

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Полисадова Елена Федоровна

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ С ОКСИАНИОНАМИ
И ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИМПУЛЬСАМИ
ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Научный консультант:
доктор физ.-мат. наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ,
Лисицын Виктор Михайлович

ТОМСК – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА 1. КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ (ОБЗОР)	17
1.1. Агрегатные центры окраски в ионных кристаллах и механизмы взаимодействия дефектов.....	17
1.2. Кластеризация точечных дефектов в полупроводниках.....	21
1.3. Особенности люминесценции кислородсодержащих материалов....	23
1.4. Структурные особенности активированных оксидных стекол.....	26
1.5. Выводы.....	29
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ	31
2.1. Аспекты использования сильноточного электронного пучка для исследования процессов дефектообразования, возбуждения и релаксации свечения	32
2.2. Импульсный оптический спектрометр.....	38
2.2.1. Методика проведения эксперимента.....	40
2.2.1.1. Регистрация «интегральных» спектров ИКЛ	42
2.2.2. Оценка влияния радиационного облучения на стабильность люминесцентных характеристик кристаллов.....	43
2.3. Исследовательская установка на базе субнаносекундного ускорителя электронов СЛЭП-150.....	45
2.4. Методы оценки искажения кинетики вспышки свечения при измерениях с временным разрешением.....	47
2.5. Импульсный спектрозональный способ люминесцентного анализа...	53
2.5.1. Принципы методики спектрозонального анализа.....	53
2.5.2. Обоснование выбора аппаратных средств и схема установки	56
2.5.3. Апробация импульсного спектрозонального метода для анализа минералов	60
2.6. Выводы.....	62
ГЛАВА 3. КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ МЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	64
3.1. Люминесценция вольфраматов и молибдатов металлов.....	65
3.1.1. Особенности зонной структуры.....	65
3.1.2. Природа люминесценции вольфраматов и молибдатов металлов второй группы.....	67
3.1.2.1. Экситонный механизм свечения.....	68
3.1.2.2. Несобственный механизм люминесценции.....	75
3.2. Характеристика исследуемых образцов.....	80
3.2.1. Кристаллы вольфрамата кадмия, активированные Li, Li/Bi....	80
3.2.2. Кристаллы вольфрамата цинка и композиты на их основе....	80
3.3. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции CdWO ₄ , CdWO ₄ :Li, CdWO ₄ :Li/Bi.....	85

3.4. Люминесценция объемных кристаллов и композитов на основе нано- и микрокристаллов $ZnWO_4$	99
3.5. Люминесцентные свойства порошков $ZnWO_4$, синтезированных гидротермальным методом.....	107
3.6. Люминесценция монокристаллов $ZnWO_4$, активированных европием Eu^{3+} , и композитов на его основе.....	110
3.6.1 Спектрально-кинетические свойства люминесценции кристалла $ZnWO_4:Eu$	110
3.6.2 Спектрально-кинетические свойства люминесценции и структурные особенности нанокompозитов на основе $ZnWO_4:Eu$	116
3.7. Люминесценция кристаллов вольфраматов свинца и кальция.....	125
3.8. Выводы.....	129
ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ КАРБОНАТОВ.	131
4.1. Люминесценция кальцитов различного генезиса.....	131
4.1.1. Оптико-физические свойства образцов кальцитов	131
4.1.2. Дефекты и центры свечения в кальците.....	133
4.1.3. Люминесценция кальцитов при возбуждении электронным пучком	136
4.1.4. Люминесценция примесных центров в кальцитах	144
4.1.5. Кинетические и температурные характеристики люминесценции иона марганца.....	147
4.1.6. Наведенное радиационное поглощение в кристаллах исландского шпата	158
4.2. Люминесценция проб карбонатных пород	166
4.3. Выводы.....	169
ГЛАВА 5. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ СИЛИКАТОВ.	170
5.1. Люминесценция полевых шпатов.....	171
5.1.1. Кристаллическая структура и свойства полевых шпатов.....	171
5.1.2. Католюминесценция полевых шпатов.....	177
5.1.2.1. ИКЛ альбитов.....	177
5.1.2.2. ИКЛ микроклинов.....	181
5.2. Люминесценция топазов.....	193
5.2.1. Кристаллическая структура и свойства топаза.....	194
5.2.2. Радиационно-индуцированное поглощение в кристаллах топаза.....	197
5.2.3. Импульсная католюминесценция кристаллов топаза.....	202
5.3. Люминесценция сподумена.....	212
5.4. Люминесценция чароитов.....	214
5.5. Выводы	218

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТРИЦЫ СТЕКЛА И УСЛОВИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ.....	220
6.1. Состав и свойства образцов стекол.....	222
6.1.1. Фосфатные стекла.....	222
6.1.2. Литий-фосфат-боратные стекла.....	235
6.2. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции фосфатных стекол, активированных ионами Dy^{3+}	239
6.2.1. Исследование влияния концентрации Dy^{3+} , содопирования и условий возбуждения на люминесцентные свойства фосфатных стекол.....	239
6.2.2. Зависимость фото- и катодолюминесценции фосфатных стекол, легированных Dy^{3+} , от состава матрицы.....	250
6.3. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции фосфатных стекол, активированных ионами Eu^{3+}	254
6.3.1. Исследование влияния концентрации Eu^{3+} , содопирования и условий возбуждения на люминесцентные свойства фосфатных стекол.....	254
6.3.2. Зависимость фото- и катодолюминесценции фосфатных стекол, легированных Eu^{3+} , от состава матрицы.....	264
6.4. Процессы переноса энергии возбуждения в стеклах, активированных Dy , Eu	269
6.4.1. Анализ условий легирования и возбуждения на люминесцентные свойства.....	269
6.4.2. Анализ влияния структурных факторов на люминесцентные свойства.....	277
6.5. Люминесценция литий-фосфат-боратных стекол, активированных Tb^{3+} , Tb^{3+}/Ce^{3+} , Tb^{3+}/Eu^{3+}	283
6.5.1. Возбуждение и люминесценция ЛВРС с Tb^{3+}	283
6.5.2. Возбуждение и люминесценция ЛВРС с Tb^{3+}/Ce^{3+}	285
6.5.3. Возбуждение и люминесценция ЛВРС с Tb^{3+}/Eu^{3+}	292
6.6. Люминесценция литий-фосфат-боратных стекол, активированных Gd^{3+} , Gd^{3+}/Ce^{3+} , Gd^{3+}/Pr^{3+}	297
6.6.1. Возбуждение и люминесценция ЛВРС с Gd^{3+}	297
6.6.2. Возбуждение и люминесценция ЛВРС с Gd^{3+}/Ce^{3+}	302
6.6.3. Возбуждение и люминесценция ЛВРС с, Pr^{3+} , Gd^{3+}/Pr^{3+} ..	304
6.7. Выводы.....	307
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	308
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	316
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	317

Введение

Актуальность. Большинство функциональных материалов для генерации, преобразования и детектирования потоков электромагнитного излучения оптического диапазона излучения представляют собой многокомпонентные сложные системы в виде твердых растворов, стеклокерамических и композитных материалов. Заданные свойства таких материалов достигаются в процессе их синтеза путем формирования дефектной структуры. Люминесцентные характеристики материалов для преобразования излучения, записи и считывания информации определяются типом и свойствами дефектов структуры, их сочетанием. К настоящему времени достигнуты большие успехи в использовании люминесценции для решения задач науки и техники. Сцинтилляционные материалы получили широкое распространение в медицинской томографии и рентгенографии, интроскопии, в физике высоких энергий и др. Индивидуальная дозиметрия ионизирующего излучения в основном построена на использовании люминесцирующих материалов. Значительная часть всей вырабатываемой световой энергии генерируется с использованием люминофоров, преобразующих УФ-излучение высокоэффективных источников излучения в видимое. Как эффективный и информативный «инструмент» люминесценция используется для идентификации материалов, получения информации о составе вещества, в том числе о содержании оптически активных дефектов и фазовом состоянии вещества.

Изучение процессов возбуждения и люминесценции, переноса энергии центрам свечения посвящены работы П.П. Феофилова, Л.В. Левшина, Ч.Б. Лущика, Э.Д. Алукера, В.М. Аграновича и др. [1–5]. Представления о моделях люминесцирующих центров, о процессах передачи энергии возбуждения в веществе формировались на модельных кристаллах – объектах с простой структурой, щелочно-галогенидных кристаллах, фторидах щелочно-земельных металлов с контролируемой дефектностью [4–6]. Внимание исследователей в основном было сосредоточено на физических эффектах, связанных с наличием изолированных точечных дефектов. Существование точечных дефектов того или иного типа в любом кристаллическом твердом теле при температуре, отличной от нуля, совершенно необходимо

с точки зрения термодинамики, т. к. строго упорядоченная структура кристалла имеет минимальную потенциальную энергию, а увеличение энергии вызывает нарушение регулярности структуры. При низких концентрациях (меньше одного дефекта на 10^5 атомов) дефекты существуют независимо друг от друга и не взаимодействуют между собой в большинстве систем [7]. Очевидно, что между дефектами, как одинаковыми, так и разнородными, при определенных условиях возможны взаимодействия различной природы. Вероятность таких взаимодействий будет увеличиваться по мере роста концентрации дефектов. Если дефекты распределены статистически (т. е. отсутствует упорядочение), то некоторое их количество может оказаться ближайшими соседями, и в этом случае возможно возникновение ассоциаций дефектов. Известно, что присутствие дефектов кардинально влияет на механические, электрические, оптические и другие свойства твердых тел. Контролируемое создание дефектов разного рода позволяет управлять свойствами материалов. Существующие представления о процессах дефектообразования, как правило, подразумевают равномерное распределение дефектов по кристаллу. Дефект, активатор, представляется некоторой элементарной единицей, для которой характерны определенные свойства вне зависимости от того, в какой системе он находится. Это допущение подтверждается исследованиями стимулированных радиацией процессов в кристаллофосфорах с совершенной структурой и малой концентрацией активатора. Но в используемых в практике кристаллофосфорах концентрации дефектов собственной и примесной природы могут достигать больших значений. Известны явления агрегации примесных дефектов в кристаллических и стеклообразных средах [8–11]. Поэтому можно предположить, что дефекты в таких кристаллах существуют в виде сложных комплексов. Взаимодействие дефектов между собой приводит к образованию комплекса с локальной конфигурацией, возникшей вследствие перегруппировки атомов или ионов, находящихся в непосредственной близости от дефекта, для снятия локальных напряжений. Условие достижения минимума потенциальной энергии не обязательно должно соответствовать соседним положениям в решетке, минимум может достигаться и при расположении дефектов на большем расстоянии [9]. Ком-

плексы должны представлять собой активатор и/или собственный дефект, вошедшие вместе с ним другие примеси, чаще всего в виде гидроксильных групп, кислорода, дефектов решетки (вакансии, межузельные атомы), которые компенсируют разницу в заряде, упругие напряжения в области активатора. Теоретически такой комплекс может занимать достаточно крупные локальные области, вплоть до нанометра, и может называться нанодефектом в отличие от точечного. Существование нанодефектов в кристаллофосфорах впервые было рассмотрено в работах [12–14]. В [15–17] выявлено, что экситоны с высокой эффективностью локализуются около дефектов решетки. В работе [10] показано, что радиационное облучение способствует образованию агрегатных центров вследствие увеличения концентрации радиационных дефектов при воздействии ионизирующего излучения. Таким образом, в кристаллах, содержащих большие количества разнообразных дефектов, вводимых для получения заданных свойств, можно ожидать наличие комплексных дефектов. Кристалл, содержащий большие концентрации точечных дефектов различных типов, назовем сильнодефектным. Дефекты могут образоваться в процессе роста кристаллов из-за нарушения стехиометрии состава кристаллообразующего раствора, под действием корпускулярного или электромагнитного излучений, в результате термических флуктуаций, а также внедрения неконтролируемых примесей. Данная работа посвящена анализу люминесцентных свойств материалов, содержащих в своем составе такую структурную единицу, как кислородсодержащий анион, и поиску эффектов, связанных с существованием комплексных дефектов в структуре таких материалов. Наличие кислородсодержащего аниона с сильной ковалентной связью между компонентами определяет вариативность структуры дефектов как из-за переменной валентности таких комплексов во многих случаях, так и структурного многообразия их расположения. В таких материалах процессы релаксации электронных возбуждений будут существенно отличаться от процессов в простых модельных кристаллах.

Поставленные задачи предопределяют выбор объектов для исследований. Были выбраны несколько групп материалов, в которых возможно формирование сложных комплексов дефектов и их многообразных структурных вариаций. Ис-

следования необходимо сосредоточить на группе сцинтилляционных кристаллов и люминофоров, т. к. этот вид оптических материалов, во-первых, имеет широкое практическое применение; во-вторых, существует потребность в улучшении их свойств в связи с развитием оптических методов детектирования ионизирующего излучения, необходимостью повышения квантового и светового выхода люминесценции. Такие кристаллы в большинстве случаев содержат активаторы люминесценции и имеют высокий уровень дефектов разной природы. Широкое

практическое применение в сцинтилляционной технике нашли кристаллы, содержащие либо кислород-содержащий анион, либо металл-кислородный комплекс в качестве примеси: CdWO_4 , PbWO_4 , ZnWO_4 , CsI-WO_3^- , LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 . Наибольшее применение в качестве люминофоров для светодиодов получили микрокристаллы иттрий-алюминиевого граната. Существует потребность в синтезе сцинтилляторов и люминофоров в новой форме – в наноструктурированном виде, с размерами частиц менее 1 мкм для создания композиционных материалов. Возникает необходимость исследования процессов передачи энергии в нанокристаллах. Очевидно, что размерные эффекты будут вносить существенный вклад в процессы преобразования энергии радиации, передачи ее центрам свечения, дефектообразования при радиационном воздействии.

Другой перспективной для исследования группой кристаллов выбраны минералы, которые формируются в совершенно различных условиях, поэтому в больших количествах содержат разнообразную совокупность дефектов. Широкий класс природных соединений образуют кристаллы с кислородным анионным комплексом – карбонаты, силикаты. Исследования минералов с использованием современных высокоинформативных методов важно как с точки зрения понимания закономерностей влияния физико-химических условий на свойства природных кристаллов, так и с практической точки зрения – использование типоморфных признаков в технологиях сепарации сырья, поиске и оконтуривании месторождений. Немаловажным также является получение фундаментальных знаний о геофизических процессах и их связи с составом и структурой минералов, сопровождающих различные типы месторождений, возможность проследить законо-

мерности изменения свойств в широком диапазоне условий формирования в пределах выбранной группы минералов.

Отдельный интерес представляют стекла. Это материалы, в которых наблюдается формирование структурных элементов с расположением атомов в определенном порядке в ближнем окружении (соблюдается ближний порядок). Интерес представляют исследования роли структурных элементов, в которых ближний порядок существует в формировании комплексов с центрами свечения. Основным стеклообразующим компонентом большинства неорганических стекол, как правило, являются оксиды (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , TeO_2 , GeO_2). Кислородные цепочки, немостиковый кислород в структуре стекла играют большую роль в процессе передачи энергии возбуждения центрам свечения и центрам окраски.

Все выбранные для исследований материалы имеют в качестве одного из основных структурообразующих элементов кислород, который не только участвует в формировании структуры материала, но и, вероятно, играет активную роль в люминесцентных процессах, а также является элементом эффективных центров свечения [19–23].

Люминесценция является результатом совокупности процессов поглощения энергии возбуждения, переноса ее электронными возбуждениями центрам свечения и релаксации возбужденного состояния центра свечения. Эти процессы могут быть разделены во времени. Временные характеристики процессов являются индивидуальными для каждого сочетания возбуждения, характеристик материала, центров свечения, поэтому чрезвычайно информативными являются исследования кинетических характеристик развития процессов. Инструментом для изучения быстропротекающих релаксационных процессов является люминесцентная и абсорбционная спектроскопия с временным разрешением. Временное разрешение ограничено длительностью возбуждающего импульса. Процесс возбуждения, передача энергии радиации матрице, протекают за время 10^{-15} – 10^{-14} с, затем происходит термализация электронных возбуждений (ЭВ), захват ЭВ центрами свечения, ловушками, преобразование ЭВ в автолокализованные и локализованные состояния, их миграция и захват центрами свечения, излучательная или безызлуча-

тельная релаксация возбуждения. Этот процесс может протекать в диапазоне времен от 10^{-12} до 10^{-6} с. Часть ЭВ может распадаться с образованием первичных структурных дефектов (F-H-пары), которые в результате миграции преобразуются в устойчивые дефекты либо рекомбинируют в этом же интервале времен. К настоящему времени уже достаточно хорошо поставлена техника генерации коротких импульсов энергии и регистрации с наносекундным временным разрешением, осваиваются измерения субнаносекундного диапазона времен.

Цель диссертационного исследования: установление закономерностей процессов релаксации электронных возбуждений в кислородсодержащих материалах с высоким уровнем содержания дефектов при импульсном энергетическом воздействии.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработка экспериментальных подходов к анализу многокомпонентных материалов методами спектроскопии с временным разрешением с использованием для возбуждения сильноточных импульсных электронных пучков.
2. Исследование оптических характеристик и спектрально-кинетических люминесцентных свойств активированных и неактивированных сцинтилляционных кристаллов группы вольфраматов в виде монокристаллов в микро- и наноструктурированной форме. Анализ влияния условий синтеза и активации, морфологии и размера кристаллов на состав и структуру центров люминесценции, на закономерности релаксации возбужденного состояния.
3. Исследование спектрально-люминесцентных свойств, временных характеристик затухания люминесценции минералов групп карбонатов и силикатов, сформированных в различных физико-химических условиях. Анализ динамики электронных возбуждений, эволюции спектрального состава излучения со временем для двух групп минералов, анализ возможных моделей центров свечения, обобщение и установление связей люминесцентных свойств с примесным составом, предысторией минерала.
4. Исследование влияния структуры стеклянной матрицы, условий легирования на возбуждение и релаксацию центров свечения в сцинтилляционных стеклах

методами люминесцентной спектрометрии с временным разрешением. Анализ взаимодействия активаторов с элементами матрицы и между собой.

Новизна полученных результатов

1. Обобщены данные по люминесцентным свойствам нескольких типов кристаллов с кислородсодержащими анионами. Установлено, что центрами свечения в таких кристаллах являются комплексные дефекты с большим сечением захвата электронных возбуждений, в структуру которых входят примесные и собственные дефекты.
2. Впервые проведены комплексные исследования кристаллов вольфрамата цинка: «чистых», активированных, в нано-, микро- и макроструктурном состоянии, при импульсном фото- и электроном возбуждении.
3. Установлена зависимость кинетики затухания люминесценции от размера кристалла: в нанокристаллах время затухания на много короче, чем в макрокристаллах.
4. Показано, что тип легирующей примеси в кристаллах вольфрамата кадмия не влияет на спектральные характеристики люминесценции.
5. Впервые определены спектральные и кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции карбонатов и силикатов, установлены общие закономерности в проявлении люминесцентных свойств этих важнейших групп минералов.
6. Впервые экспериментально показано, что в кристаллах исландского шпата, топаза наводится спектр переходного поглощения под воздействием сильнофокусированного электронного пучка, предложены модели центров окраски.
7. Показано, что спектральные и кинетические параметры импульсной люминесценции минералов являются идентификационными характеристиками конкретного типа минерала. Их включение в базу данных позволяет повысить эффективность анализа минералов.

8. Впервые установлены закономерности влияния структуры, состава и концентрации примесей европия, диспрозия на кинетику импульсной катодолюминесценции активированных фосфатных стекол.

Научно-практическая значимость

В результате выполнения работы решена крупная научная проблема, связанная с интерпретацией процессов возбуждения и релаксации свечения в сильно дефектных кристаллах и стеклах, с представлениями о моделях дефектов и центров люминесценции в кислородсодержащих материалах. Научная значимость полученных результатов заключается в обобщении и анализе спектрально-кинетических характеристик люминесценции в кислородсодержащих материалах с высоким уровнем содержания дефектов при импульсном энергетическом воздействии. Предложены и обоснованы новые модельные представления о сильно дефектных кристаллах как о материалах с нанодефектной субструктурой. Такой подход позволит продвинуться в области разработки функциональных материалов с заданными свойствами, установить условия синтеза материалов (сцинтилляторов, люминофоров), при которых формируются нанодефекты, углубить представления о влиянии нанодефектов в кислородсодержащих кристаллах на процессы преобразования энергии возбуждения в веществе.

Сформирована база данных по спектральным и временным характеристикам катодолюминесценции нескольких важнейших групп минералов – карбонатов и силикатов. Данные характеристики используются в практической минералогии для идентификации и дифференциации природных кристаллов, установления связи оптических свойств с условиями формирования минералов, разработки технологий автоматизированной сепарации минерального сырья, для оконтуривания месторождений, в том числе и углеводородного сырья.

Закономерности влияния состава стеклянной матрицы, условий легирования на спектрально-кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции, полученные для фосфатных и фосфат-боратных стекол методами спектрометрии с высоким временным разрешением, имеют большое значение как для

углубления знаний о процессах передачи электронного возбуждения в стеклообразных матрицах с активаторами, развития представлений о моделях центров свечения и механизмах их взаимодействия между собой и с матрицей, так для технологий разработки составов стекла для сцинтилляционной и лазерной техники с управляемыми свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Люминесценция кристаллов вольфрамата цинка и кадмия обусловлена центрами свечения, являющимися структурными элементами сложных комплексных дефектов. Такие комплексные дефекты формируются в процессе синтеза кристалла, состоят из элементов матрицы, большого количества собственных и примесных точечных дефектов, имеют отличную от матрицы пространственную и энергетическую структуру и нанометровые размеры. Введение активатора способствует формированию в кристалле нанодефектов.
2. В кристаллах с кислородосодержащими анионами, в частности в кальцитах, кристаллах группы силикатов, содержатся комплексные дефекты, формирующиеся в процессе их естественного или искусственного синтеза. Такие комплексные дефекты, состоящие из элементов структуры матрицы, собственных и примесных точечных дефектов, центров свечения, имеют подобные свойства люминесценции (спектральные, кинетические) во всех исследованных образцах. В состав центров свечения минералов входят кислородосодержащие анионы или их производные, а также дефекты решетки.
3. Имеет место корреляция кинетических характеристик затухания люминесценции полосы свечения, связанной с примесными ионами марганца Mn^{2+} при возбуждении электронным пучком, с условиями формирования кальцитов. Различие объясняется изменением ближайшего окружения ионов марганца из-за особенностей дефектной структуры матрицы и процессов переноса электронного возбуждения.
4. В активированных редкоземельными ионами фосфатных и литий-фосфатборатных стеклах имеет место корреляция пространственно разделенных доноров

и акцепторов – примесных дефектов в виде ионов редкоземельных элементов Eu^{3+} и Dy^{3+} . Структурный фактор оказывает меньшее влияние на процессы релаксации электронных возбуждений, чем количественное содержание ионов-активаторов в фосфатных стеклах. Влияние условий возбуждения на динамику электронных возбуждений выражается в изменении кинетики люминесценции, соотношении интенсивностей излучательных переходов.

5. Новым подходом, существенно расширяющим систему идентификационных признаков минералов, в частности карбонатов и силикатов, является использование спектрально-кинетических свойств люминесценции, возбуждаемой импульсами потока высокоэнергетических электронов. Идентификационные признаки импульсной катодолюминесценции (изменение спектров со временем после импульса возбуждения, время затухания свечения в характеристических полосах конкретного типа минерала) являются высокоинформативными и существенно дополняют базу данных диагностических характеристик и типоморфных свойств минералов.

Степень достоверности и апробация результатов

Научные положения, выносимые на защиту, и выводы основываются на экспериментальных результатах, достоверность которых обеспечена использованием апробированных методик спектрального анализа, аттестованного оборудования для измерения спектров поглощения и люминесценции, регистрации кинетики затухания свечения, пакетов компьютерных программ для статистической обработки экспериментальных данных, контролем повторяемости результатов, анализом погрешностей.

Результаты работ докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC (1998, 2012, 2014, 2016, Томск; 2009, Астана); Международной конференции по электронно-пучковым технологиям ЕВТ (2003, Варна); Международной конференции «Катодолюминесценция в геологических науках» (2001, Фрайберг); Международной школе-семинаре по люминесценции и лазер-

ной физике (2010, 2011, 2016, Иркутск); Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (2000, 2002, 2010, 2015, 2016, Томск); Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (2001, 2004, Кемерово); Международной конференции по люминесцентным детекторам и преобразователям ионизирующих излучений LUMDETR (Хале, 2012, Германия); Всероссийской научно-практической конференции «Высокие технологии в современной науке и технике» (2013, 2015, Томск); Международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ (2012, Дубна); Международной научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» (2012, Саранск); Международном Феофиловском симпозиуме «Спектроскопия кристаллов с редкоземельными элементами и ионами переходных металлов (2013, Казань; 2015, Санкт-Петербург); Международной конференции «Стекло: наука и практика» (2013, Санкт-Петербург); Международной конференции по физике и контролю (5th International Scientific Conference on Physics and Control), (Леон, Испания, 2011 г.); Международной конференции «Физика оптических материалов и приборов» (International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices ICOM-15) (2015, Будва, Черногория); Международная конференция по радиационным эффектам в диэлектриках (19th International Conference on Radiation Effects in Insulators REI-19) (2017, Версаль, Франция).

Личный вклад автора. Диссертационная работа является итогом многолетней (с 1998 г.) работы автора на кафедре лазерной и световой техники Томского политехнического университета. Представленные результаты являются обобщением работ, выполненных лично автором и в сотрудничестве с коллегами. Гипотеза о возможности существования нанодефектов в кристаллах, активированных поливалентными примесями, была предложена В.М. Лисицыным. Общая постановка задач исследований, выбор методов их решения, анализ и интерпретация результатов, формулировка защищаемых положений, выводов диссертации

выполнены лично автором. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, которые вошли в сформулированные защищаемые положения.

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 30 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 11 статьях в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science (в том числе 3 статьи в журналах с импакт-фактором >1), в двух монографиях, 58 материалах и тезисах докладов на Всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение.

Исследования выполнялись в рамках проектов: 1) «Разработка эффективных сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений» по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (гос. контр. 11.519.11.3030) (ответственный исполнитель); 2) «Формирование мощных лазерных импульсов излучения фемто-наносекундной длительности и их применение в различных технологиях» по ФЦП программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контр. 02.740.11.0560) (ответственный исполнитель); 3) «Исследование физических процессов в материалах под воздействием импульсных энергетических потоков», НИР 3.81, госзадание «Наука», Министерство образования и науки, 2011–2013 гг.; 4) «Исследование физических процессов в неорганических материалах при импульсном электронном и лазерном возбуждении», НИР 4.79, госзадание «Наука», Министерство образования и науки, 2011 г.

Объем и структура работы

Диссертация содержит введения, шесть глав, заключение и список литературы. Объем работы составляет 363 страницы, в том числе, 144 рисунка, 24 таблицы, 489 библиографических ссылок.

ГЛАВА 1 КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

ОБЗОР

Представление о том, что твердое тело по своей структуре на микроуровне можно разделить на две части – идеальную и дефектную, предполагает что дефекты, во-первых, внедрены в идеальную структуру, во-вторых, изолированы, т.е. не взаимодействуют друг с другом, т.к. разделены этой идеальной структурой. Многочисленные спектроскопические исследования и расчеты электронной структуры дефектов показывают, что такое предположение в случае кристаллических твердых тел является хорошим приближением [9, 24, 25]. Однако, можно ожидать, что при внедрении примесей другой валентности, требующих компенсации заряда, будут преимущественно образовываться либо агрегатные центры, либо близкорасположенные пары дефектов. Механизм радиационного образования дефектов также предполагает аккумуляцию пар близкорасположенных комплементарных дефектов [5, 26], т.е. с нарушением изолированности отдельных дефектов. Эффект разупорядочения твердых тел возникает при возмущении дефектов другими дефектами и несовершенством окружения [11, 12]. Как показывают многочисленные исследования, в широкощелевых оксидах [5, 27, 28], и других типах диэлектрических кристаллов [29, 30], кристаллических соединениях A^2B^6 [31], A^3B^5 [32], используемых в качестве люминофоров, лазерных кристаллов, кристаллов для светодиодов, детекторов ионизирующего излучения, имеют дефектность, при которой наблюдается взаимодействие дефектов со всеми вытекающими отсюда последствиями.

1.1 Агрегатные центры окраски в ионных кристаллах и механизмы взаимодействия дефектов

Огромное число работ посвящено изучению дефектов в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК). Работы С.Н. Пекара [33], И.А., Ф. Зейца [34], Н. Мотта [35] легли в основу представлений о моделях дефектов, были развиты И.А. Парфиановичем [3, 36], Ч.Б. Луциком [5], А.А. Воробьевым [37], В.М. Лисицыным [38],

Пустоваровым В.А. [38]. Кроме точечных дефектов, в кристаллах были обнаружены и идентифицированы более сложные собственные центры окраски, такие как F -агрегатные электронные центры: F_2 (M -центр), F_3 (R -центр), F_4 (N -центры), представляющие из себя два, три и четыре сопряжённых F -центра (т. е. две, три или четыре анионные вакансии, захватившие, соответственно, два, три и четыре электрона); F_2^+ , F_3^+ — ионизованные F_2 - и F_3 -центры и др. Дырочные центры в ЩГК существуют в виде молекулярных ионов галогена (например, Cl, I), захватившими дырку (т. е. отдавшими один электрон), занимающими положение двух регулярных ионов (V_k -центр) или положение одного иона (H -центр), которые могут находиться в сочетании с вакансией соседнего катиона (V_F -центр) или двух катионов (V_I -центр).

В активированных кристаллах обнаружены центры окраски смешанного типа: F_A -центры и Z -центры. F_A —центры представляют собой F -центры, расположенные рядом с ионом примеси (активатором), Z -центры (в ЩГК) — F -центры, связанные с вакансиями и с двухвалентными примесными ионами (Ca, Sr). Кроме того, разного рода сложные примесные центры, состоящие из двух или более частиц примеси одного или разных сортов могут наблюдаться в кристаллах. В ЩГК определены примесные центры, связанные с внедрением ионов ($O^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$, $S_2^{\cdot-}$, $S_3^{\cdot-}$, $SO_2^{\cdot-}$, PO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.). Известно, что под влиянием различных внешних воздействий (излучение, температура, электро-магнитное поле) агрегатные центры могут коагулировать, образуя коллоидные центры [40]. В работах [30, 41] рассматриваются подходы к моделированию процессов агрегатизации центров в ионных кристаллах.

Возмущение состояния одного дефекта другим в принципе может быть вызвано их упругим, кулоновским, и обменным взаимодействием. Согласно теории упругого взаимодействия, далекодействующие упругие силы возникают в двух случаях: когда кристалл анизотропен, т.е. имеется выделенное направление, и когда кристалл несферичен [42]. Упругое взаимодействие возникает вследствие перекрытия областей деформации. Энергия взаимодействия уменьшается с расстоянием ($\sim r^{-3}$). Энергия взаимодействия на данном расстоянии зависит от степени

анизотропии кристалла, направления и ориентации дефекта (в случае его несферичности). В работе [43] оценена энергия взаимодействия F–H-центров в KBr в направлении максимального притяжения вдоль оси $\langle 001 \rangle$ при ориентации оси H-центра по $\langle 110 \rangle$ $U=0,043(d\sqrt{2}/r)^3$, что для ближайшей пары дефектов составляет около 0,05 эВ. Электростатическое взаимодействие рассматривается по классической модели Френкеля-Пула [44] и квантово-механическая теория Штарка [45]. Предполагается существование дальнедействующего взаимодействия дефектов через макроскопического поле E, созданное одним из дефектов. Эффект Френкеля-Пула (понижение барьера в электрическом поле), описывается классической моделью потенциальной ямы с захваченным электроном. Понижение барьера зависит от ее формы. В случае кулоновских центров (потенциальная яма образована положительным зарядом e^+) величина понижения барьера будет равна

$$\Delta E_a = 2e (eE/\epsilon)^{1/2} \quad (1)$$

При этом вероятность перезарядки ловушки возрастает $\exp(\Delta E_a / kT)$ раз. В данной модели не учитываются квантовые эффекты туннелирования из-за конечной ширины потенциального барьера.

Возмущающее поле может возникать вследствие присутствия другого заряженного дефекта. Понижение потенциального барьера в рамках модели Френкеля-Пула, если дефект расположен на расстоянии r от рассматриваемого дефекта с кулоновским потенциалом, будет описываться следующим соотношением [46]:

$$\Delta E_a = 2e^2/\epsilon r \quad (2)$$

Оценка показывает, что в ЩГК понижение барьера на 0,1 эВ может быть обусловлено дефектом, удаленным от рассматриваемого дефекта на расстояние до десяти постоянных решетки.

Для дефектов может наблюдаться достаточно сильный линейный эффект Штарка (расщепление энергетических уровней ионов или атомов во внешнем

электрическом поле), в том случае, если они не обладают симметрией инверсии, либо их поведение описывается кулоновской потенциальной ямой [46]. Согласно оценке, смещение первого уровня возбужденного состояния атома водорода при радиусе Бора центра 5Å в поле 10^5 В/см составляет 0,015 эВ.

Взаимодействие дефектов наиболее полно, с учетом кулоновского и обменного взаимодействий, описывается методами квантовой химии твердого тела. Расчет термов в зависимости от междефектного расстояния можно производить с использованием квантово-химических методов. Согласно результатам, показанным в [30], энергия взаимодействия двух незаряженных ионов Тl в йодиде калия будет уменьшаться с увеличением междефектного расстояния: при расстоянии $d\sqrt{2}$ ($d=5,94\text{Å}$ – постоянная решетки) $\Delta E_a \approx 0,7$ эВ, а при $3/2d\sqrt{2}$ $\Delta E_a < 0,1$ эВ.

В работе [47] высказано мнение, что наблюдаемое неоднородное уширение по энергиям активации вследствие взаимодействия дефектов на больших расстояниях, вероятнее всего, порождается макроскопическим электрическим полем заряженных дефектов. При небольших междефектных расстояниях, кроме кулоновского взаимодействия, доминирующим становится обменное взаимодействие, в том числе взаимодействие незаряженных дефектов [48].

Агрегатизация примесей может быть стимулирована как облучением ионизирующим излучением, так и воздействием электрическим полем, как это было показано авторами [49] для кристаллов NaCl:Ca. Возникновение взаимодействия дефектов вследствие уменьшения междефектного расстояния доказывают прямые исследования спектра энергий активации ловушек в ЦГК при разных концентрациях активатора [50]. В работе [51] также продемонстрирована возможность агрегатизации дефектов в ЦГК.

Авторы [52] в кристаллах йодида цезия, активированного европием, идентифицировали существование примесно вакансионных диполей $\text{Eu}^{2+} - \text{V}_\text{I}^-$ и их ассоциаций в структуре кристаллов CsI:Eu. Предполагается, что наиболее вероятным является образование трех-дипольных кластеров с гексагональной структурой. Как было показано, процесс образования кластеров зависит от концентрации ионов европия в кристаллах.

В ряде работ [51-53] исследованы закономерности взаимодействия диполей в кристаллах. Как было установлено, миграция диполей может приводить к образованию их неупорядоченных скоплений и даже к образованию новой фазы (фаза Судзуки). Количество диполей, скопление которых энергетически выгодно, а также образуемая ими пространственная конфигурация определяются особенностями взаимодействия примесей с кристаллом и между собой. В каждом конкретном случае пространственная конфигурация может быть различной. Как было показано теоретически, что наиболее энергетически-выгодной стабильной конфигурацией в кристаллах NaCl является тример диполей $(Mg_c^{2+}-V_c^-)_3$. Отмечается, что последующий рост ассоциации диполей приводит к уменьшению стабильности системы. Подобная ситуация реализуется в кристаллах фторида лития с примесью магния. Экспериментальные доказательства в подтверждение такой модели были даны в работе [54]. Однако, экспериментальное обнаружение таких тримеров прямыми методами невозможно из-за их непарамагнитности и малой силы осциллятора оптического поглощения. В работах [55, 56] разработаны альтернативные модели магниевых центров в LiF.

1.2 Кластеризация точечных дефектов в полупроводниках

Точечные дефекты, образованные в кристаллической решетке как в процессе роста кристалла вследствие нестехиометрии, так и в процессе энергетических воздействий, являются участниками квазихимических реакций. При неоднородном распределении дефектов по объему кристаллов велика вероятность их взаимодействия между собой и образования ассоциатов. Как правило, являясь электрически заряженными, точечные дефекты, вследствие кулоновского взаимодействия и в условиях диффузии, могут образовывать кластеры дефектов (комплексы). Скорости реакций образования и распада точечных дефектов зависят от температуры, зарядовых состояний электрически активных компонентов реакции, кулоновского и деформационного потенциала [57]. Для полупроводниковых материалов развиты математические подходы к описанию комплексообразования и

кластеризации дефектов [8, 58-60]. В большинстве работ используют метод квазихимических реакций, вытекающий из закона действующих масс. При исследовании равновесных систем применяют метод минимализации свободной энергии Гиббса. Как показано в работах [58, 59], необходимо также учитывать влияние электронной подсистемы и возможность ее вырождения. Описание кинетики процесса комплексообразования точечных дефектов также рассматривают в условиях диффузии точечных дефектов в условиях их упругого взаимодействия [57].

Известно, что в полупроводниках экситоны (экситоны Ванье-Мотта) имеют большую протяженность, охватывают несколько элементарных ячеек даже в основном состоянии. В связи с этим, в зону их влияния попадают всевозможные нарушения, дефекты, примеси решетки, с участием которых могут возникать экситонно-примесные комплексы. Для полупроводников со структурой алмаза и сфалеритоподобных соединений накоплен достаточно большой теоретический и экспериментальный материал по спектроскопическим свойствам таких дефектов [61-63]. Существуют различные типы связанных экситонных состояний: экситон, связанный на нейтральном доноре (акцепторе), экситон, связанный на ионизированном доноре (акцепторе), экситон, связанный на изоэлектронной примеси. Вклад экситонно-примесных комплексов существенен при низкой температуре. В литературе обсуждается вопрос об устойчивости таких комплексов при различных условиях, в различных решетках.

Авторами [64] исследованы особенности процессов дефектообразования в гидрогенизированном монокристаллическом кремнии. Показано, что взаимодействие атомов водорода с радиационными дефектами и примесями приводит к формированию крупных кластеров трех основных типов: вакансионных, межузельных и примесных. Формирование таких кластеров происходит при условии наличия в образце пересыщенных растворов водорода и дефектов. При таких условиях инициируется распад пересыщенного раствора дефектов и примеси с образованием преципитатов. В работе обосновывается структура кластеров. Кластеры вакансий, наблюдаемые методом ЭПР, характеризуются наличием расположенных вдоль оси $\langle 111 \rangle$ на расстоянии $\sim 12 \text{ \AA}$ двух эквивалентных атомов

кремния с оборванными связями, между которыми находится $\{111\}$ -планарная гексавакансия.

В работе [65] методами атомно-разрешенной темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM-ADF) были изучены геометрия и распределение, электронная структура (DFT вычисления) антидефектов и вакансий в двумерном сульфиде молибдена MoS_2 . Изображения STEM-ADF показывают, что в моно-слоях MoS_2 регистрируют наличие дефектов – антидефектов и вакансий – в том числе в виде скоплений, размером до 1,5 нм. Оценена плотность дефектов (она составляет до $3.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), энергия образования и энтальпия для каждого типа дефектов. Авторы также высказали предположение о том, что в полученных слоях MoS_2 присутствует небольшое количество остаточных атомов кислорода, занимающих положение атомов S, из-за конкуренции между Mo-O и Mo-S-связью в реакционной камере.

1.3 Особенности люминесценции кислород-содержащих материалов

Существует обширная группа кислородсодержащих соединений сложного состава, в основном общей формулы ABO_4 , свечение которых не связано с какими либо примесями. Такие соединения (вольфраматы, ванадаты, ниобаты) представляют собой соединения переходных d-элементов. Поскольку обычно спектр излучения определяется природой аниона и симметрией расположенных в нем атомов кислорода вокруг центрального атома, то люминесценция приписывается электронным переходам в комплексных анионах WO_4^{2-} , VO_4^{3-} и т.п. Однако установлено, что не каждый анион может служить центром свечения. Например, для появления способности эффективно люминесцировать при облучении рентгеном или электронами осажденного CaWO_4 необходима высокотемпературная обработка [66]. Склонность переходных элементов находится в двух и более валентных состояниях, позволила предположить, что центрами свечения могут быть оксианионы, в состав которых входит частично восстановленный ион переходного элемента, например, пятивалентный вольфрам, содержащий один d-электрон.

Экранирующее действие ионов кислорода приводит к тому, что этот лишний электрон оказывается локализованным. В сущности, здесь проявляется еще один тип собственных дефектов – точечные дефекты, образованные атомами основного вещества в аномальном для данного соединения валентном состоянии. Центры свечения, связанные с такими дефектами обладают определенными чертами сходства с центрами, которые создаются примесными ионами переходных элементов [67].

В обзорной работе [68] показано, что образование центров, связанных с вхождением кислорода в кристаллическую решетку является типичным процессом для щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) и щелочно-земельных фторидов (ЩЗФ). В некоторых типах ЩГК при выращивании в инертной атмосфере и добавлении окиси соответствующего металла в шихту образуются центры O^{2-} -вакансия. Обычно, образование таких центров приводит к появлению двух полос поглощения в УФ - области. Появление в некоторых случаях дополнительных полос поглощения связывают с возможностью кислорода находится в решетке в разных формах. Автор [69] объясняет природу сложного спектра поглощения образованием агрегатов диполей O^{2-} -вакансия.

В работе [70] была показана возможность агрегации подвижных F-центров в кристаллах корунда (Al_2O_3) и образования металлических коллоидов. Моделировалась диффузионно-контролируемая кинетика отжига F-центров в корунде для двух режимов: после нейтронного облучения, когда неподвижные F-центры аннигилируют с комплементарными дефектами - подвижными междуузельными ионами кислорода; и термохимически восстановленных (аддитивно окрашенных) кристаллов с подвижными F-центрами. Теоретически и экспериментально была оценена энергия миграции для F-центров и междуузельных ионов кислорода. Получено, что предэкспоненты в коэффициентах диффузии для дефектов в разных облученных нейтронами образцах могут меняться на два порядка, что объясняется наличием многочисленных ловушек для подвижных междуузельных ионов кислорода.

Люминесценция, возбуждаемая импульсами электронов наносекундной длительности в широко щелевых оксидах MgO , Al_2O_3 , кристаллическом и стеклообразном кремнии в работе [71, 72] связывается собственными центрами свечения, представляющими собой различные состояния кислорода. Время затухания такого свечения составляет $\tau \leq 10 \div 250$ нс, максимум интенсивности свечения приходится на область 400 и 510 нм. В диоксиде кремния полоса на 2,6 эВ (476 нм) обусловлена автолокализованными экситонами, а свечение на 3,1 эВ (400 нм) – собственными дефектами в виде молекулярного иона O^{2-} , как было показано в работе [70].

Авторами [73] было доказано, что центрами свечения в кристаллах $ZnSe$, активированных ионами меди, центрами свечения являются не изолированные ионы Cu , занимающие позицию цинка в решетке, а комплексные центры, составной частью которых является кислород. Все типы идентифицированных в решетке «медных» центров связаны с изолированным атомом кислорода O_s (state), поскольку O_s , изоэлектронный центр, не может существовать без рассмотренного в работе дефектного окружения. В окружении могут присутствовать разно заряженные вакансии цинка V_{Zn}' , V_{Zn}'' , атомы цинка Zn_i^* , атомы меди Cu_i^* в межузельном положении, атомы меди, замещающие селен в решетке атомы меди Cu_{Se} .

В германии, легированном кислородом, были идентифицированы квазимолекулярные центры, связанные с кислородом [74]. В образцах, облученных электронами, методами ЭПР исследований и ИК-спектроскопии установлено существование отрицательно заряженного кислород-вакансионного комплекса VO^- и квазимолекулы $Ge-O-Ge$.

В работе [75] авторы показали, что механизмы дефектообразования в структуре простых и сложных оксидов, относящихся к классу силикатов обладают большой схожестью. Установлен факт близости эффективных сечений для процесса разупорядочения берилла и сечений аморфизации в кварце и фенаките, и это свидетельствует о важной роли в радиационных процессах именно кремнекислородной подрешетки кристаллов. Авторами также показано, что при достаточно большом флюенсе $\Phi > 10^{18} \text{ см}^{-2}$, в кристаллах берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ происхо-

дит образование дивакансий кислорода, кислородных дырочных центров, дефектных комплексов, при этом возрастает общая разупорядоченность (квазидинамический беспорядок) в атомной решетке. Степень разупорядоченности оценивалась по параметру E_0 , который характеризует наклон края абсорбционной полосы.

В нанокристаллах диоксида церия, как было установлено авторами [76], одним из центров, ответственных за люминесценцию является комплекс $Ce^{4+}-O^{2-}$. Показано также, что наиболее интенсивная люминесценция свойственна для образцов, отожженных в восстановительной атмосфере благодаря большому количеству кислородных вакансий. Соотношение между содержанием центров люминесценции разных типов можно изменять путем варьирования атмосферы отжига.

1.4 Структурные особенности активированных оксидных стекол

Стекло, обладая в целом разупорядоченной структурой, в локальных областях обладает ближним порядком. Кристаллитная теория строения стекла (развита Лебедевым) объясняет ряд свойств стекла, в частности своеобразный ход изменения показателя преломления, коэффициента термического расширения и тепловых эффектов, наблюдаемых в стеклах в области температур размягчения. Для оксидных стекол и других материалов в аморфном состоянии применимо понятие запрещенной зоны E_g [77, 78], валентной зоны и зоны проводимости. В кристаллах плотность состояний меняется скачкообразно, в стеклах границы зон в некоторой степени «размыты», образуя «хвосты зонных состояний». Дефекты в структуре стекла образуют уровни в запрещенной зоне

Анионная подрешетка определяет формирование энергетического спектра электронных состояний оксидных стекол [79]. Для классических стеклообразующих оксидов (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5) расположение энергетических уровней валентной полосы обусловлено распределением электронной плотности связи кислород-элемент в пределах основной структурной единицы — тетраэдра RO_4 [80,81]. Характерная особенность электронного спектра таких оксидов, как и большинства стекол на их основе, состоит в том, что высокоэнергетические валентные состоя-

ния представлены преимущественно несвязывающими 2p-орбиталями кислорода [82]. В неупорядоченных матрицах локализация волновых функций собственных электронных состояний на границах щели подвижности носителей заряда определяет многие особенности оптических и электрофизических свойств стекол, связанные с созданием элементарных возбуждений [83]. В работе [84] авторы, используя кластерный подход в расчетах, показали, что основные закономерности формирования электронного энергетического спектра стеклообразных фосфатов обусловлены особенностями атомной структуры фосфорно-кислородного каркаса. Анализ энергетических диаграмм кластеров и спектров остовных уровней стекол подтверждает существование в их анионной подрешетке, как минимум четырех типов структурно-неэквивалентных атомов, в том числе кислорода в необычной тройной координации. Показано, что локализация дырок в хвостах валентной зоны возможна на 2p-уровнях однокоординированного кислорода, являющийся типичным элементом структуры ультрафосфатной матрицы с кратной связью P=O (кластер $[P_4O_{13}]^{6-}$) и представляющий собой собственный дефект в мета- и полифосфатных стеклах (кластер $[Be_2P_2O_{13}]^{12-}$) в ультра- и метафосфатах; на 2p-уровнях трехкоординированный атом кислорода в структуре полифосфатов (фрагмент $[Be_2PO_{10}]^{11-}$ в полифосфатах.

В работах [85,86] стекло рассматривается с позиции квазимолекулярных дефектов. Такой дефект представляет собой группу из n атомов ($n \geq 3$), объединенных вместе с мультицентровой (или орбитально-дефицитной) связью, химические связи таких дефектов отличаются по энергии и упругости от ковалентных связей, образующих основную сетку стекла. Используя модель динамического взаимодействия дефектов и структуры и эмпирическую теорию образования стекла, проводится количественный анализ, позволяющий определять энергетически-частотные параметры дефектов и критические скорости охлаждения, характеризующих стеклообразующую способность вещества. Такой подход, как считают авторы, создает предпосылки для управления не только микро-, но и макро-свойствами стеклообразующих веществ посредством целенаправленного воздействия дефектов.

В работе [87] были исследованы свойства дефектов, включающих атомы с повышенными координационными числами, так называемых гипервалентных дефектов, в оксидных стеклообразователях с помощью квантовохимического моделирования их геометрического строения и электронной структуры, определение их влияния на свойства стекол, включая электронные и колебательные спектры. В оксидных стеклообразователях гипервалентные дефекты могут возникать при трансформации непрерывной неупорядоченной сетки и при деформации фрагментов исходной сетки. При сближении слоев сетки в стеклообразном B_2O_3 возникает донорно-акцепторное взаимодействие между электронами не поделенной пары атома O одного слоя и вакантной p-AO атома B соседнего слоя. В результате формируется метастабильная гипервалентная конфигурация с трехкоординированными атомами O и четырехкоординированными атомами B. При этом длины связей B—O увеличиваются значительно, что соответствует изменениям, наблюдаемым при переходе к кристаллической фазе высокого давления. Структуры подобного типа возникают и в стеклообразных SiO_2 , GeO_2 .

Как и в кристаллических веществах, дефекты структуры стекла определяют их оптико-физические свойства. В работе [88] авторы установили возможность существования нескольких типов структурно неэквивалентных кислород-дефицитных центров при импульсном электронном и синхротронном возбуждении в чистом кварцевом стекле. Показано, что реализуются синглет-синглетные и триплет-синглетные излучательные переходы из возбужденных состояний кислород-дефицитных центров. Люминесценция таких центров в стекле, подверженном воздействию импульсного электронного облучения, сопровождается автолокализацией и радиационной релаксацией экситонов в области дефекта.

В работе [89] были изучены структурные аспекты кластерообразования в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана. Оптические исследования показали, что при допировании TiO_2/CeO_2 происходит смещение края оптического пропускания (что обуславливает изменение цвета материала) при варьировании относительной концентрации оксидов. При этом, суммарное поглощение этих стекол не складывается из парциальных вкладов поглощения ионов це-

рия, титана, или оксидов. Авторам удалось установить, что в силикатных стеклах, при их допировании оксидами TiO_2 и CeO_2 , формируются сложные оксидные нанокластеры $Ti-Ce-O$ с размерами порядка 300-380 Å. Авторы полагают, что формируются такие кластеры преимущественно из кислорода, трехвалентного иона Ce^{3+} и четырехвалентного иона титана Ti^{4+} . Экспериментально в работе [90] авторы идентифицировали образования кластеров $Ti-Ce-O$ размером до 2 нм.

Для стекол с высокой концентрацией активирующих примесей хорошо известно явление «сегрегации активаторов» - увеличение концентрации примеси по сравнению со среднестатистической, в локальных областях [91]. Ассоциация активаторов приводит к изменению локального окружения, что влечет за собой изменение характера взаимодействия активаторов между собой и влияет на спектроскопические характеристики люминесценции. Для редкоземельных ионов в этом случае, возрастает роль процессов кросс-релаксации и безызлучательного переноса возбуждений. Распределение активаторов по объему стекла обусловлено особенностями его строения. Авторы работы [92] показали, что изменением дефектного состава стекла, посредством радиационного облучения, можно управлять распределением ионов-активаторов в стекле.

1.5 Выводы

Таким образом, к настоящему времени сформировались предпосылки к формированию новых подходов к описанию моделей дефектов и процессов их образования в материалах сложной структуры, обладающих высокой степенью дефектности. Практически во всех классах материалов, ионных кристаллах, широкощелевых оксидах, полупроводниках, поликомпонентных материалах, стеклообразных материалах экспериментально и/или теоретически установлена возможность существования комплексных дефектных центров. Процессы комплексообразования и кластеризации дефектов, собственных, примесных, радиационных, обусловленные упругим, кулоновским, и обменным взаимодействием. Вследствие таких процессов в материалах формируются локальные области со структурой, отличающейся от идеальной, и такие области могут быть достаточно протяжен-

ными, распространяясь на несколько постоянных решетки. В кристаллах со сложным строением и большим количеством дефектов процессы образования кластерных дефектов до сих пор остаются мало изученными, как вследствие отсутствия прямых методов измерений, так из-за многообразия возможных структурных моделей.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И ТЕХНИКА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Для решения поставленных в работе задач, включающих комплексное исследование люминесцентных свойств для широкого круга материалов, необходима универсальная методика, позволяющая, во-первых, эффективно возбуждать люминесценцию в ионных кристаллах, полупроводниках, аморфных материалах, сложных композитных материалах, во-вторых, с высокой чувствительностью исследовать динамику электронных возбуждений, т.к. состав и структура дефектов, в первую очередь, влияют на процессы переноса энергии в веществе, и соответственно, на кинетику процессов релаксации возбужденного состояния. Процессы возбуждения, миграции энергии, релаксации возбужденных центров быстропротекающие и происходят в диапазоне времен 10^{-12} - 10^2 с. Прямое исследование быстропротекающих процессов рекомбинации возбужденных состояний стало возможным с развитием импульсных источников возбуждения и техники регистрации оптических и электрических характеристик материала с временным разрешением. Открытие Месяцем Г.А. взрывной эмиссии электронов [93] и создание в 70-х годах малогабаритных сильноточных ускорителей электронов [94-96] в значительной степени стимулировало развитие абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением. Исследование радиационно-стимулированных процессов с использованием сильноточного электронного пучка (СЭП) началось в 80-х годах 20-го века [97-99]. Были изучены процессы создания и распада электронных возбуждений в твердых телах [5, 6, 100-104]. На примере модельных щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК) были развиты представления о механизмах образования точечных дефектов в широкощелевых диэлектриках, разработаны экспериментальные подходы и методики. Понимание этих механизмов создает научно-техническую основу поиска и разработки радиационно-стойких и радиационно-чувствительных материалов, радиационных технологий модификации твердотельных материалов. Большой вклад в развитие данной сферы внесли Лущик Ч.Б., Воробьев А.А., Вайсбурд Д.И., Алукер Э.Д., Wil-

liams R.T., Song K. Развитие научной школы радиационной физики твердого тела было продолжено Лисицыным В.М., Аненковым Ю.М., Шульгиным Б.В. Закономерности, полученные на модельных объектах, ЩКГ были успешно перенесены на оксиды металлов, фториды.

Высокий научно-аналитический потенциал разработанных исследовательских методик с использованием СЭП определил их использование в прикладных областях. Была показана их высокая эффективность в люминесцентном минералогическом анализе, анализе проб пород [103, 104-107], анализе люминофоров [108], контроле технических параметров диэлектрических и полупроводниковых кристаллов в процессе производства [109]. Большой вклад в развитие техники и методологии люминесцентного анализа с использованием электронных ускорителей внесли Соломонов В.И. [104, 105, 110, 111], Корепанов В.И., Олешко В.И. [112, 113], Götze J. [114]. Универсальность методики, возможность ее использования для разнородных материалов, возможность обеспечения высокого временного разрешения и определили ее выбор.

2.1 Аспекты использования сильноточного электронного пучка для исследования процессов дефектообразования, возбуждения и релаксации свечения

Использование СЭП как источника для возбуждения люминесценции создает дополнительные преимущества, в сравнении с традиционными типами источников возбуждения (рентгеновское излучение, УФ источники света). Достигается это, главным образом, характеристиками применяемых электронных пучков: мощность - до 10^8 Вт, энергия электронов - до 0,45 МэВ, длительность импульса тока электронов $\sim (10^{-9} - 10^{-8})$ с, максимальная энергия в импульсе – до 10^{-1} Дж. Высокая мощность СЭП и сверхкороткое время воздействия дают возможность значительно увеличить интенсивность люминесцентного сигнала без инициирования разрушения образца. Вследствие высокой интенсивности люминесценции, в процессе регистрации сигнала увеличивается соотношение *сигнал/шум*, что позволяет изучать люминесцентные свойства слабо люминесцирующих образцов, и

соответственно, приводит к увеличению чувствительности метода импульсной спектроскопии.

Возможность варьировать плотность энергии электронного возбуждения в широком интервале, в пределах двух порядков, существенно расширяет методические возможности люминесцентной спектроскопии. Закономерности изменения интенсивности свечения и времени затухания люминесценции позволяют идентифицировать механизмы свечения, изучить свойства дефектных центров различной природы.

Применение СЭП обеспечивает возбуждение контролируемого объекта в объеме, вследствие достаточно большой глубины проникновения ускоренных электронов - ~ 250 мкм. В результате становится возможным возбудить совокупность центров свечения в одном акте воздействия, а не только приповерхностный слой. По сравнению с фотовозбуждением (ФВ), электронное возбуждение является неселективным и поглощается практически любым веществом, создавая при этом достаточно равномерную плотность возбуждения в области пробега электронов.

Энергия потока ускоренных электронов, поглощенная в веществе, главным образом расходуется на создание собственных электронных возбуждений (ЭВ) - электронно-дырочных пар и экситонов. Закономерности дальнейшей их эволюции (излучательный распад в регулярных узлах решетки (собственное экситонное свечение), в дефектных областях (свечение локализованных экситонов), перенос энергии возбуждения центрам свечения (примесное свечение)), определяют качественные и количественные характеристики люминесценции (или наведенного поглощения) для исследуемого объекта. Т.к. ЭВ до локализации могут мигрировать на значительные расстояния, эффективность их локализации в околодефектной области или передачи энергии примесям может быть достаточно высокой. Созданные при высокоэнергетическом воздействии ЭВ весьма чувствительны к исходной дефектности и с высокой вероятностью могут локализоваться в области структурных нарушений кристаллической решетки. Распад ЭВ, локализованного возле дефекта решетки, в том числе и электронейтрального, происходит иначе,

чем в регулярной решетке. Спектрально-кинетические характеристики свечения вещества отображают в совокупности процессы излучательного и безызлучательного распада ЭВ. Возбуждение люминесценции СЭП и регистрация характеристик с временным разрешением позволяет обнаруживать наличие дефектов, излучение которых имеет малый световой выход.

Т.о., воздействие СЭП приводит к возбуждению в образце совокупности центров свечения различной природы, собственных, околопримесных и примесных [16,18, 113]. Очевидно, что время жизни в возбужденном состоянии, которое определяется энергетической структурой центра и процессами переноса ЭВ, для люминесцирующих центров различных типов в кристаллической решетке будет иметь различные значения. Т.е. после прекращения возбуждения спектральный состав излучения будет меняться. Возможность регистрировать изменения спектрального состава люминесценции со временем после окончания возбуждающего импульса в интервале 10^{-8} - 10^{-1} с, существенно расширяет аналитический потенциал люминесцентной спектроскопии с применением для возбуждения СЭП [115].

Регистрируемая величина динамически изменяющегося светового потока, спектральная плотность излучения, связана с временным разрешением измерительного прибора. Амплитуда сигнала измерительного тракта $S(t)$ в момент времени t описывается выражением

$$S(t) = \int_{t-t_g}^t \varphi(t) A(t-t_g) dt, \quad (3)$$

где $\varphi(t)$ – величина потока излучения в момент времени t ; $A(t-t_g)$ – аппаратная временная функция системы регистрации, которая отображает реакцию измерительного тракта в момент времени t на величину потока излучения в интервале времени $(t-t_g)$; t_g - длительность аппаратной функции.

В случае если изменение $\varphi(t)$ за время t_g незначительно (случай квазистационарного потока), выражение (1) будет приближаться к виду

$$S(t) = \varphi(t) \int_{t-t_g}^t A(t-t_g) dt = \varphi(t) A_i, \quad (4)$$

где A , есть интеграл аппаратной функции системы регистрации, который является постоянной величиной при заданных условиях эксперимента.

В случае изменения величины светового потока (сигнала) во времени незначительно в пределах t_g (т.е. имеет место мгновенный отклик измерительного тракта), измерительный сигнал будет пропорционален величине потока. В другой ситуации, когда изменение величины сигнала за время t_g существенно, измеренное значение не будет пропорционально величине потока в момент измерения. В предельном случае, когда излучение представляет собой короткий импульс с длительностью существенно меньшей ширины аппаратной функции, можно считать, что аппаратная функция является постоянной величиной A , т.е. имеет место накопление сигнала:

$$S(t) = A \int_{t-t_g}^t \varphi(t) dt \quad (5)$$

В таком случае измеренная величина сигнала пропорциональна не мощности потока измеряемого излучения, а его светосумме.

Временная аппаратная функция может быть изменена путем варьирования параметров измерительного тракта. Экспериментально кинетические измерения могут выполняться в узком интервале времен (как правило, в пределах двух порядков времен). Для расширения диапазона измерений производится последовательно несколько измерений кинетики в перекрывающихся временных интервалах диапазонах развертки. Изменение диапазона развертки означает и изменение временной аппаратной функции, что необходимо учитывать при восстановлении кинетики процесса в широком временном диапазоне.

Таким образом, результат измерения меняющегося со временем потока зависит от соотношения времен заметного изменения потока и временного разрешения измерительного прибора. При стационарных измерениях спектров свечения временное разрешение определяется, как правило, регистрирующим прибором с временным разрешением в пределах секундного диапазона. Поэтому результатом измерения является спектр люминесценции, характеризующий спектр

светосуммы коротковременных компонентов свечения, но не потока. Чем выше временное разрешение измерительного тракта, тем ближе результат измерения к истинному значению величины потока в момент измерения. Т.е. измеренный с высоким временным разрешением есть спектр потока (мощности) излучения.

Другим фактором, обуславливающим изменение вида спектра со временем, является изменение механизма свечения на различных этапах люминесцентного процесса. Как уже упоминалось, почти вся энергия радиации передается основе вещества, создавая ЭВ. Поэтому при предельно высоком временном разрешении после окончания мгновенного (условно) импульса возбуждения доминирующим должно быть собственное свечение. Со временем энергия ЭВ передается центрам свечения. Излучение, за которое ответственны эти центры, должно меняться со временем в соответствии с характерными временами их жизни в возбужденном состоянии.

При измерении кинетики затухания свечения с высоким временным разрешением регистрируется изменение во времени интенсивности люминесценции $I(t)$. Оно чаще всего описывается совокупностью экспоненциальных функций вида $I(t) = \sum_i^n I_{0i} \exp(-t/\tau_i)$, где τ_i - характеристическое время затухания i -того компонента свечения, I_{0i} - интенсивность i -того компонента в момент окончания импульса возбуждения [116, 117]. Таким образом, при измерениях с высоким временным разрешением величина измеряемого сигнала в момент окончания возбуждающего импульса, являющегося «мгновенным» относительно реальной аппаратной функции, пропорциональна сумме амплитуд интенсивностей свечения I_{0i} присутствующих компонентов люминесценции с характерными для них временами релаксации τ_i . После окончания возбуждения будет наблюдаться последовательное затухание компонентов свечения с возрастающими характеристическими временами релаксации. Следует отметить, при высоком временном разрешении регистрирующей системы и при коротких импульсах возбуждения может наблюдаться разгорание люминесценции, которое невозможно зарегистрировать при других условиях. Процесс разгорания люминесценции отображает процессы воз-

буждения центров, а также некоторые этапы переноса энергии возбуждения и это является отдельной крупной задачей с области спектрометрии с временным разрешением.

При измерении спектрально-кинетических зависимостей люминесценции регистрируются последовательно кинетики релаксации свечения при заданной длине волны λ . Совокупность кинетических кривых для каждой λ в общем виде представляет собой

$$I_{\lambda} = \sum_i^n I_{0\lambda i} f(t, \tau_i), \quad (6)$$

где $f(t, \tau_i)$ – функция изменения со временем i -того компонента релаксации с характеристическим временем релаксации τ_i . Эта функция может быть как возрастающей, так и убывающей.

Процесс релаксация свечения, как правило, совокупностью процессов. Это может быть обусловлено как несколькими излучательными переходами в пределах энергетических уровней одного центра, так и присутствием нескольких разнородных (собственных, примесных) центров свечения с различными временами жизни в возбужденном состоянии. Поэтому, со временем после окончания импульса возбуждения может иметь место существенное изменение спектрального состава излучения.

При стационарном возбуждении в момент измерения в образце имеет место свечение центров на любых возможных стадиях релаксации. В этом случае интенсивность регистрируемого свечения I_{λ} равна совокупности высвечиваемых за единицу времени светосумм, которые пропорциональны $I_{0\lambda i}$. Поэтому в спектрах стационарного свечения, как правило, доминирующими являются полосы, за которые ответственны центры свечения с длительными временами затухания τ_i . Таким образом, методы импульсной спектрометрии с использованием мощных импульсов электромагнитного излучения с длительностью возбуждающего импульса порядка нескольких наносекунд дают возможность обнаруживать и измерять свечение центров с малыми τ , но большими I_0 . Регистрация свечения таких центров, в некоторых случаях, не возможна стационарными методами. При стационарных

измерениях все определяется запасенной светосуммой, а при высоком временном разрешении можно обнаруживать малые концентрации центров свечения, которые имеют малые постоянные времени τ (т.е. высокую мощность излучения) это значительно расширяет возможности люминесцентного анализа. Фактически появляется еще одна координата измерения – временные характеристики центра свечения. Основываясь на разнице характеристических времен затухания τ_i , из суммарного спектра люминесценции достаточно просто выделить отдельные элементарные полосы. Такой методический прием имеет существенное значение при анализе сложных спектров люминесценции, состоящих из большого количества перекрывающихся полос. Однако, реализация такого подхода возможна лишь в том случае, когда центры свечения, ответственные за излучение в определенной полосе, имеют разные законы или характеристики. Для природных объектов с большим количеством неконтролируемых примесей, например минералов, сырьевых материалов, сложные спектры люминесценции являются типичными. Такие же спектры характерны для материалов сложного химического состава - стекол, керамик, минералов.

2.2 Импульсный оптический спектрометр

Исследования характеристик свечения минералов проводилось на импульсном оптическом спектрометре, разработанном на кафедре лазерной и световой техники на базе ускорителя электронов ГИН-600. Назначение спектрометра – изучение изменений свойств кристаллов при облучении импульсами ионизирующей радиации. В состав спектрометра (Рисунок 2.1) входят: источники возбуждения (ускоритель, лазеры), источники зондирующего света (импульсная лампа ИНП-5/45 для области 10^{-9} - 10^{-5} с, дейтериевая и галогенная лампы для области 10^{-5} - 10 с), измерительная ячейка (криостат), монохроматоры, фотоэлектронные умножители (ФЭУ-97, 118, 83), осциллограф, блоки импульсного питания ФЭУ и лампы, блок синхронизации, обеспечивающий срабатывание отдельных элементов в необходимой последовательности, вакуумная система.

Возбуждение материалов осуществляется в вакууме при давлении остаточных газов 10^{-4} Па, которое достигается системой безмасляной откачки. Охлаждение образцов производится с помощью промышленной микрокриогенной системы МСМР-11ОН-3,2/20, которая обеспечивает охлаждение образца до минимальной температуры 12,5 К с замкнутой системой циркуляции гелия.

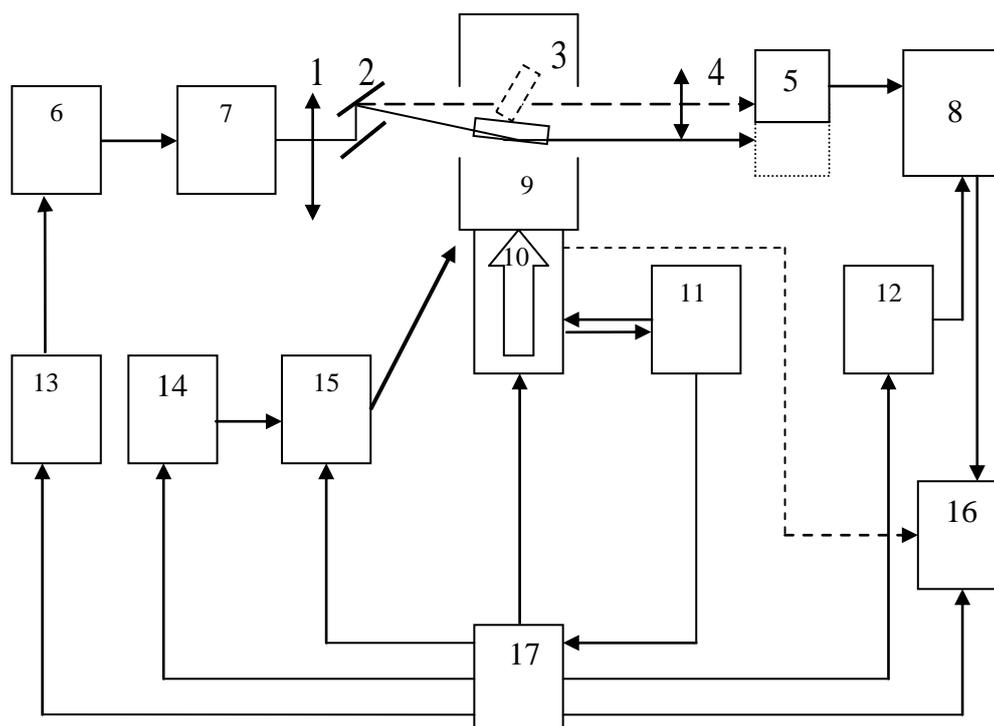


Рисунок 2.1 – Блок-схема импульсного спектрометра.

1, 4 - линзы; 2 - зеркала; 3 - исследуемый образец; 5, 7 - монохроматоры; 6 – импульсная лампа ИЛ; 8 - фотоэлектронный умножитель ФЭУ; 9 - криостат; 10 – импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов, 11 - пульт управления; 12 - блок питания ФЭУ; 13 - блок питания ИЛ; 14 - блок накачки лазера; 15 - импульсный лазер; 16 - осциллограф; 17 - генератор импульсов

Технические возможности спектрометра: спектральная область измерений - 200-1200 нм; временное разрешение – 7 нс; температурный диапазон измерений - 12,5-700 К; длительность импульса тока электронов - 10 нс; плотность тока пучка электронов - 0,1-1000 А/см²; максимальная энергия электронов – 450 кэВ, средняя – 200 кэВ. Импульсный спектрометр позволяет производить измерения

спектрально-кинетических параметров нестационарного поглощения и люминесценции оптических материалов после возбуждения сильноточным электронным пучком или импульсами лазерного излучения, а также при последовательном электронном и лазерном возбуждении.

В качестве источника возбуждения кристаллов был использован импульсный ускоритель электронов прямого действия, подобный описанному в [99]. Ускоритель состоит из генератора импульсных напряжений (ГИН-600), собранного по схеме Аркадьева-Маркса, вакуумного диода, блока питания и пульта управления. Электроны, ускоренные в промежутке катод - анод, через металлическую сетку анода выводятся в криостат и облучают образец. На пути электронного пучка размещена алюминиевая фольга толщиной 10 мкм для более равномерного облучения образцов. Изменение флюенса электронов в широком интервале осуществляется применением набора калиброванных металлических диафрагм, которые собраны в виде кассеты и могут меняться без разгерметизации ячейки с помощью подвижного вакуумного ввода.

2.2.1 Методика проведения эксперимента

Исследуемый образец (3) размером $8 \times 8 \times 1$ мм³ помещается в пазы медного кристаллодержателя и прижимается к полированной поверхности с помощью пружин. Держатель закрыт со всех сторон отполированными алюминиевыми пластинами, в которых имеются отверстия для прохождения световых лучей. Аналогичные отверстия сделаны в тепловых экранах криостата. Образец облучается электронным пучком ускорителя через прикрепленные к экранам и держателю тонкие алюминиевые фольги. Свет от образца с помощью системы кварцевых линз (4) фокусируется на входную щель монохроматора (5). Излучение, прошедшее через монохроматор, регистрируется фотоэлектронным умножителем ФЭУ (8). Электрический сигнал с ФЭУ подается на скоростной запоминающий осциллограф (16). Срабатывание блоков спектрометра происходит в следующей последовательности. Включение блока питания ускорителя производится с пульта управления (11). При достижении заданного зарядного напряжения на ступенях

ГИНа с блока питания выдаётся импульс на запуск многоканального генератора импульсов ГИ-1 (17). Генератор запускает блок импульсного питания ФЭУ (12), развёртку осциллографа (16), ускоритель электронов (10). Возможен запуск развёртки осциллографа от ускорителя. От генератора также производится запуск схемы поджига импульсной лампы (при адсорбционных измерениях), блок накачки лазера (14) и включает электрооптический затвор (в экспериментах с довозбуждением радиационных дефектов). Регулировка задержек управляющих импульсов с ГИ-1 позволяет включать все элементы спектрометра в любой последовательности. Спектры люминесценции восстанавливались из осциллограмм изменения интенсивности свечения $I(t)$ образцов при различных длинах волн после облучения единичным импульсом электронов. Измеренная кинетика затухания люминесценции (или наведенного поглощения) оцифровывалась, и анализировалась. Методика анализа кинетики описана в [99, 100]. Линейность ФЭУ контролировалась по изменению анодного тока в зависимости от освещенности катода.

Калибровка измерительного тракта производилась по методике, подробно описанной в [118], с помощью стандартных источников света (лампа ТРШ-2850 в видимой области, ДДС – в ультрафиолетовой области). Все измеренные спектры скорректированы на спектральную чувствительность измерительного тракта.

Погрешность измерения люминесценции в значительной мере зависит от нестабильности параметров электронного пучка, разброс которых составляет 5-10%. Определенное влияние оказывают высокочастотные шумы измерительной аппаратуры и ускорителя. С целью уменьшения систематической погрешности, во-первых, подбирались оптимальные режимы облучения и регистрации, во-вторых, применялись защитные экранирующие свинцовые пластины. Для снижения величины случайной погрешности, обусловленной, в основном, нестабильностью параметров СЭП, применялись статистические методы. Так, при трехкратном измерении одной и той же величины (интенсивности свечения, поглощения и др.) ошибка измерения уменьшается до 6% с доверительной вероятностью 0.9.

Параметры кинетики затухания определялись из анализа зависимости $I(t)$. Проводился анализ кинетики на порядок (кинетика первого порядка – экспонен-

циальная, второго порядка, как правило, гиперболическая). В случае нетривиальной зависимости кинетика разлагалась на элементарные компоненты, и определялись параметры затухания каждой. Анализ ошибки в определении параметров кинетики с использованием применяемой в данной работе методики был проведен в [99], ошибка составляет около 10%.

2.2.1.1 Регистрация «интегральных» спектров ИКЛ

Регистрация спектров свечения во «временном окне» при однократном возбуждении импульсным электронным пучком, осуществлялась с оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048. Измерительный модуль AvaSpec-2048 построен на базе AvaBench-75 платформы с симметричной оптической скамьей Черни-Тёрнера и 2048 элементной CCD детекторной матрицы, работающей в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм.

Входной торец оптического волокна спектрометра AvaSpec-2048, закрепленный в держателе, устанавливался напротив выходного окна измерительной ячейки на расстоянии 5-10 см на оптической оси. Оптоволокну с помощью SMA стандартного коннектора соединено с входным разъемом спектрометра AvaSpec 2048. Ускоритель работает в обычном режиме. Синхронизация запуска ускорителя и спектрофотометра осуществлялась с помощью внешнего генератора импульсов ГИ-1, спектрометр ожидает внешнего триггерного импульса и начинает измерение с временной задержкой перед началом сканирования, величина временной задержки определяется пользователем. В этом случае, спектрометр будет ожидать нового внешнего триггерного импульса для каждого последующего измерения. Свечение регистрируется в предварительно заданном с помощью программного обеспечения «временном окне» (от 1 мс до 60 сек.). В спектрометрах AvaSpec, построенных на базе платформы USB2, реализована возможность задания времени запаздывания начала измерения, относительно момента вспышки источника излучения или импульса лазера. Таким образом, можно установить время запаздыва-

ния старта измерения относительно внешнего сигнала. Данные с 2048-ми элементного профиля CCD детекторной матрицы обрабатываются встроенным микропроцессором, управляемым электронной платой спектрофотометра и по интерфейсу USB передаётся в ПК, где с помощью специального программного обеспечения, полученное спектральное распределение отображаются в режиме реального времени.

2.2.2 Оценка влияния радиационного облучения на стабильность люминесцентных характеристик кристаллов

При облучении СЭП за время действия импульса в диэлектрик инжектируется заряд. Низкая проводимость образца обуславливает медленное стекание этого заряда, особенно в условиях вакуума. Остаточный заряд может быть причиной некоторого искажения измеряемых параметров (интенсивности свечения, оптической плотности) при возбуждении образца следующим импульсом через малый промежуток времени относительно первого. Условия возбуждения заряженного образца могут быть неэквивалентны первоначальному. Часть электронов (в

особенности низкоэнергетических) может, вследствие отрицательного заряда на образце, отклониться от своей траектории.

