

На правах рукописи

КИДИБАЕВ Мустафа Мусаевич

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ LiF-U-Me и NaF-U-Me**

01.04.10 - Физика полупроводников и диэлектриков

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург - 1997

Работа выполнена в Институте физики
Национальной академии наук Кыргызской Республики, г.Бишкек.

Научный консультант - доктор физико-математических наук,
профессор Шульгин Б.В.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Зверев Л.П.;

доктор физико-математических наук,
профессор Алукер Э.Д.;

доктор физико-математических наук,
профессор Лисицын В.М.

Ведущая организация - Институт электрофизики УрО РАН.

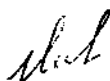
Защита состоится 28 ноября 1997 г. в 15 ч на заседании диссертационного
совета Д.063.14.06 в Уральском государственном техническом университете по
адресу:

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "26" ноября 1997 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета доц., д-р физ.-мат. наук



Пилипенко Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Щелочногалогидные диэлектрические кристаллы относятся к числу весьма перспективных ионных кристаллов. Это объясняется не только простотой их структуры и природы химической связи, благодаря которым они часто используются в научных исследованиях как модельные системы для выяснения природы физических явлений, но и широким применением их в приборах и устройствах различного назначения. Они используются для изготовления призм и линз, для устройств инфракрасной спектроскопии, сцинтилляционных счетчиков, для изготовления термолуминесцентных и электретных дозиметров ионизирующих излучений, ячеек памяти в быстродействующих вычислительных машинах, для записи голографического изображения, создания активных сред для перестраиваемых по частоте лазеров.

Практическое применение кристаллов чаще всего обусловлено особенностями их структурно-чувствительных свойств. Для изменения в нужном направлении могут быть использованы различные методы, в том числе такие, как метод преднамеренного введения примесей, приводящий к изменениям свойств в результате изменения химического состава кристалла, и метод воздействия ионизирующими излучениями. В последнем случае изменения свойств связаны со структурными нарушениями, возникающими в кристалле под действием радиации, - с так называемыми центрами окраски, электронными и дырочными. До настоящего времени не существует однозначных критериев, позволяющих предсказать изменение представляющих интерес свойств легированных кристаллов при радиационном воздействии, поэтому по-прежнему важным как в научном, так и в практическом отношении, остается установление экспериментальных закономерностей, связанных с проявлением радиационно-стимулированных эффектов в диэлектрических кристаллах и указывающих возможные пути получения материалов с улучшенными свойствами. Особую актуальность приобретают материалы, пригодные для создания оптических детекторов излучения многоцелевого назначения (для радиационного мониторинга местности; персональной, клинической и аварийной дозиметрии, дозконтроля радиационных и лучевых технологий), оптических сред для записи и хранения информации, для микролазеров на центрах окраски.

Среди галогенидов щелочных металлов фториды, в частности, LiF и NaF, выделяются своей малой растворимостью в воде, высокой химической и термической устойчивостью, что весьма важно для практического использования кристаллов. Фтористый литий имеет важную отличительную

особенность. Благодаря тканезквивалентности (по эффективному атомному номеру) кристаллы LiF являются основой примерно 70% дозиметров, используемых в радиобиологии и медицине. Вместе с тем материалы на основе фторидов, щелочных металлов остаются и до настоящего времени менее исследованными по сравнению с хлоридами, бромидами и иодидами из-за некоторых трудностей, связанных с выращиванием высококачественных кристаллов этих соединений и введением примесей в них. Все еще остается актуальным поиск оптимальных активаторов, обеспечивающих повышенную эффективность фторидных систем. В связи с этим в работе проведено исследование фундаментально-прикладных свойств кристаллов на основе фторидов лития и натрия, активированных одновременно двумя примесями, как наиболее перспективных диэлектрических материалов. В качестве основного активатора был выбран уран, поскольку кристаллы с этой примесью обладают яркой люминесценцией, повышенными сенсорными свойствами, характеризуются эффективным светозапасанием и, как оказалось, повышенным световыходом сцинтилляций. Основными соактиваторами-сенситизаторами, установленными в рамках специальных поисковых исследований с учетом кристаллохимических особенностей составов, служили ионы меди, титана, свинца и цинка.

Целью работы являлись синтез и систематическое исследование диэлектрических кристаллов фторида лития и натрия, активированных ураном и соактивирующими примесями, как в фундаментальном плане (диссипация и перенос энергии, механизмы светозапасания и радиoluminesценции, термостимулированные диффузионно-контролируемые процессы, изменение зарядового состояния, перенос заряда) методами оптической (абсорбционной, термoluminesцентной, сцинтилляционной) и ЭПР спектроскопии, методами термостимулированной экзoeлектронной эмиссии, так и в прикладном плане, направленном на создание новых эффективных оптических материалов многоцелевого назначения, пригодных для использования в качестве термoluminesцентных дозиметров и сцинтилляторов для регистрации ядерных излучений, в качестве лазерных матриц на центрах окраски, оптических сред для записи и хранения информации. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- вырастить кристаллы фторидов лития и натрия (с пониженным содержанием дислокаций), легированных ураном с соактивирующими примесями, провести поиск сенситизирующих соактиваторов;
- исследовать влияние соактиваторов на спектры поглощения и люминесценции кристаллов LiF-U и NaF-U с целью поиска оптимальных

композиций, обеспечивающих повышенные характеристики разрабатываемых на их основе оптических сред и детекторов многоцелевого назначения;

- исследовать изменения спектров собственного и активаторного поглощения кристаллов в результате воздействия радиационных полей и воздействия ионных пучков; изучить влияние отжига на спектры поглощения облученных кристаллов, исследовать процессы переноса заряда, проанализировать эволюцию зарядового состояния дефектов, исследовать влияние соактиваторов на образование центров окраски при облучении и их разрушении при последующем отжиге;

- исследовать спектры ЭПР для уточнения, аттестации зарядового состояния примесных ионов урана в облученных кристаллах;

- исследовать термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) и термостимулированную экзoeлектронную эмиссию (ТСЭЭ) облученных кристаллов и их дозиметрические характеристики (зависимость интенсивности свечения от дозы облучения, воспроизводимость результатов при многократном использовании, потери дозиметрической информации при длительном хранении облученных кристаллов);

- исследовать радиолюминесцентные и сцинтилляционные свойства кристаллов при различных видах радиационного воздействия для импульсного (счетного) и токового режимов.

Научная новизна. 1. Методами оптической, ЭПР, экзoeмиссионной и сцинтилляционной спектроскопии впервые проведено систематическое исследование спектров оптического поглощения, люминесценции, ЭПР, спектров и кривых термостимулированной люминесценции, кривых ТСЭЭ и сцинтилляционных свойств выращенных модифицированным методом Киропулоса (методом "перетяжек") диэлектрических кристаллов фторидов лития и натрия, активированных ураном с соактивирующими примесями. Выбор последних при поиске сенсibiliзирующих свечение урана соактиваторов проведен в рамках кристаллохимического подхода с использованием варианта периодической системы Менделеева с малыми подгруппами. Установлено, что наиболее эффективными оказались соактиваторы из подгруппы наименьших индексов d-переходных элементов (Cu, Zn, Ti). Определены оптимальные параметры смешанного легирования.

Показано, что появление новых полос в области активаторного поглощения в спектрах облученных примесных кристаллов связано с изменением зарядового состояния урана в результате захвата электронов ($U^{6+} + e^- \rightarrow U^{5+}$, $U^{5+} + e^- \rightarrow$

$U^{4+}, U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$) как доминирующего процесса. Показано, что в обратной эволюции зарядового состояния дефектов, наблюдаемой при отжиге исследуемых образцов, конкурируют два процесса: захват дырки и захват электрона. Последовательное преобладание этих процессов приводит к экстремальному характеру зарядовой эволюции в системах $(Li, Na)F-U, Me$. Определена энергия активации термостимулированного изменения зарядового состояния ионов урана $U^{3+} \rightarrow U^{4+} \rightarrow U^{5+} \rightarrow U^{6+}$: 0,046; 0,048 и 0,052 эВ соответственно.

2. Исследовано влияние соактиваторов на образование и устойчивость центров окраски и механизм их образования в кристаллах $(Li, Na)F-U, Me$. Установлено повышение эффективности образования F_2^- - и F_2^{+} -центров окраски в кристаллах $LiF-U$ и F_3^{+} -центров в кристаллах $NaF-U$ при добавлении примесей титана и меди, связанное с образованием дырочных центров. Установлено, что эффективность окрашивания кристаллов $(Li, Na)F-U, Me$ возрастает при облучении их циклотронными пучками ионов гелия ($E = 4,6$ МэВ) с избирательно наводимыми полосами поглощения F_2^- -центров для $LiF-U, Me$ (442 нм) и F_3^{+} -центров для $NaF-U, Me$ (518-520 нм). Механизм возбуждения таких центров подчиняется правилу Л.А.Лисицкой.

Методами оптической и ЭПР спектроскопии исследованы процессы агрегации центров, коагуляции F-центров с образованием в кристаллах $(Li, Na)F-U, Me$ коллоидальных частиц. Экспериментально показано, что возможность образования электронных центров окраски в кристаллах $LiF-U$ повышается при добавлении в качестве соактиваторов элементов, способствующих образованию коллоидальных частиц лития на относительно ранних стадиях облучения (титана и особенно меди).

3. Впервые исследована термическая устойчивость электронных центров окраски в облученных рентгеновским излучением кристаллах $LiF-U, Me$ и $NaF-U, Me$ при импульсном отжиге (в режиме циклов нагрев-измерение-охлаждение). Установлено, что при отжиге происходит как разрушение радиационно-индуцированных F-центров в результате их тепловой ионизации, так и одновременно создание новых F-центров за счет целого ряда (не менее пяти) каналов разрушения агрегатных центров окраски (таких как F_2, F_3^{+}) или взаимодействия (рекомбинации) последних с подвижными междоузельными дефектами (H- и I-типа). Установлено, что примесь урана понижает термическую устойчивость электронных центров окраски, а примесь свинца повышает ее. Совместная активация увеличивает термическую

устойчивость центров окраски. Наибольшей термической устойчивостью отличаются центры окраски в кристаллах LiF-U,Cu.

4. Впервые исследована термостимулированная люминесценция (ТСЛ) облученных рентгеновским излучением кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me в зависимости от условий выращивания и вида активирующей примеси. Изучены кривые термовывесчивания и спектры свечения при термолюминесценции. Термопики (основные и дополнительные, связанные с примесными ионами) обусловлены терморазрушением сложных центров окраски электронного и дырочного типа.

Впервые для кристаллов (Li,Na)F-U,Me параллельно с ТСЛ были проведены измерения ТСЭЭ, которые позволили установить нестационарность кинетики ТСЭЭ и ТСЛ этих кристаллов в температурной области разрушения V_k -центров, зависящую от функции распределения компонентов дырочных V_k и электронных центров по расстояниям, и позволили интерпретировать некоторые особенности термоактивационных процессов в этих материалах в рамках модели Кортова-Кирпы: ТСЭЭ, как и ТСЛ, связана, по-видимому, с термически активированной прыжковой диффузией V_k -центров (рассматриваемой как диффузионно-контролируемый туннельный перенос заряда) и может возникать в результате Оже-процесса, сопровождающего эти туннельные безызлучательные переходы. Введение примеси урана с соактиваторами в LiF приводит к некоторому понижению радиуса Оже-рекомбинации, а в случае кристаллов NaF, имеющих большие размеры элементарной ячейки, - к повышению радиуса Оже-рекомбинации.

5. Впервые исследовано влияние соактиваторов на дозиметрические и сцинтилляционные характеристики кристаллов (Li,Na)F-U,Me. Установлена способность кристаллов LiF-U,Na и LiF-U,Cu к эффективному светозапасанию с повышенной чувствительностью к малым дозам облучения. Впервые систематически исследованы сцинтилляционные свойства и радиолюминесценция кристаллов (Li,Na)F-U,Me.

