изменение их положения при повышении температуры связано с изменением размеров коллоидных частиц. Такое заключение подтверждается наблюдением у облученных кристаллов характерного для коллоидных частиц узкого сигнала ЭПР на фоне широкого спектра F-центров после кратковременного отжига при температурах, соответствующих появлению вышеуказанных полос в спектрах поглощения.

В пятой главе приведены результаты исследования дозиметрических и сцинтилляционных свойств активированных кристаллов фторидов лития и натрия. Исследование термовысвечивания облученных кристаллов показало, что изученные примеси (кроме титана) не вызывают появления новых термопиков, т.е. не создают новых уровней захвата, но положения и интенсивности термопиков при добавлении примесей несколько изменяются. При добавлении в качестве соактиватора примеси титана появляется новый термопик, расположенный у NaF при 150°C , у LiF при 168°C , что указывает на образование в обоих кристаллах дополнительного уровня захвата носителей заряда (электронов или дырок). Спектральный состав термодлюминесцентного свечения во всех термопиках одинаков и такой же, как и для фотодлюминесценции.

Для определения параметров термопиков (энергии термической ионизации E и частотного фактора ρ_0) необходимо знать, является ли процесс мономолекулярным или бимолекулярным. Исследование изотермического затухания свечения при температурах, соответствующих максимумам термопиков, показало, что эти процессы являются

мономолекулярными (наблюдались линейные зависимости $\ln I = f(t)$) энергия активации определялась по формуле

$$E = 2,52 k T_M^2 / (T_2 - T_1) - 2k T_M, \quad (3)$$

где T_M - положение максимума термопика, T_1 и T_2 - температуры его первой и второй половинной интенсивности. Для определения частотного фактора использовалась формула

$$\rho_0 = \frac{\beta \cdot E}{k T_M^2} e^{E/k T_M}, \quad (4)$$

где β - скорость нагревания образца во время исследования термолюминесценции. В расчетах использовались температурные характеристики термопиков, определенные после разложения кривой термолюминесценции на индивидуальные составляющие. Значения E и ρ_0 для основных, наиболее интенсивных термопиков исследованных кристаллов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергии активации и частотные факторы для основных термопиков облученных кристаллов NaF:U, Me и LiF:U, Me

Кристалл	67°C		150°C		257°C	
	E, эВ	ρ_0, c^{-1}	E, эВ	ρ_0, c^{-1}	E, эВ	ρ_0, c^{-1}
NaF:U	0,94	$1,27 \cdot 10^{12}$	-	-	1,38	$1,05 \cdot 10^{11}$
NaF:U, Li	0,95	$1,23 \cdot 10^{12}$	-	-	1,34	$1,02 \cdot 10^{11}$
NaF:U, Cu	-	-	-	-	1,27	$1,30 \cdot 10^{11}$
NaF:U, Ti	0,90	$4,47 \cdot 10^{11}$	1,29	$2,26 \cdot 10^{13}$	1,42	$2,95 \cdot 10^{11}$
	110°C		168°C		280°C	
	E, эВ	ρ_0, c^{-1}	E, эВ	ρ_0, c^{-1}	E, эВ	ρ_0, c^{-1}
LiF:U	1,26	$5,42 \cdot 10^{14}$	-	-	1,47	$2,76 \cdot 10^{11}$
LiF:U, Na	1,16	$2,48 \cdot 10^{13}$	-	-	1,39	$3,50 \cdot 10^{10}$
LiF:U, Cu	1,07	$1,14 \cdot 10^{12}$	-	-	1,20	$4,45 \cdot 10^9$
LiF:U, Ti	1,12	$8,73 \cdot 10^{12}$	1,42	$1,63 \cdot 10^{14}$	1,56	$2,16 \cdot 10^{12}$

Кристаллы фтористого лития, благодаря легким кристаллообразующим элементам, являются тканезквивалентным материалом в отношении поглощения ионизирующих излучений (для LiF $Z_{эфф.} = 8,2$, для биологической ткани $Z_{эфф.} = 7,42$), поэтому LiF широко используется для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

Несмотря на множество исследований, пока еще не найден оптимальный активатор, введение которого делало бы этот кристалл удовлетворяющим всем требованиям, предъявляемым к материалам для термолюминесцентной дозиметрии. Проведенное нами исследование дозиметрических возможностей кристаллов LiF:U,Me показало, что кристаллы LiF:U,Na и LiF:U,Cu имеют интенсивный пик термолюминесценции около 110°C , практически не перекрывающийся с другими пиками. Для кристалла

LiF:U,Na интенсивность свечения в этом термодиапазоне прямо пропорциональна поглощенной дозе в интервале 0,5–10 Гр (при меньших дозах интенсивность термопина недостаточно высока и не обеспечивает точных измерений). При замене примеси натрия примесью меди указанный интервал расширяется в сторону малых доз до 0,2 Гр. Спектр термолюминесцентного свечения находится в желто-зеленой области, что соответствует области максимальной чувствительности большинства фотоприемников. Разброс значений для 30 циклов измерений не превышает погрешности измерений (7–9 %). При всех перечисленных достоинствах кристаллы LiF:U,Na имеют один недостаток – потери информации при длительном хранении в темноте при комнатной температуре довольно значительны (25–27 % за двое суток хранения). Этот недостаток устраняется при замене примеси натрия примесью меди. Результаты, полученные нами при исследовании дозиметрических возможностей кристаллов LiF:U,Me , позволили нам предложить два новых дозиметрических материала для клинической дозиметрии. На кристалл LiF:U,Na получено авторское свидетельство, на LiF:U,Cu подана заявка в Госкомизобретений СССР.