Воздействие на материалы СЭП с энергиями, используемыми в работе, может приводить к созданию в них радиационных дефектов с различными временами жизни. В некоторых типах кристаллов создаваемые центры окраски могут накапливаться в решетке, как это установлено для многих ЦГК. В этом случае можно ожидать возможного изменения

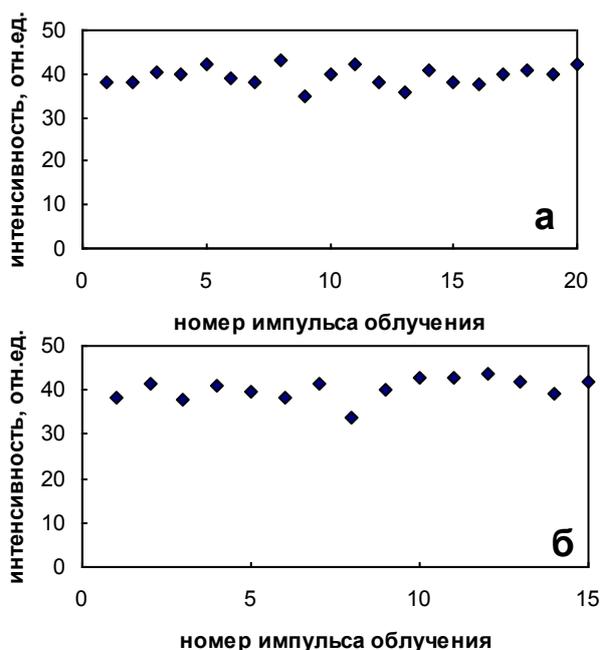


Рисунок 2.2 – Интенсивность люминесценции (350 нм) исландского шпата, облучаемого СЭП с интервалом 1 мин (а) и 10 мин (б)

люминесцентных характеристик образца в зависимости от поглощенной в материале дозы предварительного облучения. Для оценки степени влияния радиационного облучения на люминесцентные характеристики изучаемых в работе минералов были проведены исследования интенсивности свечения образцов в различных режимах облучения.

В нескольких выбранных участках спектра измерялась интенсивность люминесценции с интервалом следования единичных импульсов 1 мин и 10 мин. На Рисунке 2.2 и 2.3 приведены результаты измерений для исландского шпата, мик-

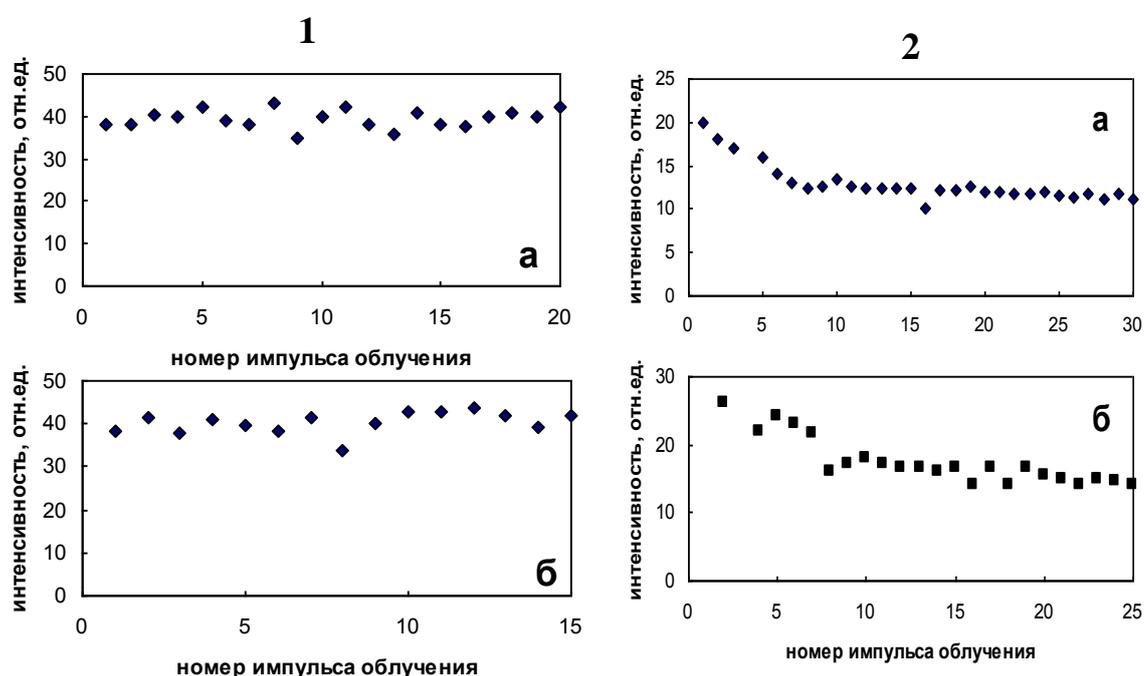


Рисунок 2.3 – Интенсивность свечения микроклина (410 нм) (1) и альбита (350 нм) (2) облучаемых СЭП с интервалом 1 мин (а) и 10 мин (б)

роклина и альбита. В зависимости от разброса значений амплитуды в каждом минерале подбирались соответствующие оптимальные режимы измерений. В случае, когда имеет место закономерное изменение интенсивности во время облучения измерения спектров проводились в режиме насыщения (например, образец альбита, Рисунок 2.3, 2).

2.3 Исследовательская установка на базе субнаносекундного ускорителя электронов СЛЭП-150

Как было изложено выше (п.2.1), временное разрешение системы, напрямую связано с длительностью возбуждающего импульса. Укорачивание времени воздействия на образец и возможность регистрации отклика позволяет увеличить динамический диапазон измерений, исследовать быстропротекающие процессы с высоким временным разрешением. В качестве источника электронных импульсов для возбуждения люминесценции нами был использован импульсный ускоритель с газовым диодом СЛЭП-150, разработанный в Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) Тарасенко В.Ф. с сотрудниками [119-121], генерирующий импульсы тока с субнаносекундной длительностью. Принципы создания ускорителей с пикосекундными длительностями импульсов были изложены в [122]. Такие ускорители просты по конструкции, позволяют получать плотности тока пучка до 100 А/см^2 и управлять длительностью импульса от 100 до 500 пс путем варьирования давления и состава газовой среды диода [123].

При работе газового диода на воздухе при атмосферной давлении плотность тока пучка довольно низкая. При длительности импульса пучка на полувысоте $\sim 100 \text{ пс}$, средняя плотность тока в центре фольги диаметром коллектора 20 мм не превышала 5 А/см^2 . Однако такая плотность была достаточна для измерения спектров ИКЛ с использованием спектрографа ЕРР-2000С в режиме «накопления» сигнала при облучении ~ 100 импульсами и амплитудно-временных характеристик с использованием ФЭУ.

Образцы кристаллов (Рисунок 2.4) были размещены на расстоянии $\sim 5 \text{ мм}$ от поверхности фольги и закреплены на торце волоконного световода (Рисунок 2.4) площадью $3,3 \text{ мм}^2$ (Рисунок 2.4). Возбуждение ИКЛ осуществлялось ускорителем СЛЭП-150 (Рисунок 2.4) Сигнал ИКЛ регистрировался фотодетектором (Рисунок 2.4) PD025 с LNS20 катодом (Photek Co) и записывался осциллографом DPO70604 (6 ГГц) (Рисунок 2.4). Чувствительность фотоприемника в диапазоне длин волн 350-850 нм составляла $\sim 40 \text{ мА/Вт}$. Фотодетектор и осциллограф располагались в экранируемой комнате. Сигнал передавался через кварцевое волок-

но, прозрачное в диапазоне длин волн 400-850 нм. Время нарастания для фотоприемника составляет ~ 90 пс; временное разрешение всей измерительной системы порядка 300 пс. Т.к. длительность импульса, плотность тока пучка зависят от давления газовой среды, для исследований использовались различные режимы работы режимы ускорителя.

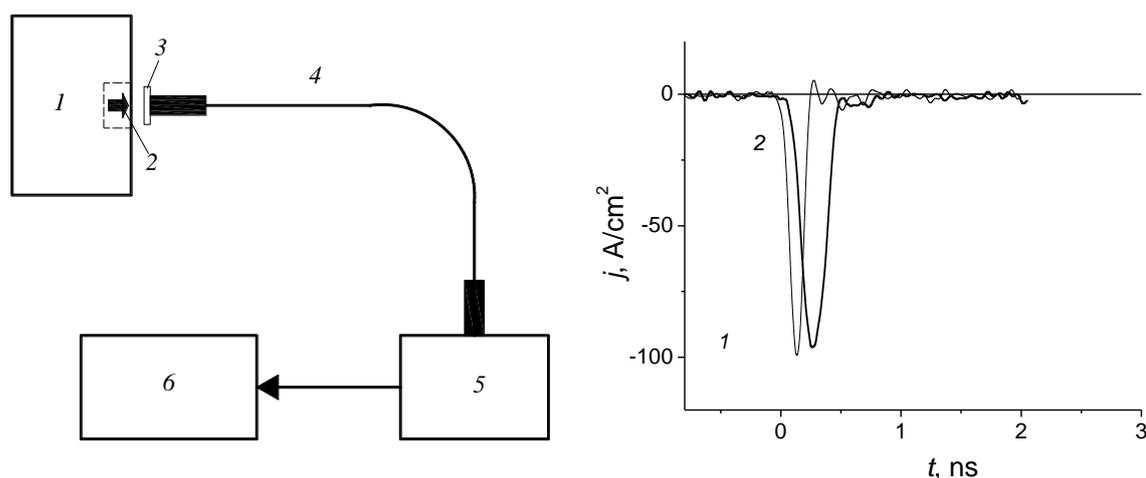


Рисунок 2.4 – Схема эксперимента (слева); 1- генератор СЛЭП-150, 2- электронный пучок, 3- образец, 4- световод №1 или №2, 5- фотоприемник PD025 или спектрограф ЕРР-2000С, 6- осциллограф или компьютер; справа – осциллограмма плотности тока электронного пучка (режим 1, 2)

В качестве рабочего газа используется гелий высокой чистоты и воздух. Эксперименты проводились с использованием импульсов электронного пучка с FWHM 0,1 и 0,25 нс (режим 1 и 2, соответственно, Рисунок 2.4). Давление гелия в диоде в этих режимах составила 60 и 30 Торр, соответственно.

Паспортные характеристики СЛЭП-150-1:

- Выходное импульсное напряжение: ~ 150 кВ
- Энергия электронов в пучке: ~ 150 кэВ
- Амплитуда тока электронного пучка в воздухе атмосферного давления: 5 А
- Длительность импульса тока пучка (на полувысоте):
 - в воздухе атмосферного давления ~ 100 пс
 - в форвакууме ~ 1 нс
- Частота следования импульсов: до 1 Гц

2.4 Методы оценки искажения кинетики вспышки свечения при измерениях с временным разрешением

Диапазон исследования кинетики изменения оптических сигналов и характеризуемых ими процессов на практике составляет от единиц пикосекунд до нескольких секунд. В таком временном диапазоне амплитуда сигнала при исследовании быстропротекающих, стимулированных радиацией процессов может меняться в пределах нескольких порядков. Для того чтобы обеспечить достоверную регистрацию сигнала приходится изменять чувствительность регистрирующей системы, что неизбежно приводит к ухудшению временного разрешения. В этом случае результат измерения в кинетике затухания свечения (либо релаксации наведенного поглощения) может отражать интегральную величину их светосуммы, а медленных компонентов – изменение потока со временем. Это приводит к тому, что вид кинетики быстрых компонентов затухания свечения значительно отличается от реального. Поэтому возникает необходимость в согласовании измеренных кинетических характеристик в различных временных диапазонах. Адекватно оценить степень искажения сигнала оказалось возможным посредством моделирования прохождения сигнала через линейную динамическую систему с использованием интеграла свертки [124, 125].

Для определения предельных временных параметров спектрометра применяется способ, основанный на измерении формы импульса люминесценции генерируемой импульсом возбуждения (например, импульсом потока электронов), длительностью заведомо меньшей, чем предполагаемое временное разрешение спектрометра. Инерционность измерительного тракта описывается временной аппаратной функцией.

Рассмотрим измерительную схему (Рисунок 2.5), состоящую из ФЭУ (1), коаксиального кабеля (2) имеющую собственную емкость C_1 и цифрового осциллографа (3). В общем случае такие измерительные системы можно считать линейными. В данной регистрирующей схеме ФЭУ является генератором тока, имеющим свою собственную аппаратную функцию, вид которой зависит, прежде всего, от временных параметров (время нарастания и спада сигнала) приемника излуче-

ния. Генерируемый импульс тока от ФЭУ, характеризующий импульс свечения, подается на вход осциллографа через коаксиальный кабель (2). Влияние коаксиального кабеля будет также вносить искажения в регистрируемый сигнал. В большинстве проводимых измерений длина используемого кабеля составляет не больше одного метра для того чтобы по возможности уменьшить влияния собственной емкости и сопротивления. Применительно к данной схеме, осциллограф можно представить как линейную динамическую систему, характеризуемую следующим свойством: его выходной сигнал определяется не только величиной входного сигнала в рассматриваемый момент времени, но и «предысторией» этого сигнала, т.е. непосредственно аппаратной функцией системы.

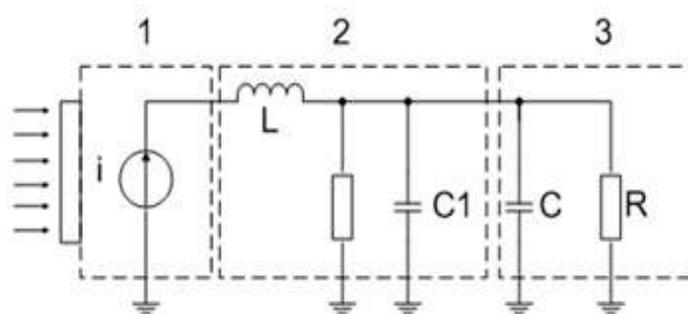


Рисунок 2.5 – Эквивалентная блок схема линейной динамической системы

При подаче на вход регистрирующей RC-цепи (3) единичного короткого ($\Delta t \ll RC$) импульса заряда Δq (который определяет ток ФЭУ) емкость C будет накапливать заряд до напряжения $U_0 = \Delta q/C$, и разряжаться через сопротивление R . При этом напряжение на емкости изменяется по закону $U(t) = U_0 \exp(-t/RC) = (\Delta q/C) \exp(-t/RC)$. Отсюда, импульсный отклик RC-цепи на единичный входной сигнал с единичным значением заряда $\Delta q = 1$, будет описываться выражением: $h(t) = (1/C) \exp(-t/RC)$, где форма отклика определяется функцией экспоненты, а множитель $(1/C)$ является масштабным преобразователем сигнала (заряда в напряжение). По существу, импульсным откликом системы определяется доля входного сигнала, которая действует на выходе системы по истечении времени t после поступления сигнала на вход (запаздывающая реакция системы).

При решении задач о прохождении сигналов через динамические системы чаще всего прибегают к динамическому представлению свойств сигналов и систем

[126]. Это обусловлено тем, что первичной измерительной информацией является форма сигнала во времени. Влияние, оказываемое на входной сигнал аппаратной функции можно записать в виде свертки двух функций. Интеграл свертки способен описывать линейную систему в текущем времени и учитывать значение выходного сигнала в начальный момент времени. Метод нагляден, представляет выходной сигнал пределом суммы переходных функций [126], а значит, трактует поведение системы в любой момент времени как переходный режим, даже если она просто работает в установившемся режиме.

Смысл интеграла свертки состоит в том, что входной сигнал представляется последовательностью плотно следующих друг за другом коротких импульсов, амплитуды (точнее, площади) которых равны значению сигнала в моменты их следования и длительность которых устремляется к нулю. При этом последовательность импульсов стремится к последовательности дельта-функций с площадями, равными площадям соответствующих импульсов. Входной сигнал $x(t)$ проходящий через линейную систему характеризуется импульсным откликом системы $h(t)$, которая влияет на выходной сигнал $y(t)$. Реакция системы находится как сумма реакций на каждый импульс, составляющий входное воздействие, т.е. как взвешенная сумма сдвинутых весовых функций $h(t-\tau)$ и определяется выражением вида:

$$y(t) = \int_0^t x(\tau)h(t-\tau)d\tau \quad (7)$$

Выходной сигнал представляет собой свертку двух функций - входного сигнала и импульсной характеристики системы. Таким образом, зная импульсную характеристику линейной стационарной системы, можно формально решить любую задачу о прохождении сигнала через такую систему. Если функция импульсного отклика системы известна, то, с учетом принципа суперпозиции сигналов в линейной системе, можно выполнить расчет реакции системы в любой произвольный момент времени на любое количество входных сигналов в любые моменты времени их прихода путем суммирования запаздывающих реакций системы на эти входные сигналы.

Моделирование прохождения сигналов через динамические звенья системы с помощью интеграла свертки, были реализованы программно в графической среде программирования LabVIEW с применением модуля Math Script позволяющий, использовать математический аппарат для расчетов. Кроме того были использованы встроенные функции [127, 128] для выполнения операции свертки такие как 1D Convolution.vi. Основу программного эмулятора прохождения сигнала через линейную динамическую систему, составлял генератор сигналов, выполненный в виде виртуального подприбора который формировал входной сигнал, с использованием структуры Math Script. На выходном терминале этого подприбора, формировался одномерный массив числовых значений, который поступал на первый терминал функции 1D Convolution.vi, на второй терминал подавалась аппаратная функция, затем полученный результат поступал на графический индикатор.

В реальных условиях в регистрируемые сигналы кинетики затухания свечения состоят из двух компонент: нарастание и спад амплитуды, которые во многих случаях описываются экспоненциальным законом. Поэтому в качестве воздействующего на систему нами были выбраны сигналы наиболее приближенные к условиям эксперимента. Аппаратная функция представлялась в виде суммы двух экспонент:

$$h(t) = A * (\exp(-t/R_1 C_1) - \exp(t/RC)) \quad (8)$$

где R_1 , C и C_1 – величины постоянные для заданной схемы. Значения величин R подбирается для каждого эксперимента, исходя из требований к временному разрешению и чувствительности системы, временное разрешение будет пропорционально параметрам R и C .

На вход системы нами подавались сигналы, описываемые суммой двух экспонент: с фронтом нарастания и спада, которые отображают реальные сигналы при измерениях. Время нарастания сигнала τ при моделировании не менялось и составляло 1 нс, характеристическое время затухания составляло 10 нс. Величина емкости системы была задана 200 пФ. Параметры величины сопротивления при моделировании составляли 50 Ом, 500 Ом и 1,5 кОм.

Моделируя реальные условия измерения кинетики затухания люминесценции, длительность которых составляет меньше длительности возбуждающего импульса, нами были получены результаты, позволяющие оценить временной диапазон (от единиц наносекунд до микросекунд), при котором можно говорить о достоверной регистрации сигнала при заданных параметрах измерительной цепи.

Входной сигнал с постоянной времени 10 нс представлен на Рисунке 2.6 (а). Можно отметить следующее: что влияние аппаратной функции системы при постоянной собственной емкости 200 пФ и минимальном входном сопротивлении осциллографа $R=50$ Ом проходит через линейную динамическую систему с небольшим искажением (Рисунок 2.6, б).

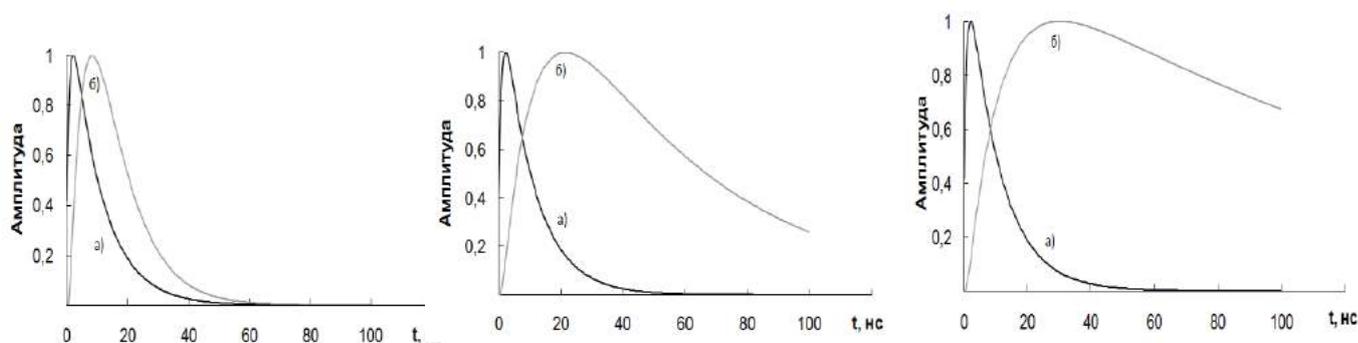


Рисунок 2.6 – Входной (а) и выходной (б) сигнал при прохождении через линейную динамическую систему с нагрузочным сопротивлением R равным 50 Ом (слева), 500 Ом (центр), 1,5 кОм (справа)

При увеличении величины нагрузочного сопротивления до 500 Ом при тех же параметрах входного сигнала выходной сигнал (Рисунок 2.6, б, центр) «затягивается». Дальнейшее увеличение R ведет к значительному искажению коротковременного сигнала (Рисунок 2.6, справа). Соответственно, при наличии коротковременных компонент в составе оптического сигнала при $R > 50$ Ом закономерности затухания будут отличаться от реальных, что нужно учитывать при восстановлении кинетики процесса в широком временном диапазоне.

Для подтверждения применимости предложенной модели с использованием интеграла свертки нами были измерены кинетики затухания свечения при различных значениях нагрузочных сопротивлений. На Рисунке 2.7 показаны кинетики

затухания свечения кальцита при импульсном возбуждении потоком электронов, длительность которого составляла 10 нс на полувысоте, зарегистрированные с помощью ФЭУ-106 и цифрового осциллографа GWINSTEK 2204 с полосой пропускания 200 МГц, с использованием двух нагрузок $R=50$ Ом и 1,5 кОм. Временное разрешение при таких измерениях ограничивается длительностью возбуждающего импульса и временными характеристиками ФЭУ. Кинетика затухания люминесценции описывается по экспоненциальному закону, постоянная времени затухания составляет порядка 35 нс. При регистрации кинетики затухания свечения на нагрузке $R=1,5$ кОм, постоянная времени затухания регистрируемого сигнала увеличивается и составляет 350 нс. При нагрузочном сопротивлении $R=1,5$ кОм, сигнал регистрируется со значительными искажениями (Рисунок 2.7).

В модель были заложены параметры, которые позволяют воспроизвести экспериментальный сигнал с τ затухания входного сигнала 35 нс, а τ разгорания 1 нс, входные параметры цепи составляли $R=50$ Ом и 1,5 кОм, $C=200$ пФ.

При сравнении результатов моделирования, показанных на Рисунке 2.7 с экспериментальными данными можно отметить, что они отражают реальные изменения сигналов со временем. Моделируемые сигналы повторяют результаты эксперимента. При нагрузке $R=50$ Ом, время затухания свечения моделируемого выходного сигнала составляет 35 нс (Рисунок 2.7). При увеличении нагрузки $R=1,5$ кОм наблюдается увеличение времени затухания, и оно составляет порядка 310 нс.

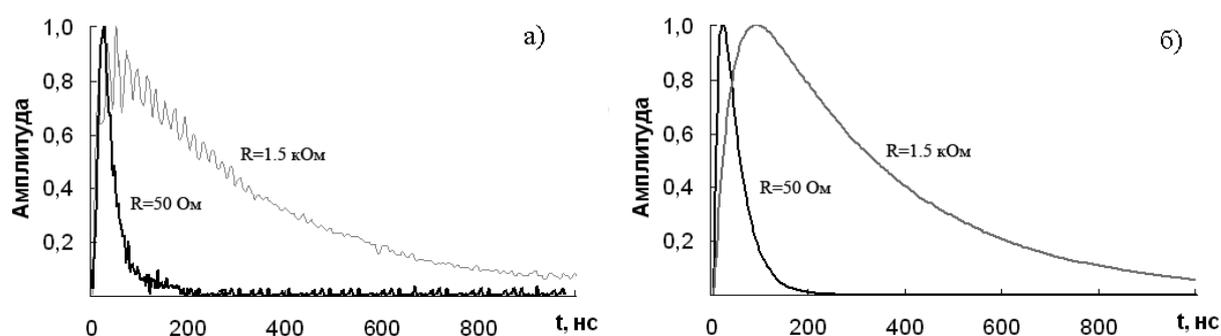


Рисунок 2.7 – Экспериментальные данные (а) и результаты моделирования (б) кинетики затухания свечения минерала кальцита, при различных нагрузочных сопротивлениях

2.5 Импульсный спектрозональный способ люминесцентного анализа

Высокая информативность методик люминесцентного анализа с временным разрешением и использованием для возбуждения импульсных электронных пучков является веским аргументом для их использования в прикладных областях, как высокочувствительных и эффективных. Однако, сложность реализации таких методик во многом ограничивает их применение в таких значимых областях как поисковая минералогия, минералогический анализ, люминесцентный анализ медицинских препаратов и экологических проб. Необходимость оптимизировать методику для проведения экспресс-анализа различных классов веществ с сохранением высокой информативности определила разработку импульсного спектрозонального метода анализа [129-131].

2.5.1 Принципы методики спектрозонального люминесцентного анализа

Методика спектрозонального люминесцентного анализа заключается в следующем. Известно, что после воздействия короткого электронного импульса в образце возбуждается люминесценция, спектральный состав которой, как правило, меняется со временем. Это обусловлено тем, что в любом материале, способном к люминесценции существует совокупность центров свечения с различающимися спектральными и временными (время жизни в возбужденном состоянии) характеристиками, имеют место процессы передачи энергии от центра к центру, взаимодействие между центрами. Например, практически вся энергия возбуждающего электронного пучка поглощается атомами основы. Затем энергия возбуждения основы передается центрам (дефектам), релаксация которых сопровождается люминесценцией, характерной соответствующим центрам. Очевидно, что со временем должно наблюдаться изменение спектров, поскольку каждый центр имеет свое характеристическое время свечения. Спектрозональным методом производится измерение изменения интенсивности люминесценции со временем в

выбранных спектральных диапазонах. Спектральная чувствительность оптически регистрирующих каналов выбирается из следующих соображений:

1) Спектральный диапазон измеряемого излучения должен полностью перекрываться суммарной чувствительностью всех регистрирующих каналов.

2) Спектральные диапазоны чувствительности всех выбранных каналов должны перекрываться таким образом, чтобы при любой длине волны излучение надежно регистрировалось по крайней мере двумя измерительными каналами.

При выполнении этих условий изменение длины волны регистрируемого монохроматического (или изменение спектра сложного) однозначно приведет к изменению соотношения сигналов реакции оптических каналов. Следовательно, изменение спектрального состава можно выявить спектрозональным методом. Описываемый подход совершенно подобен реализации цветного зрения.

Область люминесценции большинства материалов приходится на диапазон 200-1000 нм. Существуют приемники излучения для этого диапазона, способные обеспечить регистрацию сигналов с наносекундным временным разрешением. В [129-131] показано, что оптимальным является использование четырех зон (и четырех регистрирующих каналов, соответственно). Этого достаточно для хорошего различения излучений разных спектров. При этом представляется возможность регистрации с наносекундным временным разрешением, распространенными четырехканальными цифровыми осциллографами, оперативной обработки информации. Существенным в спектрозональном методе является и то, что измерения выполняются в широких спектральных диапазонах в каждой зоне. Поэтому требования к чувствительности измерительных трактов в спектрозональном методе много ниже таковых для прямых спектральных измерений.

Временной диапазон, в котором достаточно хорошо отработаны методики измерения кинетики затухания люминесценции, составляет 10^{-8} - 10^{-3} с. Поскольку за это время амплитуда сигнала может меняться на несколько порядков, за один цикл измерений (возбуждение-регистрация кинетики) можно регистрировать с хорошим разрешением (качеством) одну кинетическую кривую в пределах двух порядков по времени. Для того чтобы охватить весь обозначенный интервал, в ко-

тором в основном и происходит затухание свечения, необходима регистрация в несколько этапов, с индивидуальным подбором временного разрешения и чувствительности измерительных каналов, и последующей «сшивкой» кинетических кривых. Затем из результатов измерений кинетических кривых релаксации свечения в четырех спектральных зонах рассчитывались кинетики изменения относительных зональных коэффициентов.

Относительный зональный коэффициент излучения (ОЗКИ) есть величина, зависящая от времени, характеризующая относительную долю потока излучения в соответствующей спектральной зоне в заданный момент времени. ОЗКИ в заданный момент времени находится следующим образом:

$$K_i(t) = \frac{i_{\Phi_i}(t)}{\sum_{i=1}^n i_{\Phi_i}(t)} \quad (9)$$

где $K_i(t)$ – относительный зональный коэффициент i -той зоны в момент времени t ; $i_{\Phi_i}(t)$ – величина сигнала в i -той зоне в этот момент времени; $\sum_{i=1}^n i_{\Phi_i}(t)$ –

сумма сигналов во всех зонах. Очевидно, что сумма $\sum_{i=1}^n K_i = 1$ для любого момента времени.

Соотношение ОЗКИ в четырех зонах определяет «условную цветность» излучения, которая может меняться в процессе затухания люминесценции. Под цветностью понимается соотношение реакций зрительных рецепторов глаза. В нашем случае «условная цветность» - характеристика соотношения реакции четырех каналов, что по принципу подобно зрительной реакции, но отлично из-за различия числа приемных каналов и их спектральной чувствительности.

Набор ОЗКИ в виде численного массива данных является «паспортом» образца, по которому может осуществляться идентификация объекта.

2.5.2 Обоснование выбора аппаратных средств и схема установки

В процессе разработки были проанализированы и испытаны одно-, двух-, многоканальные схемы регистрации сигнала с спектральных зонах. Было установлено, что оптимальной является многоканальная схема с использованием световодов, которая обеспечивает идентичность каналов регистрации, компактность установки, минимизацию радиационного воздействия на образец и возможность одновременной записи сигнала в заданных спектральных зонах. Схема импульсного люминесцентного спектрозонального анализатора представлена на Рисунке 2.8.

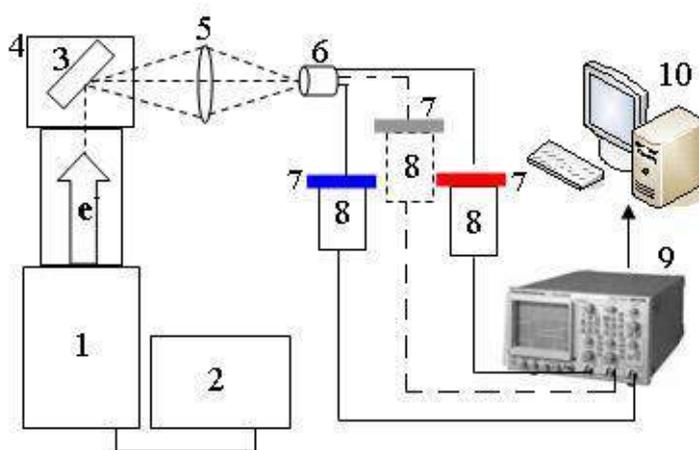


Рисунок 2.8 – Схема импульсного люминесцентного спектрозонального анализатора: 1 – импульсный малогабаритный ускоритель электронов; 2 – блок питания ускорителя; 3 – образец; 4 – вакуумная измерительная ячейка; 5 – короткофокусная линза; 6 – входной торец световодного кабеля; 7 – светофильтры, 8 – ФПУ Hamamatsu H5773-04; 9 – осциллограф LeCroy-WR 6030A; 10 – ПК

Исследуемый образец (3), помещенный в измерительную ячейку (4), облучается потоком электронов, генерируемым малогабаритным сильноточным ускорителем электронов (1). Световой поток от люминесцирующего образца собирается с помощью короткофокусной линзы (5) и формируется в световое пятно с равномерным распределением освещенности на входном торце световодного кабеля (6). По кварцевым оптическим волокнам поток света через светофильтры (7) передается приемникам излучения (8). Сигнал от приемника излучения подавался на

четырёхканальный осциллограф (9) с полосой пропускания 350 МГц (LeCroy-WR 6030A). Запуск осциллографа осуществлялся фронтом сигнала. Кинетические кривые затухания вспышки свечения в каждой зоне регистрировались в заданном временном диапазоне и сохранялись в базе данных ПК (10).

Спектрональный метод, являясь перспективным методом исследования люминесцентных свойств веществ, должен обладать хорошей экспрессностью, аппаратура для метода должна иметь малые габариты и обладать мобильностью, так как предполагается использовать спектрональный метод для идентификации и анализа минералов и руд в полевых условиях. Используемый в данной работе наносекундный ускоритель электронов разработки Г. Месяца и В. Ковальчука [92] не удовлетворяет данным требованиям. Ускоритель и блок питания имеют большие габариты и массу, практически не подлежат регулярной транспортировке. Для накопления в системе питания ускорителя заряда, необходимого для запуска ускорителя и возбуждения образца требуется время порядка 40-50 секунд, что значительно снижает экспрессность метода. Также, длительность возбуждающего импульса электронов 10-15 нс на полувысоте ограничивает временное разрешение спектронального анализатора.

Источником возбуждения свечения был выбран малогабаритный ускоритель субнаносекундных лавинных электронных пучков СЛЭП-150-1 [121]. Основания для выбора были следующие: 1) длительность импульса на полувысоте составляет 100 пс в атмосферном воздухе и 1 нс в форвакууме, что обеспечивает высокое временное разрешение; 2) интенсивность возбуждаемого свечения достаточна для регистрации сигнала в спектральной зоне; 3) может работать как с откачкой, так и без неё; 4) ускоритель достаточно компактен, может легко транспортироваться.

В качестве приемников излучения использовались фотоприемные устройства (ФПУ) Hamamatsu H5773-04. Они обладают широким спектром чувствительности (185-850 нм); временем нарастания сигнала 0,78 нс, что обеспечивает возможность измерения процессов с временным разрешением до 1 нс; питанием от источника постоянного напряжения 11,5-15,5 В; имеют малые габариты, высокие эксплуатационные качества (надежность, стабильность). Питание ФПУ осуществ-

лялось с использованием компактных аккумуляторов для уменьшения электромагнитной наводки от сети.

Диапазон спектра чувствительности ФПУ был разделен на четыре перекрывающихся спектральных зоны: №1 - 250÷400 нм, №2 - 350÷600 нм, №3 – 500÷750 нм, №4 - 630÷850 нм. Для выделения этих зон использовались корректирующие светофильтры: для зоны №1 – УФС2, №2 – СЗС22, №3 – комбинация фильтров СЗС25 и ОС17, №4 – КС15. На Рисунке 2.9 приведены спектры чувствительности измерительного канала для фильтров, используемых для выделения спектральных зон.

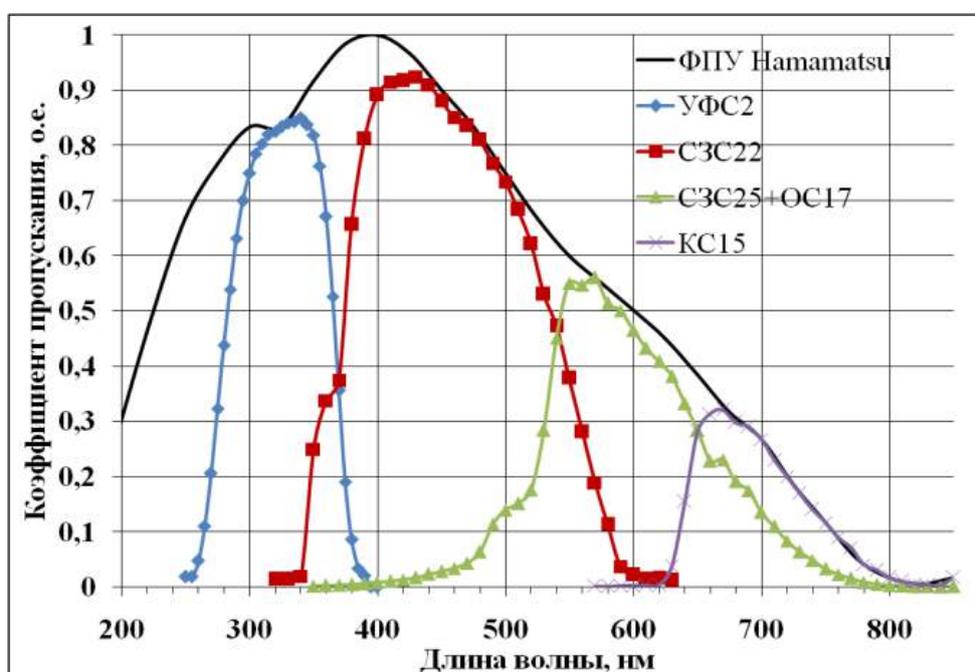


Рисунок 2.9 – Спектры чувствительности спектральных зон, выделенных корректирующими светофильтрами и спектр чувствительности фотокатода ФПУ Hamamatsu

Представленные спектры чувствительности измерительных каналов нормированы по отношению к максимальному значению спектра чувствительности ФПУ.

Так как в спектрах люминесценции многих веществ присутствуют полосы с временами затухания, различающимися на порядок и более, то необходимо исследовать спектрально-кинетические характеристики каждой такой полосы. Поэтому измерение кинетик затухания свечения в данной работе осуществляется в пять этапов с соответствующим временным разрешением измерительного тракта

(которое определяется соотношением $R \cdot C$ приемника излучения) с одинаковым коэффициентом усиления во всех зонах. Опытным путем были выбраны наиболее оптимальные временные развертки осциллографа: 500 нс/дел, 5 мкс/дел, 50 мкс/дел, 500 мкс/дел, 5 мс/дел. Полученные кинетики «сшиваются», путем введения коэффициента пропорциональности. Измерения проводятся для каждой спектральной зоны при соответствующих светофильтрах. Таким образом могут быть получены кинетики затухания излучения в четырех зонах в диапазоне от наносекунд до миллисекунд.

Для уменьшения вклада случайной составляющей в ошибку измерений, возникающей из-за возможной нестабильности электронного пучка, неточности синхронизации и др., регистрация кинетики затухания в зонах производилась путем усреднения экспериментальных данных по результатам трех измерений.

Обработка получаемых экспериментально результатов измерения кинетики осуществлялась с помощью программы Microsoft Excel. По формуле (1) рассчитывались ОЗКИ для фиксированных моментов времени и строились кинетические кривые их изменения. Кроме того, была разработана специальная программа для подсчета ОЗКИ и их визуализации в графической среде LabVIEW. С помощью данной программы производятся следующие действия:

- 1) Записываются кинетики вспышки свечения в четырех зонах, осуществляется привязка к временной шкале. Из массива выбирается «полезная» часть кривой, отражающая затухание сигнала.
- 2) Производится усреднение данных по трем измерениям. Рассчитываются относительные зональные коэффициенты. Расчет может быть осуществлен как во всем диапазоне, так и в выбранных временных интервалах, где необходимо сравнить соотношение интенсивностей в зонах.
- 3) При необходимости производится визуализация изменения ОЗКИ во времени.

2.5.3 Апробация импульсного спектрозонального метода для анализа минералов

Исследованы спектрально-кинетические характеристики люминесценции образцов минерала «чароит». Для исследования были взяты три образца природного чароита, которые различались по цвету и строению: блокового фиолетового чароита, чароит-асбеста, волокнистого фиолетового чароита [130].

На Рисунке 2.11 приведены зависимости изменения ОЗКИ от времени для трех образцов чароита в полулогарифмических координатах, которые показывают изменение доли потока излучения в разных зонах со временем. Обозначения спектральных зон и используемых для их выделения светофильтров приведены на Рисунке 2.9.

Проанализируем полученные результаты. В начальный момент времени доминирует излучение в зоне №1 и №2, т.е. в ультрафиолетовой, фиолетовой и синей области спектра. №1, а не в зоне №2.

При приближении к микросекундному диапазону наблюдается снижение интенсивности в зонах №1 и №2 и возрастание интенсивности в зонах №3 и №4. Для образца 1 с момента времени $\sim 7-9$ мкс начинает доминировать излучение в зонах №3 и №4, связанное с излучением ионов марганца и железа. Через ~ 100 мкс после окончания возбуждения начинает доминировать над всеми свечение в области 570-610 нм, поэтому доля потока в зоне №3 резко возрастает. К этому моменту излучения в коротковолновой области спектра уже нет.

У образца 2 доминирование излучения в зоне №3 начинается раньше (~ 1 мкс) и его интенсивность в несколько раз превосходит излучение в других зонах. Через ~ 1 мс интенсивность этого свечения ослабевает, уступая место свечению с максимумом на 580 нм.

Характер изменения ОЗКИ для образца 3 схож с образцом 1 с лишь одним существенным отличием – малой интенсивностью свечения в зоне №4 на всем наблюдаемом временном диапазоне.

Предложенный способ спектрозонального люминесцентного анализа с мно-

гоканальной регистрацией с возбуждением образцов электронным пучком позволяет создать высокоинформативную и высокочувствительную методику экспресс-анализа материалов. Показано, что изменение ОЗКИ в совокупности отражает спектральные и кинетические характеристики свечения, оценка относительных потоков излучения в зонах и их изменение со временем является эффективным способом для создания баз данных по люминесцентным характеристикам веществ. Использование зональной схемы регистрации позволяет: 1) получить информацию по излучательным характеристикам объекта одновременно в широком спектральном и временном диапазонах, 2) значительно повысить чувствительность (так как регистрация свечения осуществляется в широкой области каждой спектральной зоны), 3) уменьшить радиационную нагрузку на образец благодаря использованию многоканальной системы регистрации. Аналитические возможности такого способа анализа достаточно высоки, методика позволяет оценить соотношение интенсивностей составляющих спектр, с временами затухания, различающимися на порядки. Описанная методика будет востребована в областях, где требуется контроль большого количества проб без детальной расшифровки спектров, высокая времяразрешающая способность; данная методика может быть использована для создания автоматизированных комплексов для анализа спектрально-кинетических характеристик свечения.

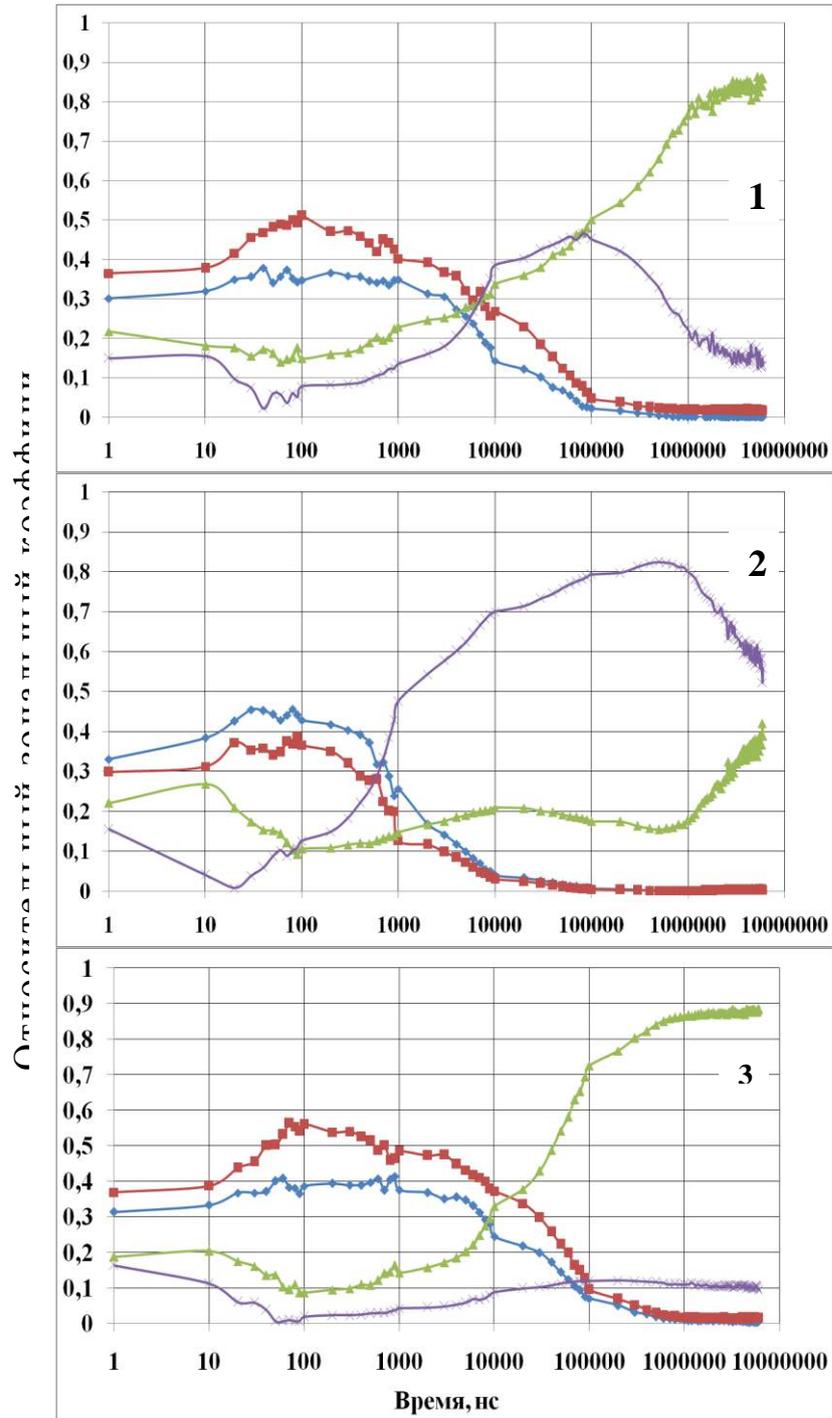


Рисунок 2.10 – Изменение ОЗКИ со временем для образцов чароита в зонах с фильтрами

— УФС2, — СЗС22, — СЗС25+ОС17, — КС15.

2.6 Выводы

1. Использование малогабаритных ускорителей электронов с малой длительностью импульса для возбуждения люминесценции или инициирования процессов дефектообразования обладает большим потенциалом, т.к. обеспечивает высо-

кую плотность энергии возбуждения, позволяет изучать с высоким временным разрешением процессы переноса ЭВ в материалах, образования и эволюции первичной дефектности. Такой способ приемлем для всех материалов, т.к. электроны неселективно поглощаются матрицей, могут быть возбуждены центры свечения, излучающий как в УФ, так и в ИК области, объемное возбуждение на глубине пробега электронов ~ 300 мкм.

2. С помощью СЭП можно производить испытания материалов на стойкость к радиационным воздействиям в различных режимах облучения, в том числе с рекордно высокими плотностями возбуждения. Возможность варьирования длительности импульса, плотности возбуждения позволяют решать различные задачи как в области исследования фундаментальных свойств материалов, так и в прикладных областях, связанных со спектральным анализом.

3. Разработана методика анализа искажения кинетики затухания посредством моделирования с использованием интеграла свертки в программной среде LabVIEW с применением модуля Math Script. Показана адекватность предложенной методики на реальном экспериментальном примере.

4. Реализован импульсный спектральный метод люминесцентного анализа с временным разрешением на базе ускорителя электронов СЛЭП-150. Показано, что закономерность изменения относительных зональных коэффициентов со временем после окончания импульса возбуждения отражает изменение потока в спектральных зонах и может использоваться как информативный параметр для анализа изменения спектрального состава со временем. Спектральный метод анализа будет приемлем для больших потоков анализируемых проб.

Таким образом, использование СЭП в качестве источника возбуждения позволяет сделать качественный скачок в разработке новых перспективных импульсных оптических методов определения содержания примесей, неоднородностей структуры и других дефектов в диэлектриках и полупроводниках, минералах, прогнозирования их поведения в поле радиации, определения величины нестационарной дефектности в оптических материалах.

ГЛАВА 3 КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ МЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В последние два десятилетия в качестве детекторов излучения получили широкое применение такие сцинтилляционные материалы, как вольфраматы, молибдаты, основными достоинствами которых по сравнению с известными коммерческими – йодидом цезия CsI(Tl) или ортогермантом висмута $\text{Be}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) – являются высокий световыход, большая плотность, определяющая минимальный размер сцинтиллятора, и низкий собственный радиационный фон, дающий возможность исследования редких событий [132]. В вольфраматах и молибдатах металлов свечение инициируется в спектральной области 2,5–3,5 эВ, удобной для измерения ФЭУ и фотодиодами. В отличие от традиционных, эти сцинтилляторы способны эффективно люминесцировать при воздействии ионизирующих излучений без активаторов. В целом, характеристики таких соединений позволяют их считать перспективными для разработки детекторов для физики высоких энергий. Несмотря на многочисленные исследования, остаются открытыми вопросы физики сцинтилляционного процесса в вольфраматах, влияния условий синтеза кристаллов на их свойства. Одним из направлений развития сцинтилляционной техники является разработка сцинтилляторов в наноструктурированной форме. Использование наноразмерных кристаллитов для синтеза композитов открывает новые возможности для разработки новых высокоэффективных сцинтилляторов. Как известно [133], наноструктурированные материалы проявляют необычные, по сравнению с объемными материалами, оптические и электронные свойства. Особенности этих материалов определяются как индивидуальными свойствами нанокристаллов, так и взаимодействием их между собой и с матрицей. Появляется возможность широкого варьирования свойств сцинтиллятора путем изменения размеров и морфологии используемых частиц. В работе [134] показано, что световой выход наноразмерного порошка вольфрамата цинка (20–50 нм) сравним с световыходом монокристалла и составляет ~80 % относительно кристалла.

Для этих соединений вольфрамов характерно неконгруэнтное интенсивное испарение исходных окислов. Например, испарение CdO на два порядка интенсивнее WO_3 при температуре плавления вольфрамата кадмия. Соблюдение стехиометрических условий при выращивании кристаллов представляет непростою задачу. Очевидно, что кристаллы вольфрамов содержат много собственных дефектов кристаллической решетки, что, безусловно, должно сказываться на характеристиках материала.

3.1 Люминесценция вольфрамов и молибдатов металлов

3.1.1 Особенности зонной структуры

Для некоторых типов вольфрамов и молибдатов металлов был проведен расчет распределения парциальных плотностей электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне [135-139]. На рисунке 3.1 показаны результаты

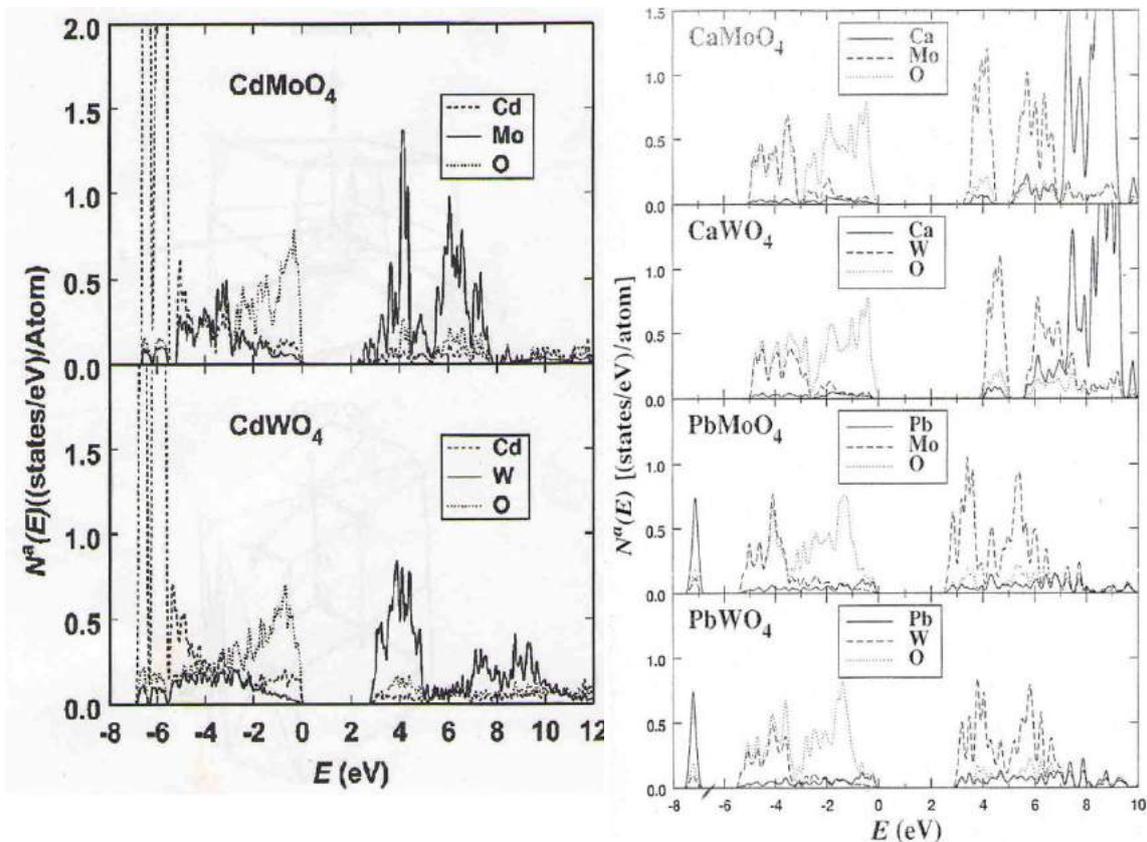


Рисунок 3.1 – Парциальная плотность электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости в вольфраматах, молибдатах металлов по [137]

расчетов для молибдатов и вольфраматов Cd, Ca и Pb. Как было установлено, структура зон у молибдата и вольфрамата подобна. Основной вклад в потолок валентной зоны в обоих кристаллах вносят состояния кислорода $O2p$, а в дно зоны проводимости – состояния W 5d или Mo 4d. Зона проводимости состоит из двух групп повышенной плотности, определяемой в основном энергетическими состояниями ионов Mo и W соответственно. Однако в обоих кристаллах имеет место смешивание энергетических состояний катиона металла второй группы и анионного катиона в зоне проводимости, что не исключает переходов зона-зона на уровни как W (Mo), так и катиона в виде иона металла (Cd, Ca, Pb).

Электронные состояния в области 4 eV в зоне проводимости в кристалле

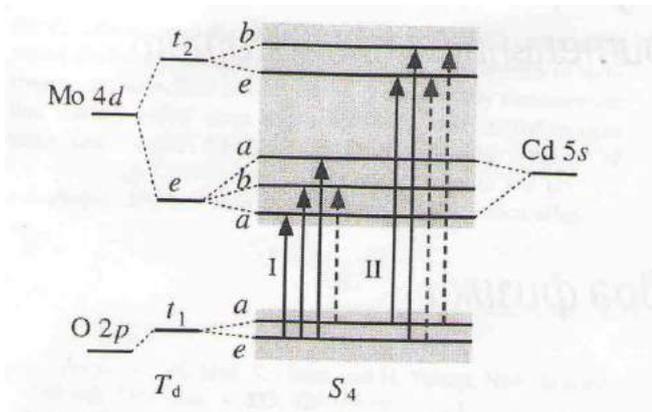


Рисунок 3.2 – Схематическая диаграмма энергетических уровней в кристалле $CdMoO_4$. Основные оптические переходы указаны стрелками по [136]

$CdWO_4$ относится к молекулярной орбитали иона W триплетного типа t_2 , а в области 8 eV – к дублету e -типа. В кристаллах $CdMoO_4$ наоборот: переход в области 4 эВ связан с e -состоянием, а верхний – с t_2 -состоянием иона Mo. В обоих материалах наблюдается большой вклад состояний двухвалентного катиона в дно валентной зоны, за исключением Ca. Из диаграммы энергетических состояний и возможных переходов, определяющих оптические свойства кристалла $CdMoO_4$ (рисунок 3.2) следует, что незаполненные e - и t_2 -состояния зоны проводимости, формируемые ионом Mo, расщепляются кристаллическим полем на подуровни a и b симметрии. Подуровни Cd 5s, присутствующие на дне зоны проводимости, также имеют a -симметрию.

По [137-139] энергетические структуры вольфраматов и молибдатов двухвалентных катионов Cd, Ca, Zn, Mg, Pb подобны представленной на рисунке 3.1 плотности состояний. Значение ширины запрещенной зоны для всех вольфраматов и молибдатов металлов второй группы лежит в пределах 4–6 эВ.

3.1.2 Природа люминесценции вольфраматов и молибдатов металлов второй группы

Основной излучательный переход во всех материалах при возбуждении как оптически, так и ионизирующей радиацией, лежит в области 2–2,9 эВ и предположительно обусловлен переходом с переносом заряда между ионом кислорода и катионом оксианиона [140-160]. В настоящее время обсуждается существование двух основных механизмов люминесценции кристаллов вольфраматов и молибдатов металлов второй группы: собственный (экситонный) и несобственный (связанный с дефектами кристаллической решетки).

Таблица 3.1 – Спектральное положение максимума сцинтилляционного перехода, величина характеристического времени затухания, ширина запрещенной (валентной) зоны в различных кристаллах

Кристалл	Максимум люминесценции, эВ	Время затухания	Ширина запрещенной (валентной) зоны, эВ	Литература
SrMoO ₄	2,56 (300 К)			140
BaMoO ₄	2,24 (300 К)			140
ZnMoO ₄	1,9	1,3/16/150 мкс (80 К)		144
PbMoO ₄	2,35 (4,2 К) 2,52 (300 К)			143, 141 140
PbWO ₄	2,4 2,8			143 148
CdWO ₄	2,5	2 мкс/11 мкс		151
	2,5			147
	2,5	50 мкс (10 К)		145
	2,5		5	152
CaWO ₄	2,48	10 мкс	4,55 (6) >5	142 146
	2,5	15 мкс (100 К)		151
	2,9			147
	2,58 (300 К)	0,6 мкс, 15 мкс (T→0)		150 152 153
ZnWO ₄	2,75		7	
	2,52 (функция примеси)	2,7 мкс/160 мкс		154 155

	2,5 2,53 2,5	(4,2 К) 3/21 мкс 1/11/46 мкс (8 К)	> 5,7 4,9 4,6/4,9	156 149 146 159 139
CaMoO ₄	2,29/2,88 2,43 (300 К) 2/2,4	100 мкс/10 нс		144 140 158
MgMoO ₄	2,38 2,15/2,5			157 158
CdMoO ₄	2,1/2,4			158
Li ₂ WO ₄	2,43		~5,8	160
Li ₂ MoO ₄	2,17		~4,3 (6,5)	160

3.1.2.1 Экситонный механизм свечения

В работах авторов M.Itoh и V. Nagirnyi обоснован экситонный механизм наблюдаемого долгоживущего свечения [146–149]. Основным доказательством

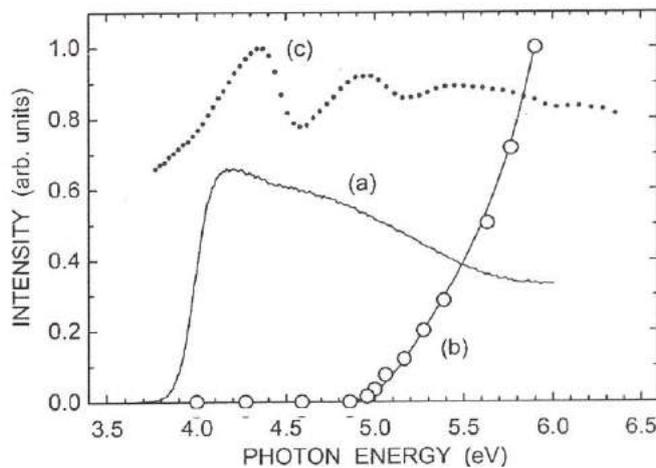


Рисунок 3.3 – Спектры ФВ люминесценции на 2,48 эВ (а) и ФЛ (б), измеренный при 8 К, и спектр отражения (с) в кристалле ZnWO₄ по [147]

этого механизма является наличие порогового значения энергии, выше которого при оптическом возбуждении кристаллов возникает люминесценция (рисунок 3.3). На рисунках 3.3, 3.4 представлены спектры возбуждения люминесценции различных кристаллов. Пороговое значение энергии в спектре возбуждения люминесценции (4,5 эВ) в каждом из кристаллов практически совпадает с расчетными значениями

ширины запрещенной зоны в этом же материале. Величина стоксового смещения, определенная при возбуждении в экситонных полосах в области границы прозрачности, около 2 эВ в различных кристаллах, что близко к соответствующим оценкам для экситонного свечения ЩГК (2–3 эВ) [5].

Предполагается, что при оптическом возбуждении имеет место прямое создание двух типов экситонов: оксианионного и катионного. Первый – оксианионный молекулярный экситон – создается при переносе заряда от иона O^{2-} к иону W^{6+} (Mo^{6+}) (экситон Френкеля). Время создания оксианионного экситона по [156] в кристаллах $CaWO_4$ – около 200 фемтосекунд.

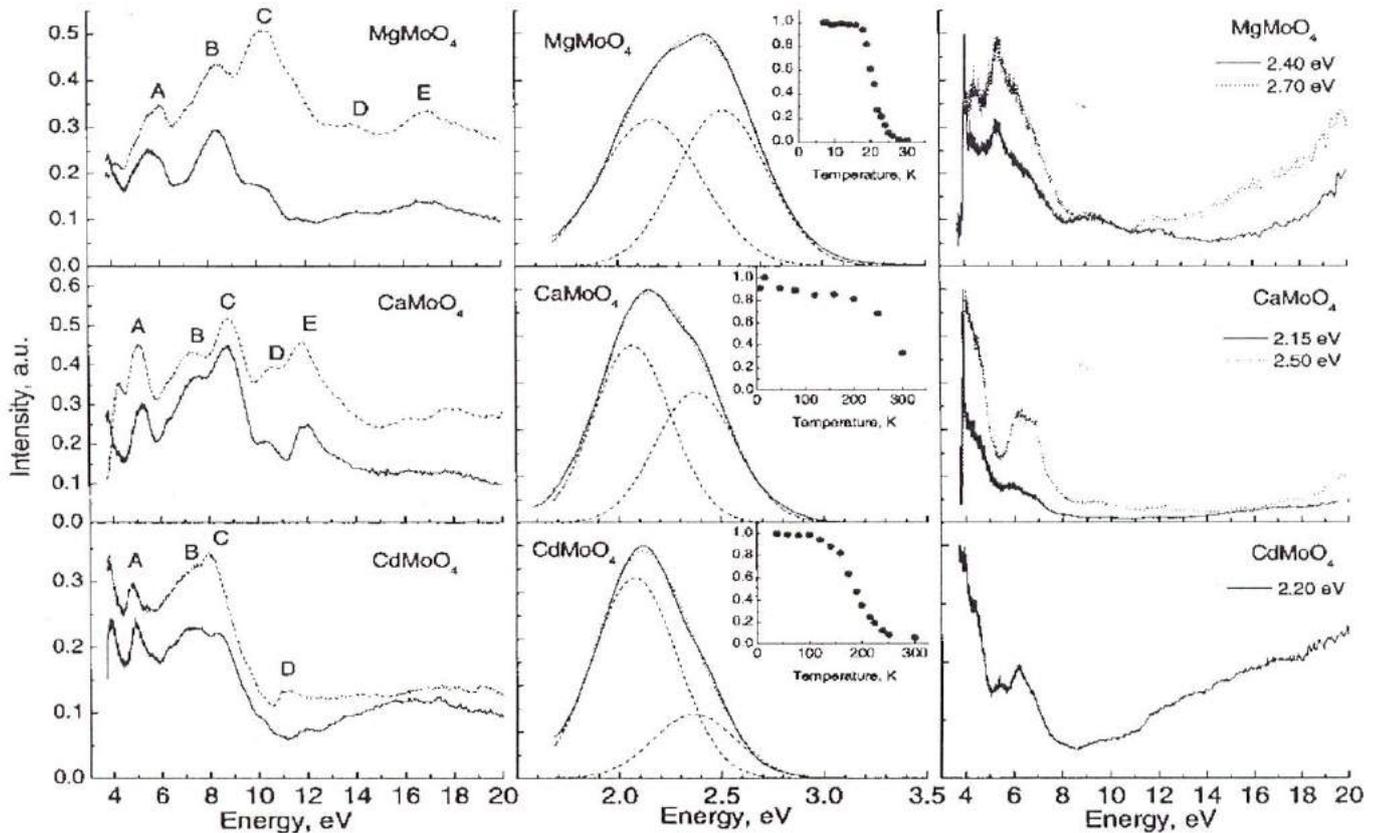


Рисунок 3.4 – Спектры отражения, люминесценции (измеренные при 8 К) и спектры возбуждения люминесценции в кристаллах $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $CdMoO_4$. На вставке: температурная зависимость интегрального световыхода [158]

Второй – катионный экситон – создается при переносе заряда от иона кислорода O^{2-} на двухвалентный катион. В [140] при исследовании спектров отражения серии молибдатов (Ca , Sr , Pb , Ba) в широком интервале (3,6–35 эВ) при синхротронном возбуждении в кристаллах $PbMoO_4$ была обнаружена дополнительно к электронным переходам внутри анионного комплекса MoO_4 в области 5–15 эВ полоса на 3,6 эВ, предположительно обусловленная катионным экситоном (переход $6s^2-6s_{br}$ на Pb^{2+}). Высокоэнергетические переходы в области 20–30 эВ пред-

положительно принадлежат переходам с 5d-уровня Ba^{2+} в зону проводимости (в молибдате бария), с 3p-уровня Ca^{2+} в зону проводимости (в молибдате кальция) либо катионному экситону на 5d-уровне (в молибдате свинца). Образование катионного экситона предопределено тем, что дно зоны проводимости во всех вольфраматах и молибдатах образуется смешиванием состояний обоих ионов металлов (рисунок 3.2).

Существование катионного экситона в вольфрамате свинца доказано в работе [141]. Излучательный переход такого экситона лежит в той же спектральной области (~ 4 эВ), что и для оксианионного экситона, а поглощательные переходы находятся в области границы прозрачности материалов, где предполагается поглощение и оксианионного экситона.

Установлено, что спектр люминесценции кристаллов не зависит ни от энергии возбуждающего кванта при синхротронном возбуждении, ни от типа ионизирующей радиации (рентгеновское, гамма-излучение, нейтроны), под действием которой также возникает люминесценция кристаллов. Отсюда следует предположение о том, что экситоны образуются не только в процессе прямого оптического возбуждения, но и при создании не коррелированных электронно-дырочных пар.

В первых работах, проведенных с использованием методов спектроскопии с временным разрешением [147], обнаружены два новых типа короткоживущей люминесценции. Одна из них – внутризонная – при переходах электрона по подуровням валентной зоны возбуждается при энергии кванта $> 6,8$ эВ с интенсивностью, не зависящей от температуры, длительностью 2 нс и с бесструктурным спектром. Другая полоса люминесценции в области 5,5 эВ в кристалле $CaWO_4$ с длительностью затухания меньше 2 нс приписывается еще одному оксианионному экситону, структура которого на данный момент точно не установлена, с малым значением стоксова сдвига по отношению к основной экситонной полосе поглощения.

Два механизма возбуждения молекулярной долгоживущей люминесценции при возбуждении кристаллов импульсом электронов наносекундной длительности предложено в работе [151]: только безынерционное возбуждение в кристаллах

ZnWO_4 и безынерционный и пострадиационный (с временной задержкой относительно импульса возбуждения электронами) в кристаллах CaWO_4 и PbWO_4 , реализуемые, по-видимому, в процессе рекомбинации электронов и дырок, освобождаемых с центров захвата при протекании радиационно-термических пострадиационных процессов в материале. Однако в настоящее время нет информации о механизмах возбуждения люминесценции в разных временных интервалах и их вкладе в интенсивность возбуждаемого свечения, кинетических параметрах разгорания свечения.

Таким образом, по совокупности имеющихся к настоящему времени данных можно констатировать, что создание экситонов в вольфраматах и молибдатах металлов второй группы имеет место в следующих процессах: 1) при прямом создании экситона при возбуждении в экситонной полосе поглощения; 2) при создании некоррелированных электронно-дырочных пар (в процессе облучения ионизирующей радиацией или при оптическом возбуждении квантами с энергией, большей ширины запрещенной зоны); 3) в процессе радиационно-термических пострадиационных преобразований дефектов.

Кинетика затухания люминесценции носит многоэкспоненциальный характер. Наибольшее значение величины характеристического времени в различных кристаллофосфорах лежит в пределах десятков микросекунд при 300 К [143, 144, 148, 155–157, 163, 164]. В [148, 164] обнаружено, что кинетика затухания люминесценции зависит от плотности возбуждения (при возбуждении ВУФ- радиацией в кристаллах CdWO_4 [30] и при возбуждении лазером (4,66 эВ) в PbWO_4 [148]). В [147] обнаружено изменение кинетики при двухфотонном возбуждении люминесценции квантом с энергией 2,33 эВ. Авторы [147, 157] приходят к выводу о том, что увеличение вклада короткого компонента затухания с ростом плотности возбуждения при одновременном уменьшении интенсивности люминесценции обусловлено экситон-экситонным взаимодействием, приводящим к безызлучательной релаксации экситонов. Однако интерпретация в рамках предложенной модели, учитывая малый радиус экситона Френкеля, при столь незначительной вариации плотности возбуждения (два порядка в [163]), является достаточно спорной.

Корреляция кинетики затухания возбуждаемого свечения с величиной плотности возбуждения означает, что закон затухания люминесценции не является собственной характеристикой центра излучения, а определяется условиями возбуждения кристалла. Однако этот вывод не согласуется с многочисленными данными, где кинетика затухания рассматривается как параметр центра излучения и в которых показано, что значения характеристического времени затухания не зависят от способа возбуждения и одинаковы как при оптическом возбуждении, так и при возбуждении ионизирующей радиацией.

В работах [146, 151-153, 157, 164, 165] высказано предположение о том, что большая длительность люминесценции (малая вероятность излучательного перехода) в молибдатах и вольфраматах, как и для экситонов в ШГК [166], обусловлена запретом перехода по спину. Возникает предположение, что и в вольфраматах, и молибдатах наблюдаемое свечение есть свечение триплетных автолокализованных экситонов, чья релаксация с восстановлением решетки, сопровождается излучением энергии в процессе интеркомбинационной $T-S_0$ конверсии, где T – нижайший триплетный уровень экситона, S_0 – уровень его основного синглетного

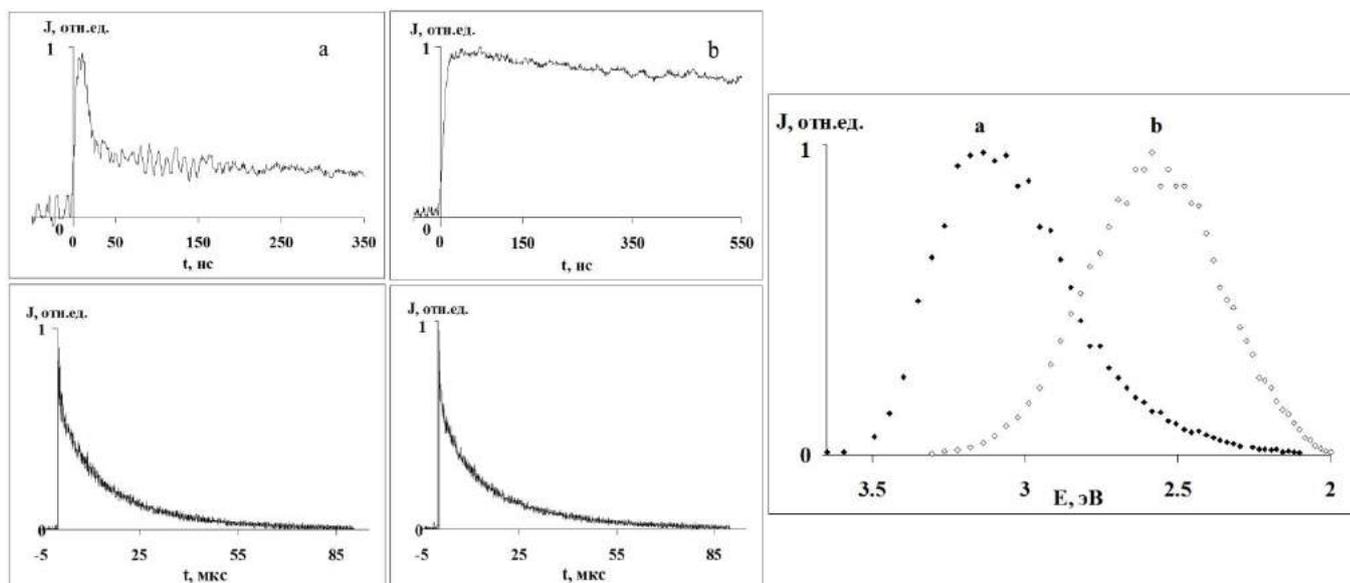


Рисунок 3.5 – Кинетики затухания люминесценции, возбуждаемой СЭП полосах 3,02 (а) и 2,6 эВ (б) в различных временных интервалах после окончания действия импульса электронов [167] и спектры ФЛ кристалла $ZnWO_4$, измеренные при 300 К с временной задержкой после окончания действия лазерного импульса ($E = 4,66$ эВ)

состояния. Как и для автолокализованных экситонов в ЩГК, обнаружено короткоживущее синглетное свечение экситонов с длительностью 10 нс (CaMoO_4 [157]), спектр которого смещен в коротковолновую область по отношению к положению максимума длительного триплет-синглетного свечения (2,88 и 2,3 эВ соответственно).

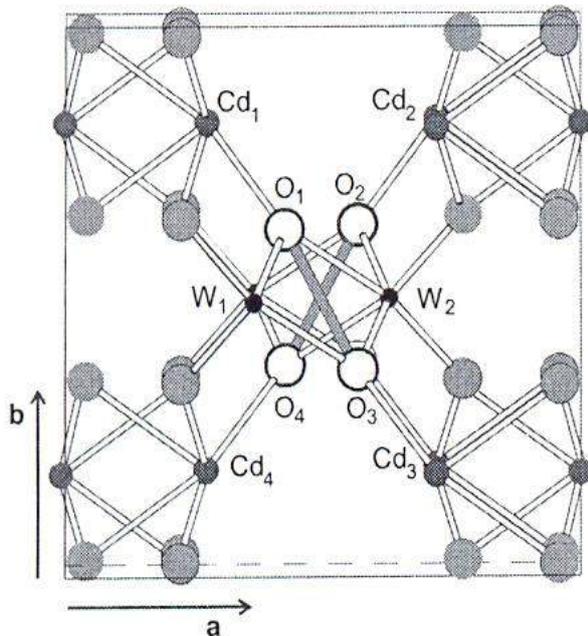


Рисунок 3.6 – Фрагмент структуры кристалла CdWO_4 [проекция на плоскость (001)] с моделью автолокализованного дырочного центра

300 К. Спектр долгоживущего компонента – полоса излучения с полушириной 0,6 эВ и положением максимума на 2,5 эВ (рисунок 3.5).

В работе [168] высказано предположение о схожести механизмов создания АЛЭ в ЩГК в вольфраматах и молибдатах металлов второй группы. На первом этапе происходит создание автолокализованного электрона в виде WO_4^{3-} (в кристаллах PbWO_4 , BaWO_4) либо автолокализованной дырки в виде O^- (CaWO_4 , ZnWO_4) или в виде $(\text{O}-\text{O})^{3-}$ (CdWO_4) [164]. На втором этапе создается АЛЭ при захвате горячей дырки на автолокализованном электроне или горячего электрона на автолокализованной дырке в зависимости от типа кристалла. В [168] автолокализованная дырка в виде O^- идентифицирована исследованиями ESP и ENDOR в кристаллах ZnWO_4 по отсутствию какой-либо примеси в ближайшем

Подобный эффект обнаружен и в кристаллах ZnWO_4 . Спектральный состав возбуждаемой люминесценции в этом кристалле не зависит от способа возбуждения и одинаковый как при оптическом, так и возбуждении ионизирующей радиацией. Вид кинетических кривых затухания импульсной катодолюминесценции при 300 К на различных длинах волн представлен на рисунке 3.5 [167]. Спектр наносекундного компонента представляет собой полосу на 3,2 эВ, величина характеристического времени затухания которой равна 30 нс при

окружении и по возможности осцилляции дырки в процессе взаимодействия с ядерными магнитным моментом двух ионов W, находящихся в энергетически эквивалентных положениях. Энергия реориентации автолокализованной дырки равна 0,016 эВ. На рисунке 3.6 представлена структура двухядерной дырки по данным [168], сформированная на двух ближайших энергетически эквивалентных ионах кислорода: O_1-O_3 или O_2-O_4 .

Авторы работы [149] измерили спектр поглощения триплетного автолокализованного экситона в области 2,3–2,6 эВ, релаксация которого со временем совпадает с затуханием люминесценции в кристалле $CaWO_4$ (15 мкс при 100 К). Полученный результат свидетельствует о том, что излучательный и поглощательный переход в экситоне в вольфрамате кальция осуществляется с одного и того же нижайшего триплетного уровня, как это наблюдается и в экситонах в ЩГК [166]. Большая величина стоксова сдвига (около 2 эВ) в вольфраматах и молибдатах, оцениваемая при оптическом создании в экситонной полосе возбуждения, объясняется релаксацией решетки в процессе автолокализации экситона [151, 152].

