

**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д.01.02.197**

На правах рукописи

УДК:

535.37: 548.736 + 535.34 +

539.2: 539.16.04

ЖАМАНГУЛОВ Азат Айтбекович

**ОБРАЗОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ
В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

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

Каракол 2003

Работа выполнена в Иссык-Кульском государственном университете им. К.Тыныстанова (г. Каракол, Кыргызская Республика) и в Уральском государственном техническом университете – УПИ (г. Екатеринбург, Россия).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Кидибаев М.М.

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Макаров В.П.

кандидат физико-математических
наук, доцент Хайдаров К.Х.

Ведущая организация: Уральский государственный университет
(г. Екатеринбург, Россия)

Защита состоится «31» мая 2003г. в 9:00 часов на выездном заседании Межведомственного диссертационного совета Д.01.02.197 по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук при Институте физики НАН Кыргызской Республики, Иссык-Кульском государственном университете им. К.Тыныстанова и Омском государственном университете, по адресу:

722360, г.Каракол, ул. К. Тыныстанова 32

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иссык-Кульского государственного университета им. К. Тыныстанова

Автореферат разослан «24» апреля 2003г.

Ученый секретарь
Межведомственного
диссертационного совета к. ф. – м. н.


Теренкова Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) являются весьма удобными модельными объектами для изучения собственных и примесных дефектов в кристаллах. Они представляют собой достаточно простую кристаллическую систему, позволяющую проводить в рамках развитых модельных представлений весьма глубокий анализ свойств дефектов и количественный расчет целого ряда их параметров. Интерес к ЩГК обусловлен не только относительной простотой их кристаллической структуры и значительной долей ионности химической связи, что упрощает анализ, но и простотой синтеза крупных однородных монокристаллов ЩГК, обладающих целым арсеналом полезных свойств. В частности, для кристаллов LiF и NaF характерна высокая прозрачность в широком спектральном интервале от ВУФ до инфракрасной области и достаточно высокая изоморфная емкость к целому ряду примесных ионов. Интерес к исследованию физических свойств этих кристаллов с собственными и примесными дефектами вызван также тем, что они находят все более широкое практическое применение.

Ранее известные мировые данные и данные школы Аскарбека Алыбакова, а также наши предварительные исследования показали, что составы (Li,Na)F, активированные ураном с соактиваторами (Cu, Zn, Pb, Fe, Ti), отличаются малым эффективным атомным номером (7,42 для LiF и 10,5 для NaF), вследствие чего являются удобным тканезквивалентным материалом, пригодным для персональной дозиметрии и обладают ценным набором радиационно-оптических свойств. В частности, на их основе предложены оптические и ЭПР – детекторы ионизирующих излучений, такие как: термолуминесцентные детекторы рентгеновского излучения; сцинтилляционные детекторы α -излучения, тепловых нейтронов и нейтрино; ЭПР детекторы рентгеновского излучения; абсорбционные детекторы рентгеновского излучения. Не менее значимой является разработка на базе кристаллов LiF целого ряда рабочих веществ для опто- и эмиссионной электроники:

- для лазеров на центрах окраски;
- для термозкзоэмиссионных детекторов рентгеновского излучения;
- для оптических элементов записи и хранения информации.

Изучение данных кристаллов проводится уже в течение многих лет, открывая новые горизонты для новых исследований и применений. Установлено, начиная с работ П.П.Феофилова, А.А.Каплянского, а так-

же А.А.Алыбакова и его школы, что примесь урана приводит к появлению весьма интенсивного свечения в зеленой области спектра, вызывает эффективное светозапасание и повышает световыход рентгенолюминесценции. Легирование вторыми примесями (соактиваторами), а также воздействие ионизирующими излучениями (радиационная модификация с использованием пучков стационарного и импульсного излучения), – вот те факторы, которые могут управлять свойствами кристаллов (Li,Na)F-U,Me. Такие исследования были начаты сотрудниками школы А.А.Алыбакова. Они продолжаются до сих пор, поскольку роль вышеперечисленных факторов в формировании центров окраски и их эволюции остается недостаточно изученной. Особенно актуальными остаются вопросы эволюции центров окраски, являющихся одновременно эффективными центрами свечения.

Цель работы – изучение свойств, а также роли собственных и примесных дефектов в процессах образования и эволюции электронных и дырочных центров окраски в активированных кристаллах (Li,Na)F-U,Me под действием ионизирующих излучений повышенной плотности с использованием методов время – разрешенной абсорбционной, эмиссионной и сцинтилляционной спектроскопии.

Научная новизна:

1. Проведен выбор новых ионов активаторов – соактиваторов (Sr и Sc) в дополнении к ионам Cu, Zn, Ti, Pb, повышающих выход радиационно-стимулированных эффектов в кристаллах (Li,Na)F-U,Me. Впервые проведено исследование влияния выбранных соактиваторов на спектры стационарного поглощения кристаллов (Li,Na)F-U,Me, связанные с собственными и примесными центрами, при высоких плотностях возбуждения (циклотронные пучки ионов гелия и азота, электронные пучки ($j \leq 700 \text{ A/cm}^2$)). Для большинства классических полос поглощения, связанных с электронными центрами окраски, обнаружены новые полосы – дублиры, а именно – полосы поглощения центров окраски F_A , F_{2A} и F_{3A} – типа (260, 452 и 335нм), обусловленные прямым влиянием активаторов и соактиваторов.

2. Впервые измерены спектры короткоживущего транзитного оптического поглощения (ТОП) с применением методов абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением, дающие сведения о быстропротекающих процессах, стимулированных радиацией. Установлена динамика и сложная эволюция транзитного поглощения. В спектрах ТОП на спаде полосы поглощения дырочных V_K – центров обнаружена новая полоса $3,15 \text{ eV} - V'_K$ полоса, представляющая собой дублир V_K – полосы, сформированный под влиянием активаторов и соактиваторов.