Практическая ценность. Подход к выбору активаторов и соактиваторов в рамках установленного правила подгрупп с наименьшими индексами d -переходных элементов (Cu, Ti, Zn) с учетом ограниченной кристаллохимической емкости базовых LiF- и NaF-матриц, положенный нами в основу принципа управления радиационно-чувствительными параметрами этих матриц, позволил на их основе сделать ряд новых разработок и предложить ряд новых технических решений, имеющих практическое значение. К их числу относятся:

1. Рабочие вещества для термолюминесцентной дозиметрии:

- термолюминофоры LiF-U,Cu и LiF-U,Na с повышенной чувствительностью к малым дозам радиации (в несколько раз превышающей чувствительность термолюминофора ТЛД-100), внедренный в клиническую практику Кыргызского НИИ онкологии и радиологии (а.с. №1075764 и а.с. №1384038);
- термолюминофоры NaF-U,Pb и NaF-U,Pb,O, разработанные для использования в качестве низкотемпературных детекторов сопровождения рабочих элементов и устройств на базе высокотемпературных сверхпроводников, работающих в полях радиации (а.с. №181433);
- термолюминофор на основе LiF-U (а.с. №1570509);
- рабочие вещества на основе $^6\text{LiF-U}$ и LiF-U,Cu для термолюминесцентной дозиметрии тепловых нейтронов.

2. Составы для радиофотолюминесцентных дозиметров - на основе кристаллов LiF-U,Ti и LiF-U,Cu.

3. Сцинтилляторы:

- быстрый тканезквивалентный сцинтиллятор для регистрации бета-излучения и электронных потоков на фоне альфа-излучения или протонных потоков при работе в радиационных полях Земли (а.с. №1304584);
- эффективный токовый сцинтиллятор на основе NaF-U,Cu для регистрации α -излучения (а.с. №1382206);
- эффективные сцинтилляторы на основе составов LiF-U,Me и NaF-U,Me для регистрации сильноточного импульсного электронного излучения;
- эффективный тканезквивалентный безурановый сцинтиллятор NaF-Pb с синим свечением ($\lambda=412$ нм);
- сцинтиллятор для регистрации нейтрино на основе $^7\text{Li}^{19}\text{F-U,Cu}$ (пригоден, в частности, для создания сцинтиллирующих волоконно-оптических линий для нейтринных станций глубоководного базирования);
- сцинтилляторы для регистрации нейтронов типа $^6\text{LiF-U,Cu}$ и $^6\text{LiF-U,Ti}$;
- сцинтиллятор с красным спектром свечения на основе NaF-U,Cu (пригоден для создания сцинтиблоков типа сцинтиллятор-фотодиод).

4. Оптические среды:

- оптическая среда на основе LiF-U,Cu для микролазеров на центрах окраски (включая многолучевые на базе одного кристалла);
- оптическая среда LiF-U,Cu для записи и хранения информации.

5. "Лучевые" технологии управления окрашиваемостью и запасанием энергии в кристаллах (Li,Na)F-U,Cu, в частности, способ окрашивания кристаллов

(Li,Na)F-U,Me и создания оптических сред на центрах окраски для микроразеров с использованием циклотронных ионных пучков.

Автор защищает:

1. Методики синтеза и составы концентрационных серий кристаллов на основе LiF и NaF, активированных ураном с сенсibiliзирующими свечение урана соактивирующими примесями, поиск и выбор которых проведен в рамках кристаллохимического подхода с использованием установленного в работе правила малых подгрупп таблицы элементов Д.И.Менделеева: наибольшим сенсibiliзирующим действием, как правило, обладают соактиваторы из подгрупп с наименьшими индексами d-переходных элементов.

2. Результаты экспериментального исследования кристаллов (Li,Na)F-U,Me, проведенного методами оптической, ЭПР, экзoэмиссионной и сцинтилляционной спектроскопии, а также методами ядерной физики (методом ядер отдачи и резерфордского обратного рассеяния); установленные закономерности-зависимости изменения спектров оптического поглощения и люминесценции этих кристаллов под действием радиации, а также интерпретацию обнаруженных новых дополнительных полос в спектрах оптического поглощения облученных примесных кристаллов, связанных с различным зарядовым состоянием ионов урана.

3. Обнаружение аномального изменения зарядового состояния ионов урана на начальных стадиях отжига облученных примесных кристаллов и предложенные механизмы электронно-дырочных процессов, приводящих к этим аномальным эффектам. Доминирующим процессом в создании наводимых излучением полос поглощения является процесс, связанный с захватом электрона $U^{6+} + e^- \rightarrow U^{5+} + e^- \rightarrow U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$, а в обратной эволюции зарядового состояния конкурируют процессы захвата дырки и захвата электрона. Поочередное преобладание одного из этих процессов определяет характер зарядовой эволюции в целом (экстремальный характер).

4. Полученные с помощью метода ЭПР и оптической спектроскопии модели процессов агрегации, коагуляции F-центров с образованием коллоидальных частиц лития (и натрия) и механизм, объясняющий термическую устойчивость электронных центров окраски при импульсном отжиге, заключающийся в том, что наряду с разрушением радиационно-индуцированных F-центров вследствие их тепловой ионизации происходит создание новых F-центров как за счет разрушения агрегатных центров окраски, так и за счет взаимодействия последних с подвижными междоузельными дефектами H- и I-типа.

5. Результаты ТСЛ и ТСЭЭ измерений и частные модели этих процессов в кристаллах $(Li,Na)F-U,Me$. Установлено, что введение активаторов U, Me не нарушает известной для неактивированных матриц $(Li, Na)F$ нестационарности кинетики и процессов ТСЛ и ТСЭЭ в температурной области разрушения V_K -центров. Это позволило связать ее (в рамках модели Кортова-Кирпы) с возможным туннельным взаимодействием партнеров рекомбинации. В основе этого лежат два процесса: туннельное взаимодействие партнеров, определяемое функцией их пространственного распределения, и диффузионно-контролируемый туннельный перенос заряда, причем в первом из них, кроме V_K -центров, могут участвовать и зонные дырки. С учетом этих представлений установлено, что ТСЭЭ, так же как и ТСЛ в кристаллах $LiF-U,Me$ и $NaF-U,Me$ в температурных интервалах 110-130 К и 170-190 К (низкотемпературная область), может быть обусловлена термически активированной прыжковой диффузией V_K -центров и возникать в результате Оже-процесса, сопровождающего туннельные безызлучательные переходы, и что введение урана с соактиваторами в кристалл LiF приводит к некоторому понижению радиуса туннельной Оже-рекомбинации (до 3,9-4,5 нм) в температурном интервале разрушения V_K -центров, а в случае с кристаллами NaF , наоборот, несколько повышает радиус туннельной Оже-рекомбинации (до 4,9-5,7 нм). Термопики, связанные с процессами ТСЛ и ТСЭЭ в высокотемпературной области (20 - 400 °С) для кристаллов $LiF-U,Me$ и $NaF-U,Me$, обусловлены возможной деструкцией электронных F_2^- - и F- центров окраски.

6. Результаты исследования радиолюминесценции кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$ (спектры свечения при рентгеновском возбуждении, при возбуждении импульсным синхротронным излучением, сильноточными импульсными электронными пучками), результаты исследования сцинтилляционных свойств, а также модели центров свечения и механизмов возбуждения.

7. Результаты научно-прикладных разработок, связанных с созданием новых эффективных оптических материалов многофункционального назначения на основе диэлектрических кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$ (термолюминофоры, радиофотолюминофоры, сцинтилляторы, оптические среды), а также с предложенными ионно-лучевыми технологиями управления окрашиваемостью кристаллов $LiF-U,Me$ и $NaF-U,Me$.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на IV Всесоюзном симпозиуме "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения" (Иркутск, 1982), Всесоюзных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов

(Рига, 1983, 1989; Юрмала, 1986; Томск, 1993, 1996), Всесоюзной конференции по радиационной физике полупроводников и родственных материалов (Ташкент, 1984), Межреспубликанских конференциях молодых ученых (Фрунзе, 1984, 1986, 1988), VIII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Свердловск, 1985), Республиканских и региональных конференциях по физике твердого тела (Ош, 1986, 1989; Самарканд, 1991; Караганда, 1990, 1996), Всесоюзной и Международной конференциях по сцинтилляторам и их применению (Харьков, 1986, 1993; Нидерланды, 1995), Международных симпозиумах по экзoeлектронной эмиссии и ее применению (Польша, 1988, 1994; Тбилиси, 1991), Всесоюзной и Международной конференциях по физике диэлектриков (Томск, 1988; С.-Петербург, 1993), Семинаре "Оптика анизотропных сред" (Москва, 1990), V Всесоюзном совещании "Радиационные гетерогенные процессы" (Кемерово, 1990), Всесоюзном совещании по материалам для источников света и светотехнических изделий (Саранск, 1990), Техническом совещании "Циклотроны и их применение" (Екатеринбург, 1995), Международной конференции по проблемам развития естественных наук (Каракол, 1996), Международной конференции "Физика и промышленность" ФИЗПРОМ-96 (Голицино, Моск. обл., 1996), Международной конференции "Перспективные оптические материалы и устройства" (Рига, 1996), Международной конференции по f-элементам (Париж, Франция, 1997), Международной конференции по твердотельной дозиметрии (Уштрон, Польша, 1997) и первом Всероссийском симпозиуме по твердотельным детекторам излучений, ТТД-97, (Екатеринбург, Россия).

Публикации работ. Всего по теме диссертации автором опубликовано более 60 работ, получено 6 авторских свидетельств на новые термолуминесцентные и сцинтилляционные материалы на основе диэлектрических кристаллов. Список основных работ приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Диссертация является итогом многолетних исследований, проводившихся лично автором либо под его руководством и при его участии в проведении всех экспериментов в Институте физики НАН Кыргызской Республики. В связи с тем, что задачи исследования были поставлены широко, потребовалось привлечение большого арсенала экспериментальных установок, в том числе уникальных в других организациях, работы на которых проводились в рамках совместных исследований. При этом

планирование всех экспериментов проведено лично автором. Если непосредственные измерения в рамках запланированных экспериментов были проведены не автором (особо в экспериментах на ускорителях), то во всех случаях это специально оговорено в диссертации.

Исследования экзозмиссионных и сцинтилляционных свойств кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ и исследования в области ионно-лучевых технологий окрашивания кристаллов проведены совместно с сотрудниками Уральского государственного технического университета (УГТУ-УПИ) под руководством профессоров В.С.Кортова и Б.В.Шульгина. Основные положения и выводы, изложенные в диссертации, являются результатом личной работы автора.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и приложений. Она содержит 319 страниц печатного текста, в том числе 79 рисунков, 16 таблиц и список литературы из 394 наименований.

Первая глава посвящена исследованию влияния соактиваторов и радиации на оптические спектры активированных ионами урана кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$; вторая - образованию электронных центров окраски в кристаллах $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ при рентгеновском облучении; третья - термоустойчивости центров окраски, термолюми-несцентным и термоэкзозмиссионным свойствам кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$; четвертая глава посвящена результатам исследований сцинтилляционных свойств активированных кристаллов LiF и NaF . В пятой главе описаны образцы, методики и аппаратура для исследования. В приложении приведены развернутый (длинный) вариант периодической системы со смещениями (мальми подгруппами) по А.А. Годовикову, справочные данные по кристаллам LiF и NaF , титульные листы авторских свидетельств и акты внедрения.

