

**Национальная академия наук Кыргызской Республики  
Институт физики**

На правах рукописи

**Мусаев Капен**

**ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ И РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ  
ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ**

**Специальность 01.04.07 - физика твердого тела**

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

**Бишкек-1999**

Работа выполнена в Иссык-Кульском государственном университете  
имени К.Тыныстанова

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор КИДИБАЕВ М.М.
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор АРАПОВ Б.А.  
кандидат физико-математических наук  
УМУРЗАКОВ Б.С.
- Ведущая организация: Уральский государственный технический  
университет им. С.М.Кирова.

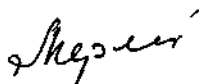
Защита состоится « 11 » февраля 2000 г. в 14-00 часов на заседании  
Специализированного совета Д 01.97.65 по присуждению ученых степеней  
доктора и кандидата наук в Институте физики НАН Кыргызской Республики по  
адресу:

720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
НАН Кыргызской Республики.

Автореферат разослан « 29 » декабря, 1999г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета, к.ф.-м.н.



Меренкова Л.К.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Фториды щелочных металлов, относящиеся к числу ионных кристаллов с кубической кристаллической структурой, в течение многих лет являются предметом многочисленных исследований. Они не только были и остаются модельными матрицами, исследование которых способствует решению многих проблем физики твердого тела фундаментального характера, но и находят все более широкое практическое применение в качестве оптических материалов для вакуумного ультрафиолетового диапазона, термоминесцентных дозиметров ионизирующих излучений, сцинтилляционных детекторов заряженных частиц, активных сред для перестраиваемых лазеров на центрах окраски. Последние три связаны с наличием в кристаллах примесных и радиационных дефектов, но до настоящего времени не установлены критерии, позволяющие предсказать изменение свойств кристаллов, связанное с введением конкретных примесей и с действием ионизирующих излучений; подбор активаторов и их комбинаций ведется эмпирически.

Фтористый литий, отличающийся малым эффективным атомным номером и являющийся по этой причине тканезквивалентным материалом, служит основой 70 % термоминифоров, используемых в качестве дозиметров, но оптимальные комбинации активаторов, обеспечивающие как высокую чувствительность к малым дозам облучения, так и широкий диапазон линейности дозовой зависимости интенсивности термоминесцентного свечения, пока еще не найдены.

Эффективный атомный номер фторида натрия тоже не очень сильно отличается от эффективного атомного номера биологической ткани (он близок к эффективному атомному номеру костной ткани), так что NaF также может оказаться материалом, полезным в термоминесцентной и сцинтилляционной дозиметрии. В связи с этим исследование активированных кристаллов LiF и NaF является актуальным и представляет определенный научный и практический интерес.

В качестве основного активатора использовался уран, обуславливающий яркую фотолюминесценцию кристаллов LiF и NaF с близким к единице квантовым выходом. Выбор соактиваторов проведен в рамках кристаллохимического подхода. В качестве соактиватора выбрана медь, добавление которой в соответствии с кристаллохимическим подходом, а также согласно некоторым литературным данным может приводить к повышению эффективности некоторых термоминифоров. Актуальность и перспективность разработки люминесцентных составов на основе

соактивированных кристаллов (Li, Na) F-U, Me была установлена еще в 70-80-е годы профессором Аскарбеком Алыбаковым и его школой (Институт физики НАН Кыргызской Республики).

Целью работы являлись синтез и исследование радиационно-оптических свойств кристаллов LiF-U,Cu и NaF-U,Cu в плане выяснения возможности их практического использования в качестве термолюминесцентных дозиметров и сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений.

#### **Защищаемые положения:**

1. Результаты экспериментального исследования влияния примеси меди на образование и устойчивость центров окраски в кристаллах (Li,Na)F-U.
2. Установление механизма люминесценции и влияние примеси меди на скорость формирования и преобразования урановых центров.
3. Обнаружение короткой компоненты свечения кристаллов (Li, Na)F-U.
4. Создание эффективных детекторов ионизирующих излучений и низковольтных катодолюминофоров на основе кристаллов (Li, Na)F-U.

#### **Научная новизна.**

1. Исследовано влияние примеси меди на эффективность образования, кинетику накопления и термическую устойчивость радиационных центров в кристаллах (Li, Na)F-U.
2. Установлено, что ионы меди способствуют повышенному вхождению ионов урана в решетку (Li, Na)F.
3. Методом ЭПР определены параметры Cu-центра, показано его влияние на природу и скорость зарядовой эволюции ионов  $U^{6+}$ .
4. Обнаружены новые высокотемпературные пики ТСЛ, обусловленные глубокими ловушками, что подтверждается результатами по экзоэмиссии.
5. Установлены компоненты различной длительности в спектре сцинтилляций кристаллов (Li, Na)F-U

#### **Практическая ценность.**

1. Предложен новый детектор ионизирующих излучений на основе кристалла LiF-U,Cu, обладающий изолированным термопиком, линейной дозовой зависимостью и отличающийся малой расходимостью результатов.
2. Предложен новый детектор на базе кристалла NaF-U,Cu для регистрации потока электронов, существенно превосходящий эталонный сцинтиллятор CsI-Tl.