3. Впервые для кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me с использованием метода время разрешенной (наносекундной) ВУФ-спектроскопии проведен анализ спектров люминесценции, отражения и возбуждения в области 2-40 эВ. Установлена схема электронных уровней возбужденных состояний центров свечения. Предложена модель переноса энергии в исследуемых образцах.

4. Для кристаллов (Li,Na)F-U,Me обнаружены новые высокотемпературные пики термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ): для кристаллов LiF-U,Cu при 714K (глубина ловушки 1,54эВ) и при >775K (>502°C), для кристаллов LiF-U,Sr при 737K (глубина ловушки 1,59эВ); для кристаллов NaF-U,Sr при 702K (глубина ловушки 1,52эВ). Природа высокотемпературных пиков ТСЭЭ в кристаллах LiF-U,Me связывается с деструкцией F и F_A – центров окраски, обусловленной их рекомбинацией с дырочными H-центрами (междоузельными атомами галогена), которые в соактивированных кристаллах имеют повышенную термостабильность. Природа высокотемпературных пиков ТСЭЭ в кристаллах NaF-U,Me также связывается с термоактивированной деструкцией F, F_A, F₂, F_{2A}- центров. Установлена роль соактиваторов в создании глубоких уровней захвата.

5. Установлены для кристаллов (Li,Na)F-U,Me типы агрегатных центров окраски, обладающие повышенным световыходом сцинтилляций при возбуждении импульсным электронным пучком. Установлены этапы эволюции – преобразования и накопления центров окраски, участвующих в сцинтилляциях. Установлено влияние радиационно-стимулированных процессов ионизации неконтролируемой примеси урана при сильноточном воздействии (700А/см²) на формирование U⁶⁺ центров свечения по каналу Алыбакова – Кидибаева U³⁺→(U⁴⁺→U⁵⁺)→U⁶⁺. Предложены сцинтилляторы на центрах окраски и радиационная технология их получения.

Практическая ценность:

1. Предложены новые рабочие вещества для высокотемпературной ТСЭЭ-дозиметрии на основе кристаллов: LiF-U,Cu (пики ТСЭЭ при 714K (441°C) и >775K (502°C)) и LiF-U,Sr (пики ТСЭЭ при 737K (464°C)), а также на основе кристаллов NaF-U,Sr (пик ТСЭЭ при 702K), представляющие интерес для создания ТСЭЭ – и ТЛД- детекторов с пониженным федингом, а также для создания закладных детекторов санкционированного контроля радиационной обстановки в обычных условиях и в условиях с повышенными рабочими температурами, в частности, вблизи эпицентра ядерного взрыва, в хранилищах радиоактивных отходов, при радиационном мониторинге сверхглубоких скважин.

2. Предложены сцинтилляторы на центрах окраски в кристаллах (Li,Na)F-U,Me, и способ (технология) их получения (радиационная мо-

дификация), пригодные для регистрации импульсных пучков наземного и космического базирования большой мощности с плотностью тока до $700\text{A}/\text{cm}^2$ в диапазоне доз $10 - 10^5\text{P}$.

3. Предложены составы на основе $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ для визуализации пучков заряженных частиц. Предложено использовать составы $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ в качестве рабочих веществ для выносных детекторов ионизирующего излучения ОСЛ – типа.

Защищаемые положения:

1. Результаты исследования (методами ВУФ-спектроскопии с временным разрешением) влияния соактиваторов на спектральные характеристики кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me в диапазоне $2-40\text{эВ}$ (спектры люминесценции, возбуждения, отражения); установленные экситонные и электронно-дырочные эффекты, эффекты разномощного электронного возбуждения (эффекты Лушика), схему уровней возбужденных состояний и модели переноса энергии к примесным центрам свечения в исследуемых образцах.

2. Результаты исследования (методами обычной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением) и установление двух типов полос наведенного устойчивого и короткоживущего транзитного поглощения в кристаллах LiF-U,Me . Первый тип электронных установленных полос F_A , F_{2A} и F_{3A}^+ – типа связан с электронными околоактиваторными центрами окраски (дублиеры классических F , F_2 , F_3^+ – полос). Установлена также новая полоса дырочного типа, обнаружено, что в сложной эволюции дефектов, связанных с быстропотекающими процессами, стимулированными импульсной радиацией, показано, что влияние соактиваторов проявляется в образовании дополнительной V_K^1 -полосы (обнаруживаемой на спаде V_K -полосы). Природа этой полосы-дублиера может быть связана с V_K -центрами, образовавшимися вблизи активирующей (соактивирующей) примеси.

3. Результаты исследования влияния соактиваторов в образцах $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ на образование глубоких уровней захвата методом высокотемпературной экзотермической эмиссии, природу высокотемпературных пиков ТСЭЭ, связываемых с деструкцией F и F-агрегатных центров окраски за счет их рекомбинации с дырочными H-центрами, имеющими повышенную термостабильность, обусловленную введением соактиваторов.

4. Предложенные на основе кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ рабочие вещества для высокотемпературных ТСЭЭ – детекторов рентгеновского излучения, сцинтилляторы на центрах окраски и способ (радиационная модификация) их получения для регистрации импульсных пучков электронов с плотностью тока до $700\text{A}/\text{cm}^2$ в диапазоне доз $10-10^5\text{P}$, составы

для визуализации пучков частиц и рабочие вещества для управляемых с помощью линии волоконно-оптической связи ОСЛ – детекторов.

Личный вклад автора.

Диссертационная работа является результатом исследований, проведенных автором с 1999 года в УГТУ-УПИ на кафедре экспериментальной физики (г.Екатеринбург, Россия). На различных этапах работы, исследования выполнялись совместно с сотрудниками кафедры «ЭФ» г.Екатеринбург, при этом личный вклад автора является определяющим и состоит в выборе направления, проведении и анализе экспериментальных данных.