Диэлектрические материалы LiF и NaF кристаллизуются в кубической сингонии, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, с параметрами решетки 4,028 и 4,628 Å ($\rho = 2,64$ и $2,79$ г.см³; $n = 1,393$ и $1,326$ (для λ 546 нм); $T_m = 848$ и 980 °C; $\epsilon = 9,01$ и $6,0$ соответственно). Фторид лития отличается более широкой спектральной областью пропускания, 0,11-6 мкм, большей шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 14$ эВ) и повышенной температурой Дебая (960 К). Свойства этих соединений описаны в многочисленных публикациях, часть из которых (395 наименований, в том числе 62 собственные работы автора), а именно посвященная анализу спектроскопических свойств базовых матриц (Li, Na)F-U и матриц со смешанным легированием (Li,Na)F-U,Me, нашла отражение в диссертации, хотя специальный литобзор в ней отсутствует.

В качестве "аттестованных" результатов по базовым материалам (Li,Na)F-U и моделям создания и распада электронных возбуждений в диэлектриках были проанализированы результаты работ Санкт-Петербургской, Московской, Екатеринбургской, Иркутской, Рижской, Тартусской, Харьковской и других ведущих зарубежных школ (Феофилов, Ч.Б.Лушик, Петровский, Алукер, Алешкевич, Беляев, Вайсбурд, Гаврилов, Давиташвили, Кортов, Кружалов, Лисицына, Лисицын, А.Ч.Лушик, Мартынович, Москвин, Непомнящих, Парфианович, Рао, Раджабов, Рансимен, Самойлович, Н.Толстой, Чен, Шварц), а также Кыргызской школы Алыбакова А.А., учеником которой является автор настоящей работы. Анализ многочисленных результатов, полученных этими школами, и наши успешные первичные эксперименты - все указывало на перспективность и актуальность обладающих сенсibiliзирующим эффектом составов (Li,Na)F-U,Me и определило постановку задач настоящих исследований.

Первая глава диссертации посвящена изучению влияния соактиваторов и радиационных воздействий на оптические спектры активированных ионами урана кристаллов (Li,Na)F-U,Me.

Важной задачей работы были поиск и установление наиболее эффективных соактиваторов, оказывающих сенсibiliзирующее действие на ионы U в решетке LiF и NaF. На эмпирическом этапе поиска был опробован широкий круг s-, p- и d-переходных элементов. Затем поиск был сужен, поскольку оказалось, что в рамках кристаллохимического подхода с использованием варианта периодической системы элементов Д.И. Менделеева с малыми

подгруппами*) a_1 - a_4 и b_1 - b_3 , предпочтительнее следует отдавать сочетаниям VII a_1 (F) (подгруппа фтора) с элементами подгрупп наименьших индексов (a_1 или b_1 других групп) d-переходных элементов, например, Cu (подгруппа $1b_1$), или Zn (подгруппа $1b_1$), или Ni (подгруппа VIII b_1), или Ti (подгруппа IV b_1), или Sc (подгруппа III b_1), либо, наоборот, сочетанием VIc_2 (U) (подгруппа урана), с элементами из подгрупп с наибольшими индексами, например, Pb (IV a_4), Bi (Va_4), Tl ($IIIa_3$) или W (Ivb_2). Среди последних наиболее эффективными соактиваторами оказались Pb и W. Однако самыми эффективными, обладающими наибольшим сенсibiliзирующим действием, оказались соактиваторы из подгрупп наименьших индексов d-переходных элементов - ионы меди, цинка, титана.

Спектры поглощения. Для базовых матриц в видимой области спектра узкие линии поглощения ионов урана расположены в области 490-530 нм (LiF-U) и 500-560 нм (NaF-U). При добавлении соактиваторов положение узких линий поглощения, обусловленных примесью урана, не изменяется, однако меняется их интенсивность. Для LiF-U добавление примесных ионов натрия и цинка приводит к ослаблению характерных полос поглощения урана, а при добавлении примесей меди и титана обусловленные ураном полосы поглощения усиливаются. Для NaF-U наблюдается ослабление полос поглощения U^{6+} при добавлении в качестве соактиватора свинца и усиление их при добавлении лития, титана и меди. Наибольший эффект обеспечивают примесные ионы меди. Полученные данные позволяют заключить, что примесь Na в LiF и примесь Pb в NaF либо препятствуют вхождению ионов U^{6+} в кристаллы, понижая их изоморфную емкость, либо блокируют соответствующие каналы переноса энергии возбуждения, а примеси лития, титана, меди и цинка, напротив, способствуют повышению кристаллохимической емкости этих матриц и повышению сил осцилляторов переходов.

Спектры люминесценции. Спектры люминесценции (базовых матриц) кристаллов LiF-U расположены в сине-зеленой области (490-570 нм), а кристаллов NaF-U в зелено-желтой (510-630 нм). Самыми интенсивными линиями в спектре люминесценции LiF-U являются (в порядке убывания интенсивности) 528 (18945), 518,5 (19280), 541 (18480) нм (cm^{-1}); а в спектре NaF-U 553 (18085), 564 (17735) и 575 (17385) нм (cm^{-1}). Полные

* Годовиков. А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1979. 182 с.

“аттестационные” спектры свечения наших базовых матриц, приведенные в диссертации, содержат десятки линий: 55 линий для LiF-U и 19 линий для NaF-U, в том числе ряд обнаруженных в работе новых линий. Позиции основных линий в спектрах хорошо согласуются с позициями линий по данным Феофилова и Алешкевича. Из множества моделей урановых центров свечения в базовых (без соактиваторов) матрицах (более 7 моделей) нами выбрана модель Феофилова - центр $(\text{UO}_2\text{F})^{5-}$ - как энергетически более выгодная. Иной оказывается ситуация при наличии соактиваторов. Согласно расчетам Рансимена в этом случае энергетически более выгодным оказывается урановый комплекс $(\text{UO}_2)^{6-}\text{-Me}^{2+}$ с двухвалентным катионом, замещающим ион Li в ближайшей координационной сфере. Это приводит к существенному изменению и перераспределению интенсивностей линий в спектрах свечения $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ в сравнении с таковыми для $(\text{Li,Na})\text{F-U}$. Рис.1 демонстрирует сенсibiliзирующее действие соактиваторов меди, титана (максимальный эффект) и цинка в кристаллах NaF-U,Me.

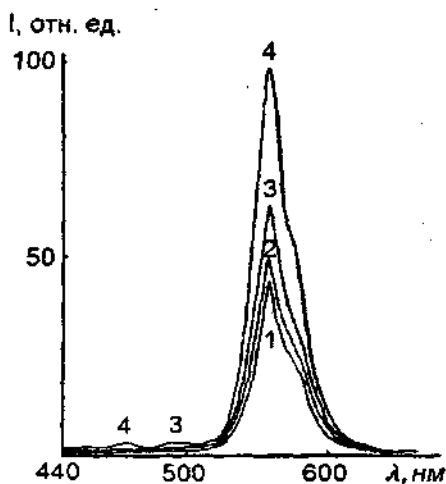


Рис. 1. Влияние соактиваторов на рентгенолюминесценцию кристаллов NaF-U (0.01 мол.%): 1 - NaF-U; 2 - NaF-U, Li; 3 - NaF-U, Cu; 4 - NaF-U, Ti

Более тонкий анализ влияния соактиваторов показал особенности процесса сенсibiliзации. Например, добавление цинка в LiF-U в целом усиливает свечение урана, но при этом происходит перераспределение интенсивности различных групп линий (табл.1).

Изменение интенсивности линий люминесценции, обусловленные ионами урана, при введении в кристалл LiF-U соактиватора цинка

λ , нм	487	490	502,5	505	507,5	514	516	518,5	520	523	526	529	536	540	543
I	+	0	-	0	0	-	-	-	++	0	++	0	+	+	0
II	+	0	-	+	0	-	-	-	+	0	++	0	+	+	0

Примечание. Знаками "+" и "-" обозначено соответственно усиление и ослабление линий, а знаком "0" - отсутствие изменений в спектре при содержании Zn 0,01 мол.% (I) и 0,1 мол.% (II).

Как видно из табл.1, происходит ослабление линий в коротковолновой части (кроме $\lambda = 487$ нм) спектра, резко ослабляется наиболее интенсивная линия при 518,5 нм, однако усиливаются линии в длинноволновой части спектра при 520, 526, 536 и 540 нм. Новых линий в спектре LiF-U, при введении цинка не наблюдается. Таким образом, технология двойного легирования позволяет в известных пределах управлять спектральными параметрами (цветовыми координатами) люминофоров на основе LiF-U,Me и NaF-U,Me. В частности, легирование этих матриц цинком позволяет сместить спектр свечения LiF-U из сине-зеленой в зеленую область спектра, а легирование титаном вызывает дополнительные синие полосы свечения $\lambda = 460$ нм (LiF) и $\lambda = 475$ нм (NaF), а медь явно усиливает полосу $\lambda = 580$ нм. Свинец как соактиватор гасит свечение ионов урана, по-видимому, он обеспечивает канал переноса энергии возбуждения $U^{6+} \rightarrow Pb^{2+}$, а не наоборот.

Таким образом, в спектрах свечения кристаллов (Li,Na)F-U,Me проявляется сложный комплекс " $(UO_6)^{6-}Me^{n+}$ ", где сенситизатор замещает ион Li(Na) в ближайшей координационной сфере. Ядром комплекса является ион $(UO_6)^{6-}$; некоторые фрагменты " Me^{n+} " также могут проявлять себя в спектре. Особенностью возбуждения такой системы является существование параллельных термоактивированных процессов передачи энергии возбуждения (экситона) как активатору, так и соактиватору, а также от соактиватора к активатору. Из-за пространственной близости последних активатор (акцептор) может получать энергию возбуждения от соактиватора (донора) обменно-резонансным или индуктивно-резонансным путем. Если донор и акцептор меняют свои функции (как это наблюдается при соактивации свинцом), то соактиватор выступает как гаситель свечения.

Следует отметить, что "сенсibilизирующий" эффект может иметь и другую природу: если соактиватор способствует увеличению изоморфной емкости кристаллов (Li,Na)F по отношению к ионам урана (т.е. их более высокой концентрации) и более равномерному распределению их по решетке, то его введение в кристаллы может вызвать увеличение выхода люминесценции ионов урана (в известных пределах, ограниченных концентрационным тушением).

В первой главе представлены также результаты по радиационно-индуцированному изменению спектров поглощения и люминесценции кристаллов (Li,Na)F-U,Me. С увеличением дозы рентгеновского излучения полосы поглощения и люминесценции, обусловленные ионами U^{6+} , ослабевают вплоть до их полного исчезновения, а в спектрах в области активаторного поглощения появляются новые полосы, обусловленные ионами урана в других зарядовых состояниях. В качестве примера это показано для кристаллов LiF-U,Cu на рис.2. При отжиге кристаллов идет обратный процесс (рис.3). Методом оптической и ЭПР спектроскопии удалось идентифицировать полосы поглощения, принадлежащие различным U^{n+} -центрам (по наиболее интенсивным линиям в спектре):

Ион	U^{6+}	U^{5+}	U^{4+}	U^{3+}	
$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$	519	563	524	518	(LiF)
$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$	552	581	554	-	(NaF)

В итоге этих комплексных исследований установлено, что появление новых полос в области активаторного поглощения в спектрах облученных примесных кристаллов связано с изменением зарядового состояния ионов урана в результате захвата электронов ($U^{6+} + e^- \rightarrow U^{5+}$, $U^{5+} + e^- \rightarrow U^{4+}$, $U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$) как доминирующего процесса. Показано, что в обратной эволюции зарядового состояния дефектов, наблюдаемой при отжиге исследуемых образцов, конкурируют с поочередным преобладанием два процесса:

- захват дырки по каналу $U^{3+} + e^+ \rightarrow U^{4+} + e^+ \rightarrow U^{5+} + e^+ \rightarrow U^{6+}$;
- захват электрона по каналу $U^{n+} + e^- \rightarrow U^{(n-1)+} + e^- \rightarrow \dots$

Последний при отжиге удалось экспериментально обнаружить только по динамике полос U^{4+} и U^{3+} ($U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$). Поочередное преобладание этих факторов ($U^{3+} + e^+ \rightarrow U^{4+}$ и $U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$) и приводит, по-видимому, к наблюдаемым аномальным экспериментальным зависимостям интенсивности полос 563, 524 и 518 нм (для LiF-U,Cu) от температуры отжига (рис.5). Аналогичный эффект установлен для полос 554 и 581 нм в кристаллах NaF-U,Cu. Энергия активации термостимулированного изменения зарядового

состояния ионов трех-, четырех- и пятивалентного урана в кристаллах NaF-U,Me оказалась равной 0,046, 0,048 и 0,052 эВ.