3. Экспериментальные результаты позволяют рекомендовать кристаллы NaF-U,Cu в качестве быстродействующих детекторов для комплектации p-i-n фотодиодных сцинтиблоков.
4. Наличие глубоких ловушек в кристаллах LiF-U,Cu и NaF-U,Cu позволяет вести дальнейшие работы по созданию детекторов для высокотемпературной дозиметрии.

#### **Достоверность результатов**

Достоверность результатов обеспечена следующим:

- применением известных и апробированных методов и методик;
- статистической обработкой экспериментальных результатов;
- периодической поверкой приборов и оборудования на соответствие требованиям метрологии.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы были доложены и обсуждались на I Всероссийском симпозиуме "Твердотельные детекторы ионизирующих излучений (ТТД-97)" (Екатеринбург, 1997), на III Международном симпозиуме "Люминесцентные детекторы и преобразователи ионизирующих излучений (LUMDETR-97)", (Польша, 1997), на конференции (с международным участием) по радиационной физике, посвященной памяти А.Алыбакова (Кыргызская Республика, г.Каракол, 1999).

По материалам диссертации опубликовано 15 работ

Материалы наших публикаций вошли в монографию Кидибаева М.М. "Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F-U, Me" (Каракол-Екатеринбург, 1999 г.).

#### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Полный объем работы - 111 страниц, включая 11 таблиц, 44 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 192 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Первая глава является обзорной и отражает современное состояние рассматриваемых в диссертации вопросов. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методика выращивания кристаллов, подготовка образцов, использованное при выполнении исследований оборудование, методика эксперимента и обработки экспериментальных данных.

В третьей главе изложены результаты исследования спектров оптического поглощения кристаллов  $\text{MeF-U,Cu}$  и их радиационно-индуцированных изменений, связанных с изменением зарядового состояния активатора, образованием электронных центров окраски и коллоидных частиц щелочного металла.

Четвертая глава посвящена исследованию термообесцвечивания и термовысвечивания облученных кристаллов, а также их дозиметрических возможностей.

В пятой главе приведены результаты исследования радиоломинесценции кристаллов  $\text{MeF-U,Cu}$  при различных видах возбуждения и их сцинтилляционных свойств.

В выводах сформулированы основные результаты работы.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении раскрыта актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая ценность проделанной работы.

В первой главе приведен краткий обзор литературных данных, касающихся изменения спектров поглощения кристаллов фторидов щелочных металлов при облучении и влияния примесей на этот процесс. Рассмотрены вопросы термической устойчивости центров окраски, термолуминесценции и термолуминесцентной дозиметрии, приведены характеристики основных классов сцинтилляторов. В конце главы сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе описаны методика выращивания исследуемых кристаллов и приготовления образцов, приборы и оборудование для проведения экспериментов, методика проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных.

Исследованные кристаллы были выращены из реактивов «ос.ч.» на воздухе в платиновых тиглях усовершенствованным методом Киропулоса, позволяющим получать более совершенные кристаллы с меньшей плотностью дислокаций.

Примесь урана добавлялась в шихту в виде азотнокислого уранила в количестве 0,001-0,1 мол.%, примесь меди - в виде  $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в количестве 0,005-0,1 мол.%

Кристаллы перед исследованием отжигались при температуре 800 К в течение одного часа и охлаждались до комнатной температуры вместе с печью.

Для создания в кристаллической решетке радиационных дефектов образцы подвергались рентгеновскому облучению (трубка ИБПВ1-60-W, 55кВ, 10 МА). Для сравнения эффективностей окрашивания проводилось также облучение ионными пучками гелия и азота.

Спектры поглощения образцов в видимой и ультрафиолетовой области измерялись на спектрофотометре SP8-100 с использованием азотного кристата, в конструкции которого была предусмотрена возможность нагревания образца.

Исследования термолуминесценции проводились в интервале температур 300-700 К при линейном нагревании со скоростью 1,6 К/с; для регистрации свечения использовался фотоумножитель ФЭУ-106.

Исследование спектров рентгенолюминесценции, сцинтилляционных свойств и термокатоэлектронной эмиссии кристаллов производилось в лабораториях УГТУ (г. Екатеринбург) на установках, сконструированных и собранных сотрудниками университета.

В третьей главе отражены результаты исследования спектров поглощения облученных кристаллов (Li,Na)F-U,Cu, образования центров окраски, коллоидообразования и кинетики накопления центров окраски. Многочисленными исследованиями кристаллов фторидов лития и натрия, активированных ураном, установлено, что наиболее интенсивные линии в спектре поглощения этих кристаллов обусловлены ионами шестивалентного урана  $U^{6+}$ . Добавление меди в качестве соактиватора не приводит к появлению каких-либо новых линий поглощения, но вызывает усиление поглощения, обусловленного примесью урана. Эти результаты позволяют заключить, что соактиватор-медь способствует вхождению урана в кристаллическую решетку фторидов лития и натрия.