В совместных работах автору принадлежат постановка задачи и обсуждение результатов, в частности результаты экспериментов, полученные методом оптической и люминесцентной ВУФ – спектроскопии в Германии, проводялись Пустоваровым В.А., автору принадлежат постановка задачи, анализ и обсуждение полученных экспериментальных данных.

Апробация работы.

Результаты исследований изложены в 20 публикациях. Материалы диссертации доложены на конференциях: V-международной конференции по неорганическим синтиллаторам и их применениям, SCINT-99, Москва, Россия, 1999г.; XXX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2000г.; международной конференции по синтиллаторам и их применению SCINT – 2001, Шамони, Франция, 2001г.; на Всероссийском молодежном симпозиуме "Безопасность биосферы" – ББИО – 2002, г.Екатеринбург, 2002г.; на Уральском международном семинаре SCINTMAT-2002, г.Екатеринбург, Россия, 2002г.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, изложена на 120 страницах, включает 5 таблиц, 26 рисунков и библиографический список из 132 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении сформулированы актуальность темы, цель диссертационной работы, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится краткий обзор литературных данных по тематике диссертации. Рассмотрены вопросы люминесценции и оптического поглощения в различных спектральных диапазонах для акти-

вированных ураном кристаллов фторидов щелочных металлов, рассмотрены известные данные по образованию и эволюции центров окраски в кристаллах $(Li,Na)F \cdot U, Me$ под действием ионизирующих излучений при различных температурах. На основе всех этих данных в конце главы сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе описаны изучаемые объекты и их свойства, методика выращивания примесных кристаллов и методики исследования спектрально-кинетических и радиационно-оптических свойств кристаллов, а также дается описание оборудования для проведения экспериментов.

Измерения спектров короткоживущего оптического поглощения (КОП) проводилось методом люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением. Установка позволяла производить измерения спектрально-кинетических параметров нестационарного поглощения и люминесценции оптических материалов при возбуждении электронным пучком.

Измерение спектров термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) выполнены на автоматизированном экзоэмиссионном спектрометре в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Образцы облучались электронами с энергией 1 кэВ в течение 1 секунды при плотности тока ~ 1 мкА/см². Скорость линейного нагрева образцов составляла ~ 20 К/с. Спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) измерялись на специализированной установке кафедры Кортова В.С. в УГТУ. Скорость нагрева образцов также составляла 20 К/с.

Исследования спектров импульсной катоднOLUMИнесценции (ИКЛ) и сцинтилляций на центрах окраски проводились на экспериментальной установке в Институте электрофизики УрО РАН. Основу данной установки составляет электронный ускоритель RADAN-220, с длительностью импульса 2 нс и плотностью тока 700 А/см², энергией ~ 150 кэВ.

Измерения в области вакуумного ультрафиолета проводились методом оптической и люминесцентной ВУФ спектроскопии с временным разрешением в области энергий 2-40 эВ, при температуре 10 и 295 К, с использованием синхротронного излучения рентгеновского и ВУФ диапазонов. Для возбуждения люминесценции применялось синхротронное излучение накопителя ВЭПП-3 (возбуждение в рентгеновском диапазоне, длительностью импульса 430 нс, $E = 5-60$ кэВ, г.Новосибирск, Россия) и установки DORIS (возбуждение в ВУФ диапазоне, г.Гамбург, Германия).

Спектры рентгенолюминесценции исследовались в лаборатории УГТУ г.Екатеринбург на установке АСНИ РОСТТ, сконструированной и собранной сотрудниками кафедры экспериментальной физики.

В третьей главе приводятся результаты исследования методами оптической и люминесцентной ВУФ-спектроскопии с временным разрешением спектров и кинетики затухания люминесценции, а также спектры возбуждения люминесценции кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ с использованием СИ рентгеновского и ВУФ диапазонов в области энергий 2-40эВ при температуре 10 и 295К.

Измерение спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции проводились как для время-интегрированной (стационарной) люминесценции, так и для люминесценции, детектируемой во временных окнах (ширина окна Δt), коррелированных относительно возбуждающего импульса (задержка δ_t). В соответствии с наблюдаемой кинетикой затухания были установлены времена δ_1 и Δt : 2,2 и 8,2нс для быстрого компонента и 23 и 111нс для медленного компонента.

Спектр люминесценции в кристаллах LiF-U,Me , измеренный в области 2-6эВ при 295К, содержит структурированную полосу с основным максимумом 2,38эВ с подшириной 0,13эВ (рис.1). Помимо этой полосы, при возбуждении рентгеновским излучением или фотонами с энергией $E_{\text{exc}} > E_g$ в стационарном СЛ, совпадающем с СЛ медленного компонента, проявляется полоса 3,8эВ, а в СЛ быстрого компонента – также полоса в области 3,3эВ. Охлаждение до 10К увеличивает относительный выход обеих коротковолновых полос, появляется слабая полоса 2,55эВ, однако полоса 2,38эВ остается доминирующей, хотя ее выход падает на ~ 40%. Спектры возбуждения люминесценции 2,38эВ при 295К имеют ряд слабо выраженных пиков в области прозрачности при энергиях 3,84, 4,84, 5,44, 6,65, 9,40, 10,40, 11,24эВ. Спектры отражения при 295К содержит экситонный пик $E_{n=1}=12,84\text{эВ}$. Следует отметить, что при $E_{\text{exc}} > 2E_g$ известный эффект размножения электронных возбуждений (РЭВ), явно не заметен, максимальный выход свечения 2,38эВ достигается не в области РЭВ, а при энергиях 10-12эВ. Кинетика затухания свечения 2,38эВ при $E_{\text{exc}} < E_g$ содержит только длинный компонент микросекундного диапазона, а при возбуждении фотонами с энергией $E_{\text{exc}} > E_g$, рентгеновским излучением или электронами в кинетике затухания наряду с ним ($\tau_{1/2} \approx 40\text{нс}$ при возбуждении электронами, $T = 295\text{К}$) появляется короткий компонент $\tau \approx 1,6\text{нс}$ (см. вставку на рис.1).