Корреляция между интенсивностью люминесценции и величиной катионного радиуса в ряду молибдатов (Ca, Sr, Pb, Ba) была обнаружена работе [158]. Объяснение предложено в рамках конфигурационной модели: чем больше радиус катиона, тем больше релаксация решетки в возбужденном состоянии, тем больше стоксов сдвиг, тем больше вероятность безызлучательного перехода в основное невозбужденное состояние. Однако при этом авторы отмечают наличие различного уровня исходной дефектности исследуемых материалов.

Экситонный механизм люминесценции молибдатов и вольфраматов металлов второй группы не позволяет объяснить следующие экспериментальные факты: 1) дублетный характер полосы излучения в $ZnWO_4$, обнаруженный при исследовании поляризационных свойств люминесценции; 2) количество и длительность различных компонентов затухания свечения в работах разных авторов в одном и том же материале; 3) отсутствие влияния температуры в широком интервале 50–300 К на кинетические параметры затухания экситонной люминесценции и

ее интенсивность; 4) различный характер температурной зависимости световыхода в полосе люминесценции в молибдатах в работе [158], отсутствие синглетного свечения автолокализованного экситона в кристаллах, за исключением CaMoO_4 [160] и ZnWO_4 [167].

3.1.2.2 Несобственный механизм люминесценции

В рамках рассмотренного выше экситонного механизма люминесценции, являющегося фундаментальным и определяемого только энергетикой решетки, не находят своего объяснения факты, свидетельствующие о влиянии примеси (одно- и поливалентных) на спектрально-кинетические характеристики возбуждаемого в люминофорах свечения.

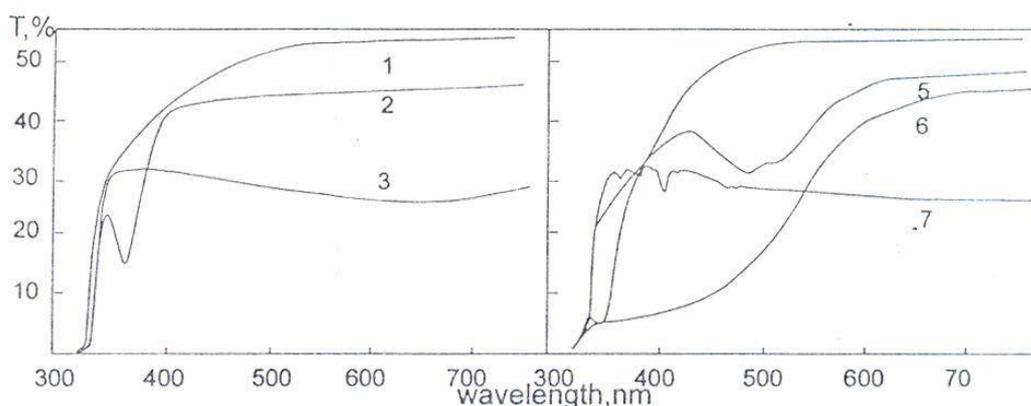


Рисунок 3.7 Пропускание кристаллов CdWO_4 : (1) - номинально чистые, (2-7) – кристаллы, активированные различной примесью: Bi (2), Gd (3), Mg (4), Ce(6) Sm(7) по [168]

В работах по исследованию новых сцинтилляционных материалов существует смешение таких понятий, как автолокализованный экситон и локализованный экситон. Один из них является собственным дефектом решетки, а другой – несобственным. Следовательно, выражение «автолокализованный экситон, локализованный на оксианионном комплексе» [163] не отражает физической сути процесса создания. Локализация экситона имеет место в дефектной области, спектрально-кинетические параметры такого экситона, как и его структура, отличаются от таковых для автолокализованного экситона.

В настоящее время нет прямых доказательств экситонной природы полос поглощения, возбуждение в которых приводит к появлению люминесценции. Хорошо известно, что в области значений энергии на краю собственного поглощения большой вклад принадлежит дефектным и примесным состояниям, возбуждение именно этих состояний может привести к последующему свечению люминофора, а не создание экситонов в кристалле.

Спектры пропускания кристалла CdWO_4 разной предыстории, приведенные на рисунке 3.7, подтверждают примесный (дефектный) характер полос поглощения в области границы прозрачности материала. Известно, что в этой же спектральной области, где наблюдается свечение практически всех вольфраматов и молибдатов, возбуждается люминесценция и в кислородсодержащих щелочно-галогенидных кристаллах, например [68, 169, 170]. Близкие значения спектрально-кинетических параметров возбуждаемого свечения в кислородсодержащих материалах, различных как по типу кристаллической решетки, так и по типу соактиваторов, свидетельствуют о том, что в составе излучательных центров присутствует кислород.

В работах [171, 172] изложены экспериментальные данные, позволяющие сделать вывод о примесной (дефектной) природе наблюдаемой люминесценции в кристалле ZnWO_4 . В цитируемой работе были проведены исследования излучательных W-O-комплексов в решетке иной структуры и энергетики – в решетке каменной соли. Сравнительный анализ характеристик таких материалов, как LiF-

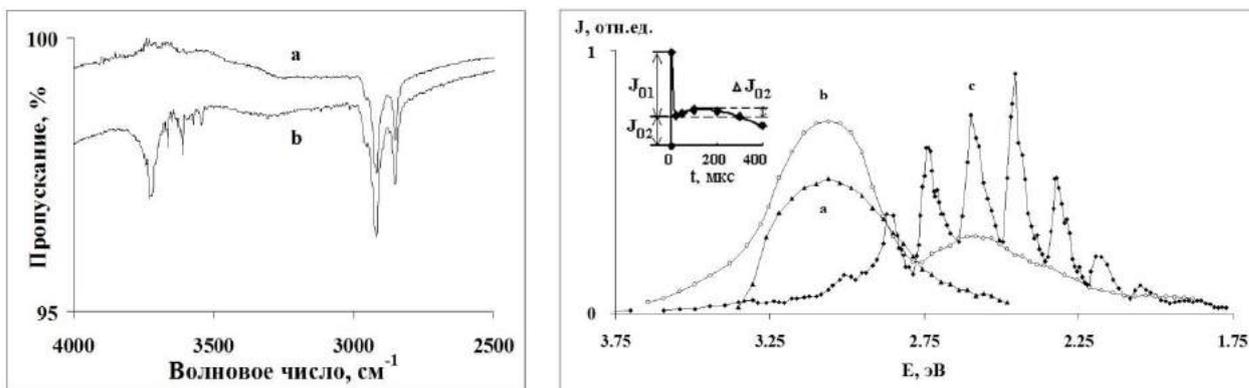


Рисунок 3.8 – Спектры пропускания кристаллов LiF-O (a) и LiF-WO₃ (b) (слева) и спектры активаторной ФЛ (a, b) и ИКЛ (c), возбуждаемые в кристалле LiF-O (a), LiF-WO₃ (b, c) при 15 К (справа). На вставке – кинетика разгорания ИКЛ в полосе на 3 эВ в спектре кристалла LiF-O при 300 К

О и LiF-0,02 вес. % WO_3 , дал возможность выявить присущие комплексу W-O спектрально-кинетические параметры излучения. Кристаллы, исследования на которых были проведены, имели границу прозрачности 6 эВ, в ИК-области – 0,12 эВ. В диапазоне 0,5–0,12 эВ в спектре пропускания кристаллов LiF- WO_3 наблюдается дублет в области 0,36 эВ и множество узких полос в интервале 0,47–0,43 эВ, присутствие которых обусловлено присутствием различных кислородсодержащих примесей: HO F , HO O , H $_2$ O $_2$, OH $^-$ [174]. Кристаллы LiF-O были прозрачными в области 0,47–0,43 эВ, однако в спектрах пропускания необлученных кристаллов LiF-O присутствовал такой же дублет в области 0,36 эВ, как и в спектрах кристаллов LiF- WO_3 (рисунок 3.8, слева).

Исследовались ИКЛ и ИФЛ в спектральной области 3,6–1,6 эВ кристаллов, как необлученных, так и предварительно облученных серией импульсов электронов в диапазоне доз 10^2 – 10^3 Гр в температурном интервале 15–300 К (рисунок 3.7). Анализ экспериментальных результатов, полученных при исследовании кристаллов LiF-O и LiF- WO_3 , позволяет сделать вывод о том, что в кристаллах LiF, активированных окисью вольфрама, присутствуют три типа кислородсодержащих излучательных центров. Два из них содержат ионы O^{2-} , либо находящиеся в регулярных узлах решетки (излучательный переход в области 3 эВ), либо в составе соединения W- O^{2-} (излучательный переход на 2,7 эВ). В составе третьего сложного вольфрамокислородного комплекса присутствуют, по-видимому, кроме ионов O^{2-} , различные водород-кислородные соединения типа: OH $^-$, HO O , HO F , H $_2$ O $_2$, соотношения между которыми определяются окислительно-восстановительными условиями роста кристаллов и могут контролироваться по интенсивности полос в области 0,45 эВ в спектрах пропускания необлученных кристаллов. Воздействие ионизирующей радиации на такой комплекс инициирует короткоживущую ИКЛ, электронно-колебательный спектр которой обусловлен излучательными переходами на создаваемом внутри этого комплекса радиационном дефекте – молекулярном ионе O_2^- (рисунок 3.8, справа).

Высокая локальная плотность примесных кислород-водородных соединений в области поливалентного активатора, видимо, способствует преобразованию

анионной примеси без участия термоактивированных процессов в решетке. Безынерционное радиационное создание ионов O_2^- имеет место при любой температуре кристалла при облучении в диапазоне 15–300 К в процессе захвата электронных возбуждений с эффективностью, не зависящей от температуры.

Анализ спектрально-кинетических характеристик свечения кристалла LiF, активированного оксидом вольфрама (WO_3), и вольфрамата цинка $ZnWO_4$ показал подобие свойств излучательных центров в этих кристаллах. По [149,156, 159] следует, что оба излучательных перехода имеют одинаковую величину стоксова сдвига (1,96 и 2,16 эВ соответственно) при оптическом возбуждении лазером (4,66 эВ), одинаковые значения кинетических параметров затухания в температурной области 150–300 К, одинаковое число компонентов затухания, одинаковую полуширину соответствующих полос люминесценции (0,6 эВ) при лазерном возбуждении при 300 К. Световыход в обеих полосах не зависит от температуры в области 15–250 К.

Совпадение спектрально-кинетических характеристик излучательных центров с участием вольфрама в кристалле LiF, где комплекс W-O является примесным, и в кристалле $ZnWO_4$ свидетельствует об отсутствии влияния типа и энергии решетки ($E_g = 13,6$ эВ в LiF и 4,9 эВ – в $ZnWO_4$ [26]) на их люминесценцию. На основании этого делается вывод о том, что и в кристаллах $ZnWO_4$ излучательный переход на 2,5 эВ не принадлежит собственным дефектам решетки, т. е. осуществляется не в оксианионных молекулах как компонентах регулярной решетки, а в комплексах WO_6 , ассоциированных с дефектами и слабо связанных с кристаллической решеткой.

В работе [164] исследовался термический отжиг автолокализованных дырок в виде $[O-O]^{3-}$, созданных УФ-радиацией в области 300–370 нм в кристалле $CdWO_4$, т. е. дырок, делокализованных между двумя ближайшими ионами кислорода. Установлено, что при нагреве кристалла выше 50 К дырка захватывается на примеси, присутствующей в исходном выращенном материале с созданием активаторных дырочных центров в виде $O-Li^+$ и $O-Nb^{5+}$. При температуре 60–80 К появляется пик термостимулированной люминесценции, величина которого коррелирует

лирует с интенсивностью сигнала электронного спинового резонанса, обусловленного автолокализованной дыркой. Термический отжиг сигнала ESR описывается набором двух экспонент со значениями характеристического времени $\tau_1 = 1,3 \cdot 10^{-5}$ и $\tau_2 = 8,3 \cdot 10^{-6}$ с, свидетельствующие, видимо, о неэквивалентных магнитных свойствах дырок при взаимодействии с ядрами Cd или W. По наклону зависимости τ_1 и τ_2 от температуры определена средняя энергия делокализации дырки, равная 90 мэВ. Созданные при нагреве дырочные центры стабильны десятки микросекунд при 300 К. Так как характеристическое время затухания люминесценции сцинтиллятора не более 15 мкс, авторами делается вывод о том, что только время жизни электронов на ловушках, т. е. примесная предыстория кристалла, определяет динамические характеристики сцинтиллятора.

Предположение о примесной природе наблюдаемого свечения изложено и в [168]. В исходных материалах идентифицированы примеси Fe, Cr, Co, Cu, Mo, Rh, Pt. Под действием рентгеновского или гамма-облучения обнаружены активаторные электронные центры: Mo^{5+} , Fe^{3+} и электронные центры в виде электрона, захваченного вакансией кислорода. При нагревании выше 33 К образуются дырочные центры в результате захвата автолокализованных дырок либо на вакансиях Zn ($\text{V}(\text{Zn})$), либо на примесной паре $\text{V}(\text{Zn})\text{-OH}^-$, либо на одновалентных катионах с образованием пар O-Li^+ или O-Na^+ . То есть выше 50 К автолокализованных дырок в кристалле нет. Термоактивированное движение автолокализованной дырки и последующая ее рекомбинация с электронным центром приводят к возникновению пика ТСЛ на 50 К. Поскольку спектр радиолуминесценции этих кристаллов остается неизменным в широком температурном диапазоне, делается вывод о том, что люминесценция обусловлена рекомбинацией примесных дырочных центров с электронами, освобождаемыми с ловушек.

3.2 Характеристики исследуемых образцов

3.2.1 Кристаллы вольфрамата кадмия, чистые и активированные Li, Li/Bi

Кристаллы CdWO_4 были выращены методом Чохральского в платиновом тигле при СВЧ-нагреве (образец CWO). Активация литием производилась путем добавления в шихту в виде соли Li_2CO_3 в концентрации $2,5 \cdot 10^{-1}$ вес. % (образцы CWO:Li). Для легирования кристаллов висмутом и литием в шихту добавлялись соль Li_2CO_3 и оксид Bi_2O_3 (образцы CWO:Li,Bi). Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 0,5–2 мм, выколотые по плоскости спайности кристаллов. Кристаллы CWO и CWO:Li были прозрачны в спектральной

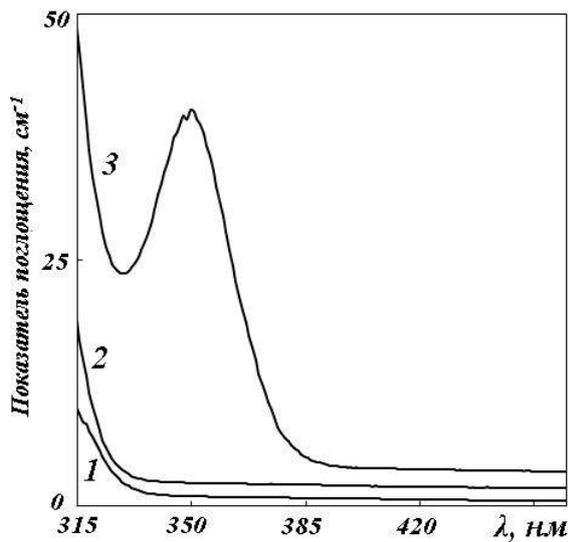


Рисунок 3.9 – Спектры оптического поглощения 1- CdWO_4 ; 2- $\text{CdWO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$; 3- $\text{CdWO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

области $\lambda > 320$ нм. В спектре кристалла CWO:Li,Bi наблюдалась характерная полоса с максимумом на ~ 350 нм, обнаруженная в [175] с величиной показателя поглощения в максимуме полосы около 40 см^{-1} (рисунок 3.9).

Кристаллы CWO используются в детекторах для регистрации гамма-излучения, в компьютерной томографии, радиометрии низкофоновых значений радионуклидов, интроскопах, рентгеновских сканерах [176].

3.2.2 Кристаллы вольфрамата цинка и композиты на их основе

Исследовались объемные кристаллы вольфрамата цинка и наноматериалы на его основе в виде композитов из порошков ZnWO_4 , полученных по разным технологиям. Используемые порошки вольфрамата цинка обладали различной морфологией и размерностью частиц (таблицы 3.2, 3.3). В качестве основы (матрицы) композитного материала был выбран термостойкий низкомолекулярный

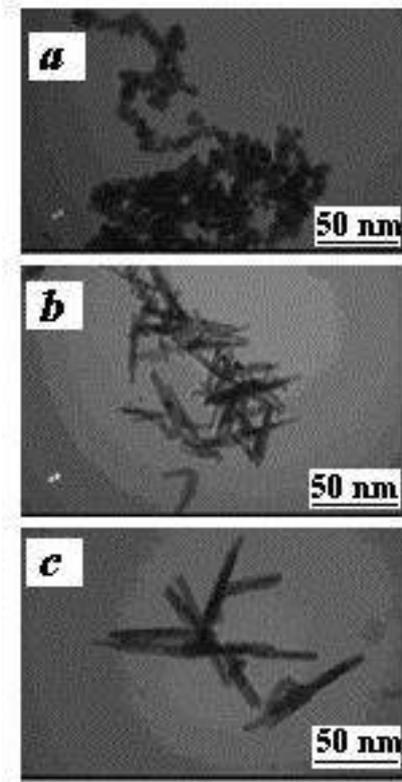


Рисунок 3.10 - SEM $ZnWO_4$, синтезированных при pH раствора 6.2(a), 8 (b) и 9,5 (c)

кремнийорганический каучук СКТН-мед, достаточно прозрачный инертный материал. Применение полимерной матрицы для композитных материалов было обосновано в работе [177]. Композитные материалы были изготовлены двух типов: на основе микро- и нанопорошков чистого вольфрамата цинка (таблица 3.2) и активированного ионами европия (таблица 3.3). Все образцы были изготовлены в Институте сцинтилляционных материалов ИСМА (г. Харьков, Украина). Кроме того, при аналогичных условиях возбуждения были исследованы макрокристалл ZWO и полимерная пленка (матрица) СКТН-мед.

Макрокристалл $ZnWO_4$ был выращен методом Чохральского из шихты, изготовленной методом твердофазного синтеза из ZnO (HP 99,995 % Umicore Zinc Chemicals) и WO_3 (99,995 % НЕОХИМ, Москва) в платиновом тигле с использованием индукционного нагрева. Для исследований использовались образцы диаметром около 10 мм, толщиной 1 мм, выколотые из монокристалла.

Образцы $ZWO-250H$ и $ZWO-250M$ изготовлены на основе порошков вольфрамата цинка, полученных путем механического дробления макрокристаллов $ZnWO_4$. Фракционирование порошка производилось с помощью вибросита. В образце $ZWO-250H$ преобладала мелкая фракция кристаллов с размерами ~ 250 нм, при этом разброс размеров был большим и обнаруживались кристаллы размерами до 100 мкм. Размеры кристаллов в образце $ZWO-250M$ не превышали 250 мкм.

Нанокристаллы $ZnWO_4$ для образцов $ZWO-25G$, $ZWO-100R$, $ZWO-200R$ изготавливали гидротермально-микроволновым методом синтеза при разных pH раствора. Для приготовления растворов использовались $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ «хч», $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ «осч», NH_4OH «ч.д.а.» и HNO_3 (99,99 %) производства фирмы Merk.

Все растворы готовились на дистиллированной воде без дополнительной очистки исходных веществ. При температурах 120 °С и выше при осаждении растворов формируется нанокристаллическая моноклинная фаза $ZnWO_4$ со структурой вольфрамита. В зависимости от pH наблюдается формирование частиц двух видов: зерен с размерами 25 нм (рисунок 3.10, *a*) и стержней длиной от 50 до 200 нм с диаметром 5–10 нм (рисунок 3.10, *b, c*). Контроль размерности и морфологии частиц проводился методом электронной микроскопии в Институте сцинтилляционных материалов [178].

Таблица 3.2 – Характеристики образцов композитных материалов с нано- и микрокристаллами вольфрамата цинка, объемного кристалла $ZnWO_4$ и полимерной матрицы

№, обозначение	Размер и морфология включений	pH	Описание
ZWO	–	–	макрокристалл
ZWO-25G	размер зерен 25 нм	6,2	композит в виде полимерной пленки с внедренными нанокристаллами вольфрамата цинка, полученными методом гидротермального синтеза
ZWO-100R	длина стержней 50–100 нм, диаметр 5–7 нм	8	
ZWO-200R	длина стержней 150–200 нм, диаметр 10 нм	9,5	
ZWO-250H	размер кристаллов \geq 250 нм	–	композит в виде полимерной пленки с внедренными нано- и микрокристаллами вольфрамата цинка
ZWO-250M	размер кристаллов \leq 250 мкм	–	
СКТН-мед	–	–	пленка синтетического кремнийорганического каучука

Таблица 3.3 – Характеристики образцов композитных материалов с нанокристаллами вольфрамата цинка, активированного Eu^{3+} , и монокристаллов

Обозначение образцов	Размер включений, морфология	Состав, содержание компонентов, мас. %			К-68	рН
		Порошок ZWO	Активатор, Eu, моль %	СКТН -МЕД, 5 пуаз		
ZWO-E1	Длина стержней 100–200 нм, Диаметр 10 нм	0,42	1,0	0,9	0,0055	рН = 10
ZWO-E0,5	Размер зерен 25 нм	0,47	0,5	1,0	0,06	рН = 6
ZWO-E0,1	Длина стержней 100–200 нм, диаметр 10 нм	0,17	0,1	0,3	0,02	рН = 10
ZWO-3E	Кристалл $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$	–	3	–	–	–
ZWO-6E	Кристалл $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$	–	6	–	–	–
ZWO-9E	Кристалл $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$	–	9	–	–	–

Кроме того, были изучены свойства порошка ZWO-P, полученного гидротермальным методом путем растворения гексагидрата $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5мМ) и вольфрамата натрия дигидрата $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5мМ). Полученный в виде водной эмульсии осадок промывался, высушивался, затем, для завершения процесса образования вольфрамата, отжигался при температурах от 100 до 400 °С в муфельной печи. Кристаллы были синтезированы в Казахском национальном университете им. аль-Фараби, в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа. Полученные образцы вольфрамата цинка представляют собой порошки в виде зерен неправильной формы с размерами до 100 мкм с достаточно большой дисперсией частиц по размерам (рисунок 3.11).

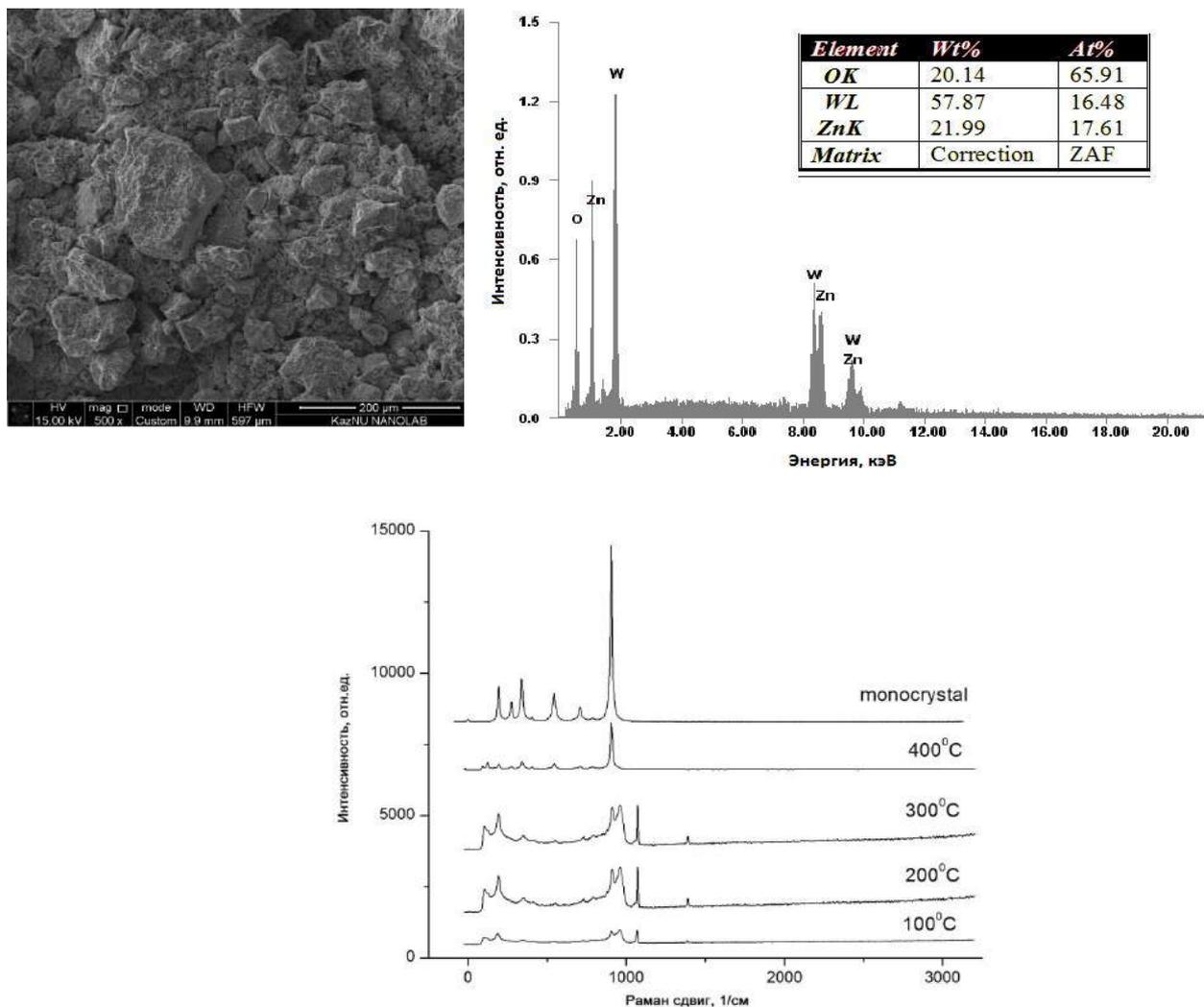


Рисунок 3.11 – Морфология порошков вольфрамата цинка (слева) и данные энергодисперсионного анализа (справа) и спектр комбинационного рассеяния образцов

Как показывают результаты энергодисперсионного анализа, элементный состав синтезированного порошка соответствует химической формуле $ZnWO_4$. В пределах чувствительности метода неконтролируемых примесей в составе порошка не обнаружено.

Кристалл вольфрамата цинка имеет моноклинную структуру типа вольфрамит с пространственной группой P_2/c . Атомы цинка и вольфрама окружены шестью атомами кислорода и имеют октаэдрическую координацию. По теоретическим расчетам [179] структура вольфрамата цинка имеет 36 решеточных мод, из них 18 – рамановские ($8A_g + 10B_g$). Первая мода A_g соответствует правильному октаэдру и имеет частоту около 900 см^{-1} . Все ожидаемые рамановские пики в порошках $ZnWO_4$ ($907, 787, 709, 679, 547, 409, 343, 315$ и $276, 190 \text{ см}^{-1}$) более четко

проявляются при температуре отжига 300–400 °С. Эти же пики, как показывают результаты сравнительного анализа, наблюдаются в спектре чистого монокристалла $ZnWO_4$, выращенного методом Чохральского (рисунок 3.11). Исходный порошок вольфрамата цинка – это прекурсор, содержащий Zn, W, N, O и H. В диапазоне температур 100–200 °С в спектрах регистрируются дополнительные пики: 99 см^{-1} , 958 см^{-1} , 1065 см^{-1} , 1386 см^{-1} , соответствующие нитратам и другим компонентам. При температурах отжига выше 200 °С происходит кристаллизация вещества и разложение сопутствующих продуктов реакции и данные моды в спектре не регистрируются.

3.3 Спектрально-кинетические характеристики люминесценции $CdWO_4$, $CdWO_4:Li$, $CdWO_4:Li/Bi$

При возбуждении электронным пучком в спектрах свечения кристаллов вольфрамата кадмия наблюдается быстрый и медленный компонент. В спектрах коротковременного компонента люминесценции кристаллов CWO , $CWO:Li$, $CWO:Li,Bi$, измеренных при 300 К, наблюдается узкая полоса с максимумом на 380 нм и широкий бесструктурный спектр в более длинноволновой области (рисунок 3.12, а). Узкая полоса с максимумом в УФ-области почти не перекрывается с полосами долговременных компонентов и хорошо выделяется из суммарно измеренного спектра. В «синей» области спектра коротковременное свечение имеет большую спектральную плотность в легированных кристаллах. Коротковременной компонент измерялся способом «спектр по точкам». Наносекундный компонент выделялся путем вычитания из спектров $J_{10}(\lambda)$, измеренных через 10 нс, спектра свечения, измеренного по амплитуде сигнала через 200 нс $J_{200}(\lambda)$ после возбуждения. Здесь $J_{10}(\lambda)$, $J_{200}(\lambda)$ – спектральные зависимости интенсивности свечения от длины волны в моменты времени 10 и 200 нс после воздействия ИПЭ:

$$J_{10}(\lambda) = f\left(\frac{J_{\lambda,10}}{J_{\lambda_{\max},10}}\right), \quad (10)$$

$$J_{200}(\lambda) = f\left(\frac{J_{\lambda,200}}{J_{\lambda_{\max},200}}\right), \quad (11)$$

где $J_{\lambda,10}$, $J_{\lambda,200}$ – спектральные значения интенсивности излучения, пропорциональные спектральной плотности мощности излучения в момент времени 10 и 200 нс при длине волны λ ; $J_{\lambda_{\max},10}$, $J_{\lambda_{\max},200}$ – спектральные значения интенсивности излучения при λ_{\max} спектра.

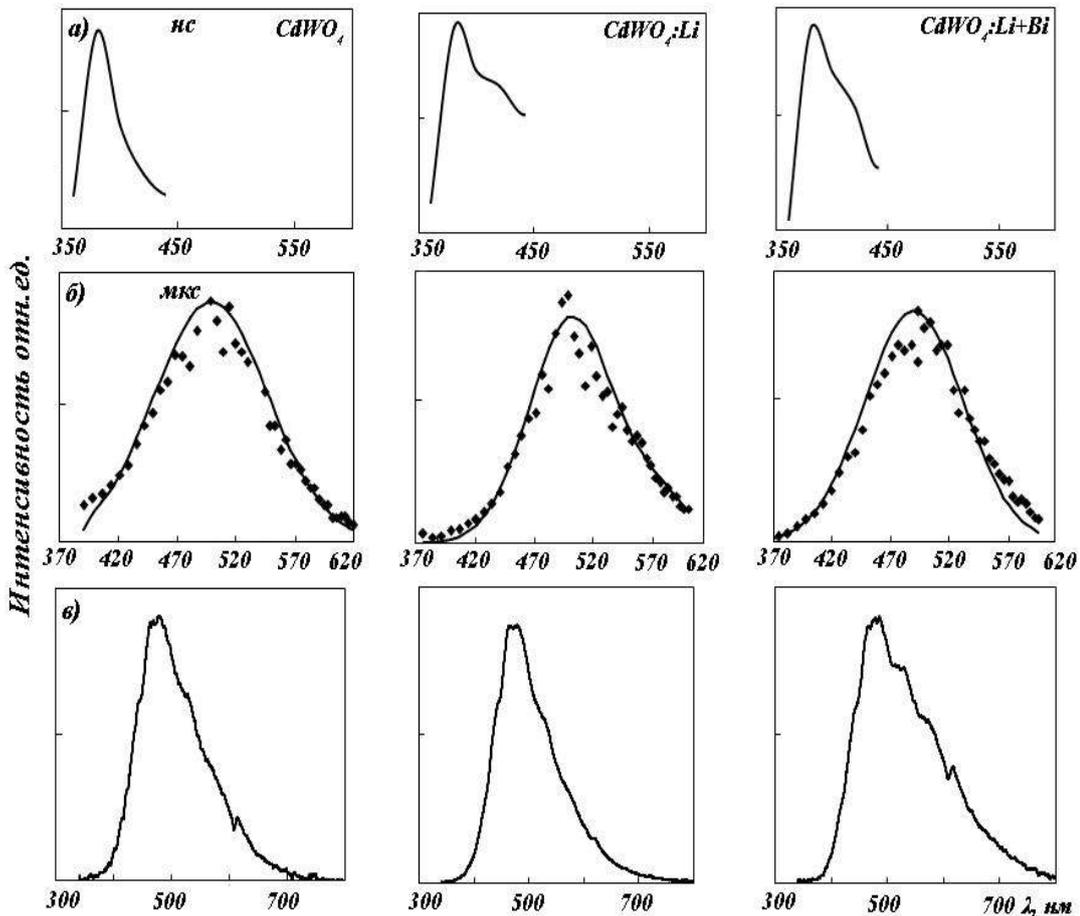


Рисунок 3.12 – Спектры ИКЛ кристаллов CWO, CWO:Li, CWO:Li,Bi, измеренные через 20 нс (а), 2 мкс (б) после возбуждения; интегральный спектр (в)

Оценивался характер кинетики затухания по контуру полосы. Не обнаружено явных отличий во временных параметрах затухания. На рисунке 3.13 показана «дисперсия» τ по спектральной полосе.

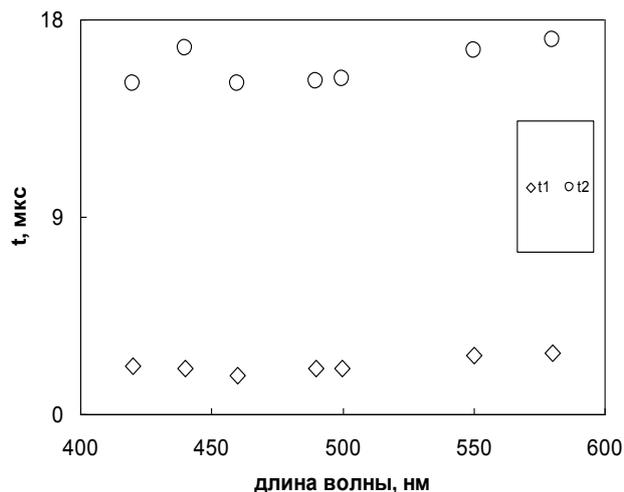


Рисунок 3.13 – Величина «быстрой» τ_1 и «медленной» τ_2 компоненты затухания в полосе с максимумом на 490 нм

СWO:Li, СWO:Li,Vi, полуширина полосы люминесценции равна 0,63 эВ. Было установлено, что с понижением температуры до 80 К имеет место незначительное сужение полосы. Полуширина полосы при 80 К составляет 0,61 эВ. На рисунке 3.14 показаны спектры при $T = 80$ К образцов СWO:Li СWO: Li,Vi. При низкой температуре также наблюдается рост интенсивности на низкоэнергетическом краю полосы свечения в образцах с висмутом. Предположительно, в диапазоне 2–2,5 эВ может существовать полоса излучения с близкими временными параметрами затухания. Максимум данной полосы может находиться в области $\sim 2,2$ эВ.

Измерение «интегральных» спектров люминесценции показало, что интенсивность свечения на длинноволновом крыле существенно выше для образца кристалла СWO:Li,Vi (рисунок 3.12, в).

После затухания «быстрой» составляющей (примерно через 100 нс ее вклад в суммарный спектр равен нулю), в спектре свечения становится доминирующей полоса свечения с максимумом ~ 485 нм (рисунок 3.11, б). Как показали исследования временной эволюции спектра, спектральные характеристики данного свечения практически не меняются в диапазоне до 200 мкс. Форма полосы отлична от гауссовой и одинакова для кристаллов СWO,

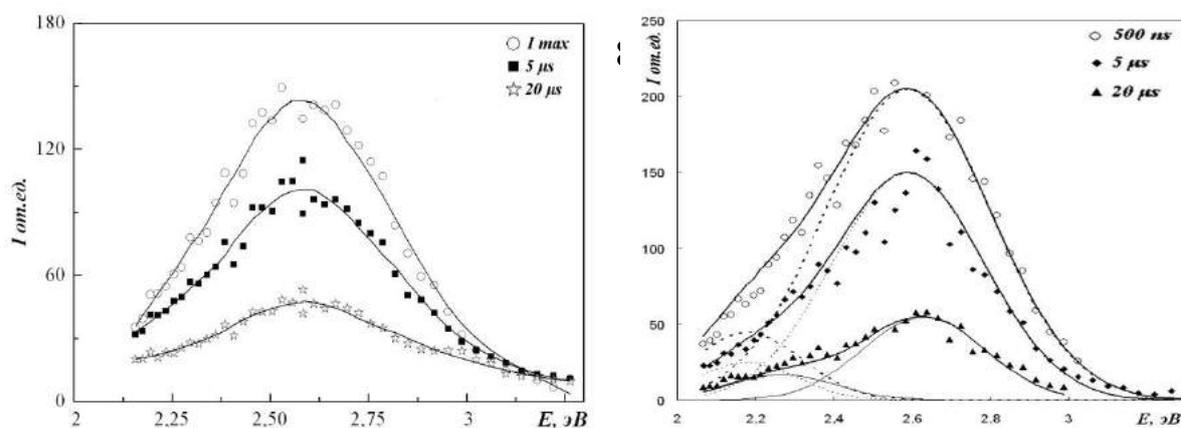


Рисунок 3.14 – Спектры катодолуминесценции кристалла $\text{CWO}:\text{Li}$ (слева) и $\text{CWO}:\text{Li},\text{Bi}$ (справа), измеренные в различные моменты времени после облучения электронным пучком при $T = 80 \text{ K}$

Спектры представляют собою зависимости $J_c(\lambda) = f\left(\frac{J_{\lambda}}{J_{\lambda,\max}}\right)$, где $J_{c\lambda}$ – интегральная во времени интенсивность свечения при длине волны λ , пропорциональная спектральной плотности средней мощности излучения:

$$J_{c\lambda} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} J_{\lambda}(t) \cdot dt, \quad (12)$$

Таблица 3.4 – Относительные значения интегральной интенсивности люминесценции кристаллов CdWO_4 , $\text{CdWO}_4:\text{Li}$, $\text{CdWO}_4:\text{Li},\text{Bi}$ в спектральных областях

Образец	Относительная интенсивность люминесценции в полосе		
	480 нм	600 нм	700 нм
CWO	1	0,25	0,04
$\text{CWO}:\text{Li}$	1	0,25	0,07
$\text{CWO}:\text{Li},\text{Bi}$	1	0,45	0,2

где t – время измерения спектра, которое обычно составляет несколько миллисекунд. Интегральные спектры люминесценции кристаллов CWO и $\text{CWO}:\text{Li}$ подобны. Выделить полосы дополнительного свечения в процессе измерений с временным разрешением не удалось из-за слабого сигнала на фоне нано- и микросекундных составляющих. При этом удастся визуально

наблюдать различие в спектральных характеристиках свечения по фотографиям вспышки ИКЛ. Вспышка ИКЛ кристалла $\text{CWO}:\text{Li},\text{Bi}$ имеет зеленоватый оттенок по сравнению с синим цветом люминесценции CWO и $\text{CWO}:\text{Li}$. Соотношения относительных величин интенсивности свечения в характерных спектральных точках приведены в таблице 3.4. Вклад длинноволновой части спектра в свечение кристалла, активированного Li и Bi много выше.

Исследование кинетики затухания свечения в различных временных диапазонах показало следующее. В области 350–460 нм вклад «быстрого» компонента в люминесценцию кристаллов является доминирующим (рисунок 3.15, 380 нм).

Основная энергия высвечивается примерно за 50 нс. В спектральной обла-

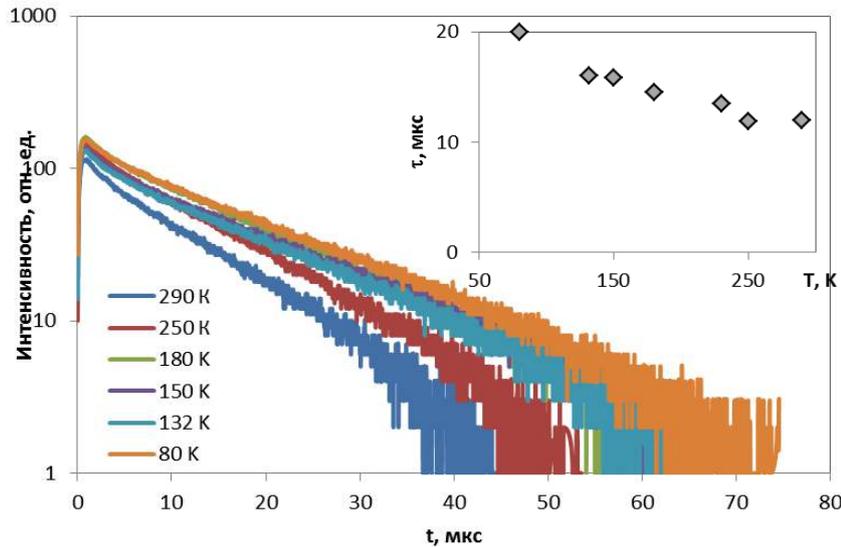


Рисунок 3.15 – Кривые затухания ИКЛ кристаллов CdWO_4 в полосе 480 нм при различных температурах. На вставке – зависимость τ длинновременного компонента от температуры

сти на 420 нм в кинетике также регистрируется «медленный» компонент с вкладом в суммарную интенсивность более 30 % (рисунок 3.15, 420 нм). Далее с ростом длины волны увеличивается вклад медленного компонента. Свечение в области 485 нм затухает в микросекундном диапазоне с характеристическим временем $\tau \sim 11$ мкс при возбуждении ИЭ при 300 К в кристаллах «чистых» и легированных Li и Li/Vi (рисунок 3.12, б). Кинетика не является строго экспоненциальной, в ее составе можно выделить компонент с $\tau \leq 1$ мкс. Температурное поведение люминесценции в максимуме полосы излучения также подобно для всех изученных образцов. Было установлено, что при понижении температуры до 80 К наблюдается увеличение длительности свечения. На рисунке 3.15 показаны кинетики люминесценции при разных температурах и зависимость характеристического времени затухания (рисунок 3.15, вставка).

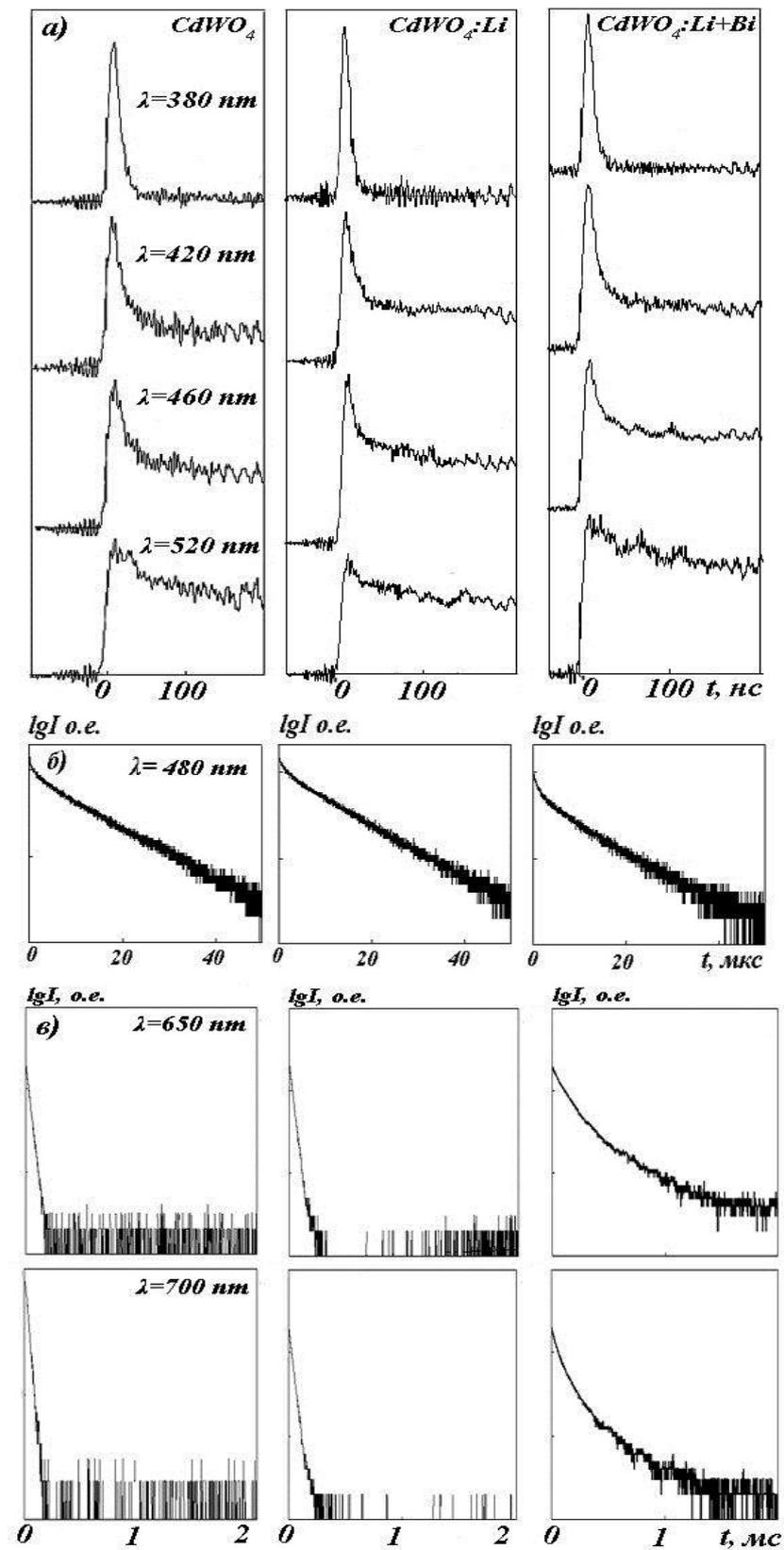


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые затухания ИКЛ кристаллов CdWO₄, CdWO₄: Li, CdWO₄: Li,Bi после возбуждения электронным пучком при 300 К

В различных спектральных диапазонах также не наблюдается существенных различий в характере затухания люминесценции. Кинетические кривые затухания свечения подобны для всех исследованных образцов в спектральном диапазоне от 410 до 560 нм. Не выявлено зависимости временных характеристик люминесценции в нано- и микросекундном интервале от наличия легирующих добавок.

Детальное изучение кинетики в более длинновременном диапазоне позволило обнаружить особенности для образца CWO:Li,Bi . На рисунке 3.16 (в) представлены кинетики люминесценции в «оранжево-красной» области спектра. Для

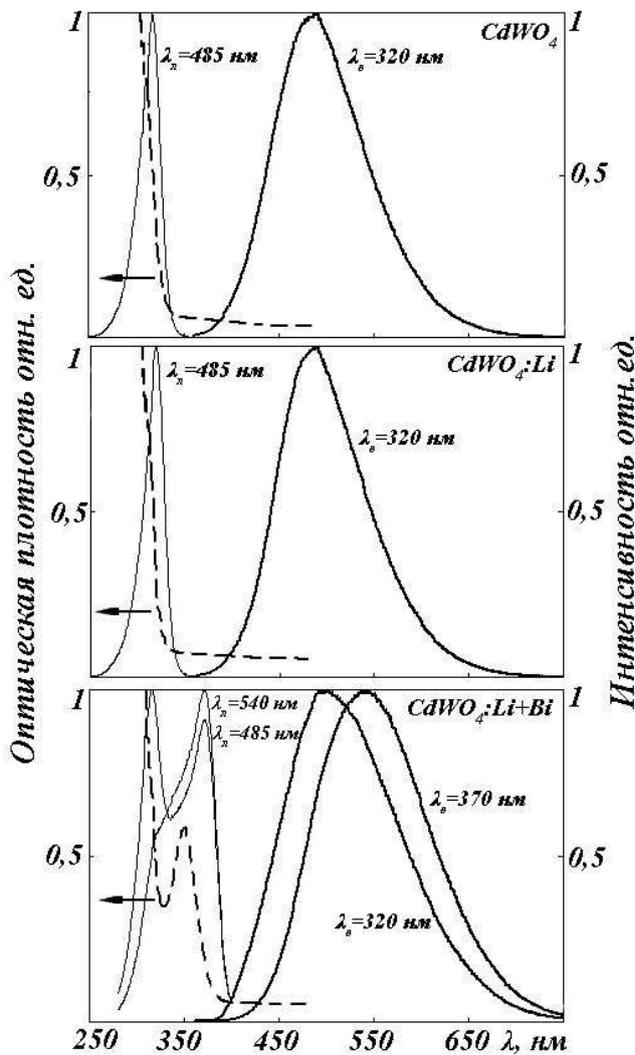


Рисунок 3.17 – Спектры оптического возбуждения, поглощения и ФЛ кристаллов вольфрамата кадмия 1- CdWO_4 ; 2- $\text{CdWO}_4:\text{Li}$; 3- $\text{CdWO}_4:\text{Li,Bi}$

образцов CWO и CWO:Li в кинетиках регистрируется только микросекундная составляющая, тогда как для образца CWO:Li,Bi характерно затухание с постоянной времени ~ 2 мс (рисунок 3.16, в). Вклад этого компонента в общую интенсивность люминесценции незначителен, при длине волны 650 нм – почти на два порядка ниже максимальной амплитуды сигнала.

Исследованы спектры ФВ и ФЛ образцов CWO , CWO:Li , CWO:Li,Bi (рисунок 3.17). Закономерности возбуждения образцов вольфрамата кадмия, чистого и легированного литием идентичны. Спектр возбуждения люминесценции образца $\text{CdWO}_4:\text{Li,Bi}$ существенно отличается. Для люминесценции на 485 нм спектр возбуждения имеет вид двух перекрывающихся полос на 320 и

370 нм. Для люминесценции на 540 нм в спектре возбуждения наблюдается иное соотношение аналогичных полос: полоса возбуждения на 370 нм проявляется в спектре кристалла вольфрамата кадмия при активации его ионами висмута.

Спектры ФЛ кристаллов CWO , CWO:Li , CWO:Li,Bi подобны при возбуждении в диапазоне от 200 до 360 нм. Наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции кристаллов CWO:Li,Bi в длинноволновую область при возбуждении в полосе на 370 нм. Возбуждение люминесценции кристаллов, активированных литием и висмутом в области 360–390 нм, приводит к смещению максимума полосы люминесценции до 560 нм. Анализ динамики изменения спектра люминесценции кристалла CWO:Li,Bi с ростом длины волны излучения возбуждения позволяет полагать, что в области 400–700 нм есть две полосы люминесценции. Длинноволновая полоса возбуждается светом с большей длиной волны. К подобным выводам пришли авторы [180] при исследовании спектров фотолюминесценции кристаллов $\text{CdWO}_4:\text{Bi}$, возбуждаемой излучением лазера с длинами волн 313 и 351 нм.

Сравнительный анализ светового выхода люминесценции показал отсутствие прямой зависимости от дефектного состава кристаллов вольфрамата кадмия. Относительные значения светового выхода определялись двумя способами. В первом способе – как отношение интегралов кинетических кривых релаксации интенсивности свечения в легированных и «чистых» кристаллах. Кинетические кривые во всех случаях измерялись при абсолютно идентичном взаимном положении всех элементов измерительного тракта. Чувствительность, энергия СЭП при смене образцов не изменялись. Во втором случае относительные значения светового выхода определялись следующим образом: люминесценция кристалла возбуждалась СЭП; ток приемника излучения, характеризующий величину сигнала в данный момент времени, накапливал заряд на конденсаторе, потенциал на котором измерялся осциллографом. Емкость конденсатора и величина параллельно с ним включенного сопротивления выбирались таковыми, чтобы релаксация накопленного заряда происходила в миллисекундном диапазоне. Емкость конденсатора в данном случае составляла 0,025 мкФ. В такой схеме измерения макси-

мальная величина потенциала на обкладках конденсатора была пропорциональна интегралу вспышки люминесценции. При неизменных условиях проведения экспериментов отношение наведенных потенциалов на конденсаторе пропорционально отношению интегральных значений вспышки люминесценции. В обоих случаях ошибка измерений световыхода не превышала 10 %.

Измеренные в максимумах полос интегральные значения световыхода вспышек люминесценции, возбуждаемой ИПЭ в изученных кристаллах, усредненные по 10 измерениям двумя методами, приведены в таблице 3.5. Для сравнения в таблице представлено относительное значение световыхода NaI(Tl), наиболее эффективного сцинтиллятора [181].

Таблица 3.5 – Относительные значения светового выхода люминесценции «чистых» и легированных кристаллов вольфрамата кадмия

Кристалл	CdWO_4	$\text{CdWO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$	$\text{CdWO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	NaI(Tl) [4]
Относительный световыход	1	1,09	0,97	2,5

Обобщая результаты проведенных исследований, можно сформулировать следующее:

- Спектры люминесценции «чистых» и легированных кристаллов вольфрамата кадмия подобны: в микросекундном диапазоне наблюдается одна доминирующая полоса с максимумом на 485 нм с полушириной $\sim 0,6$ эВ во всех изученных кристаллах; эта же полоса проявляется в интегральных спектрах. Эволюция спектра со временем после возбуждения протекает во всех образцах одинаково, форма полосы не меняется. Время затухания по контуру полосы не меняется, не зависит от примесного состава вольфрамата кадмия. Температурное поведение данного свечения также одинаково для всех образцов, понижение температуры приводит к увеличению времени затухания.

- В наносекундном временном диапазоне в спектрах свечения образцов регистрируется полоса с максимумом на 380 нм с временем затухания ~ 30 нс.

- На длинноволновом краю интегрального спектра свечения образца CWO:Li,Bi наблюдается увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с образцами CWO , CWO:Li , что говорит о наличии дополнительной полосы в «оранжево-красной» области. В кинетике затухания регистрируется слабый по интенсивности компонент с $\tau \sim 2$ мс.

- Основная полоса возбуждения приходится на край поглощения исследованных кристаллов ~ 320 нм. Спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов CWO и CWO:Li идентичны. В спектре возбуждения образца CWO:Li,Bi регистрируется дополнительный пик возбуждения в области 370 нм.

- Световыход люминесценции кристаллов CdWO_4 , $\text{CdWO}_4:\text{Li}$, $\text{CdWO}_4:\text{Li,Bi}$ слабо зависит от наличия в них легирующих добавок Li и Bi .

Ширина запрещенной зоны «чистых» кристаллов вольфрамата кадмия по разным данным $\sim 4,55\text{--}5$ эВ [181]. Как известно [147], образование экситона на оксианионном комплексе в вольфраматах кадмия и цинка соответствует полосе поглощения на 4,3 эВ (288 нм). Коротковолновый край полосы возбуждения с максимумом на 320 нм, проявляющейся в спектре исследуемых кристаллов, может быть обусловлен созданием экситона на вольфрам-кислородном анионе. Однако высокая степень дефектности данного типа кристалла подразумевает наличие собственных дырочных и электронных дефектов в структуре и, соответственно, высокую вероятность образования окопримесных экситонов [18, 182]. Очевидно, оптическое поглощение в области от 4,4 до 3 эВ, наблюдаемое в изучаемых кристаллах CWO , CWO:Li , $\text{CWO}_4:\text{Li,Bi}$, обусловлено образованием окопримесных экситонов. Максимум полосы возбуждения приходится на 320 нм, и полоса практически сливается с краем поглощения кристалла. Соответственно, уровни, на которые осуществляется переход при поглощении энергии возбуждения, должны лежать вблизи потолка зоны проводимости. При ФВ излучением с энергиями кванта менее ширины запрещенной зоны должно эффективно осуществляться возбуждение люминесценции окопримесных экситонов. Показатель поглощения в этой области спектра имеет величину $10^1\text{--}10^3$ см^{-1} , что примерно соответствует 1 % от числа узлов решетки, занятых дефектами.

Введение лития не сказывается ни на спектрах возбуждения, ни на спектрально-кинетических характеристиках люминесценции вольфрамата кадмия. По-видимому, «мелкие» ионы лития (ионный радиус 0,68) хорошо растворяются в решетке вольфрамата, не создавая оптически активных центров. Ионы висмута имеют бóльший радиус (1,2–2,13 в зависимости от валентности), чем ионы кадмия (0,99), и примерно в два раза превышают размеры иона лития. При встраивании висмута в решетку создаются предпосылки к созданию крупных дефектов. Очевидно, что полоса в спектре возбуждения на 370 нм связана с дефектами, содержащими ионы висмута.

Как показывают исследования, спектрально-кинетические характеристики свечения сцинтилляционных кристаллов CWO , CWO:Li , CWO:Li,Bi , возбуждаемого импульсными потоками электронов, большей частью не зависят от наличия примесей лития или висмута. То есть в процессе люминесценции непосредственно примесные центры не участвуют, однако центр люминесценции, наиболее вероятно, находится в области, где имеются локальные структурные нарушения. Можно предположить, что и в исследованных кристаллах вольфрамов структурной единицей центра свечения является ион O^{2-} [171, 183]. Для данного типа кристалла характерна высокая степень нестехиометрии, возникающая вследствие летучести компонент шихты [184], и, соответственно, высокая концентрация собственных дефектов. Дефекты могут быть как дырочными, так и электронными, и, как правило, имеют электрический заряд. Во многих случаях точечные дефекты образуют комплексы: например А-центры (вакансия и атом кислорода), Е-центры (вакансия и ион легирующей примеси) в кремнии [60]; М-центры (связанное состояние двух электронов, находящихся в соседних вакантных узлах в подрешетке отрицательных ионов), R-центры (три вакансии в подрешетке отрицательных ионов образуют связанное состояние трех электронов) [36] в ионных кристаллах, что является энергетически выгодным состоянием.

Существенным представляется вопрос о влиянии легирующей примеси на световыход при возбуждении СЭП. В измеренных нами кристаллах световыход имеет большую величину в $\text{CdWO}_4:\text{Li}$. Но величина световыхода в разных образ-

цах одного состава, с равной концентрацией по шихте легирующей примеси может отличаться на 20–40 %, что превышает возможную ошибку измерений. Разброс измеренных значений световыхода в разных образцах одного состава может объясняться различием их дефектности. Проведенные нами исследования показали в используемых образцах даже наличие микроскопических включений с размерами до десятков микрон, которые случайным образом распределены по объему образца. Разброс значений световыхода наблюдался и в других работах. В [171] показано, что введение лития в кристалл может приводить как к увеличению, так и к уменьшению световыхода. В большей степени на величину световыхода влияет термообработка кристаллов в атмосфере кислорода или водорода. Приведенные аргументы позволяют полагать, что легирование кристаллов вольфрамата кадмия литием и/или висмутом не является прямой причиной изменения световыхода.

Описанные результаты исследований спектрально-кинетических характеристик ИКЛ, закономерностей разброса значений светового выхода люминесценции «чистых» и легированных примесями Li и Bi кристаллов CdWO_4 могут быть объяснены в рамках следующей модели.

Высокая эффективность люминесценции кристаллов на основе CdWO_4 является следствием высокой эффективности передачи энергии центру свечения. В [14, 183] показано, что самоорганизация дорадиационной дефектности материала, содержащего примесь, в частности окись вольфрама (WO_3) в кристаллах LiF, приводит к созданию дефектных наноструктур с собственной системой упорядочения, определяющих особенности протекания радиационно-стимулированных процессов в объеме такой структуры.

Под нанодефектной структурой (нанодефектом) понимается комплексный дефект, состоящий из поливалентного иона, например W, ионов кислорода, гидроксильных групп, собственных дефектов решетки, т. е. область кристалла со структурой, отличающейся от матричной, и определенным локальным составом. В кристаллах CdWO_4 , обладающих рыхлой структурой с решеткой вольфрамита, образование нанодефектов, в составе которых могут быть вводимые примеси,

кислородно-вольфрамовые комплексы и собственные дефекты решетки, не вызывает сомнения, так как известно, что такой фосфор имеет вакансионное разупорядочение из-за трудности поддержания стехиометрии состава в процессе роста.

Анализ спектров люминесценции различных типов кристаллов, имеющих в своем составе структурную единицу в виде вольфрамсодержащего оксаниона (примесного, собственного), показывает общность спектральных характеристик свечения. В спектрах кристаллов LiF, выращенных методом Чохральского с активирующей добавкой в виде WO₃, чистых и активированных кристаллов CdWO₄, в спектрах твердых растворов вольфрамата и молибдата лития Li₂W_{0,95}Mo_{0,05}O₄ (Li₂WO₄-Li₂MoO₄ [160]) регистрируется полоса на 2,6 эВ с одинаковым значением полуширины ~ 0,6 эВ, возбуждаемая в области собственного поглощения. То есть следует полагать, что в рассмотренных кристаллах присутствуют дефекты с подобной структурой, играющие роль оптически активных центров. В состав такого центра должны входить ионы кислорода в виде O²⁻, ионы вольфрама, собственные дефекты решетки (вакансии), примесь OH⁻, примесные дефекты для компенсации избыточного заряда.

Такой комплексный дефект, как область кристалла с собственной локальной структурой и составом, включающая крупные кислородно-вольфрамовые комплексы, имеет протяженность не менее 5 межионных расстояний. Это означает, что сечение захвата электронных возбуждений нанодфектами может быть на несколько порядков больше сечения захвата для точечных дефектов. При разумной минимальной концентрации нанодфектов в кристаллах CdWO₄, отражающей нестехиометрию кристалла, равной 10¹⁸-10¹⁹ см⁻³ среднее расстояние между нанодфектами может составлять 10-5 нм. При размерах нанодфекта ~ 2-3 нм длина пробега электронных возбуждений до захвата их нанодфектом не превышает 3 нм. Объем нанодфектов при указанных концентрациях не превышает 0,02-0,2 объема кристалла. Следовательно, электронные возбуждения создаются преимущественно вне нанодфектов. Это означает, что электронные возбуждения в основном создаются в матрице, с высокой вероятностью оказываются в нанодфекте и передают энергию центру свечения.

Введение примеси Li и Bi в кристалл CdWO_4 не приводит к изменению спектрально-кинетических характеристик ИКЛ. Но легирование кристалла CdWO_4 этими примесями приводит к неконтролируемому изменению световыхода. Имеет место разброс значений не только в образцах с разной начальной (заданной) примесной дефектностью, но и в образцах одного состава. Это позволяет полагать, что роль Li и Bi является косвенной. В соответствии с предложенной моделью существования в кристалле нанодфектной структуры излучательная способность сцинтилляционных материалов на основе CdWO_4 и, вероятно, им подобным определяется эффективностью захвата энергии возбуждения нанодфектом и передачей ее центру свечения. Возможность образования кислородосодержащего нанодфекта в кристалле CdWO_4 , обладающем высокой концентрацией собственной дефектности из-за нестехиометрии, представляется совершенно очевидной. Введение легирующей примеси должно сказываться на степени собственной дефектности из-за необходимости компенсации зарядовой разницы и, соответственно, на образовании нанодфекта. Поэтому введение легирующей примеси приводит к изменению световыхода, но это изменение определяется в основном участием нанодфектов в процессах, обуславливающих люминесценцию. Основные результаты исследования дефектной структуры чистого и легированного вольфрамата кадмия изложены в работах [186, 187].

Таким образом, можно заключить: в кристаллах вольфрамата кадмия, чистых и легированных различными примесями, регистрируется свечение в области 480 нм с близкими спектрально-кинетическими характеристиками, которое обусловлено комплексными центрами со структурой, включающей в себя вольфрам-кислородный анион, ассоциированный с собственными электронными и дырочными центрами, различными примесными дефектами. Окружение таких центров слабо влияет на процесс возбуждения и релаксации центра свечения. Введение примесей лития и висмута не оказывает прямого влияния на световой выход люминесценции, изменяя дефектность в кислородной подрешетке кристалла в целом.

3.4 Люминесценция объемных кристаллов и композитов на основе нано- и микрокристаллов $ZnWO_4$

Современные требования к сцинтилляторам стимулируют поиск новых материалов для создания детекторов нового поколения. Использование нанокристаллических материалов позволяет получить качественно новые устройства, обладающие необходимыми функциональными характеристиками (чувствительность, пространственное, спектрометрическое и временное разрешение, радиационная прочность) [188-190]. На свойства наноматериалов оказывают существенное влияние размеры и форма частиц [191,192]. Нами был проведен анализ закономерностей проявления люминесцентных свойств вольфрамата цинка в виде объемных кристаллов, нано- и микрочастиц различной морфологии [193-195].

В спектре люминесценции объемного кристалла $ZnWO_4$ через 10 нс после начала возбуждения в спектре доминирует полоса с максимумом $\lambda_{max} \sim 440$ нм, с полушириной около 0,47 эВ и временем затухания $\tau \leq 20$ нс (рисунок 3.18, 1, а); через 1 мкс наблюдается полоса с максимумом интенсивности на ~ 490 нм, с полушириной 0,54 эВ (рисунок 3.18, 1, б, 1, в). Длинновременная стадия затухания свечения описывается экспонентой $\tau \approx 25$ мкс (рисунок 3.18, 1, в).

Исследования ИФЛ композитных материалов на основе $ZnWO_4$, внедренных в полимерную матрицу, показали, что максимум интенсивности в начальный момент времени приходится на область 400–410 нм для всех исследованных образцов (рисунок 3.18, 2–б, а.). Данное излучение быстро затухающее с длительностью ~ 20 нс, полуширина регистрируемой полосы свечения $\sim 0,35$ –0,4 эВ. Через 1 мкс после импульса возбуждения, регистрируется спектр с подобными спектральными характеристиками (рисунок 3.18, 2–5, б.). Исключение составляет спектр образца ZWO-250M, представляющий собой композитный материал в виде полимерной матрицы с внедренными частицами вольфрамата цинка размером около 250 мкм (ZWO-250M) (рисунок 3.17, б, б). На длинноволновом «крыле» спектра наблюдается достаточно интенсивное свечение и при разложении на элементарные составляющие можно выделить полосы спектра с максимумом в области 490 нм. В данной спектральной области в кинетике (рисунок 3.17, в) реги-

стрируется длинновременной компонент с временем затухания ~ 25 мкс при фотовозбуждении. Для образца со средним размером частиц ~ 250 нс также характерно наличие длинновременного компонента в кинетике, однако, доминирующим является «быстрый» компонент. Таким образом, для образцов композитных материалов, синтезированных на основе порошков вольфрамата цинка, полученных путем измельчения макрокристаллов, наблюдается корреляция спектрально-кинетических свойств со свойствами монокристалла $ZnWO_4$.

Исследование ИКЛ композитных материалов и кристалла $ZnWO_4$ показало следующее. Для образцов, содержащих наноразмерные частицы $ZnWO_4$, полученные гидротермальным способом, максимум интенсивности спектра, измеренного в наносекундном диапазоне после возбуждения электронным пучком, приходится на область 400–410 нм (рисунок 3.18, 2–4, *a*). При этом в спектре свечения макрокристалла (рисунок 3.18, 1, *a*) и композитных материалов на основе перетёртых порошков вольфрамата цинка (рисунок 3.18, 5, 6, *a*) наблюдается полоса свечения с максимумом в области 490 нм.

Наблюдение временной эволюции спектров показывает, что в микросекундном диапазоне в наноразмерных образцах также проявляется полоса на 490 нм, свойственная объемному кристаллу $ZnWO_4$. Форма полосы на 490 нм со временем после окончания возбуждающего импульса не меняется, затухание происходит равномерно по спектру. В кинетике ИКЛ в данной спектральной области присутствует длинновременной компонент, однако для образцов композитных материалов с наночастицами его интенсивность по отношению к «быстрой» составляющей достаточно слабая.

На рисунке 3.19 (*b*) представлены кинетики ИКЛ в области 410 и 490 нм. Для образцов композитов в спектрах доминирует коротковременное свечение, закономерности затухания в исследуемых спектральных областях различны. Для объемного кристалла кинетики в данных областях практически идентичны. Кинетика близка к экспоненциальной, однако на начальной стадии наблюдается более быстрый спад интенсивности.

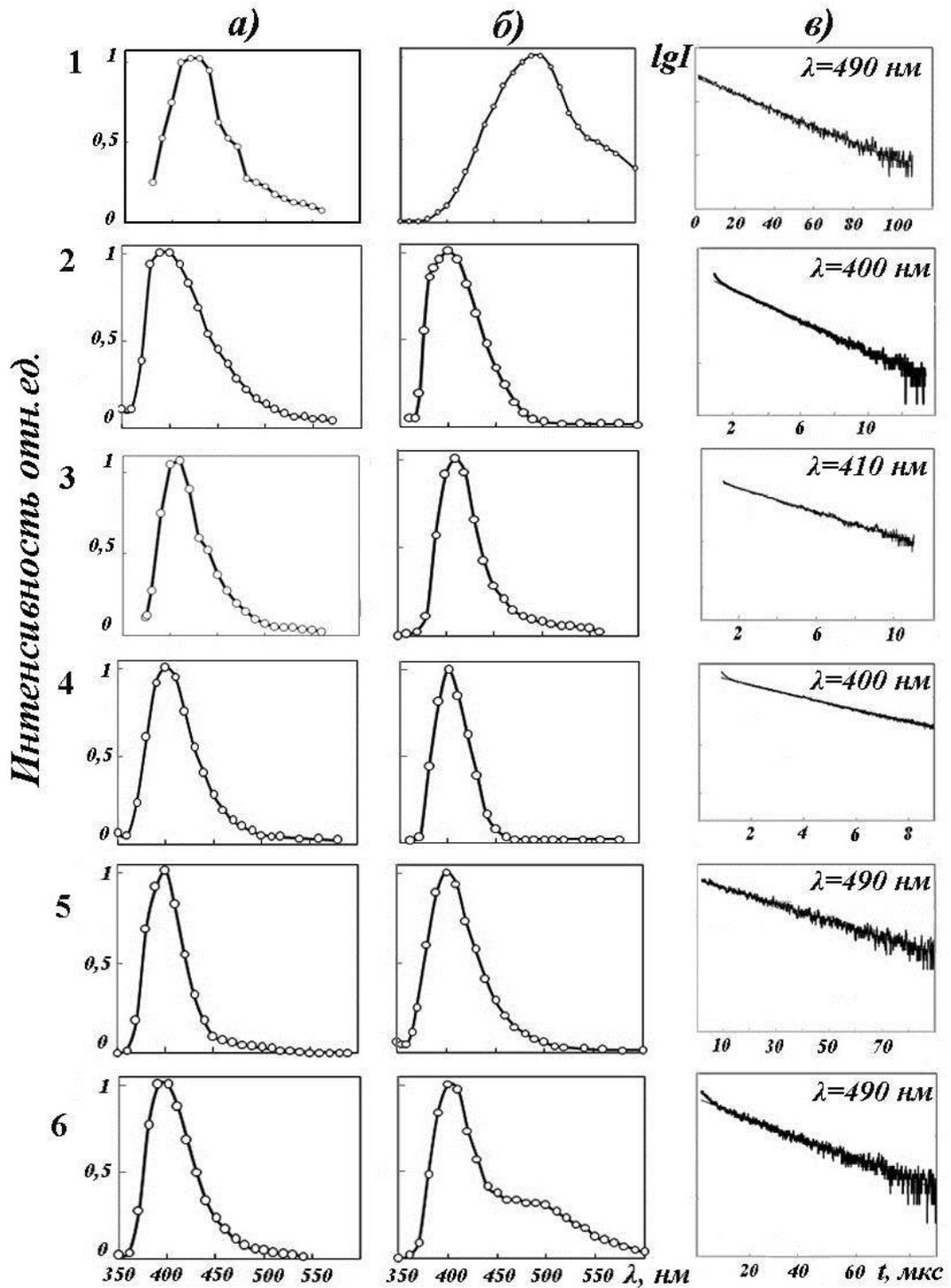


Рисунок 3.18 – Спектры импульсной ФЛ (нормированные) объемного кристалла ZnWO_4 (1) и композитных материалов (2–6) на основе ZnWO_4 в полимерной матрице, измеренные через 10 нс (а) и 1 мкс (б) после возбуждения излучением азотного лазера; в – кинетики затухания люминесценции в максимуме полосы: 1 – ZWO; 2 – ZWO-25G; 3 – ZWO-100R; 4 – ZWO-200R; 5 – ZWO-250H; 6 – ZWO-250M

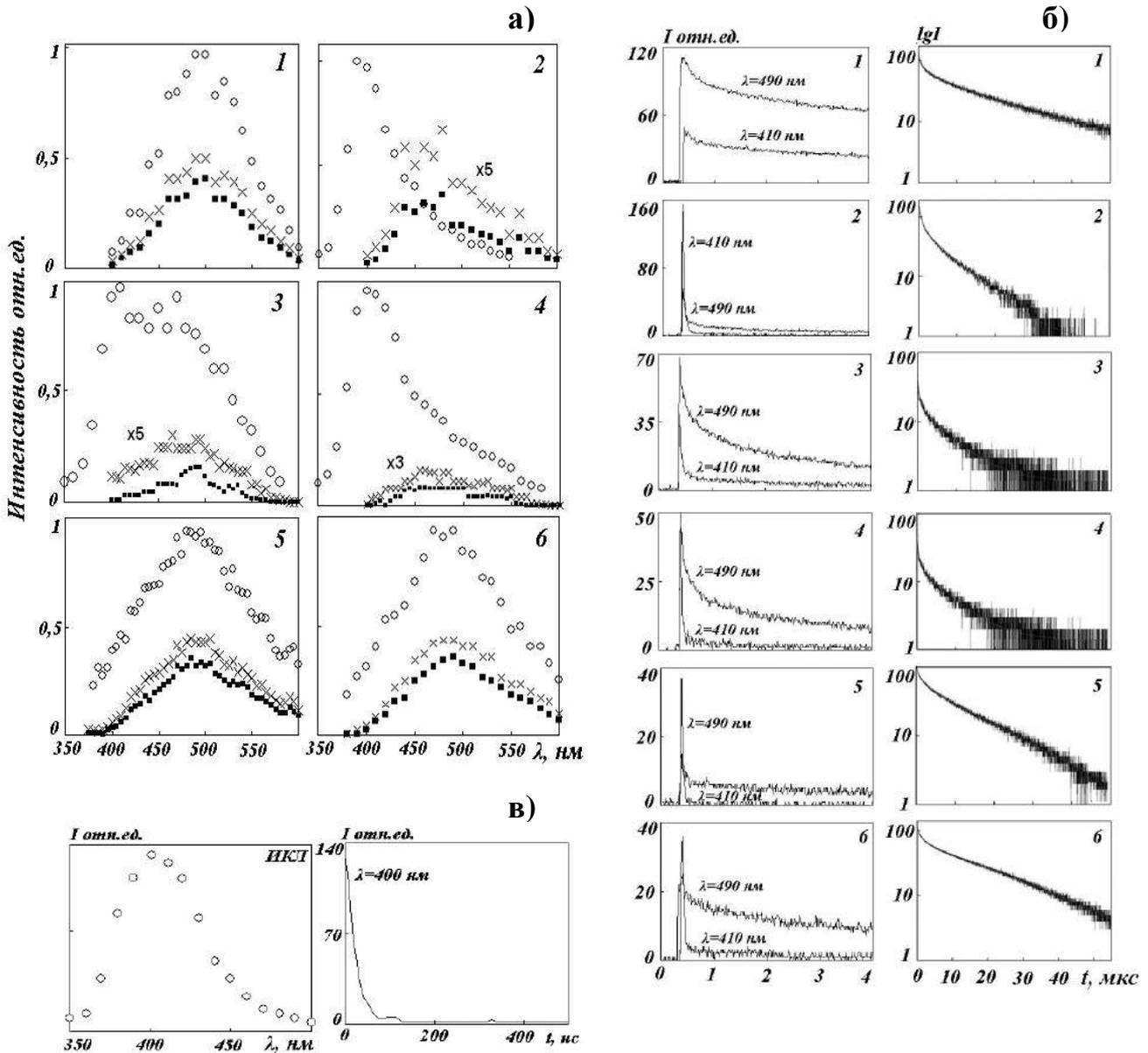


Рисунок 3.19 – Спектры (а) и кинетики (б) ИКЛ кристалла $ZnWO_4$ (1), композитных материалов (2–6) и полимерной матрицы СКТН-мед (в), измеренные через 100 нс (\circ), 5 мкс (\times) и 10 мкс (\blacksquare). 1 – ZWO; 2 – ZWO-25G; 3 – ZWO-100R; 4 – ZWO-200R; 5 – ZWO-250H; 6 – ZWO-250M

Кинетика затухания свечения в максимуме полосы свечения композитных материалов с «крупными» частицами $\sim 0,25\text{--}250$ мкм (рисунок 3.19, 5, 6) имеет характер, подобный кинетике люминесценции объемного кристалла вольфрама цинка. Длинновременная стадия релаксации для образцов ZWO-250H и ZWO-250M описывается постоянными времени 13 и 15 мкс соответственно.

Закономерность затухания свечения композитов на основе наночастиц ZnWO_4 более сложная (рисунок 3.19, 2–4, б). Наблюдается некоторое различие в характере кинетики образцов, содержащих частицы в виде зерен (рисунок 3.19, 2, б) и в виде стержней (рисунок 3.19, 3, 4, б). Для композитов с зернами в кинетике можно выделить стадию, соответствующую экспоненциальному спаду в интервале 10–40 мкс. Для образцов, содержащих стержни, подобной стадии не наблюдается. Времена затухания “медленной” стадии для образцов ZWO-25G, ZWO-100R и ZWO-200R составляют 5, 7 и 7 мкс соответственно.