Рентгеновское облучение приводит к постепенному ослаблению полос поглощения, обусловленных ионами  $U^{6+}$ , и одновременному появлению новых слабых полос поглощения. На начальных стадиях облучения в спектре поглощения LiF-U,Cu появляются новые полосы при 563, 552 и 524 нм, а при длительном облучении еще одна полоса при 518 нм (рис.1). В спектре кристаллов NaF-U,Cu при облучении появляются слабые полосы с максимумами при 581 и 554 нм. Зависимость интенсивности новых полос от времени облучения различна. Так, в спектре LiF-U,Cu полоса при 563 нм достигает максимальной интенсивности после ~1 часа облучения, а при дальнейшем облучении ослабляется. Полоса при 524 нм монотонно усиливается и

после 8-10 часов облучения становится самой интенсивной. Полоса 518 нм, появляющаяся после ~6 часов облучения, также монотонно усиливается. Такие же изменения в спектрах поглощения происходят и при облучении кристаллов NaF:U,Cu. Полоса при 581 нм достигает максимальной интенсивности после ~1 часа облучения, а затем ослабляется, полоса при 554 нм монотонно усиливается и достигает насыщения после ~12 часов облучения.

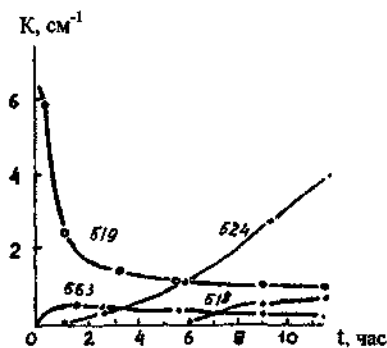


Рис.1. Изменение интенсивности полосы поглощения ионов  $U^{6+}$  (519 нм) и новых полос поглощения (518, 524 и 563 нм) в спектре кристалла LiF:U,Cu в зависимости от длительности рентгеновского облучения. Мощность дозы  $9 \cdot 10^3$  Гр/ч.

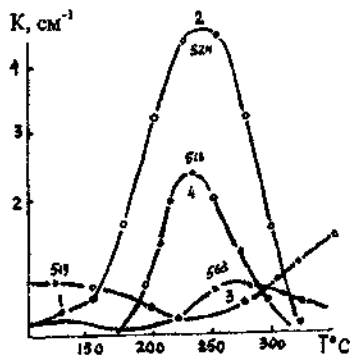
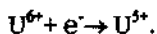


Рис.2. Изменение интенсивности полос поглощения в спектре облученного кристалла LiF:U,Cu в зависимости от температуры отжига.

Наблюдение у облученных образцов спектров ЭПР, обусловленных ионами  $U^{5+}$ , позволяет заключить, что при облучении происходит изменение зарядового состояния ионов урана в результате захвата ими электронов:



Исследование зависимости интенсивности линий в спектрах ЭПР облученных кристаллов от длительности облучения показало, что для всех линий характерна общая закономерность. Интенсивности линий быстро увеличиваются в начале облучения, достигая максимальной величины примерно после 1 часа облучения, а затем уменьшаются. Такая зависимость позволяет предположить, что ослабление



линий в спектрах ЭПР связано с дальнейшим изменением зарядового состояния урана:



На наличие нескольких этапов радиационно-стимулированного процесса изменения заряда указывают и различные дозовые зависимости интенсивности новых полос поглощения (рис.1). Можно полагать, что с первым этапом этого превращения ( $U^{6+} \rightarrow U^{5+}$ ) связаны полосы, появляющиеся при облучении первыми (563 нм у LiF-U,Cu, 581 нм у NaF-U,Cu). Ослабление этих полос и появление новых полос при 524 нм у LiF-U,Cu, 554 нм у NaF-U,Cu при продолжительности облучения более 1 часа свидетельствует в пользу существования второго этапа радиационно-стимулированного изменения заряда:



С превращением  $U^{4+} \rightarrow U^{3+}$  связано, по-видимому, появление полосы поглощения при 518 нм в спектре LiF-U,Cu после 6 часов облучения (у NaF-U,Cu аналогичная полоса не зарегистрирована). Дополнительные аргументы в пользу такой интерпретации дают результаты исследования отжига облученных кристаллов (рис.2). Ослабление полосы поглощения 563 нм, приписанной ионам  $U^{5+}$ , в спектре облученного кристалла LiF-U,Cu на начальных стадиях отжига указывает на уменьшение количества ответственных за нее ионов примеси. Это возможно в том случае, если происходит превращение  $U^{5+} + h^+ \rightarrow U^{6+}$  или  $U^{5+} + e^- \rightarrow U^{4+}$ . Однако в начале отжига линии поглощения, обусловленные ионами  $U^{6+}$ , не только не усиливаются, но даже немного ослабляются (рис.2), что исключает превращение  $U^{5+} \rightarrow U^{6+}$ . Вместе с тем линия 524 нм, отнесенная к ионам  $U^{4+}$ , на начальных стадиях отжига усиливается, что свидетельствует о продолжающемся превращении  $U^{5+} \rightarrow U^{4+}$  в результате захвата электронов, высвобождающихся при термическом разрушении электронных центров окраски. Позже всех других полос поглощения при облучении кристаллов LiF-U,Cu появляется полоса поглощения 518 нм (рис.1). При отжиге она появляется и у кристаллов, облученных меньшей дозой, и вместе с тем при дальнейшем нагревании она исчезает раньше остальных полос (рис.2). Такие особенности ее поведения позволяют отнести эту полосу к ионам  $U^{3+}$ . Ослабление полос поглощения  $U^{6+}$  на начальных стадиях отжига до температур 220-230°C указывает на то, что количество ионов  $U^{6+}$  продолжает уменьшаться в результате захвата электронов, высвобождаемых из центров окраски. Но на начальной стадии отжига ослабляется и полоса поглощения ионов  $U^{5+}$ , что позволяет сделать

заключение, что при температурах менее  $\sim 220^\circ\text{C}$  эффективность процесса  $\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{5+}$  ниже, чем превращения  $\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ .

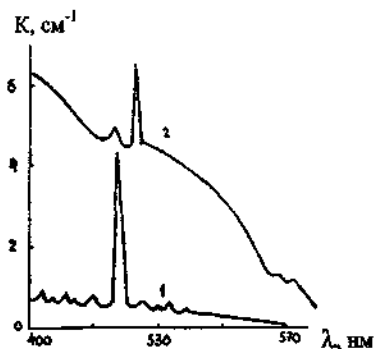


Рис.3.Изменение спектра поглощения кристалла LiF:U,Cu под действием рентгеновского облучения:  
 1- до облучения;  
 2- после облучения при комнатной температуре дозой  $13,5 \cdot 10^5$  Гр.  
 $T_{\text{пл.}} = 90 \text{ К.}$

При больших дозах облучения (более  $10^5$  Гр) в спектре кристаллов LiF-U,Cu зарегистрированы очень широкие интенсивные полосы поглощения (рис.3). Отжиг приводит к появлению подобных полос поглощения и в спектрах кристаллов, облученных меньшими дозами. Сопоставление с литературными данными позволяет заключить, что появление этих полос поглощения связано с образованием в кристаллах коллоидных частиц щелочного металла. Анализ эволюции этих полос поглощения в процессе отжига указывает на то, что более длинноволновая полоса связана с более крупными частицами. Ее интенсивность максимальна после отжига при  $200\text{-}225^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах отжига ее интенсивность уменьшается, но одновременно усиливается коротковолновая полоса, что объясняется увеличением концентрации мелких коллоидных частиц в результате термического разрушения более крупных частиц. На основании сопоставления с теоретически рассчитанными спектрами сделано заключение о том, что за поглощение в области  $500\text{-}510 \text{ нм}$  ответственны частицы с радиусом около  $25\text{-}30 \text{ нм}$ , а в области  $530\text{-}540 \text{ нм}$  - частицы с радиусом около  $40 \text{ нм}$ .

Под действием ионизирующих излучений в кристаллах происходят сложные радиационно-индуцированные процессы, приводящие к образованию электронных и дырочных центров окраски. В спектрах поглощения активированных кристаллов NaF(LiF), измеренных при температуре жидкого азота, полоса поглощения F-центров расположена при  $333 \text{ нм}$  ( $250 \text{ нм}$ ), полоса F<sub>2</sub>-центров при  $499 \text{ нм}$  ( $440 \text{ нм}$ ), полоса F<sub>2</sub><sup>+</sup>-центров при  $730 \text{ нм}$  ( $643 \text{ нм}$ ). Добавление соактиватора-меди приводит к

повышению эффективности образования как F-, так и F-агрегатных центров в обоих кристаллах.

Исследована кинетика накопления F<sub>2</sub>-центров окраски. Общие закономерности накопления центров окраски едины. На начальной стадии облучения наблюдается быстрый рост числа центров окраски, затем он постепенно замедляется и переходит к линейной стадии. Кинетические кривые описаны суммой экспоненциальной и линейной составляющих:  $N=n_0[1-e^{(-bt)}]+at$ . Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кинетического уравнения накопления F<sub>2</sub>- центров

Кристалл	$\rho_0, \text{см}^{-1}$	$b, \text{мин}^{-1}$	$a, \text{см}^{-1} \text{мин}^{-1}$
LiF-U	23	0,66	0,017
LiF-U,Cu	40	0,69	0,040
NaF-U	17	0,17	0,041
NaF-U,Cu	21	0,76	0,062

Из таблицы видно, что добавление соактиватора-меди приводит к повышению как скоростей накопления центров окраски, так и уровня насыщения экспоненциальной стадии. Результаты объяснены на основании современных представлений о механизмах образования центров окраски.

Для сопоставления эффективностей окрашивания проведены эксперименты по облучению кристаллов циклотронными пучками ионов гелия и азота. Установлено, что у кристаллов LiF-U,Cu в обоих случаях спектр поглощения в видимой области представлен монополосой F<sub>2</sub>-центров с максимумом при 442 нм. У кристаллов NaF-U,Cu при облучении ионами гелия в видимой области наводится также единственная полоса поглощения с максимумом около 520 нм, обусловленная F<sub>3</sub><sup>+</sup>-центрами окраски; облучение ионами азота приводит к появлению сложной полосы в области 500-600 нм с несколькими максимумами. Облучение ионными пучками является очень эффективным - в кристаллах LiF-U,Cu за 20 с облучения наводится полоса поглощения с оптической плотностью ~1000 см<sup>-1</sup> - и может оказаться весьма перспективным в плане создания большой концентрации центров окраски.