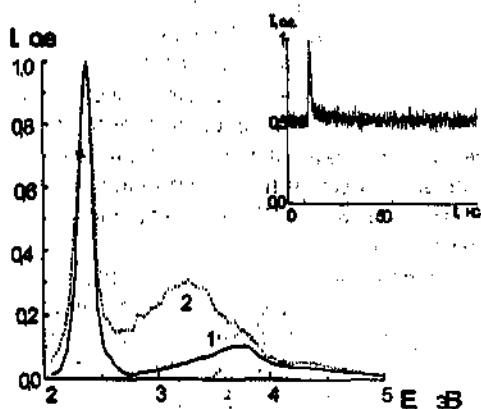


Рис.1. Спектры стационарной люминесценции (1) и люминесценции, детектируемой во временном окне $\delta_t = 2,2$ нс, $\Delta_t = 8,2$ нс (2) кристаллов LiF-U,Cu; $E_{exc} = 28,2$ эВ, $T = 295$ К. На вставке - кинетика затухания люминесценции $E_{exc} = 2,38$ эВ при $E_{exc} = 20$ эВ, $T = 295$ К.

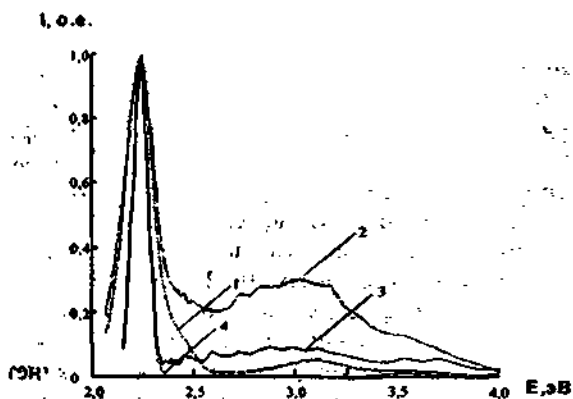


Рис.2. Спектры стационарной люминесценции (1,3) и люминесценции, детектируемой во временном окне $\delta_t = 2,2$ нс, $\Delta_t = 8,2$ нс (2,4) кристаллов NaF-U,Cu; $E_{exc} = 23$ эВ (1,2), $E_{exc} = 9,9$ эВ (3,4), $T = 295$ К.

Для кристаллов NaF-U,Me спектры люминесценции (рис.2) медленного компонента при 295К содержат при $E_{\text{max}} < E_g$ ($E_g = 12,3\text{эВ}$) структурированную полосу 2,23эВ. Спектры возбуждения люминесценции 2,23эВ имеет ряд полос в области прозрачности при энергиях 3,4, 4,46, 5,34, 6,30, 7,06, 9,26, 9,72эВ. При $E > 2E_g$, в отличие от LiF-U,Me, наблюдается эффект РЭВ.

По этим результатам построены модели переноса энергии. В активированных кристаллах LiF-U,Cu, NaF-U,Cu доминирует электронно-дырочный механизм передачи энергии. Последовательная рекомбинация дырок с локализованными на центрах свечения электронами приводит к образованию возбужденных состояний центров свечения с последующим излучательным внутрицентровым переходом. Из спектров возбуждения люминесценции следует, что экситонные механизмы передачи энергии за счет миграции нерелаксированных экситонов или индуцированного переноса энергии от АЛЭ даже при 10К практически не реализуется.

В четвертой главе представлены результаты исследования наведенного поглощения (обнаружены F_A , F_{2A} и F_{3A} -полосы с энергией 4,77, 2,75, 3,53эВ), табл.1, импульсной катодолуминесценции и спектры короткоживущего транзитного поглощения кристаллов LiF-U,Me. В спектрах ИКЛ (рис.3) кроме примесного свечения 2,38эВ (521нм) при 295К обнаружены УФ-полосы с максимумами при 330 и 360нм. Причем из спектров ИКЛ, измеренных с временным разрешением, следует, что в ходе релаксации во временном диапазоне до 100мкс наблюдается трансформация спектров ИКЛ, уже через 10мкс полоса 360нм становится доминирующей в УФ-области. В то же время следует отметить, что в спектрах ИКЛ, измеренных в момент окончания импульса электронов не наблюдается свечение триплетных автолокализованных экситонов (АЛЭ) в полосе при 3,5эВ.

На рис.4 приведен спектр люминесценции кристалла LiF-U,Me, измеренный в момент возбуждения электронным пучком (кривая 1), через 125нс (кривая 2) и через 3мкс (кривая 3). В спектре наблюдаются две основные полосы одна с максимумом при 2,3эВ (525нм) (U^{6+} - центры), вторая с максимумом при 3,7эВ (335нм) обусловленная излучательной аннигиляцией электронных возбуждений вблизи дефектов (примесных ионов) решетки.

Таблица 1

Позиция полос центров окраски в кристаллах LiF-U,Me

LiF [1]				LiF-U,Cu		
Центры окраски	эВ	нм	T (K)	Центры окраски	эВ	нм
F	5,1 4,96	243 250	4-700	F	5,1	243
F ₂ (M)	2,82 2,79	440 445	до 700K	F _A	4,77	260
F ₃ (R ₁)	4,20 4,05 3,96 3,93 3,88 3,73	295 306 313 316 320 333	273-373 273-373 273-373 до 700	F ₂ (M)	2,78-2,80 2,79 2,75	442-445 445 452
V _K	3,65 3,57	340 348	до 140 до 145	F ₃	3,96	313
				F _{3A} F _{3B}	3,69 3,53	335 351
				V _K (?)	3,69	336

[1] - Парфянович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. - Иркутск, 1977. 208с.

I, о.е.