В дозиметрии наряду с термолюминесцентным методом используется и сцинтилляционный. Он основан на том, что некоторые твердые тела (сцинтилляторы) дают вспышки люминесценции при поглощении ионизирующего излучения или взаимодействии с высокоэнергетическими частицами. Проведенное нами исследование показало, что активированные кристаллы MeF обладают сцинтилляционными свойствами. Данные о сцинтилляционных свойствах исследованных кристаллов приведены в таблицах 3 и 4.

Исследование показало, что кристаллы LiF:U в импульсном режиме работы отличаются небольшим световыходом при регистрации α -частиц (0,2 % относительно эталона CaI-Tl) и довольно большим световыходом при регистрации β -частиц и электронов (40–42 % относительно эталона). Малое отношение α/β позволило рекомендовать эти кристаллы в качестве сцинтилляционного детектора β -частиц и электронов на фоне α -частиц. По заявке на этот новый

Таблица 3
Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiF и NaF

Кристалл-сцинтиллятор	Импульсный режим		Токовый режим
	$C_{отн.} (\%)$	$V_a (\%)$	$C_{отн.} (\%)$
LiF+0,01M.%U	42	4,2	0,2
LiF+0,01M.%U+0,2M.%Na	16	2,1	4,9
LiF+0,01M.%U+0,01M.%Ti	30	2,6	8,7
LiF+0,01M.%U+0,5M.%OH	25	2,5	5,7
LiF+0,01M.%U+0,01M.%Cu	38	2,8	12,2
NaF+0,01M.%U	30	2,5	59
NaF+0,01M.%U+0,1M.%Li	31	2,6	115
NaF+0,01M.%U+0,01M.%Ti	31	2,6	73,2
NaF+0,01M.%U+0,01M.%Cu	34	2,8	137
CsI-Tl (эталон)	100	100	100

Таблица 4
Сцинтилляционные свойства кристаллов LiF

Кристалл-сцинтиллятор	Световыход $C_{отн.}$		α/β
	α -частицы	электроны	
LiF + 0,0005 M.%U	0,1	5	0,02
LiF + 0,001 M.% U	0,2	40	0,005
LiF + 0,005 M.% U	0,2	42	0,005
LiF + 0,05 M.% U	0,1	20	0,005
LiF + 0,001 M.% U + 0,2 M.% Na	0,2	16	0,01
CsI-Tl (эталон)	100	100	1

ПРИМЕЧАНИЕ: $C_{отн.}$ - относительный световыход интегрально по спектру относительно CsI-Tl (при постоянной времени в цепи регистрации $T = 25$ мкс); V_a - относительный световыход по амплитуде в тракте с временным разрешением 10 нс.

неорганический сцинтиллятор получено решение Госкомизобретений СССР о выдаче авторского свидетельства. Сцинтилляция этих кристаллов имеет три компоненты - медленную с длительностью 300 мкс, быструю с длительностью 5 мкс и особо быструю с длительностью ~10 нс. Наличие последней компоненты обеспечивает повышенную нагрузочную способность сцинтилляционного тракта. При добавлении соактиваторов световыход кристаллов LiF:U понижается.

Активированные кристаллы фтористого натрия имеют большой

световыход при работе в токовом режиме. При добавлении в кристаллы NaF:U в качестве соактиваторов примесей лития и в особенности меди он превышает световыход эталона. Кроме того, эти кристаллы имеют хорошее пространственное разрешение - 20-25 пар линий на один миллиметр толщины кристалла. Это позволяет рекомендовать кристаллы NaF:U,Cu в качестве сцинтилляционного детектора для работы в токовом режиме в сочетании с волоконно-оптическими трактами высокого разрешения. На новый неорганический токовый сцинтиллятор NaF:U,Cu подана заявка в Госкомизобретений СССР.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано влияние примесей щелочного металла, титана и меди на поглощение и люминесценцию активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия. Установлено, что примеси титана и в особенности меди способствуют вхождению урана в решетку фторидов лития и натрия, а при добавлении натрия спектры урана в кристалле LiF ослабляются.