В четвертой главе изложены результаты исследований термической устойчивости центров окраски, термостимулированной люминесценции кристаллов (Li,Na)F-U,Cu и их дозиметрических свойств. Установлено, что добавление соактиватора-меди в обоих случаях приводит к повышению термической

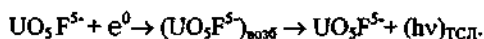
устойчивости центров окраски, перекрывающей уменьшение устойчивости, вызванное основным активатором-ураном (табл.2).

Таблица 2. Энергия активации термического разрушения центров окраски в кристаллах LiF и NaF

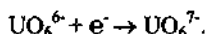
Кристалл	F-центры			F <sub>2</sub> -центры			(F <sub>2</sub> +F <sub>3</sub> )-центры		
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	g	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	g	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	g
NaF	456	104	1,13	-	-	-	420	58	1,02
NaF:U	450	72	1,10	-	-	-	398	40	0,96
NaF:U,Cu	467	126	1,16	-	-	-	436	62	1,07
LiF:U	-	-	-	488	98	1,14	-	-	-
LiF:U,Cu	-	-	-	565	68	2,08	-	-	-

В спектрах термостимулированной люминесценции кристаллов NaF-U и NaF-U,Cu наблюдаются 4 пика термовысвечивания. Добавление соактиватора-меди приводит к некоторому усилению низкотемпературных пиков и ослаблению самого высокотемпературного, причем первый пик термовысвечивания, расположенный у кристалла NaF-U около 70 °С, у кристалла NaF-U,Cu смещен на 10-15°С в низкотемпературную область. У кристаллов LiF-U,Cu основные пики расположены около 110 и 280 °С, между ними наблюдается два очень слабых термопика. Исследование спектрального состава термолуминесцентного излучения показало, что у кристаллов LiF-U и LiF-U,Cu во всех термопиках оно охватывает область 480-580 нм, а у кристаллов NaF-U и NaF-U,Cu - 530-600 нм, что соответствует области фотолуминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовым светом, и позволяет заключить, что центрами свечения являются урансодержащие центры, причем уран в них находится в шестизарядном состоянии.

На основании сопоставления результатов исследования изменения спектров активаторного поглощения кристаллов LiF-U,Cu при облучении и последующем отжиге, термоустойчивости центров окраски, термовысвечивания и литературных данных о спектральном составе термолуминесцентного излучения кристаллов LiF-U при различных температурах выше комнатной сделано заключение о том, что первый термопик связан с возбуждением и последующей излучательной релаксацией нетрансформированных облучением центров  $UO_5F^{5+}$ :



За высокотемпературный пик ответственны центры  $UO_6^{6+}$ , в которых зарядовое состояние урана при облучении изменилось в результате захвата электрона:



При нагревании происходит терморазрушение  $(X_3)_{\text{вас}}$ -центров с высвобождением дырки и рекомбинация, которая через стадию возбуждения приводит к излучению:



Кристаллы фторида лития, благодаря тому, что их эффективный атомный номер близок к эффективному атомному номеру биологической ткани, широко используются в качестве термолюминесцентных дозиметров. Для улучшения дозиметрических свойств фторида лития используются различные добавки. Проведенные нами исследования термолюминесценции облученных кристаллов LiF-U,Cu показали, что дозиметрические свойства этих кристаллов лучше, чем признанных изобретением кристаллов LiF-U,Na, взятых в качестве образца сравнения. Эти кристаллы имеют изолированный пик термовысвечивания при 110 °С, интенсивность которого пропорциональна дозе облучения, кроме того они не требуют дополнительной термообработки при их многократном использовании. Об этом свидетельствуют результаты исследования сходимости показаний, разброс значений находится в пределах 7-9%. Потери дозиметрической информации при хранении в течение 10 суток не превышали 10-12%.

Кристаллы рекомендованы для использования в качестве термолюминесцентных дозиметров и на основании результатов испытаний, проведенных в лаборатории высоких энергий КыргызНИИ онкологии и радиологии, приняты для использования в клинической практике при фантомном моделировании и диагностической отработке индивидуальных планов лечения онкологических больных.

Поскольку эффективный атомный номер фторида натрия (10,2) не очень сильно отличается от  $Z_{\text{эф}}$  биологической ткани (7,42), этот материал также может оказаться пригодным для термолюминесцентной дозиметрии.

Мы исследовали термолюминесценцию кристаллов NaF-Cu, для которых характерна кривая термовысвечивания с тремя пиками. Спектральный состав соответствует сине-зеленой области и имеет максимум около 500 нм. Интенсивность термовысвечивания в широком интервале доз облучения пропорциональна полученной дозе.

В пятой главе приведены результаты исследования рентгенолюминесценции и сцинтилляционных свойств активированных кристаллов LiF и NaF и возможности использования их в качестве сцинтилляторов для регистрации нейтронов и нейтрино.