В работе [149] авторы показали, что при изменении плотности возбуждения на один порядок (от 20 мВт/см² до 50 мкВт/см²) может меняться характер кинетики затухания свечения вольфрамата цинка. При высоких плотностях кинетика описывается суммой трех экспонент, тогда как при низких уровнях возбуждения кинетика моноэкспоненциальна с $\tau \approx 24 \pm 2$ мкс. В интервале плотностей 3–150 мДж/см², как показали наши исследования, кинетика качественно не меняется. Такая закономерность прослеживается и в полосе на 490 нм (рисунок 3.20), и в спектральной области на 530 нм (рисунок 3.21). Для полосы 490 нм показана начальная стадия в диапазоне до 2,5 мкс и длинновременная – до 40 мкс. Вероятно, процесс затухания люминесценции в вольфраматах включает в себя рекомбинационный и внутрицентральной этапы.

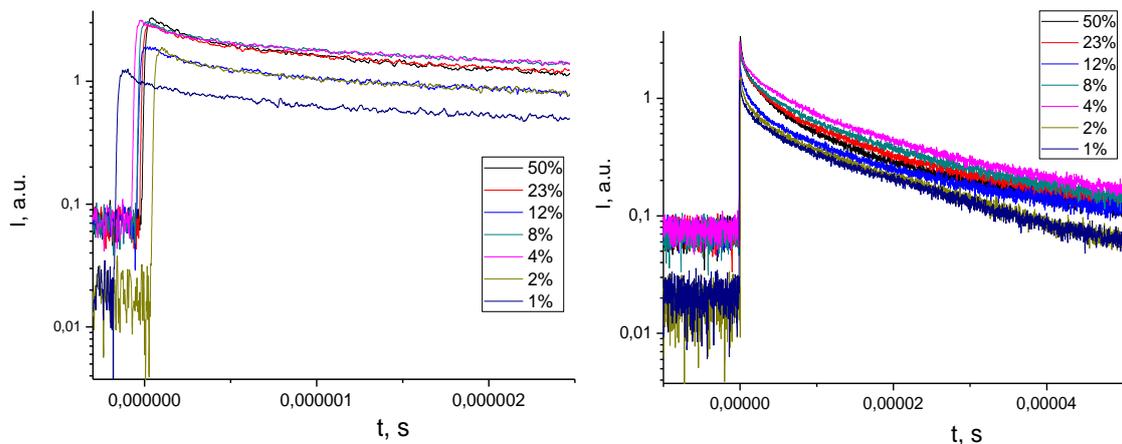


Рисунок 3.20 – Кинетика затухания ИКЛ в полосе 490 нм кристалла ZnWO_4 при плотностях энергии возбуждения 3, 6, 12, 24, 36, 69 и 150 мДж/см² (1, 2, 4, 8, 12, 23, 50 % соответственно)

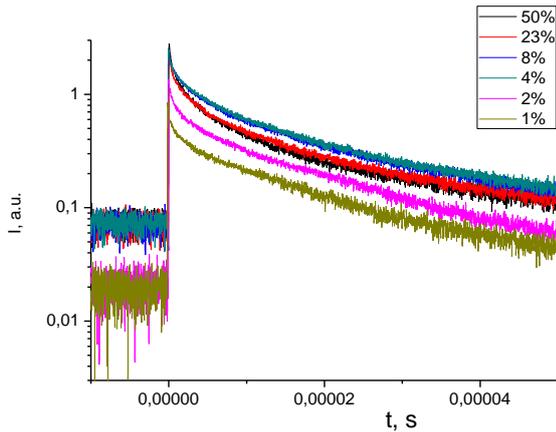


Рисунок 3.20 – Кинетика ИКЛ в области 530 нм $ZnWO_4$ при плотностях энергии возбуждения 3, 6, 12, 24, 36, 69 и 150 мДж/см² (1, 2, 4, 8, 12, 23, 50% соответственно)

происходит опосредованно через создание, миграцию и рекомбинацию электронных возбуждений.

Для всех исследованных образцов был проведен сравнительный анализ эффективности свечения (светового выхода). Исследования проводились в идентичных условиях возбуждения, при одинаковой геометрии расположения образцов и площади светящейся поверхности. Сравнение световых выходов проводилось относительно стандартного образца – сцинтиллятора CsI-Tl.

Таблица 3.6 – Световой выход образцов на основе вольфрамата цинка

№	Образец	Относительный световой выход
1	ZWO	46 ± 7
2	ZWO-25G	7,2 ± 1,1
3	ZWO-100R	10,4 ± 1,6
4	ZWO-200R	13,6 ± 2,0
5	ZWO-250H	97 ± 15
6	ZWO-250M	45 ± 7
0	CsI-Tl	155 ± 23

Световой выход образцов композитных материалов (5, 6 в таблице 3.6) сравним со световым выходом монокристалла (1 в таблице 3.6). При этом в целом для монокристалла и образцов ZWO-250H, ZWO-250M световой выход в 2–3 раза ниже, чем в CsI-Tl, одного из лучших сцинтилляторов. В образцах с наноразмерными частицами (2–4 в таблице 3.6) световой выход на порядок ниже. Световой выход нанокompозита может быть, очевидно, повышен путем оптимизации состава нанокompозита и технологии его приготовления. В работе [196] установлено, что кристаллы вольфрамата цинка, выращенные из сырья с дополнительным содер-

Как известно [117], кинетика рекомбинационного процесса определяется условиями возбуждения. При неселективном электронном возбуждении электронные возбуждения создаются изначально в матрице, затем энергия передается центрам свечения. Вероятность прямого возбуждения центров свечения при взаимодействии с электронным пучком существенно ниже, чем матрицы. Поэтому преимущественно возбуждение

жанием WO_3 показывают более высокий световой выход люминесценции, чем кристаллы, выращенные из стехиометрического сырья.

Очевидно, что полимерная основа исследуемых композитных материалов может обладать способностью люминесцировать при высокоэнергетическом возбуждении. Поэтому, было необходимо изучить люминесцентные свойства пленки СКТН-мед при возбуждении электронным пучком и излучением лазера. Было экспериментально установлено, для пленки СКТН-мед характерна быстрозатухающая люминесценция с максимум интенсивности спектра в области 400–410 нм (рисунок 3.19, в). Спектры ИКЛ и ИФЛ практически идентичны, время затухания составляет ~ 30 нс.

Таким образом, в результате исследований было обнаружено, что при импульсном фото- и электронном воздействии люминесценция возбуждается в двух характерных областях: 400 и 490 нм. В спектрах ИФЛ доминирует излучение в области 400 нм для всех образцов композитных материалов, в спектре кристалла наблюдается смещение полосы в длинноволновую область примерно на 10 нм. Длительность свечения в данной полосе наносекундная для всех композитных материалов. В микросекундном временном диапазоне в кристалле вольфрамата цинка и композитов с «крупными» частицами проявляется полоса свечения на 490 нм.

При возбуждении электронами макрокристалла ZWO в спектре присутствует широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм. Время затухания для длинновременной стадии составляет 26 мкс. Природа этого свечения неоднократно обсуждалась в литературе [197-201]. Большинство исследователей связывают полосу на 490 нм со свечением молекулярного комплекса $[\text{WO}_6]^6$. Значительная спектральная полуширина этого излучения (~ 130 нм) предполагает его сложный спектральный состав. В работе [63] авторы выделяют две полосы в спектре люминесценции вольфрамата цинка – 2,55 эВ (486 нм) и 2,14 эВ (580 нм). Как показали наши исследования, затухание ИКЛ происходит равномерно по спектру, форма полосы со временем качественно не меняется. Кинетики затухания свечения на коротковолновом краю полосы (410 нм) и в ее максимуме (490 нм) для объемного кристалла ZnWO_4 практически идентичны.

Уменьшение размера кристаллита до наномасштабов, как известно из работ [146, 199], влечет за собой изменение энергетической структуры, а именно – изменение ширины запрещенной зоны E_g . По [181] E_g в $ZnWO_4$ имеет величину 4,65 эВ, для нанокристаллов размером 22–26 нм E_g меняется в пределах 3,78–3,75 эВ [199]. Такие изменения могут повлиять люминесцентные процессы в наноструктурированных материалах, в том числе и на длительность свечения. Кроме того, кристаллы, полученные методом Чохральского и гидротермальным синтезом, могут иметь различный дефектный состав, что отражается в спектрах люминесценции. В нанокристаллах, согласно результатам, присутствуют центры свечения, излучающие в области 410–420 нм. Коротковременной компонент в том числе может быть обусловлен свечением матрицы. Однако для образцов ZWO-250Н, ZWO-250М на основе полимерной матрицы коротковременная составляющая в спектре не является доминирующей, как для образцов с нанокристаллами. Соответственно, вклад свечения матрицы в свечение композитного материала не является определяющим.

Установлено, что от размеров и морфологии вводимых частиц очень зависит характеристическое время релаксации люминесценции при возбуждении электронным и лазерным излучением. В образцах с введенными в полимерную матрицу нанокристаллов, полученных методом гидротермального синтеза и отличающихся малыми размерами, менее 10–25 нм в сечении, время затухания не превышает 5–7 мкс, тогда как в монокристаллах и в образцах с раздробленными кристаллами, отличающихся существенно большими размерами, от 0,25 до 250 мкм, время затухания составляет 15–23 мкс. Очевидно, этот эффект обусловлен изменением энергетической структуры кристалла и дефектов, содержащихся в нем, с достижением критических размеров нанокристалла.

Установлено, что спектральные и кинетические характеристики ИКЛ сцинтилляционных материалов на основе нано- и микрокристаллов вольфрамата цинка, внедренных в полимерную матрицу, определяются технологией получения кристаллов, размером частиц. Таким образом, путем подбора гранулометрического состава порошков для производства сцинтилляционных материалов возможно

создание детекторов с оптимальными временными параметрами затухания свечения и с заданным спектральным составом. Полученные результаты будут полезны для совершенствования технологий синтеза $ZnWO_4$, разработки новых сцинтиляционных кристаллов.

3.5 Люминесцентные свойства порошков $ZnWO_4$, синтезированных гидротермальным методом

Гидротермальный метод синтеза нано- и микрокристаллов вольфрамата цинка в последние годы активно используется, т.к. возможность варьирования физико-химических условий в широких пределах позволяет получать образцы с заданной морфологией и размерность. Методика синтеза и морфологические характеристики образцов приведены в п. 3.2.2. Спектры ФЛ исследовались с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse с импульсной ксеноновой лампой в качестве источника света. Для возбуждения ИКЛ использовался сильноточный малогабаритный ускоритель электронов с длительностью импульса на полувысоте ~ 10 нс, средней энергией электронов в пучке 250 кэВ. Для регистрации спектров был использован оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048. Кинетики затухания люминесценции регистрировались с помощью ФЭУ-84-6 и цифрового осциллографа Lecroy WR 6030A (350 МГц). Нами были изучены люминесцентные свойства образцов в зависимости от температурных условий синтеза и дополнительной термической обработки [202].

Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением импульсной ксеноновой лампы с длиной волны 300 нм. На рисунке 3.21 приведены спектры люминесценции порошков кристалла $ZnWO_4$, подвергнутых термической обработке. В спектре наблюдается широкая монополоса в области 380–650 нм с максимумом на 486 нм и полушириной 0,71 эВ.

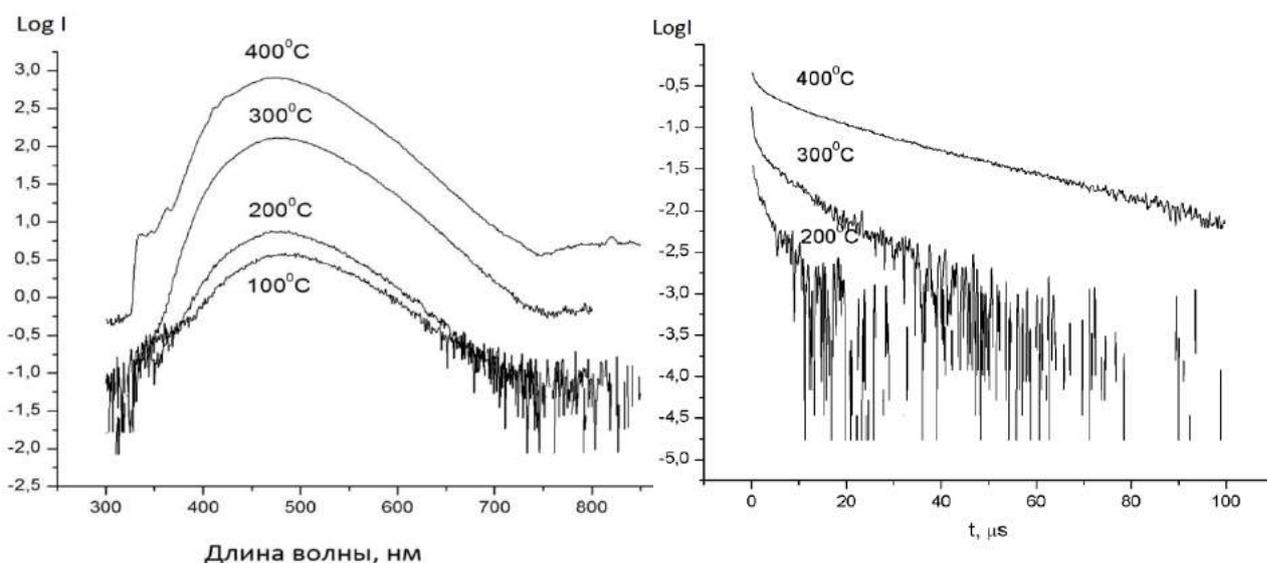


Рисунок 3.21 – Спектры ФЛ (слева) и кинетики ИКЛ (справа) порошков $ZnWO_4$, синтезированных гидротермальным методом, отожженных при температурах 100, 200, 300 и 400 °С

Результаты показывают, что интенсивность фотолюминесценции для кристаллов, отожженных при разных температурах, изменяется в 20–100 раз. Наблюдается рост интенсивности свечения с увеличением температуры отжига, что свидетельствует об увеличении эффективности люминесценции и формировании кристаллической фазы. Было установлено, что повышение температуры отжига выше 400 °С не приводит к росту интенсивности люминесценции. Этот факт показывает, что в данном температурном диапазоне фазовые преобразования завершены и термообработка не приводит к образованию каких-либо дополнительных центров, влияющих на процесс люминесценции. Это также подтверждается тем, что спектральные характеристики люминесценции, положение максимума и полуширина полос, с ростом температуры отжига качественно не меняются. Следовательно, термическая обработка порошков вольфрамата цинка, синтезированных гидротермальным методом, при температурах выше 200 °С приводит только к увеличению доли кристаллической фазы в порошке.

При электронном возбуждении спектр люминесценции образцов вольфрамата цинка имеет более сложную структуру (рисунок 3.22, а). Максимум интенсивности наблюдается в области 465 нм. Кроме того, в спектре проявляются слабые пики на 434 и 530 нм и характерное длинноволновое «крыло». На рисунке 3.22 показан типичный спектр люминесценции образца вольфрамата цинка при возбуждении электронным пучком. Различие в форме спектра при фото- и катодлюминесценции свидетельствует о различии механизмов возбуждения при воздействии фотонов и высокоэнергетических электронов.

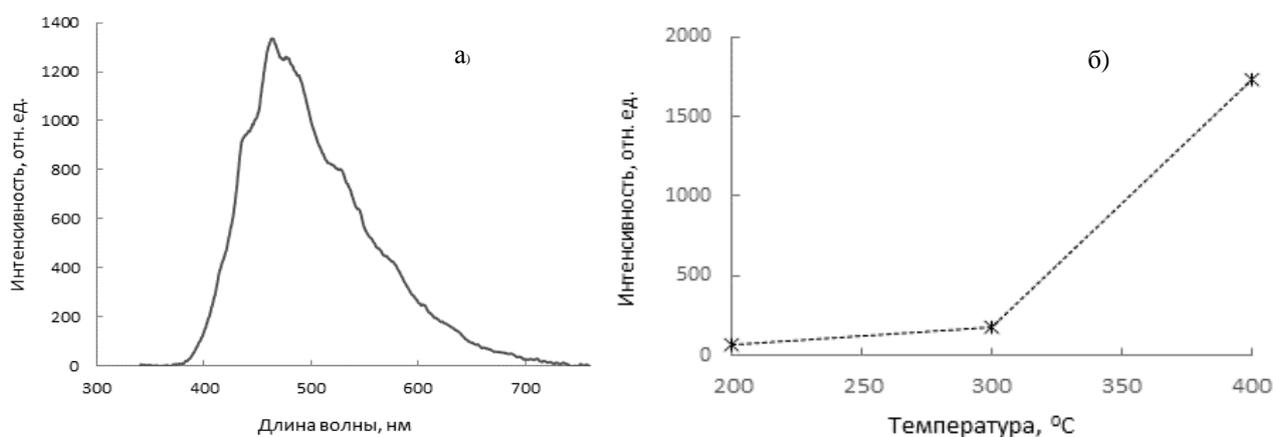


Рисунок 3.22 – Спектр катодлюминесценции порошка $ZnWO_4$, отожженного при 400 °C (а), и зависимость интенсивности катодлюминесценции от температуры отжига

Было установлено, что при возбуждении импульсом потока электронов интенсивность люминесценции также возрастает при увеличении температуры отжига. Интенсивность свечения образцов порошка вольфрамата цинка, отожженных при 400 °C, на порядок выше, чем отожженных при 300 °C. Результаты измерений показаны на рисунке 3.22 (б). Кинетика затухания люминесценции порошков вольфрамата цинка сильно зависит от температуры предварительного отжига. На рисунке 3.21 (справа) приведены кинетические кривые затухания люминесценции после возбуждения СЭП. Как следует из представленных результатов, затухание свечения порошков $ZnWO_4$, отожженных при 200 °C происходит за времена до 20 мкс. Время затухания люминесценции отожженных при 400 °C порошков имеет величину ~ 25 мкс, что сравнимо со временем затухания люминесценции монокристаллов [194].

3.6 Люминесценция монокристаллов $ZnWO_4$, активированных европием Eu^{3+} , и композитов на его основе

3.6.1 Спектрально-кинетические свойства люминесценции кристалла $ZnWO_4:Eu$

Кристаллы $ZnWO_4$ и нанопорошки, активированные ионами Y [203], Ho [204], Er [205], Dy [206], исследуются как перспективные лазерные материалы. Максимум спектра свечения чистого вольфрамата цинка приходится на синюю область спектра, поэтому для получения материалов с цветностью излучения, характерной для «белого» света требуется использование активаторов, излучающих в красной области спектра. Для этих целей в качестве иона-активатора подходит ион трехвалентного европия, в спектре которого присутствует интенсивная полоса на 614 нм [207] с миллисекундным временем затухания. Основанием для выбора кристалла вольфрамата цинка, как матрицы для люминофора белого света, служит высокий световой выход собственной люминесценции. Для исследования эффективности излучательного процесса необходимо изучить механизмы взаимодействия матрицы и иона-активатора. Для этого были изучены люминесцентные свойства объемных кристаллов $ZnWO_4$, активированных европием в различной концентрации, и композитных материалов на основе частиц вольфрамата цинка с примесью европия различного размера [208]. В качестве основы композита

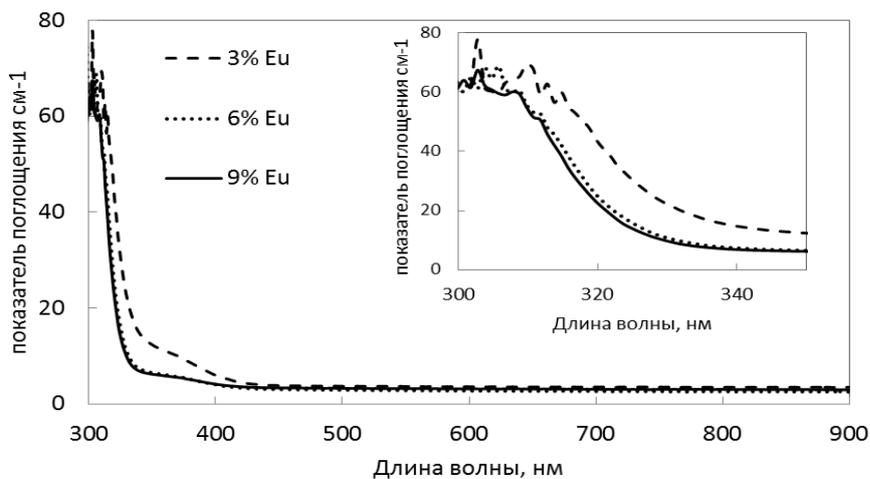


Рисунок 3.23 – Спектр поглощения кристаллов $ZnWO_4:Eu$, (образцы ZWO-3E, ZWO-6E, ZWO-9E (таблица 3.3))

использовался полимерный материал СКТН-мед. В таблице 3.3 приведены обозначения и свойства исследованных образцов.

Край поглощения кристаллов $ZnWO_4:Eu$, активированных ионами Eu^{3+} , лежит в области 330 нм (рисунок 3.23).

За поглощение в области 320–400 нм отвечают дефекты, возникающие в результате нестехиометричности состава кристалла, а также примеси Fe^{3+} [207]. Концентрация европия в целом не оказывает влияния на характер спектра поглощения, спектры поглощения образцов ZWO-6E и ZWO-9E идентичны (рисунок 3.23). Большая величина показателя поглощения для кристалла с концентрацией европия 3 %, по-видимому, обусловлена особенностями условий роста данного кристалла.

Кристаллы интенсивно люминесцируют как при фотовозбуждении, так и при воздействии электронным пучком. В стационарных спектрах и спектрах, измеренных по методике «спектр за импульс», наблюдаются собственное свечение матрицы – кристалла вольфрамата цинка, и ряд узких полос, обусловленных излучательными переходами в ионе европия (рисунок 3.24). Спектральные характеристики люминесценции не зависят от способа возбуждения, в спектрах фото- и катодолюминесценции регистрируется идентичный набор полос. Исследование характеристики люминесценции методами импульсной спектроскопии с временным разрешением показало, что временные параметры свечения матрицы и активатора существенно различаются. В спектре, зарегистрированном через 1 мкс, после импульса возбуждения наблюдается широкая полоса свечения с максимумом в области 490 нм, характерная для неактивированных кристаллов вольфрамата цинка (например, рисунок 3.19, 1). Свечение $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$ в данном временном диапазоне является доминирующим и на его фоне полосы свечения европия не проявляются (рисунок 3.23). В спектре, зарегистрированном через 250 мкс, наблюдается иная ситуация. В «оранжево-красной» области спектра присутствуют несколько характерных полос, максимум интенсивности приходится на 614 нм. Полосы соответствуют излучательным переходам в ионе трехвалентного европия: 536 нм ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 554 нм ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 592 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 614 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 700 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Спектральное положение данной серии полос в спектрах с временным разрешением и интегральных идентичное. Кроме того, исследование временной эволюции свечения европия показало, что форма спектра не меняется вплоть до миллисекундного диапазона.

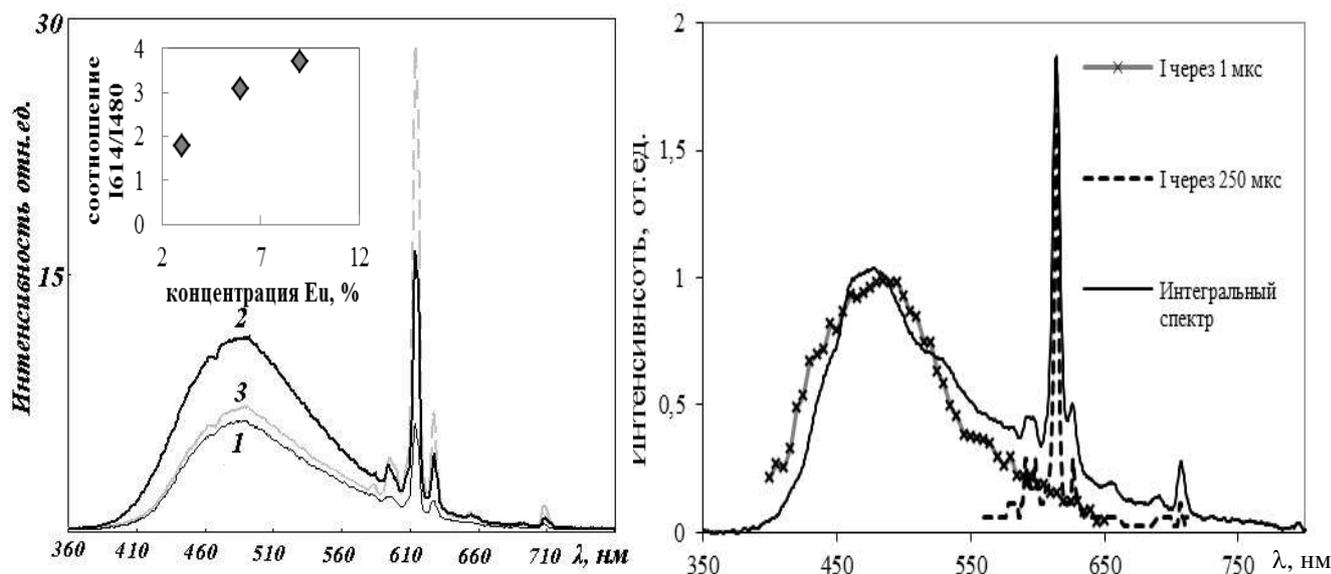


Рисунок 3.24 – Спектры люминесценции кристаллов $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$: слева – при ФВ, справа – при возбуждении СЭП. 1 – ZWO-3E, 2 – ZWO-6E, 3 – ZWO-9E. На вставке – зависимость соотношения интенсивностей в полосах 480 и 614 нм от содержания европия

Как было обнаружено, увеличение количества активатора приводит к увеличению интенсивности свечения иона европия. На рисунке 3.24 на вставке приведена зависимость соотношения I_{614}/I_{480} при возбуждении электронным пучком. Вплоть до концентрации европия 9 % не наблюдается тушения люминесценции. Были изучены спектры возбуждения «собственного» свечения вольфрамата цинка и свечения европия в наиболее интенсивной полосе (рисунок 3.25). Полоса люминесценции на 485 нм возбуждается УФ-излучением, спектр возбуждения представляет из себя достаточно узкую полосу с $\lambda_{\text{max}} = 320$ нм для всех исследованных кристаллов (рисунок 3.25, а–в). Положение полосы возбуждения совпадает с краем поглощения кристаллов $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$ (рисунок 3.23). Таким образом, возбуждение может осуществляться через образование электронно-дырочных пар либо создание околodefектных экситонов, как в вольфрамите кадмия [142]. Как было отмечено выше, создание экситона на оксианионном комплексе в вольфрамите цинка соответствует полосе поглощения на 4,3 эВ (288 нм).

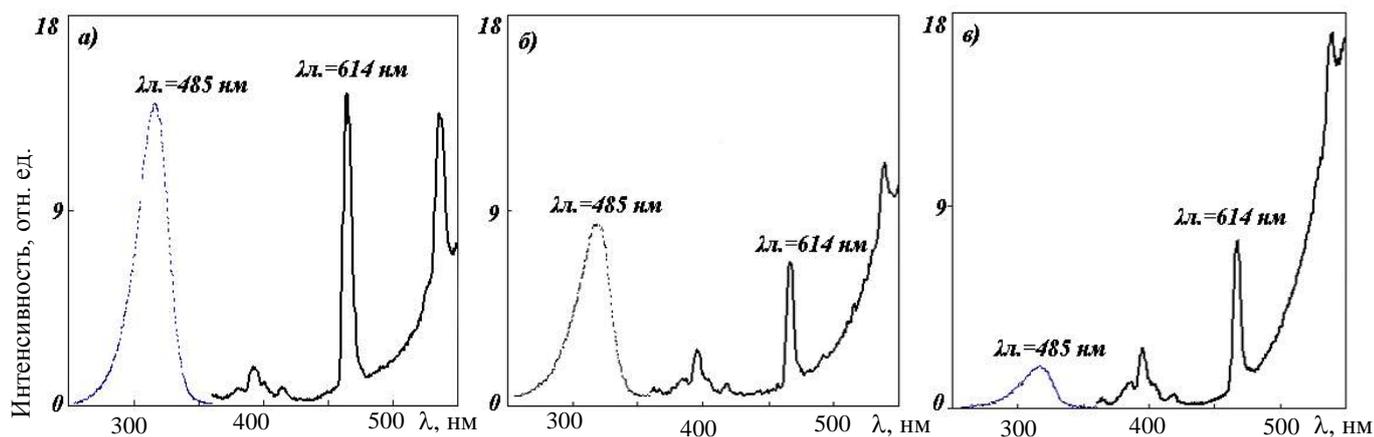


Рисунок 3.25 – Спектры возбуждения люминесценции в полосах 485 и 614 нм и спектры ФЛ кристаллов вольфрамата цинка, активированных ионами европия: а) 3 %, б) 6 %, в) 9 %

Возбуждение иона европия в матрице вольфрамата цинка эффективно осуществляется излучением, приходящимся на видимую область спектра. Регистрируется ряд полос в спектре с максимумами 385, 470, 540 нм. Для образца ZWO-3E наиболее интенсивна полоса возбуждения на 470 нм (рисунок 3.25, а). Для образцов с более высокой концентрацией европия более интенсивна полоса на 540 нм на фоне сплошного фона. Однако не исключено, что длинноволновый край спектра возбуждения может быть частично искажен фоновым свечением источника возбуждения. С ростом концентрации европия наблюдается перераспределение интенсивности возбуждения между полосами, эффективность в полосе возбуждения 470 нм при этом падает. Таким образом, спектры возбуждения ZWO и ионов европия не перекрываются.

Анализ стационарных спектров люминесценции вольфрамата кадмия (рисунок 3.24, слева) показывает, что в области 470 нм в спектре наблюдается «провал», более выраженный для образцов с высокой концентрацией европия ZWO-6E и ZWO-9E. Как известно, широкая полоса с максимумом 485–490 нм обусловлена свечением матрицы кристалла вольфрамата цинка. Как показывают наши исследования, максимум спектра возбуждения иона Eu^{3+} приходится на область спектра свечения кристалла ZnWO_4 (рисунки 3.24 и 3.25). Максимум эффективной полосы возбуждения 470 нм совпадает со спектральной областью, где наблюдается снижение интенсивности собственного свечения вольфрамата цинка. Данный факт свидетельствует о том, что люминесценция ZnWO_4 в узкой области поглощается

ионами европия в объеме кристалла. Таким образом, возбуждение иона европия происходит путем перепоглощения квантов излучения, испускаемых центрами свечения вольфрамата кадмия. Этот механизм не исключает и прямого возбуждения ионов европия. Существование двух путей возбуждения иона европия в матрице вольфрамата цинка, по-видимому, создает предпосылки для отсутствия концентрационного тушения при достаточно больших концентрациях активатора.

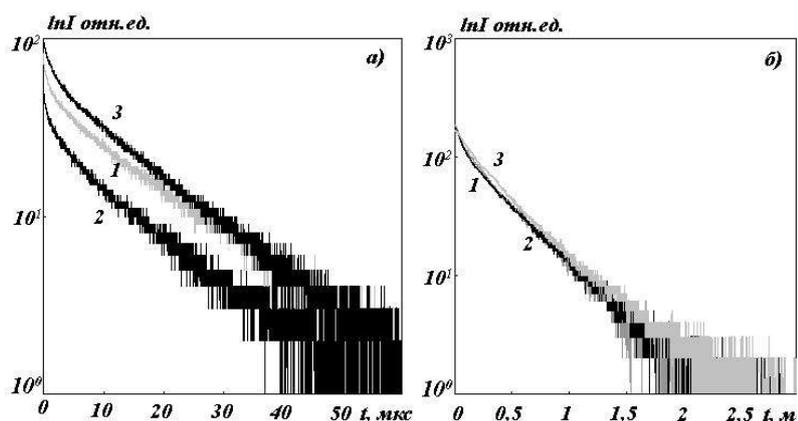


Рисунок 3.26 – Кинетика затухания ИКЛ в полосах 485 (а) и 614 (б) нм образцов кристаллов $ZnWO_4:Eu^{3+}$ (1–3 мол. %; 2–6 мол. %; 3–9 мол. %)

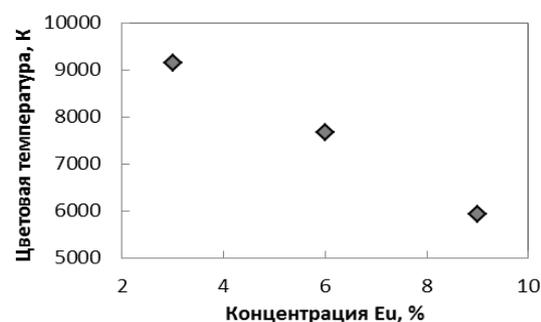


Рисунок 3.27 – Зависимость цветовой температуры свечения $ZnWO_4:Eu$ от концентрации Eu

Исследование кинетических характеристик затухания показало, что от концентрации иона европия в кристалле время затухания зависит слабо. Кинетика люминесценции в полосе 485 нм описывается набором экспоненциальных составляющих, что характерно и для неактивированного кристалла (п. 3.4). Постоянная времени для длинновременной компоненты составляет ~ 16 мкс. Кинетики затухания в полосе собственного свечения вольфрамата цинка для кристаллов ZWO-3E, ZWO-6E и ZWO-9E отличаются незначительно (рисунок 3.26, а). Кинетика люминесценции европия в полосе 614 нм также не меняется при изменении содержания Eu^{3+} от 3 до 9 % (рисунок 3.26, б). Люминесценция европия затухает в миллисекундном диапазоне, кинетика также не описывается простой экспонентой. Удовлетворительно закономерность затухания можно описать суммой двух экспоненциальных компонент. Время затухания коротковременной компоненты в полосе 614 нм составляет $\sim 0,08$ мс, длинновременной – 0,44 мс. Тот факт, что кон-

центрация активаторных центров свечения не влияет ни на кинетику люминесценции активатора, ни на кинетику свечения матрицы, служит подтверждением того, что безызлучательный перенос энергии от вольфрам-кислородной группы [201] либо от иона O^{2-} [209] маловероятен.

Нами были изучены цветовые характеристики люминесценции кристалла вольфрамата цинка, активированного европием. Одной из основных характеристик цветности излучения является цветовая температура. Как было установлено, с ростом содержания европия в кристалле наблюдается снижение цветовой температуры от 9000 до 5900 К (рисунок 3.27). Комфортной для зрительного восприятия считается цветовая температура Солнца – 5500 К. Цветовая температура традиционных источников света лежит в диапазоне 3000-6000 К, для люминесцентной лампы $T_{ц}$ составляет 5000–6000 К, для лампы накаливания ~ 3000 К [210]. Цветовая температура свечения «белых» светодиодов может иметь значения в пределах 2500–10000 К [211]. Кристалл вольфрамата цинка с концентрацией европия 9 % имеет цветовую температуру, соответствующую диапазону зрительного комфорта. Доминирующая длина волны при увеличении концентрации смещается от 480 до 570 нм. Излучающую среду на основе $ZnWO_4:Eu$ можно считать перспективной для использования в качестве преобразователя излучения в светодиодах и получения белого света. В работе [212] были получены нанопорошки $ZnWO_4:Eu$ с цветовой температурой свечения ~ 5919 К.

3.6.2 Спектрально-кинетические свойства люминесценции и структурные особенности нанокомпозитов на основе $ZnWO_4:Eu$

Использование материалов в виде композитов дает ряд технологических преимуществ, таких как возможность производства излучающих элементов любой формы, размера, варьирования физико-химических свойств путем введения в состав необходимых компонентов и пр. Исходя из этого, были синтезированы композитные материалы на основе нанокристаллов вольфрамата цинка, активированного европием. Кроме того, вызывает интерес исследование спектрально-кинетических люминесцентных свойств данного материала в наноструктурированном состоянии. Порошки для композитов были получены гидротермальным методом. Размеры и морфология частиц определяются температурой синтеза и кислотностью рабочего раствора. На рисунке 3.28 приведены SEM-изображения полученных наночастиц вольфрамата цинка. Зернистая структура образуется при $pH \sim 6$ (рисунок 3.28, а), а стержневая – при увеличении pH от 8 до 10 единиц (рисунок 3.28, б). Чем выше pH раствора, тем крупнее стержни: наностержни длиной 50–100 нм и диаметром 5–7 нм при pH 8, соответственно, при pH 10 – длиной до 150–200 нм и диаметром до 10 нм. Исследовались образцы $ZnWO_4:Eu$, содержа-

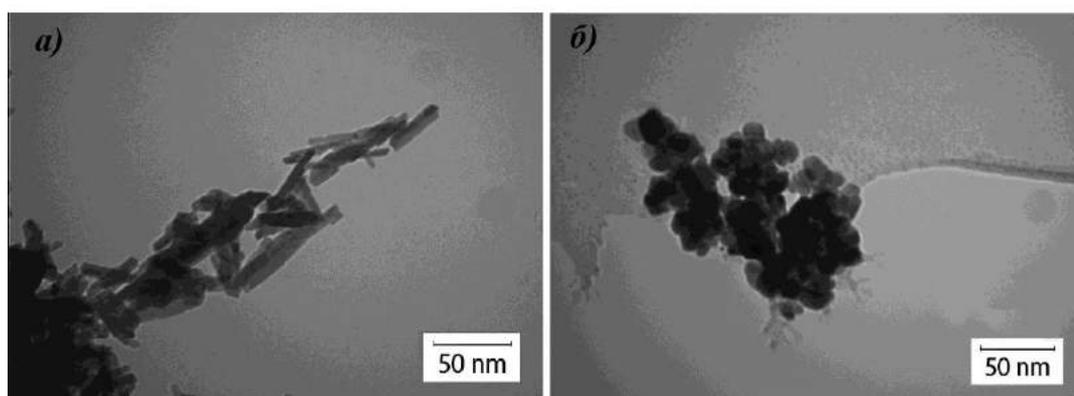


Рисунок 3.28 – Морфология частиц $ZnWO_4:Eu$ в виде стержней (а) и зерен (б). Изображение получено в ИСМА с помощью сканирующего электронного микроскопа

щие 1, 0,5 и 0,1 мол. % европия в своем составе (таблица 3.3). Технология получения композита аналогична таковой для образцов композитов на основе неактивированных кристаллов $ZnWO_4$. В качестве матрицы также выбран синтетический кремний-органический каучук СКТН-мед.

Была изучена люминесценция композитных материалов при ФВ и при возбуждении СЭП. При возбуждении светом $\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм спектр люминесценции образцов приходится на область 360–580 нм. Максимум интенсивности свечения наблюдается в области 380 нм (рисунок 3.29). Полос свечения в красной области, обусловленных ионами европия, не было зарегистрировано при таких условиях возбуждения. Характерно, что интенсивность люминесценции оказалась большей для композитов, содержащих стержневидные частицы вольфрамата цинка. По данным работы [213], при укрупнении частиц ZnWO_4 наблюдается тенденция к увеличению интенсивности свечения. Такая закономерность прослеживается и в наших исследованиях. Размер зерен в образце ZWO-E0,5 – около 25 нм, что существенно меньше габаритов стержневидных кристаллитов. Содержание фракции порошка вольфрамата цинка в композитном материале при этом одинаково. В спектре образца ZWO-E1, содержащего стержни длиной 100–200 нм, более выражена широкая полоса в области 480–490 нм, связанная с собственным свечением вольфрамата цинка (рисунок 3.29, 1). Возможно, что свечение в области 380 нм обусловлено излучением непосредственно полимерной матрицы композитных образцов.

При возбуждении ИПЭ композитных материалов на основе вольфрамата цинка, активированного европием, в спектре наблюдается свечение, характерное как для кристаллов вольфрамата, так и для ионов европия. В зависимости от содержания европия, от размерности частиц наблюдается различное соотношение интенсивностей полос собственного и активаторного свечения.

В спектрах люминесценции образца ZWO-E1 с 1 мол. % Eu при измерениях по методике «спектр за импульс» в спектре регистрируется широкополосное свечение с максимумом на ~ 480 нм, и серия полос в «красной» области с $\lambda_{\text{max}} = 614$ нм (рисунок 3.29). Соотношение интенсивностей полос 480 и 614 нм составляет примерно 1:3. В спектрах, измеренных с временным разрешением, в начальный момент времени максимум спектра (I_{max}) смещен в «синюю» область. Наблюдение временной эволюции спектра показывает, что уже в микросекундном диапазоне в спектре доминирующим становится свечение с максимумом в области 490 нм.

Как обсуждалось в п. 3.4, данное свечение обусловлено излучением собственных дефектных центров в вольфрамате цинка, связанных с вольфрамокислородной группой WO^{6-} . Коротковременное свечение в «синей» области характерно для полимерной основы композитного материала СКТН-мед. Спектры с временным разрешением измерены ФЭУ-97 и приведены без корректировки на спектральную чувствительность.

Для образцов ZWO-E0,5, содержащих 0,5 мол. % Eu, характерны подобные спектральные характеристики (рисунок 3.28, 2). Однако, как показывают результаты, существенным образом меняется соотношение интенсивностей. Наблюдается снижение интенсивности полосы на 480 нм по сравнению со свечением ионов европия с $\lambda = 614$ нм (рисунок 3.29, 2, а). Интенсивность коротковременного свечения в начальный момент времени, по сравнению с полосой собственного свечения вольфрамата, существенно больше. Так, на рисунке 3.29 (2, б) можно видеть, что к моменту времени 1 мкс свечение на 490 нм достаточно слабое. Подобная ситуация наблюдается и для образца ZWO-E0,1 (рисунок 3.29, 3). Для образца ZWO-E0,1, содержащего 0,1 мол. % Eu наблюдается слабое свечение, как кристаллической матрицы, так и ионов-активаторов (рисунок 3.29, б). При этом интенсивность свечения в «красной» области незначительно превышает интенсивность в области 470–480 нм.

Можно отметить, что собственное свечение кристалла вольфрамата цинка регистрируется в спектрах всех образцов. На рисунках 3.29–3.30 показана полоса свечения, зарегистрированная через 10 мкс после окончания импульса возбуждения. Спектральное положение полосы и ее форма подобны для исследованных образцов.

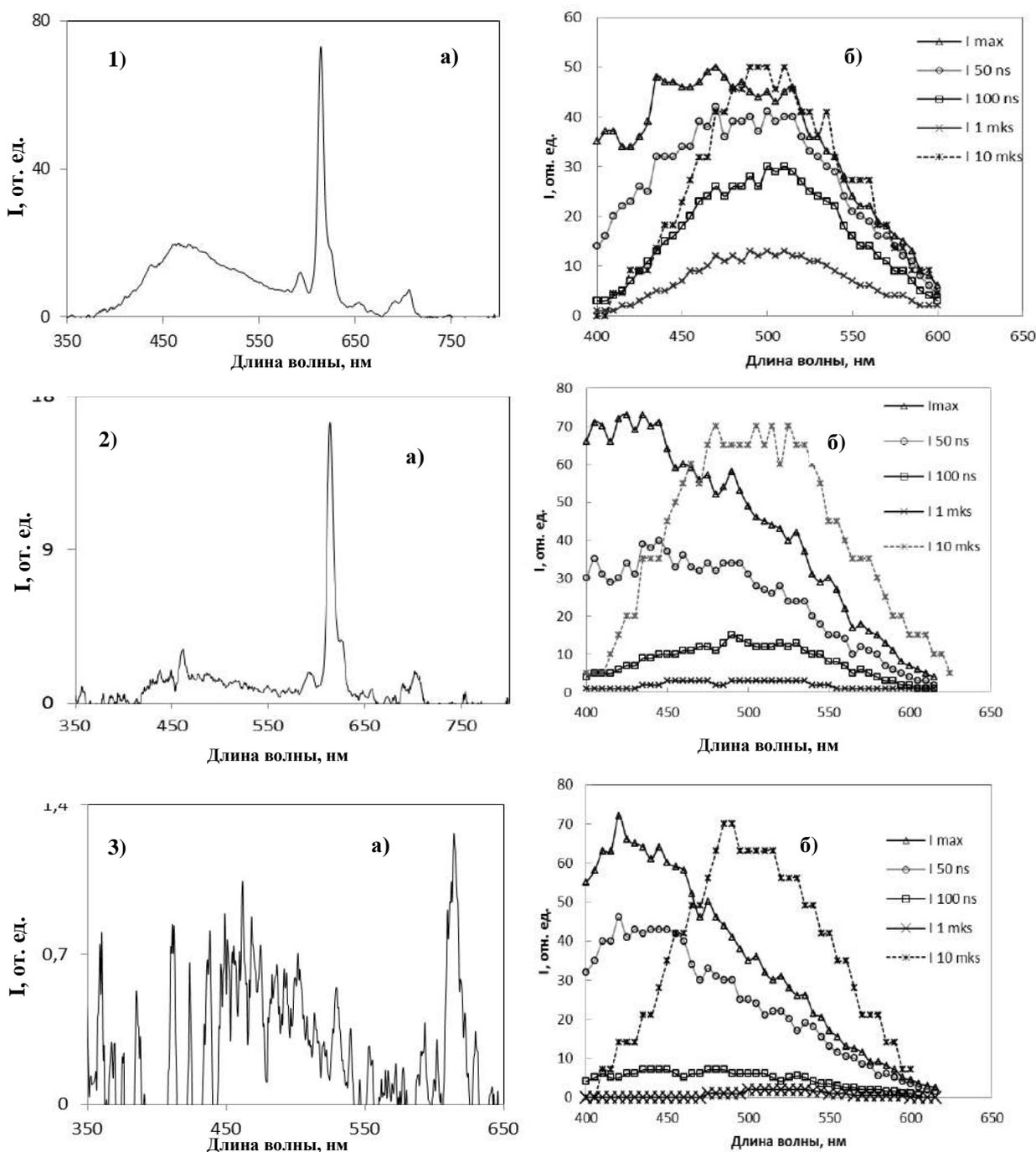


Рисунок 3.29 – Спектры ИКЛ композитного материала ZWO-E1 (1), ZWO-E0,5 (2), материала ZWO-E0,1 (3) на основе вольфрамата цинка: а) интегральный спектр, измеренный во «временном окне»; б) спектры, измеренные в различные моменты времени после окончания импульса возбуждения. Для спектров I_{\max} , $I_{50 \text{ ns}}$, $I_{100 \text{ ns}}$, $I_{1 \text{ mks}}$ показано реальное соотношение интенсивностей, $I_{10 \text{ mks}}$ нормирован к максимуму интенсивности

Исследование кинетических закономерностей затухания в основных полосах люминесценции композитных материалов показывает, что размер и морфология частиц кристаллов вольфрамата цинка могут оказывать влияние на временные параметры релаксации люминесценции. Так, было обнаружено, что в полосе на

490 нм наблюдается различие кривых затухания для образцов, содержащих нанокристаллы в виде зерен и стержней. Для образцов ZWO-E1 и ZWO-E0,1 кинетики в микросекундном диапазоне одинаковы (рисунок 3.30).

В данных образцах основой композита являются стержневидные кристаллы

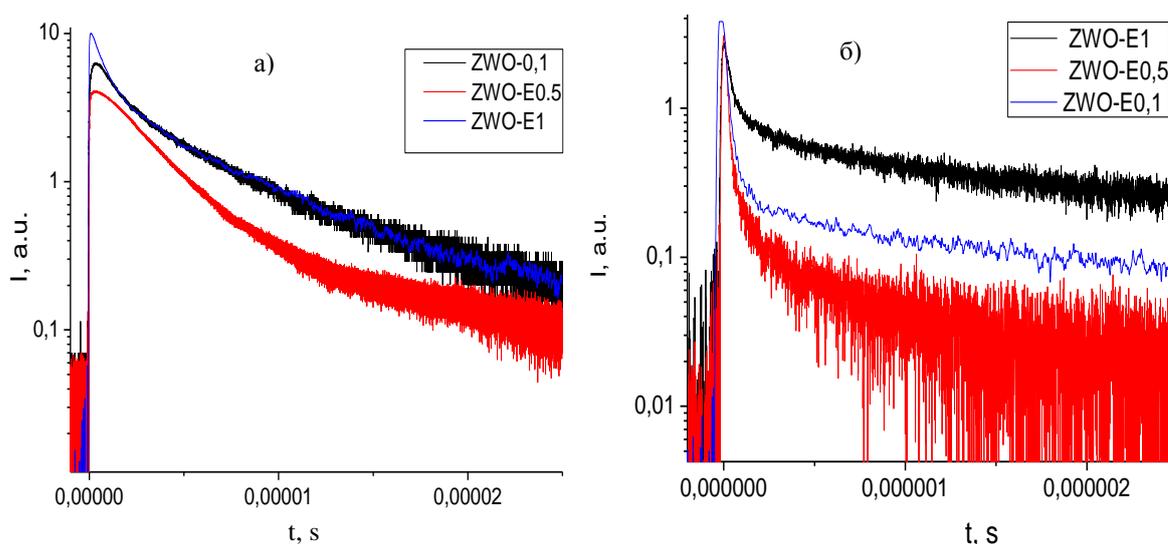


Рисунок 3.30 – Кинетика катодолуминесценции в полосе 490 нм для образцов ZWO-E1, ZWO-E0,5, ZWO-E0,1; длинновременная (а) и начальная стадия (б)

вольфрамата цинка, размером 100–200 нм. При разложении кинетики на две экспоненциальные составляющие величина характеристического времени быстрой и медленной компонент составляет $\sim 0,5$ и 8 мкс соответственно. Для образцов, содержащих зерна вольфрамата цинка размером ~ 25 нм ZWO-E0,5 наблюдается иной характер кинетики затухания собственного свечения ZnWO_4 . Вклад «быстрой» составляющей в суммарную интенсивность существенно выше, что хорошо видно на начальной стадии кинетики (рисунок 3.30, б), время затухания $\tau_{\text{fast}} \sim 0,1$ мкс. В целом скорость спада интенсивности больше, чем для образцов с кристаллами в виде стержней, время медленного компонента $\tau_{\text{slow}} \approx 2,8$ мкс.

Как было установлено, кинетика активаторной люминесценции в композитных материалах меняется в зависимости от размера кристаллита. Результаты эксперимента показывают, что для образцов с нанокристаллами в виде стержней

размером до 200 нм (ZWO-E1 и ZWO-E0,1) кинетики свечения в полосе 614 нм, соответствующей переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в ионе европия Eu^{3+} , подобны (рисунок 3.31). Удовлетворительно затухание можно описать двумя экспоненциальными составляющими: с $\tau \sim 70$ мкс и 0,4 мс для ZWO-E1; ~ 58 мкс и 0,5 мс для образца ZWO-E0,1. Временные параметры затухания близки к характеристикам люминесценции макрокристалла (п. 3.4). Можно, однако, отметить, что для образца ZWO-E0,1 – с наименьшей концентрацией европия – наблюдается тенденция к увеличению длительности свечения. Для композита, содержащего мелкие зерна (ZWO-E0,5), люминесценция затухает быстрее, «медленная» составляющая описывается экспоненциальным законом с постоянной времени $\sim 0,3$ мс, при этом время затухания «быстрой» стадии ~ 90 мкс.

Для кристаллических образцов (п. 3.4), как было нами установлено, кинетика люминесценции иона европия Eu^{3+} не меняется от его содержания в матрице в пределах 3–9 %. В работе [214] показано, что подобная закономерность характерна и для стекол, активированных европием при изменении концентрации от 1 до 3 %. То есть изменение содержания ионов Eu^{3+} в матрице в пределах единиц процентов может не оказывать значительного влияния на кинетические параметры затухания. Однако при концентрациях Eu^{3+} менее 1 % зависимость кинетики от количества ионов европия [215] более выражена, в концентрационном ряду 0,04–0,4 ат. % Eu^{3+} время затухания меняется от 2,2 до 0,4 мс. При достижении ситуации, когда вероятность обменных резонансных процессов между ионами европия будет минимальна, время затухания свечения будет стремиться к «радиационному» (по терминологии [4, 216]) времени жизни возбуждённого уровня. Вероятно, при изменении концентрации ионов европия в вольфрамате цинка от 1 до 0,1 и наблюдается такая ситуация. При прочих равных условиях (размер и морфология частиц, окружение иона европия в матрице) для образцов ZWO-E1, ZWO-E0,1 при уменьшении количества европия будет убывать среднее расстояние между примесными ионами, во многом определяющее эффективность взаимодействия между ионами.

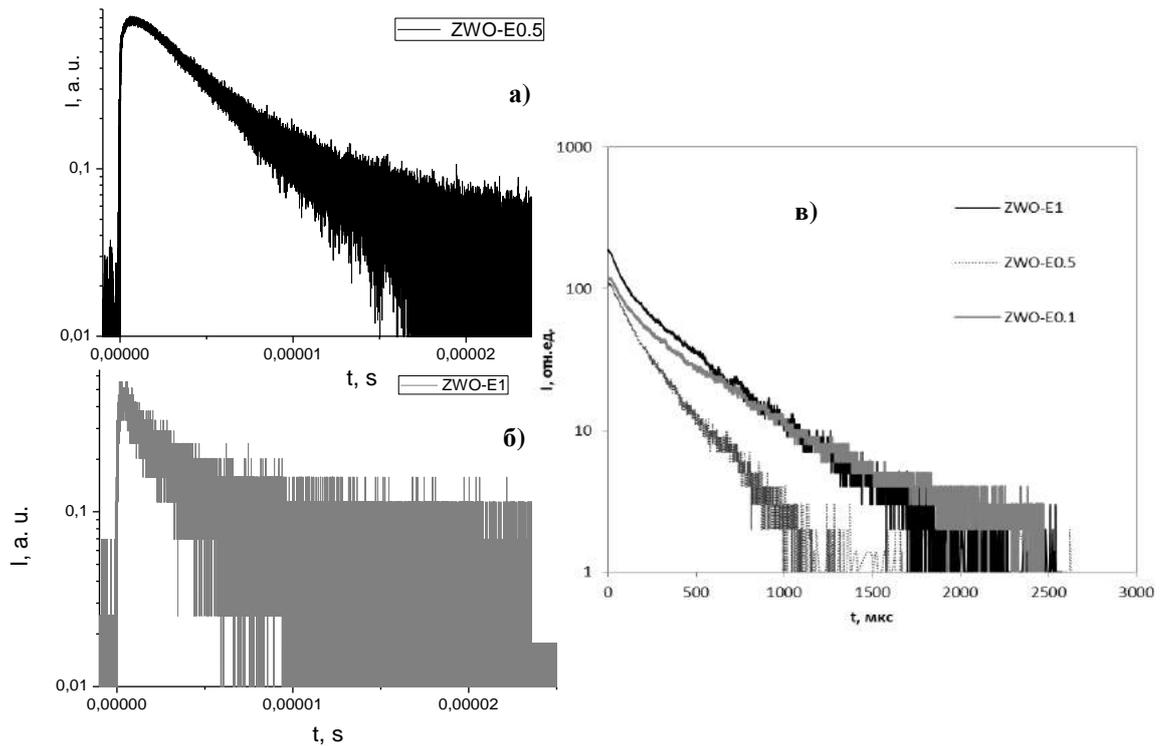


Рисунок 3.31 – Кинетика затухания ИКЛ в полосе 614 нм композитных материалов ZWO-E1 (1); ZWO-E0,5 (2) в микросекундном (а, б) и миллисекундном (в) диапазонах

Однако из результатов наших исследований следует, что основным фактором, определяющим изменение кинетики, является размер и морфология частиц кристалла вольфрамата цинка, внедренного в полимерную матрицу. Как нами показано, при уменьшении размера кристаллита наблюдается тенденция к уменьшению времени затухания. Факт влияния размера кристалла на кинетику затухания люминесценции редкоземельного иона Eu^{3+} был установлен в работе [217] для кристалла оксида иттрия, активированного европием $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Автором было выяснено, что для нанокристаллов время затухания длиннее в четыре раза, чем для порошков микронных размеров. Данное явление объясняется изменением окружения иона европия в матрице. В нашем случае такой закономерности мы не наблюдаем. Напротив, при уменьшении размера кристаллитов вольфрамата цинка от 200 до 25 нм регистрируется тенденция к уменьшению длительности свечения

композитного материала. Не исключено, что при таких размерах порошка $ZnWO_4$ на кинетику затухания может оказывать влияние полимерная матрица СКТН-мед.

Немаловажное значение с точки зрения практического применения, имеет структура синтезируемых композитных материалов для сцинтилляционной техники. Равномерность распределения диспергируемых частиц в объеме материала непосредственным образом влияет на разрешающую способность прибора. Исходя из этого, нами была изучена структура композитных материалов. Исследования проводились в Научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7500F (JEOL, Япония). При ускоряющем напряжении ~ 1 кВ прибор обеспечивает разрешение $\sim 1,4$ нм. Процесс исследований представлял некоторые трудности, т. к. полимерная основа композитного материала в некоторых случаях деформировалась, что мешало фокусировке электронного пучка и получению четкого изображения. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было определено содержание элементов, входящих в состав пленок.

На рисунках 3.32, 3.33 представлены результаты исследования для образцов ZWO-E1 и ZWO-E0,5. В целом можно отметить склонность наночастиц к образованию конгломератов – локального скопления частиц. Размеры скоплений достаточно большие – порядка 1–2 мкм. Такие особенности строения композитных материалов, конечно, будут являться препятствием для получения сцинтилляторов с высоким пространственным разрешением. Полученные результаты показывают необходимость совершенствования технологии внедрения нанопорошков кристаллов вольфрамата цинка в полимерную пленку с целью получения однородного распределения частиц по объему матрицы.

Анализ распределения основных химических элементов частиц по образцу показывает их достаточно равномерное расположение (рисунки 3.32, 3.33, в). При этом, однако, встречаются «темные» области, появление которых, по-видимому, связано с макродефектами на поверхности композитного материала либо с особенностями процесса исследования на SEM микроскопе полимерных пленок. Следует отметить, что определенное методом энергодисперсионной рентгенов-

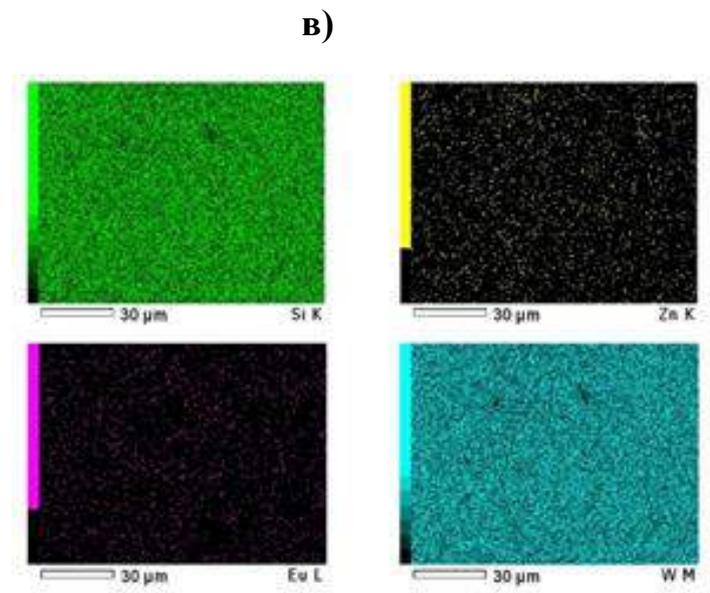
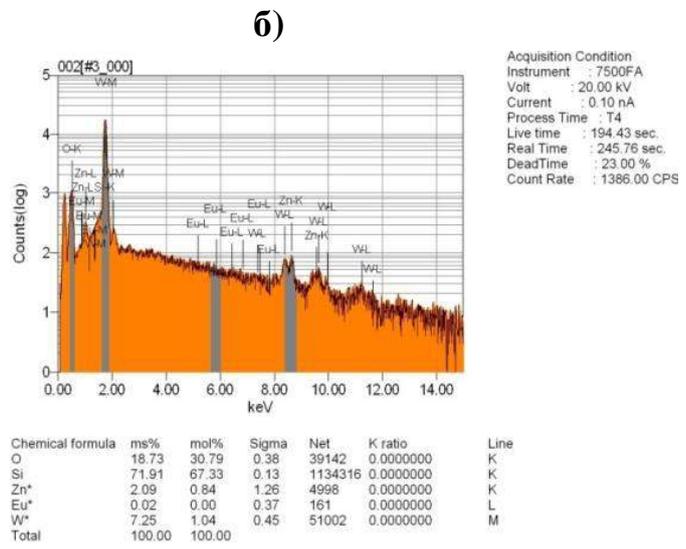
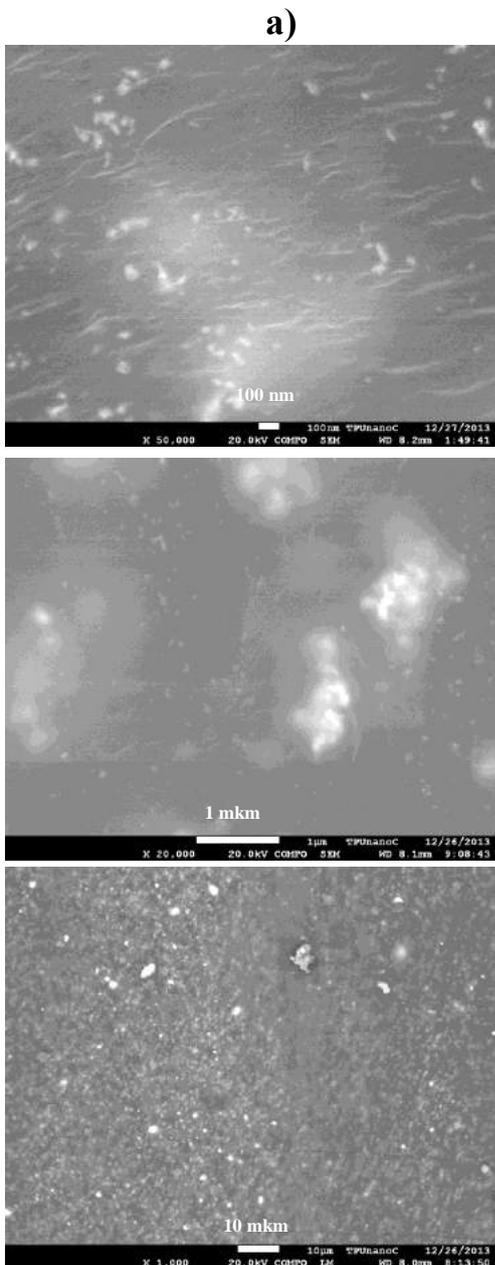


Рисунок 3.33 – Изображение образца ZWO-E0,5, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (а), содержание (б) и пространственное распределение элементов (в).

ской спектроскопии содержание ионов европия не соответствует соотношению, заложенному технологией получения композитных материалов. По-видимому, данная методика не совсем адаптирована для исследований материалов в виде полимерной пленки.

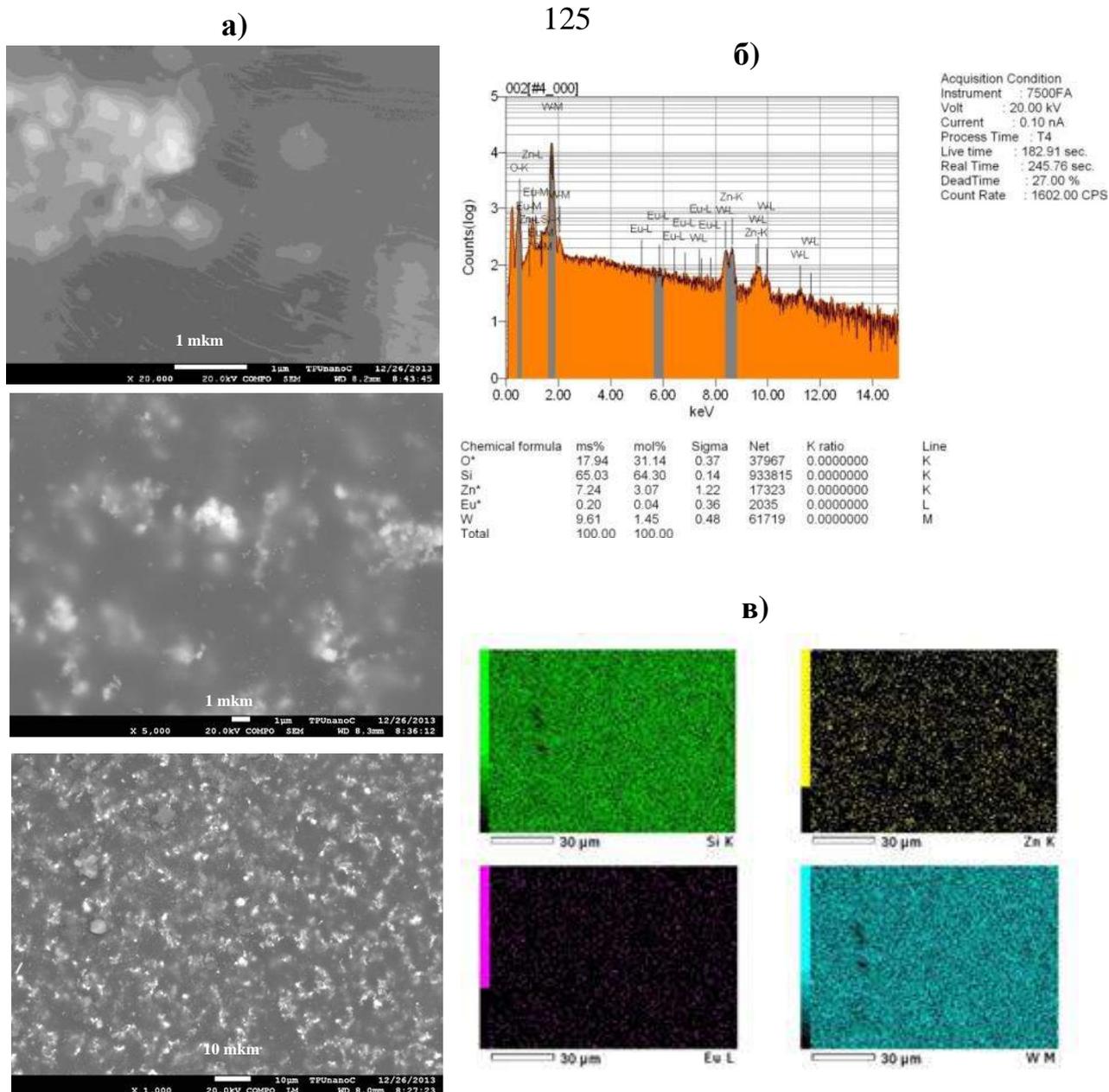


Рисунок 3.34 – Изображение образца ZWO-E1, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (а), содержание (б) и пространственное распределение элементов (в)

3.7 Люминесценция кристаллов вольфрамата и молибдата кальция

Изложенные выше результаты по исследованию вольфрамата цинка, вольфрамата кадмия, как чистых, так и легированных, показывают общность спектральных характеристик люминесценции данного класса веществ. Подобные свойства также проявляются в молибдатах металлов. Детальный анализ литературных данных [135-156] также подтверждает это заключение. Проанализировать

люминесцентные свойства вольфрамата и молибдата металла при возбуждении СЭП было задачей данного эксперимента. Были изучены спектрально-люминесцентные характеристики монокристаллов вольфрамата и молибдата кальция, выращенных методом Чохральского в атмосфере аргона в ИСМА НАН Украины. Возбуждение осуществлялось импульсным электронным пучком с плотностью энергии $0,012 \text{ Дж/см}^2$. Было установлено, что качественные характеристики спектра свечения данных кристаллов подобны спектрам вольфраматов кадмия и цинка.

Как показано на рисунке 3.35, спектр кристалла CaWO_4 представлен широкой полосой в видимой области с максимумом $\sim 510 \text{ нм}$. В УФ-области регистрируется полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ нм}$ (рисунок 3.35). Установлено, что полосы в УФ и видимой областях различаются по временам затухания. В спектре, измеренном через 200 нс после окончания возбуждающего импульса, регистрируется только основная широкая полоса, положение максимума интенсивности которой приходится на $\sim 480\text{--}510 \text{ нм}$. Время затухания «медленной» компоненты составляет около 15 мкс, быстрой – менее 28 нс.

Были изучены спектрально-кинетические характеристики люминесценции

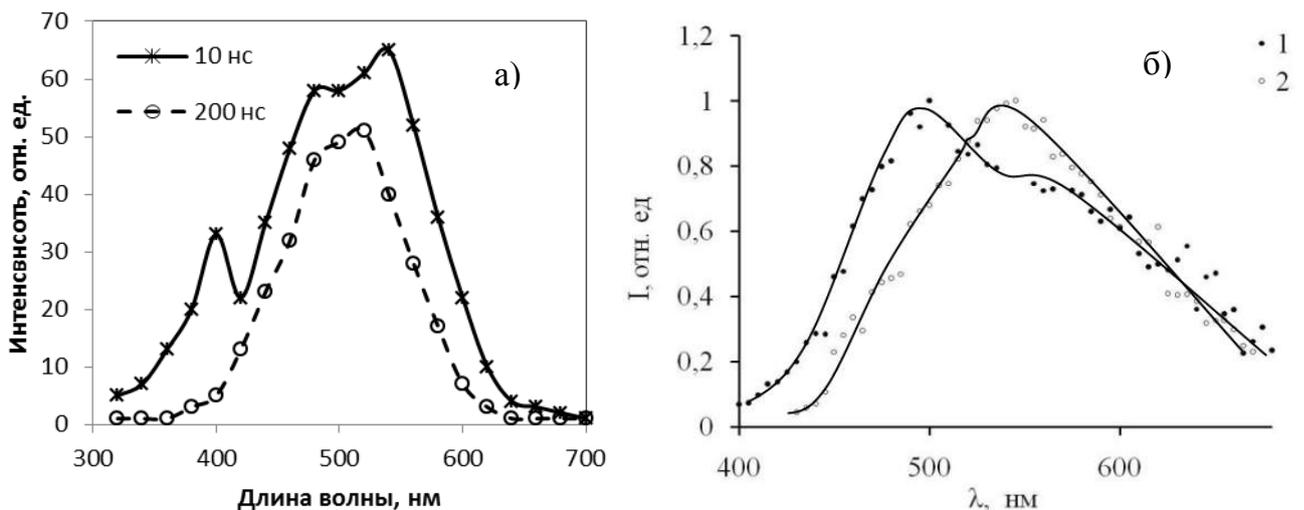


Рисунок 3.35 – Спектры ИКЛ CaWO_4 (а) и CaMoO_4 (б).

Спектры CaWO_4 измерены через 10 и 200 нс после импульса возбуждения;

Спектры CaMoO_4 измерены через 10 нс, 1 – при 300 К, 2 - 15 К

кристаллов молибдата кальция. При комнатной температуре максимум спектра

люминесценции приходится на 480 нм (рисунок 3.35, б). Характер спектра свечения качественно подобен спектру свечения вольфрамата кальция, цинка, кадмия и представлен широкой слабоструктурированной полосой в видимой области спектра. С понижением температуры, как было обнаружено, максимум интенсивности спектра при понижении температуры сдвигается в длинноволновую область. Время затухания люминесценции для данного вида кристалла составляет ~ 17 мкс при 300 К. Наблюдается увеличение времени послесвечения при низких температурах: при 15 К τ составляет около 240 мкс.

Полученные результаты исследования спектрально-кинетических свойств люминесценции кристаллов вольфрамов кадмия и цинка, чистых и активированных примесями различных ионов, в том числе и ионов редкоземельных элементов, а также исследование люминесцентных свойств вольфрамата цинка в наноструктурированном состоянии позволили выявить следующие закономерности. Кристаллы вольфрамата кадмия и вольфрамата цинка, вольфрамата и молибдата кальция обнаруживают подобные спектрально-кинетические свойства люминесценции. Спектр данных кристаллов представлен широкой полосой в «синей» области спектра с максимумом в области 485–490 нм. Форма полосы, эволюция во времени после возбуждения электронным пучком или излучения лазера одинаковы для исследованных вольфрамов. Свойства данного свечения однозначно не описываются в рамках подхода экситонного свечения, примесного свечения точечных дефектов. Максимум полосы возбуждения свечения на 490 нм совпадает с краем поглощения неактивированных кристаллов вольфрамов (рисунки 3.12, 3.18 и 3.19). При этом энергия кванта возбуждения меньше ширины запрещенной зоны кристаллов, которая по разным оценкам составляет 4,55–5 эВ. Соответственно, процесс поглощения и люминесценции происходит на дефектных центрах, энергетические уровни которых расположены ниже «дна» зоны проводимости. Также характерным свойством кристаллов вольфрамов является наличие коротковременного свечения с максимумом в области 380–410 нм. Данный тип свечения проявляется при импульсном возбуждении излучением азотного лазера. Спектральные характеристики свечения вольфрамов не меняются при

их активировании ионами лития, висмута, ионами редкоземельных элементов. Введение примесей также не сказывается определенным образом и на квантовом выходе люминесценции. Как было установлено, при повышении температуры от азотной до комнатной наблюдается тенденция к уменьшению времени затухания свечения в полосе 490 нм. Этот факт свидетельствует об участии метастабильного уровня в процессе люминесценции. Кинетика затухания в полосе ~ 490 нм многокомпонентная, может быть описана суммой двух и/или трех экспоненциальных компонент. По контуру полосы не наблюдается изменение временных параметров затухания люминесценции (рисунок 3.12). Это показатель того, что данное свечение инициируется в пределах одного центра свечения. Затухание «медленного» компонента кинетики в исследованных кристаллах вольфраматов происходит в пределах миллисекундного диапазона времен. Для CdWO_4 постоянная времени при комнатной температуре составляет около 14–15 мкс, для ZnWO_4 – 23 мкс. Как было установлено, закономерности затухания люминесценции не меняются при изменении плотности энергии возбуждения в пределах одного порядка (рисунки 3.22, 3.23). Такая закономерность соблюдается и на краю полосы в спектральной области ~ 530 нм. Характер затухания сохраняется и для «медленных», и для «быстрых» компонент кинетики при изменении плотности возбуждения. Полученные результаты свидетельствуют о единой природе центров свечения в кристаллах вольфраматов металлов. По-видимому, за люминесценцию ответственны комплексные дефекты, включающие в себя вольфрамокислородный анион.

В силу того, что в процессе выращивания вольфраматов условия стехиометрии кристаллообразующего состава соблюсти достаточно сложно из-за «летучести» некоторых соединений, образующиеся кристаллы обладают высокой исходной дефектностью. Дефекты в виде вакансий кислорода обязательно присутствуют в структуре кристалла. Как показывает практика, многие типы точечных дефектов склонны к кластеризации [36, 57], в том числе и примесные редкоземельные ионы [91]. По-видимому, в кристаллах вольфраматов и образуются крупные дефекты на основе ионизованного вольфрамокислородного комплекса, различного рода вакансий, примесных дефектов. Такой дефект обладает большим сечени-

ем захвата электронных возбуждений и эффективно возбуждается при взаимодействии с электромагнитным излучением различной природы. От природы катиона в соединении вольфрамата спектрально-кинетические характеристики зависят слабо. Кроме того, дефекты, образованные на основе вольфрамоокислородных комплексов в других кристаллах (например, во фториде лития), имеют подобные спектрально-кинетические характеристики люминесценции, то есть образующиеся дефекты обладают достаточно обособленной энергетической структурой.

Как показали исследования, в наноструктурированном состоянии проявляются спектральные свойства, характерные для вольфрамов в виде макрокристаллов. Спектрально-люминесцентные свойства микрокристаллического вольфрамата цинка, полученного способом механического дробления, подобны свойствам объемных кристаллов. С дальнейшим уменьшением размера частицы (до нанометровых масштабов) имеет место уменьшение времени затухания люминесценции. Это может быть связано с изменением энергетической структуры кристаллита. Известно [199], что для кристаллов в виде наночастиц наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны при уменьшении размера частицы. Уменьшение времени затухания люминесценции в нанокристаллах объясняется, вероятно, конкуренцией распада электронных возбуждений на центрах люминесценции в нанодефектах и на поверхности нанокристаллов.

3.8 Выводы

1. Обнаружено влияние размера и морфологии частиц на процессы релаксации возбужденного состояния в кристаллах вольфрамата цинка. Уменьшение размеров приводит к увеличению вклада коротковременной составляющей в кинетику люминесценции. При формировании кристалла в виде наночастицы происходит изменение энергетической ширины запрещенной зоны кристалла. Большое влияние на релаксацию возбуждений могут оказывать поверхностные дефекты.