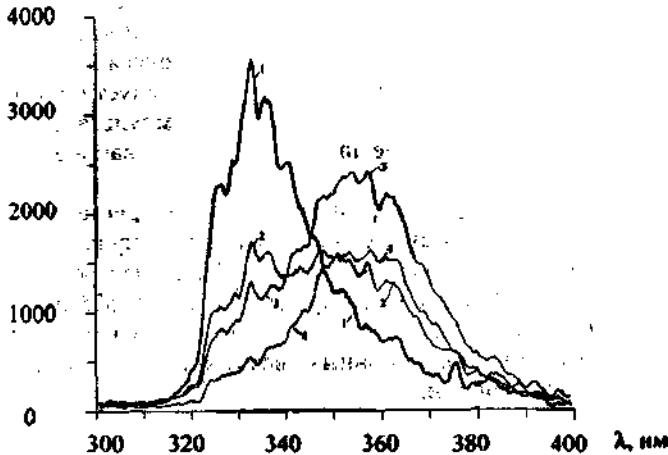


Рис.3. Спектры ИКЛ (1-4), измеренные с временными задержками 0(1), 3(2), 10(3) и 100мкс (4), кристаллов LiF-U,Cu (C=0,01 mol.%U + 0,01 mol.% Cu) при 295K.

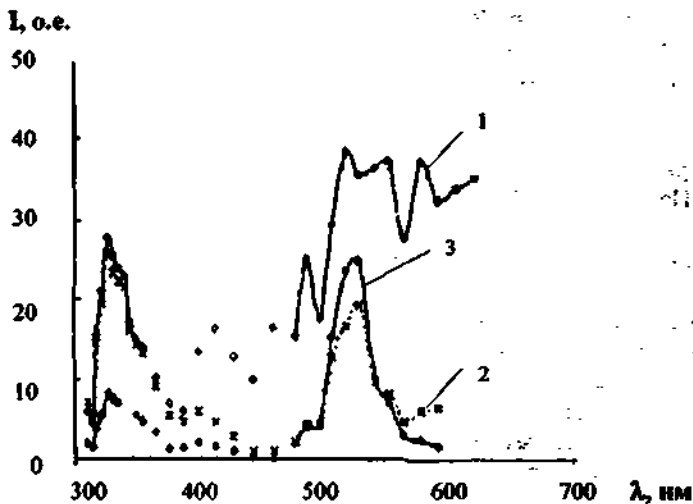


Рис.4. Спектры люминесценции кристаллов LiF-U,Me, измеренные в момент возбуждения электронным пучком (1), через 125нс (2), через 3мкс (3) при 295К.

Кинетика люминесценции в полосе 2,3эВ при 295К имеет стадию разгорания $\tau_1 = 3,6\text{мкс}$ и затухания $\tau_2 = 56\text{мкс}$. В кристаллах с накопленными центрами окраски на эту кинетику накладывается быстро затухающая вспышка сложного спектрального состава. Характерно, что затухание УФ-полосы при 3,7эВ происходит с близкой по значению к τ_1 постоянной времени – (2,5–3мкс) при 295К. Отметим, что компонента затухания U^{6+} -полосы длительностью 40мкс была обнаружена нами при синхротронном возбуждении для LiF-U,Cu, являющегося аналогом LiF-U,Sr.

Спектры транзитного оптического поглощения (ТОП) предварительно облученных кристаллов характеризуется сложной эволюцией. Из результатов измерения ТОП кристаллов LiF-U,Me, как для облученных образцов, так и для свежих образцов, снятых "по первым импульсам", на спаде полосы V_K – центров выделяется полоса – дублер с $E = 3,15\text{эВ}$ и полушириной 0,5эВ, релаксирующая с постоянной времени примерно равной 3,6мкс.

Прямое сопоставление кинетических свойств транзитного поглощения и люминесценции кристаллов LiF-U,Sr позволяет видеть, что затухание в полосе свечения 3,7эВ, разгорание в полосе 2,3эВ и

релаксации оптической плотности в "новой" полосе поглощения при 3,15эВ происходит при 295К по экспоненте с близкими значениями постоянной времени (около 3мкс). Необходимо отметить, что киветтики всех трех наблюдаемых явлений – разгорания свечения в полосе 2,3эВ, затухания УФ-полосы и релаксация неустойчивого поглощения в области 3,15эВ – обусловлены одним и тем же процессом, имеющим мономолекулярную природу.

Наилучшим образом эти закономерности могут быть описаны в предположении о том, что при электронном облучении часть центров, ответственных за поглощение при 3,95эВ переходит в высокое возбужденное метастабильное состояние с поглощательными переходами с $E = 3,15\text{эВ}$; девозбуждение полос с 3,95 и 3,15эВ происходит по двум параллельным каналам: излучательному, с испусканием люминесценции при 3,7эВ, и безызлучательному, путем термоактивированных переходов на уровень, ответственный за испускание медленнозатухающего свечения при 2,3эВ. Косвенным доводом в пользу существования генетической связи между полосами стационарного и переходного поглощения при 3,95 и 3,15эВ может, по-видимому, служить близость значений их полуширин.

В пятой главе изложены результаты исследований термостимулированной экзoeлектронной эмиссии кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ в области температур 300-800К.

LiF-U,Cu. ТСЭЭ образцов LiF-0,01U+0,1Cu исследована в области температур 300-800К. Наблюдается интенсивная эмиссия экзoeлектронов в интервалах 320-450К и 500-750К (пики ТСЭЭ при 363, 399, 421, 543, 573, 610, 714К) (рис.5). Характерной особенностью кристаллов LiF-U,Cu является наличие высокоинтенсивного пика ТСЭЭ при 543К с энергией активации $E \cong 1,17\text{эВ}$. При высокотемпературном облучении ($T \geq 450\text{К}$), заполняются только глубокие ловушки на кривых ТСЭЭ, проявляются пики при 610, 714К и намечающийся пик при $T > 775\text{К}$ (рис.5). Пик при $\sim 573\text{К}$ на кривых ТСЭЭ явно не проявляется, он получен путем разложения кривых на элементарные полосы.