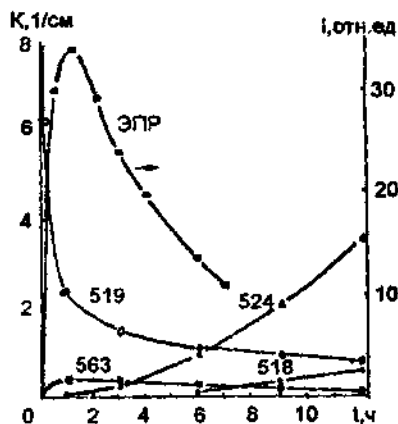


Рис. 2. Изменение интенсивности полосы поглощения ионов U^{6+} (519 нм) и новых полос поглощения (518, 524 и 563 нм) в спектре кристалла LiF-U,Cu в зависимости от длительности рентгеновского облучения в сопоставлении с изменением интенсивности сигнала ЭПР от ионов U^{5+} . Мощность дозы $9 \cdot 10^3$ Гр/ч

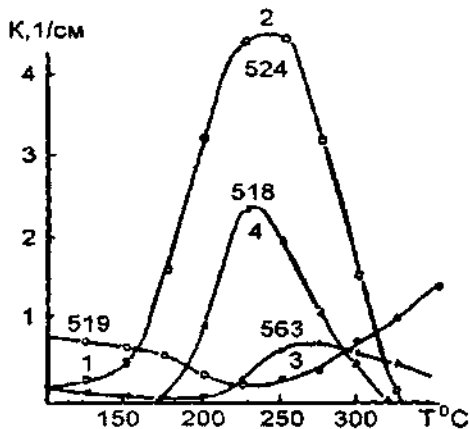


Рис. 3. Изменение интенсивности полос поглощения (1 - 519 нм; 2 - 524 нм; 3 - 563 нм; 4 - 518 нм) в спектре облученного кристалла LiF-U,Cu в зависимости от температуры отжига

Вторая глава диссертации посвящена вопросам образования электронных центров окраски в кристаллах $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ при рентгеновском облучении.

Первые два подраздела - вводные, в них рассмотрены типы центров окраски и возможные механизмы их образования в ЦГК. Особое внимание уделено моделям Варли, Лушика-Витола и Л.А. Лисицкой. Рассмотрены также известные экспериментальные (достаточно противоречивые) данные по влиянию примесей, в том числе урана, на образование центров окраски. Основное внимание в главе 2 уделено оригинальным результатам исследования влияния соактиваторов на образование F_2^- и F_2^+ -центров окраски в кристаллах $(Li,Na)F-U,Me$ под действием рентгеновского излучения. Позиции полос поглощения и люминесценции электронных центров окраски облученных рентгеновским излучением кристаллов $LiF-U,Me$ и $NaF-U,Me$ приведены в табл.2. Окрашивание кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$ имеет свои особенности (они будут рассмотрены ниже).

В кристаллах $LiF-U,Me$ (при 90 К) полоса поглощения F-центров расположена при 250 нм, полоса F_2^- -центров - при 440 нм. При 643 нм наблюдается полоса поглощения F_2^+ -центров окраски. При больших дозах облучения в ближней инфракрасной области спектра проявляется полоса F_3^- -центров, имеющая вибронную структуру ($E_\phi = 250 \text{ см}^{-1}$) с бесфононной линией при 834 нм. Эффективность образования электронных центров окраски в кристаллах $LiF-U,Me$ несколько уменьшается при добавлении в качестве соактиватора ионов натрия и повышается при добавлении примесей титана, цинка и меди. При этом в спектрах доминируют F_2^- и F_2^+ -центры окраски.

В кристаллах $NaF-U,Me$ роль второй примеси в образовании центров окраски также оказалась существенной. Наиболее интенсивными полосами поглощения (при 90 К) в спектрах облученных рентгеновским излучением кристаллов $NaF-U,Me$ оказались полосы при 333 и 499 нм (F- и F_2^- -центры окраски), слабая широкая полоса при 734 нм отнесена нами к полосе поглощения F_2^+ -центров. При больших дозах облучения проявляется $(F_2^+)_A$ -полоса, в частности, полоса 685 нм (F_2^+ -центр, связанный с ионом лития в кристаллах $NaF-U,Li$). Стабильность этой полосы несколько выше таковой в кристаллах $NaF-Li$.

Соактиватор титан приводит к еще более существенному повышению эффективности образования F_2^- и F_2^+ -центров, а соактиватор свинец - F_2^- и F_3^+ -центров, а также F_4^- -центров (полоса при 620 нм (табл. 2)). Такое влияние примеси свинца может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, замещение одновалентного иона Na^+ двухвалентным ионом Pb^{2+} требует катионной вакансии для компенсации избыточного положительного заряда. Эти вакансии, являясь эффективными центрами захвата положительных дырок, препятствуют их рекомбинации с электронами и тем самым способствуют

локализации электронов на анионных вакансиях, т.е. образованию центров окраски.

Таблица 2

Позиции полос поглощения и люминесценции центров окраски в облученных рентгеновским излучением ($6 \cdot 10^3$ Гр) кристаллах LiF-U,Me и NaF-U,Me

Тип центра окраски	Позиции полос поглощения, нм			
	LiF	NaF	LiF-U,Me	NaF-U,Me
F	240	340	250	333
F ₂ ⁻	960	1170	(960)*	(1170)*
F ₂	443	500	442-445	499
F ₂ ⁺	645	740(725)	643	734(685)**
F ₃ (R ₁)	306	395	-	432
(R ₂)	377	435	-	-
F ₃ ⁻	-	520	520	518-520
F ₃ ⁻ (F ₄)	790	-	834	(620)
Тип центра окраски	Позиции полос люминесценции, нм			
	LiF	NaF	LiF-U,Me	NaF-U,Me
F	-	745***	-	-
F ₂	-	660	642	640
F ₂ ⁺	900	943	910	(945)*
F ₂ ⁻	1120	1280-	(1145)*	(1280-
	1150	-1320		-1320)*
F ₃	530	520	536	
	540	540		590

Примечание. Параметры для чистых кристаллов LiF и NaF взяты из литературных данных. Звездочками обозначены:

* - ожидаемые результаты;

** - (F₂⁻)_A - центр, здесь F₂⁻, связанный с примесным ионом Li;

*** - полоса свечения F-центров при 4 К.

Во-вторых, к такому же результату может приводить и радиационно-индуцированное образование ионами свинца сложных примесных центров, в сочетании с захваченными дырками.

Во второй главе описаны также обобщенные результаты по спектрам свечения радиационно-индуцированных центров (центров окраски) и подверженных радиационному воздействию (зарядовой эволюции) базовых урановых центров свечения. Интерпретация центров свечения проведена с использованием методики избирательного возбуждения. Полосы, связанные со свечением центров окраски, приведены в табл.2. На рис.4 приведены в качестве примера спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 465$ нм) необлученных и облученных рентгеновским излучением кристаллов LiF-U,Ti с двумя основными полосами 536 и 642 нм.

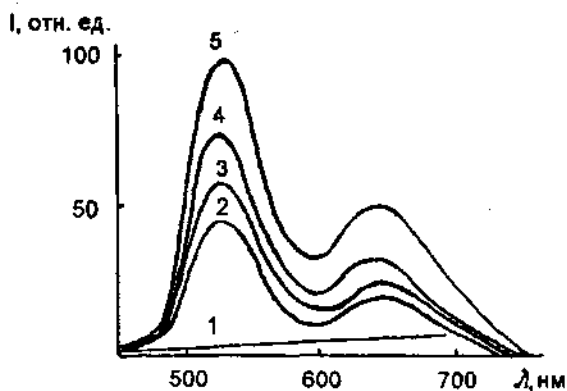


Рис. 4. Спектры радиофотолюминесценции кристалла LiF-U,Ti при возбуждении светом $\lambda_{\text{в}} = 465$ нм, зарегистрированные до облучения (1) и после облучения рентгеновским излучением дозой $2.25 \cdot 10^3$, $4.5 \cdot 10^3$, $9 \cdot 10^3$ и $2.7 \cdot 10^4$ Гр (2-5 соответственно).

Поскольку в необлученном кристалле характерное зеленое свечение урановых центров светом с длиной волны 465 нм, как это видно из рис. 4, не возбуждается, природа полос свечения 536 и 642 нм связывается с наведенными радиацией дефектами: F_3^+ , $(F_3^+ - O^{2-})$ и F_2 -центрами. Таким образом полосы свечения 536 и 642 нм являются полосами радиофотолюминесценции (РФЛ). Отметим, что положение полос радиофотолюминесценции одинаково у всех исследованных кристаллов LiF-U,Me. Замена второй примеси оказывает влияние лишь на интенсивность свечения. Составы LiF-U,Cu и LiF-U,Ti

пригодны для использования в качестве РФЛ детекторов рентгеновского излучения в диапазоне доз $5 \cdot 10^2 - 10^5$ Гр.

Для кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ так же, как и для базовых матриц $(\text{Li,Na})\text{F}$, характерны процессы агрегации, коагуляции F-центров с образованием коллоидальных частиц. Методами оптической и ЭПР спектроскопии нами впервые подтверждено образование коллоидальных частиц в облученных повышенными дозами 10^4 Гр кристаллах LiF-U,Me как в процессе облучения, так и при их термообработке, а в кристаллах NaF-U,Me только при их отжиге. Коллоидальные частицы вызывают появление дополнительных широких интенсивных полос поглощения при 500 и 540 нм для LiF-U,Me и при 570-580 нм для NaF-U,Me .

Отметим, что специальный анализ полос поглощения и люминесценции F_2^- - центров в кристаллах $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ в работе не проводился. В табл.2 для них приведены ожидаемые результаты. Многочисленные эксперименты показали, что примеси соактиваторов не меняют положения характерных полос поглощения и люминесценции кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F}$, но влияют на их интенсивность. Поскольку примеси (U,Cu) , (U,Ti) , (U,Zn) , (U,Pb) обычно увеличивают интенсивность характерных полос $(\text{Li,Na})\text{F}$, можно ожидать, что интенсивность полос поглощения и люминесценции F_2^- - центров в этих кристаллах также будет возрастать. Для составов LiF-U,Cu и LiF-U,Ti это было качественно подтверждено методом фотодиодной регистрации интегральных спектров свечения в ИК-диапазоне. В связи с этим активация кристаллов LiF ионами U и Cu (или U и Zn,Ti) представляется перспективной в плане создания лазерных сред с перестраиваемой частотой на F_2^- -центрах.

Установлено, что возможность агрегации центров окраски в кристаллах LiF-U,Me повышается при добавлении в качестве соактиваторов титана и особенно меди: образование коллоидальных частиц лития наблюдается уже в процессе облучения. Коллоидальные частицы натрия в кристаллах NaF-U,Me проявляются только при отжиге облученных кристаллов, т.е. коллоидообразование носит термоактивационный характер.

Третья глава диссертации посвящена изучению термической устойчивости центров окраски, термолюминесцентных и термоэкзоэмиссионных свойств кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$.