2. Систематизирована и обобщена информация о спектрально-кинетических характеристиках люминесценции вольфрамов кадмия, цинка, кальция, молибда-

та кальция, возбуждаемой сильноточным электронным пучком наносекундной длительности. Показано, что люминесцентные свойства вольфрамов и молибдатов слабо зависят, во-первых, от примесного состава кристаллов, во-вторых, от типа катиона в кристаллической решетке. Из этого следует, что в кристаллах со сложными кислородсодержащими анионами и/или примесями в решетке присутствуют оптически активные дефекты единой природы. Основой такого дефекта является кислородсодержащий комплекс (металл-кислородный тетраэдр) с ковалентной связью внутри комплекса, обладающий большим сечением захвата электронных возбуждений. Конфигурация окружения такого комплекса оказывает влияние на процессы переноса энергии в кристалле и релаксацию его возбужденного состояния. Это отражается на изменении кинетики затухания люминесценции. Влияние силы кристаллического поля на энергетическую структуру незначительно, т. к. энергия квантов излучения для различных видов кристаллов лежит в диапазоне 2,4–2,5 эВ.

ГЛАВА 4 СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ КАРБОНАТОВ

4.1 Люминесценция кальцитов различного генезиса

Карбонаты, и в частности кальциты, участвуют во многих геологических процессах [218] и процессах биоминерализации [219], являются породообразующими минералами, широко распространены на поверхности Земли. Это стимулирует их многочисленные и многоплановые исследования. В работе [220] отражено современное состояние области знаний о строении кальцита, морфологии кристаллов, методах синтеза, роли кальцита в геохимических процессах, свойствах катодолюминесценции. Теоретические расчеты энергии решетки карбоната кальция были произведены авторами работ [221, 222]. Кристаллическая решетка кальцита описана двумя методами: молекулярных орбиталей и эмпирического потенциала [223]. Разработаны методы искусственного синтеза кальция, в работе [224] авторами электрохимическим методом выращены нанокристаллы кальцита размером от 50 до 100 нм. Нитевидный кристалл кальцита рассматривается как один из перспективных материалов для создания электронных эмиттеров для плоских дисплейных панелей [225].

4.1.1 Оптико-физические свойства образцов кальцитов

Нами были изучены шестнадцать разновидностей кристаллов кальцита. Часть образцов кристаллов была получена из фондов минералогического музея кафедры минералогии и петрографии Томского политехнического университета (таблица 4.1, образцы 1–8). Образцы № 9–16 были предоставлены Институтом геохимии им. А.П. Виноградова. Кристаллы кальцита характеризуют месторождения, относящиеся к различным генетическим типам и геохимическим регио-

нам, – Сибирская платформа, Кузнецкое Алатау, Урал, Якутия, Приморье и Прибайкалье.

Кальциты месторождений Дарьинского, Тансывай и Кладбищенского характеризуют породы известково-силикатного состава восточного склона Кузнецкого Алатау. Сложены они минералами диопсидом, андрадитом, в меньшей степени эпидотом, рассечены обильными кварцевыми и кальцитовыми жилами. Месторождения принадлежат к различным металлогеническими специализациями: полиметаллическое с халькопиритовой минерализацией месторождение Тансывай; существенно вольфрамовое с высоким содержанием шеелита Дарьинское месторождение; медно-железорудное Кладбищенское. Образцы кальцита из Дальнегорского месторождения представлены уплощенными ромбоэдрическими кристаллами, характерными для среднетемпературных образований. Месторождения Сибирской платформы относят к средне-низкотемпературным гидротермалитам. Кальциты из них представлены ромбоэдрическими кристаллами исландского шпата и характеризуются низкотемпературной формацией, генетически связанной с эффузивными телами щелочных разновидностей сибирских траппов. Исследованы также кальциты из карбонатитов, апатит-кальцитовых руд, флогопит-кальцитовых жил и мраморов.

Таблица 4.1 – Образцы исследованных кристаллов кальцита

№ образца	Вид кальцита	Морфология	Месторождение
1.	Голубой	Сростки монокристаллов	Дарьинское (Хакасия)
2.	Серовато-белый полупрозрачный	Монокристалл	Прибайкалье
3.	Бледно-розовый	Монокристалл	Дарьинское (Хакасия)
4.	Розовый	Монокристалл	Кладбищенское (Хакасия)
5.	Молочно-белый	Монокристалл	Тансывай (Хакасия)
6.	Исландский шпат прозрачный	Монокристалл	Туруханск (Тунгуска)
7.	Пластинчатый	Монокристалл пластинчатого типа	Дальнегорское (Приморье)

№ образца	Вид кальцита	Морфология	Месторождение
8.	Розовый	Блок из монокристаллов	Дальнегорское (Приморье)
9.	Розовый кальцит (из флогопит-кальцитовых жил)	Монокристалл	Слюдянка (Байкал)
10.	Кальцит из апатит-кальцитовых руд	Блок из мелких кристаллов кирпичного цвета с включениями	Селигдар (Якутия)
11.	Кальцит из лейкогранитов	Мелкие кристаллы	Тарын, Читинская обл.
12.	Синлазуритовый серый (Лазуритка)	Блок из монокристаллов	Малобыстринское (Байкал)
13.	Кальцит из кальцитовых мраморов	Блок из мелких кристаллов	Безымянка (Байкал)
14.	Кальцит из мраморов	поликристалл	Уфалейский (Урал)
15.	Кальцит из карбонатитов	Блок из мелких кристаллов с включениями	Мурун (Иркутская область)
16.	Кальцит из карбонатитов II ст.	Мелкие кристаллы	Белая Зима

4.1.2 Дефекты и центры свечения в кальците

Кристаллическая структура кальцита CaCO_3 тригональной сингонии, ромбоэдрического, скаленоэдрического, призматического или таблитчатого типа [218,226, 227]. Решетку кальцита можно представить как кубическую структуру

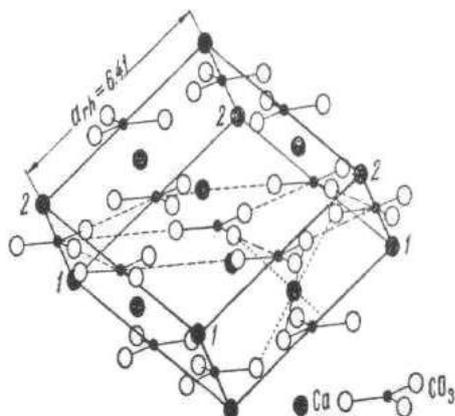


Рисунок 4.1 – Структура ромбоэдрического кристалла кальцита

NaCl , деформированную по диагональной оси так, что углы между гранями составляют $101^\circ 55'$ (рисунок 4.1). Позиции Na^+ в ней заняты ионами Ca^{2+} , а Cl^- – анионами $[\text{CO}_3]^{2-}$. Ионы кальция находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода, расположенных в вершинах аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$. Все анионные комплексы ориентированы параллельно друг другу, обуславливая резкую анизотропию строения кристаллической решетки минерала и его

оптических свойств [228].

Область прозрачности кристалла исландского шпата (оптического кальцита) 200–1200 нм. Параметр решетки кальцита равен 6,41 Å. Кристаллы кальцита обладают двулучепреломлением. Показатель преломления (для длины волны 589 нм) равен 1,658 вдоль оптической оси и 1,486 – в направлении, перпендикулярном оптической оси кристалла [229]. Кальцит имеет твердость 3 по минералогической шкале, плотность 2720–2800 кг/см³. Ширина запрещенной зоны кальцита составляет 6,2 эВ [230]. Энергия решетки по теоретическим оценкам [221, 223] составляет 2919,9 кДж моль⁻¹, по экспериментальным данным – 2810 кДж моль⁻¹.

Большей частью кристаллы кальцита бесцветны или окрашены в молочно-белый цвет, но иногда в различные оттенки серого, желтого, розового, красного, бурого и черных цветов. Окраска может быть обусловлена как примесями [230-234], так и радиационными центрами, наводимыми облучением электронами [235], γ -квантами [236], рентгеновским излучением и другими способами [237-239]. По спектрам ЭПР и спектрам люминесценции в кальците обнаружен большой набор примесей, замещающих кальций: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^{2+} , UO^{2+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} и др. Все разнообразие центров в анионной подрешетке кальцитов связано с анионным изоморфизмом: замещениями CO_3^{2-} на PO_3^{2-} , PO_3^0 , PO_2^{2-} , PO_2^0 , AsO_3^{3-} , SO_3^- , BO_2^0 , а также с образованием CO_3^{3-} , CO_3^- и CO_2^- [240-247].

К настоящему времени в кальците идентифицировано несколько типов центров свечения, как собственных, так и примесных. Данные по центрам свечения представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Центры свечения, идентифицированные в кальцитах

Полоса свечения, нм, эВ	Центр свечения	Замещаемый элемент	Время затухания τ	Способ возбуждения	Ссылки	Примечание
320	Pb^{2+}	Ca^{2+}	0,1 мкс	ФЛ, КЛ	248	
350, 380 (345, 370)	$Ce^{3+} I$	Ce^{3+} - CO_3^{3-}	Менее 0,2 нс	КЛ ФЛ	249 250	Наиболее сильно проявляется в синтетических образцах, значительно по-

Таблица 4.2 – Центры свечения, идентифицированные в кальцитах

Полоса свечения, нм, эВ	Центр свечения	Замещаемый элемент	Время затухания τ	Способ возбуждения	Ссылки	Примечание
						ляризована
400	Ce^{3+} II				248	C компенсатором O^{2-}
420	CO_3	Собств.	~ 30 нс		248	
400, 500, 450–550	Сорбированные молекулы органического происхождения		Менее 20 нс		248	
483; 580	Dy^{3+}			ФЛ	248	
570	$[\text{PO}_2]^*$	CO_3	30–50 нс		248	
548, 555, 590	Sm^{3+}	Ca^{2+}			248	
580	Mn^{2+}	В междоузлии			25	
500–600	$[\text{UO}_2]^{2+}$				25, 248	Люминесценция связана с присутствием тонкодисперсных фаз различных минералов уранила
610–630	Mn^{2+}	Ca^{2+}	40 мс		25, 253	
620	Mn^{2+}	Ca^{2+}	$\tau_1=1,7$ мкс	ИКЛ	252	Кинетика с разгоранием
616	Eu^{3+}			ФЛ	248	
2,5; 3,65	Pb^{2+}	Ca^{2+}	$\tau_1 < 20$ нс; $\tau_2 = 160$ нс	ФЛ	249	Интенсивность возрастает при охлаждении, уменьшается при облучении рентгеном
3,0	CO_3^- , стабилизированные ионами Mn^+		38 нс		249	Интенсивность возрастает при увеличении поглощенной дозы, насыщение при дозе 10^5 рентген
2,0	Mn^{2+}	Ca^{2+}	50 мс	КЛ	20	При облучении рентгеном интен-

Таблица 4.2 – Центры свечения, идентифицированные в кальцитах

Полоса свечения, нм, эВ	Центр свечения	Замещаемый элемент	Время затухания τ	Способ возбуждения	Ссылки	Примечание
						сивность уменьшается
4,3	Рекомбинационное свечение радикалов CO_3^{3-} с дырочными центрами CO_3 , стабилизируемыми ионами Mn		35 мкс при 80 К; 1,2 мкс при 300 К	КЛ	249	
3,25; 3,57	Ce^{3+}	Ca^{2+}	4 нс	КЛ	249	
420	Автоионизация дырок и прямая рекомбинация с электронами				251	4,2 К

4.1.3 Люминесценция кальцитов при возбуждении электронным пучком

Воздействие СЭП возбуждает интенсивную люминесценцию кальцитов. В кинетике ИКЛ кристаллов кальцита регистрируется «быстрая» и «медленная» компоненты. Как установлено, коротковременное свечение характерно для всех типов кальцитов [254, 255]. В спектральной области 200–700 нм присутствует широкополосное свечение с $\tau \sim 20$ нс (рисунки 4.2 и 4.3). Анализ спектров коротковременной ИКЛ показывает наличие двух основных пиков свечения с максимумами в УФ и «синей» областях спектра: с λ_{max} около 290–300 нм и ~ 400 –420 нм. Соотношение интенсивности свечения в УФ и видимой областях отличается от образца к образцу. Во всех образцах I_{max} свечения в начальный момент времени после возбуждения приходится на УФ-область либо край видимой области спектра. В нескольких типах кальцитов максимум наносекундой люминесценции смещен в «синюю» область. Пик свечения в области ~ 410 нм является характерным для всех кальцитов. В образцах 2, 4, 10, 15, 16 можно выделить пик свечения с максимумом в области 350 нм.

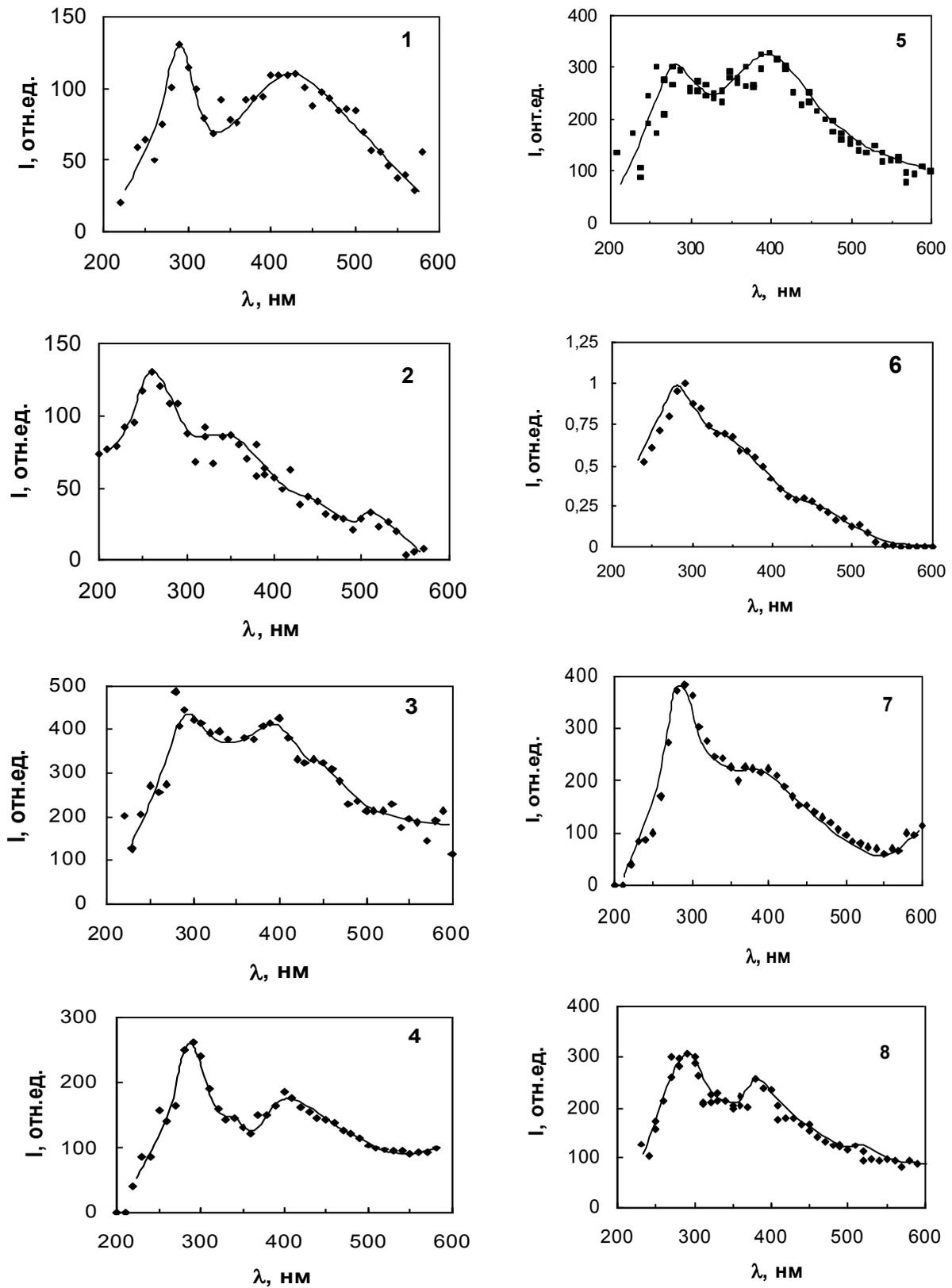


Рисунок 4.2 – Спектры наносекундного свечения образцов кальцитов из различных месторождений, измеренные в момент окончания импульса возбуждения ($T = 293 \text{ K}$): 1 – голубой, 2 – серовато-белый, 3 – бледно-розовый, 4 – розовый, 5 – молочно-белый, 6 – исландский шпат, 7 – пластинчатый, 8 – розовый (таблица 4.1)

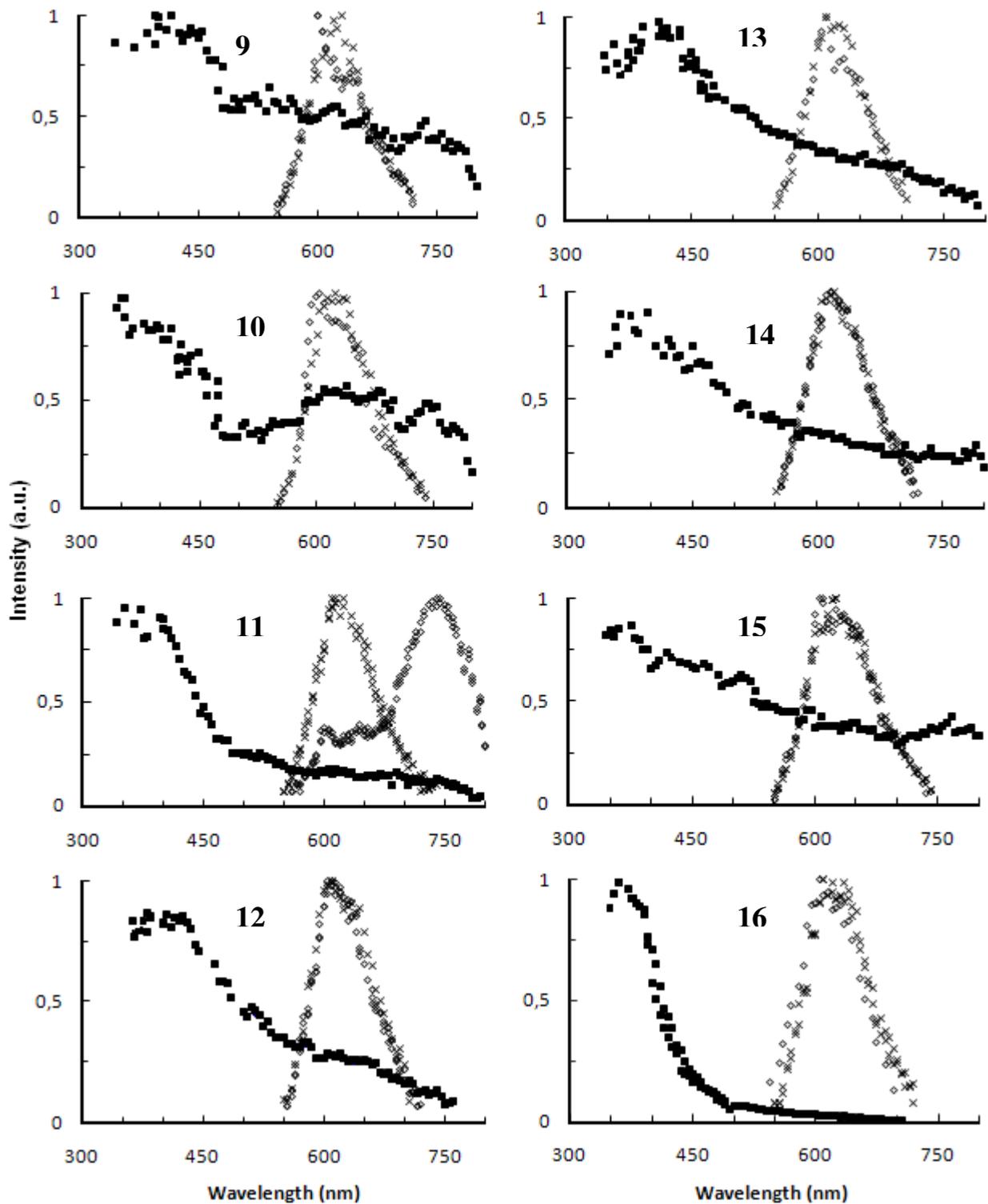


Рисунок 4.3 – Спектры ИКЛ кальцитов: 9 – Слюдянка, 10 – Селигдар, 11 – Тарынский, 12 – Лазуритка, 13 – Безымянка, 14 – Уфалейский, 15 – Мурунский, 16 – Белая Зима, измеренные (таблица 3.2): ■ – в начальный момент времени t , ◇ – через 1 мс, × – через 25 мс после окончания импульса возбуждения

В длинноволновой области интенсивность коротковременного свечения, как правило, значительно ниже, чем в УФ-части спектра. Для части образцов наблюдается очень слабое свечение в области длин волн < 550 нм: № 6 (исландский шпат), № 16. Образец № 10 выделяется характерной структурой спектра в видимой области с максимумом в области 620 нм. В целом для большинства образцов свечение в диапазоне от 500 до 700 нм представляет из себя сплошной, слабо структурированный спектр.

Таблица 4.3 – Длительность коротковременной компоненты затухания ИКЛ образцов кальцитов

Образец кальцита	Длительность $\tau_{1/2}$, нс		
	435 нм	530 нм	660 нм
Слюдянка	26 ± 5	26 ± 5	20 ± 5
Селигдар	27 ± 5	27 ± 5	27 ± 5
Тырынский	34 ± 5	29 ± 5	24 ± 5
Лазуритка	22 ± 5	22 ± 5	20 ± 5
Безымянка	26 ± 5	27 ± 5	25 ± 5
Уфалейский	22 ± 5	24 ± 5	20 ± 5
Мурунский	22 ± 5	2 ± 5	20 ± 5
Белая Зима	39 ± 5	38 ± 5	37 ± 5

Длительность свечения во всем исследованном спектральном диапазоне составляет 20–30 нс. В таблице 4.3 приведены значения длительности вспышки свечения в заданных спектральных полосах ($\tau_{1/2}$). Как можно видеть, в пределах ошибки измерения время свечения мало меняется как от образца к образцу, так и в пределах видимого диапазона. На рисунке 4.4 приведены кинетики коротковременного свечения для некоторых типов кальцитов.

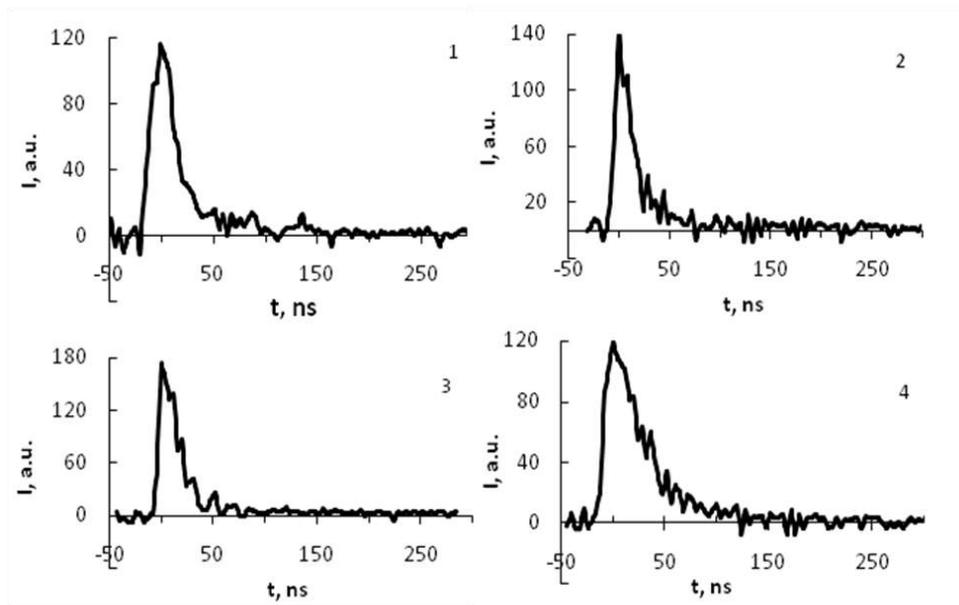


Рисунок 4.4 – Кинетики затухания свечения, измеренные в наносекундном временном диапазоне: 1 – 435 нм для кальцита Слюдянка; 2 – 660 нм для кальцита Тарынского; 3 – 530 нм для кальцита Уфалейского; 4 – 530 нм для кальцита Белая Зима

Параметры и характеристики свечения с наносекундным временем затухания и широким спектральным диапазоном излучения в различных типах природных кальцитов при импульсном электронном возбуждении впервые подробно изучены нами [254-257]. Люминесценция при возбуждении электронным пучком также изучалась в работе [252] исследованы спектры коротковременного свечения кальцитов в области 350–500 нм. Неселективное электронное возбуждение может вызывать излучение всего возможного набора присутствующих в образце центров свечения. В минералах как объектах, формирующихся в природной нестехиометрической среде с большим количеством посторонних примесей, очевидным является формирование в значительном количестве примесных и собственных дефектов. Подобие спектральных и кинетических характеристик свечения в начальный момент времени после электронного возбуждения кальцитов различного происхождения, независимо от их примесного состава и условий формирования, позволяет предположить, что природа наносекундного спектра связана преимущественно со свечением собственных дефектов в матрице кристалла. При воздей-

ствии электронного пучка электроны в начальный момент времени преимущественно будут взаимодействовать с атомами и ионами решетки, передавая им энергию возбуждения и создавая при этом электронно-дырочные пары, короткоживущие дефекты. Интенсивность фундаментального поглощения будет всегда больше интенсивности полос поглощения активаторных (примесных) центров ввиду их меньшей концентрации. Энергия возбуждения затем может быть передана примесным центрам либо собственным дефектам, которые при переходе из возбужденного состояния в основное испускают квант света. Возможность образования заряженных радикалов карбонат-кислородной группы подтверждена многочисленными исследованиями [240-243, 246]. Роль ионов-компенсаторов для компенсации избыточного заряда могут играть примесные дефекты. В работе [241] показано, что молекулярный ион CO_2^- может быть стабилизирован в решетке кальцита ионом F^- . Авторы [242] методом ЭПР исследовали центры CO_3^{3-} , стабилизированные Y^{3+} . В работе [98] исследованы центры $\text{CO}_3^{3-}\text{-Li}^+$ в облученных кристаллах кальцита. Предположение о роли иона Mn^+ в качестве иона-компенсатора для карбонат-кислородных радикалов в кальците высказана в работе [258]. В работах [249-250] обсуждается свечение центров $\text{Ce}^{3+}\text{-CO}_3^{3-}$, т. е. заряд кислородсодержащего радикала скомпенсирован трехвалентным церием. Также рассматривают в качестве возможных компенсаторов примесные ионы Pb^{2+} [259], Mn^{2+} [260]). Таким образом, в структуре кальцита могут существовать молекулярные ионы, образованные анионной группой $[\text{CO}_3]^{2-}$, с различным избыточным зарядом. При этом компенсация заряда может осуществляться примесными ионами. Как показывает анализ таблицы 4.1 и результаты наших исследований, как правило, свечение, связанное с радикальными группами, проявляется преимущественно в «синей» области спектра с максимумом на 400–420 нм. То есть оптические свойства центров свечения, структурно связанных молекулярным анионом, подобны для кальцитов независимо их от примесного состава. Оптические переходы происходят внутри центра, который слабо связан с окружающей средой. Переходы разрешенные, т. к. время свечения наносекундное. Рекомбинация центров свечения происходит безынерционно, без участия метастабильных уровней. С другой сто-

роны, как показывают исследования, существует корреляция между дефектными центрами, образованными анионной группой, и присутствием примесных ионов разного рода. Таким образом, акт излучения происходит в дефектной локальной области, охватывающей один или несколько разнозаряженных оксианионов с примесными ионами-компенсаторами. То есть образуется крупный комплексный дефект протяженностью несколько постоянных решетки.

Для некоторых типов кальцита, в частности для кальцита Белая Зима (рисунок 4.3, 16), наблюдается высокая интенсивность коротковременного УФ-излучения, на фоне которого не широкополосное излучение в видимой области имеет достаточно низкий уровень. Это может быть обусловлено либо наличием в данном образце примесных ионов, обладающих интенсивной люминесценцией в УФ-области, например Ce^{3+} , либо тушащих примесей, значительно уменьшающих эффективность собственного свечения в решетке кальцита.

Наносекундное время затухания свечения, сравнимое с длительностью возбуждающего импульса, сплошной характер спектра могут служить основанием приписать данный тип свечения внутризонной плазменной люминесценции, обнаруженной Д.И. Вайсбурдом [99], или межзонному излучению [261], которые также могут возникать при возбуждении СЭП. Для внутризонной или межзонной

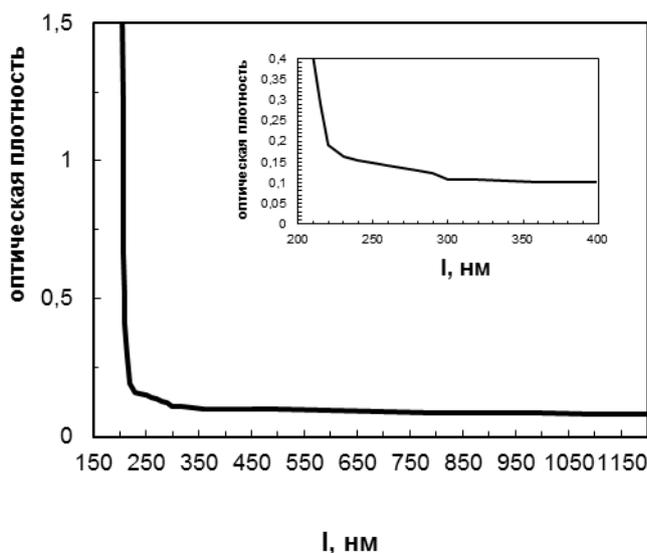


Рисунок 4.5 – Спектр стационарного поглощения природного кристалла исландского шпата

люминесценции характерен сплошной вид спектра, охватывающий всю область прозрачности, независимость от температуры в широком диапазоне, отсутствие спектральной зависимости интенсивности, низкий энергетический выход. Сужение спектра внутризонной люминесценции может наблюдаться при уменьшении энергии возбуждающих электронов. При внутризонной электролюминесцен-

ции свободные электроны (или дырки) испускают свет при переходах в пределах зоны проводимости (валентной зоны) без участия центров свечения.

В случае с кальцитами, как видно из результатов на рисунках 4.2, 4.3, спектры люминесценции достаточно хорошо структурированы, энергетический выход свечения высок и их конкретный вид определяется происхождением образца. Эти факторы не позволяют отнести это свечение к внутризонному. Короткое время высвечивания свидетельствует о том, что свечение происходит в результате спонтанного разрешенного электронного перехода. Следует отметить, что УФ-люминесценция, широкополосное свечение в «синей» области спектра возбуждаются как при облучении образцов электронным пучком [262], так и при возбуждении излучением азотного лазера [263] и ртутной лампы типа ДРШ [250]. Исследователи связывают природу данного свечения с собственными дефектами, ассоциированными с примесными ионами, либо с только с собственными дефектами.

Как видно из представленных результатов (рисунок 4.9), спектральные характеристики наиболее чистого и совершенного кристалла кальцита – исландского шпата – подобны характеристикам люминесценции кальцитов из множества месторождений. Различные физико-химические условия формирования кристаллов кальцитов, радиационное и термическое воздействия определяют набор собственных и примесных дефектных центров, которые могут быть ответственны за свечение. Несмотря на отличия, из представленного набора результатов исследований ясно видно, что спектры наносекундной ИКЛ во всех образцах имеют много сходного. Поэтому мы полагаем, что основная доля люминесценции кальцитов обусловлена центрами собственной природы. Учитывая ширину запрещенной зоны кальцита ~ 6 эВ, собственное экситонное свечение должно приходиться на область ~ 200 нм. Край поглощения природного кристалла исландского шпата приходится на ~ 220 нм (рисунок 4.12). Это свидетельствует о наличии в запрещенной зоне дополнительных подуровней, образованных энергетическими состояниями примесных и дефектных центров (независимо от их природы). Дефекты могут играть роль центров рекомбинации либо центров захвата. Присутствие дефектов различного рода в кристалле, без сомнения, будет влиять на спектр свечения.

Примеси могут играть также роль дефектов, создающих локальную деформацию решетки и таким образом участвовать в околопримесной локализации созданных при облучении собственных ЭВ (их стабилизации). Известно, что в кристаллах щелочных галогенидов ЭВ могут локализоваться в таких областях, при этом создаются околопримесные локализованные экситоны с другими спектрально-кинетическими параметрами [18]. Возможно, что такие процессы имеет место в кальцитах.

Природа возбуждаемой электронами полосы свечения в УФ-области обсуждалась в работе [264]. Авторами изучалась люминесценция синтетического кальцита и была обнаружена полоса 4,3 эВ, обусловленная, по их мнению, рекомбинацией электронов, освобождающихся при гибели нестабильных радикалов CO_3^{3-} , с дырочными центрами CO_3^- , стабилизированных ионами марганца. Как считают авторы работы [264], в видимой области в кальците могут присутствовать полосы собственного свечения – полоса 420 нм (3 эВ) с наносекундной кинетикой релаксации, связанная со свечением CO_3^- , стабилизированных ионами Mn^+ . То есть что ультрафиолетовая полоса люминесценции (285 нм) может быть результатом электронно-дырочной рекомбинации близко расположенных электронных (CO_3^{3-}) и дырочных (CO_3^-) анион-радикалов, образующихся при электронном возбуждении. Возможно, что преимущественно рекомбинация такого рода будет протекать в области нахождения примесного дефекта, где имеется искажение локальных кристаллических полей.

4.1.4 Люминесценция примесных центров в кальцитах

Измерения спектра катодолюминесценции в микро- и миллисекундном диапазоне показывают, что спектр в этом диапазоне значительно отличается от коротковременного. Доминирующим в этом временном интервале является свечение в оранжево-красной области спектра, которое представлено полосой с максимумом ~ 610 нм. Типичные для кальцитов спектры, измеренные в различные моменты времени, показаны на рисунке 4.3. Природа этой полосы хорошо изучена

[25] в кальцитах и обусловлена люминесценцией примесного иона марганца Mn^{2+} , замещающего кальций в узле решетки. С помощью методики измерений с временным разрешением было обнаружено изменение формы полосы ИКЛ со временем. Так, можно видеть, что спектр, измеренный через 1 мс (рисунок 4.3), имеет сложную структуру. В спектрах большинства образцов выделяется максимум в области 605 нм и дополнительный пик излучения в области 640–645 нм. Спектры образцов кальцитов 12 и 14 отличаются от других положением максимума – 610 нм (в образце 12), 615 нм (в образце 14). Особыми спектральными свойствами обладает кальцит с (Тарынский). Обнаружено, что максимум спектра, измеренного через 1 мс, для этого образца приходится на 745 нм (рисунок 4.3, 11). Кроме того, в спектре имеются дополнительные пики при 600 и 645 нм.

При наблюдении эволюции спектров со временем обнаружено следующее: спектры образцов 12 и 14, измеренные через 25 мс после импульса возбуждения, практически совпадают со спектрами, измеренными через 1 мс (рисунок 4.3). Для остальных кальцитов наблюдается смещение максимума в область 615–620 нм через 25 мс после окончания импульса возбуждения. Спектры, измеренные через 50 мс после воздействия импульса электронов, практически совпадают со спектрами, измеренными в момент времени $t = 25$ мс.

Исследовались спектры ИКЛ кальцитов при возбуждении импульсным пучком субнаносекундной длительности. На рисунке 4.6 представлены спектры, измеренные в режиме накопления с использованием спектрографа EPP-2000C и CCD detector при облучении ~ 100 импульсами электронов, генерируемых SLEP-150. Как можно видеть, в спектрах, измеренных таким способом, доминирующим является свечение в оранжевой области – свечение примесных ионов марганца. Положение максимума полосы варьирует от 600 до 616 нм для различных типов образцов кальцитов, форма полосы и ее полуширина меняются незначительно. Исключение составляет образец с – кальцит Тарынский, в спектре которого выделяется полоса свечения в области 700–770 нм.

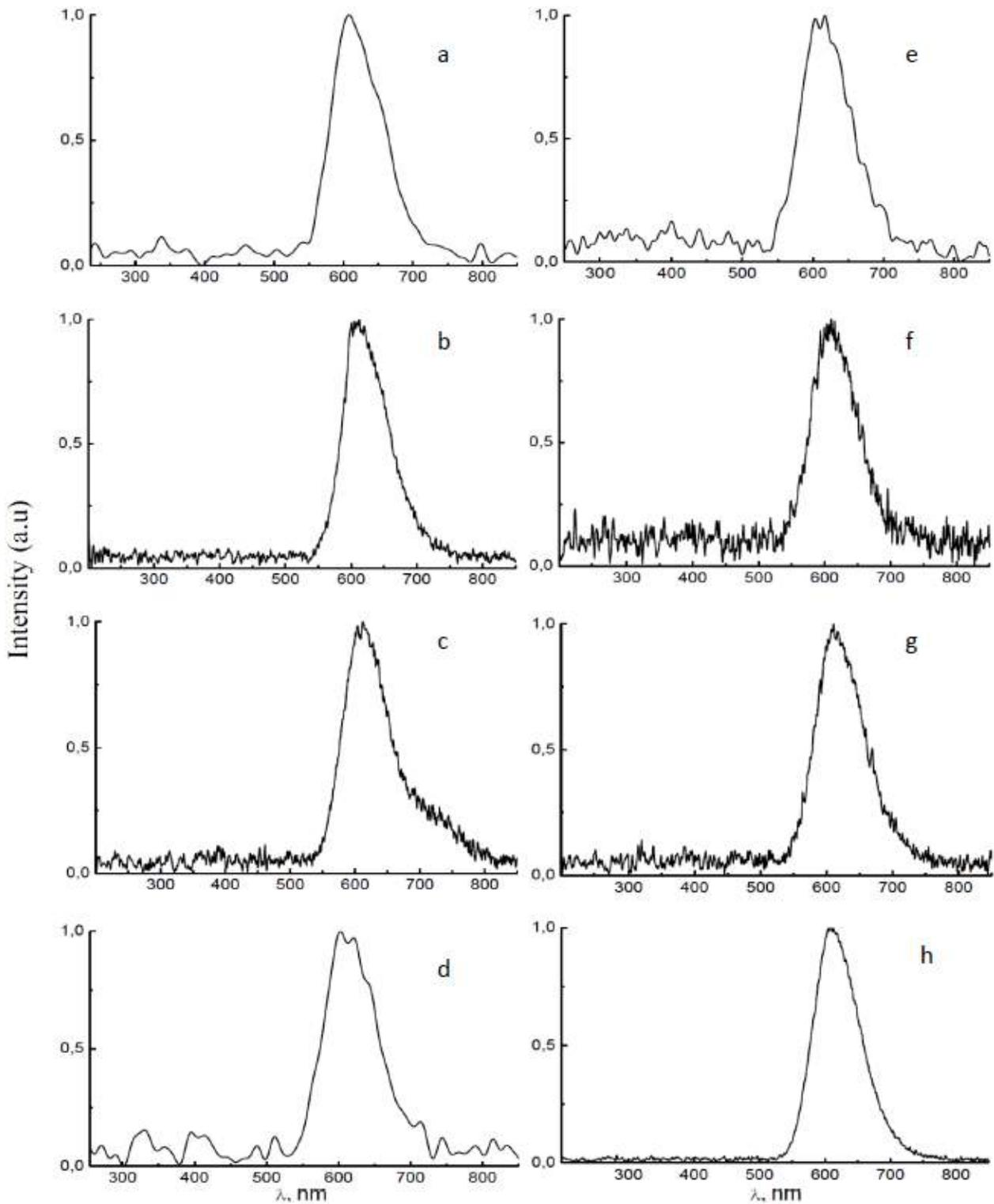


Рисунок 4.6 – Спектры ИКЛ образцов кальцита: а – Слюдянка, б – Селигдар, с – Тарынский, d – Лазуритка, f – Уфалейский, g – Мурунский, h – Белая Зима, при возбуждении субнаносекундным электронным пучком

Соотношение интенсивности $I_{610}:I_{740} \cong 5:1$, тогда как для других образцов это соотношение составляет 25:1. В УФ и видимой областях при таких условиях воз-

буждения и регистрации выражены слабо, с интенсивностью на уровне фона. По интенсивности свечения полосы в области 600–610 нм исследованные типы кальцитов различаются значительно: наиболее интенсивно свечение кальцитов из карбонатитов, апатит-кальцитовых жил, лейкогранитов.

Кинетика затухания люминесценции при возбуждении субнаносекундным

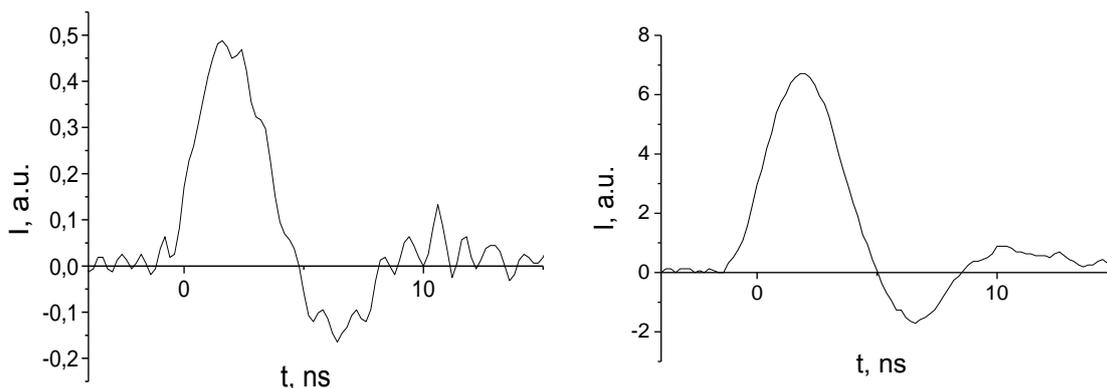


Рисунок 4.7 – Кинетика ИКЛ кальцита при возбуждении субнаносекундными импульсами электронами в области 300-400 нм (слева), 550-800 нм (справа)

электронным пучком в разных диапазонах спектра приведена на рисунке 4.7. Спектральная область выделялась посредством оптического светофильтра. Длительность вспышки на полувысоте составляет порядка $\sim 3,2$ нс с характерным коротким фронтом нарастания. В диапазоне спектра 550–850 нм также регистрируется коротковременная кинетика затухания (рисунок 4.7, справа) с длительностью $\sim 3,6$ нс. Кинетики затухания свечения при возбуждении субнаносекундным электронным пучком и в исследованных диапазонах спектра мало отличаются для различных типов кальцита.

4.1.5 Кинетические и температурные характеристики люминесценции иона марганца

С использованием методики время-разрешенной спектроскопии и мощного электронного возбуждения, нами было показано, что спектральный состав полосы свечения в области 550-750 нм меняется со временем после возбуждения. Данный

факт свидетельствует наличии совокупности процессов, ответственных за излучение в данной области. По данным многих авторов, свечение в полосе 610-620 нм, регистрируемой во многих минералах [25, 248, 253], обусловлено внутрицентровыми переходами в ионе Mn^{2+} : ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$. Кинетики затухания данного свечения описываются экспоненциальным законом с характеристическими временами $\tau = 25\text{--}70$ миллисекунд. Для некоторых образцов кинетику можно описать суммой экспоненциальных составляющих. На рисунке 4.8 приведены примеры кинетики затухания свечения в максимуме полосы 620 нм для нескольких кальцитов. Результаты измерения τ для образцов из различных месторождений приведены в таблице 4.4. Самое длительное время релаксации характерно для исландского шпата, прозрачной разновидности кальцита – около 70 мс.

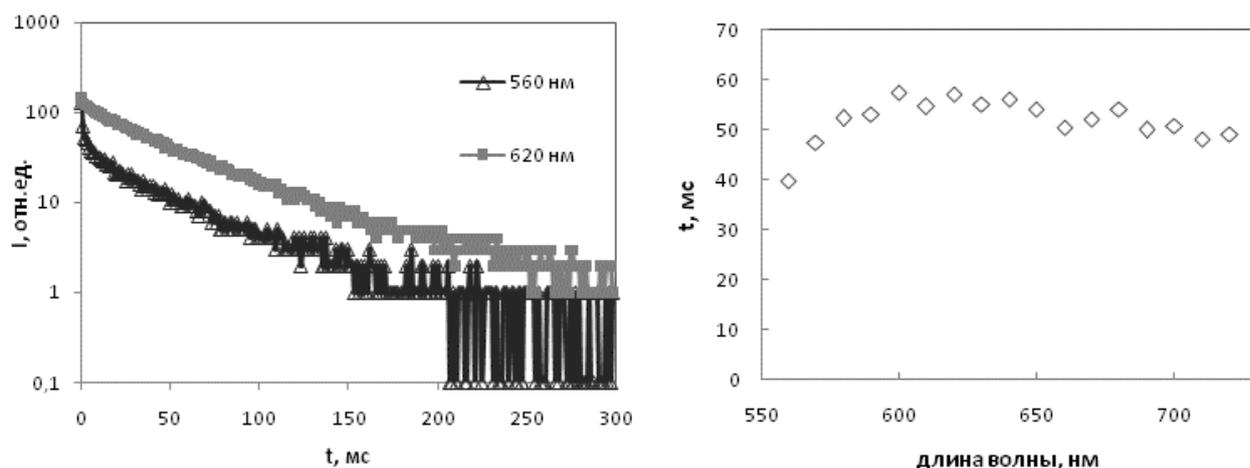


Рисунок 4.8 – Кинетика затухания ИКЛ кальцита из м-я Белая Зима (слева) и оценка времени затухания по контуру оранжево-красной полосы (справа)

Таблица 4.4 – Времена затухания полосы (τ) люминесценции с $\lambda_{\max} = 620$ нм в кальцитах из различных месторождений

№	Тип минерала	Месторождение	τ , мс		
			τ_1	τ_2	τ_3
1	Голубой	Дарьинское	58	–	–
2	Серовато-белый, полупрозрачный	Дарьинское	52	–	–
3	Бледно-розовый	Дарьинское	45	8	–

4	Розовый	Кладбищенское	50	7,5	–
5	Молочно-белый	Танысывай	52	–	–
6	Исландский шпат, прозрачный	Туруханск	70	–	–
7	Пластинчатый	Дальнегорское	28	5	0,6
8	Розовый	Дальнегорское	25	7	–
11	Кальцит из апатит-кальцитовых руд	Селигдар	53	–	–
13	Розовый кальцит	Слюдянка	47	–	–
14	Белый кальцит из флогопит-кальцитовых жил	Слюдянка	47	–	–
15	Кальцит из мраморов	Уфалейское	57	–	–

Во всех образцах в красной области спектра присутствует также компонент свечения с длительностью затухания, превышающей несколько минут.

При изучении температурных зависимостей характеристик полосы излучения в длинноволновой области спектра (620 нм при 293 К), при импульсном электронном возбуждении кристалла исландского шпата, обнаружено, что при температуре 30 К максимум полосы приходится на 650 нм. На рисунке 4.9 показан

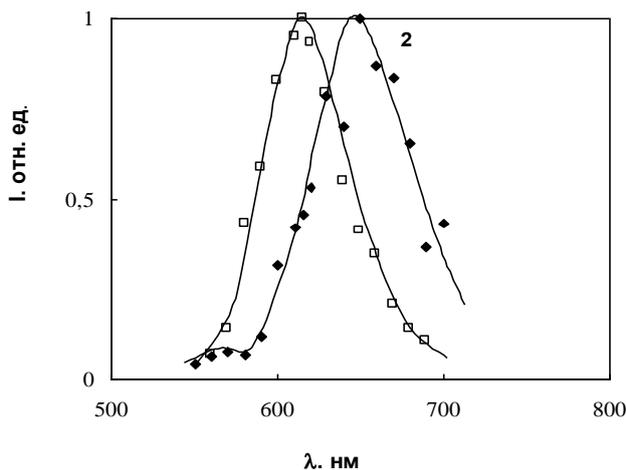


Рисунок 4.9 – Спектр свечения ионов марганца в исландском шпате при возбуждении СЭП 1 – 293 К, 2 – 30 К

спектр ИКЛ исландского шпата измеренный через 1 мс после окончания воздействия электронного импульса.

Установлено, что при понижении температуры до 30 К амплитудное значение интенсивности свечения существенно уменьшается. Температурные зависимости интенсивностей ИКЛ $I(T)$ на разных участках спектра, измеренные через 20 мс после окончания импульса электронов, показаны на рисунке 4.10. При $\lambda = 600$ нм с понижением температуры до 190–200 К интенсивность свечения меняется слабо, в диапазоне 200–60 К наблюдается значительный ее спад, а при дальнейшем понижении температуры интенсивность

остается постоянной. На длинноволновом краю полосы в области 670 нм зависимость $I(T)$ носит иной характер. В интервале температур 220–293 К (рисунок 4.10, 2) с понижением температуры интенсивность люминесценции растет. При дальнейшем понижении температуры ход кривой подобен аналогичной зависимости, измеренной при $\lambda = 600$ нм. Такая особенность поведения интенсивности при $\lambda = 670$ нм, очевидно, также связана со смещением при понижении температуры от комнатной максимума полосы ИКЛ исландского шпата с 620 до 650 нм. По-видимому, увеличение интенсивности свечения в области 670 нм на участке 220–293 К с ростом температуры связано с появлением полосы 650 нм.

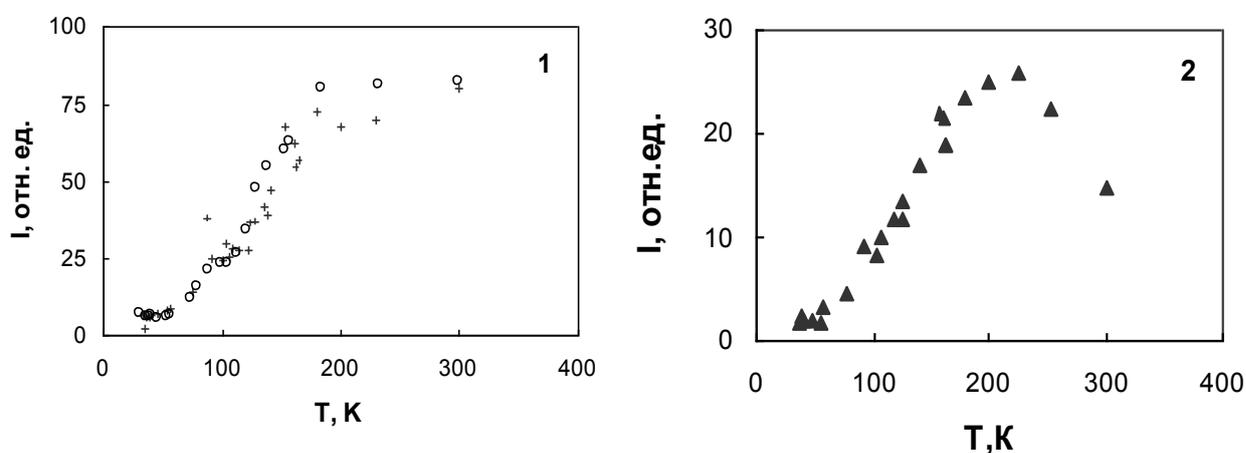


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость интенсивности ИКЛ исландского шпата в спектральных областях: 600 нм (°, 1), 640 нм (+, 1) и 670 нм (2)

Кинетические характеристики затухания «марганцевой» полосы, как было установлено, также зависят от температуры (рисунок 4.11, 4.12). При комнатной температуре кинетики хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах, при понижении температуры происходит увеличение длительности свечения. При более низких температурах кинетика усложняется и в ней можно выделить два экспоненциальных компонента. При 120 К характеристическое время затухания первого и второго компонентов составляет 120 и 27 мс соответственно. Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению длительности обоих составляющих, при $T = 90$ К время затухания компонентов составляет: $\tau_1 \sim 180$ мс,

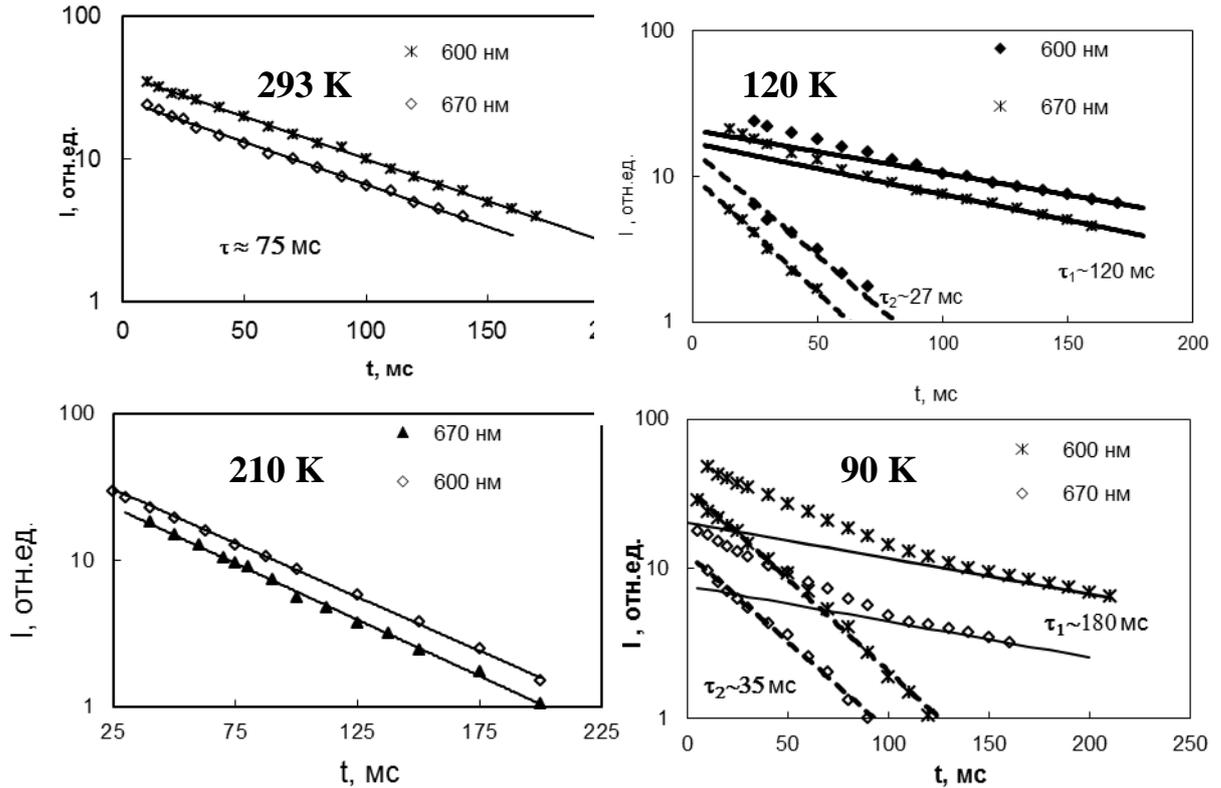


Рисунок 4.11 – Кинетики затухания свечения в области 600 и 670 нм в кристалле исландского шпата при температурах 293, 210, 120 и 90 К $\tau_2 \sim 35$ мс. Характер зависимости $\tau_1(T)$ для компонента затухания полосы 620 нм показан на рисунке 4.12.

Полоса свечения с максимумом при 620 нм однозначно интерпретируется многими авторами как внутрицентровое свечение примесных ионов марганца

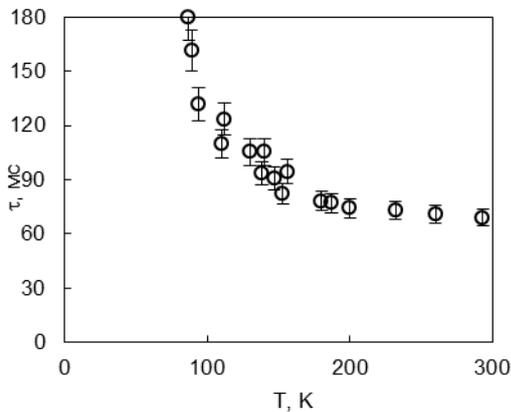


Рисунок 4.12 – Зависимость τ_1 люминесценции марганцевых центров ($\lambda = 620$ нм) в исландском шпате от температуры

Mn^{2+} , изоморфно замещающих кальций в решетке. Показано, что люминесценция обусловлена оптическим переходом с нижнего излучательного уровня 4T_1 на основной 6A_1 [25]. Известно, что изменение силы кристаллического поля приводит к изменению положения возбужденных уровней иона марганца ${}^4T_1(G)$ и ${}^4T_2(G)$ [265], поэтому координация окружения оказывает существенное влияние на спек-

тральное положение полосы свечения ионов марганца и в различных минералах λ_{\max} может меняться от 500 до 660 нм.

Факторов, вызывающих смещение максимума полосы излучения иона Mn^{2+} в длинноволновую область при понижении температуры кристалла исландского шпата может быть несколько. Возможно, что в ионе марганца в решетке кальцита осуществляются одновременно два электронных перехода с разных двух уровней 4T_1 и 4T_2 (рисунок 4.13), что соответствует двум полосам излучения, одна из которых преобладает при низких температурах, а другая – при высоких.

Можно предположить, что перевод электрона на верхний излучательный уровень происходит по тепловому механизму. При понижении температуры вероятность перевода иона марганца в возбужденное состояние 4T_2 уменьшается, происходит перераспределение вклада в излучение с верхнего уровня 4T_2 и низлежащего 4T_1 . В результате наблюдаемая при низкой температуре полоса излучения должна быть обусловлена излучательными переходами с 4T_1 , полоса излучения,

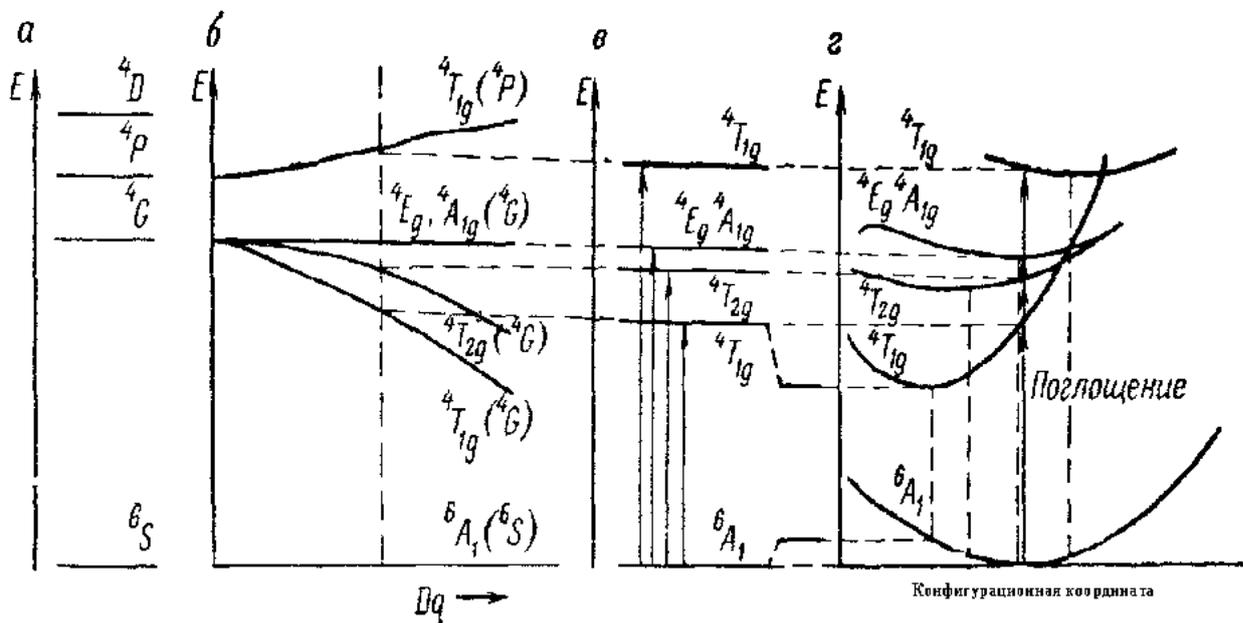


Рисунок 4.13 – Конфигурационные кривые иона марганца в кристалле: а – свободный ион Mn^{2+} ; б – уровни иона Mn^{2+} в кристалле в зависимости от силы кристаллического поля D_q ; в – уровни иона Mn^{2+} при определенном D_q ; г – электронные переходы в ионе Mn^{2+} [266]

согласно принятой схеме уровней иона марганца в кальците, должна быть смещена в более низкоэнергетическую область. Однако в [25] показано, что смещение,

обусловленное переходами с различных излучательных уровней должно быть существенно больше. Например, в минерале волластоните, где ион марганца находится в такой же координации, как и в кальците, полоса поглощения, обусловленная излучательным переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$, имеет максимум на 575 нм, а переход ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ответственен за полосу 630 нм. Поэтому представляется маловероятным, что смещение полосы свечения иона марганца на 30 нм в исландском шпате, обнаруженное нами, может быть обусловлено осуществлением излучательных переходов с различных уровней. К тому же авторами [25] было доказано, что при комнатной температуре полоса свечения обусловлена электронными переходами с первого возбужденного уровня 4T_1 на основной.

Существенным фактором, определяющим энергию электронных переходов, как уже отмечалось, является величина силы кристаллического поля, локальная симметрия центра свечения. Влияние симметрии окружения на параметры спектров излучения иона марганца установлено для многих кислородсодержащих систем. В [266] отмечается, что изменение в спектрах люминесценции Mn^{2+} обусловлено изменением его координации. При переходе от октаэдрической к тетраэдрической координации для ионов с d- конфигурацией, к которым относится Mn^{2+} , схема уровней остается одинаковой, изменяется сила кристаллического поля D_q . По сравнению с октаэдром в тетраэдре ($D_{q \text{ тетра}} = 4/9 D_{q \text{ окт}}$) с уменьшением D_q увеличивается энергия всех переходов [266, 267]. Соответственно, изменяется и положение определяющей его полосы излучения. В спектре флюорита в видимой области в большинстве спектров наблюдаются интенсивные полосы излучения центров Mn^{2+} : $\lambda = 480$ нм обусловлена центром с фторовым типом локального окружения (Mn_1^{2+}); $\lambda = 520\text{--}550$ нм – центрами Mn_2^{2+} , в структуру которых входят ионы кислорода [268]. В спектре кристаллов сульфида цинка, активированного марганцем, широкая полоса излучения на 580 нм состоит из трех подполос (557, 578, 600 нм), связанных с различным окружением ионов марганца в решетке ZnS [269].

Авторы [267] показали, что величина смещения максимума полосы люминесценции в кристаллических полях, в которых Mn^{2+} находится в различной координации, в случае, когда излучение происходит с одного и того же уровня, составляет 30–50 нм. По видимому, температура существенно влияет на квантовый выход люминесценции марганцевых центров в различной координации. Наиболее вероятной, с нашей точки зрения, является следующая ситуация. В кристалле исландского шпата присутствуют два типа центров свечения, образованных примесными ионами марганца в различной координации. Электронные переходы в обоих центрах осуществляются с одного излучательного уровня, при этом характер температурных зависимостей интенсивности излучения и временных параметров свечения в них различен. В исследованном временном интервале кинетика затухания при комнатной температуре описывается моноэкспоненциальной зависимостью. Это может свидетельствовать о том, что при $T = 293$ К наблюдается преимущественно свечение одного типа центра, максимум спектра которого лежит в более коротковолновой области. Вклад в излучение второго типа марганцевых центров при этих условиях, по-видимому, не значителен. Возможно, что свечение имеет малую длительность, и в условиях эксперимента выделить его кинетику на фоне интенсивного наносекундного свечения со сплошным спектром не удастся. При понижении температуры, как видно из представленных кинетик затухания (рисунок 4.11), регистрируется второй компонент, длительность которого также увеличивается и при $T = 30$ К составляет порядка 80 мс. Наблюдаемый спад интенсивности свечения в диапазоне температур ниже 200 К происходит за счет увеличения длительности свечения. При 30 К соотношение интенсивностей свечения марганцевых центров обоих типов таково, что максимум полосы излучения сдвинут в более коротковолновую область (650 нм) по сравнению с максимумом при комнатной температуре.

Симметрия центра также оказывает влияние на длительность послесвечения. Так, установлено [25], что вследствие запрещенности электронных переходов в ионе Mn^{2+} в высокосимметричных полях резко возрастает длительность свечения (до нескольких секунд). Наличие в исландском шпате двух типов марганцевых

центров в различной координации и с различными характеристиками затухания свечения является подтверждением этой точки зрения.

Длительное время послесвечения ионов марганца (единицы, десятки миллисекунд) характерно для многих люминесцирующих веществ [266, 269, 270]. Миллисекундная длительность послесвечения при неселективном способе возбуждения короткими наносекундными импульсами может лимитироваться следующими процессами: передачей энергии центру свечения (процесс возбуждения Mn^{2+}); электрон-фононными или тепловыми процессами, переводящими электрон с метастабильного на излучательный уровень (так как переход запрещен правилами отбора); миграцией созданных в решетке ЭВ в область взаимодействия с центром свечения. Вероятнее всего, кинетика послесвечения марганцевых центров при импульсном электронном возбуждении определяется внутрицентровыми процессами. Основанием для такого утверждения является близость времени затухания свечения в различных матрицах, в том числе сильно различающихся, например полупроводники (ZnS-Mn) и природные минералы. Близкое по значению время затухания свечения Mn^{2+} наблюдается при фотостимулированном возбуждении иона в зеленой полосе поглощения [269].

Для марганца характерна изменчивость не только спектральных, но и кинетических характеристик свечения. Например, по [267] время затухания свечения ионов марганца сильно зависит от типа минерала: родонит (Урал) – 30 мкс, родохрозит (Забайкалье) – 20 мкс, кальцит (Урал, Армения) – 40 мс, волластонит (Приморье) – 7 мс. Авторы работы [269] отмечают, что величина времени жизни в возбужденном состоянии марганцевых центров зависит от концентрации марганца в кристаллах и степени их дефектности. Наибольшими значениями τ обладают марганцевые центры в совершенных кристаллах с наименьшим числом дефектов. Это показатель того, что при близком расположении марганцевые центры, т. е. при больших концентрациях, взаимодействуют между собой.

Нами показано, что существует корреляция кинетических характеристик затухания свечения полосы 620 нм при импульсном электронном возбуждении с условиями формирования кальцитов, т. е. с их генетическим типом. Закономерно-

сти, характеризующие происхождение и степень чистоты кристаллов кальцита обнаруживаются при сравнении τ люминесценции различных образцов, представленных в таблице 4.3. Исследованные образцы можно разделить на несколько групп. В наиболее чистых кристаллах кальцита – исландском шпате (образец № 6) свечение имеет наибольшую длительность. Кинетика затухания данного свечения описывается экспонентой с характеристическим временем $\tau = 70$ мс при 293 К. В образцах 1, 15 время послесвечения – около 60 мс. С $\tau \approx 50$ мс затухает свечение в образцах 2, 3, 4, 5, 11, 13, 14. Образцы 7, 8 обладают самым коротким послесвечением – $\tau \approx 25$ –28 мс. Для группы розовых кальцитов характерно наличие нескольких составляющих в кинетике затухания свечения полос после импульсного электронного возбуждения.

Исходя из внутрицентрового характера затухания люминесценции, влияние условий происхождения различных образцов на длительность послесвечения ИКЛ также должно быть обусловлено внутрицентровыми процессами, которое, вероятнее всего, связано с изменением расстояния между метастабильным и разрешенным правилами отбора переходами в ионе Mn^{2+} . Такие изменения не скажутся в сильной степени на положении максимума полосы, так как энергетический зазор между возбужденным и основным состоянием значительно больше, чем между возбужденным и метастабильным уровнями. Этим можно объяснить высокую чувствительность иона Mn^{2+} к изменению координации окружения и силы кристаллического поля, которая отражается в изменении кинетических параметров затухания его люминесценции. В различных образцах кальцитов из-за разного набора дефектности в окружении марганца изменение положения уровней энергии происходит в разной степени, поэтому скорость перехода на излучательный уровень Mn^{2+} , а следовательно, и длительность послесвечения будут отличаться. Схемы уровней электронных переходов и их положение в зависимости от силы кристаллического поля (следовательно, и от ближайшего, в том числе дефектного, окружения) в Mn^{2+} [271] показаны на рисунке 4.13. Обнаруженная зависимость кинетических параметров затухания марганцевой полосы в кальцитах различного происхождения свидетельствует об изменении координации окружения ионов

Mn^{2+} и, как показано, может служить идентификационным признаком при определении генезиса образцов кальцитов.

Влияние на кинетику люминесценции иона марганца отжига под давлением в синтетическом кальците было исследовано в работе [272]. В образцах, подвергнутых отжигу при 400 °С в течение 6 ч, время затухания увеличивалось, отжиг в течение 663 ч приводил к некоторому уменьшению τ . Для ряда образцов отжиг не оказывал существенного влияния на время затухания. Авторы объясняют такое изменение времени затухания наличием безызлучательного этапа в процессе релаксации: $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$. Причины, приводящие к изменению процессов возбуждения и релаксации иона марганца в структуре кальцита, подвергнутого отжигу, не выяснены. Неэкспоненциальность кинетики затухания исследованных образцов кальцита также служит аргументом в пользу наличия дополнительного процесса в релаксации возбужденных примесных центров Mn^{2+} . Вклад этого процесса, скорее всего безызлучательного, будет различен в зависимости от особенностей структуры и примесного состава минерала. В работе [272] анализируется характер кинетики люминесценции центров Mn^{2+} в кальците и показано, что в некоторых кальцитах кинетика описывается растянутой экспонентой (stretched exponential). Такой подход использовался в работе [273] для описания кинетики люминесценции квантовых точек. Кроме того, в этой же работе было показано, что время затухания является функцией концентрации марганца.

В марганцевых минералах, структура которых состоит из двух- или трехмерных цепочек Mn-O-Mn , как показано в работе [267], происходит миграция энергии возбуждения по решетке. При наличии одномерных цепочек Mn-O-Mn миграция не происходит из-за запрета по спине. Авторы считают, что перенос энергии обусловлен обменным взаимодействием. В работе [268] был сделан вывод о преобладании обменного механизма над электрон-фононным в кристаллах KZnF_3 и KMgF_3 с примесью марганца. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллохимические особенности минерала могут оказывать влияние на процессы релаксации марганцевых центров свечения. Одним из существенных факторов

является наличие кислорода в структуре кристалла. Это доказывает и влияние термического отжига на кинетику люминесценции. Отжиг в первую очередь влияет на вхождение (сорбцию) кислорода в кристалл или его удаление.

4.1.6 Наведенное радиационное поглощение в кристаллах исландского шпата

Исландский шпат, как оптический материал, используется для производства оптических элементов различных приборов. Понимание процессов дефектообразования при работе в полях электромагнитного излучения в исландском шпате важно с практической точки зрения. Под действием электронного пучка наносекундной длительности в кристалле наводятся короткоживущие дефекты, переходное поглощение которых охватывает широкую спектральную область. Спектр наведенного электронным импульсом поглощения исследовался в спектральной области 250–700 нм в природных образцах исландского шпата, прозрачных при

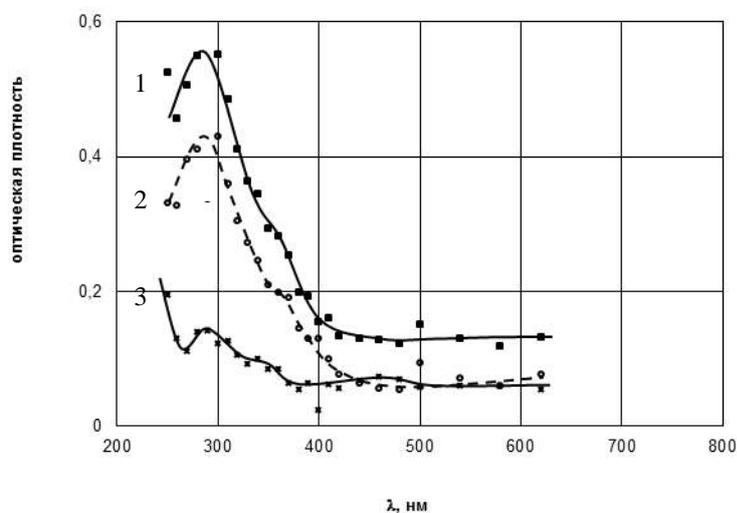


Рисунок 4.14 – Спектр оптического поглощения исландского шпата, наведенного электронным импульсом, через 10 нс (1), 20 мкс после облучения (2); 3 – разностный спектр 1 и 2, $T = 293 \text{ K}$

собственного поглощения образца.

На рисунке 4.14 представлены спектры наведенного поглощения, измеренные в момент окончания воздействия электронного импульса (кривая 1) и через

значениях $\lambda > 220 \text{ нм}$. Для измерения использовались тонкие пластинки кальцита (1–2 мм), отколотые по плоскости спайности кристалла. Спектр стационарного поглощения исходного образца, измеренный на спектрофотометре СФ-26, показан на рисунке 4.20. Как видно, при $\lambda < 220 \text{ нм}$ наблюдается резкое увеличение поглощения, которое обусловлено, по видимому, увеличением оптической плотности вблизи края соб-

20 мкс после окончания возбуждения (кривая 2). В спектрах доминирует широкая УФ-полоса, являющаяся суперпозицией элементарных полос с максимумами при 290 и 350 нм. Форма разностного спектра, которая демонстрирует поглощение коротковременных составляющих (кривая 3), практически дублирует форму спектров 1 и 2. В видимой области выраженных максимумов в спектре не наблюдается.

На рисунке 4.15 показаны кинетики релаксации наведенного поглощения исландского шпата при различных температурах, измеренные в максимуме полосы 290 нм. Характерными особенностями кинетики являются: сравнительно медленная релаксация оптической плотности и явное присутствие по крайней мере двух компонентов. Первый определяет релаксацию поглощения в микросекундном временном диапазоне. Вторым компонентом отвечает за релаксацию наведенного поглощения за времена большие нескольких минут (или даже десятков минут в зависимости от температуры).

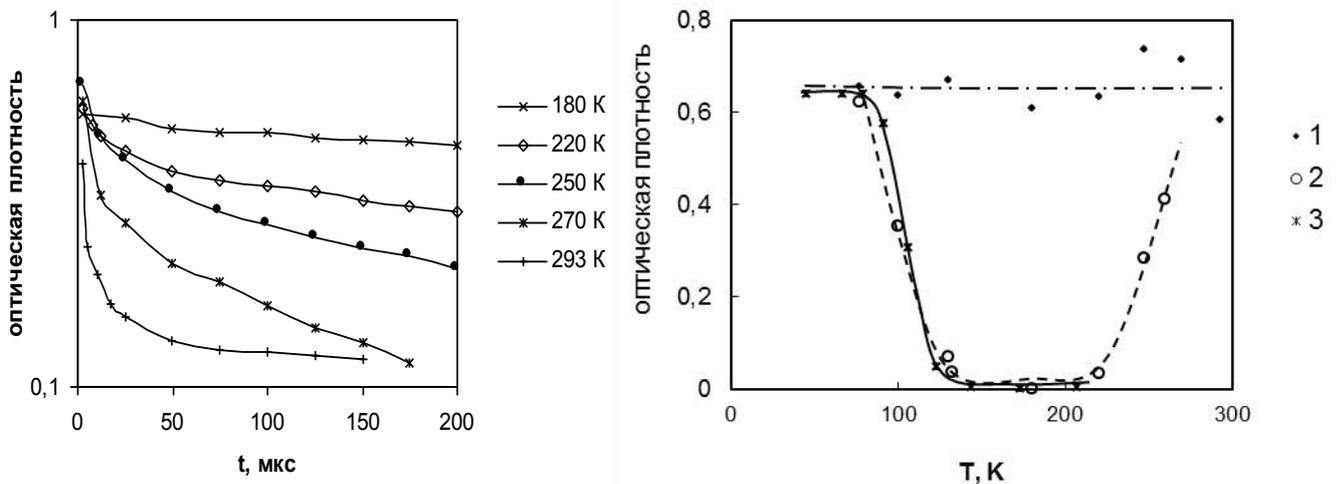


Рисунок 4.15 – Кинетика релаксации наведенного СЭП оптического поглощения в кристалле исландского шпата в полосе 290 нм (слева) и температурные зависимости наведенного оптического поглощения: 1 – оптическая плотность, измеренная через 2,5 мкс после импульса; 2 – остаточное поглощение, измеренное через 3 минуты; 3 – изменение оптической плотности при нагреве облученного образца

В видимой области спектра также наблюдается релаксация поглощения, поэтому практически все созданные за импульс центры окраски в исландском шпате в течение нескольких минут после окончания воздействия электронного пучка

отжигаются и образец восстанавливает исходный уровень светопропускания. Заметного увеличения остаточного поглощения после облучения серией импульсов (около 20 импульсов с плотностью энергии за импульс $\sim 0,1$ Дж/см⁻²) в процессе измерений в образце не обнаруживается – стационарные спектры поглощения облученных при 293 К и не облученных образцов идентичны. Однако из литературных источников известно, что при длительном облучении в этом материале центры, ответственные за полосы 290 и 350 нм, могут накапливаться в значительных количествах.