2. Исследовано изменение оптических спектров кристаллов LiF и NaF , активированных одновременно ураном и второй примесью щелочного металла, титана и меди, под действием рентгеновского облучения. Установлено, что облучение приводит к ослаблению спектров, обусловленных шестивалентным ураном, и появлению в спектрах поглощения новых слабых полос. Сопоставление с результатами исследования спектров ЭПР облученных кристаллов позволило заключить, что при облучении происходит изменение зарядового состояния ионов урана в результате захвата электронов.

3. Обнаружено аномальное изменение возникших в результате облучения новых полос поглощения при нагревании, установлены закономерности их изменения в зависимости от температуры. Сделан вывод о продолжающемся изменении зарядового состояния ионов урана при нагревании в результате захвата электронов, высвобождаемых термически из центров окраски, и впервые произведено отнесение наблюдаемых полос поглощения к ионам U^{5+} , U^{4+} и U^{3+} .

4. Исследованы образование и устойчивость центров окраски в кристаллах LiF:U,Me и NaF:U,Me . Установлено, что добавление вторых примесей повышает термическую устойчивость центров окраски.

5. Исследована термолюминесценция облученных кристаллов LiF:U,Me и NaF:U,Me , определены параметры уровней захвата. В результате исследования предложены два новых рабочих вещества

для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений в клинической практике (одно из них защищено авторским свидетельством)

6. Исследована сцинтилляционная эффективность кристаллов в токовом и импульсном режимах. Установлено, что кристаллы LiF:U по своим параметрам относятся к быстрореагирующим сцинтилляторам. Малое отношение α / β позволяет рекомендовать их в качестве сцинтилляционных детекторов β -излучения и электронов на фоне α -излучения. Новый неорганический сцинтиллятор LiF:U признан изобретением.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих работах:

1. Алыбаков А.А., Денисов Г.С., Кидибаев М.М., Итшин А.Д., Сучаленков В.Н. Состав для получения дозиметрического монокристалла на основе фтористого лития. - Авторское свидетельство № 1075764 от 22.10.1983 г. (не подлежит опубликованию в открытой печати).
2. Alybakov A.A., Bujko V.M., Kidibaev M.M. Thermal destruction of centres due to hydrogen atoms in X-irradiated LiF:OH single crystals. - *Crystal Research and Technology*, 1983, v. 18, No. 11, p. K129-K131.
3. Alybakov A.A., Kidibaev M.M., Tojchiev N. EPR and optical absorption spectra of X-irradiated NaF:U, Li crystals. - *Cryst. Res. and Technol.*, 1984, v.19, No.11, p.K97-K99.
4. Кидибаев М.М. Влияние примеси натрия на оптические свойства кристаллофосфора LiF:U . - В сб.: Материалы УП межреспубликанской научной конференции молодых ученых, посвященной 60-летию образования Киргизской ССР и Компартии Киргизии. Фрунзе: Илим, 1985, с. 66-67.
5. Алыбаков А.А., Ерухимович С.М., Кидибаев М.М., Старцев В.С., Шульгин Б.В. Неорганический сцинтиллятор. - Положительное решение по заявке № 3933492/31-25 (107741) от 16 января 1986 г. (не подлежит опубликованию в открытой печати).
6. Кидибаев М.М. Изменение спектров оптического поглощения кристаллов LiF:U, Na под действием рентгеновского облучения. - Изв. АН Киргизской ССР, 1986, № 2, с. 17-18.
7. Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Викторен Л.В., Кружалов А.В., Шульгин Б.В. Заявка на предлагаемое изобретение "Неорганический сцинтиллятор". - Заявка № 310-02/22-2531 от 6.05.1986 г.

8. Alybakov A.A., Gubanov V.A., Kidibaev M.M. Anomalous change of absorption spectra of X-irradiated LiF:U and LiF:U,Na crystals when heating. - *Physica status solidi (b)*, 1986, v. 135, No. 1, p. K49-K52.
9. Kidibaev M.M., Alybakov A.A., Gubanov V.A. Absorption bands of U^{4+} and U^{3+} ions in X-irradiated LiF:U,Me crystals. - *Physica status solidi (b)*, 1986, v. 137, No. 1, p. K73-K75.
10. Алыбаков А.А., Губанов В.А., Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К. Заявка на предполагаемое изобретение "Состав для получения дозиметрического монокристалла на основе фтористого лития". - Заявка № 4105866/25 (118745) от 30.07.1986 г.
11. Алыбаков А.А., Кенжебаев Б.К., Кидибаев М.М., Набережнева Е.П. Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiF и NaF . - Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке". - Харьков, 1986, с. 46.
12. Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Буйко В.М. Спектры оптического поглощения облученных кристаллов LiF:U,Cu и их аномальное изменение при нагревании. - Изв. АН Кирг. ССР, 1986, № 5, с.
13. Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Буйко В.М. Радиационные эффекты в кристаллах NaF:U,Cu и NaF:U,Tl - Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. - Рига, 1986, с.

Handwritten signature

Кидибаев М.М.
24-35-73
4.10.1986 г.

Отпечатано в 3 экз.