Впервые исследована термическая устойчивость электронных центров окраски в облученных рентгеновским излучением кристаллах LiF-U,Me и NaF-U,Me при импульсном отжиге (в режиме циклов нагрев-измерение-охлаждение). Установлено, что при отжиге происходит как разрушение радиационно-индуцированных F-центров в результате их термоионизации,

так и одновременно создание новых F-центров за счет целого ряда каналов разрушения (не менее пяти) агрегатных центров окраски (таких как F_2 , F_3^+) или взаимодействия рекомбинации последних с подвижными междоузельными дефектами (H- и I-типа). Вследствие этого общее количество F-центров, пропорциональное интенсивности F-полосы, уменьшается медленнее, чем количество $F_2 + F_3^+$ -центров, хотя, по литературным данным, процессы тепловой ионизации F- и F_2 -центров имеют сравнимую эффективность. Установлено, что примесь урана понижает термическую устойчивость электронных центров окраски, а примесь свинца повышает ее. Совместная активация увеличивает термическую устойчивость центров окраски (энергии термоактивации определены по методу Лушика).

Таблица 3

Энергии активации E, эВ, термического разрушения F- и $F_2 + F_3^+$ -центров
в кристаллах NaF

Кристалл	F-центры		$F_2 + F_3^+$ -центры	
	T_k	E	T_k	E
NaF	456	1,13	420	1,02
NaF-Pb	469	1,17	438	1,07
NaF-U	450	1,10	398	0,96
NaF-U,Pb	464	1,15	434	1,06

Наибольшей термической устойчивостью отличаются центры окраски в кристаллах LiF-U,Cu вследствие образования устойчивых дырочных центров (дырок, захваченных примесными ионами).

Установлено в соавторстве с коллегами из УГТУ, что эффективность окрашивания кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me возрастает при облучении последних циклотронными пучками ионов гелия ($E=4,6$ МэВ). В видимом диапазоне спектра избирательно наводятся полосы F_2 -центров, (442-445 нм) в LiF-U,Me и F_3^+ -центров (518-520 нм) в NaF-U,Me. Особой эффективностью в этом плане отличаются кристаллы LiF-U,Cu, которые предложено использовать в качестве матриц для микролазеров на центрах окраски, предложен и способ окрашивания таких матриц.

Впервые исследована термолюминесценция и изотермическое затухание термолюминесцентного свечения облученных рентгеновским излучением

кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me в зависимости от условий выращивания и вида активирующей примеси. Изучены кривые термовысвечивания и спектры свечения (для NaF-U,Pb приведены на рис.5) при термолюминесценции.

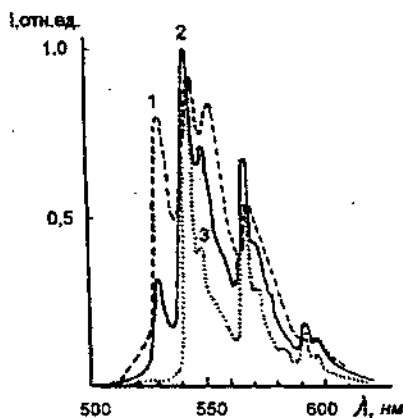
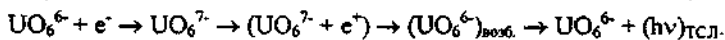


Рис. 5. Спектральный состав рентгено- (1, 3) и термостимулированной (2) люминесценции NaF-U,Pb при 300 (1), 170 (2) и 77 К (3)

Термопики (основные и дополнительные, связанные с примесными ионами) обусловлены терморазрушением сложных центров окраски электронного и дырочного типа, а также типа раджабовских кислородсодержащих центров. (Последнее доказано прямыми экспериментами. Например, для NaF-U,Me это термопики при 395 и 495 К). Пик при 380 К может быть связан с возбуждением и последующей релаксацией центров UO_3F^{5-} :



Появлению термопика при 550 К предшествует переход $U^{6+} \rightarrow U^{5+}$ в центрах UO_6^{6-} :



Определены дозиметрические свойства кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me. Установлены оптимальные составы термолюминофоров LiF-U,Na и LiF-U,Cu. Они удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к материалам термолюминесцентной дозиметрии: имеют изолированный термопик, высокий выход термолюминесценции и линейную зависимость интенсивности термопика (например, при 383 К для LiF-U,Na) от дозы рентгеновского излучения в интервале 0,5-10 Гр. Замена примеси натрия примесью меди

увеличивает выход ТСЛ (рис.6) и позволяет расширить этот интервал в сторону низких доз до 0,2 Гр.

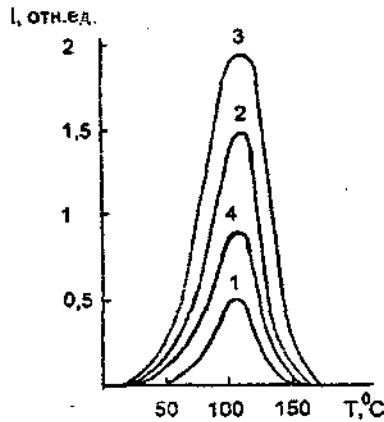


Рис. 6. Пики ТСЛ облученных рентгеновским излучением дозой 5 Гр кристаллов LiF-U,Na (кривая 1) и LiF-U,Cu (кривые 2 - 4). Содержание урана в расплаве для всех кристаллов одинаково (0.005 мол%). Содержание меди в расплаве - 0.008 - (2), 0.01 - (3) и 0.03 мол.% - (4)

Спектральный состав ТСЛ соответствует области длин волн 500-560 нм, т.е. является идеальным для восприятия человеческим глазом и хорошо согласуется со спектральной чувствительностью большинства фотоприемников. Отличительной особенностью этих кристаллов является то, что при многократном использовании они не требуют дополнительной промежуточной термообработки и обеспечивают достаточно высокую воспроизводимость результатов. (Внедрены в КирНИИ онкологии и радиологии и в МосНПО "Радон"). На базе NaF-U предложены также термолуминесцентные детекторы сопровождения ВТСП-элементов и устройств, работающих в полях ионизирующих излучений (при температуре жидкого азота).

При исследовании термопиков кристаллов (Li,Na)F-U,Me параллельно с ТСЛ были проведены измерения ТСЭЭ, которые позволили интерпретировать некоторые особенности термоактивационных процессов в этих материалах (в рамках модели Кортова-Кирпы). Нестационарность кинетики ТСЭЭ и ТСЛ кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me в температурной области разрушения V_k -центров может (как и в случае неактивированных LiF, NaF) являться итогом дистанционного (туннельного) взаимодействия партнеров рекомбинации и быть

обусловлена конечным временем установления стационарной для данной температуры функции распределения дырочных (V_k -центров) и электронных центров по "рабочим" расстояниям. ТСЭЭ в кристаллах LiF-U,Me и NaF-U,Me в температурных интервалах 110-130 К и 170-190 К так же, как и люминесценция, может контролироваться, как и в LiF и NaF, термически активированной прыжковой диффузией V_k -центров и возникать в результате Оже-процесса, сопровождающего туннельные безызлучательные переходы электронов между пространственно удаленными стационарными локализованными состояниями, образованными V_k -центрами и различными электронными дефектами в приповерхностном слое кристалла.

Введение урана с соактиваторами в кристалл LiF приводит к некоторому понижению радиуса туннельной Оже-рекомбинации до 3,9-4,5 нм в температурном интервале разрушения V_k -центров, а в случае с кристаллами NaF, наоборот, повышает радиус туннельной Оже-рекомбинации до 4,9-5,7 нм. (Оценка проведена без учета кулоновского и упругого взаимодействия).

Предлагаемая нами ранее возможная альтернативная V_k -центрам модель V_{kz} -центров (V_{kz} -центр, возмущенный неконтролируемой примесью кальция) для объяснения природы центров захвата, ответственных за относительно слабый пик ТСЛ в кристаллах NaF-U,Pb и NaF-Pb в области 270-280 К, представляется менее предпочтительной, нежели модель нарушенных V_k -центров, возмущенных примесью свинца (свинца и урана). Возрастание интенсивности ТСЛ в ряду активаторов Pb-(Pb,U) определяется проявлением более эффективных электронных центров рекомбинации и свечения. Эти центры могут проявлять себя и в более высокотемпературных пиках как ТСЛ, так и ТСЭЭ, в частности, в пиках при 400, 450 и 490 К.

Установлены радиационно-стимулированные и термоактивационные процессы, связанные с возможной делокализацией простых и агрегатных электронных центров окраски (высокотемпературная область ТСЭЭ и ТСЛ). Более детальное рассмотрение проведено на примере кристаллов LiF-U,Me. Для этих кристаллов был проведен сопоставительный анализ спектров поглощения центров окраски (F -полоса при 250 нм, F_2 - при 440 нм, F_2^+ - при 643 нм и F_3^- в ближней ИК-области с бесфонной линией 834 нм), кривых термообесцвечивания, а также кривых ТСЭЭ и ТСЛ. Термическое разрушение центров окраски сопровождается появлением ТСЭЭ и ТСЛ. Из сравнения данных по ТСЭЭ и ТСЛ с результатами термообесцвечивания можно заключить, что пик ТСЭЭ и ТСЛ при 110 С в кристаллах LiF-U,Me может быть связан с термоактивированным процессом разрушения F_2^- центров, так как

температурная область начала наибольшего ослабления F_2 -полосы согласуется с положением первого максимума ТСЭЭ и ТСЛ.

Второй термопик ТСЛ и ТСЭЭ (240-270 С) может быть связан с деструкцией F-полосы. Для этих термопиков энергии активации процессов ТСЭЭ и ТСЛ оказались равными 1,26 и 1,48 эВ соответственно. Запасания свето- и экзосумм пропорциональны дозе облучения.

Известно, что экзозлектронная эмиссия может быть вызвана фотоионизацией (за счет ТСЛ, например), но не исключен и процесс возбуждения люминесценции в приповерхностных слоях кристаллов экзозлектронами, ускоренными за счет приповерхностных зарядовых полей. В связи с этим возможно, что составы, для которых характерно одновременное проявление термоэффектов типа ТСЛ и ТСЭЭ, могут оказаться перспективными в плане поиска низковольтных катодолюминофоров.

Для кристаллов NaF-U,Me высокотемпературное проявление термоэффектов (ТСЭЭ и ТСЛ) также может быть связано с деструкцией электронных центров окраски (F_3^+ и F- типа).

Окрашивание кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me ионными пучками (циклотронные пучки ионов гелия, $E=4,6$ МэВ, плотность тока пучка 10^{13} ион/(см²·с)) оказывается более эффективным (для окрашивания достаточно флюенса 10^{14} ион/см²), нежели при воздействии рентгеновского излучения или электронных пучков. (Облучение на циклотроне провели Ф.Г.Нешов и Т.А.Белых). Для кристаллов LiF-U,Me доминирует полоса F_2 -центров (442-444 нм), а для NaF-U,Me - полоса F_3^+ -центров (516,5-518 нм). Полосы F_2 и F_3^+ наводятся избирательно (остальные полосы имеют на 2-3 порядка более слабую интенсивность), так что кристаллы LiF-U,Cu, LiF-U,Sr, LiF-U,Ti и NaF-U,Cu, NaF-U,Sr оказываются перспективными диэлектрическими материалами для создания лазеров на центрах окраски (с использованием лучевых технологий создания центров окраски).

Четвертая глава диссертации посвящена описанию результатов исследования сцинтилляционных свойств активированных кристаллов (Li,Na)F-U,Me. Она носит фундаментально-прикладной характер. Ниже, в табл. 4 - 6, приведены параметры сцинтилляционных кристаллов.

LiF-U имеет интегральный световыход сцинтилляций до 40-42% относительно такового для CsI-Tl при регистрации электронов и бета-частиц. Длительность основных компонент сцинтилляций равна 5 и 300 нс. Короткая компонента $\tau \leq 10$ нс имеет слабую интенсивность. Если световыход β -сцинтилляций достаточно высок, то световыход $S_{\text{отн}}$ α -сцинтилляций мал

0,1 - 0,2 % в сравнении с С для CsJ-Tl. Низкое α/β отношение, равное 0,005 (табл.4), обеспечивает при использовании LiF-U надежную регистрацию электронов и бета-частиц на фоне альфа- или протонного излучения (а.с. № 1304584).