На рисунке 4.15 (справа) представлены закономерности изменения с температурой наведенного оптического поглощения в полосе 290 нм. Как следует из представленных результатов, суммарная оптическая плотность, измеренная в момент окончания возбуждающего электронного импульса, остается практически постоянной в исследованном температурном диапазоне 70–293 К (рисунок 4.15, кривая 1). Однако эффективность накопленных центров окраски, релаксирующих в минутном временном диапазоне (второй компонент релаксации), в значительной степени зависит от температуры. Измерение этого типа поглощения, представленного кривой 2 на рисунке 4.15 производилось по величине остаточного поглощения, измеренного через 10 мин после окончания электронного импульса. Из кривых 1 и 2 можно оценить соотношение между количеством центров, ответственных за полосу 290 нм, которые релаксируют в микросекундном и минутном временных диапазонах. Из кривой 2 на рисунке 4.15 следует, что в области 130–220 К долгоживущие центры, ответственные за полосу 290 нм, практически не накапливаются, а за пределами этого диапазона их количество, созданное за время действия электронного импульса, возрастает. Обнаружено, что эффективность образования дефектов с длительным временем разрушения в диапазоне 80–220 К коррелирует с кривой термического отжига центров, наведенных длительным облучением при низких температурах (кривая 3). Образец облучался серией импульсов при 40 К, затем производился его медленный нагрев со скоростью около 5 К/мин. В процессе нагрева измерялась оптическая плотность (светопропускание) образцов при $\lambda = 290$ нм. Из кривой 3 видно, что в области 40–80 К наведен-

ные центры стабильны, их отжиг происходит при нагреве в температурном интервале 80–120 К. В этом же температурном интервале происходит уменьшение эффективности создания центров, измеренных через 3 мин после окончания воздействия импульса электронов (кривая 2).

Описанные выше результаты исследований показывают, что при облучении с высокой эффективностью создаются радиационные дефекты, ответственные за полосы 290 и 350 нм, большая часть которых аннигилирует. Предположения относительно структуры дефектов, ответственных за поглощение в обнаруженных полосах, могут быть следующие: 1) нестабильные пары френкелевских дефектов; 2) собственные дефекты электронной подсистемы кристалла – электронные возбуждения, способные локализоваться в регулярных узлах или вблизи стабилизирующих примесей.

Пары френкелевских дефектов в материале могут создаваться по ударному или ионизационному (неударному) механизмам. Известно, что в ЩГК такие дефекты обладают похожими свойствами – эффективно создаются при облучении и основная часть их аннигилирует [38]. В случае ударного механизма генерации первичных дефектов авторы [230] пришли к выводу, что в карбонатах, к которым относится и кальцит, наиболее вероятным является образование дефектов Френкеля по кислороду. Энергия связи кислорода в кальците меньше, чем для кальция и равна 45 эВ. Минимальная энергия электрона, необходимая для смещения ионов кальция в кальците, равна $7 \cdot 10^5$ эВ, для смещения ионов кислорода – $2,4 \cdot 10^5$ эВ. Средняя энергия электронов используемого нами ускорителя составляет $2 \cdot 10^5$ эВ, то есть фактически ниже пороговой или сравнима с ней. Поэтому энергетические затраты на создание пары Френкеля по ударному механизму должны быть очень велики. В нашем случае приблизительная оценка затрат энергии на образование центра (по формуле Смакулы), ответственного за полосу 290 нм (с допущением, что сила осциллятора полосы близка к единице), показывает, что эта величина составляет около 10^3 эВ, что согласуется с данными в [235]. Поэтому, вероятнее всего, образование этих дефектов связано с ионизацией и возбуждением атомов (ионов) основы.

Генерация структурных нарушений (пар Френкеля) в исландском шпате по неударному механизму не обсуждалась и, по-видимому, затруднена, так как требует создания автолокализованных ЭВ с запасом энергии, достаточным для создания такой пары. Сведений об автолокализованных состояниях в этом материале нет. Образование дефектов, аналогов F-центров в ЩГК, в исландском шпате при облучении приводится в работах [230, 259]. Однако, каков механизм образования вакансий кислорода, не обсуждается. В стационарных спектрах поглощения облученных X-, γ -лучами и электронами образцов с примесью свинца наблюдается узкая и интенсивная полоса с $\lambda_{\max} = 243$ нм и нечеткие полосы поглощения в областях 280, 350, 400 и 480 нм, интенсивность которых растет с увеличением дозы облучения. При нагревании до 600 К все полосы поглощения (за исключением 243 нм) отжигаются. Полосы поглощения, по мнению авторов [259], при 340, 280 и 250 нм связаны с вакансиями кислорода в CO_3^{2-} группах, захватившими электроны, т. е. с оптическими переходами электронов в $[(\text{CO}_2)\text{V}_\text{O}^{2-}]$ центрах. Возможно, образование F-центров идет на дорадиационных или созданных по ударному механизму вакансиях. Оптическая плотность в УФ-полосах (290–300 и 350 нм), как отмечалось многими авторами, увеличивается с увеличением поглощенной дозы.

В работе [238] показано, что при отжиге на воздухе в диапазоне 400–1000 К величина поглощения уменьшается. Термообработка при температурах 1100–1300 К в атмосфере CO_2 приводит к обратному эффекту – увеличению УФ-поглощения. То есть образование дефектов возможно не только при воздействии ионизирующего излучения, но и при высокотемпературной обработке.

Полученный нами спектр наведенного за время действия электронного импульса поглощения качественно подобен измеренному в стационарных условиях спектру номинально чистого кальцита, облученного электронами с энергией 3 МэВ [235], γ -квантами [230, 236]. Авторы работ выделяют в спектре две полосы: анизотропную с максимумом при 290 нм и изотропную с максимумом при 350 нм. Так как положение ионов кальция в решетке изотропно, то полосу поглощения 350 нм связали с Ca^+ , а анизотропную полосу – с максимумом при 290 нм – при-

писали дырочным центрам CO_3^- . Образующиеся центры стабильны при 80 К. Дозовая зависимость интенсивности максимумов 290 и 350 нм обнаруживает постоянство их соотношения [235], обесцвечивание полос также происходит с одинаковой скоростью [260, 236]. По мнению авторов [235, 236], процесс образования центров окраски заключается в переходе электрона от анион-радикала CO_3^{2-} к иону кальция Ca^{2+} с образованием центров CO_3^- и Ca^+ . То есть при облучении образуется пара комплементарных (дырочный и электронный) дефектов в виде CO_3^- - и Ca^+ -центров. Однако более обоснованные доказательства отождествления полос 290 и 350 нм с этими центрами отсутствуют.

Наши результаты и проведенный анализ подтверждают это предположение. Кинетики релаксации поглощения обеих полос описываются одинаковым законом, что, вероятнее всего, соответствует аннигиляции именно комплементарных дефектов, большая часть которых аннигилирует в результате перезарядки, то есть при переходе электрона от иона Ca^+ к иону CO_3^- с восстановлением исходного состояния решетки. Степенная зависимость кинетики релаксации поглощения позволяет говорить о туннельном характере этого процесса, что вполне укладывается в эту модель аннигиляции.

Вероятность взаимодействия быстрого электрона с атомами облучаемого вещества определяется площадью элементарной мишени. Молекулярный ион CO_3^{2-} при взаимодействии с ионизирующим излучением выступает как цельная структурная единица с определенным числом электронов и площадью поперечного сечения. Этот фрагмент решетки состоит преимущественно из ионов кислорода. Поэтому вероятность взаимодействия с ними ускоренных электронов при облучении выше, чем с другими. Отсюда следует, что эффективность образования центров CO_3^- и Ca^+ при облучении может быть очень высокой.

Многими авторами отмечается, что анион-радикалы могут участвовать в образовании как дырочных, так и электронных центров. В кальците методом ЭПР обнаружено несколько типов центров, возникающих под действием радиации, образованных из анионов CO_3^{2-} : CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-} [243-246, 260]. В качестве стабилизаторов радикальных центров могут выступать примеси. Так, поглощение на

290 нм, по мнению [238], связано с центром CO_3^- , стабилизированным Mn^+ , изотропное поглощение в области 350 нм [251] – с ионами CO_3^{3-} , стабилизированными трехвалентными примесями Me^{3+} (Mn^{3+} , Ce^{3+}). В работе [276] в качестве стабилизирующей примеси рассматривают примесный ион свинца.

Как показывает анализ литературных данных, спектры оптического поглощения, в частности в УФ-области, слабо зависят от примесного состава. Примечательно, что при растворении исландского шпата полосы 290 и 350 нм исчезают, в спектре регистрируется только слабая полоса на 250 нм. Спектроскопия растворов проводилась в работе [238]. Отсутствие полос поглощения (290 и 350 нм) в спектрах растворов свидетельствует о том, что образование центров окраски в кристаллах связано с процессами переноса заряда между парами ионов.

Таким образом, вся совокупность полученных нами и известных из литературных источников результатов позволяет утверждать, что центрами, ответственными за метастабильное оптическое поглощение в ультрафиолетовой области (полосы 290 и 350 нм) при импульсном электронном облучении, являются собственные первичные радиационные дефекты в кристаллах исландского шпата. Примесные ионы в основном участвуют в создании центров окраски в роли ионов-компенсаторов. Из приведенных результатов исследований [277,278] следует также, что центры, ответственные за это поглощение, представляют собой пару комплементарных дефектов.

Характер исследованных температурных зависимостей эффективностей свидетельствует о том, что закономерности образования и эволюции первичных дефектов в кальците качественно подобны изученным в ионных кристаллах, поэтому для описания процессов их создания (эволюции) в кристаллах кальцита можно воспользоваться представлениями, развитыми в работах [38,101]. Одним из возможных вариантов первичной дефектности в кальците, как было отмечено, является создание в решетке кальцита генетической пары дефектов Ca^+ и CO_3^- при переносе заряда от анион-радикала к иону кальция. Независимость эффективности создания первичных дефектов в исландском шпате в широком температурном интервале, длительное время релаксации наведенной оптической плотности могут

свидетельствовать о туннельном механизме перезарядки компонентов пар. Основная доля созданных за время действия наносекундного электронного импульса первичных дефектов аннигилирует с последующим восстановлением решетки.

Измеренное через 3 мин после воздействия электронного импульса поглощение, очевидно, обусловлено созданными за импульс парами дефектов (электронно-дырочными парами), компоненты которых оказались локализованными на более глубоких ловушках, чем те, которые аннигилируют в микросекундном временном диапазоне. Возможно, в качестве стабилизаторов выступают присутствующие в образце примеси, роль которых обсуждена выше. Температурная зависимость эффективности создания этих более стабильных дефектов аналогична накоплению стабильных центров окраски в ионных кристаллах с решеткой каменной соли или рутила [38, 101, 279]. Этот факт позволяет следующим образом объяснить представленную на рисунке 4.15 (кривые 1, 2) температурную зависимость создания и накопления этих центров. При температурах ниже 80 К, по видимому, существуют (или создаются) ловушки, на которых и стабилизируется один из компонентов первичной пары дефектов. Поэтому в этой области температур накапливается наибольшее количество дефектов, часть которых также способна к аннигиляции, но с очень малой скоростью. Спад эффективности накопления первичных дефектов (оптическая плотность, измеренная через 3 мин) в диапазоне 80–120 К связан с аннигиляцией пары дефектов, происходящей, очевидно, в результате делокализации одного из компонентов генетической пары. В пользу этого утверждения свидетельствует совпадение температурного интервала отжига стабильных дефектов, созданных длительным облучением (рисунок 4.15, кривая 3).

Рост эффективности накопления при температуре выше 210 К можно связать с преобразованием подвижного компонента пары дефектов в стабильные центры. Этот процесс может определяться процессами пространственного разделения созданной пары (преодоления активационного барьера для разделения) или генерацией при температуре выше 210 К эффективных ловушек для подвижного компонента. Вероятнее всего, высвобождение из этих ловушек происходит, но с

низкой эффективностью. Поэтому при измерениях в минутном интервале после облучения мы их регистрируем, а при длительной выдержке при $T > 210$ К большая часть этих центров также отжигается.

Таким образом, нами установлено, что первичной радиационной дефектностью в кристаллах исландского шпата являются центры, ответственные за полосы поглощения 290 и 350 нм. По-видимому, эти полосы соответствуют паре элементарных дефектов. Центры создаются в результате ионизационных процессов и соответствуют электронно-дырочной паре с наиболее вероятной конфигурацией в виде CO_3^- - и Ca^+ -центров. Эффективность создания первичной дефектности практически постоянна в исследованном диапазоне температур. В результате последующей эволюции большая часть созданных пар аннигилирует (в исследованном временном интервале) по степенному закону, который, вероятно, может соответствовать туннельной перезарядке CO_3^- - и Ca^+ - центров. Часть их выживает за счет стабилизации на ловушках различного происхождения. Температурной зависимостью стабильности ловушек для компонентов созданной пары первичных дефектов объясняется температурная зависимость эффективности создания (или накопления) измеренных через 3 мин после облучения дефектов.

4.2 Люминесценция проб карбонатных пород

Кальциты, как породообразующие минералы, имеют важное значение с точки зрения практической минералогии. Образованием карбонатов, и в том числе кальцитов, сопровождаются многие геохимические процессы [218]. Разработаны кальцитометрические методы поисков месторождений полезных ископаемых [280], позволяющие по типоморфным признакам кальцитов определять месторождения. Катодолюминесцентные характеристики кальцитов могут использоваться для поиска месторождений углеводородного сырья [218].

Состав карбонатных пород, как правило, включает в себя кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ и магнезит MgCO_3 . В структуру этих минералов хорошо встраивается ион двухвалентного марганца. Ион Mn^{2+} , как было показано много-

численными исследованиями, является активным центром свечения и параметры его люминесценции зависят от его окружения в кристаллической решетке. Свойства иона марганца как центра свечения в различных минералах были детально изучены в работе [267]. В зависимости от состава матрицы, максимум спектра свечения марганца может варьироваться. Кроме того, нами (см. п. 4.1) идентифицирована сложная структура полосы свечения иона Mn^{2+} . Соответственно, спектрально-кинетические характеристики свечения могут отражать особенности строения того или иного минерала.

Спектры свечения кристаллов кальцита и магнезита при возбуждении СЭП показаны на рисунке 4.16 (а). Положение максимума «оранжево-красной» полосы, связанной со свечением марганца, в этих карбонатных соединениях отличается. Для кальцита характерен максимум на 610 нм, для доломита и магнезита – на ~650 нм. Спектральный контур полосы отличается от гауссовой формы, что предполагает сложный спектральный состав. Это может быть обусловлено наличием неэквивалентных центров свечения: ион марганца может находиться в узле решетки либо в междоузлии. Кроме того, локальное кристаллическое поле окружения иона марганца определяет энергетический зазор между излучательными уровнями 4T_1 и 4T_2 и основным состоянием. В работе [25] показано, что ион марганца в структуре карбоната кальция может встраиваться в различные узлы кристаллической решетки, образованные разнотипные дефекты излучают в «зеленой» и «красной» спектральной области.

Различные физико-химические условия формирования карбонатных пород способствуют формированию того или иного типа дефекта в кристаллах. Соотношение количества дефектов может служить индикатором определенных процессов геофизических процессов. Соответственно, изоморфно замещая ион кальция или магния в решетке, ионы марганца образуют центры свечения с различной симметрией окружения в решетке кальцита и магнезита.

На рисунке 4.16 приведены спектры проб карбонатных пород различного типа. Максимум и форма спектра различны для каждого образца. В спектре можно выделить две на элементарные составляющие, соответствующие излучению марганцевого центра в кальците ($\lambda_{\max} = 610$ нм) и магнезите ($\lambda_{\max} = 650$ нм). Соотношение интенсивностей данных полос различно для каждой пробы. Можно предположить, что соотношение полос косвенно должно коррелировать с содержанием каждого типа минерала в породе (кальцита, магнезита), с учетом того, что кон-

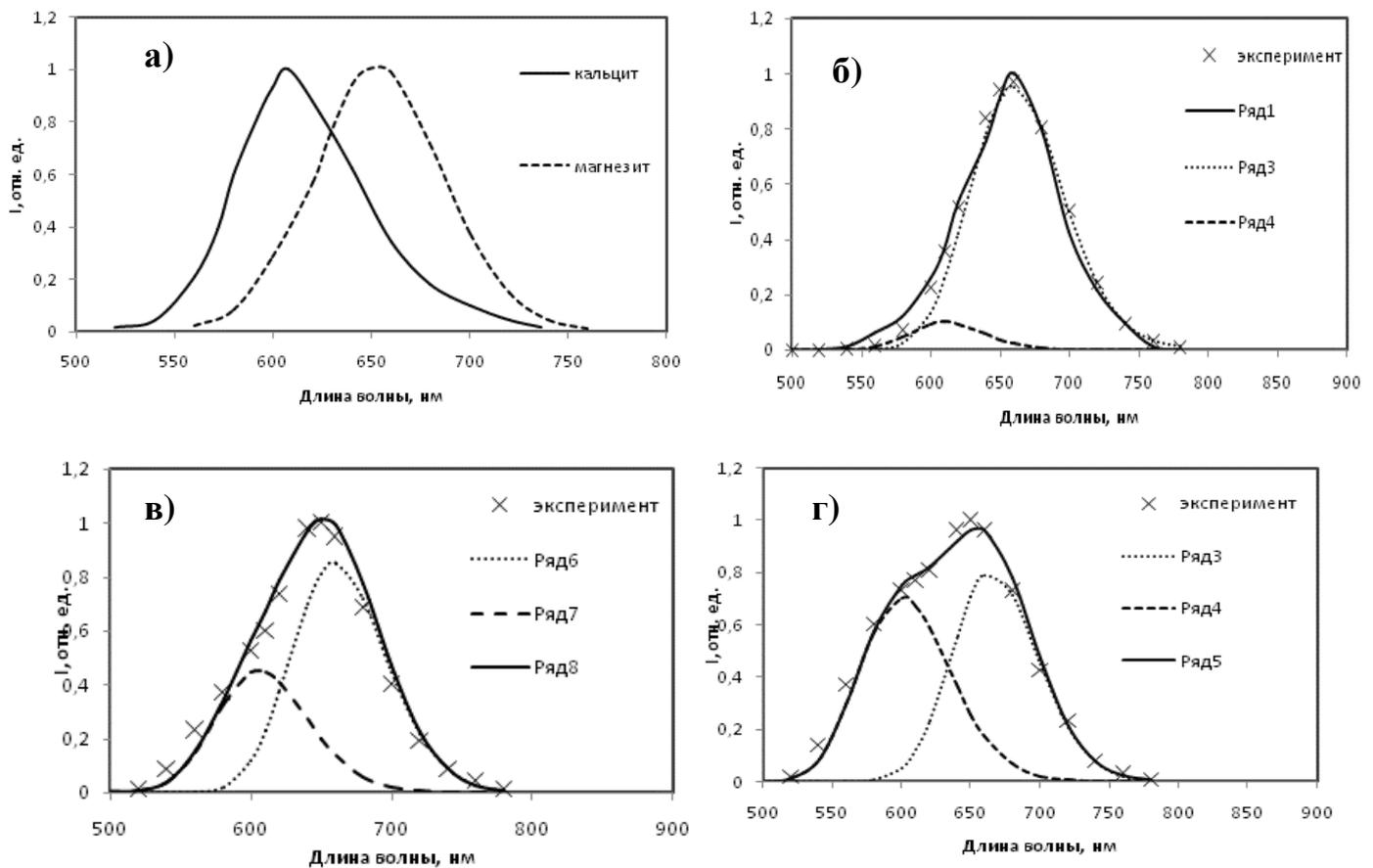


Рисунок 4.16 – Спектры ИКЛ минералов кальцита, магнезита (а) и проб карбонатных пород (б, в, г). Маркеры – экспериментальные данные, штриховые линии – разложение на гауссианы

центрация марганца каждой разновидности минералов будет примерно одинакова. Так, на рисунке 4.16 (б) преобладает полоса на 650 нм, на рисунке 4.16 (г) соотношение I_{610}/I_{650} примерно одинаковое. Таким образом, спектральный анализ карбонатных пород типа доломита, содержащих в себе различное количество кальцита и магнезита, позволяет оценить относительное содержание компонентов по соотношению полос свечения, характерных для CaCO_3 и MgCO_3 .

4.3 Выводы

Проведенные исследования спектральных и кинетических характеристик люминесценции и поглощения в кальцитах и карбонатных породах при облучении сильноточным электронным пучком позволяют сделать следующие выводы:

1. Идентификационные признаки импульсной катодолюминесценции (изменение спектров со временем после импульса возбуждения, время затухания свечения в характеристических полосах кальцитов и карбонатных пород являются высокоинформативными, существенно дополняют базу данных диагностических характеристик и типоморфных свойств минералов.

2. Установлена корреляция кинетических характеристик затухания свечения марганцевой полосы 620 нм при возбуждении электронным пучком с условиями формирования кальцитов. Различие времени затухания свечения наблюдается в результате изменения ближайшего окружения иона Mn^{2+} в кальцитах из-за особенностей дефектной структуры матрицы и процессов переноса электронного возбуждения.

3. Полосы поглощения 290 и 350 нм в кристаллах исландского шпата обусловлены первичными радиационными дефектами в виде связанных пар Ca^+ и CO_3^- , релаксация наведенного поглощения происходит по туннельному механизму.

4. Широкополосная люминесценция кальцитов в видимой спектральной области с наносекундным временем затухания связана с процессами возбуждения и релаксации комплексных дефектов, образованных разнозаряженными оксианионами, ассоциированными с примесными ионами-компенсаторами.

ГЛАВА 5 СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ СИЛИКАТОВ

Кристаллы группы силикатов являются составной частью многих пород и руд, т. к. формируются в весьма широком диапазоне геофизических процессов. Силикаты принимают участие в формировании интрузивных и эффузивных изверженных (магматических) пород, осадочных пород, кристаллических сланцев, пегматитов и жильных пород. С точки зрения химического состава их рассматривают как алюмосиликаты калия, натрия, кальция, бария, содержащие примеси других элементов (литий, цезий, рубидий, магний, железо, титан и др.). Условиями кристаллизации определяются их физико-химические и оптико-люминесцентные свойства, что позволяет устанавливать корреляционные связи свойств кристаллов с их предысторией. Полевые шпаты считают «геологическими термометрами», позволяющими судить о тепловой и химической истории содержащих их пород. Для установления корреляционных связей необходимы детальные исследования закономерностей проявления тех или иных свойств в их связи с условиями формирования. Вариации содержания примесей (в пределах трех-четырех порядков), особенности строения кристаллической структуры, их оптические и люминесцентные свойства могут служить идентификационными признаками минералов. В данной работе исследовались несколько типов полевых шпатов, топазы, кристаллы сподумена и чароита. Такой набор образцов позволит выявить как общие характеристики группы минералов, так и их индивидуальные свойства.

5.1 Катодолюминесценция полевых шпатов

5.1.1 Структура и свойства полевых шпатов

Полевые шпаты (ПШ) относятся к группе силикатов с кристаллической структурой каркасного типа. Для полевых шпатов характерны широкие изоморфные схемы замещения, образование доменов. Кремний в кристаллической решетке может быть заменен другими катионами, чаще всего алюминием, а также трёхвалентным железом, хромом, титаном, германием, цирконием. По характеру строения кристаллической решетки полевые шпаты можно отнести к низкосимметричным структурам. Химический состав ПШ определяется отношением содержания компонентов в системе: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, общая формула – $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Al}_{2-(x+y)}\text{Si}_{2+(x+y)}\text{O}_8$. Кристаллическая решетка образует трёхмерный каркас (рисунок 5.1) на основе чередующихся кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров. Анионный радикал имеет формулу $(\text{AlSi}_3\text{O}_8)^-$, в каждой четверке один из тетраэдров, как правило, занят алюминием. В вершинах тетраэдров размещаются ионы кислорода, расстояние от вершины до центра в кремне-

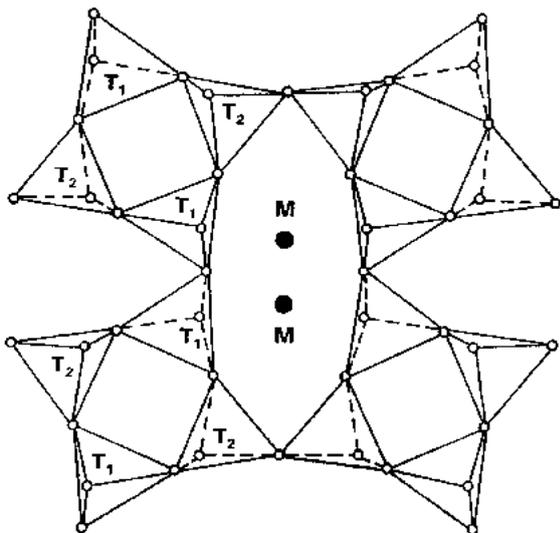


Рисунок 5.1 – Фрагмент кристаллической решетки ПШ: T_1 и T_2 – не эквивалентные тетраэдры, ионы кислорода расположены в вершинах, катионы металлов (M) – в «пустотах» каркаса

кислородных тетраэдрах составляет 0,161 нм, в алюмокислородных – 0,174 нм. Не эквивалентные тетраэдры T_1 и T_2 (рисунок 5.1) различаются расположением относительно атомов калия. В крупных пустотах каркаса размещают одновалентные катионы калия и натрия K^+ и Na^+ (соотношение $\text{Al}:\text{Si} = 1:3$) либо двухвалентные катионы кальция и бария Ca^{2+} и Ba^{2+} (при $\text{Al}:\text{Si} = 1:2$) (ионы металла M на рисунке 5.1).

В группе ПШ выделяют щелочные, калий-натриевые ПШ – твёрдый раствор соединений KAlSi_3O_8 и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, и пла-

гиоклазы, кальциево-натриевые ПШ – твёрдый раствор соединений $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Сложное соотношение состава минералов (главных компонентов и примесей), различная упорядоченность распределения Al и Si по структурным положениям, возможность распада твердых растворов определяют существование множества разновидностей полевых шпатов. В работе изучены минералы из группы щелочных ПШ и плагиоклазов: микроклин и альбит.

Микроклин. $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, калий-натриевый ПШ. Вследствие существенного различия размеров ионов K^+ (0,133 нм) и Na^+ (0,098 нм) условием изоморфизма калия и натрия является высокая температура и большая скорость кристаллизации. Медленное снижение температуры может приводить к распаду первоначальной гомогенной кристаллической фазы на две: существенно калиевая основная фаза (микроклин), дополнительная натриевая фаза (альбит). В таком случае будет образовываться кристалл микроклина с пертитами, пластинчатыми вростками альбита. Разновидность микроклина сине-зеленого или зеленого цвета называют «амазонитом».

Альбит. Минерал, относящийся к плагиоклазам. Встречаются два крайних минеральных вида в группе плагиоклазов – альбит $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и анортит $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Возможность гетеровалентного изоморфизма по схеме $\text{Na}^+(\text{Si}^{4+}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{Al}^{3+})$ обуславливает существование промежуточных по составу минералов. Состав плагиоклазов обозначают номером, характеризующим процент анортитовой составляющей в смеси. Всего установлено 100 номеров плагиоклазов, условно разделенных на кислые (номера от 0 до 30), средние (30–70) и основные (70–100) плагиоклазы. В альбите доля анортитовой молекулы составляет от 0 до 10 %.

Таблица 5.1 – Параметры элементарной ячейки полевых шпатов

Название минерала	Длины ребер элементарной ячейки, Å			Углы между кристаллографическими осями		
	A_0	B_0	C_0	α	β	γ

Микро- клин	8.44	13.00	7.21	90 ⁰ 07'	115 ⁰ 5 0'	89 ⁰ 55'
Альбит	8,23	13,00	7,25	94°03'	115°5 6'	91°12'

Кристаллизация ПШ происходит в моноклинной или триклинной сингонии. По морфологическим признакам различные виды ПШ незначительно отличаются друг от друга. По рентгенометрическим исследованиям также обнаруживается большое сходство кристаллической структуры всех типов ПШ. Все разновидности минералов ПШ имеют относительно низкие показатели преломления и большую твердость (6–6,5); для них характерна совершенная спайность по двум направлениям, которые пересекаются под углом ~ 90 %. Для полевых шпатов, как правило, характерна преимущественно светлая окраска.

Основные типы горных пород (эффузивные, интрузивные, метаморфические, осадочные) сложены в значительной степени полевыми шпатами. Поскольку полевые шпаты участвуют во всех процессах породо- и рудообразования, они являются важным источником генетической информации [282–288]. ПШ метаморфических и магматических пород различного состава являются минералами – носителями фоновых содержаний золота ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-7} %) и могут служить источником информации в поиске золоторудных проявлений [289].

Широкие вариации состава и свойств используются как информационные параметры при геолого-петрографических исследованиях массивов метаморфических и магматических пород. Термодинамические характеристики ПШ необходимы для геохимических построений, исследования распределения элементов между фазами, транспорта элементов в гидротермальных растворах. Учет структурных особенностей ПШ позволяет проводить оценку условий происхождения содержащих их пород. ПШ проявляют чувствительность к температурам кристаллизации, что дает возможность использовать их свойства в качестве геотермометра. Соотношение изотопов $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ калиево-натриевых полевых шпатов служит индикатором для определения абсолютного возраста горных пород.

Сведения о типоморфных свойствах ПШ, характеризующих геологические и физико-химические условия минералообразования, являются необходимым условием для решения весьма широкого круга геолого-минералогических задач. Одним из типоморфных свойств, хорошо проявляющихся в ПШ, является люминесценция.

Люминесцентные свойства ПШ активно исследуются [289-302]. В большинстве случаев, исследования были проведены с использованием рентгеновского возбуждения. Большой вклад в изучение природы центров свечения в ПШ был сделан Н.Н. Борозновской (ТГУ). Особенности строения кристаллической структуры ПШ предполагают возможность существования многообразных примесно-вакансионных группировок, различных катионных и анионных вакансий, образующихся при энергетическом воздействии оптически активных электронных и дырочных центров.

Условия образования ПШ существенным образом влияют на люминесцентные свойства. Интенсивность свечения в полосе 285 нм (Tl^+ , Pb^{2+}) растет от безрудных к рудным альбитовым пегматитам, что дает возможность использовать этот признак при оценке редкометалльных жил [293]. Интенсивность данной полосы излучения коррелирует с содержанием рубидия и цезия в минералах. Примесные ионы марганца Mn^{2+} чаще люминесцируют при рентгеновском возбуждении в плагиоклазах, чем в калиевых полевых шпатах. Эта особенность связана с кислотностью-щелочностью минералообразующей среды [303].

Окислительно-восстановительные условия среды в процессе минералообразования оказывают значительное влияние на люминесцентные свойства ПШ. С увеличением кислотности увеличивается интенсивность свечения ионов железа Fe^{3+} [304], а полоса излучения марганца исчезает. Полоса свечения Cr^{3+} на 880 нм характерна для ПШ слюдоносной формации [295]. Отсутствие или малая концентрация иона Cr^{3+} в калиевых полевых шпатах глубинных формаций объясняются повышением валентности хрома в окислительных условиях. ПШ с пониженным содержанием Cr^{3+} формируются в восстановительной среде.

К настоящему времени в полевых шпатах установлено несколько основных типов центров свечения, образующихся либо в результате внедрения в кристалл примесных ионов (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} , Tl^+ , Pb^+), либо при стабилизации дырки на одном из атомов кислорода алюмокремниевых тетраэдров (SiO_4^{3-} , AlO_4^{4-}) с различным типом компенсации избыточного заряда. В таблице 5.2 приведены спектральные характеристики идентифицированных в ПШ центров свечения.

Таким образом, можно видеть, что люминесцентные характеристики ПШ обладают значительным информационным потенциалом и могут эффективно использоваться в качестве информативных параметров в генетической, поисковой и технологической минералогии. Однако существующие проблемы в идентификации проявляющихся полос излучения, как, например, наложение некоторых полос собственного и примесного происхождения (Eu^{2+} и SiO_4^{3-}), неоднозначное положение максимума собственных центров, не позволяют в полной мере использовать информационный потенциал люминесцентных свойств.

Таблица 5.2 – Центры свечения в полевых шпатах

Центр свечения	Полоса свечения, нм	Метод	Ссылки
Tl^+	285 (287)	РЛ	248
Pb^{2+} (Pb^+)	285	РЛ	305
Ce^{3+}	330, 355, 490	КЛ	114
Eu^{2+}	420	КЛ, РЛ, ТЛ	114
Cu^{2+}	420 ± 5	ТЛ, РЛ, КЛ	114
$\text{Al-O}^-\text{Al}$	450–480	ТЛ, РЛ, КЛ	266
AlO_4^{4-}	450–490		248
Ti^{4+}	460 ± 10 , 450	КЛ, РЛ	114
Ga^{3+}	500	КЛ	114
$\text{O}^-\text{-Si}\dots\text{M}^+$	500–510	ТЛ, РЛ	266
SiO_4^{3-}	390–400	РЛ	248
Mn^{2+}	559, 570 ± 5 , 540–561, 550–565	РЛ КЛ	266, 303 114

Таблица 5.2 – Центры свечения в полевых шпатах

Центр свечения	Полоса свечения, нм	Метод	Ссылки
Fe^{3+}	700 ± 10, 705–730, 700–780, 690–760, 680–745, 688–740	РЛ, КЛ	304
Sm^{3+}	Несколько пиков	РЛ, КЛ	266
Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+}	Несколько пиков	КЛ	114
?	860	РЛ, КЛ	114
Cr^{3+} (Pb^+)	880	РЛ	295

О кинетических характеристиках люминесценции различных типов центров свечения информация в научной периодике представлена весьма ограниченно. Поэтому исследование люминесценции ПШ методами спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком представляется актуальным.

Образцы ПШ для исследований были предоставлены доц. Н.Н. Борозновской (Томский государственный университет), проф. А.Ф. Коробейниковым (ТПУ), доц. И.С. Соболевым (ТПУ). Для части образцов было оценено содержание элементов-примесей методом количественного спектрального анализа (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Содержание примесей в образцах полевых шпатов

Элементы - примеси	Содержание примесей, г/т		
	Альбит		Микроклин
	АШ-5	АШ-15	МШ-26
Ti	70	50	50
Mn	110	100	100
Zn	36	40	30
Na	13	36	6
Sn	–	4	–
Pb	68	40	101
Be	4	20	20

Cu	He опр.	He опр.	He опр.
Nb	20	12	10
Co	30	22	–
Zr	He опр.	He опр.	He опр.

Примечание: «–» – элемент находится в содержании ниже порога обнаружения;

«He опр.» – элемент не определяется в пробе.

5.1.2 Спектрально-кинетические характеристики люминесценции полевых шпатов

5.1.2.1 ИКЛ альбитов

Исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции были проведены для четырех типов альбитов: АК-12/1, АК-12/2 (калбинское месторождение), АШ-5, АШ-15 (таблица 5.3).

В начальный момент времени после возбуждения импульсным потоком электронов спектры исследованных образцов альбита АШ-5 и АШ-15, измеренные при комнатной температуре, одинаковы (рисунок 5.2, кривая 1). Доминирующей является полоса свечения с максимумом на 330 нм с наносекундной кинетикой затухания. Кинетические характеристики релаксации свечения одинаковы во всех исследованных образцах. В спектре, измеренном через 0,2 мкс после окончания воздействия импульса радиации, доминирующей становится полоса

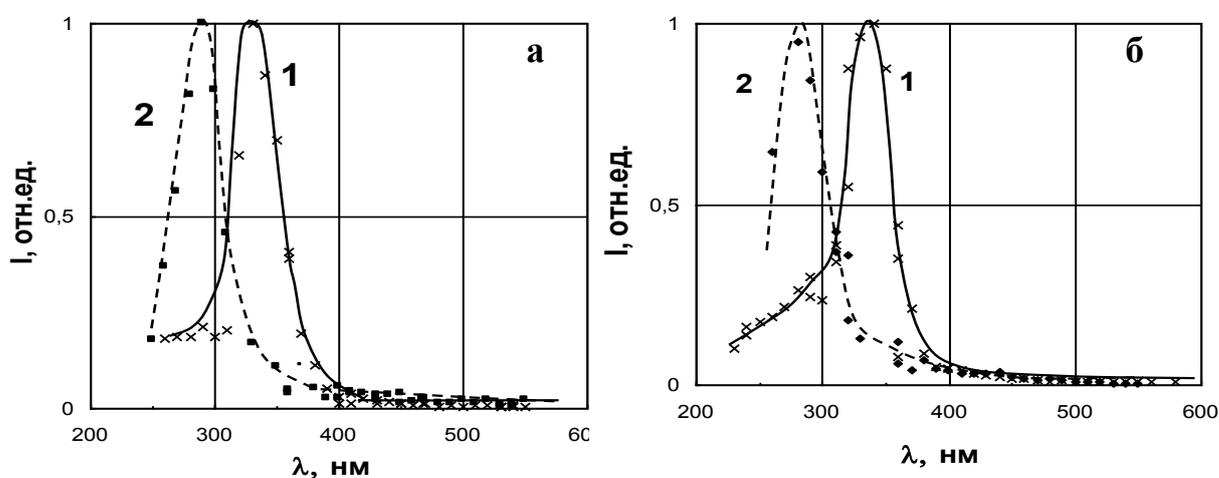


Рисунок 5.2 – Спектры ИКЛ альбита АШ-15 (а) и АШ-5 (б) при $T=293$ К: 1 – в начальный момент времени после облучения, 2 – через 0,2 мкс

свечения с $\lambda_{\max} = 285$ нм (рисунок 5.2, кривая 2). Интенсивность свечения в этой полосе примерно на порядок меньше интенсивности свечения в полосе 330 нм. Кинетика затухания полосы 285 нм описывается экспоненциальной зависимостью с характеристическим временем $\tau = 0,35$ мкс. Спектральные и кинетические характеристики релаксации свечения в этой полосе одинаковы для всех типов альбитов.

В спектрах свечения альбитов АШ-5, АШ-15, измеренных через 1 мс после импульса облучения (рисунок 5.3, в, г), регистрируется интенсивное свечение с максимумом 730 нм. Кинетика затухания свечения на 730 нм одинакова в обоих образцах и может быть описана экспонентой с характеристическим временем 2–

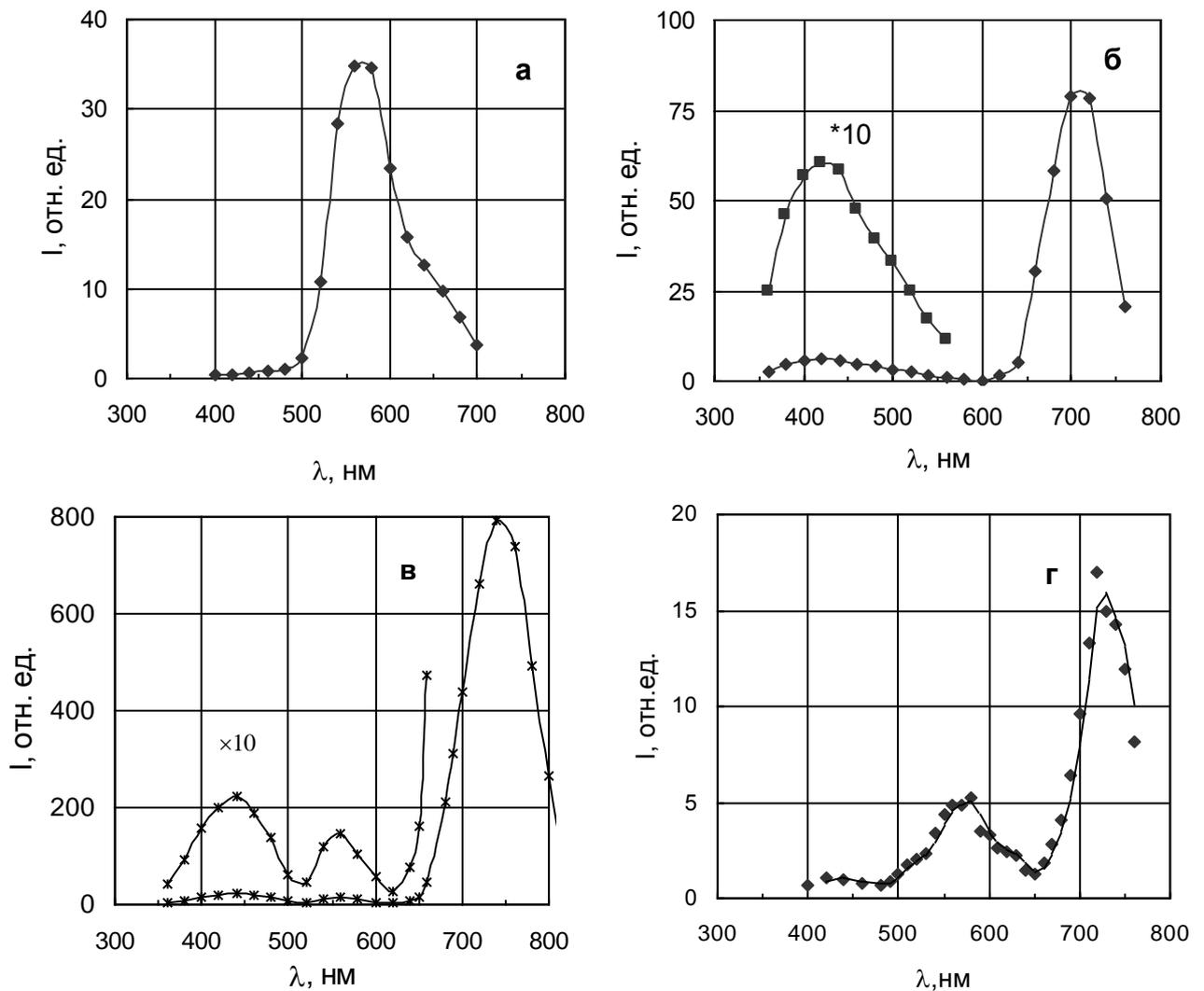


Рисунок 5.3 – Спектры ИКЛ альбитов, измеренные через 1 мс после импульса возбуждения: а – АК-12/1, б – АК-12/2, в – АШ-15, г – АШ-5

2,4 мс. Полоса свечения в области 560 нм также проявляется в альбитах АШ-5 и АШ-15. Интенсивность свечения в этой полосе относительно полосы 730 нм выше для образца АШ-5. Время затухания данного свечения составляет около 8 мс. Для этих двух минералов фиксируется также полоса излучения в области 430 нм, интенсивность которой мала по сравнению с полосой 730 нм, время затухания составляет 7 мс.

Закономерности распределения энергии излучения по спектру для альбитов АК-12/1 и АК-12/2 из калбинского месторождения несколько иные. В спектре миллисекундного свечения образца 12/1 выделяется интенсивная полоса с максимумом на 560 нм, в кинетике релаксации присутствуют два компонента с $\tau_1 = 8,8$ мс и $\tau_2 = 17$ мс. Полоса не симметрична, в области 620–650 нм можно выделить дополнительный слабый пик. В спектре ИКЛ образца 12/2 наблюдаются два максимума: на 420 нм ($\tau = 4,7$ мс) и на 710 нм ($\tau = 13,5$ мс), причем более интенсивна полоса излучения на 710 нм.

При охлаждении альбитов до 24 К в их спектрах наблюдается одинаковый набор полос излучения: 230, 330 и 390 нм. Соотношение интенсивностей обнару-

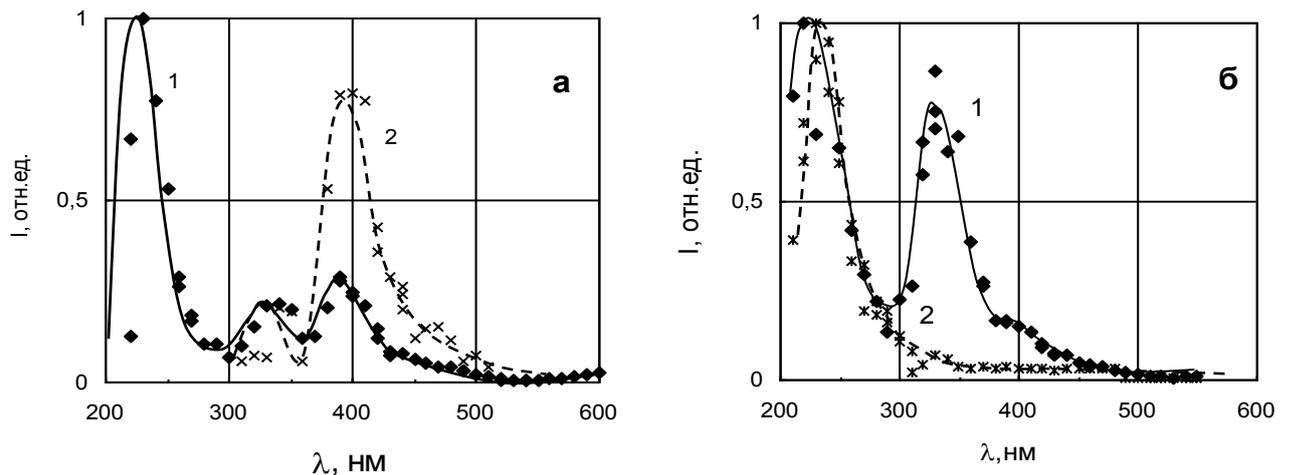


Рисунок 5.4 – Спектры ИКЛ альбитов АШ-5 (а) и АШ-15 (б) при $T = 24$ К:
 1 – в начальный момент времени после облучения;
 2 – через 1 мкс после облучения

женных полос являются индивидуальной характеристикой каждого типа минера-

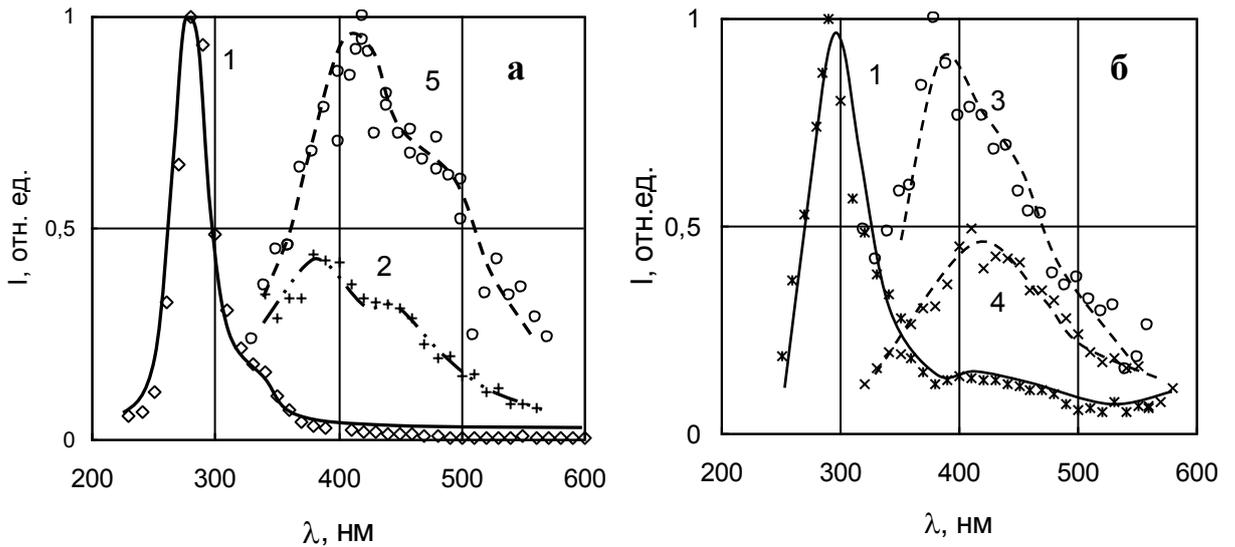


Рисунок 5.5 – Спектры ИКЛ микроклина МШ-26 (а) и микроклина МВ-61 (б): 1 – в начальный момент времени; 2 – через 1 мкс; 3 – через 2 мкс; 4 – через 4 мкс; 5 – через 10 мкс после облучения, $T = 293$ К

ла. Спектры свечения образцов АШ-5 и АШ-15, измеренные в области 300–600 нм в различные моменты времени после облучения при 24 К представлены на рисунке 5.4. В начальный момент времени для обоих образцов альбита в спектре доминирует полоса излучения 230 нм (рисунок 5.4, кривая 1). Для альбита АШ-5 характерно, что полосы свечения на 330 и 390 нм близки по интенсивности.

В спектре люминесценции образца АШ-15 полоса 330 нм более интенсивна, свечение в области 390 нм в примерно в пять раз слабее. Через 1 мкс после импульса возбуждения в спектре образца Ш-5 доминирующей становится полоса излучения с максимумом на 390 нм (рисунок 5.4, а, кривая 2), в то время как в образце Ш-15 доминирующей остается полоса с $\lambda_{\max} = 230$ нм (рисунок 5.4, б, кривая 2). Кинетика затухания свечения в полосе 230 нм является многокомпонентной: присутствует наносекундный компонент с $\tau < 500$ нс и микросекундный с $\tau \sim 4$ мкс. Свечение в полосе на 330 нм коротковременное и затухает в наносекундном временном диапазоне. Кинетические параметры затухания для двух образцов альбита идентичны.

5.1.2.2 ИКЛ микроклинов

В спектрах ИКЛ исследованных образцов микроклина в начальный момент времени после возбуждения наблюдается интенсивная полоса 285 нм (рисунок 5.5, кривая 1). Временные параметры затухания данного свечения одинаковы, кинетика описывается экспоненциальной зависимостью с характеристическим временем релаксации 0,35 мкс.

Наблюдение временной эволюции ИКЛ (рисунок 5.5) демонстрирует следующее: для микроклинов МВ-61 и МШ-26 в спектрах, измеренных через 1–2 мкс, наблюдается полоса люминесценции с максимумом в области 390 нм (рисунок 5.5, кривые 2, 3). Для образца МВ-61 в спектре, измеренном через 4 мкс (рисунок 5.5, кривая 4), максимум излучения приходится на 420 нм. Для микроклина МШ-26 в кинетике затухания характерно наличие длинновременных составляющих, которые присутствуют в спектре, измеренном через 10 мкс (рисунок 5.5, кривая 5), в области 500 нм также присутствует дополнительный пик свечения.

Как видно из представленных результатов, имеет место сложное преобразование спектров в области 350–550 нм. Широкие полосы в этой области спектра сложно разделить на элементарные. Кинетика затухания, как правило, многокомпонентна. Нами измерены кинетические кривые в наиболее характерных участках спектра. Характеристики затухания приведены в таблице 5.4.

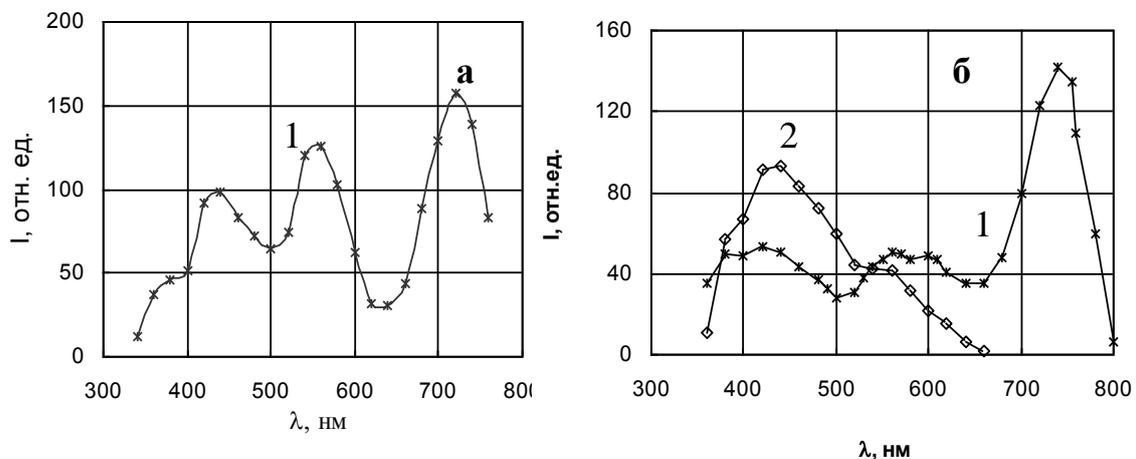


Рисунок 5.6 – Спектры ИКЛ микроклинов МВ-61 (а) и Ш-26 (б), измеренные через 1 мс (1) и 40 мс (2) после возбуждения

Исследовались спектры свечения, обусловленные центрами с более длительными временами затухания (миллисекундный временной диапазон) (рисунок 5.7). Спектральный состав излучения в области 400–800 нм определяется тем же набором полос, которые фиксируются в спектрах альбитов: 430, 560 и 720 нм. Соотношение интенсивностей полос меняется от образца к образцу и является индивидуальной характеристикой минерала.

Свечение в области 560 нм происходит по закону, близкому к экспоненциальному с характеристическими временами 7–7,5 мс. Полоса с максимумом 720 нм является наиболее интенсивной во всех образцах микроклинов, время затухания имеет величину порядка 2,5–3 мс. Кинетика затухания полосы свечения 430 нм многокомпонентная. Обнаружена особенность кинетики затухания образца МШ-26, в которой присутствует компонент с τ более 100 мс. Спектр этого компонента показан на рисунке 5.6, 2.

В ближней инфракрасной области в спектре микроклинов также регистрируется полоса свечения с максимумом на 890 нм. Кинетические параметры для образцов с различной предысторией несколько различаются: для образца МШ-26 $\tau = 9,7$ мкс, для образца МВ-61 $\tau = 16,5$ мкс.

Исследованы люминесцентные свойства разновидности микроклинов – амазонита различной окраски. На рисунке 5.7 представлены спектры, измеренные в различные моменты времени после окончания возбуждения. В начальный момент времени после импульса радиации спектры свечения двух типов амазонита подобны. Доминирующей в них является полоса в ультрафиолетовой области с максимумом на 285 нм. В кинетике затухания этой полосы присутствуют две стадии: быстрая (наносекундная) и более медленная (с $\tau = 0,3$ мкс).

В видимой области спектра излучения наблюдаются некоторые различия. В спектре голубого амазонита выделяется пик свечения на 390 нм, и свечение в красной области (рисунок 5.7, 4). Для зеленого амазонита в области 370–500 нм характерен сплошной спектр (рисунок 5.7, 5).

В спектрах свечения амазонитов, измеренных в микросекундном временном диапазоне после возбуждения, УФ-полоса практически погашена (рисунок 5.8, 2, 3). В голубом амазоните через 1 мкс после возбуждения доминирует свечение в красной области. Полосы на 450 и 510 нм являются доминирующими в образце зеленого амазонита. Спектры люминесценции зеленого и голубого амазонита, измеренные через 1 мс (рисунок 5.8), почти одинаковы – интенсивная полоса на 730 нм присутствует в обоих образцах (с постоянной времени $\tau = 1,4$ мс). Фиксируется широкая полоса излучения с максимумом 440 нм, временные параметры затухания которой для зеленого и светло-голубого амазонитов одинаковы – 7 мс. В спектре зеленого образца наблюдается слабый пик свечения на 540 нм (рисунок 5.8, а). Кинетические характеристики затухания полос в спектрах ИКЛ всех исследованных образцов полевых шпатов приведены в таблице 5.4.

Результаты проведенных исследований показывают, что возбуждение импульсным электронным пучком ПШ приводит к возникновению интенсивной люминесценции, кинетика затухания которой охватывает широкий временной интервал, преимущественно в области 10^{-8} – 10^{-1} с. Со временем, после окончания возбуждения, спектры люминесценции изменяются. Как правило, каждому узкому временному интервалу соответствует свой вид спектра. Для образцов с различной предысторией также характерен индивидуальный спектральный состав свечения для каждого из временных интервалов. Однако имеются и общие признаки для всех разновидностей ПШ, очевидно, характеризующие данный вид минералов.

Учитывая сложную структуру полевых шпатов, вариативность их примесного состава и, соответственно, многообразие центров свечения, спектрометрия с временным использованием неселективного способа возбуждения СЭП является оптимальной методикой для исследования полевых шпатов. Это возможно по той причине, что метод ИКЛ позволяет регистрировать амплитудные значения интенсивностей даже при очень малых значениях высвеченных светосумм (из-за короткого времени затухания свечения). В стационарных измерениях регистрируется интенсивность, которая соответствует высвеченным светосуммам при импульс-

ных измерениях, то есть преимущественно интенсивность компонентов с большими временами затухания свечения. Поэтому в минералогическом люминесцентном анализе, основанном на стационарных измерениях, анализируются спектры люминесценции преимущественно этих длинновременных компонентов.

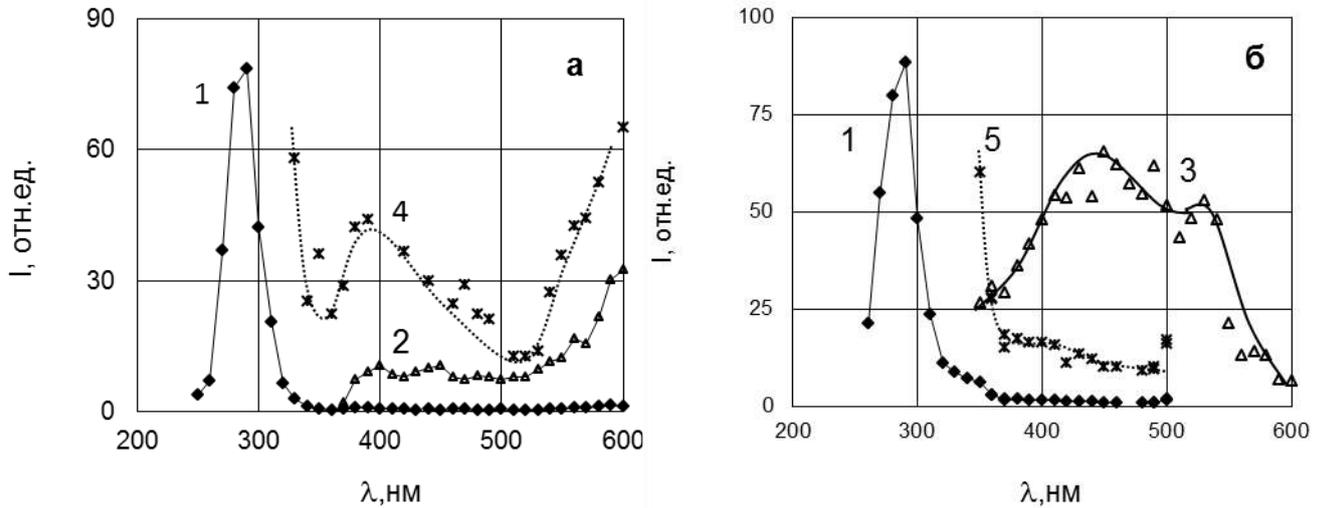


Рисунок 5.7 – Спектры ИКЛ голубого (а) и зеленого (б) амазонитов, измеренные: 1 – в начальный момент, 2 – через 1 мкс, 3 – через 2 мкс после СЭП (4, 5 – спектры (1), увеличенные в 20 и 10 раз соответственно)

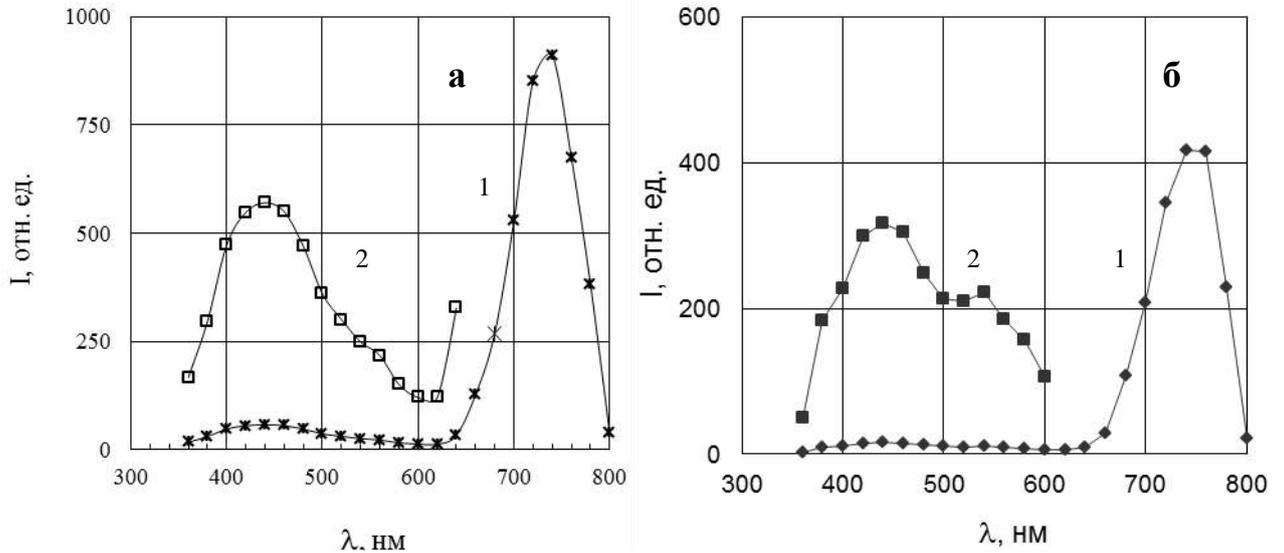


Рисунок 5.8 – Спектры ИКЛ голубого (а) и зеленого (б) амазонита, измеренные через 1 мс после возбуждения (2 – увеличенные спектры (1))

Таблица 5.4 – Спектрально-кинетические характеристики ИКЛ
полевых шпатов

Образцы		Характеристики полос излучения									
		Спектральная область									
		УФ (200–380 нм)		Синий (380–500 нм)		Зеленый (500–580 нм)		Красный (600–780 нм)		ИК (780–1000 нм)	
		λ , нм	τ	λ , нм	τ	λ , нм	τ	λ , нм	τ	λ , нм	τ
Альбит	АШ-5	285	0,35 мкс, нс	430	7 мс	560	8,5 мс	730	2 мс	890	10 мкс
		330	нс								
	АШ-15	285	0,35 мкс, нс	430	6,9 мс	560	7,9 мс	740	2,4 мс	940	8,5 мкс
		330	нс								
	АК12/1	–	–	400	4,3 мкс	560	8,8 мс, 17 мс				
АК12/2	–	–	420	4,7 мкс	–	–	710	13,5 мс	–	–	
Амазонит	АГ (голубой)	285	0,3 мкс нс	410	0,3 мкс, 1,5 мкс	(540)	4,5 мс	740	1,4 мс	890	12 мкс
				450	0,7 мкс, 7 мс						
				440	7 мс						
	АЗ (зеленый)	285	0,3 мкс нс	400	0,3 мкс	(540)	4,5 мс	740	1,4 мс	890	9,2 мкс
				450	1,6 мкс						
				440	7 мс						
Микроклин	МШ-26	285	0,35 мкс нс	390	1,3 мкс	560	6,9 мс	740	2,5 мс	890	9,7 мкс
				420–430	0,5 мкс, 2 мкс, 8 мкс, 6,5 мс, 107 мс						
	МВ-61	285	0,35 мкс нс	390	1,3 мкс	560	7,4 мс	720	2,7 мс	890	16,5 мкс
				420	8,3 мкс						
				430	0,5 мкс, 8,3 мкс, 6,3 мс						

Примечание: «←» – нет данных.

Из описанных результатов исследований следует, что стационарным спектрам ПШ соответствуют спектры ИКЛ, измеренные в миллисекундном и, частично, в микросекундном временных диапазонах (рисунки 5.3, 5.5 (2–5), 5.7 (3, 4), 5.8). Полосы люминесценции с максимумами при $\lambda = 540\text{--}560$ нм характерны для ПШ и присутствуют в большинстве образцов. Свечение в этой области спектра приписывается излучению примесного иона марганца, замещающего в решетке катион основы. В спектрах амазонитов и в одном из исследованных образцов альбитов эта полоса практически не заметна на фоне других (рисунки 5.1, б и 5.6). Однако при разложении спектра на отдельные составляющие она хорошо выделяется. Для этих двух минералов в таблице 5.4 приведены данные по кинетике затухания свечения в области предполагаемого пика этого типа свечения.

Спектральное положение полосы излучения Mn^{2+} практически не меняется в зависимости от типа ПШ. Это свидетельствует об одинаковом характере симметрии марганцевых центров люминесценции в этих системах. Однако параметры кинетики затухания свечения в полосе излучения Mn^{2+} заметно различаются в разных типах минералов. Постоянная времени затухания для альбитов составляет 8 мс, для амазонитов – 4,5 мс, для микроклинов – 7 мс. В некоторых образцах в кинетике присутствуют дополнительные компоненты релаксации (17 мс в альбите К12/1 и 0,4 мкс в зеленом амазоните). Причины различия τ свечения Mn^{2+} в разных образцах ПШ, по-видимому, связаны с теми же процессами, которые подробно обсуждались в кальцитах (глава 4), то есть с изменением локального окружения марганцевых центров, которое изменяет вероятность перехода электрона на излучательный уровень в ионе Mn^{2+} .

Анализ параметров люминесценции марганцевых центров в различных системах, в том числе подробно изученных нами кальцитах и полевых шпатах, позволяет сделать следующие важные выводы для использования спектрально-кинетических ИКЛ в спектральном анализе. Положение максимума полосы излучения иона Mn^{2+} очень сильно зависит от силы кристаллического поля и симметрии локального окружения. Поэтому максимум излучения заметно отличается в разных типах минералов, но в пределах одной системы остается практически

неизменным (см. гл. 4). В то же время характеристическое время затухания внутрицентральной люминесценции марганца может значительно отличаться в пределах одной кристаллической структуры (таблицы 5.3 и 5.4). Таким образом, положение максимума является характерным признаком типа минерала, а время затухания – характерным признаком минерала определенного происхождения, и определяется особенностями строения решетки, набором примесей и других дефектов. Этот набор дефектности не оказывает сильного влияния на положение возбужденных излучательных уровней относительно основного состояния в ионах Mn^{2+} , но существенно влияет на взаимное положение запрещенных и разрешенных возбужденных уровней и, следовательно, скорость излучательных переходов.

Красная полоса свечения с максимумом в области 710–740 нм, обнаруженная нами в спектрах ИКЛ всех исследованных образцов, приписывается свечению примесных ионов железа Fe^{3+} . Исключение составляет образец альбита АК12/1. По данным [306], интенсивность свечения в этой области уменьшается с понижением температуры и при 200–220 °С достигает нулевых значений. Спектральное положение спектра излучения Fe^{3+} чувствительно к фазовому составу ПШ. В микроклин-пертитах, где ионы железа входят в калиевую и натриевую фазы, полоса Fe^{3+} -центров в спектре излучения находится между полосами чистых микроклинов и альбитов (700–740 нм). Это позволяет по спектральному положению полосы излучения Fe^{3+} судить о фазовом состоянии щелочного полевого шпата. По видимому, по этой причине в результатах наших исследований положение максимума полосы свечения иона Fe^{3+} принимает разные значения в разных образцах. Связи λ_{max} с определенным типом ПШ не выявлено.

Затухание свечения в области спектра 710–740 нм во всех образцах, за исключением калбинских альбитов, происходит в миллисекундном временном диапазоне, а постоянная времени составляет 1,4–2,5 мс. В образце АК12/2 полоса свечения Fe^{3+} -центров располагается в самой коротковолновой области (710 нм), а время затухания ($\tau \approx 13,5$ мс) выделяет этот образец среди других типов ПШ. Характерно, что в образце альбита АК12/1 полоса излучения ионов железа отсутствует. Авторы работы [307], анализируя спектры возбуждения Fe^{3+} , пришли к

выводу, что в ПШ возможно наличие по меньшей мере двух структурно неэквивалентных позиций ионов железа. Возможно, этим объясняется особенность спектра Fe^{3+} образца АК12/2. В альбите АК12/1, по-видимому, доминирующей примесью замещения является марганец, поэтому мы наблюдаем в спектре ИКЛ преимущественного его полосу излучения.

Природа свечения в ближней ИК-области спектра (800–1000 нм) во всех типах ПШ к настоящему времени достоверно не установлена. Впервые полоса с максимумом при 860 нм была обнаружена в спектрах калиевых ПШ, и изначально ее связывали с присутствием ионов железа [304]. Обсуждалась также модель примесного центра свечения в виде Pb^+ -центра, образующегося в результате замещения $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{K}^+$ и захвата электрона: $\text{Pb}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Pb}^+$. В настоящее время в качестве центра излучения, ответственного за излучение в области 880–890 нм, принята модель в виде примесного иона хрома Cr^{3+} , замещающего Al^{3+} в решетке ПШ [295]. В плагиоклазах подобного свечения обнаружено не было. Образование этого центра свечения в калиевых ПШ связывают с особенностями структуры. Предполагается, что полоса люминесценции на 890 нм связана с дырочными центрами типа AlO_4^{4-} , поскольку свечение (при рентгеновском возбуждении) фиксируется только в том случае, если имеется излучение полосы с максимумом 470 нм (или 440–460 нм). При возбуждении СЭП эта полоса проявляется во всех типах ПШ. Интенсивность ее максимальна в микроклине В-61 и амазонитах, в альбитах это свечение довольно слабое, а интенсивность на порядок меньше, чем в микроклинах. Длительность затухания этого свечения составляет 8–12 мкс. Как видно из измеренных нами спектров, скорее всего, свечение в области 800–1000 нм состоит по крайней мере, двух полос на рисунке 5.7 (спектры 2 и 5).

Ближние спектральные и кинетические характеристики ИК-излучения в области 800–1000 нм, зарегистрированные во всех типах ПШ, свидетельствуют о единой природе центров свечения. То, что ИК-полоса излучения связана с примесным ионом хрома, представляется маловероятным. В большинстве кристаллов, в том числе корунде, в топазе, который также относится к классу алюмоси-

ликатов, где Cr^{3+} изоморфно замещает ион основы Al^{3+} , спектр излучения этого элемента представлен серией узких линий в красной области.

Полоса свечения с максимумом при 285 нм под воздействием СЭП при комнатной температуре возбуждается во всех исследованных типах полевых шпатов: микроклинах, амазонитах, альбитах. Её спектральные и кинетические характеристики не зависят от происхождения образца, особенностей его структуры и примесного состава (таблица 5.4). В кинетике затухания присутствует наносекундный и субмикросекундный (с $\tau = 0,3$ мкс) компоненты. Как следует из результатов исследования альбитов, при низких температурах эта полоса потушена. Однако, присутствует другая ультрафиолетовая полоса (230 нм) с близкими параметрами затухания. Результаты исследований свидетельствуют о том, что центры свечения, излучающие в области 285 нм, имеют одинаковую природу во всех типах ПШ. Такого рода центры могут быть обусловлены собственным свечением шпатов с одинаковой структурой дефекта как для калиевых ПШ, так и для плагиоклазов, либо это характерное для данного вида минералов примесное свечение.

Мнения о природе ультрафиолетового свечения, полученного из стационарных исследований, у многих авторов противоречивы. Впервые это свечение было обнаружено и интерпретировано в кристаллах сильно окрашенных амазонитов [308]. По данным многих авторов [308, 25, 297], за свечение в УФ-области ответственны примесные ионы свинца Pb^{2+} , занимающие положение калия в решетке ПШ. Интенсивность свечения пропорциональна концентрации в минерале свинца [25]. Температурная зависимость интенсивности полосы для различных типов ПШ может вести себя по-разному, в некоторых типах ПШ зависимость $I(T)$ в полосе 285 нм может проходить через максимум в области 200 °С [168].

В работе [308] УФ-полоса люминесценции на 285 нм была приписана излучению примесных ионов таллия Tl^+ , изоморфно замещающих K^+ в решетке микроклина. Образцы микроклина были активированы таллием методом твердофазной диффузии. Авторы отмечают, что корреляции интенсивности УФ-свечения с концентрацией свинца не обнаружено. Детальный анализ спектров РЛ микрокли-

нов показывает, что во многих случаях УФ-полоса неэлементарная и состоит по крайней мере из двух полос с максимумами в области 280–295 нм. Иногда это приводит к смещению максимума. Предполагается, что обе полосы обусловлены разными модификациями активаторного центра, отличающимися локальным окружением, симметрией и т. д.

Наблюдается положительная корреляция между интенсивностью максимума 285 нм и содержанием щелочных металлов Rb и Cs [295]. С другой стороны, известно [308, 310], что эффективность УФ-люминесценции в кристаллах альбита (натриевый ПШ), обладающих наиболее упорядоченной структурой и наименьшим содержанием примесей, существенно превышает эффективность излучения в микроклине (существенно калиевый ПШ).

Обнаруженная многими авторами зависимость свечения от наличия примесных ртутеподобных ионов, а также корреляционные зависимости интенсивности полосы 285 нм от концентрации рубидия и цезия говорят о несомненной связи излучающего центра с наличием примеси. Однако модели центра свечения активаторного типа (т. е. внутрицентровое примесное свечение) противоречит то, что свечение в полосе 285 нм более интенсивно в наиболее чистых и совершенных кристаллах. Спектральное положение полосы мало связано с изменением типа иона-активатора. Поэтому возможной моделью центра свечения, не противоречащей экспериментальным фактам, может быть модель центра свечения как собственного ЭВ, возникающего при рентгеновском или электронном возбуждении, локализованного в области примесных дефектов [311].

Свечение в УФ-области с $\lambda_{\max} = 230$ нм обнаружено нами в ПШ впервые. Короткое время релаксации этого свечения, достаточно узкая полоса свечения, тушение при температурах, близких к комнатным, высокая энергия излучательных переходов свидетельствуют о собственной природе данного свечения. Можно ожидать, что в альбите как наиболее чистом ПШ, представляющем крайний минеральный вид $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ (т. е. отсутствуют другие фазы в виде «кальциевой» или «калиевой» фаз, $\text{Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ или $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), вероятно проявление свечения экситонов. Для большинства щелочно-галоидных соединений положение полос

синглетной люминесценции экситонов приходится на область 4–5,5 эВ, положение максимума полос триплетной люминесценции смещено в длинноволновую область на 1–2 эВ [5]. Максимальной энергией обладают экситоны в кристаллах NaCl – 5,35 эВ. В случае альбита, натриевого полевого шпата, при низких температурах мы наблюдаем полосу свечения с максимумом на 230 нм – 5,39 эВ, и полосу свечения на 330 нм – 3,75 эВ. Полоса свечения на 330 нм – менее интенсивна и отличается малой инерционностью. Полоса на 230 нм характеризуется сложной кинетикой с нано- и микросекундными компонентами в своем составе. Известно, что σ -люминесценция, как правило, обладает коротким временем высвечивания и ее спектр смещен в более высокоэнергетическую область, π -люминесценция должна быть более инерционна. То есть пара полос 230 и 330 нм не может быть интерпретирована как свечение автолокализованного экситона.

Широкополосное свечение ПШ в синей области, как установлено [25, 266], обусловлено кислородными центрами в кремне- и алюмоокислородных тетраэдрах (AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-}). Под действием СЭП такое свечение возбуждается во всех типах минералов. Такой тип люминесценции наиболее интенсивно проявляется в микроклинах. Полосы собственного свечения проявляются в спектрах, измеренных через единицы микросекунд после импульса облучения. В альбитах же свечение в УФ-области является доминирующим и полосы, соответствующие излучению AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-} центров, проявляются в спектрах, измеренных через 1 мс после окончания импульса. Кинетика затухания свечения центров, связанных с кислородсодержащими анионами в ПШ имеет сложный характер. Как нами установлено, в кинетике может присутствовать несколько компонентов (например, четыре составляющих в спектре свечения микроклина МШ-26). Неэкспоненциальность кинетики может быть обусловлена несколькими факторами. Особенности строения решетки ПШ предполагают возможность существования нескольких типов физически неэквивалентных дырочных центров в дефектных тетраэдрах, как в алюмоокислородных, так и в кремний-кислородных. Близкие по энергетическим характеристикам излучательные переходы в таких центрах, уширенные полосы свечения определяют многокомпонентность кинетики. На внутрицентровое све-

чение могут накладываться рекомбинационные процессы, усложняя тем самым кинетику люминесценции. Из представленных результатов следует, что широкополосное свечение в синей области спектра является типичным для всех полевых шпатов, независимо от их структуры и примесного состава. Такое свечение наблюдается и в натриевых полевых шпатах $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и в калиево-натриевых $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. То есть катионы металла K^+ и Na^+ , с которыми связаны кислородсодержащие анионы, не влияют значительным образом на энергетическую структуру комплексных центров свечения. Учитывая разный примесный состав кристаллов, особенности фазового состава полевых шпатов, обусловленные физико-химическими условиями их формирования, можно констатировать, что в структуре ПШ различных типов содержатся дефектные центры единой природы, эффективно захватывающие ЭВ при возбуждении электронным пучком и являющиеся эффективными центрами люминесценции.