LiF-U,Sc. Кривые ТСЭЭ для образцов LiF-0,01U+0,1Sc состоят из четырех перекрывающихся полос с энергией активации в интервале 0,7-1,0эВ. Доминирующим является пик при 332К с $E = 0,72\text{эВ}$. Максимум при 543К, характерный для кристаллов с примесью Cu, отсутствует.

LiF-U,Sr. Для образцов LiF-U,Sr также имеются высокотемпературные пики ТСЭЭ (пики ТСЭЭ при 327, 377, 431, 477, 517, 623, 699, 737К) и обнаруживается новый пик при 737К. Кривые ТСЭЭ для LiF-

U,Sr приведены на рис.6. Как видно из рис. 5 и 6, характер кривых ТСЭЭ для кристаллов LiF-U,Me зависит от типа соактиватора.

NaF-U,Me. Для сравнения были измерены такие спектры ТСЭЭ образцов NaF-U,Me. В частности, для кристаллов NaF-U,Sr основной спектр ТСЭЭ регистрируется в интервале 470-750К. В области высоких температур обнаружен новый пик при 702К. Ему соответствует ловушка с энергией активации 1,52эВ.

По полученным результатам видно, что для LiF-U,Me температурная область активной термоэмиссии электронов совпадает с областью терморазрушения как простых F-электронных центров окраски, так и агрегатных электронных центров окраски: F_2^- , F_2^+ и F_3^- типов (полосы поглощения последних при 440, 643 и 834нм соответственно). Температурная область начала наибольшего ослабления F_2^- полосы (λ 440нм, наиболее интенсивной из всех полос агрегатных центров окраски) согласуется с положением основного максимума на кривых ТСЭЭ (363-400К). Более высокотемпературные пики ТСЭЭ в LiF-U,Me связаны по-видимому, с деструкцией F- и F_A - полос (250 и 262нм). Разрушение электронных центров окраски может быть обусловлено их рекомбинацией с дырочными H-центрами (междоузельными атомами галоида), которые в соактивированных кристаллах LiF-U,Me имеют повышенную термостабильность. Возможно участие в деструкции электронных центров окраски и дырочных центров иной природы. Для кристаллов NaF-U,Me, в которых доминирующими центрами окраски (из агрегатных центров) являются F_3^+ - центры (λ 518нм), наблюдаемые термоактивированные процессы могут быть связаны с деструкцией F_3^+ - и F- центров. Отметим, что зависимость интенсивности пиков ТСЭЭ от дозы облучения (проверено для случая облучения электронами или рентгеновским излучением) имеет для кристаллов (Li,Na)F-U,Me линейный участок до $\sim 10^3$ Гр, что указывает на возможность их применения в качестве высокотемпературных термоэкзоэмиссионных дозиметров при контроле радиационной обстановки, например в сверхглубоких скважинах, в хранилищах радиоактивных отходов и т.д.

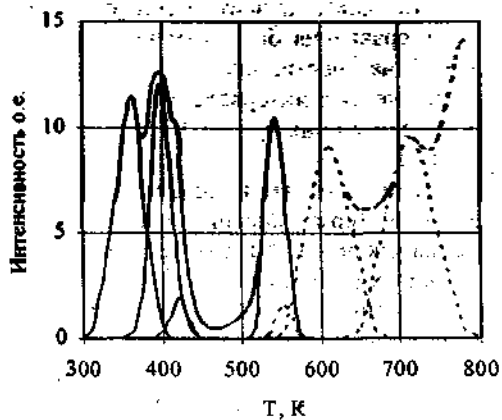


Рис.5. Кривые ТСЭЭ кристаллов LiF-U,Cu.

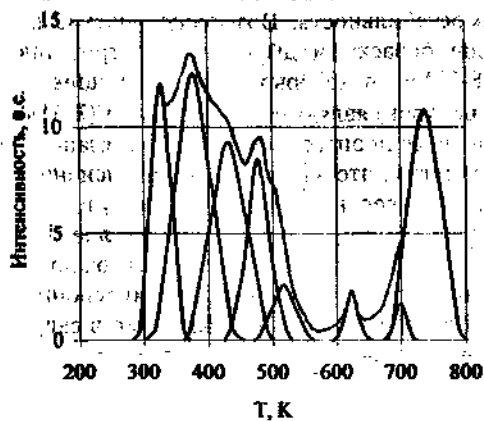


Рис.6. Кривые ТСЭЭ кристаллов LiF-U,Sr.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенное комплексное исследование спектров свечения и поглощения в кристаллах $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$, связанных с собственными и примесными центрами, центрами окраски и свечения в видимом и в ранее неизученном ВУФ-спектральном диапазоне в условиях высоких плотностей возбуждения: СИ-возбуждения, ионные циклотронные пучки, возбуждение импульсными электронными пучками с плотностью тока $j \leq 700 \text{ A/cm}^2$ и анализ полученных результатов позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Впервые с использованием метода время-разрешенной ВУФ-спектроскопии были исследованы в кристаллах LiF-U,Me и NaF-U,Me спектры люминесценции, отражения и возбуждения в диапазоне 2-40эВ. Установлено, что в активированных кристаллах LiF-U,Cu , NaF-U,Cu доминирует электронно-дырочный механизм передачи энергии, а также установлена схема уровней возбужденных состояний и схема (модель) переноса возбуждения. Установлено, что в NaF-U,Me , в отличие от LiF-U,Me имеет место эффект размножения электронных возбуждений.

2. Впервые измерены спектры стационарного поглощения и короткоживущего транзитного оптического поглощения (ТОП) с применением методов абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением, дающие сведения о быстропротекающих стимулированных радиацией процессах. Для $(\text{Li,Na})\text{F-U,Me}$ обнаружены новые полосы электронного типа (дублиеры F , F_2 и F_3' полос). Транзитное поглощение LiF-U,Me характеризуется сложной эволюцией. В спектрах этих кристаллов ТОП на спаде полосы V_K – центров обнаружена новая полоса (дублер V_K – полосы) 3,15эВ (V'_K -полоса).