Таблица 4

Сцинтилляционные свойства кристаллов LiF

Кристалл-сцинтиллятор	Световойход $S_{\text{св}}$		α/β	Длительность компонент сцинтилляции		Максимум спектра свечения	$Z_{\text{эф}}$
	α -частицы	электроны		1	2		
LiF + 0,001 мол. % U	0,2	40	0,005	5	300	521, 530	8,1
LiF + 0,005 мол. % U	0,2	42	0,005	5	300	521, 530	8,1
LiF + 0,05 мол. % U	0,1	20	0,005	5	300	521, 530	8,1
LiF + 0,001 мол. % U + 0,2 мол. % Na	0,2	16	0,01	3	300	521, 530	8,1
CsJ-Na (эталон)	100	100	1	0,5	300	560	54

Поскольку кристаллы LiFU характеризуются низким $Z_{\text{эф}}$, их можно использовать для регистрации β -излучения (и электронных пучков) на фоне гамма- и рентгеновского излучения. Достаточно эффективными при регистрации импульсных электронных пучков при работе в токовом режиме оказались как кристаллы LiF-U, так и LiF-U,Ti, и особенно LiF-U,Cu (табл. 5), однако по этому показателю на порядок уступают кристаллам NaF-U,Me (табл. 5). Последние при работе в токовом режиме обладают повышенной эффективностью регистрации не только β -, но и α -излучения (табл. 6).

Сцинтилляторы на основе LiF-U,Me обладают спектром свечения с основными максимумами при 521 и 530 нм (ярко-зеленое свечение, "идеальное" для индикаторных устройств, для восприятия человеческим глазом). Эффективный атомный номер сцинтиллятора равен 8,1, он близок к $Z_{\text{эф}}$ биологической ткани (7,42). В спектре α -сцинтилляций кристаллов NaF-U,Cu проявляется основная полоса с максимумом при 550 нм.

Таблица 5

Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiF NaF
(возбуждение импульсным электронным пучком, $\tau_{\text{в006}} = 10$ нс)

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

Таблица 6

Сцинтилляционные и оптические свойства
кристаллов-сцинтилляторов NaF-U,Cu
(возбуждение альфа-частицами)

Состав, мол. %			$C_{\text{отн}}^{\text{ток}}$	$K, \text{см}^{-1}$	N	λ_m	$Z_{\text{эфф}}$
NaF	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	CuF_2					
99,998	0,001	0,001	0,05	0,06	20-25	550	10,2
99,98	0,01	0,01	1,37	0,06	20-25	550	10,2
99,96	0,02	0,02	1,40	0,06	20-25	550	10,2
99,90	0,05	0,05	1,35	0,06	20-25	550	10,2
99,80	0,10	0,10	0,08	0,06	20	550	10,2
CsI-Tl			1,00	0,05	-	400-600	54
НАГ-Ce			0,06-0,1	-	-	550	29,5

Измерение спектров сцинтилляций - достаточно сложная и трудоемкая задача. Для моделирования спектров радиоломинесценции, вызываемой β -частицами, в работе применялся метод возбуждения импульсными электронными пучками и синхротронным излучением (СИ). Оказалось, что спектры свечения зависят от условий и плотности возбуждения.

При возбуждении СИ, как и при возбуждении импульсным электронным излучением, спектры свечения LiF-U,Cu имеют максимумы при 508, 526, 528 и 543 нм. Примесь титана заметно увеличивает (в 2 - 3 раза) интенсивность известных полос 502, 505, 507 и 510 нм и обеспечивает дополнительное свечение с максимумом при 410 нм. Отметим, однако, что высвечиваемая в возбуждаемых СИ сцинтилляциях светосумма в случае LiF-U,Cu в 3 - 4 раза выше, чем в случае LiF-U,Ti.

Применение СИ позволило изучить детали спектра радиоломинесценции кристаллов NaF-U,Cu. Даже при 300К удалось обнаружить 17 из 19 известных линий в спектре NaF-U (ранее проявляющихся при 78 К): 536,540, 545, 548, 553, 554,5, 558, 562, 565, 572, 577, 581, 586, 590, 595, 597 и 602 нм. Спектры импульсной радиоломинесценции кристаллов NaF-U,Cu заметно сдвинуты в красную область по сравнению со спектрами LiF-U,Me, что делает кристаллы NaF-U,Cu потенциально пригодными для создания компактных сцинтилловок типа сцинтиллятор-фотодиод.

Установлена достаточно высокая радиационная устойчивость сцинтилляционных кристаллов на основе LiF-U,Me и NaF-U,Me. Наводимые импульсным излучением F_2 (полоса 442 нм в LiF) и F_3^+ (полоса 518 нм в NaF) центры окраски не влияют существенно на световыход и спектральную область излучения сцинтилляторов. Уменьшения (заметного) концентрации U^{6+} центров при импульсном воздействии (в отличие от стационарного рентгеновского облучения) не обнаруживается. Это может быть связано с большей вероятностью реакции $V_a + e^-$, ведущей к созданию простых F и агрегатных F_2 (в LiF-U,Me) и F_3^+ (в NaF-U,Me)- центров окраски, нежели реакции $U^{6+} + e^- \rightarrow U^{5+}$, что проявляется в появлении полос поглощения электронных центров окраски и отсутствии полос поглощения U^{5+} .

Последнее может быть обусловлено и другой причиной - стимуляцией дырочных процессов $U^{5+} + e^- \rightarrow U^{6+}$ за счет отжига в треках и притрековых областях. Подводя итоги научно-прикладных сцинтилляционных разработок, отметим главные из них.

- Предложен на уровне изобретений быстрый тканезквивалентный сцинтиллятор для регистрации бета-излучения и электронных потоков (и пучков) на фоне альфа-излучения или протонных потоков при работе в радиационных полях Земли.

- Предложен эффективный токовый сцинтиллятор (на основе NaF-U,Cu) для регистрации альфа-излучения.

- Предложены эффективные сцинтилляторы для регистрации высокоточного импульсного электронного излучения на основе составов LiF-U,Me и NaF-U,Me.

- Предложен метод наблюдения тонкой структуры спектров люминесценции кристаллов (Li,Na)F-U,Pb; (Li,Na)F-Pb при комнатной температуре с использованием синхротронного излучения.

- Предложено использовать сцинтилляторы на основе кристаллов NaF-U,Cu с красным спектром свечения для создания компактных сцинтиблоков на основе конструкции типа сцинтиллятор-фотодиод.

- Предложен эффективный тканезквивалентный безурановый сцинтиллятор с синим спектром свечения (λ_m 412 нм) на основе NaF-Pb.

- Предложен сцинтиллятор для регистрации нейтрино на основе ${}^7\text{Li}^{19}\text{F-U,Cu}$, превышающий по эффективности известные сцинтилляторы LiF(Nb), LiF(Ti) и LiF(W).

- Предложен эффективный сцинтиллятор на основе кристаллов ${}^6\text{LiF-U,Cu}$ для регистрации нейтронов, удобный для использования в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, имеющих энергию от 1 МэВ до 100 эВ. Сцинтиллятор обладает ярким зеленым свечением ($\lambda_m = 520-525$ нм) и предназначен для работы с фотодетекторами на основе мультищелочных составов. Предложен также нейтронный сцинтиллятор на основе ${}^6\text{LiF-U,Ti}$ с расширенным в синюю область спектром свечения (дополнительный максимум в спектре свечения при 410 нм), предназначенный для работы с фотодетекторами на основе мультищелочных и сурьмяно-цезиевых составов.

В пятой главе описаны образцы, методики и аппаратура, которые использовались при проведении настоящих исследований. Описаны усовершенствованные методики выращивания кристаллов. Отработаны методики активации и соактивации кристаллов (Li,Na)-F. Выбор соактиваторов проведен в рамках кристаллохимического подхода с использованием варианта периодической системы Д.И. Менделеева с малыми подгруппами. Установлены соактиваторы, обладающие сенсibiliзирующим действием, повышающие

выход радиационно-стимулированных эффектов. Выращены концентрационные серии образцов кристаллов фторида лития и натрия, активированных ураном с соактиваторами. Проведена выборочная аттестация образцов на содержание примесей 37 элементов (в Институте геологии НАН КР). Предложен экспрессный метод первичной аттестации распределения примесей в кристалле и метод экспрессной индикации блочной структуры образцов по люминесценции, возбуждаемой импульсным электронным пучком. Применен метод Резерфордского обратного рассеяния и метод ядер отдачи для определения содержания тяжелых и легких примесей. В главе также описаны применяемые экспериментальные установки и методики оптической абсорбционной, люминесцентной, ЭПР, ТСЛ, ТСЭЭ и сцинтилляционной спектроскопии, обеспечивающие измерение спектрально-кинетических характеристик образцов в широком диапазоне температур и широком динамическом диапазоне амплитуд.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проблемы, связанные с изучением радиационно-стимулированных эффектов в конденсированных средах, диссипации энергии, термоактивационных диффузионно-контролируемых процессов, светозапасания, связанные с изучением собственной и несобственной люминесценции, особенностей быстропротекающих сцинтилляционных актов, особенностей наведенного радиацией поглощения, зарядовой эволюции дефектов, их рождения, распада, структуры, - все эти проблемы относятся к числу актуальных проблем физики диэлектриков. Они связаны с научно-прикладными задачами создания новых диэлектрических оптических материалов многоцелевого назначения: детекторов (тканьэквивалентных) для клинической дозиметрии и ядерной медицины, эффективных детекторов нейтронов, пригодных для использования в экспериментах по рассеянию (дифракции) нейтронов, избирательных детекторов излучения сцинтилляционного и термолюминесцентного типа, оптических сред для микролазеров на центрах окраски, фотохромных диэлектрических сред, сред для хранения и записи информации. Именно решению этих проблем и задач посвящена настоящая диссертация, объектами изучения которой были диэлектрические кристаллы фторидов лития и натрия, активированные ураном с соактивирующей примесью. Подводя итоги результатов исследований, изложенных в диссертации, отметим основные из них.

1. Проведен направленный синтез методом Киропулоса (в различных средах) кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me , активированных ураном с соактивирующими примесями. Применение модифицированного метода Киропулоса - метода "перетяжек", позволило получать кристаллы высокого оптического качества с минимальным количеством дислокаций. Поиск оптимальных эффективных соактиваторов выполнен в рамках кристаллохимического подхода с использованием установленного нами правила малых подгрупп таблицы Д.И.Менделеева: наиболее эффективны соактиваторы из подгрупп наименьших индексов d-переходных элементов, а именно: медь, цинк, титан и свинец. Установлены оптимальные составы образцов, проведена их выборочная аттестация на содержание объемных примесей, а также на содержание приповерхностных имплантированных примесных ионов (методом Резерфордского обратного рассеяния) и на содержание водорода в приповерхностных слоях кристаллов (методом ядер отдачи). Установлено, что в приповерхностных слоях кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me содержание водорода на один-два порядка превышает его объемное содержание. Проведена проверка блочности структуры образцов и равномерности распределения в них примеси урана с использованием люминесцентного метода при импульсном электронном возбуждении. Установлены оптимальные концентрации активатора (урана) и соактиваторов методом анализа концентрационных серий образцов с учетом кристаллохимической емкости кристаллических матриц.

2. Проведены систематические фундаментальные исследования радиационно-оптических (абсорбционных и эмиссионных) свойств класса активированных кристаллов на основе LiF-U,Me и NaF-U,Me с применением широкого арсенала методов физики диэлектриков (методы оптической, ЭПР, экзоэмиссионной и сцинтилляционной спектроскопии, методы ядерной физики), включая анализ спектров оптического поглощения, люминесценции и возбуждения, спектров и кривых термостимулированной люминесценции и экзоэмиссии, спектров резерфордского обратного рассеяния.