Резюмируя результаты исследования ИКЛ полевых шпатов, можно сделать следующие выводы:

1. Широкополосное свечение области 390–470 нм наблюдается во всех типах полевых шпатов, независимо от особенностей структуры и примесного состава. Вероятно, что дефектные центры, ответственные за данное свечение, имеют единую природу. Учитывая многообразный примесный состав полевых шпатов и возможность существования собственных дефектов в различной конфигурации, можно полагать, что центрами свечения являются крупные комплексные дефекты, структурной единицей которых являются кремний- и алюмокислородные тетраэдры (AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-}) (дырочные центры) в различном зарядовом состоянии, избыточный заряд и локальные упругие напряжения в решетке компенсируются совокупностью примесных ионов и собственных дефектов (вакансий различного типа, межузельных ионов). В структуре полевых шпатов возможно образование таких дефектов в процессе формирования кристаллов и при длительном облучении в условиях естественного радиационного фона. Кинетика релаксации возбужденного состояния такого комплексного дефекта носит

сложный многостадийных характер, временные параметры затухания свечения зависят от конфигурации дефекта.

2. Создана база данных по характеристическим признакам полевых шпатов на основе спектрально-кинетических свойств катодолюминесценции. Определены уникальные и общие (сквозные) параметры для каждого типа полевого шпата. Полученные данные могут быть использованы для идентификации полевых шпатов в многокомпонентных пробах почвогрунтов, кернах, породах и пр.

5.2 Люминесценция топаза

Кристаллы топаза рассматриваются как функциональные материалы для термолюминесцентной дозиметрии [312-317] и лазерной техники [318, 319]. Чувствительность топаза к физико-химическим условиям формирования определяет его высокую генетическую информативность [320-326]. Наиболее важными типоморфными особенностями топаза считаются содержания F; формы выделения, габитус и окраска кристаллов, содержание элементов-примесей (Ge, Ga, Sn, Ta, Nb, Be). Топаз редкометалльных гранитов характеризуется короткопризматическим габитусом кристаллов, повышенными содержаниями Ge, Y, Yb и высокими значениями Ge/Ga-отношения. Для близповерхностных и сформированных в условиях быстрой кристаллизации топазов характерны специфические скрытокристаллические агрегаты. Топаз редкометалльных пегматитов отличается морфологией кристаллов и высоким содержанием Ge (150-400г/т и более). Для гидротермальных жил характерны прекрасно образованные столбчатые кристаллы ювелирного топаза розового, голубого и вино-желтого цвета, отличающиеся низким содержанием Ge.

В работе [321] показано, что люминесцентные свойства топазов эффективно могут использоваться в качестве типоморфных. Индикатором для оценки геохимической специализации металлообразующей среды в гидротермических процессах и связанных с ними метасоматических преобразованиях являются спектральные характеристики рентгенолюминесценции топаза.

Как термолюминесцентный материал кристалл топаза по чувствительности, линейности не уступает кристаллу LiF, используемому в дозиметрах TLD-100 [327]. В работах [328-332] изучены дозиметрические свойства топазов. Дозовая зависимость интенсивности термолюминесценции природных кристаллов топаза линейна в диапазоне 10^{-1} – 10^5 рентген. В работах [333-334] приводятся результаты исследований по разработке композитов для дозиметрии на основе кристаллов топаза. Показано, что в пределах поглощенных доз 10^{-2} – 10^2 Gy наблюдается линейная зависимость сигнала термолюминесценции для топаз-тефлоновых таблеток (topaz–Teflon pellets). Доказана [334] эффективность использования топазовых стекол для дозиметрии α -, γ -, β -излучения. Термолюминесцентный отклик обладает линейностью для γ -излучения в пределах 10^{-2} – 10^{2+} Gy. В работах [335-336] исследованы свойства топазов, имплантированных ионами W, Cr, Fe, Co с целью модификации свойств кристаллов.

5.2.1 Характеристики образцов топазов

Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ относится к минералам класса островных силикатов (с изолированной ортогруппой SiO_4). Кристаллизуется в ромбической системе, образуя кристаллы призматического габитуса. Пространственная группа – $Pbnm$

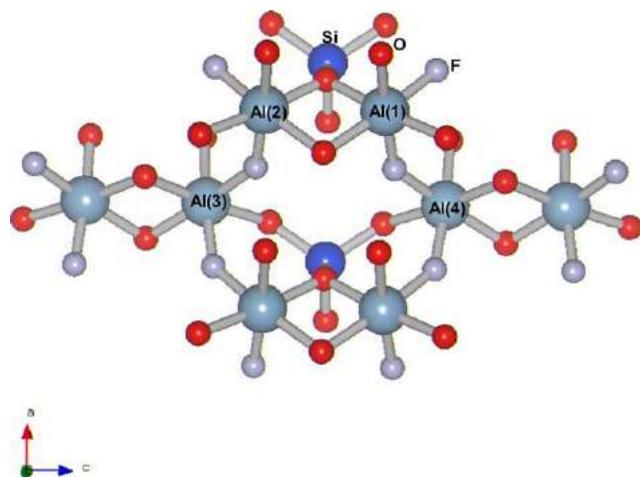


Рисунок 5.9 – Фрагмент структуры топаза показанный по оси b [337]

(D_{2h}^{16}), параметры ячейки $a_0 = 4,641$; $b_0 = 8,783$; $c_0 = 8,378$ [227]. В основе структуры топаза – четырехслойная плотнейшая упаковка из атомов кислорода, фтора и групп OH^- ; в октаэдрических пустотах располагаются атомы Al, в тетраэдрических – Si. На рисунке 5.9 показан фрагмент структуры топаза [337]. Распределение фтора и OH^- может быть упорядоченным и неупорядоченным, что

влияет на оптические константы. Твердость 8 по шкале Мооса, плотность 3,5–3,57 г/см³.

Топаз легко электризуется от трения, сжатия и нагревания. Степень электризации зависит от предыстории, образцы разных месторождений имеют различную склонность к электризации. Проводимость появляется при медленном охлаждении нагретых топазов, при этом кристаллы могут оставаться электропроводящими в течение нескольких часов [338].

Природные топазы обнаруживают высокую чувствительность к условиям минералообразования, что выражается в существовании кристаллов с широкой гаммой окраски (различные оттенки желтого, голубого, фиолетового, зеленого, розового, цвета, бесцветные разновидности), а также кристаллов с зональной окраской (например, голубая или светлая окраска в центральной части, переходящая в розово-красную к периферии).

Модели центров, ответственных за ту или иную окраску кристаллов, остаются предметом дискуссий. Обсуждается радиационная природа дефектных центров. Желтая и голубая окраска может быть воспроизведена γ -излучением или облучением нейтронами [339-343]. Предполагается [344], что центры, ответственные за голубую окраску, образуются в результате преобразования «желтых» центров. «Жёлтые» центры окраски в топазах отождествляют с F-центрами (вакансией гидроксила, захватившей электрон), а голубую – с центрами в виде пары анионных вакансий с одним или двумя электронами. Полоса поглощения 654 нм в спектре голубого топаза обладает выраженными анизотропными свойствами, проявляется при совпадении вектора поляризации света E с кристаллографической осью a . Такой характер поглощения центра свидетельствует о его сложной структуре, элементы которой образуют диполь, ориентированный параллельно оси a .

Авторы [345] считают, что изменение окраски с голубой на розовую в кристалле связано с замещением F на гидроксильную группу OH, так как содержание фтора в волынских топазах уменьшается от голубых зон к розовым (от 18 до 16,5 %). По данным [346], неравномерность окраски вызвана разной адсорбционной

способностью граней кристалла топаза в отношении изоморфных примесей, голубая окраска граней призмы обусловлена присутствием Fe^{3+} , винно-желтая – примесью Fe^{4+} . Достоверно установлена природа полос поглощения центров, связанных с примесью хрома Cr^{3+} . В таблице 5.5. приведены основные полосы поглощения в кристаллах топаза и некоторые свойства центров, их обуславливающих.

Таблица 5.5 – Полосы поглощения в оптических спектрах топазов [339]

λ , нм	Поляризация, $\alpha - E a; \beta - E b, \gamma - E c$	Термическая устойчивость, °С	Хромофорные центры
312 377	$\alpha \geq \beta$ γ	150	«Дымчатый центр» (O^- или SiO^{3-}_4)
403 413 422	β γ α	400	«Желтый центр» (F-центр в ОН-топазах)
384 389 420	β $\alpha > \beta \approx \gamma$ $\alpha \approx \gamma > \beta$	При нагреве не исчезают	Cr^{3+}_6 (переход ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^5\text{T}_{1g}$)
442	$\alpha \geq \beta$	200–250	«Розовый центр» (F-центр в F-топазах)
529 543 571	β γ $\alpha > \beta \approx \gamma$	При нагреве не исчезают	Cr^{3+}_6 (переход ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$)
654	α	450–500	«Голубой центр» (R-центр)
685 699	– –	При нагреве не исчезают	Cr^{3+}_6 (R-линии)

Природа центров свечения в топазах также является предметом дискуссий. Свечение, обусловленное примесными центрами, идентифицировано наиболее достоверно – это полосы излучения примесных ионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . В таблице 5.6. приведены их спектральные характеристики.

Таблица 5.6 – Центры свечения в кристаллах топаза [25]

Центр свечения	Форма вхождения (замещаемый элемент)	Полосы излучения, нм	Примечание
Cr^{3+}	Al^{3+}	677, 682	T = 77 К

Mn ²⁺	Al ³⁺	500	
Fe ³⁺	Al ³⁺ (Si ⁴⁺)	710, 760	

В спектрах топазов регистрируются полосы с максимумами 295 нм и 390–410 нм. Полосу 295 нм авторы [347-349] связывают с собственными дефектами. Широкополосное свечение с λ_{\max} в области 390–410 нм приписывается кислородным центрам в кремне- или алюмокислородных тетраэдрах [25, 266] и центрам [Ti⁴⁺O₆], образующимся в результате замещения алюминия в октаэдрической координации примесным ионом титана [349, 350].

В данной работе исследовались люминесцентные свойства двухцветных топазов ювелирного качества из камерных пегматитов Волыни (Украина), бесцветных топазов из месторождений Волыни под воздействием сильноточного электронного пучка. В исходных кристаллах голубая и винно-желтая окраска распределена по зонам, соответствующим пирамидам роста граней. Из разноокрашенных участков кристалла по базопинакоиду {001} вырезались пластинки толщиной 1–2 мм и полировались.

5.2.2 Радиационно-индуцированное поглощение в кристаллах топаза

Возможность применения топаза в качестве дозиметра радиации [327-331] определяет необходимость исследования в нем процессов дефектообразования под действием ионизирующего излучения. нами были изучены оптические свойства топаза после облучения СЭП [351].

В спектрах стационарного поглощения голубого и желтого топазов, измеренных на спектрофотометре СФ-26, преобладает полоса с максимумом в области 5,16 эВ (240 нм), регистрируется слабоструктурированное поглощение в области спектра 1–4,5 эВ (рисунок 5.10). В спектре голубого топаза явно выделяется пик поглощения в области 1,9 эВ (рисунок 5.10, вставка). В спектре желтого топаза в области 3,4–4,5 эВ регистрируется полоса поглощения, не характерная для голубого образца.

Облучение серий импульсов ускоренных электронов кристаллов топаза приводит к его окрашиванию в бледно-коричневый цвет. Спектр наведенного облучением поглощения (рисунок 5.10, кривая 3), измеренный относительно необлученного образца, состоит из ряда полос в широкой области спектра 2–6 эВ, доминирует поглощение в УФ-области с максимумом $\sim 4,78$ эВ (260 нм). После от-

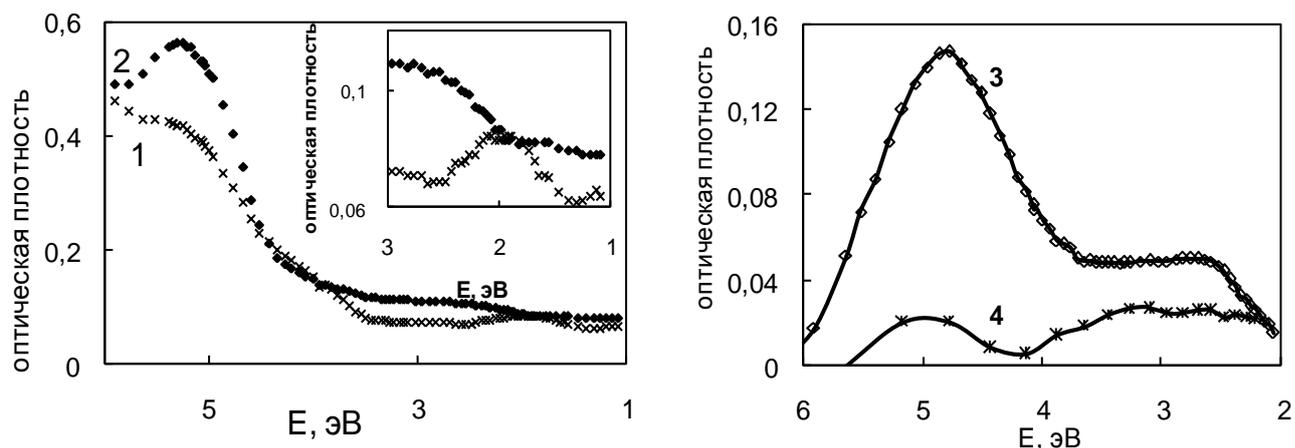


Рисунок 5.10 – Спектры оптического поглощения голубого (1) и желтого (2) топазов (Волынь, Украина) и спектры облученного серийей электронных импульсов голубого топаза (3, 4); 4 – после отжига при 200°C

жига при температуре около 200°C в течение часа кристалл восстанавливает свой исходный цвет, а в спектре отожженного топаза проявляется слабая полоса 5,16 эВ (240 нм) и сложное по спектральному составу поглощение в видимой области спектра (рисунок 5.10, кривая 4).

Спектры нестационарного (переходного) поглощения природных топазов, наводимые за время действия электронного импульса, измерялись в области 4,3–2 эВ (рисунок 5.11). Максимум поглощения приходится на область 3,75 эВ (330 нм) во всех исследованных образцах. Полоса на низкоэнергетическом «крыле» растянута, что предполагает наличие в этой области дополнительной полосы поглощения. Разложение на элементарные гауссовы составляющие с максимумами при 3,75 и 3 эВ дает хорошее совпадение с экспериментом. Для голубого топаза характерно достаточно высокое поглощение в области 4–4,5 эВ, поэтому при описании гауссианами необходимо вводить еще одну составляющую (рисунок 5.11, б).

Спад наведенного поглощения происходит в два этапа: в кинетике присутствует быстрая стадия, длительность которой составляет несколько микросекунд, и медленная стадия длительностью более 100 мс. Кинетическая кривая релаксации поглощения показана на рисунке 5.12. Было также установлено, что скорость релаксации поглощения с понижением температуры уменьшается.

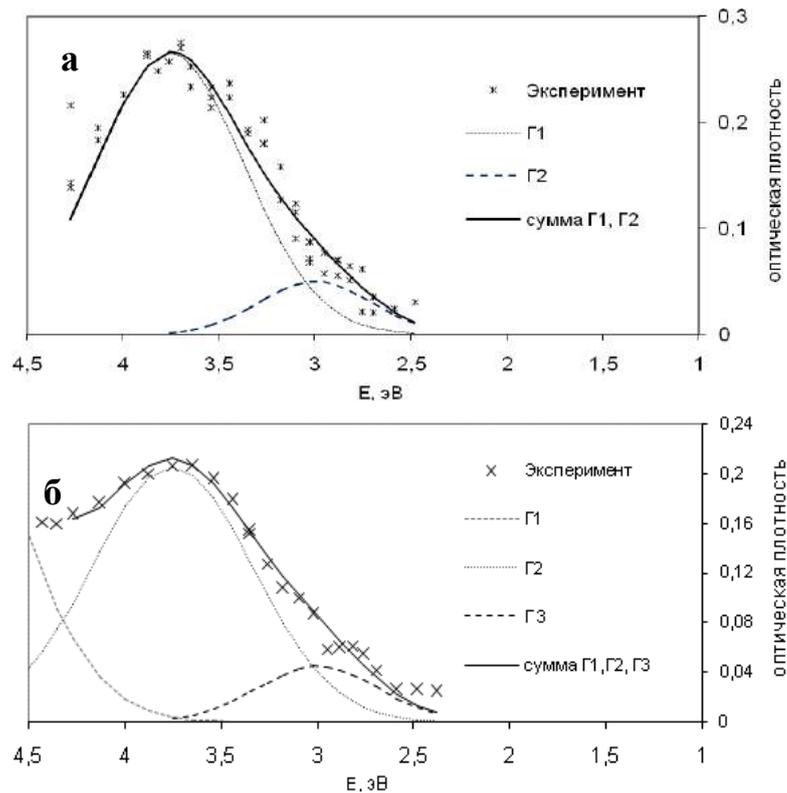


Рисунок 5.11 – Спектры поглощения наведенного СЭП желтого (а) и голубого (б) топаза, измеренные через 5 мкс после облучения.

G1, G2, G3 – разложение на гауссианы

Дымчатая окраска в кристаллах топаза наводится при облучении рентгеном и γ -излучением как в природных бесцветных кристаллах, так и в кристаллах обесцвеченных нагреванием [352]. Предполагалось, что наведенная окраска в топазах имеет ту же природу, что и дымчатая окраска кварца, т. е. центр окраски представляет собой дырку, локализованную на дефектном тетраэдре, в котором ион кремния замещен ионом алюминия [339]. Авторы [352] обнаружили также в облученных топазах центр, спектр ЭПР которого подобен спектрам ЭПР F-центров в ЩГК (LiF, NaF). Поэтому предполагается, что в спектральной области

1,7–4 эВ, при электронном облучении, возможно образование центров F-типа (на вакансии фтора или ОН-группы), а также их агрегатов, придающих дымчатую окраску. При отжиге такие центры разрушаются, окраска кристалла восстанавливается.

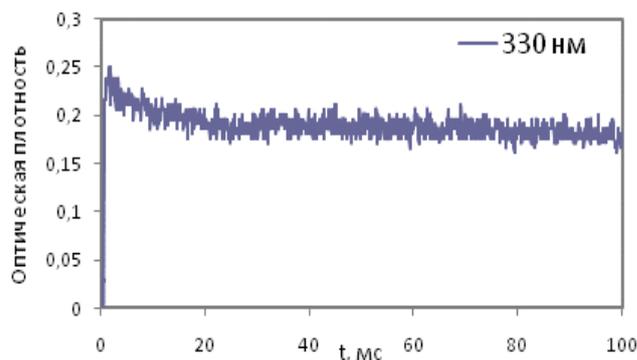


Рисунок 5.12 – Кинетика релаксации наведённого СЭП поглощения в кристалле топаза в полосе 330 нм

Природа полосы поглощения с максимумом при 1,9 эВ (650 нм) обсуждалась в работе [339]. Полоса 650 нм обладает анизотропией поглощения и проявляется только при совпадении вектора поляризованного света E с кристаллографической осью a .

Предполагается, что центр, ответ-

ственный за поглощение представляет собой диполь, ориентированный параллельно оси a . По мнению авторов, это агрегатные центры в виде пары анионных вакансий с одним или двумя электронами. Преобразования элементарных дефектов – F-центров – в более сложные – F_2 -центры – хорошо изучены в щелочно-галоидных кристаллах [353]. Подобные процессы могут происходить и в кристаллах топаза.

Высокая эффективность накопления центров, поглощающих в УФ-области характерна как для желтого, так и для голубого топазов при облучении (полоса с максимумом при 5,16 эВ). В кристаллах кварца и корунда в этой области (240 нм) в спектре поглощения присутствуют полосы, связанные с центрами O_2^- [354, 355]. Элементами кристаллической структуры кристалла топаза являются кремний-кислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ и алюмокислородные октаэдрические цепочки $Al[O_4(F, OH)_2]$. По оценкам, сделанным в работе [356, 357], наименьшей энергией образования в решетке топаза обладают дефекты Френкеля по фтору – 5,42 эВ. Несколько большая энергия требуется для создания дефектов по кислороду: для трех неэквивалентных позиций иона кислорода энергия составляет 8,56; 8,87; 9,58 эВ соответственно. Для образования дефектов типа ОН-группы доста-

точно 1,98–2,06 эВ. Так как соотношение F/ОН определяет окраску кристаллов, то дефекты, связанные с этими ионами, в основном должны поглощать в видимой области. Это подтверждается многими исследованиями [358]. Такие дефекты должны легко образовываться в процессе роста кристалла при нестехиометрических условиях. Дефекты, образующиеся в более высокоэнергетической УФ-области, скорее всего, связаны с ионами кислорода и их структура подобна дефектам в кварце и корунде – O_2^- -центр.

Нестационарное поглощение природных топазов, наводимое СЭП наносекундной длительности исследовано нами впервые [351]. Полосы 3,75 и 3 эВ в спектре поглощения характерны для голубого и желтого топазов, что говорит о единой природе наводимых центров. В спектре поглощения, измеренном через 50 мкс после импульса, также наблюдается полоса на 3,75 эВ (в области 3 эВ интенсивность сигнала недостаточна для достоверной регистрации). То есть спектр коротко- и длинновременной составляющих поглощения одинаков. Возможно, что образуется несколько короткоживущих центров свечения в структуре топаза, т. к. спектральный состав наводимого импульсом радиации поглощения сложный. В работе [356] были также энергии перезарядки ионов Al-Si, O-F: от 2,39 до 3,11 эВ. Как упоминалось выше, кристаллы топаза, повергнутого сжатию и нагреванию, электризуются, и проводимость может наблюдаться в течение нескольких часов. Возможно, при электронном облучении происходит образование заряженных центров, поглощающих в УФ и видимой областях, и их релаксация происходит в интервале более 100 мс. Этим может быть обусловлен медленный компонент релаксации наведенного поглощения. Центры типа O_2^- либо O^- , присутствие которых в топазе регистрируется методами ЭПР, достаточно стабильны, и поглощение, связанное с ними, проявляется в стационарных спектрах. Центры, ответственные за «переходное» поглощение, релаксируют в течение определенного интервала, достаточно длительного по сравнению с возбуждающим импульсом. В стационарных спектрах накопления центров в полосах 3,75 и 3 эВ не регистрируется.

5.2.3 Импульсная катодолюминесценция кристаллов топаза

Изучены спектральные и кинетические характеристики ИКЛ голубого, вино-желтого и бесцветного топазов в области 200–600 нм, в диапазоне 10^{-8} – 10^{-3} с при возбуждении СЭП. При $T = 293$ К для всех образцов топаза характерно наличие короткоживущей люминесценции с временем затухания $\tau < 20$ нс (рисунки 5.13 и 5.14, *a, б*). Доминирующей в начальный момент времени после возбуждения является полоса с максимумом в области 285 нм в голубом и желтом топазах (рисунок 5.13, *a, б*). В видимой области спектр ИКЛ наносекундного компонента представлен суперпозицией полос с нечетко выраженными максимумами в области 320–600 нм. На фоне этого спектра в голубом топазе можно выделить слабый пик 410 нм, а в желтом – пик в области 320–350 нм. Через несколько микросекунд после окончания импульса возбуждения в спектре ИКЛ голубого и желтого топазов наблюдается полоса с максимумом при 290 нм (рисунок 5.13, кривые *в, г*).

В спектре бесцветного бразильского топаза в начальный момент времени регистрируется полоса в УФ-области с максимумом 315 нм (рисунок 5.6, *a*). В этом же временном диапазоне спектр свечения волынского топаза представлен широкой полосой с максимумом 295 нм (рисунок 5.6, *б*). Разложение на гауссовы составляющие с λ_{\max} 295 и 330 нм дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. При это соотношение компонент различно для бразильского и волынского топазов. В микросекундном временном диапазоне в спектрах топазов регистрируется полоса $\lambda_{\max} = 295$ нм (рисунок 5.6, *в, г*).

В видимой области для всех образцов характерен сплошной спектр, слабо структурированный. Соотношение интенсивностей УФ и видимого свечения индивидуально для каждого образца. Более высокая интенсивность ИКЛ в видимой области характерна для окрашенных топазов. Интенсивность свечения цветных топазов в УФ и в видимой областях примерно в 10 раз меньше интенсивности свечения бесцветных топазов (10 и 100 отн. ед. соответственно). Соотношение вкладов быстрого и медленного компонентов приведены в таблице 5.7).

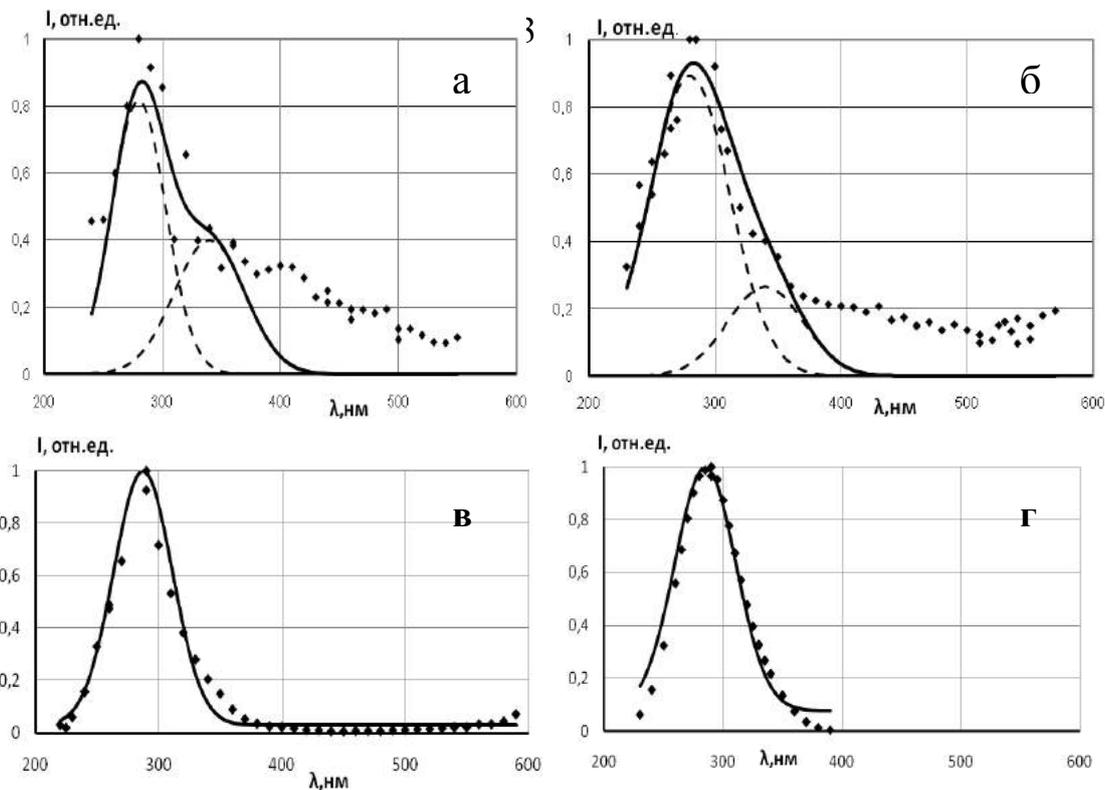


Рисунок 5.13 – Спектр ИКЛ топазов, начальный момент (а, б) и через 5 мкс (в,г) после возбуждения СЭП: а, в – голубой; б, г – желтый

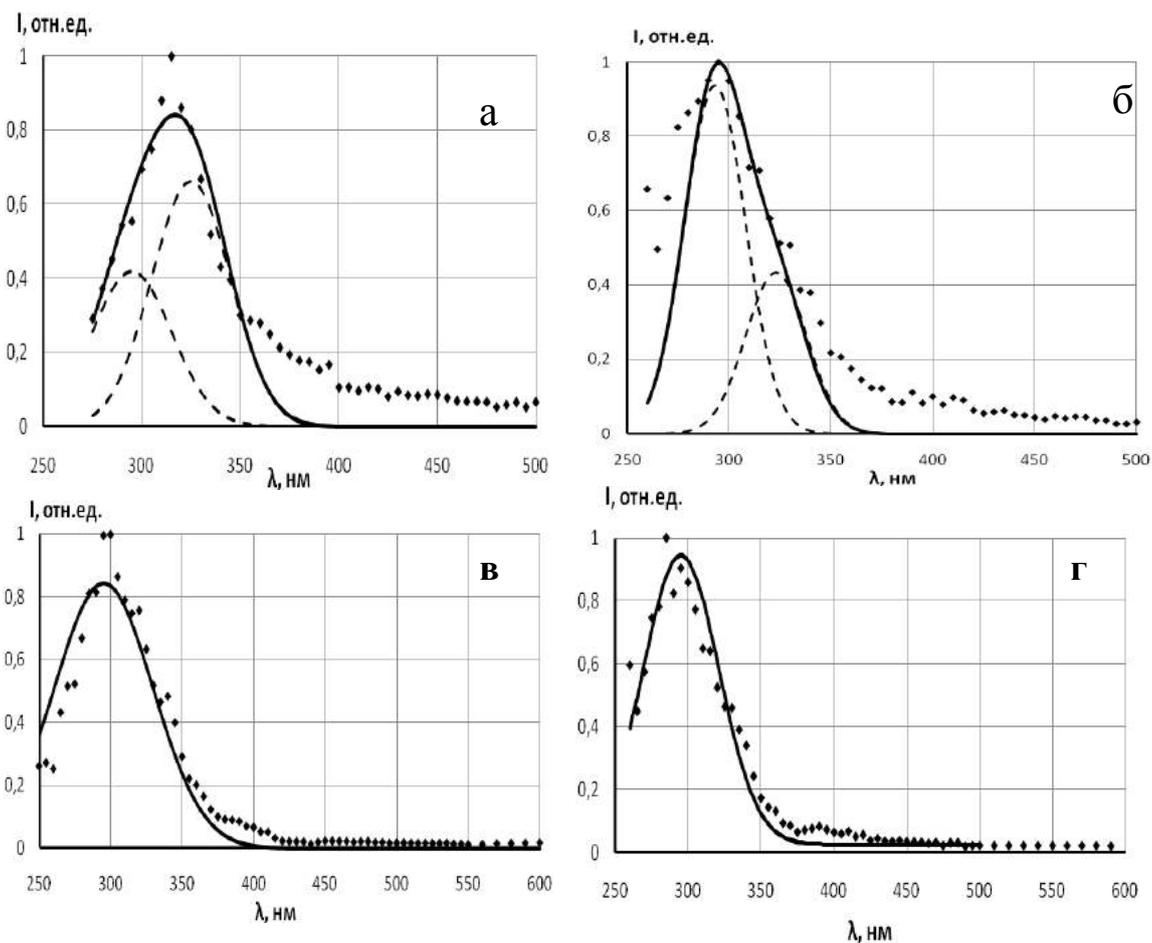


Рисунок 5.14 – Спектр ИКЛ бесцветных топазов, измеренный в начальный момент (а, б) и через 5 мкс (в,г) после возбуждения СЭП: а, в – бразильский; б, г – волынский

Таблица 5.7 – Соотношение интенсивностей на длине волны 290 нм

Образец	I_{nc} , отн.ед.	I_{mks} , отн.ед.	I_{mks}/I_{nc}
Бразильский бесцветный	94,81	5,19	0,054741
Волынский бесцветный	95,63	4,37	0,045697
Голубой волынский	96,43	3,57	0,037022
Желтый волынский	92,25	7,75	0,084011

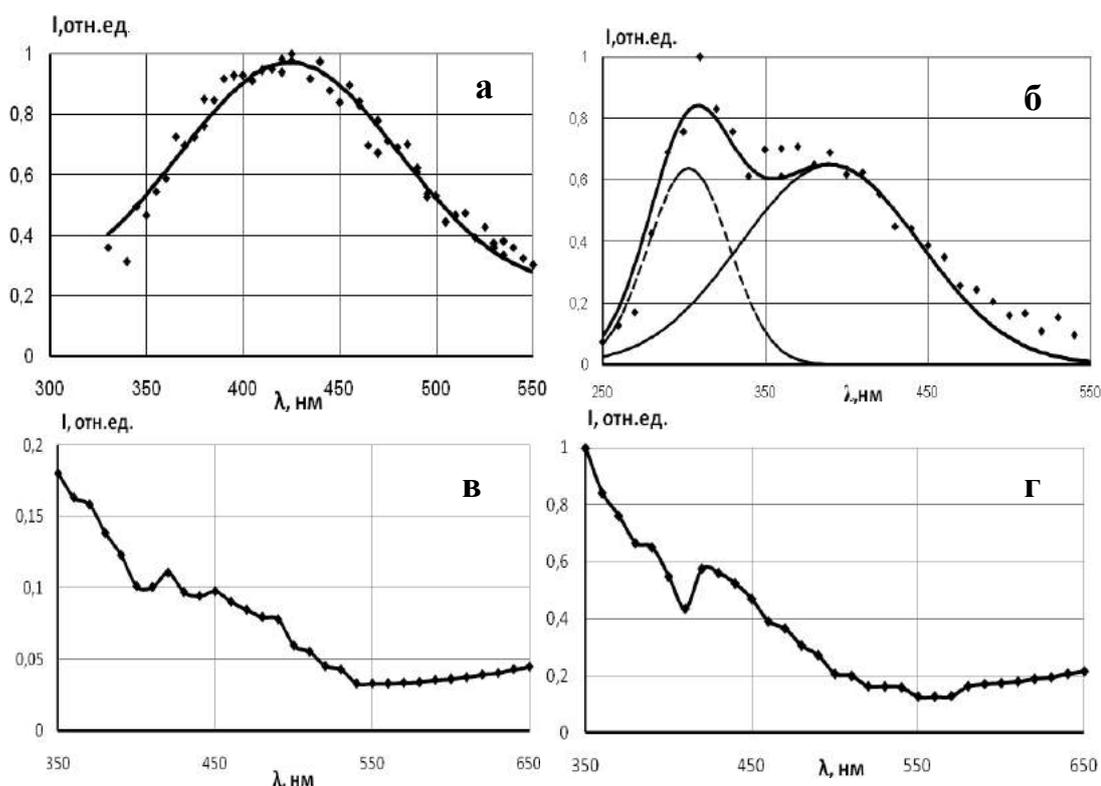


Рисунок 5.15 – Спектр ИКЛ топазов, измеренный через 1 мс после электронного возбуждения: а – голубой волынский; б – желтый волынский; в - бесцветный бразильский; г – бесцветный волынский

В миллисекундном интервале после окончания возбуждения, как показали результаты измерений (рисунок 5.15), регистрируется широкополосное свечение с несколькими максимумами на фоне сплошного спектра. Для голубого топаза характерно наличие одного максимума в области 430 нм (рисунок 5.15, а). В желтом топазе, в спектре миллисекундного компонента, регистрируется максимум ~ 310 нм и пик на 400 нм (рисунок 5.15, б). Интенсивность свечения миллисекундного

компонента бразильского бесцветного топаза в пять раз меньше интенсивности свечения волынского топаза. В спектре свечения миллисекундного компонента бесцветных топазов можно выделить полосу излучения с максимумом на 420 нм (рисунок 5.15, в, з).

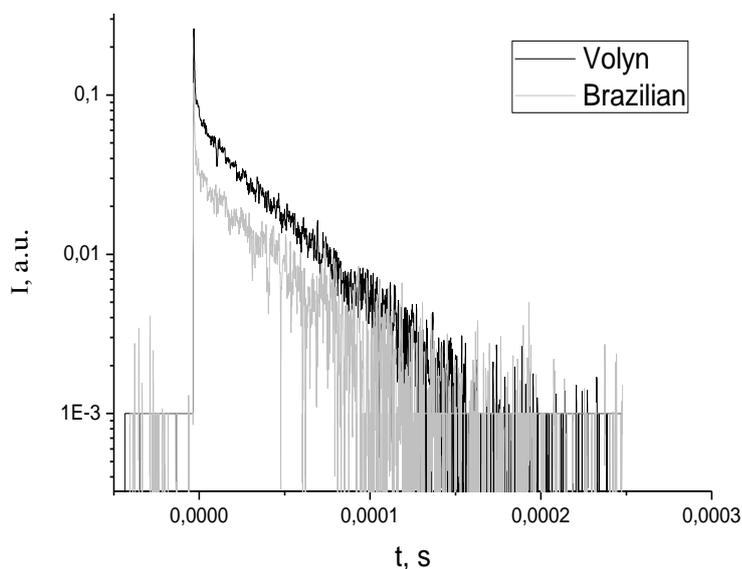


Рисунок 5.16 – Кинетика затухания люминесценции в полосе 290 нм для волынского и бразильского бесцветных топазов

нент затухания с наносекундным временем свечения, сравнимым с длительностью импульса возбуждения.

Кинетика затухания свечения в области спектра 400–450 нм имеет сложный характер и не описывается экспоненциальной зависимостью. Затухание происходит в диапазоне до нескольких миллисекунд. На рисунке 5.17 показаны кинетические кривые процесса затухания для волынского и бразильского топазов в областях спектра 400 и 430 нм в двойных логарифмических координатах. Как можно видеть, характер затухания двух образцов примерно одинаков. Для образца бразильского топаза спад затухания в спектральной области 430 нм происходит с большей скоростью, чем для волынского топаза. Во временном интервале $\sim 10^{-4}$ с кинетические кривые топазов имеют различный наклон (рисунок 5.17, 430). Кроме того, наблюдается различие кинетики в исследуемых диапазонах. Несколько быстрее люминесценция затухает в области 400 нм. Такая тенденция характерна

Кинетика затухания ИКЛ в УФ-полосе для всех топазов одинакова. На рисунке 5.16 показаны кинетические кривые для образцов бесцветных топазов. В исследованном диапазоне времен кинетика хорошо описывается экспонентой с постоянной времени ~ 60 мкс. На начальной стадии затухания наблюдается быстрый спад интенсивности, т. е. в кинетике присутствует коротковременной компо-

для обоих типов топаза. Различия в характере затухания свечения на разных участках полосы свидетельствуют о сложном спектральном составе излучения. По всей видимости, в данной спектральной области наблюдается собственно свечение матрицы топаза. Наложение процессов, связанных с различиями в примесном составе и структурными особенностями, приводит к изменению кинетики затухания.

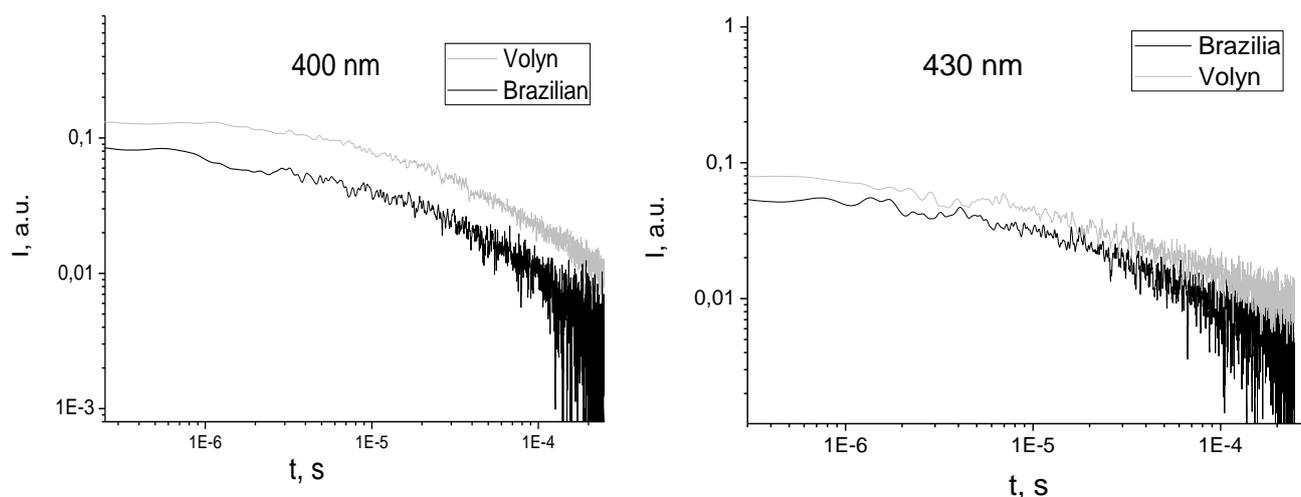


Рисунок 5.17 – Кинетики затухания ИКЛ волынского и бразильского бесцветных топазов в областях спектра 400 и 430 нм

При понижении температуры до 28 К в спектрах свечения также регистрируются наносекундная и микросекундная составляющие. При этом происходит сдвиг максимума полос свечения в коротковолновую область обеих составляющих. Максимум спектра коротковременного компонента при $T = 28$ К лежит в области 270–275 нм, максимум длинновременного – в области 280–285 нм. На рисунке 5.18 приведены спектры микросекундного компонента свечения при температуре 28 К.

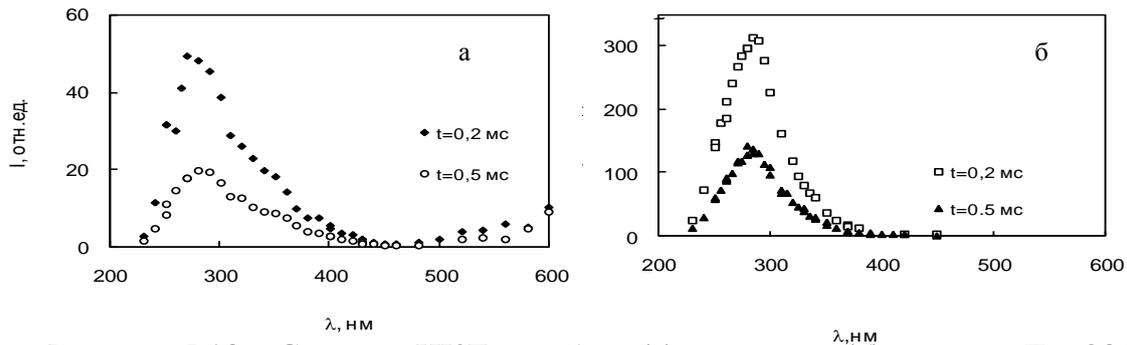


Рисунок 5.18 – Спектры ИКЛ голубого (а) и желтого (б) топазов, $T = 28$ К

Интенсивность наносекундной составляющей ИКЛ, измеренной в момент окончания импульса возбуждения, в максимуме полосы 285 нм для голубого и желтого топазов в диапазоне температур 28–293 К не зависит от температуры. Длительность микросекундного компонента затухания УФ-полосы люминесценции меняется при увеличении температуры. Зависимость $\tau(T)$ (рисунок 5.19, 1) хорошо спрямляется в аррениусовых координатах (рисунок 5.11, 1'). В диапазоне температур 28–200К была исследована зависимость интенсивности свечения в полосе 290 нм, приведенная на рисунке 5.19, 2. Измерения интенсивности проводились через 4 мкс после окончания возбуждающего электронного импульса. Показано, что при понижении температуры наблюдается снижение интенсивности свечения. В исследованном интервале зависимость $I(T)$ также спрямляется в координатах $\log I = f(1/T)$ (рисунок 5.11, 2'). Энергии активации вычисленные из этих зависимостей, одинаковы и равны 0,003 эВ. Высвеченные светосуммы, определенные как $S = I \cdot \tau$, постоянны в исследованном интервале 28–250 К (нет тушения), а изменение амплитудных значений интенсивностей связано с изменением длительности послесвечения длинновременного компонента. Эти закономерности характерны для желтого и голубого разновидностей топаза.

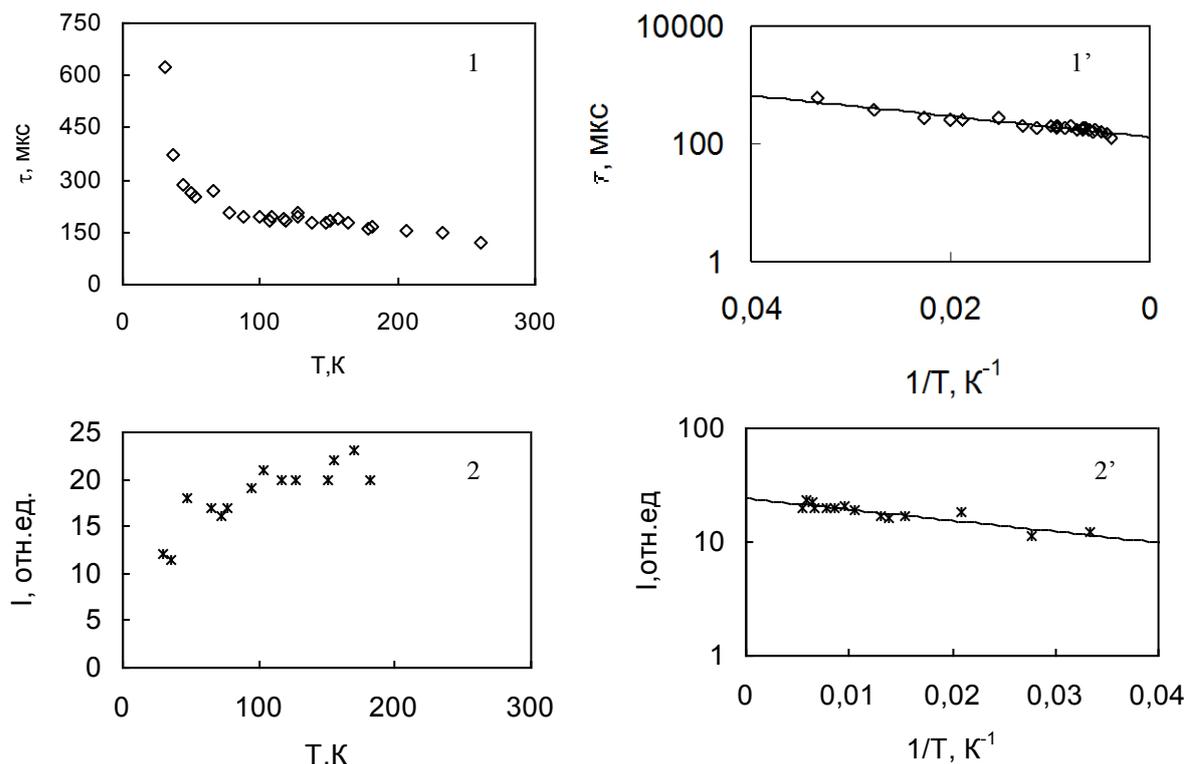


Рисунок 5.19 – Температурные зависимости времени затухания (1) и интенсивности (2) люминесценции кристалла топаза в полосе 290 нм (1', 2' – (1) и (2) в аррениусовых координатах)

Таким образом, в спектрах ИКЛ бесцветных и окрашенных топазов регистрируется ряд полос с идентичными спектральными и близкими кинетическими характеристиками свечения. Это является признаком присутствия в структуре топазов центров свечения, связанных с «собственной» решеткой кристалла. Различная окраска исследуемых образцов и различные физико-химические условия формирования предполагают многообразие как примесных, так и собственных дефектов в кристаллах топазов. Однако, как показывают исследования, предыстория образца не влияет на возможность проявления в спектре свечения полосы с максимумами на 285, 290, 330 нм в нано- и микросекундном временных диапазонах. Соотношение интенсивностей полос влияет на положение максимумов измеряемых суммарных спектров. В частности, в спектре ИКЛ бесцветного бразильского топаза положение максимума спектра, измеряемого в начальный момент времени, приходится 315 нм, т. к. интенсивность полосы на 330 нм выше, чем на 290 нм.

УФ-полоса свечения на 285–290 нм характерна для всех образцов. Кинетика затухания люминесценции состоит из двух компонент: нано- и микросекундной. Температурные закономерности люминесценции в разноокрашенных образцах (голубом и желтом топазах) также одинаковы. То есть за излучательные переходы в данной области ответственны собственные центры свечения. При возбуждении этих центров заселяются два типа уровней с разрешенными правилами отбора излучательным переходом (285 нм) и запрещенным (290 нм). Наиболее характерно наличие такого рода переходов в двухатомных молекулах, или квазичастицах. В ионных кристаллах хорошо изучены люминесцентные свойства двухгалогенидных автолокализованных или локализованных экситонов, которые по своей ядерной конфигурации представляют собой двухатомные квазимолекулярные образования $(X_2^- + e^-)^*$. В таких системах запрещенный переход соответствует триплет-синглетному (T-S₀) переходу, а разрешенный – синглет-синглетному (S-S₀). Время разрешенного (S-S₀) перехода, как правило, наносекундное. Время жизни возбужденного триплетного состояния обратно пропорционально вероятности излучательного перехода T-S₀ и на несколько порядков больше времени жизни синглетного состояния. В различных ЦГК при низких (гелиевых) температурах время перехода лежит в пределах от миллисекунд до сотен наносекунд [110]. В соответствии с общими представлениями о вероятностях переходов, запрещенных правилами отбора, излучательный переход с такого уровня возможен в том случае, если к нему примешивается разрешенный переход. Обмен электронами между этими уровнями (запрещенный и разрешенный) может происходить в результате электрон-фононных взаимодействий, термических процессов (заброс электрона с метастабильного на излучательный уровень). В автолокализованных

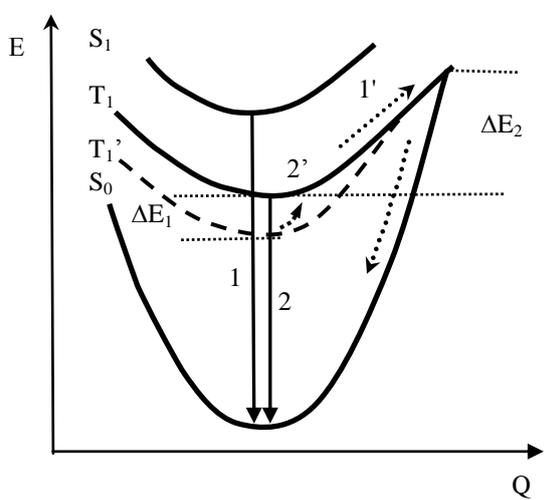


Рисунок 5.20 – Схема переходов в топазе в: 1 – $h\nu = 285$ нм, 2 – $h\nu = 290$ нм; 1', 2' – безызлучательные переходы

между этими уровнями (запрещенный и разрешенный) может происходить в результате электрон-фононных взаимодействий, термических процессов (заброс электрона с метастабильного на излучательный уровень). В автолокализованных

излучательного перехода T-S₀ и на несколько порядков больше времени жизни синглетного состояния. В различных ЦГК при низких (гелиевых) температурах время перехода лежит в пределах от миллисекунд до сотен наносекунд [110]. В соответствии с общими представлениями о вероятностях переходов, запрещенных правилами отбора, излучательный переход с такого уровня возможен в том случае, если к нему примешивается разрешенный переход. Обмен электронами

экситонах в ЩГК спин-орбитальное взаимодействие приводит к смешиванию S - и T -подуровней и делает конечной вероятность интеркомбинационного перехода T - S_0 . При этом с ростом константы спин-орбитального расщепления увеличивается вероятность перехода и уменьшается время жизни АЛЭ в триплетном состоянии.

Синглетные уровни всегда более высокоэнергетические, чем триплетные. В соответствии с теоретическими представлениям положения S - и T -уровней одного и того же электронного состояния должны отличаться незначительно – на десятки миллиэлектронвольт [101]. Такая закономерность в полной мере выполняется для локализованных экситонов в ЩГК с гомологическими примесями. Экситоны локализованы в области, возмущенной ионами примеси, и максимумы спектров синглетной (наносекундной) и триплетной (микросекундной) люминесценции экситонов смещены относительно друг друга на 30-50 мэВ.

Люминесценция топазов в УФ-области обладает свойствами, подобными молекулярным центрам типа двухгалоидных экситонов. В кинетике присутствуют нано- и микросекундная составляющие. Максимумы полос смещены относительно друг друга на 5 нм, что составляет ~ 70 мэВ. Длинновременной компонент затухания описывается экспоненциальным законом, что свидетельствует о внутри-центровом характере процесса свечения. Данное свечение регистрируется в высокоэнергетической области, близкой к краю собственного поглощения кристалла. То есть энергетические уровни дефекта, являющегося центром свечения, расположены в запрещенной зоне кристалла. Создание в структуре топаза при облучении экситоноподобных центров, исходя из изложенных фактов, вполне вероятно. В работе [348] было отмечено, что интенсивность стационарной люминесценции в УФ-области максимальна в кристаллах топаза, имеющих наименьшее количество посторонних примесей. То есть наличие примесных дефектов в большой концентрации приводит к тушению собственной люминесценции топаза.

Полученные экспериментальные результаты по исследованию спектрально-кинетических характеристик свечения и температурных зависимостей люминесценции адекватно описываются в следующей модели центра люминесценции, ответственного за полосы излучения 285 и 290 нм (рисунок 5.20). Переходы с син-

глетного S_1 и триплетного T_1 уровней в основное соответствуют излучению в полосах 285 нм ($S_1 \rightarrow S_0$) и 290 нм ($T_1 \rightarrow S_0$). Тушение свечения в УФ-области спектра по данным стационарных исследований [188] происходит при 250–270 К с энергией активации 0,43 эВ (ΔE_2). Смешивание T_1 - и S_0 -уровней – пересечение конфигурационных координат – будет способствовать температурному тушению люминесценции (безызлучательный переход, 1' на рисунке 5.20). Далее энергия возбуждения «будет» рассеиваться безызлучательно («скатываться» по конфигурационной кривой). Переход с метастабильного уровня T_1' на излучательный T_1 соответствует термической активации с энергией 3 мэВ и обуславливает рост интенсивности свечения микросекундного компонента при увеличении температуры (рисунок 5.20, 2'). Интенсивность наносекундной люминесценции не зависит от температуры в широком интервале (переход $S_1 \rightarrow S_0$), соответственно, переход возбуждения на уровень S_1 не связан с какими-либо процессами термоактивации.

Характерное для всех топазов широкополосное свечение в «синей» области спектра может быть связано как с особенностями структуры топазов, так и с наличием примесных ионов. Свечение в данной области разными авторами [85, 204] приписывается как собственным, так и примесным центрам. Люминесценцию с $\lambda_{\max} = 390$ нм в топазе, как и в кварце, связывают с «дырочными» $[\text{SiO}_4]^{3-}$ -центрами. Полоса с $\lambda_{\max} = 460\text{--}470$ нм, приписываемая излучению «дырочного» $[\text{AlO}_4]^{4-}$ -центра, наблюдается в образцах, где кремний изоморфно замещен алюминием ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$) в кремнекислородных тетраэдрах.

Полученные результаты демонстрируют, что наблюдение временной эволюции спектров люминесценции топазов позволяет различать образцы с различной предысторией. Полоса на 285–290 нм с быстрой и медленной компонентами затухания люминесценции может служить диагностическим признаком топаза. Свойства полосы люминесценции на 285–290 нм свидетельствуют о собственной природе свечения, предложена модель излучающего в данной области центра в виде двухатомного экситоноподобного дефекта. Миллисекундное свечение с максимумом в видимой области спектра, его кинетические параметры являются ин-

дивидуальной характеристикой образца и могут служить идентификационными характеристиками топазов. В работе впервые исследованы спектральные и кинетические характеристики наведенного импульсом радиации поглощения. Показано, что под действием СЭП в кристаллах топаза наводятся первичные радиационные дефекты, поглощающие в основном в УФ-области спектра. Предложены модели поглощающих центров, наиболее вероятным является участие в их образовании ионов кислорода.

5.3 Люминесценция сподумена

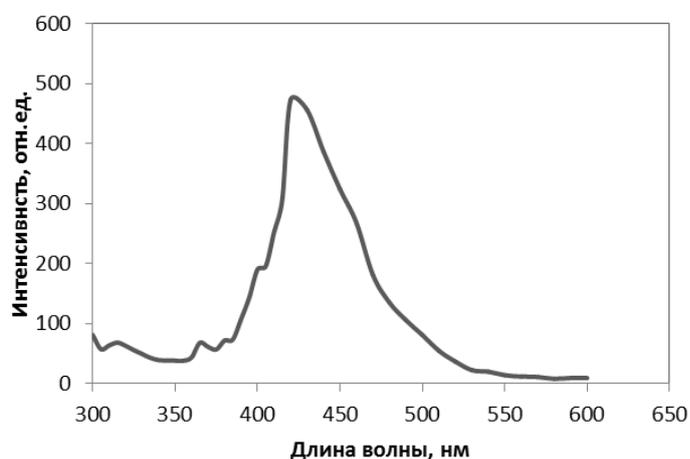


Рисунок 5.21 – Спектр ИКЛ сподумена

Минерал сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ относится к цепочечным силикатам из группы пироксенов. Главный мотив кристаллической структуры – цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]$, вытянутые вдоль оси сподумена параллельно цепочкам катионных полиэдров. Образует вытянутые призматические кристаллы размером 1–10 см, достигающие иногда 1 м длины и редко 10–16 м.

Окраска серая, желтоватая, зеленоватая, розоватая; иногда встречается сподумен бесцветный. Прозрачные разновидности розовой и фиолетово-розовой окраски называются кунцитом, изумрудно-зелёной – гидденитом. В случаях больших скоплений совместно с Li-слюдами представляет интерес как руда для извлечения лития. Прозрачные, красиво окрашенные разновидности (кунцит, гидденит) относятся к недорогим драгоценным камням. Месторождения связаны с редкометалльными гранитными пегматитами. Сподумен встречается в гранитных пегматитах натролитиевого типа совместно с кварцем, турмалином, микроклином, альбитом, бериллом и др. Наличие длительного послесвечения после облучения электронами позволяет использовать сподумен как визуализатор электронного пучка [359].

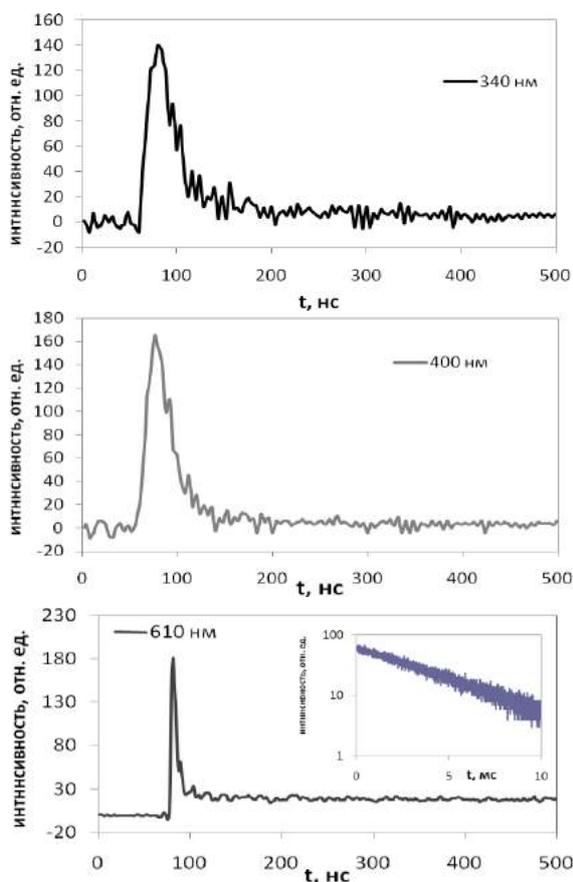


Рисунок 5.22 – Кинетики ИКЛ сподумена в полосах в полосах 340, 400 и 610 нм

Кристаллы сподумена обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне. На рисунке 5.21 показан спектр, измеренный по максимальной амплитуде сигнала в момент возбуждения электронным пучком. Для сподумена характерна широкая полоса свечения с максимумом интенсивности в области 420 нм и слабая люминесценция в УФ части спектра. В УФ и видимой областях преобладает кратковременное свечение. На рисунке 5.22 представлены кинетики люминесценции в различных спектральных диапазонах. В оранжево-красной части спектра наблюдается полоса свечения с максимумом на 610 нм. Данное свечение, как и во многих минералах, связывается со свечением примесного иона марганца. Кинетика в длинновременном диапазоне хорошо описывается экспонентой (рисунок 5.22, вставка). Характеристическое время затухания составляет около 4 мс. В кинетике люминесценции полосы 610 нм также регистрируется коротковременная составляющая (рисунок 5.22). В интервале времен от 100 нс до 100 мкс наблюдается стадия разгорания, когда при отсутствии возбуждения интенсивность люминесценции незначительно увеличивается [121]. Это свидетельствует о сложном механизме переноса энергии возбуждения к примесному иону марганца. В работе [267] авторы рассмотрели возможность миграции энергии возбуждения по цепочкам Mn–O–Mn. Излучение происходит на ионах марганца, занимающих различные позиции в решетке.

Кристаллы сподумена обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне. На рисунке 5.21 показан спектр, измеренный по максимальной амплитуде сигнала в момент возбуждения электронным пучком. Для сподумена характерна широкая полоса свечения с максимумом интенсивности в области 420 нм и слабая люминесценция в УФ части спектра. В УФ и видимой областях преобладает кратковременное свечение. На рисунке 5.22 представлены кинетики люминесценции в различных спектральных диапазонах. В оранжево-красной части спектра наблюдается полоса свечения с максимумом на 610 нм. Данное свечение, как и во многих минералах, связывается со свечением при-

5.4 Люминесценция чароитов

Чароит $K_{6-7}(Ca,Na)_{18}[(Si_6O_{17})(Si_{12}O_{30})(Si_{18}O_{45})](OH,F)_2 \cdot nH_2O$ – минерал пироксеновой группы подкласса цепочечных силикатов, щелочной кальциевый силикат. Имеет сиреневый цвет разнообразных оттенков. Встречаются образцы с беловатым оттенком, так называемый чароит-асбест. Твердость по шкале Мооса 6–7, плотность 2,5–2,6 г/см³. Содержит примеси бария, стронция, редкоземельных элементов. Самое известное в мире месторождение чароита находится на границе Якутии и Иркутской области, в долине реки Чара [360, 361]. Структура чароита была расшифрована в 2009 г. сотрудниками Санкт-Петербургского государственного университета [362]. Кристаллы чароита состоят из нанонитей, переплетенных между собой в некой матрице, кальций связывает слои в прочный каркас.



Рисунок 5.23 – Образцы минерала чароита: 1 – блоковый; 2 – чароит-асбест; 3 – волокнистый

Для исследования были взяты три образца природного чароита, которые различались по цвету и строению (рисунок 5.23). Образец № 1 представляет собой блоковый чароит (образующий крупные выделения в виде сливных призматических кристаллов) со слабым фиолетовым оттенком, образец № 2 – тонковолокнистый агрегат с беловатым оттенком (чароит-асбест), образец № 3 – минерал с волокнистой структурой насыщенного фиолетового цвета.

Установлено, что в кинетике затухания люминесценции в спектральном диапазоне 300–500 нм наблюдаются две стадии: коротковременная с наносекундным временем затухания (~ 50 нс) и длинновременная (микросекундная). В начальный момент времени в спектре доминируют полосы свечения в УФ-области (рисунок 5.24, а). Для образцов 1 и 3 максимум приходится на 390 нм, в

спектре образца № 2 наблюдается максимум на 350 нм. Через 50 нс после импульса наблюдается смещение максимумов спектра для всех образцов (рисунок 5.24, б): 370, 360 и 415 нм для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Характерно, что в спектре образца № 3 наблюдается пик свечения в области 360 нм, соответствующий максимуму спектра для второго образца.

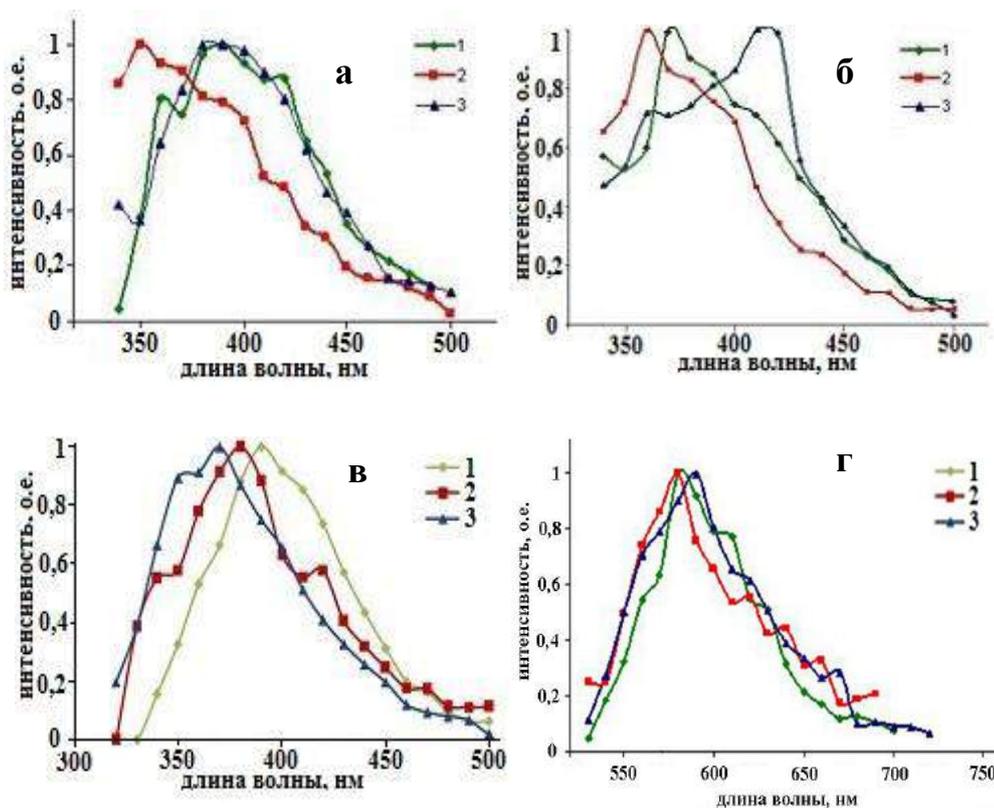


Рисунок 5.24 – Спектры ИКЛ кристаллов чаройта: 1 – сиреневый, 2 – чаройт-асбест, 3 – фиолетовый, измеренные в начальный момент (а), через 50 нс (б), через 5 мкс (в) через 5 мс после (г) импульса возбуждения

В спектрах, измеренных через 5 мкс после импульса (рисунок 5.24, в), максимум интенсивности наблюдается в области 370–390 нм с незначительным смещением для каждого из исследованных образцов.

Обнаружено, что в области 550–800 нм регистрируется свечение с более длительным временем послесвечения (миллисекунды). Спектр миллисекундного свечения приведен на рисунке 5.25. В данном временном диапазоне спектры различных типов чаройтов существенно различаются. Так, в образце № 3 доминиру-

ет полоса на 580 нм, в образце № 2 – полоса на 720 нм, для образца № 1 характерно наличие двух пиков свечения с максимумами на 580 и 700 нм. Время затухания свечения в области 590–600 нм составляет 24, 33 и 17 мс для образцов 1, 2 и 3 соответственно; в области 700–720 нм люминесценция затухает в несколько раз быстрее ($\tau \sim 3-4$ мс).

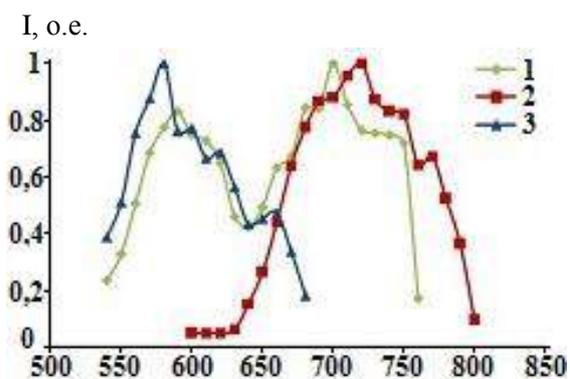


Рисунок 5.25 - Спектр ИКЛ чароита, измеренный через 20 мс после импульса возбуждения

В спектрах, измеренных через 5 мс (рисунок 5.24, з), после импульса наблюдается полоса с максимумом 580–590 нм. Положение максимума для образца № 3 оказалось смещенным на 10 нм в длинноволновую область по сравнению со спектрами образцов № 1 и 2.

Свечение в области 320–390 нм, по мнению авторов [363], может быть обусловлено излучательными переходами

${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/4}, {}^2F_{7/2}$ в ионах Ce^{3+} , замещающих в решетке ион Ca^{2+} . Широкополосное свечение с $\lambda_{\text{max}} = 415-420$ нм в спектре чароита приписывается ионам Eu^{2+} . Однако прямых доказательств связи центров свечения, излучающих в области 320–390 нм, с присутствием ионов церия и европия в образцах чароита авторами не приводится. Известно [248, 253], что для различных минералов класса силикатов характерно присутствие в спектре люминесценции, возбуждаемой электронным пучком, широкополосного свечения в ближней УФ и фиолетово-синей области спектра с коротким временем затухания. Характер спектра, одинаковое время затухания в широком спектральном диапазоне, незначительное отличие характеристик свечения от образца к образцу позволяют приписать свечение в области 380–390 нм одинаковому типу центров, возможно, имеющих квазимолекулярную структуру. Более вероятным представляется принадлежность излучающих центров к собственным дефектам, состоящим из атомов основы. По-видимому, при электронном облучении в матрице минерала возбуждаются центры, содержащие в своей структуре кислород.

Свечение с максимумом интенсивности в области 580–590 нм приписывается свечению примесных ионов марганца Mn^{2+} , в области 700–720 нм – свечению иона Fe^{3+} , замещающего в решетке ион Si^{4+} [25]. Характер кинетики затухания (длинновременное свечение) подобен свечению таких центров в полевых шпатах [311]. Различное соотношение интенсивностей свечения в указанных областях для разных чароитов, по всей видимости, обусловлено различной концентрацией примесных ионов в образцах.

Таким образом, проведенные исследования характеристик ИКЛ минералов группы силикатов позволяют заключить следующее:

- Экспериментально доказано, что широкополосное свечение в видимой области с максимумом в области 390–470 нм проявляется во всех типах исследованных образцов минералов группы силикатов, независимо от примесного состава образца, особенностей структуры (проявляется в цепочечных, основных, каркасных алюмосиликатах). Данное свечение, как «сквозное» для минералов типа силикатов, может быть обусловлено свечением комплексных дефектных центров, структурно связанных с кремний- и алюмокислородными тетраэдрами (AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-}) в различном зарядовом состоянии. Избыточный заряд компенсируется ионами примесей, кислородными вакансиями и другими собственными дефектами. Высокая степень дефектности минералов приводит к тому, что в результате взаимодействия дефектов образуются крупные комплексные дефекты с устойчивой локальной структурой. Свечение имеет многостадийную кинетику релаксации в пределах спектрального интервала, где наблюдается данный тип свечения, закономерности затухания не меняются. Состав компонентов кинетики и их временные параметры определяются структурой комплексных дефектов, особенностями их окружения.

- Получены значимые данные по люминесцентным свойствам важнейших примесных центров в минералах, таких как ион марганца и ион железа. Обоснованы модели центров свечения в полевых шпатах, топазах.

- Создан банк данных по спектрально-кинетическим характеристикам минералов группы силикатов, который будет служить основой для построения

геолого-минералогических корреляций, проведения типоморфного анализа, идентификации минералов, установления условий формирования, происхождения минерала. Впервые получена информация о закономерностях затухания люминесценции минералов группы силикатов в широком диапазоне времен и с высоким временным разрешением.

5.5 ВЫВОДЫ

1. Обобщены данные по спектрально-кинетическим характеристикам катодолюминесценции кристаллов с кислородсодержащими анионами (WO_4^{3-} ; CO_3^{2-} ; SiO_3^{4-} ; AlO_4^{4-}) при возбуждении импульсным электронным пучком наносекундной длительности.
2. В исследованных кристаллах, содержащих в структуре кислородсодержащий анион, при импульсном электронном возбуждении регистрируется широкополосное свечение в видимой области спектра с максимумом интенсивности 390–490 нм. Проявление данного свечения напрямую не связано с особенностями строения решетки, с содержанием собственных дефектных центров с примесным составом кристалла. Такое свечение обнаружено в карбонатах, силикатах, вольфраматах. Положение максимума интенсивности полосы может меняться как внутри определенной группы кристаллов, так и в сравнении с другими группами исследованных кристаллов. Предполагается, что в кислородсодержащих кристаллах с высокой степенью дефектности, как синтетических, так и природных, образуется комплексный дефект сложного состава, основой которого является кислородсодержащий анион в различных зарядовых состояниях. Избыточный заряд, или упругие напряжения, возникшие в результате внедрения примесей или других структурных нарушений, взаимодействия дефектов между собой, компенсируются другими дефектами (вакансиями, примесными ионами, междоузельными атомами и др.). Создается локальная структура, отличающаяся по строению от основной, бездефектной решетки, протяженностью в несколько постоянных решетки – нанодефект. Такая

дефектная область эффективно захватывает электронные возбуждения и является центром релаксации. Изменение положения максимума происходит в некотором интервале, что может быть связано с тем, что такие центры образуют в запрещенной зоне совокупность близко расположенных уровней, которые могут быть представлены как «квазинепрерывные зоны». Динамика релаксации возбужденного состояния таких дефектов определяется особенностями энергетического строения центра, ближайшим окружением. Перенос энергии возбуждения осуществляется внутри нанодефекта, что определяет моностадийность кинетики затухания люминесценции в исследуемых кристаллах. Кинетика свечения комплексных центров, как правило, сложная, может быть описана суммой экспоненциальных составляющих, затухание происходит в нано- и/или микросекундном диапазоне.

3. Получены новые фундаментальные знания о природе центров свечения в ценных с практической точки зрения минералах. Обоснованы модели центров свечения в кристаллах топаза, в полевых шпатах. Установлено, что центром, ответственным за свечение в области ~ 290 нм в топазах, является автолокализованный экситон, подобный по структуре двухгалоидному экситону в ЩГК. В полевых шпатах обоснована природа полосы в области 280 нм, ранее приписываемая примесным ионам. Данное свечение связано с излучательной релаксацией околопримесных экситонов. Показано, что свечение полевых шпатов в ближней ИК-области не связано с примесными дефектами и обусловлено собственными центрами люминесценции.

ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТРИЦЫ СТЕКЛА И УСЛОВИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Сфера применения стекол, активированных редкоземельными элементами (РЗЭ), очень широка: активные среды лазеров [364-368], в том числе мощных лазеров для термоядерного синтеза [364, 367], модуляторы, дозиметрия излучений, сцинтилляционная техника [207, 370], и визуализаторы радиационного излучения, преобразователи излучения в «белых» светодиодах, в дисплеях [371, 372].

Активно развивающимся направлением современной квантовой электроники являются волоконные лазеры на основе волоконных световодов с сердцевиной из активированного стекла [373-377]. Небольшие габариты, высокое качество светового пучка, возможность встраивания в волоконные линии дает большие преимущества и определяет их использование в медицине, обработке материалов, в системах наведения и беспроводной оптической связи в качестве источников накачки и усилителей оптического сигнала для различных спектральных диапазонов. Маломощные волоконные лазеры в основном применяются как источники сигнала в линиях оптической связи, мощные лазеры (более 1 кВт) – в медицине и технологиях обработки материалов.

Использование стекол с редкоземельными ионами (РЗИ) в сцинтилляционных детекторах [378-381] ионизирующих излучений имеет несколько преимуществ: 1) получение материалов в больших объемах при сравнительно небольшой стоимости; 2) возможность изготовления изделий любой формы и размеров; 3) высокая оптическая однородность; 4) возможность изменения в значительных пределах физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств. Там, где требуются протяженные сцинтилляторы сложной формы, стекла, несомненно, являются альтернативой кристаллам [382-384]. Одним из перспективных направлений развития сцинтилляционной техники является использование волоконных и нанокристаллических сцинтилляторов [385]. Такие сцинтилляторы обеспечивают более прецизионное энергетическое разрешение благодаря равномерному распределению активирующих добавок, однородности излучения света и светосбора.

Ведутся разработки технологий выращивания наноразмерных кристаллических волокон, однако, потенциал использования стеклообразных материалов в данной области еще не реализован.

В настоящее время активно развивается направление разработки оптических материалов на основе нанопористых стекол [386-388]. Вещества, введенные в наноразмерные полости, образованные кремнеземным каркасом, проявляют иные свойства, нежели в обычном состоянии, что дает возможность получения материалов с новыми свойствами. В работе [389] описаны свойства пористого силикатного стекла с ионами Eu^{2+} , как сцинтилляционного материала. Показано, что его интегральная сцинтилляционная эффективность составляет величину около 120 % по отношению к высокоэффективному сцинтиллятору $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). Возможность стекла удерживать оптически активные частицы с равномерным распределением по объему, сохраняя при этом прозрачность для излучения, используется для разработки композитов «люминофор в стекле» (Phosphor-in-Glass, PiG). Это позволяет разрабатывать перспективные термоустойчивые излучающие среды со стабильными характеристиками [390-394]. В качестве матриц для люминофоров применяются стекла различных составов: $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MgO-CaO-SrO-BaO-Dy-Tm}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R} = \text{Ba, Zn}$), $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-AlF}_3$. В работе [395] показана реализация PiG на стеклах и проведены испытания светодиодов на их основе.

Расширение областей применения стекол, в том числе в новых формах, требует всестороннего исследования их свойств. Процессы переноса энергии электронных возбуждений в веществе, эффективность излучательных и безызлучательных процессов связаны со структурой стекла, с составом дефектов, как примесных, так и собственных. Данная работа направлена на исследование влияния состава матрицы стекла, концентрации активаторов и соактиваторов на спектрально-кинетические характеристики люминесценции, радиационного облучения на оптические характеристики стекла.