Исследованные нами кристаллы давали характерное свечение под действием рентгеновского излучения. Совпадение областей основного свечения рентгено- и фотолюминесценции (500-560нм для LiF, 530-600 нм для NaF) свидетельствует о возбуждении одних и тех же ураносодержащих центров. В спектре рентгенолюминесценции кристалла NaF-U,Cu присутствует слабая дополнительная полоса свечения в области 510 нм, связанная с соактиватором-медью, что подтверждено исследованием спектров поглощения, ЭПР и рентгенолюминесценции специально выращенных кристаллов NaF-Cu. Добавление соактиватора-меди увеличивает интенсивность свечения кристаллов (Li,Na)F-U; это является подтверждением вывода о том, что примесь меди способствует вхождению в кристалл основного активатора - урана. Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiF и NaF исследованы как в импульсном, так и в токовом режиме. В качестве эталона использовался CsI-Tl. Источниками возбуждения служили радионуклиды  $^{239}\text{Pu}$ , испускающий  $\alpha$ -частицы с энергией 5,12МэВ, и  $^{90}\text{Sr}$ , испускающий  $\beta$ -частицы с энергией >2,2 МэВ, а также электронный пучок от ускорителя МИРА-2Д ( $E=150$  кэВ,  $j=0,1$  А/см<sup>2</sup>, длительность импульсов 10 нс). В таблице 3 приведены результаты исследования сцинтилляционной эффективности кристаллов при импульсном возбуждении пучком электронов.

Таблица 3. Сцинтилляционный выход активированных кристаллов MeF при импульсном возбуждении электронным пучком

Кристалл	Импульсный режим		Точковый режим
	$C_{\text{имп}}(\%)$	$B_{\text{д}}(\%)$	$C_{\text{точ}}(\%)$
LiF + 0,01 м. % U	42	4,2	8,2
LiF + 0,01 м. % U + 0,01м. % Cu	38	2,8	12,5
NaF + 0,01 м. % U	30	2,5	59
NaF + 0,01 м. % U + 0,01м. % Cu	34	2,8	137
CsI-Tl (эталон)	100	100	100

Установлено, что исследованные нами кристаллы MeF-U и MeF-U,Cu имеют невысокую сцинтилляционную эффективность в импульсном режиме - не более 42% относительно CsI-Tl. Однако при работе в токовом режиме кристаллы NaF-U,Cu отличаются высокой эффективностью, превышающей эффективность эталона в 1,37 раза. Максимум излучения приходится на 550-560 нм, коэффициент поглощения для  $\lambda=560$  нм составляет  $0,06$  см<sup>-1</sup>.

Таблица 4. Сцинтилляционная эффективность кристаллов NaF-U,Cu при работе в токовом режиме

Состав шихты, мол. %			С <sub>отн</sub>	Разрешение, пар линий/мм
NaF	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub>		
99,998	0,001	0,001	0,05	20-25
99,98	0,01	0,01	1,37	20-25
99,96	0,02	0,02	1,40	20-25
99,90	0,05	0,05	1,35	20-25
99,80	0,10	0,10	0,08	20
			1,00	

Результаты исследования сцинтилляционных свойств кристаллов NaF-U,Cu с различным содержанием активатора и соактиватора (таблица 4) показали, что высокой сцинтилляционной эффективностью обладают кристаллы, в которых суммарное содержание примесей (активатора и соактиватора) составляет не менее 0,02 мол.% и не превышает 0,1 мол.%. При более низкой и более высокой концентрации примесей сцинтилляционная эффективность кристаллов NaF-U,Cu составляет всего 5-8% относительно CsI-Tl. Благодаря своей прозрачности ( $k = 0,06 \text{ см}^{-1}$  для  $\lambda = 560 \text{ нм}$ ), высокому пространственному разрешению (20-25 разрешаемых пар линий на 1 мм) и сдвинутому в желто-оранжевую (550-560 нм) область спектру свечения, они пригодны для работы с волоконно-оптическими линиями связи высокого разрешения и для работы в р-п-фотодиодных сцинтимодулях при создании на их основе компактных детекторов излучения.

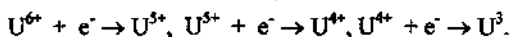
Была исследована также сцинтилляционная эффективность кристаллов NaF-Cu при  $\alpha$  и  $\beta$  - возбуждениях. Оказалось, что чувствительность кристаллов NaF-Cu к  $\beta$ -излучению на 1-2 порядка выше, чем к  $\alpha$ -излучению. Это позволяет рекомендовать эти кристаллы для избирательной дозиметрии  $\beta$ - и электронного излучения на фоне  $\alpha$ -излучения.

## Основные результаты работы

1. Выбор активатора проведен в рамках кристаллохимического подхода с использованием варианта периодической системы Менделеева с малыми подгруппами Годовикова. Синтезированы кристаллы LiF-U,Cu и NaF-U,Cu. Установлено, что добавление меди в качестве соактиватора способствует вхождению

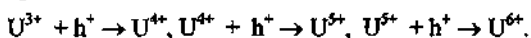
в решетку фторидов лития и натрия основного активатора – урана, повышает их изоморфную емкость.

2. Показано, что в результате воздействия ионизирующих излучений происходит изменение зарядового состояния ионов урана:



Идентифицированы полосы поглощения, обусловленные ионами  $U^{5+}$ ,  $U^{4+}$  и  $U^{3+}$ .

3. Процесс изменения зарядового состояния урана путем захвата электронов продолжается на начальных стадиях отжига облученных кристаллов. При продолжающемся нагревании начинают преобладать процессы обратной эволюции, приводящие в конечном итоге к восстановлению первоначального состояния примесных ионов:



4. Исследовано влияние соактиватора-меди на образование и устойчивость электронных центров окраски в кристаллах  $MeF:U$ . Установлено, что добавление соактиватора приводит к повышению как эффективности образования, так и термической устойчивости центров окраски. Определены параметры кинетического уравнения, описывающего накопление центров окраски.