3. Обнаружено anomальное изменение зарядового состояния ионов урана на начальных стадиях отжига облученных примесных кристаллов и предложены механизмы электронно-дырочных процессов, приводящие к этим anomальным эффектам. Доминирующим процессом в создании наводимых излучением полос поглощения оказался процесс, связанный с захватом электрона $\text{U}^{6+} + e^- \rightarrow \text{U}^{5+} + e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$, а в обратной эволюции зарядового состояния конкурируют

процессы захвата дырки $U^{3+} + e^+ \rightarrow U^{4+}$ и $e^+ \rightarrow U^{5+} + e^+ \rightarrow U^{6+}$ и захвата электрона. Энергия термического разрушения ионов трех-, четырех- и пятивалентного урана определена по методу Лушика. Поочередное преобладание одного из процессов $U^{3+} + e^+ \rightarrow U^{4+}$ и $U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$ определяет экстремальный характер зарядовой эволюции в целом. U^{n+} -центры могут быть центрами донорных и акцепторных экситонов.

4. Идентифицированы центры тетрагональной и моноклинной симметрии, ответственные за ЭПР в облученных кристаллах $(Li,Na)F-U,Me$. Предложены полученные с помощью метода ЭПР и оптической спектроскопии модели процессов агрегации, коагуляции F-центров с образованием коллоидальных частиц лития (и натрия). Показано, что возможность агрегации центров окраски в кристаллах $LiF-U,Me$ повышается при добавлении в качестве соактиватора элементов из подгрупп наименьших индексов d-переходных элементов, особенно при добавлении меди и титана. Последние обеспечивают образование коллоидальных частиц лития в $LiF-U,Me$ непосредственно в процессе облучения. Процесс коллоидообразования в кристаллах $NaF-U,Me$ оказался аналогичным таковому для базовых матриц NaF , - он носит термоактивационный характер. Предложен механизм, объясняющий термическую устойчивость электронных центров окраски при импульсном отжиге, заключающийся в том, что наряду с разрушением радиационно-индуцированных F-центров вследствие их тепловой ионизации происходит создание новых F-центров как за счет известных Лисицинских каналов разрушения агрегатных центров окраски, так и за счет взаимодействия последних с подвижными междоузельными дефектами H- и I-типа с учетом (дополнительный канал) влияния кластеров в виде полнотомных молекул, содержащих поливалентный примесный урановый катион с соактиватором и зарядовокомпенсирующую вакансию.

Установлена повышенная ионохромность кристаллов $(Li,Na)F-U,Cu$. Обнаружено эффективное избирательное наведение центров окраски F_2 -типа (полоса 442 нм) в кристаллах $LiF-U,Me$ и F_3^+ -типа (полоса 518-520 нм) в кристаллах $NaF-U,Me$ с использованием циклотронных пучков ионов гелия.

5. Результаты параллельных ТСЛ и ТСЭЭ измерений позволили установить нестационарность кинетики этих процессов для кристаллов $(Li,Na)F-Me$ в температурной области разрушения V_k -центров; нестационарность кинетики объяснена в приближении модели Кортова-Кирпы возможным туннельным взаимодействием партнеров рекомбинации из-за конечного времени расселения дырочных и электронных центров по рабочим расстояниям. Показано, что ТСЭЭ, также как и ТСЛ в кристаллах $LiF-U,Me$ и $NaF-U,Me$ в области температур 110-130 К и 170-190 К, может быть обусловлена термически активированной прыжковой диффузией V_k -центров и возникать в

результате Оже-процесса и что введение урана с соактиваторами в кристаллы LiF приводит к некоторому понижению радиуса туннельной Оже-рекомбинации до 3,9-4,5 нм в температурном интервале разрушения V_k -центров, а в случае с кристаллами NaF, наоборот, несколько повышает радиус туннельной Оже-рекомбинации до 4,9-5,7 нм. Показано, что термопики ТСЛ и ТСЭЭ в области повышенных температур связаны с терморазрушением электронных центров окраски.

Для кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$ установлено наличие компонент несобственной (инерционной) и собственной (быстрой) радиоломинесценции в сцинтилляционном акте. Инерционные компоненты, связанные с примесями, имеют высокую интенсивность как при возбуждении короткопробежным излучением (альфа-частицы) так и в случае глубокопроникающего электронного излучения. Это обеспечивает достаточно высокую эффективность кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$ при их работе в сцинтилляционном датчике в токовом режиме. Быстрая собственная радиоломинесценция $(Li,Na)F-U,Me$ достаточно эффективно возбуждается в случае глубоко проникающей радиации и очень слабо в случае воздействия короткопробежных альфа-частиц. Последнее может быть обусловлено поверхностными дефектами, к числу которых относятся примесные адсорбированные из воздуха атомы водорода (до 5-8 ат.% в слоях до 0,3 мкм). По-видимому водород изменяет структуру приповерхностных слоев кристалла и выступает как гаситель компонент собственной радиоломинесценции в сцинтилляционном акте.

6. Научно-прикладные исследования оказались достаточно результативными. Предложен целый ряд новых разработок на базе диэлектрических кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$, часть из них - на уровне изобретений (а.с. NN 1075764, 1304584, 1382206, 1384028, 1570509 и 1814393). Предложено на уровне изобретения рабочее вещество для термолуминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучений - термолуминофор на основе $LiF-U,Cu$ с весьма высокими в области малых доз параметрами по чувствительности (в несколько раз более высокой, чем у широко распространенного в мировой практике термолуминофора ТЛД-100). Новый термолуминофор $LiF-U,Cu$ внедрен в НИИ онкологии и радиологии г.Бишкек и в Мос.НПО "Радон", г.Москва. Предложена на уровне изобретения шихта для получения низкотемпературного термолуминофора и сам термолуминофор на основе NaF с добавками азотнокислого уранила, фтористого свинца и углекислого натрия. Термолуминофоры $NaF-U,Pb$; $NaF-U,Pb,O$ разработаны для использования в качестве низкотемпературных

детекторов сопровождения рабочих элементов и устройств на базе высокотемпературных сверхпроводников, работающих в полях ионизирующих излучений для определения дозозатрат рентгеновского, гамма- и электронного излучения в линейном диапазоне доз $0,1 \text{ Гр} - 10^2 \text{ Гр}$. Для термоминесцентной дозиметрии тепловых нейтронов предложено использовать рабочее вещество на основе ${}^6\text{LiF-U}$, и ${}^6\text{LiF-U,Cu}$, а также на основе $\text{NaF-}^{235}\text{U,Pb,O}$. Предложены радиофотоминесцентные дозиметры на основе LiF-U,Cu .

Разработаны новые неорганические сцинтилляторы. На уровне изобретений предложен быстрый тканезквивалентный сцинтиллятор для регистрации бета-излучения и электронных потоков (и пучков) на фоне альфа-излучения или протонных потоков при работе в радиационных полях Земли. Предложен также эффективный токовый сцинтиллятор (на основе NaF-U,Cu) для регистрации альфа-излучения. Предложены эффективные сцинтилляторы для регистрации сильноточного импульсного электронного излучения на основе составов LiF-U,Me и NaF-U,Me . Предложено использовать сцинтилляторы на основе кристаллов NaF-U,Cu с красным спектром свечения для создания компактных сцинтиблоков (конструкции типа сцинтиллятор-фотодиод). Предложен эффективный тканезквивалентный безурановый сцинтиллятор с синей компонентой в спектре свечения (λ_m 412 нм) на основе NaF-Pb . Предложен сцинтиллятор для регистрации нейтрино на основе ${}^7\text{Li } {}^{19}\text{F-U,Cu}$, превышающий по эффективности известные нейтринные сцинтилляторы LiF(Nb) , LiF(Ti) и LiF(W) . Предложен эффективный сцинтиллятор на основе кристаллов ${}^6\text{LiF-U,Cu}$ для регистрации нейтронов, удобный для использования в экспериментах по дифракции нейтронов. Сцинтиллятор обладает ярким зеленым свечением (λ_m 520-525 нм) и предназначен для работы с фотодетекторами на основе мультищелочных составов. Предложен также нейтронный сцинтиллятор на основе ${}^6\text{LiF-U,Ti}$ с расширенным в синюю область спектром свечения (дополнительный максимум в спектре свечения при 410 нм), предназначенный для работы с фотодетекторами как на основе мультищелочных, так и сурьмяно-цезиевых составов.

Найдены наиболее ионохромные составы и предложен эффективный способ их окрашивания с использованием циклотронных пучков, обеспечивающий в видимой области спектра только избирательное накопление F_2^- - центров для кристаллов LiF-U,Me и F_3^+ - центров для кристаллов NaF-U,Me . Составы $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ пригодны для создания микролазеров на центрах окраски. Обсуждены механизмы, объясняющие особенности радиационной стойкости кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ в радиационных импульсных полях.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Термолюминесценция облученных кристаллов / Алыбаков А.А., Губанова В.А., Денисов Г.С., Кидибаев М.М. // Тез.докл.IV Всес.симп. "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения". Иркутск, 1982. С.33.

2. А.с. 10756764 СССР. Состав для получения дозиметрического монокристалла на основе фтористого лития / Алыбаков А.А., Денисов Г.С., Кидибаев М.М., Мишин А.Д., Сучеленков В.Н.

3. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Кидибаев М.М. Радиационные дефекты в кристаллах LiF-OH и LiF-U,Na // Тез.докл.V всесоюз.совещ. по радиационной физике и химии кристаллов. Рига, 1983.

4. Alybakov A.A., Bujko V.M., Kidibaev M.M. Thermal destruction of centers due to hydrogen atoms in X-irradiated LiF-OH single crystals // Crystal Research and Technology. 1982. V.18, №11. P. K129-K131.

5. EPR and optical absorption spectra of X-irradiated NaF-U,Li crystals / Alybakov A.A., Kidibaev M.M., Tojchiev N. // Crystal Research and Technology. 1984. V.19, № 11. P. K97-K99.

6. Радиационные дефекты в монокристаллах NaF-U,Li / Алыбаков А.А., Буйко В.М., Кидибаев М.М., Тойчиев Н. // Тез.докл. "Радиационная физика полупроводников и родственных материалов". Ташкент, 1984.

7. Кидибаев М.М. Влияние примеси натрия на оптические свойства кристаллофосфора LiF-U // Материалы VII межреспубл. конф. молодых ученых, посвящ.70-летию образования Кирг. ССР и КП Киргизии. Фрунзе, 1985. С. 66-67.

8. Кидибаев М.М. Изменение спектров оптического поглощения кристаллов LiF-U,Na под действием облучения // Изв. АН Кирг. ССР. 1986. № 2. С.17-18.

9. Алыбаков А.А., Губанова В.А., Кидибаев М.М. Изменение оптических спектров кристаллов LiF-U,Ti под действием радиации // Тез.докл. IX Всес.конф. "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке. Харьков, 1986.

10. Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kidibaev M.M. Anomalous change of absorption spectra of X-irradiated LiF-U and LiF-U,Na crystals when heating // Phys.State.Sol. 1986. V.135, № 1. P. K49-K52.
11. Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kidibaev M.M. Absorption bands of U^{4+} and U^{3+} ions in X-irradiated LiF-U,Me crystals // Phys. Stat. Sol. 1986. V.137, № 3.
12. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Кидибаев М.М. Спектры оптического поглощения облученных кристаллов LiF-U,Cu и их аномальное изменение при нагревании // Изв.АН Кирг.ССР. 1986. №5.
13. Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Буйко В.М. Радиационные эффекты в кристаллах NaF-U,Cu и NaF-U,Ti // Тез.докл. VII Всес.совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1986. С. 304-305.
14. А.с. 1304584 СССР. Неорганический сцинтиллятор / Алыбаков А.А., Кидибаев М.М., Ерухимович С.М. Старцев В.С., Шульгин Б.В.
15. А.с. 1382206 СССР. Неорганический сцинтиллятор / Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Викторов Л.В., Кружалов А.В., Шульгин Б.В.
16. А.с. 1384028 СССР. Термолюминесцентный дозиметр / Алыбаков А.А., Губанова В.А., Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К.
17. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов LiF-U,Sc и LiF-U,Sr / Алыбаков А.А., Кидибаев М.М. Кенжебаев Б.К. и др. // Тез.докл. VI "Всесоюзный симпозиум люминесцентные-приемники и преобразователи ионизирующих излучений". Львов. С. 23
18. Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kidibaev M.M. Thermally stimulated exoelectron emission of X-irradiated LiF-U,Na crystals // 9-th international symposium on exoelectron emission and applications. Wroclaw, Poland, 1988. P.38.
19. Королева Т.С., Кидибаев М.М. Радиационные дефекты в активированных кристаллах LiF-U,Fe // Материалы IX Межреспубл. научн.конф. молодых ученых. Фрунзе, 1988. С. 75-77.
20. Радиационные дефекты в монокристаллах LiF-U,Fe и LiF-U,Pb / Алыбаков А.А., Казакбаева З.М., Кидибаев М.М., Королева Т.С. // Тез.докл. VII Всесоюзн.конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С.165.
21. Губанова В.А., Кидибаев, М.М., Ногаев М.А. Образование и термическая устойчивость F-агрегатных центров в кристаллах фторида натрия,

легированных двойными примесями // Тез.докл. II Республ. конф. по физике твердого тела. Ош, 1989. С. 120.

22. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства активированных кристаллов фтористого натрия / Алыбакова С.А., Кидибаев М.М., Соболев И.А., Обухов В.И. // Тез.докл. II Республ. конф. по физике твердого тела. Ош, 1989. С. 164.

23. Модуляционная люминесцентная и экзoeлектронная спектроскопия кристаллов LiF-U / Кидибаев М.М., Кирпа В.И., Кортов В.С. и др. // Тез.докл. II Республ. конф. по физике твердого тела. Ош, 1989. С.55.

24. Влияние дозы облучения и последующего отжига на образование коллоидных частиц щелочного металла в кристаллах фтористого лития / Кидибаев М.М., Буйко В.М., Казакбаева З.М., Кенжебаев Б.К. // Тез.докл. VII Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. С.182.

25. Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kidibaev M.M. Thermostimulated exoelectron emission of X-irradiated LiF-U,Na single crystals // The 9-th international symposium of exoelectron emission and applications crystals. Wroclaw, Poland, 1989. V.2. P.465-469.

26. Изменение спектров поглощения кристаллов NaF-U,Cu при облучении и последующем нагревании / Алыбаков А.А., Губанова В.А., Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К. // Тез.докл. семинара "Оптика анизотропных сред". М, 1990. С.44.

27. Радиационно-стимулированные эффекты в активированных кристаллах фтористого натрия / Буйко В.М., Казакбаева З.М., Кенжебаев Б.К., Кидибаев М.М. // Тез.докл. V Всесоюз. совещ. "Радиационные гетерогенные процессы". Кемерово, 1990. С.42.

28. Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К., Денисов Г.С. Влияние примеси на образование центров окраски в кристаллофосфорах LiF-U // Тез.докл. II Республ. конф. "Физика твердого тела и новые области ее применения". Караганда, 1990. С.6.

29. Люминесцентные свойства кристаллов фтористого натрия, активированного ионами свинца методом имплантации / Казакбаева З.М., Кидибаев М.М., Багаев С.В. и др. // Свердловск, 1990. Деп. ВИНТИ 15.05.90. № 2592-B90

30. Кенжебаев Б.К., Кидибаев М.М., Денисов Г.С. Жез кошулган фторлуу натрий кр.-ын дозиметриялык жана сцинт.-ыккасисттери. // Жашокумуштуулардын жана кутуу чулардын физика боюнча I-жумурияттык конференциясы. Фрунзе, 1990. С.71-72.
31. А.с. 1570509 СССР. Термомонофтор / Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Кенжебаев Б.К. и др.
32. Казакбаева З.М., Кидибаев М.М., Ногаев М.А. Изменение оптических спектров кристаллов LiF-U,Pb под действием радиации // Структура и свойства моно- и поликристаллических материалов. Фрунзе, 1990. С.16-19.
33. Кидибаев М.М. Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов фторидов лития и натрия // Структура и свойства моно- и поликристаллических материалов. Фрунзе, 1990. С. 21-23.
34. Термостимулированная люминесценция кристаллов LiF-U,Fe и LiF-U,Sc / Кенжебаев Б.К., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К. // Структура и свойства моно- и поликристаллических материалов. Фрунзе, 1990. С. 27-29.
35. Светотехнические материалы на основе фторида натрия / Алыбаков А.А., Кидибаев М.М., Казакбаева З.М. и др. // Тез.докл. Всесоюз. совещ. по материалам для источников света и светотехнич.изделий. Саранск, 1990. С.25.
36. Алыбаков А.А., Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов LiF-U; LiF-U,Sc и LiF-U,Sr // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Свердловск, 1989. С.86-90.
37. Новые парамагнитные центры в кристаллах NaF-Cu и влияние на них ионизирующего излучения / Кенжебаев Б.К., Кидибаев М.М., Тойчиев Н., Жолдошев Б. // Тез.докл. I Регион.конф.республик Средней Азии и Казахстана "Радиационная физика твердого тела". Самарканд, 1991.
38. Manifestation of a Dynamical Jahn-Teller Effect in the Excitation Spectra of NaF-U,Pb²⁺ Single Crystals / Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kazakbaeva Z.M., Kidibaev M.M. // Phys.Stat.Sol.(b). 1991. V.167. P.k73-k74.
39. Kidibaev M.M., Kazakbaeva Z.M., Gubanova V.A. Thermostimulated Luminescence (TSL) of NaF-U,Pb single crystals // Int.Symposium Luminescent Detectors and Transformes of Ionizing Radiation. Riga, 1991.

40. TSEE and TSL doped NaF single crystals / Kidibaev M.M., Kazakbaeva Z.M., KENZHEBAEV B.K., Esengeldiev A. / Proc.10-th Int.Symp.on Exoelectron Emission and Appl. Tbilisi, 1991. P.356.

41. А.с. 1814393 СССР. Шихта для получения термоллюминофора / Кидибаев М.М., Алыбаков А.А., Казакбаева З.М. и др.

42. Термостимулированная люминесценция активированных кристаллов NaF-U,Pb / Казакбаева З.М., Огородников И.Н., Кидибаев М.М. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 1992. Т.56, № 1. С.48-53.

43. The Study of Color Centers in NaF-U Single Crystals Co-doped with Pb²⁺ / Alybakov A.A., Gubanov V.A., Kazakbaeva Z.M., Kidibaev M.M.//Crystal Research. 1992. V.27, № 3. P.K45-K48.

44. Кидибаев М.М., Тойчиев Н. Спектры ЭПР ионов U⁵⁺ в облученных кристаллах LiF-U,Me / /Изв.АН Респ.Кыргызстан. сер. физ.-тех. Фрунзе, 1991. № 2. С.71-73.

45. Термоллюминесцентные детекторы и кристаллофосфор для ультрафиолет. обл. на основе фторидов щелочных металлов / Алыбаков А.А., Жапарова С.А., Кидибаев М.М., Королева Т.С. // Тез.докл. Российской научно-технич.конф. по физике диэлектриков с международным участием "Диэлектрик-93". СПб., 1993. С.167-168.

46. Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiH и LiF (NaF) / Бетенекова Т.А., Шульгин Б.В., Алыбаков А.А., Кидибаев М.М., Казакбаева З.М. // Тез. докл. Межгосударств. конф. "Сцинтилляторы-93". Харьков, 1993. С.36.

47. Изменение зарядового состояния примесных ионов U⁶⁺ в кристаллах LiF-U,Me / Алыбаков А.А., Кидибаев М.М., Королева Т.С. и др. // Тез.докл. VIII конф. по радиационной физике и химии неорганич. материалов РФХ-8. Томск, 1993. С.34-35.

48. Kidibaev M.M., Koroleva T.S. Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) and thermoluminescence (TSL) of X-irradiated LiF-U,Me crystals // Book of Abstracts 11-th Int.Symposium of Exoelectron emission. Poland, 1994. P.74.

49. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Умурзаков Б.С. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов LiF-U,Me // Информ.листок № 38 (7145). Бишкек, 1995. С.1-7.

50. Some properties of scintillators on the basis of LiF and NaF single crystals / Kidibaev M.M., Koroleva T.S. et al. // Int.Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT-95. The Netherlands, 1995. P.147.

51. Some properties of scintillators on the basis of the LiF and NaF single crystals. / Kidibaev M.M., Koroleva T.S. et al. // Тез.докл.Технического совещания "Циклотроны и их применение". Екатеринбург, 1995. С.40-42.

52. Умурзаков Б.С., Королева Т.С., Кидибаев М.М. Влияние акцепторной примеси на эффективность перестраиваемых лазеров на центрах окраски // Материалы международной научно-практической конф."Новое в лазерной медицине". Бишкек, 1995. С.181-183.

53. Исследование термической устойчивости радиационных дефектов в активированных кристаллах LiF-U,Zn / Алыбаков А.А., Королева Т.С., Кидибаев М.М. и др. // Тез.докл. 9-й Международн.конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-9). Томск, 1996. С.10-11.

54. Влияние второй катионной примеси на эффективность образования электронных центров окраски в кристаллах LiF-U,Me / Королева Т.С., Губанова В.А., Умурзаков Б.С., Кидибаев М.М. // Тез.докл. Казахстанской научной конф.по физике твердого тела. Караганда, 1996. С.63.

55. Исследование влияния второй примеси на эффективность образования электронных центров окраски в кристаллах LiF-U. / Королева Т.С., Губанова В.А., Кидибаев М.М., Умурзаков Б.С. // Тез. докл. Международной конф. "Физика и промышленность" ФИЗПРОМ-96. (г.Голицино, Московской обл.). Голицино, 1996. С. 275-276.

56. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Умурзаков Б.С. Стабилизация центров окраски примесью цинка в кристаллах LiF-U // Тез. докл. Междунар. конф. по проблемам развития естественных наук. Каракол, 1996.

57. Kidibaev M.M., Koroleva T.S., Umurzakov B.S. Thermal destruction of centers due to uranium ions in X-irradiated LiF-U,Me single crystals // Int.conf. "Advanced optical materials and devaces". Book of Abstracts. Riga, 1996. P. 137.

58. Анализ энергетических распределений ионов, обратно рассеянных монокристаллами фторида лития и кальция, активированных тяжелыми примесными ионами / Багаев С.В., Казак Л.А., Шульгин Б.В., Алыбаков А.А., Кидибаев М.М. // Межвуз. сб. научных трудов "Физика ион-атомных столкновений в твердых телах". Екатеринбург, 1996. С.112-121.

59. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Умурзаков Б.С. Генерация центров окраски и их термоустойчивость в кристаллах LiF-U,Me // Межвуз. сб. "Детектирование ионизирующих излучений". Екатеринбург: УГТУ, 1996. С.15-23.

60. Королева Т.С., Кидибаев М.М., Умурзаков Б.С. Термоллюминесцентные детекторы для целей клинической дозиметрии на основе кристаллов фторида лития // Тез. докл. научно-практ. конф. с междунар. участием "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности". СПб, 1997. Т.3. С.113-114.

Подписано в печать	15.09.97.	Формат 60x84 1/16
Бумага типографская	Плоская печать	Усл. п. л. 2,56
Уч.-изд.л. 2.33	Тираж 100	Заказ 188 Бесплатно

Издательство УГТУ

620002, Екатеринбург, Мира, 19

Учебно-методический центр УГТУ, Центр оперативной полиграфии

620002, Екатеринбург, Мира, 17