3. Установлены этапы эволюции, – преобразования и накопления центров окраски, участвующих в сцинтилляциях. Установлено влияние радиационно-стимулированных процессов ионизации неконтролируемой примеси урана при сильноточном воздействии (700 A/cm^2) на формирование U^{6+} центров свечения по каналу Алыбакова – Кидябаева $U^{3+} \rightarrow (U^{4+} \rightarrow U^{5+}) \rightarrow U^{6+}$. В спектрах ИКЛ на фоне роста полос свечения центров окраски, растет интенсивность свечения полос, приписываемых ионам U^{6+} .

4. Для исследуемых кристаллов обнаружены новые высокотемпературные пики ТСЭЭ: для кристаллов LiF-U,Cu при 714К (глубина ловушки 1,54эВ) и при $>775\text{K}$ ($>502^\circ\text{C}$), для кристаллов LiF-U,Sr при 737К (глубина ловушки 1,59эВ); для кристаллов NaF-U,Sr при 702К (глубина ловушки 1,52эВ). Природа высокотемпературных пиков ТСЭЭ в кри-

сталлах LiF-U,Me связывается с деструкцией F и F_A – центров окраски, обусловленной их рекомбинацией с дырочными H-центрами (междоузельными атомами галонда), которые в соактивированных кристаллах имеют повышенную термостабильность. Природа высокотемпературных пиков ТСЭЭ в кристаллах NaF-U,Me связывается с термоактивированной деструкцией F₂⁻ и F-центров.

5. Предложены новые рабочие вещества для ТСЭЭ-дозиметрии и способы их получения, а также сцинтилляторы на центрах окраски на базе кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Кирм М., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А. Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов LiF-U,Cu и NaF-U,Cu. //Оптика и спектроскопия – 2000. Т.88. №5. – С.790-794.

2. V.A.Pustovarov, B.V.Shulgin, M.M.Kidibaev, A.A.Zhamangulov Luminescence excitation spectra and energy transfer in LiF-U,Cu and NaF-U,Cu scintillation crystals. //Proceedings of the Fifth Int. Conf. on Inorganic Scintillations and their Application – SCINT-99. Moscow, 2000. – P.421-424.

3. Слесарев А.И., Жамангулов А.А., Кидибаев М.М., Кортюв В.С., Шульгин Б.В. Термостимулированная экзоелектронная эмиссия кристаллов фторидов лития и натрия, активированных ураном. //Письма в ЖТФ – 2000. Т.26, вып.9. – С.60-64.

4. V.A.Pustovarov, B.V.Shulgin, M.M.Kidibaev, A.A.Zhamangulov Luminescence excitation spectra and energy transfer in LiF-U,Cu and NaF-U,Cu scintillation crystals //The Fifth Int. Conf. on Inorganic scintillators and their Application – SCINT-99. Book of Abstracts. 16-20 August, 1999. Moscow. – P.72.

5. Белых Т.А., Шульгин Б.В., Нешов Ф.Г., Королева Т.С., Жапарова С.А., Жамангулов А.А., Кидибаев М.М. Поверхностные дефекты и радиационно-стимулированная агрегация F-центров в активированных кристаллах фторида лития //Тезисы докладов XXX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами – Москва. 2000. – С.114.

6. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Денисов Г.С., Жапарова С.Л., Жамангулов А.А., и др. Проявление эффектов собственного и примесного свечения в сцинтилляторах на основе фторидов (Li,Na)F-U,Me.

//Международная конференция СЦИНТ-2001. – Шамони, Франция, сентябрь 2001. – С.23.

7. Шульгин Б.В., Белых Т.А., Нешов Ф.Г., Райков Д.В., Кидибаев М.М., Мусаев К.К., Жамангулов А.А. Влияние ионных пучков на оптические свойства кристаллов (Li,Na)F-U,Cu //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Меж.вуз. сб. тр. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 1998. – С.40-46.

8. Шульгин Б.В., Пустоваров В.А., Райков Д.В., Иванов В.Ю., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А. и др. Влияние дефектов кристаллической решётки на спектры люминесценции и поглощения кристаллов LiF-U,Cu. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Меж.вуз. сб. науч. тр. Вып.2. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 1999. – С.90-94.

9. Слесарев А.И., Кортов В.С., Жамангулов А.А., Королева Т.С., Кидибаев М.М., Шульгин Б.В. Высокотемпературная термостимулированная экзоелектронная эмиссия кристаллов (Li,Na)F-U,Me. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии – Меж.вуз. сб. науч. тр. Вып.3. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 1999. – С.14-17.

10. Жамангулов А.А., Яковлев В.Ю., Королева Т.С., Кидибаев М.М., Шульгин Б.В. Спектроскопические характеристики кристаллов LiF-U,Sr. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии – Меж.вуз. сб. науч. тр. Вып.3. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 1999. – С.34-38.

11. Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Сатыбалдиева М.К., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А., Королева Т.С. ВУФ-спектроскопия сцинтилляционных кристаллов LiF-U,Cu и NaF-U,Cu. //Сцинтилляционные материалы и их применение. – Материалы Уральского семинара СЦИНТМАТ2000. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 2000. – С.15-20.

12. Жамангулов А.А., Яковлев В.Ю., Шульгин Б.В., Королева Т.С., Кидибаев М.М. Кинетика импульсной люминесценции и транзитного поглощения сцинтилляционных кристаллов LiF-U,Sr. – Сцинтилляционные материалы и их применение. //Материалы Уральского семинара СЦИНТМАТ2000. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 2000. – С. 43-45.

13. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Сатыбалдиева М.К., Жамангулов А.А. О применении составов на основе активированных фторидов в качестве люминофоров для радиолюминесцентных излучателей. //Сцинтилляционные материалы и их применение. – Материалы Уральского семинара СЦИНТМАТ2000. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 2000. – С. 46-48.