5. Показано, что повышение эффективности окрашивания и термоустойчивости центров окраски приводит к их ускоренной агрегации и образованию в процессе облучения коллоидального щелочного металла.

6. Показано, что облучение пучками ионов гелия с энергией 4,6 МэВ приводит к избирательному окрашиванию кристаллов, наводя в видимой области спектра монополосу поглощения  $F_2$ -центров в случае  $LiF$  и  $F_3^-$ -центров в случае  $NaF$ , причем за 15-20 с достигается оптическая плотность  $1000 \text{ см}^{-1}$ .

7. Установлено, что кристаллы  $LiF-U,Cu$  обладают изолированным пиком термовысвечивания с максимумом при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , интенсивность которого прямо пропорциональна дозе в широком интервале доз. Высокая интенсивность свечения, соответствие его спектрального состава области максимальной чувствительности большинства фотоумножителей и фотодиодов, хорошая сходимость результатов и небольшой фединг (не более 10-12% за 10 суток хранения), а также результаты клинических испытаний, проведенных в КырНИИ онкологии и радиологии, указывают на пригодность этих кристаллов для использования в качестве термолюминесцентных дозиметров. Для кристаллов  $LiF-U,Cu$  и  $NaF-U,Cu$  установлены новые пики термостимулированной люминесценции при повышенных



температурах 706-710 К (433-437 °С) и >750 (>477 °С), обусловленные глубокими ловушками, что подтверждается экспериментами по термостимулированной экзoeлектронной эмиссии. Это открывает перспективы их использования для целей высокотемпературной дозиметрии, в частности, при измерении доз в сверхглубоких скважинах, где рабочие температуры превышают 200-250 °С.

8. Установлено, что при возбуждении рентгеновскими лучами, электронами и ионными пучками свечение обусловлено возбуждением в последующей излучательной релаксацией урансодержащих центров. Яркое свечение исследованных кристаллов под действием сильноточных импульсных электронных пучков позволяет рекомендовать их для использования в качестве индикаторов вышеуказанных заряженных частиц.

9. Исследованы сцинтилляционные свойства кристаллов LiF-U,Cu, NaF-U,Cu и NaF-Cu. Установлено, что при работе в токовом режиме и возбуждении электронным пучком кристаллы NaF-U,Cu по эффективности превосходят эталон CsI-Tl в 1,3-1,4 раза. Показано, что оптимальными являются составы, в которых суммарное содержание активатора (урана) и соактиватора (меди) составляет не менее 0,02 мол.% и не превышает 0,1 мол. %.

10. Установлено, что сцинтилляционная чувствительность кристаллов NaF-Cu к  $\beta$ -излучению на 1-2 порядка выше, чем к  $\alpha$ -излучению; это позволяет рекомендовать их для избирательной сцинтилляционной дозиметрии  $\beta$ - и электронного излучения на фоне  $\alpha$ -излучения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих опубликованных работах:

1. Кенжебаев Б.К., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К. Термостимулированная люминесценция кристаллов LiF:U,Fe и LiF:U,Sc. - В кн.: Структура и свойства моно- и поликристаллических материалов. - Фрунзе: Илим, 1990, с. 27-29.

2. Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К., Мусаев К. Изменение спектров поглощения кристаллов NaF:U,Cu при облучении и последующем нагревании. – Тез. докл. I Всероссийского симпозиума “Твердотельные детекторы ионизирующих излучений (ТТД-97)”, Екатеринбург, 1997, с. 80-81.

3. Кидибаев М.М., Кенжебаев Б.К., Мусаев К., Викторов Л.В., Шульгин Б.В., Бляхман А.А., Старцев В.С. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов NaF-Cu. - Там же, с. 82-83.

4. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К. Термостимулированная люминесценция облученных кристаллов NaF:Cu. – Тез. докл. I Всероссийского симпозиума “Твердотельные детекторы ионизирующих излучений (ТТД-97)”, Екатеринбург, 1997, с. 84.

5. Кидибаев М.М., Шульгин Б.В., Королева Т.С., Мусаев К. Разработка твердотельных детекторов излучений на основе кристаллов (Li,Na)F:U,Me – Тез. докл. I Всероссийского симпозиума “Твердотельные детекторы ионизирующих излучений (ТТД-97)”, Екатеринбург, 1997, с. 85.

6. Kidibaev M.M., Musaev K., Koroleva T.S., Shulgin B.V., Ivanov V.Ju. Scintillation detector for thermal neutrons and neutrinos on the basis of LiF-U. – Abstracts of 3-rd International Symp. “Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation (LUMDETR-97)”, Poland, 1997, p. 277.

7. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К., Жапарова С.А. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов NaF:Cu. – Изв. НАН КР, 1998, № 4, с. 10-12.

8. Айтматова Р.Т., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К.К. Сцинтиллятор для регистрации нейтронов. – Вестник (научный сборник) Кырг. гос. пед. университета, серия “Математика, физика, информатика”, Бишкек, 1998, № 1, с. 88-91.

9. Тойчиев Н., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К. Новые парамагнитные центры в примесных кристаллах NaF:Cu. – Там же, с. 95-98.

10. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К.К., Шульгин Б.В. Окрашивание кристаллов LiF:U,Me и NaF:U,Me ионными пучками. – Сб. научных работ “Радиационная физика”, Бишкек: Илим, 1998, с. 36-41.

11. Шульгин Б.В., Белых Т.А., Нешов Ф.Г., Райков Д.В., Кидибаев М.М., Мусаев К., Жамангулов А.А. Влияние ионных пучков на оптические свойства кристаллов (Li,Na)F:U,Cu. – В кн.: Проблемы спектроскопии и спектрометрии, Екатеринбург, 1998, с. 40-46.

12. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К., Тойчиев Н. Спектры ЭПР ионов  $U^{5+}$  в облученных примесных кристаллах фторидов лития и натрия. – Там же, с. 71-75.

13. Kidibaev M.M., Musaev K., Koroleva T.S., Shulgin B.V., Ivanov V.Yu., Victorov L.V., Raikov D.V. Scintillation detectors on the basis of LiF-U,Me. // Сборник тезисов докладов конференции по радиационной физике (с международным участием) КРФ-99, посвященной памяти члена-корреспондента НАН КР Алыбакова А.А. 2-6 сентября 1999г. - Бишкек-Каракол, 1999, стр.110.

14. Мусаев К. О сцинтилляционных детекторах на базе кристаллов NaF-U,Cu. // Сборник тезисов докладов конференции по радиационной физике (с международным участием) КРФ-99, посвященной памяти члена-корреспондента НАН КР Алыбакова А.А. 2-6 сентября 1999г. - Бишкек-Каракол, 1999, стр.113.

15. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Джапарова С.А., Мусаев К. Образование коллоидных частиц щелочного металла в кристаллах LiF-U,Me. - Наука и новые технологии, серия «физика, математика», № 4, 1999, с. 3-6.

## АННОТАЦИЯ

(Li, Na)F-U, Cu кристаллдарынын жугуу спектрлери, алардын рентген нурунун таасири астында өзгөрүшү, ошондой эле бул кристаллдардын дозиметриялык жана сцинтилляциялык касиеттери изилденген.

Урандын иондорунун (Li, Na)F торчолоруна хиршияне жездин кошумчасы себеп болоору аныкталган. Жез кошумчасы (Li,Na)F-U кристаллдарынын радиациялык бослуусунун эффективтүүлүгү, босгон борборлордун жылуулук туруктуулугу жогорулап жана алардын агрегациялангышынын тездени көрсөтүлгөн.

LiF-U,Cu кристаллдары дозанык кенири интервалда интенсивтүүлүгү сызыктуу көз карандылык болгон жылуулук жарыктануунун бөтөнчө чокусуна ээ боло тургандыгы, иондоочу нурдануулардын жылуулук люминесценттик дозиметр катары көп ирет колдонгондо натыйжалардын жакшы дал келиши менен өзгөчөлөнө тургандыгы аныкталган. Электрондук нур тутамы менен дүүлүктүрүлгөн NaF-U,Cu кристаллдары ток тартибинде (токовый режим) иштеген эффективтүү сцинтиллятор боло тургандыгы жана жарык чыгаруусу боюнча үлгү катары алынган CsJ-Tl кристаллынан 1,3-1,4 эсе жогору тургандыгы эксперимент түрүндө далилденди.

## АННОТАЦИЯ

Исследованы спектры поглощения кристаллов (Li, Na)F-U,Cu, их изменение под действием рентгеновского облучения, а также дозиметрические и сцинтилляционные свойства этих кристаллов.

Установлено, что соактиватор-медь способствует вхождению ионов урана в решетку (Li, Na)F. Показано, что добавление меди вызывает повышение эффективности радиационного окрашивания кристаллов (Li, Na)F-U, повышение термической устойчивости центров окраски и ускорение их агрегации.

Установлено, что кристаллы LiF-U,Cu обладают изолированным пиком термовысвечивания с линейной зависимостью его интенсивности в широком интервале доз, отличаются хорошей сходимостью результатов при многократном использовании в качестве термоминесцентных дозиметров ионизирующих излучений. Экспериментально доказано, что кристаллы NaF-U,Cu при возбуждении электронным пучком являются эффективным сцинтиллятором при работе в токовом режиме и превосходят эталон CsI-Tl по световыходу в 1,3-1,4 раза.

## ABSTRACT

Absorption spectra of (Li, Na)F-U,Cu single crystals, their change under the X-irradiation, dosimetric and scintillation properties of these crystals have been investigated. It is determined, that copper co-activator promotes the entrance of uranium in the (Li,Na)F lattice. It is shown, that copper addition results in rise of efficiency of radiation coloration of (Li,Na)F-U crystals, increases the thermal stability of color centers, and accelerate their aggregation. It is established, that LiF-U,Cu crystals have an isolated peak of thermoluminescence with linear dependence of its intensity in wide dose interval, may be used many times without considerable discrepancy of results and have small fading; such properties make these crystals suitable for using as a thermoluminescent dosimeters of ionizing radiations.

It is proved experimentally, that NaF-U,Cu crystals are effective scintillators under the electron excitation when working in the current regime, and their light output is 1,3-1,4 times more than that of CsI-Tl.