14. Жапарова С.А., Жамангулов А.А., Королева Т.С., Яровой П.Н. Спектры люминесценции кристаллов LiF-U,Cu при лазерном возбуждении. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Межвуз. сб. науч. тр. Вып.4. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2000. – С.145-148.

15. Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А. Спектры возбуждения люминесценции и перенос энергии в монокристаллах LiF-U,Cu и NaF-U,Cu. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Межвузовский сборник. Вып.5. Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2000. – С.103-110.

16. Пулин А.А., Коссе А.И., Сатыбалдиева М.К., Жамангулов А.А. и др. К вопросу об аттестации образцов на основе кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Межвузовский сборник. Вып.5. Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2000. – С.116-119.

17. Жамангулов А.А., Сатыбалдиева М.К., Королева Т.С., и др. Роль соактиваторов в формировании спектров свечения кристаллов (Li,Na)F-U,Me. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Межвузовский сборник. Вып.5. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2000. – С.136-141.

18. Королева Т.С., Сатыбалдиева М.К., Жамангулов А.А. и др. К вопросу о переносе энергии в кристаллах (Li, Na)F-U,Me при внутрицентровом возбуждении //Уральский научно-образовательный центр "Перспективные материалы". – Информационные материалы. Екатеринбург, УГТУ-УПИ. 2000. – С.71-79.

19. Кидибаев М.М., Жамангулов А.А., Джапарова С.А. и др. Оптические функциональные материалы на основе монокристаллов (Li, Na) F-U, Me. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Межвузовский сборник. Вып.2. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 1999. – С.128.

20. Пустоваров В.А., Королева Т.С., Жапарова С.А., Райков Д.В., Жамангулов А.А. Спектры свечения кристаллов LiF:Sc, LiF:Sr при возбуждении синхротронным излучением. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – Межвузовский сборник. Вып.6. Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2001. – С. 97-99.

Аннотация

Жамангулов Азат Айтбекович

Фторид литий жана натрий кристаллдарындагы боёлуу борборлорунун пайда болушу жана эволюциясы

01.04.07 – конденсирлештирилген абалдын физикасы

Ачкычтык сөздөр: люминесценция спектри, чагылуу спектри, дүүлүктүрүү спектри, ТСЭЭ, транзиттик жутулуу спектри, F , F_A , F_3^- – боёлуу борборлору.

Дүүлүктүрүүнүн жогорку тыгыздыкка ээ шартында мурда изилденбеген ВУФ-спектралдык диапазонунда $(Li,Na)F-U,Me$ кристаллдарындагы люминесценциясы, дүүлүктүрүү спектри жана ошондой эле $LiF-U,Me$ кристаллдарындагы стационардык жана транзиттик жутулуу спектрилери изилденди.

Активдештирилген $(Li,Na)F-U,Cu$ кристаллдарында энергияны берүүнүн электрондук-көңдөйчө механизми басымдуулук кылаары аныкталды жана дүүлүккөн абалдардын деңгээлинин схемасы, дүүлүгүнү ташуунун моделдери көргөзүлдү.

$LiF-U,Me$ жана $NaF-U,Me$, кристаллдары үчүн, касиеттери F , F_A жана F_3^- , F боёлуу борборлорунун түзүлүштөрүнүн бузулушу менен байланышкан жана жогорку температуралык пиктер табылды.

Изилденген кристаллдардын негизинде ТСЭЭ-доза өлчөгүчтөрү үчүн жаңы жумушчу заттары жана боёлуу борборлоруна негизделген сцинтилляторлор сунуш кылынды.

Аннотация

Жамангулов Азат Айтбекович

Образование и эволюция центров окраски в кристаллах фторидов лития и натрия

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Ключевые слова: спектры люминесценции, спектры отражения, спектры возбуждения люминесценции, ТСЭЭ, спектры транзитного поглощения, F , F_A , F_3^- – центры окраски.

В ранее неизученном ВУФ – спектральном диапазоне в условиях высоких плотностей возбуждения исследованы спектры люминесценции и возбуждения в кристаллах (Li,Na)F-U,Me, и спектры стационарного и транзитного поглощения кристаллов LiF-U,Me.

Установлено, что в активированных кристаллах (Li,Na)F-U,Cu доминирует электронно-дырочный механизм передачи энергии. Для данных кристаллов определены схемы уровней возбужденных состояний и модели переноса возбуждения.

Обнаружены новые высокотемпературные пики ТСЭЭ для кристаллов LiF-U,Me и NaF-U,Me, природа которых связана с деструкцией F , F_A и F_3^- ; F – центров окраски. На базе исследуемых кристаллов предложены новые рабочие вещества для ТСЭЭ-дозиметрии, а также сцинтилляторы на центрах окраски.

Abstract

Zhamangulov Azat Aitbekovich
Process of occurrence and evolution of the color centers
in sodium fluorite crystals and lithium fluorite

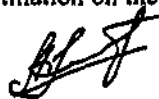
01.04.07 – physics of the condensed status

Key words: luminescence spectra, reflection spectra, excitation spectra of luminescence, TSEE, spectra of transit absorption, F , F_A , F_3^- – centers of coloring.

In earlier unexplored VUV – spectral range in conditions of high density of excitation the spectra luminescence and excitation in crystals (Li,Na)F-U,Me, and spectra of stationary and transit absorption of crystals LiF-U, Me are investigated.

It is established, that in the activated crystals (Li,Na)F-U,Cu dominates electron-hole mechanism of transfer of energy. For the given crystals the circuits of levels of the exited condition and models of carry of excitation are determined.

The new high-temperature peaks TSEE for crystals LiF-U,Me and NaF-U,Me are found out, which nature is connected with destruction F , F_A and F_3^- ; F – centers of coloring. On the basis of researched crystals the new working substances for TSEE-dosimeters, and also scintillation on the centers of coloring are offered.



Подписано к печати 22.04.2003. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Офсетная печать. Объем 1,5 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ 120.

Отпечатано в типографии КРСУ
720000. Бишкек, Шопокова, 68