6.1 Состав и свойства образцов стекол

В настоящей работе исследовалась люминесценция образцов двух типов стекол: фосфатных и литий-фосфат-боратных. Изучено влияние состава стеклообразующих компонентов и модификаторов, типа и состава активаторов и соактиваторов на спектральные характеристики и кинетические параметры затухания люминесценции.

6.1.1 Фосфатные стекла

Образцы фосфатных стекол были изготовлены в лаборатории Отделения физики Университета Минуфии (Menufiya University, Египет) из особо чистых компонентов производства Aldrich Chemicals: пентаоксида фосфора P_2O_5 , карбоната лития Li_2CO_3 , оксида цинка ZnO , оксида диспрозия Dy_2O_3 , оксида европия Eu_2O_3 . Процесс варки осуществлялся в корундовых тиглях, в электрической печи в воздушной среде при температуре 850–1050 °С. После отливки каждый образец отжигался в печи при 350 °С в течение часа. Охлаждение осуществлялось в закрытой печи с начальной скоростью 3 °С/мин. Для всех серий образцов фосфатных стекол технологические условия приготовления были одинаковы, за исключением температуры, которая варьировалась в зависимости от количества оксидов редкоземельных элементов.

Были изготовлены три серии образцов с переменным составом матрицы и фиксированным содержанием РЗЭ и три серии с одинаковым составом матрицы и переменным содержанием активаторов. Обозначение образцов и их состав приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Состав фосфатных стекол с активаторами

Образец	Состав
<i>Серия а</i>	
D1	50 мол% P ₂ O ₅ -50 мол% Li ₂ O:5вес%Dy ₂ O ₃
D2	50 мол% P ₂ O ₅ -40 мол% Li ₂ O- 10 мол% ZnO:5вес%Dy ₂ O ₃
D3	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO:5вес%Dy ₂ O ₃
D4	50 мол% P ₂ O ₅ -20 мол% Li ₂ O- 30 мол% ZnO:5вес%Dy ₂ O ₃
D5	50 мол% P ₂ O ₅ -10 мол% Li ₂ O- 40 мол% ZnO:5вес%Dy ₂ O ₃
D6	50 мол% P ₂ O ₅ -50 мол% ZnO:5вес%Dy ₂ O ₃
<i>Серия b</i>	
E1	50 мол% P ₂ O ₅ -50 мол% Li ₂ O:5вес%Eu ₂ O ₃
E2	50 мол% P ₂ O ₅ -40 мол% Li ₂ O- 10мол% ZnO:5вес%Eu ₂ O ₃
E3	50 мол% P ₂ O ₅ -30- мол% Li ₂ O- 20мол% ZnO:5вес%Eu ₂ O ₃
E4	50 мол% P ₂ O ₅ -20 мол% Li ₂ O- 30мол% ZnO:5вес%Eu ₂ O ₃
E5	50 мол% P ₂ O ₅ -10 мол% Li ₂ O- 40мол% ZnO:5вес%Eu ₂ O ₃
E6	50 мол% P ₂ O ₅ - 50мол% ZnO:5вес%Eu ₂ O ₃
<i>Серия с</i>	
DE1	50 мол% P ₂ O ₅ -50 мол% Li ₂ O:3вес%Dy ₂ O ₃ , 1вес%Eu ₂ O ₃
DE2	50 мол% P ₂ O ₅ -40 мол% Li ₂ O- 10мол% ZnO:3вес%Dy ₂ O ₃ , 1вес%Eu ₂ O ₃
DE3	50 мол% P ₂ O ₅ -30- мол% Li ₂ O- 20мол% ZnO:3вес%Dy ₂ O ₃ , 1вес%Eu ₂ O ₃
DE4	50 мол% P ₂ O ₅ -20 мол% Li ₂ O- 30мол% ZnO:3вес%Dy ₂ O ₃ , 1вес%Eu ₂ O ₃
DE5	50 мол% P ₂ O ₅ -10 мол% Li ₂ O- 40мол% ZnO:3вес%Dy ₂ O ₃ , 1вес%Eu ₂ O ₃
DE6	50 мол% P ₂ O ₅ - 50мол% ZnO:3вес%Dy ₂ O ₃ , 1вес%Eu ₂ O ₃
<i>Серия D</i>	
1D0.5	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 0.5 Dy ₂ O ₃
2D1	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 1 Dy ₂ O ₃
3D2	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 2 Dy ₂ O ₃
4D2.5	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 2.5 Dy ₂ O ₃
5D3	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 3 Dy ₂ O ₃
6D4	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 4 Dy ₂ O ₃
7D5	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 5 Dy ₂ O ₃
<i>Серия E</i>	
1E0.5	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 0.5 Eu ₂ O ₃
2E1	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 1 Eu ₂ O ₃
3E2	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 2 Eu ₂ O ₃
4E2.5	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 2.5 Eu ₂ O ₃
5E3	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 3 Eu ₂ O ₃
<i>СерияDE</i>	
1ED0.5	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 1 вес% Eu ₂ O ₃ ,0.5вес% Dy ₂ O ₃
2ED1	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 1 вес% Eu ₂ O ₃ ,1вес% Dy ₂ O ₃
3ED3	50 мол% P ₂ O ₅ -30 мол% Li ₂ O- 20 мол% ZnO: 1 вес% Eu ₂ O ₃ ,3вес% Dy ₂ O ₃

Были изучены ИК-спектры образцов при изменении содержания РЗИ и при изменении состава матрицы в диапазоне 500–4000 см⁻¹. В таблице 6.2 приведены положения полос поглощения с соответствующими им колебательными модами для исследованного типа стекла.

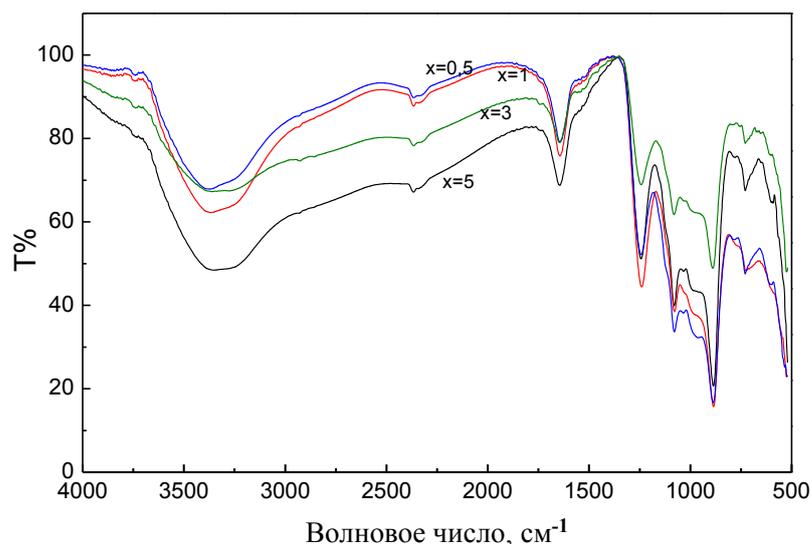


Рисунок 6.1 – ИК-спектры поглощения стекол серии D состава: 50 мол. % P_2O_5 - 30 мол. % Li_2O - 20 мол. % ZnO x вес% Dy_2O_3 (серия D)

Интенсивные полосы поглощения в кристаллических и стеклообразных фосфатах в основном регистрируются в области 500 и 1270 см^{-1} . Kalbus [396] по-

Таблица 6.2 – Положение пиков колебательных переходов в спектре поглощения фосфатных стекол

Структура связей	Положение пика (см^{-1})
P=O	1240–1270
P-O-H	1300–1350
P-O ⁻	1100
P-O-P	670–800
(PO_2) асим.	1200–1300
(P-O-P) асим.	840–950
Li-O	452
Zn-O	478
P-OH	1650

казал, что полосы поглощения в данной области обусловлены ν_3 -модой PO_4^{3-} тетраэдра. ν_3 -состояние является трижды вырожденным, что обуславливает наличие только одной полосы поглощения на $1015 \pm 15\text{ см}^{-1}$. Следует ожидать, что в кристаллическом и стеклообразном состоянии взаимодействие между радикальной группой PO_4^{3-} и соседними атомами и ионами может снять вырождение и, соответственно, привести к появлению трех полос поглощения в спектре. В работах [397-399] были исследованы вибрационные спектры стеклообразного оксида фосфора

P_2O_5 , и было показано, что интенсивные полосы области от 1270 до 1240, 1015, и 500 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями P=O, нормальной модой колебаний PO_4^{3-} -иона и гармоническими деформационными колебаниями P-O-P соответственно. Полосы поглощения, соответствующие этим колебаниям, были ис-

следованы в прозрачных образцах фосфатных стекол с различным составом [400–403]. Полоса на 1630 см^{-1} со слабой интенсивностью была приписана деформационным колебаниям ОН-групп, что объясняется наличием в стеклообразном P_2O_5 небольшого количества абсорбированной воды. Поглощение в области $730\text{--}710\text{ см}^{-1}$ возникает из-за деформационных колебаний $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Интенсивное поглощение на 1015 см^{-1} и серия полос слабой интенсивности в диапазоне $940\text{--}910\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, приводящими к изменению длины линий связи. Такое поглощение также присутствует в стеклах ортофосфатного типа и циклическом метафосфате [108]. Для фосфатных стекол всех типов и для фосфатов в кристаллическом состоянии характерно наличие слабых пиков поглощения в широком диапазоне частот $3570\text{--}2857\text{ см}^{-1}$, которое связывается с наличием абсорбированной в процессе измерений ИК-спектров атмосферной воды.

В трехкомпонентной системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O}$ в работе [404] было показано, что продольные колебания фосфатных групп (с одним или более немостиковым кислородом) происходят в диапазоне $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ аналогично $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ продольным (валентным) колебаниям, которые проявляются на $\sim 890\text{ см}^{-1}$ (асимметричные) и $\sim 700\text{ см}^{-1}$ (симметричные). Полосы поглощения около 600 и 470 см^{-1} приписываются $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ деформационным (поперечным) колебаниям. Поглощение на 1240 см^{-1} обусловлено связью $\text{P}=\text{O}$. Помимо рассмотренных полос, в спектрах таких стекол регистрируется поглощение в области $\sim 450\text{ см}^{-1}$ и несколько полос в более низкочастотной области спектра с небольшими амплитудами, приписываемое колебаниям литиево-кислородного каркаса.

Характеристики поглощения в ИК-области свидетельствуют о преобладании ионных связей в трехкомпонентном фосфатном стекле. В пользу этого говорит наличие полосы поглощения $\sim 900\text{ см}^{-1}$, обусловленной нормальной модой ν_3 (симметрическое растяжение) PO_4^{2-} иона. Полосы, лежащие в области $470\text{--}405\text{ см}^{-1}$, связаны, наиболее вероятно, с присутствием ионов лития. Это является подтверждением возможности вхождения ионов Li^+ в междоузлия матрицы фос-

фатного стекла с разрывом Р-О-Р-связи и увеличением числа фосфатных групп PO_4^{3-} . Также мы полагаем, что Dy^{3+} -катион может входить в междоузлия матрицы стекла, следовательно, некоторая часть связей Р-О-Р будет заменена ионными связями между ионом Dy и отдельными кислородными атомами.

Наблюдаемый сильный пик поглощения с максимумом в области 1078 cm^{-1} , как предполагается, обусловлен продольными колебаниями PO_2 в Q^2 -тетраэдре. Авторы [397] предположили, что, когда содержание ZnO меньше, чем 50 % молекулярной массы, атомы цинка находятся полностью в узле стеклянной матрицы; при содержании оксида более 50 % молекулярной массы атомы цинка начинают входить в междоузельное положение. Таким образом, мы предполагаем, что структура исследованного стекла состоит из $(\text{PO}_4)^{-3}$ групп, связанных через атомы Zn, в то время как редкоземельные ионы находятся в междоузлиях, не нарушая структуры стекла. С изменением концентрации редкоземельного иона-активатора в спектре также наблюдаются незначительные изменения.

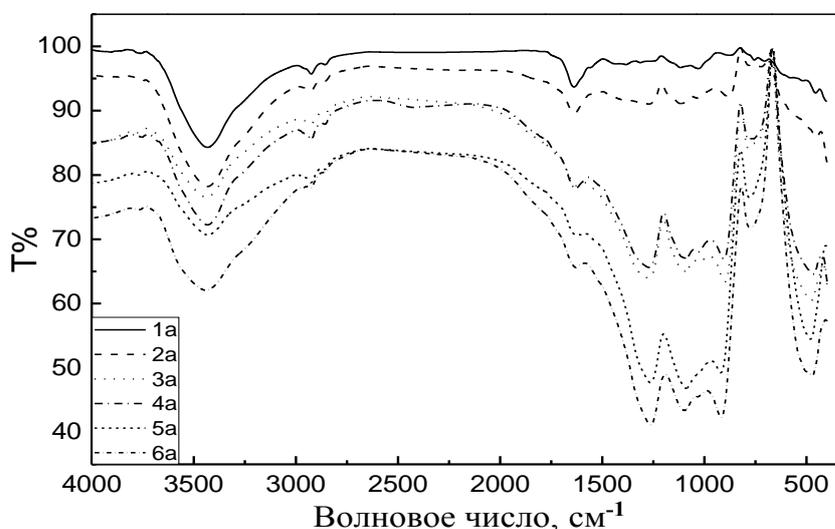


Рисунок 6.2 – ИК-спектры поглощения стекол серии а

Анализ зависимости спектров поглощения образцов стекол от композиционного фактора X (рисунок 6.2) позволяет заметить, что постепенное замещение ионов лития на ионы цинка приводит к смещению максимума полосы поглощения от 450 до 480 cm^{-1} . В диапазоне изменения X от 0 до 20 мол. % наблюдается резкое увеличение интенсивности пика поглощения на $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Это полоса может быть связана с формированием связей Р-О-Zn. Рост интенсивности этого пика

поглощения продолжается с дальнейшим увеличением количества ионов цинка и сопровождается смещением максимума в область более низких энергий. Формирование связи P-O-Zn способствует перестройке матрицы стекла с формированием более длинных связей. С увеличением содержания ZnO имеет место увеличение плотности стекла в исследованной серии образцов (рисунок 6.2). Увеличение интенсивности полосы поглощения на 1270 см^{-1} , которая связана с группой PO₂, объясняется тем, что некоторые Zn²⁺-ионы, находящиеся в междоузельном положении, способствуют разрыву некоторых P-O-P связей. В то же самое время увеличение концентрации ZnO приводит к созданию более длинной связи и смещению полосы в коротковолновую область. Формирование групп PO₂ при более высокой концентрации ZnO становится доминирующим, судя по увеличению полосы поглощения в области 1100 см^{-1} . Кроме того, обнаружено, что замена ионов Li ионами Zn приводит к постепенному уменьшению поглощения OH-групп в области 1650 см^{-1} .

Таким образом, из анализа ИК-спектров поглощения следует, что замещение ионов Li⁺ на ионы Zn²⁺ приводит к формированию P-O-Zn с большей длиной связей, чем в P-O-P, т. е. должна формироваться более открытая структура с увеличенным молекулярным объемом и с меньшей плотностью упаковки кислорода, что подтверждается соответствующими измерениями.

Плотность стекла исследовалась с использованием ректифицированного толуола (плотность 0,864 г/мл при 20 °С) как иммерсионной жидкости. Плотность каждого стеклянного образца ρ_g была получена из следующего уравнения:

$$\rho_g = \rho_t (W_a - W_{al}) / \{ (W_a - W_t) + (W_{tl} - W_{al}) \}, \quad (13)$$

где ρ_t – плотность толуола; W_a and W_t – вес стекла в воздухе и толуоле соответственно, когда образец подвешен на нить; W_{al} , W_{tl} – вес нити на воздухе и толуоле соответственно.

Зависимость плотности исследуемых образцов стекла от композиционного фактора и от содержания редкоземельных элементов представлена на рисунке 6.3.

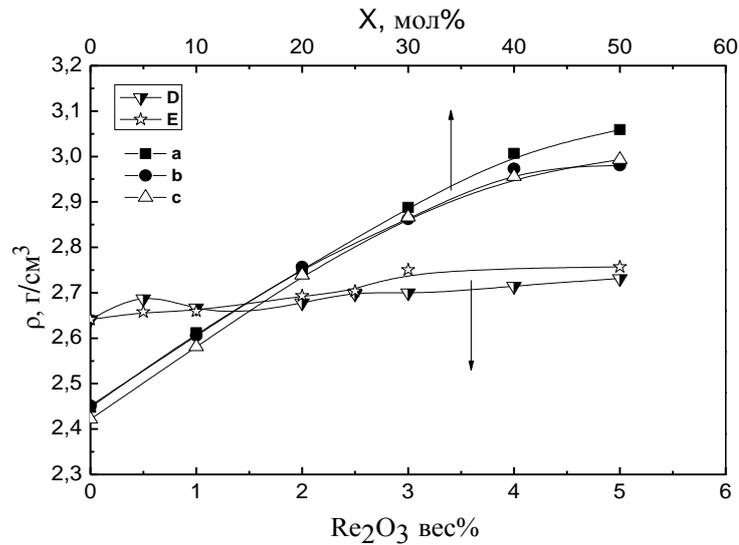


Рисунок 6.3 – Плотность стекол в зависимости от состава и активирующих добавок РЗИ

Молярный объем (V_m) образца стекла вычислялся через молекулярный вес (M) и плотность (ρ) из соотношения

$$V_m = M/\rho. \quad (14)$$

Плотность упаковки кислорода (O), как один из важнейших факторов, влияющих на структуру стекла и его спектроскопические свойства, определялась из выражения

$$O = (\rho/M)n, \quad (15)$$

где n – число атомов кислорода в формульной единице.

Результаты показывают, что замещение ионов Li^+ на ионы Zn^{2+} приводит к

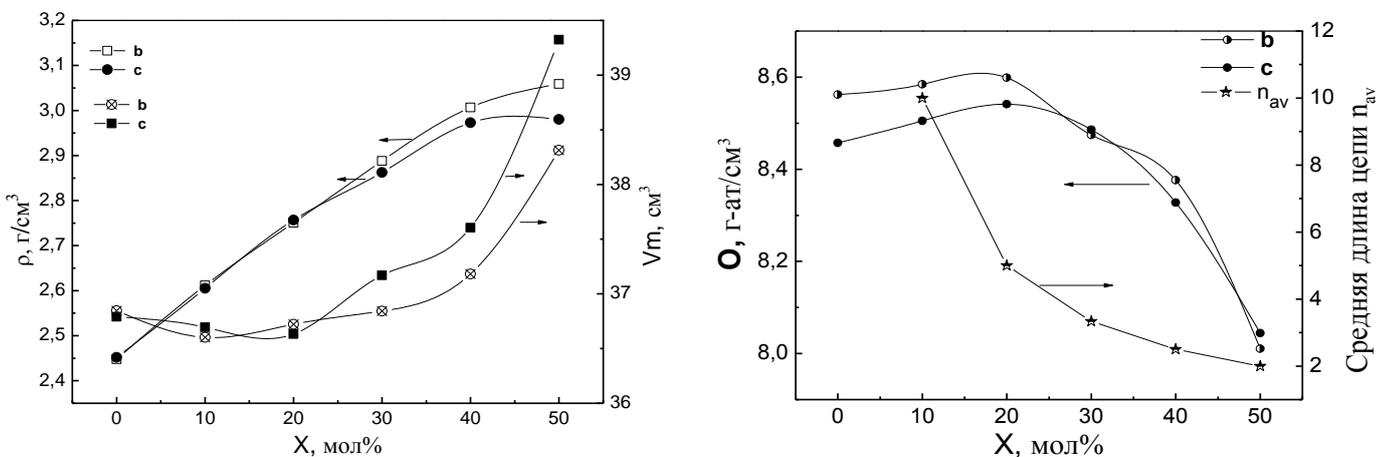


Рисунок 6.4 – Зависимость плотности и молекулярного объема, плотности упаковки кислорода и средней длины анионных цепей в фосфатном стекле от композиционного фактора X для образцов стекла серий **b** и **c**

увеличению молекулярного объема и плотности стекла (рисунок 6.4). За композиционный фактор принято содержание оксида цинка в составе стекла.

Структура фосфатного стекла может быть классифицирована соотношением количества кислорода и фосфора, которое определяет количество тетраэдрических комплексов (Р-тетраэдров), связанных через мостиковый кислород. В номинальном составе исследованных стекол, которые являются метафосфатами, отношение $[O] / [P] = 3$. Структура метафосфатных стекол строится на анионах фосфата. Средняя длина цепочки анионов (n_{av}) в полифосфатном стекле оценена Van Wazer [403]:

$$n_{av} = 2(1 - x) / (2x - 1). \quad (16)$$

Необходимо отметить, что при $x = 0,5$ (метафосфатная стехиометрия) n равно ∞ . Это возможно при условии, что в составе стекла нет никаких циклических анионов, присутствие которых будет уменьшать среднюю длину цепи.

Для фосфатного стекла средняя длина цепочки анионов может быть вычислена непосредственно из состава [404]. При вычислении полного заряда, внесенного анионами, принимается допущение, что стекло содержит только цепочки длиной n_{av} . Общее количество фосфатных цепочек равно $[P]/n_{av}$, где $[P]$ – молярная концентрация фосфора в стекле. Заряд, вносимый этими цепочками, прямо пропорционален произведению количества звеньев цепи на их заряд, $[P](n_{av}+2)/n_{av}$. Полный заряд, вносимый металлическими катионами: $\sum_i [M_i] q_i$, где $[M_i]$ – молярная концентрация металла i , q_i – заряд металлического катиона типа i . Приравнивание заряда анионов и катионов дает следующее выражение:

$$n_{av} = \frac{2}{\sum_i [M_i] q_i / [P] - 1}. \quad (17)$$

Выражение (17) позволило вычислить среднюю длину цепочки для номинального состава с пятью фосфатными анионами.

Результаты оценки величины n_{av} показали, что увеличение композиционного фактора (увеличение содержания оксида цинка в составе шихты) приводит к уменьшению средней длины фосфатных цепей от 10 до 2 (рисунок 6.5). Следова-

тельно, при введении оксида цинка происходит «дробление» фосфатной сетки стекла. Более короткие анионные цепочки в структуре стекла приводят к увеличению вариаций окружения РЗИ. Ионы кислорода первой координационной сферы активатора могут быть связаны не только с атомами фосфора, но и с другими образующими анионный мотив атомами (Li, Zn), увеличивается число возможных комбинаций атомов во второй координационной сфере активатора. Таким образом, в синтезированных сериях образцов стекла **a**, **b**, **c**, имеющих переменный состав матрицы, меняется длина цепочки анионов, а, следовательно, и размеры областей структуры с высокой степенью упорядоченности.

Были изучены оптические характеристики образцов. Спектры поглощения образцов стекла в ИК-области были измерены в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ двухлучевым Perkin Elmer 467 IR спектрофотометром. Образцы порошка стекла весом 0,004 г смешивались с 0,2 г кристалла KBr, смесь прессовалась в прозрачные диски под давлением в вакууме. Измерения спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях выполнялись с использованием спектрофотометров: Jasco V-570 UV/VIS/NIR (190–2500 нм), усовершенствованный спектрометр UV600 (190–2500 нм).

В спектре оптического поглощения образцов фосфатного стекла, легированных ионами диспрозия (серия **D**, серия **a**), проявляется ряд полос в видимой и ИК-области. Наблюдаемые полосы поглощения в основном обусловлены $f\text{-}f$ переходами в редкоземельных ионах, соответствие полос переходам приведено на спектре. При изменении концентрации диспрозия в матрице стекла характер спектра поглощения практически не меняется: количество и положение пиков поглощения, связанных с ионами диспрозия одинаково для всех образцов. В образцах серии **D** при увеличении количества ионов растет интенсивность пиков. На рисунке 6.5 показан типичный спектр поглощения фосфатного стекла, легированного ионами диспрозия. В таблице 6.3 приведены значения длин волн и соответствующие им переходы из основного состояния ${}^6\text{H}_{15/2}$ на более высокие энергетические уровни.

При легировании фосфатного стекла ионами европия (серия **Е**, серия **б**) в спектрах поглощения также проявляются полосы, обусловленные $f-f$ -переходами 7F_0 - 7F_6 , 7F_1 - 7F_6 . Увеличение концентрации европия от 0,5 до 3 вес. % в составе стекла не приводит к изменению структуры матрицы стекла: количество и положение пиков поглощения в спектре не меняется, интенсивность пиков возрастает. На рисунке 6.6 представлен спектр поглощения образца **5Е**, для других образцов этой серии спектры качественно подобны.

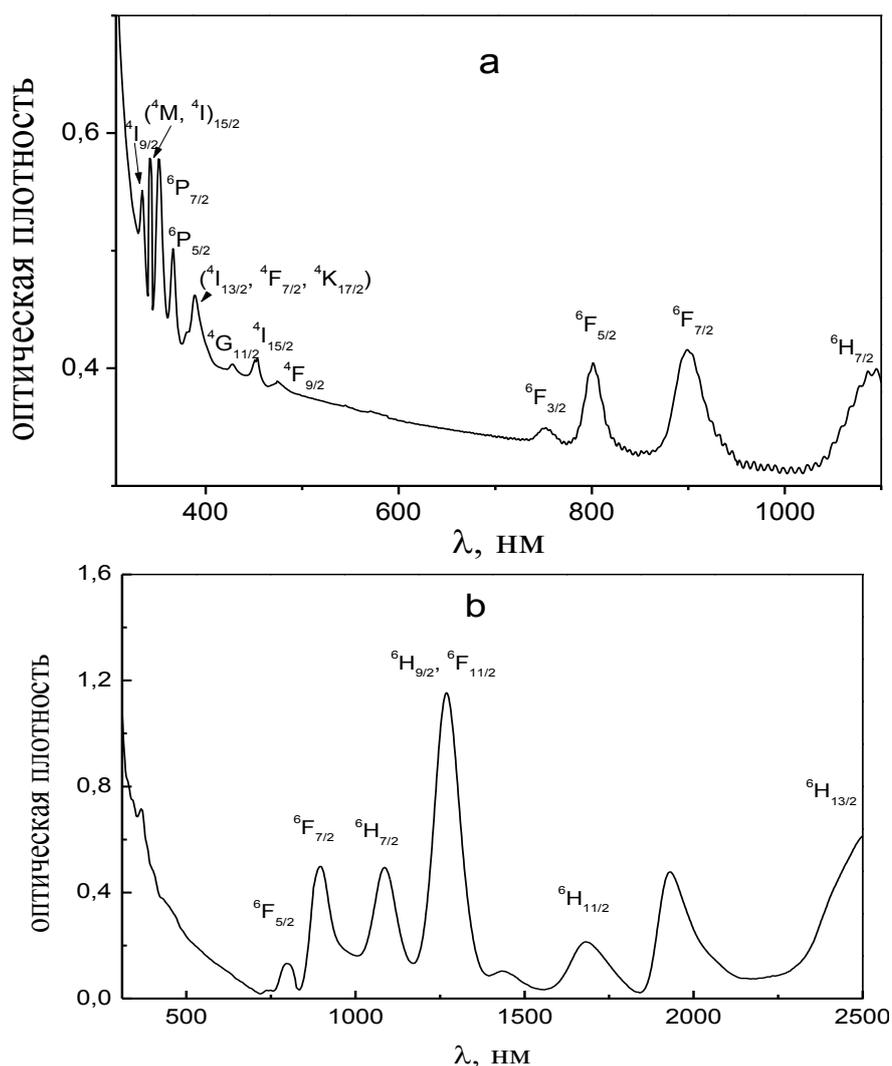


Рисунок 6.5 – Спектр оптического поглощения фосфатного стекла, активированного Dy^{3+} (образец 7D5, 5 вес. % Dy_2O_3)

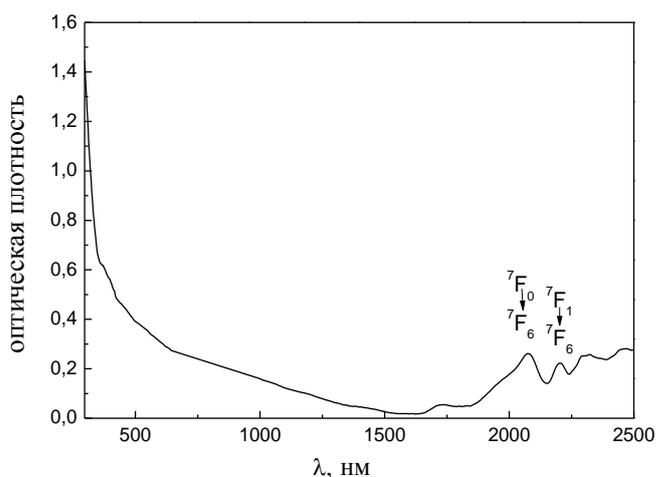


Рисунок 6.6 – Спектр оптического поглощения образца 5ЕЗ

Таблица 6.3 – Полосы поглощения в спектре фосфатного стекла, легированного европием

Длина волны, нм	Электронные переходы
363	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$
377	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$
382	${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_3$
394	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
465	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
2076	${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$
2204	${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$

В таблице 6.3 приведены значения длин волн и соответствующие им переходы в спектре поглощения фосфатных стекол с примесью европия.

Изменение состава матрицы стекла (изменение соотношения содержания Li_2O и ZnO) приводит к изменению положения пика поглощения в УФ-области. На рисунке 6.7 показаны спектры образцов стекла серии а с 5 вес. % Dy_2O_3 в своем составе. Как можно видеть, максимум собственной полосы поглощения смещается от 260 до 310 нм с изменением композиционного фактора X. Кроме того, изменяется форма полосы: в области 275 нм проявляется пик поглощения, интен-

Таблица 6.4 – Полосы поглощения в спектре фосфатного стекла, легированного диспрозием

Длина волны (нм)	Электронные переходы из основного состояния ${}^6H_{15/2}$ в возбужденное	Длина волны (нм)	Электронные переходы из основного состояния ${}^6H_{15/2}$ в возбужденное
334	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	473	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$
342	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$ ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	736	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$
350	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$	799	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$
366	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$	897	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$
379	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}$	1084	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$
389	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{17/2}$	1268	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$; ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
425	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	1682	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
452	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	2500	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$

сивность которого меняется от образца к образцу. Подобная ситуация наблюдается в спектрах поглощения фосфатного стекла, легированного ионами европия. Как следует из представленных на рисунке 6.7 результатов, максимум полосы собственного (краевого) поглощения смещается с изменением состава и в спектре проявляется дополнительный пик поглощения в области 275 нм.

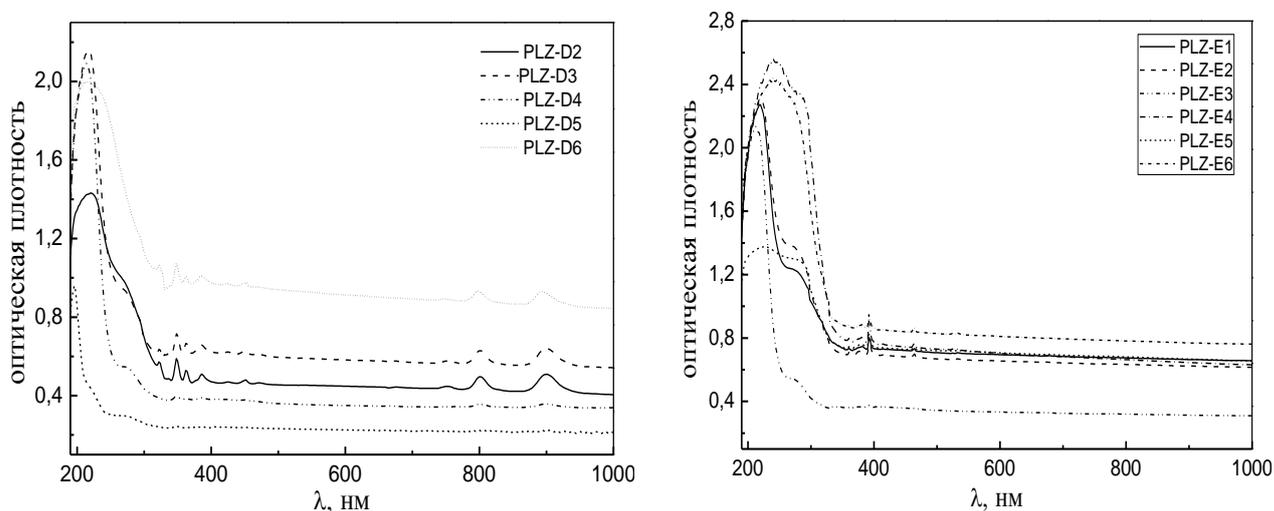


Рисунок 6.7 – Спектры поглощения образцов стекла, активированного Dy^{3+} (серия **a**), активированного Eu^{3+} (серия **b**)

Появление дополнительного пика влияет на форму полосы в УФ-области спектра. Соотношение основного и дополнительного пика меняется от образца к образцу как для стекла, легированного диспрозием, так и для стекла, легированного европием. Обе полосы, очевидно, обусловлены наличием дефектов состава и структуры.

Структура полученных образцов стекла исследовалась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Исследования проводились в Научно-образовательном инновационном центре ТПУ «Наноматериалы и нанотехнологии». Спектры XRD представлены на рисунке 6.8. Во всех спектрах нет выраженных пиков, характерных для кристаллической структуры, что доказывает отсутствие нерасплавленных или кристаллизованных частиц во всех исследованных образцах и подтверждает аморфную структуру. Установлено также, что дополнительное температурное воздействие – отжиг образцов при температуре 550 °С – не

приводит к кристаллизации (рисунок 6.8, кривая 3 – приведен типичный спектр для образца 4с). На рисунке 6.8, 4, 5, показаны типичные рентгеновской дифракции образцов (образцы 2E, 7D), подвергнутых многократному (~ 100 импульсов) воздействию импульсного электронного пучка. Из представленных спектров следует, что облучение не приводит к появлению кристаллической фазы в образце.

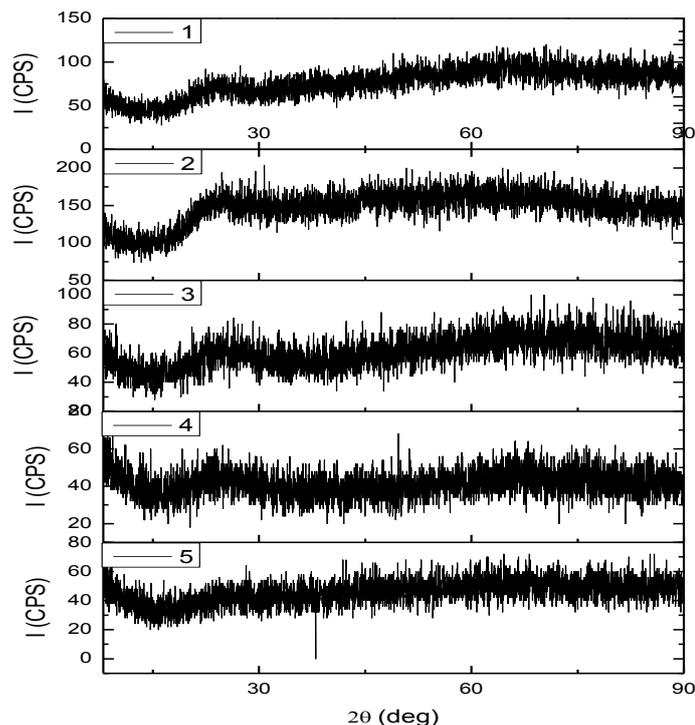


Рисунок 6.8 – Спектры рентгеновской дифракции образцов фосфатного стекла: 1) ED4; 2) ED6; 3) ED4, отожженный при 550 °С; 4) 2E1; 5) 7D5, облученный серией электронных импульсов

При облучении в вакууме образцов фосфатного стекла импульсным электронным пучком наносекундной длительностью с энергией менее 100 мДж/см² образцы окрашиваются, приобретая красноватый оттенок. Качественно спектры поглощения облученного и необлученного стекла различаются незначительно (рисунок 6.9, справа).

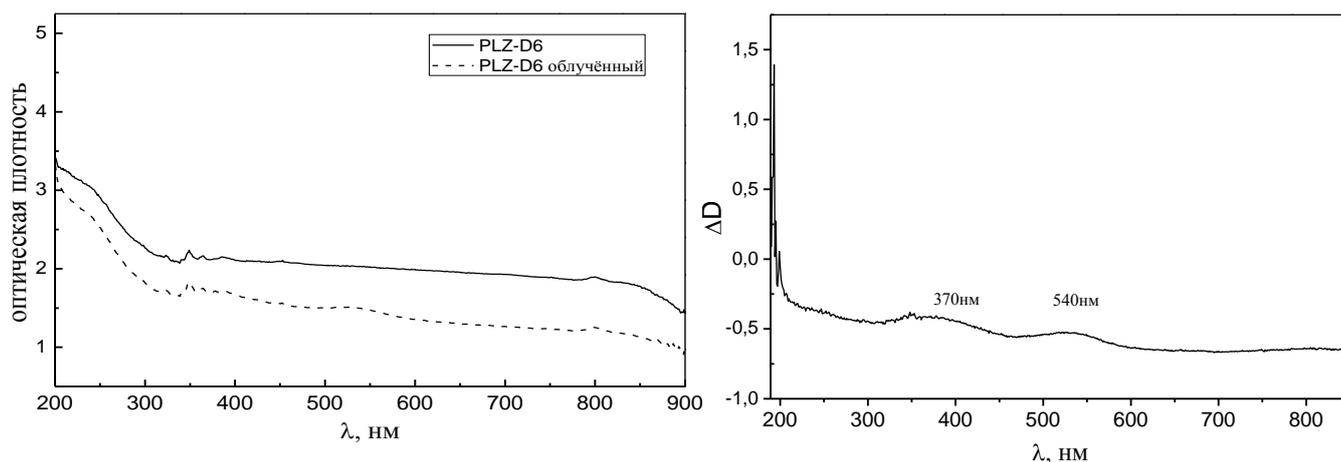


Рисунок 6.9 – Спектры поглощения образца D6 фосфатного стекла, не облученного и облученного серией электронных импульсов наносекундной длительности (слева); спектр наведенного поглощения (справа)

Однако анализ разностного спектра $\Delta D(\lambda)$ (рисунок 6.9, справа) позволил выявить полосы поглощения, обуславливающие окраску образцов. После облучения образуются дефекты, поглощающие в области 190 нм (узкие линии), 370 и 530 нм (широкие полосы поглощения).

Окраска образцов, при хранении в нормальных условиях, остается стабильной в течение длительного времени, отжигается при температуре около 200 °С в течение 15–20 минут.

Воздействие радиации на оптическое стекло приводит к образованию радиационных дефектов [406,407]. В работах Ehrт и Ebeling [408-411] исследовалось радиационно-индуцированное поглощение в фосфатных стеклах. Показано, что полосы поглощения, наводимые радиацией в видимой области спектра, связаны с фосфорно-кислородными дырочными центрами. В образцах, подвергнутых рентгеновскому излучению, методом ЭПР были обнаружены центры PO_3^- , ответственные за поглощение в областях ~350 и ~540 нм.

6.1.2 Литий-фосфат-боратные стекла

Сцинтилляционные литий-фосфат-борат-флюоридные стекла были синтезированы в Институте монокристаллов НАН, г. Харьков (Украина). Целью было получить стойкие к воздействию атмосферы, однородные, оптически прозрачные стекла на фосфатной основе со сравнительно высоким световым выходом и с со-

держанием лития и бора в своем составе. Большое сечение захвата тепловых нейтронов изотопами $^{10}\text{Вi}$ ^6Li определяет высокую эффективность детектирования ионизирующего излучения такими материалами. Технология их синтеза описана в работах [382, 383]. В качестве исходных компонентов использовали H_3BO_3 , CaF_2 , Li_2O , B_2O_3 . Активаторы вводились путем добавления в шихту окислов редкоземельных металлов: Pr_2O_3 , Tb_2O_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию х. ч. или ос. ч. и использовались без дополнительной очистки.

Плавление и отжиг образцов проводился в платиновых и стеклоуглеродных тиглях в муфельной печи SNOL 7,2/1300. Платиновый тигель с подготовленной шихтой помещали в разогретую до $800\text{ }^\circ\text{C}$ муфельную печь, поднимали температуру до $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава) и выдерживали в течение 90 мин, осуществляя гомогенизацию каждые 20 мин. Полученный однородный расплав выливали в нагретый до $200\text{ }^\circ\text{C}$ стеклоуглеродный тигель и оставляли остывать до комнатной температуры. Отжиг образцов стекол выполняли при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Были оптимизированы температура и длительность стадии плавления компонентов и гомогенизации расплава. Полное взаимное смешивание исходных компонентов происходит при температурах $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, в зависимости от концентрации редкоземельного элемента. Проведение синтеза при $900\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет вводить до 2 мас. % РЗЭ, при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ – до 7,5 мас. % Состав и маркировка синтезированных серий образцов приведен в таблице 6.5.

Граница оптического пропускания нелегированного стекла состава $\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{B}_2\text{O}_3\text{-}\text{P}_2\text{O}_5\text{-}\text{CaF}_2$ лежит в области 260 нм (рисунок 6.10, LBPC). В видимой области образцы прозрачны ($T \sim 90\%$). Введение гадолиния слабо влияет на спектр пропускания (рисунок 6.10, 2), присутствие церия приводит к смещению границы пропускания в длинноволновую область на ~ 50 нм (рисунок 6.10, 3). В спектре образцов стекла, легированных празеодимом (рисунок 6.10, 4), проявляются выраженные полосы поглощения, 445, 470, 481 и 592 нм соответствующие переходам в ионе Pr^{3+} $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_0$ и $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_J, ^3\text{H}_J$.

Таблица 6.5 – Состав литий-фосфат-борат-флюоридных стекол с активаторами

Образец	Состав
LBPC	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$
<i>Группа стекол с гадолинием</i>	
LBPC:Gd	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-7,5$ мас. % Gd
LBPC:Gd/Ce	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Gd (7,5 мас. %), Ce (0,2 мас. %)
LBPC:Gd/Pr	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Gd (7,5 мас. %), Pr (0,2 мас. %)
<i>Группа стекол с тербием</i>	
LBPC:Tb	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (5 мас. %)
LBPC:Tb,Ce	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (5 мас. %), Ce (0,7 мас. %)
LBPC:Tb5/Ce0,2	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (5 мас. %), Ce (0,2мас. %)
LBPC:Tb5/Ce0,5	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (5 мас. %), Ce (0,5мас. %)
LBPC:Tb5/Ce1	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (5 мас. %), Ce (1мас. %)
LBPC:Tb, Eu	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (5 мас. %), Eu (0,2 мас. %)
<i>Моноактивированные образцы</i>	
LBPC:Ce	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Ce (1 мас. %)
LBPC:Tb	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Tb (1 мас. %)
LBPC:Pr	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Pr (1 мас. %)
LBPC:Eu	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Eu (1 мас. %)
<i>Концентрационный ряд с гадолинием</i>	
LBPC:Gd	$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-$ Gd (2,5, 5, 7,5 мас. %)

Возможность выделить полосы поглощения, связанные с редкоземельными ионами, на фоне собственного поглощения матрицы стекла появляется при изучении разностных спектров. На рисунке 6.10 (кривые 5, 6, 7) показаны разностные спектры относительно неактивированного образца стекла. Как можно видеть, для образцов LBPC:Gd и LBPC:Gd,Pr характерны максимумы в области 310,7 и 311,8 нм соответственно (кривые 5, 6). Для образца с церием LBPC:Gd,Ce наблюдается максимум на 316 нм (кривая 7). Разностный спектр кривых 5 и 6, т. е. поглощения, связанного только с ионами гадолиния и ионами Gd/Ce, дает полосу поглощения, обусловленного ионами церия. Максимум данной полосы приходится на ~ 330 нм. Интенсивность поглощения для ионов церия существенно выше, чем для ионов гадолиния.

В серии образцов, легированных ионами тербия с соактиваторами в спектрах поглощения также наблюдается смещение границы пропускания при введении церия (рисунок 6.11, 3). В УФ-области присутствует ряд полос, связанных с переходами в ионе тербия, наиболее интенсивна полоса на 376 нм. В видимой области во всех образцах проявляется полоса на 487 нм, соответствующая, по всей видимости, переходу $^5D_4-^7F_6$ в ионе тербия. В спектре образца с примесью европия (рисунок 6.11, 4 и 7) присутствуют полосы на 687 и 793 нм, связанные с переходами в ионе европия Eu^{3+} . В образце LBPC:Tb,Ce (рисунок 6.11, б), подобно LBPC:Gd,Ce, в УФ-области присутствует интенсивная полоса поглощения, связанная с ионами церия. Разность спектров поглощения LBPC:Tb и LBPC:Tb,Ce (рисунок 6.11, 8) дает полосу с максимумом на 330 нм.

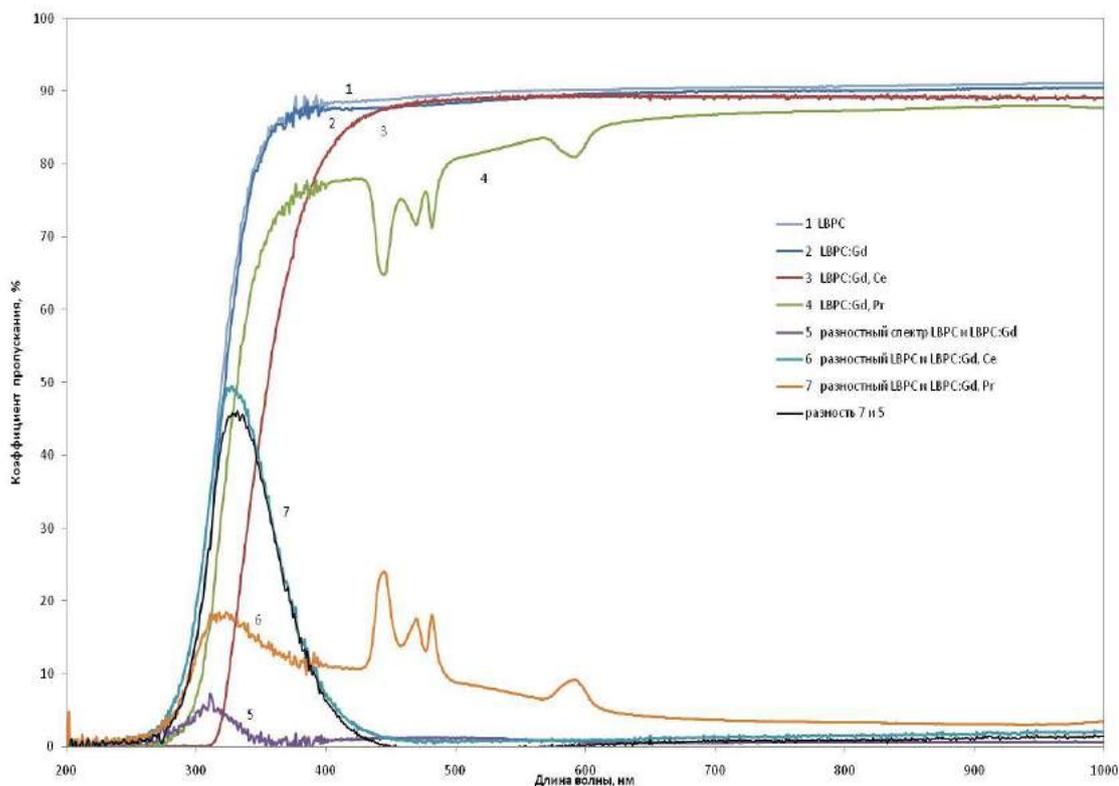


Рисунок 6.10 – Спектры пропускания образцов стекла состава $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5-CaF_2$, активированных ионами гадолиния с соактиваторами. Показаны разностные спектры активированных образцов относительно чистой матрицы

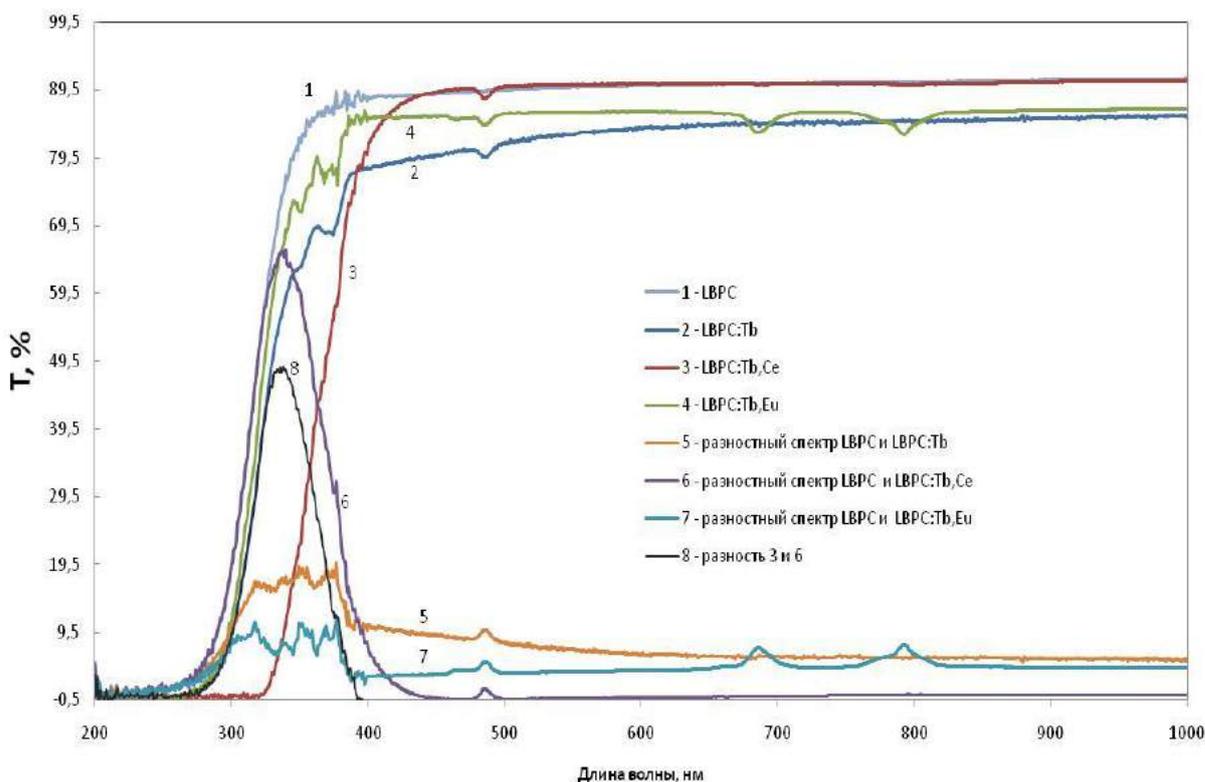


Рисунок 6.11 – Спектры пропускания образцов стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$, активированных ионами тербия с соактиваторами. Показаны разностные спектры активированных образцов относительно чистой матрицы

6.2 Спектрально-кинетические характеристики люминесценции фосфатных стекол, активированных ионами Dy^{3+}

6.2.1 Исследование влияния концентрации Dy^{3+} , содопирования и условий возбуждения на люминесцентные свойства фосфатных стекол

Спектры возбуждения позволяют установить структуру энергетических переходов люминесцирующих центров. Нами проведены исследования в стационарном режиме спектров возбуждения ионов Dy^{3+} , являющихся активными центрами свечения в стеклах. Измерения проводились на спектрометре Jasco FP-777. На рисунке 6.12 приведен типичный спектр возбуждения полосы свечения на 573 нм, соответствующей f-f-переходам в ионе диспрозия. Как следует из представленных результатов, люминесценция стекол с наибольшей эффективностью возбуждается в полосе 350 нм. На энергетической диаграмме (рисунок 6.13) показан переход (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$), соответствующий полосе возбуждения на 350 нм.

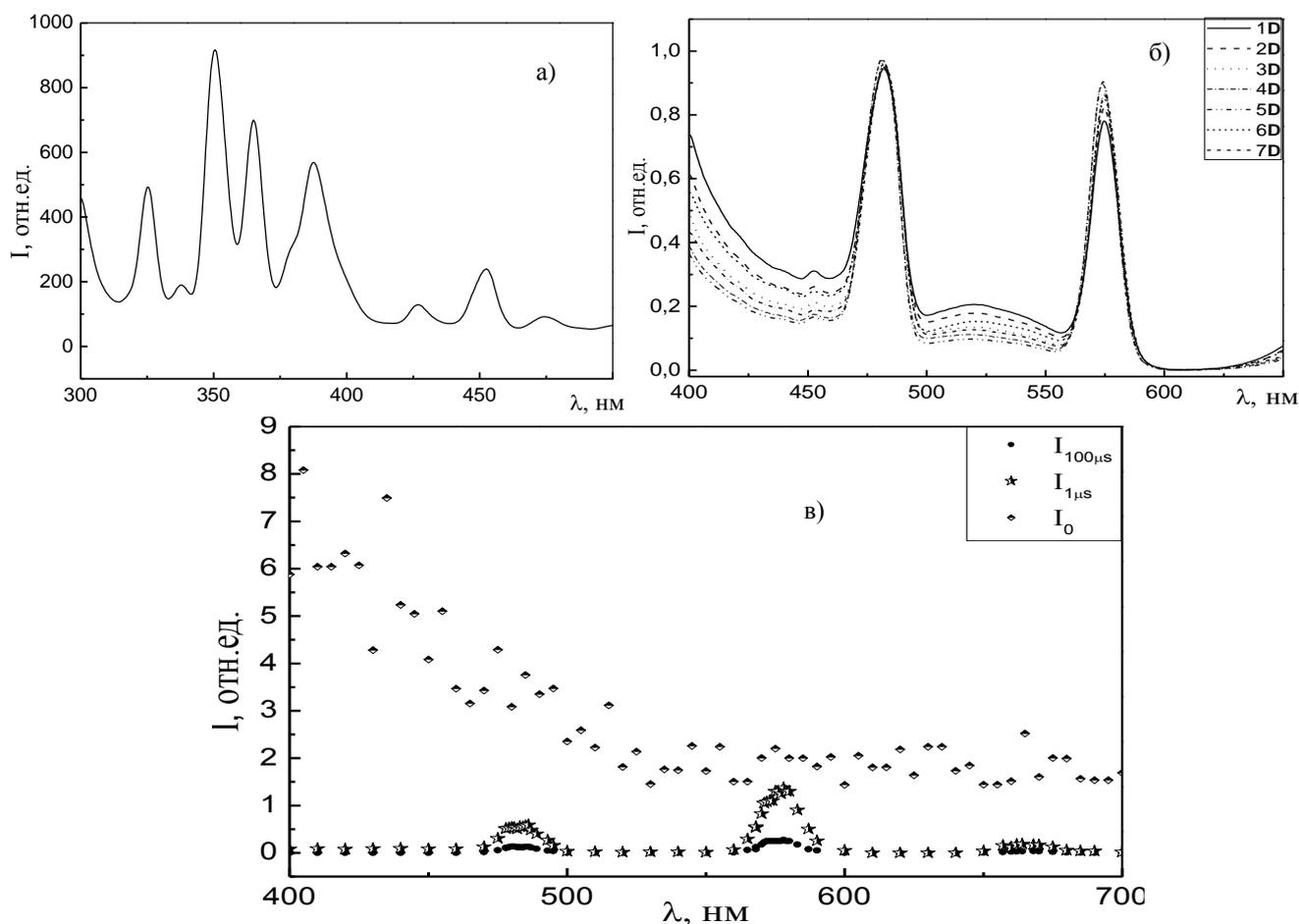


Рисунок 6.12 – Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 573 \text{ нм}$) (а), ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ нм}$) (б), ИКЛ (в) фосфатных стекол, активированных Dy^{3+} , серия D; I_0 , $I_{1\mu\text{s}}$, $I_{100\mu\text{s}}$ – спектры, измеренные в начальный момент через 1 и 100 мкс после импульса

В спектре ФЛ (рисунок 6.12) в видимой области проявляются интенсивные полосы с максимумами на 481 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), 573 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) и слабая полоса 453 нм (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/6}$), соответствующая резонансному переходу. Приведенные спектры нормированы относительно максимума (полоса 481 нм). При увеличении содержания ионов Dy^{3+} изменяется соотношение интенсивности полос излучения.

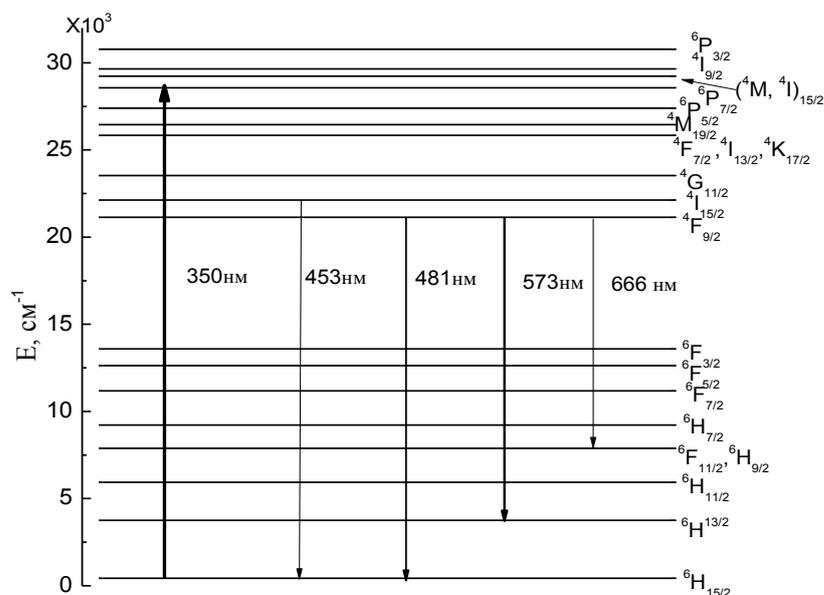


Рисунок 6.13 – Схема энергетических уровней и переходы в ионах Dy^{3+} в фосфатном стекле

При возбуждении электронным пучком активированных диспрозием стеклом, и регистрацией спектров с временным разрешением, наблюдается следующее. В начальный период времени после возбуждения регистрируется свечение со сплошным бесструктурным спектром (рисунок 6.12, в) во всем видимом диапазоне, основной поток свечения приходится на область спектра в области короче 520 нм. При $\lambda < 520$ нм интенсивность свечения монотонно возрастает; при $\lambda > 520$ нм интенсивность свечения почти постоянна до 700 нм. Вероятно, что данное свечение связано с возбуждением матрицы и по своей природе родственно внутрizonному свечению [99, 412]. Форма спектра коротковременного свечения коррелирует со спектром поглощения образцов стекол. Это означает, что с учетом показателя поглощения, амплитуда коротковременного сигнала люминесценции будет слабо зависеть от длины волны.

Люминесценция ионов-активаторов регистрируется в спектре, измеренном с временной задержкой относительно импульса возбуждения. В спектре, измеренном после окончания импульса возбуждения через 1 мкс, наблюдаются полосы свечения на 481 и 573 нм, соответствующие излучательным переходам в ионах диспрозия (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ соответственно). Кроме того, в спектре ИКЛ наблюдается слабая полоса в «красной» области спектра с максимумом на 666 нм,

соответствующая переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ [413]. Также следует отметить, что в спектрах ИКЛ не регистрируется полоса на 453 нм (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/6}$). Структура спектра, измеренного через 100 мкс, идентична структуре спектра, наблюдаемого через 1 мкс после импульса возбуждения. Спектры ИКЛ образцов, содержащих различное количество диспрозия, качественно подобны.

Увеличение концентрации диспрозия от 0,5 до 3 вес. % приводит к росту интенсивности свечения диспрозия (рисунок 6.14), при 5 вес. % наблюдается спад свечения. Вероятно, что при таких концентрациях начинает проявляться концентрационное тушение. Аналогичная зависимость наблюдается и для полосы 481 нм.

При одновременном легировании стекла диспрозием и европием (серия

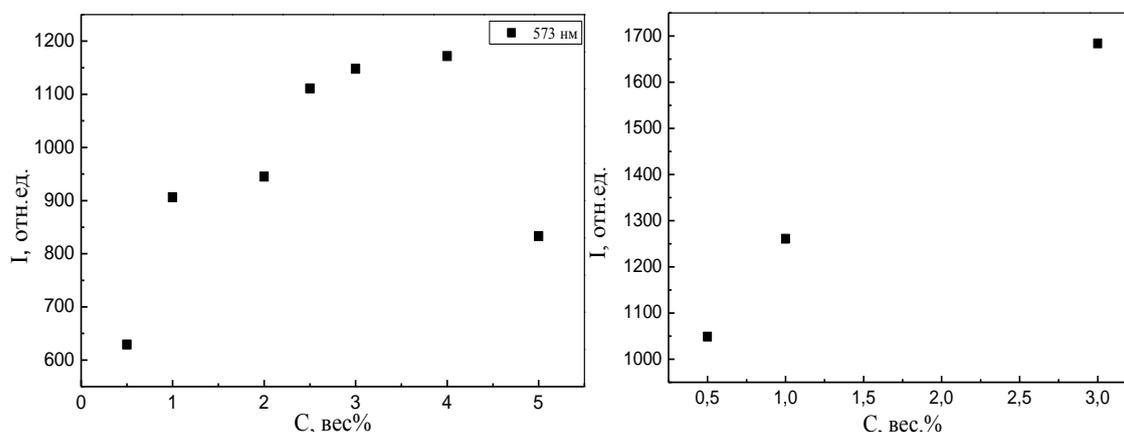


Рисунок 6.14 – Зависимость интенсивности излучения фосфатного стекла в полосе 573 нм от концентрации Dy^{3+} в образцах серии **D** (слева) и **DE** (справа) (с соактиватором 1 вес. % Eu^{3+}) при ФВ

DE), при увеличении содержания Dy^{3+} до 3 вес. % (при содержании Eu^{3+} 1 вес. %) интенсивность полосы 573 нм также увеличивается (рисунок 6.14, справа). Интенсивность свечения диспрозия в образцах серии **DE** выше, чем в серии **D** при идентичных условиях измерения.

Были исследованы характеристики кинетики затухания свечения фосфатного стекла, допированного диспрозием в различной концентрации при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-21, обеспечивающим генерацию на длине волны 337 нм с длительностью импульса 5 нс. В кинетике затухания свечения, связанного с ионом диспрозия, регистрируются два компонента: быстрый (наносекундный) и медленный. На рисунке 6.15 приведено время затухания медленно-

го компонента. При росте концентрации диспрозия происходит уменьшение времени затухания. При концентрации Dy^{3+} 0,5 вес. % время затухания медленного компонента τ составляет ~ 960 – 990 мкс, при 5 вес. % ~ 300 мкс. Кинетические кривые затухания свечения в полосах 481 и 573 нм в исследованном временном

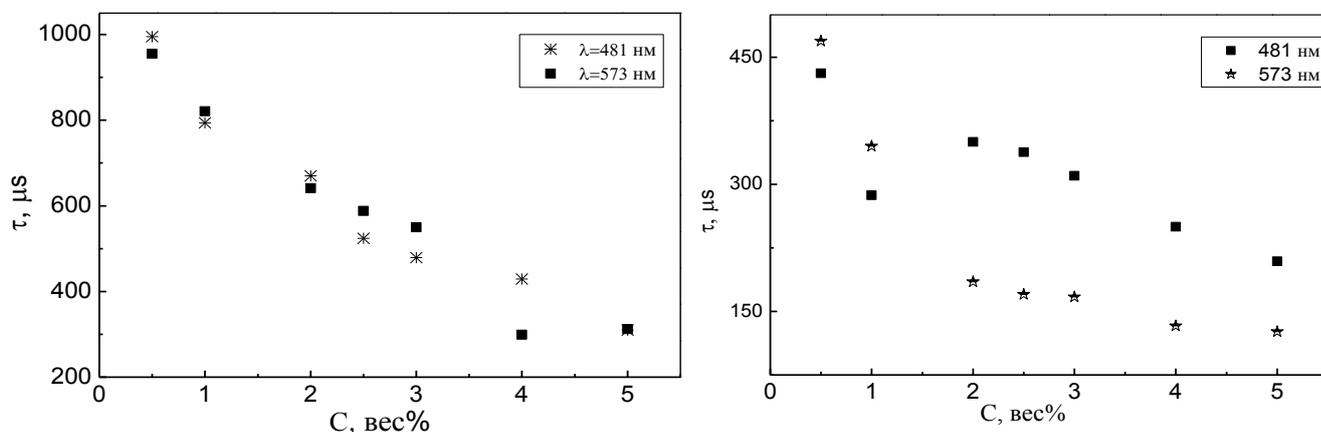


Рисунок 6.15 – Зависимость времени затухания ФЛ (слева) и ИКЛ (справа) в полосах свечения на 481 и 573 нм фосфатного стекла с Dy^{3+} (серия D)

диапазоне отличаются незначительно.

Установлено, что при возбуждении импульсом потока электронов, кинетика затухания свечения в полосах 481 и 573 нм существенно отличается от кинетики при ФВ (рисунок 6.15, справа). На рисунке 6.16 показаны кинетики ФЛ и ИКЛ в полосе на 573 нм. Длительность затухания свечения при возбуждении СЭП существенно меньше, чем при импульсном фотовозбуждении. В образце с 0,5 вес. % Dy^{3+} времена затухания ФЛ и ИКЛ отличаются в два раза (960 и 450 мкс). Время

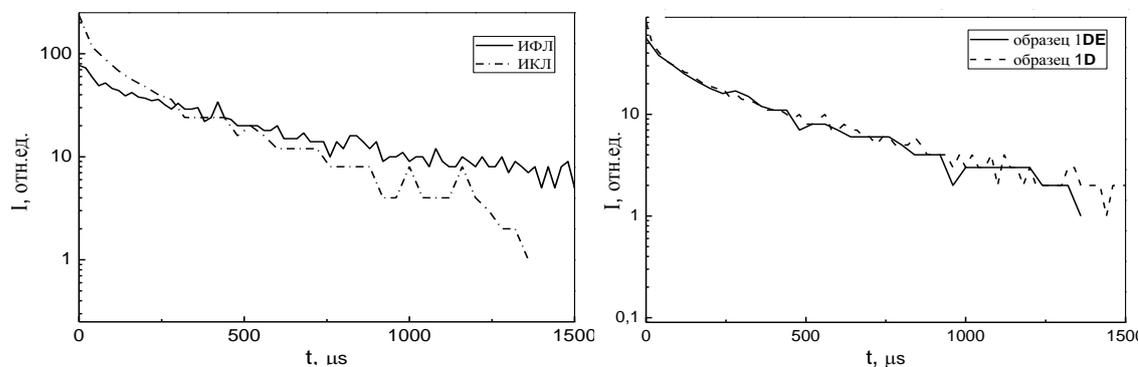


Рисунок 6.16 – Кинетика ИФЛ и ИКЛ фосфатных стекол, легированных Dy^{3+} в полосе 573 нм в образце 5D3; и образцов, 1D0.5 и 1DE3

затухания ИКЛ значительно меняется в диапазоне концентраций от 0,5 до 2 вес. % Dy_2O_3 (рисунок 6.15, справа): от 470 до 170 мкс для полосы 573 нм, при увеличении концентрации от 2 до 5 % наблюдается медленное изменение τ . Как было установлено, присутствие иона европия Eu^{3+} как соактиватора в количестве 1 вес. % европия (серия DE) слабо влияет на «медленную» стадию кинетики люминесценции ионов Dy^{3+} (рисунок 6.16, справа).

При возбуждении электронами времена затухания в полосах 481 и 573 нм существенно различаются, тогда как при ФВ кинетики (а следовательно, и вероятности излучательных переходов) одинаковы. Например, при 2 вес. % Dy_2O_3 $\tau_{481} = 350$ мкс, $\tau_{573} = 180$ мкс, тогда как при ФВ значения τ для этих полос близки: 640 и 660 мкс соответственно. Данный факт свидетельствует о различии процессов переноса электронных возбуждений и релаксации возбужденных состояний в стеклах с диспрозием. Вероятно, при воздействии высокоэнергетическими электронами возбуждаются более высокие энергетические уровни, что влияет на совокупность безызлучательных и излучательных процессов в активированном стекле.

Исследованы зависимости интенсивности и кинетики свечения диспрозия от изменения плотности возбуждения при использовании электронного пучка. Исследования были проведены на образце 1D (0,5 вес. % Dy). Показано, что с ростом плотности энергии СЭП, интенсивность свечения диспрозия возрастает по-

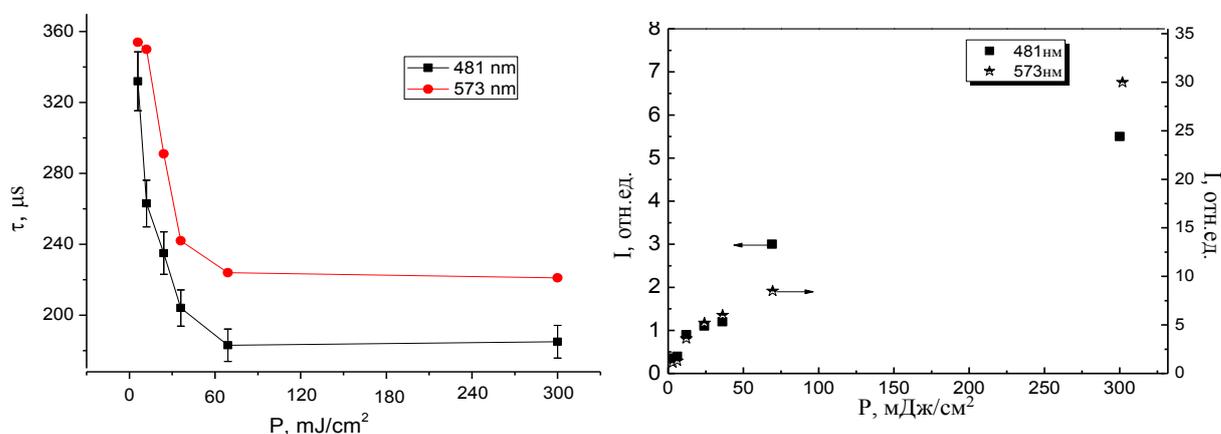


Рисунок 6.17 – Зависимость времени затухания и интенсивности ИКЛ активированных Dy^{3+} фосфатных стекол в полосах 481 и 573 нм от плотности энергии возбуждения

что линейно в исследованном диапазоне (рисунок 6.17, справа). При этом время затухания длинновременного компонента резко уменьшается при увеличении плотности возбуждения от 6 до ~ 60 мДж/см² (рисунок 6.17, слева). Время затухания в полосе 481 нм уменьшается с ~ 400 до ~ 200 мкс, в полосе 573 нм – с 350 до 210 мкс, затем остается постоянной. Подчеркнем, что плотность мощности потока возбуждения в нашем случае прямо пропорциональна энергии импульса потока возбуждения, т. к. длительность импульса при изменении плотности возбуждения не менялась. Ток пучка электронов изменялся путем рассеяния электронов калиброванной диафрагмой (металлической пластиной с отверстиями), установленной на пути распространения электронов.

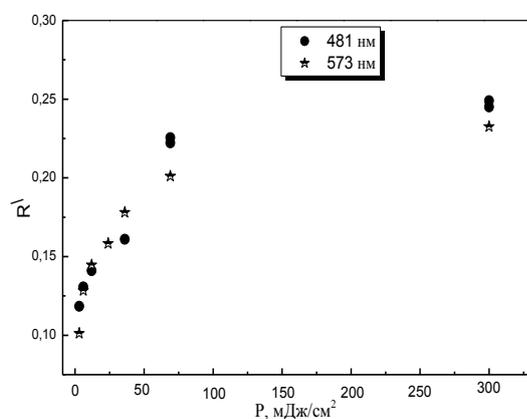


Рисунок 6.18 – Соотношение светосуммы быстрого и медленного компонента в кинетике затухания ИКЛ стекол активированных Dy³⁺ (образец 1D)

Как было отмечено выше, в кинетике ИКЛ диспрозия присутствует коротковременная компонента. Установлено, что с ростом плотности возбуждения вклад коротковременной компоненты в кинетику растет. На рисунке 6.18 показано соотношение светосумм коротко- и длинновременной компоненты. Светосумма оценивалась как $I_0 \times \tau$ соответствующего компонента затухания, I_0 и τ были найдены из разложения кинетики на две экспоненциальные составляющие.

Следует отметить, что кинетика затухания свечения иона диспрозия в фосфатных стеклах хорошо аппроксимируется по модели Инокути-Хироямы [414]. В основу были положены следующие соображения. При возбуждении ионов типа S со случайным распределением, вероятности излучательного распада каждого иона равны, что выражается в чисто экспоненциальном затухании люминесценции для группы ионов. Когда присутствуют ионы активатора, которые случайно распределены в среде, есть некоторые возбужденные ионы S, которые достаточно близки к ионам A, то в результате может произойти передача энергии.

Так как вероятность передачи зависит от межионного расстояния, скорость релаксации отдельных ионов S из возбужденного состояния будет различаться в зависимости от их расстояния до иона A случайным образом. Только ионы с одинаковым окружением будут иметь одинаковые скорости распада. Те донорные ионы, которые расположены вблизи ионов активаторов, будут релаксировать за более короткое время после возбуждения. После распада возбужденных ионов вблизи центров тушения, ионы, в окрестности которых нет активаторов, останутся возбужденными, и их распад будет происходить за время, которое принято называть «радиационное время жизни». Т.е. процесс, включающий этап передачи энергии в отсутствие диффузии среди донорных ионов характеризуется неэкспоненциальным затуханием, на последних стадиях кинетики скорость затухания будет стремиться к радиационному времени жизни. *Inokuti* и *Hirayama* разработали количественную теорию, описывающую процесс передачи энергии по обменному механизму и вывели закономерность для затухания люминесценции. Модель строится в приближении, когда ион S (сенсibilизатор) окружен множеством ионов A (акцепторов) на расстояниях R_k . В процессе передачи энергии, окружение возбужденных ионов A меняется во времени в результате неэкспоненциального распада, которое для обменного взаимодействия имеет вид:

$$\phi_{(t)} = \phi_{(0)} \exp \left[-\frac{t}{\tau_A} - \gamma^{-3} \frac{C}{C_0} g \left(\frac{e^{-t/\tau_A}}{\tau_A} \right) \right] \quad 17$$

где C – это концентрация акцепторов, τ_A – радиационное время жизни иона (в отсутствие передачи энергии):

$$C = 3N / (4\pi R V^3) \quad 18$$

и C_0 – это критическая концентрация передачи, определяемая как $C_0 = 3/(4\pi R_0^3)$ где R_0 и γ – константы, связанные с числами Декстера [432] как:

$$\gamma = 2R_0 / L \quad 19$$

R_0 – это критическое расстояние, при котором вероятности излучательных и безызлучательных переходов равны.

считали, что количество активаторов, случайно расположенных в сфере вокруг сенсбилизатора таково, что концентрация активаторов является постоянной величиной при условии что объем сферы и число ионов активатора стремятся к бесконечности. Они получили следующее выражение для интенсивности затухания излучения сенсбилизатора в окружении многочисленных активаторов:

$$I(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) - \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) \frac{C}{C_0} \left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{3/S} \quad 20$$

где τ_i – постоянная затухания сенсбилизатора в отсутствии активатора, Γ гамма-функция, C – концентрация активатора, C_0 – критическая концентрация активатора (при которой вероятности излучательных и безызлучательных переходов равны), S – это параметр мультипольного взаимодействия, $S = 6, 8$ и 10 для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий соответственно.

Концентрация C_0 является функцией расстояния между взаимодействующими ионами:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi R_0^3} \quad 21$$

где R_0 – критическое расстояние, при котором скорость передачи энергии для изолированной сенсбилизатор-активаторной пары равна τ_s^{-1} .

Выражение 1.26 примет следующий вид:

$$I(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) - Q\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{3/S} \quad 22$$

где Q является параметром передачи энергии и зависит от типа взаимодействия и концентрации

$$Q = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) C R_0^3 \quad 23$$

На рисунке 6.19 приведена экспериментальная кинетика в полосе 481 нм и её теоретическое описание по формуле

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - Q \left(-\frac{t}{\tau_i} \right)^{3/S} \right\} \quad (24)$$

где I_0 – начальная интенсивность; τ_0 – «собственное» время затухания (в отсутствие безызлучательного переноса энергии); Q – параметр передачи энергии; S – параметр мультипольного взаимодействия (равен 6, 8, 10 для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного взаимодействий соответственно).

При описании кинетики люминесценции уравнением (24) было необходимо задать параметры τ_0 и S . Параметр мультипольного взаимодействия S принимался равным шести из предположения диполь-дипольного механизма. Величина собственного времени затухания τ_0 (время жизни в возбужденном состоянии при отсутствии взаимодействия между ионами-активаторами) измеряется при малых

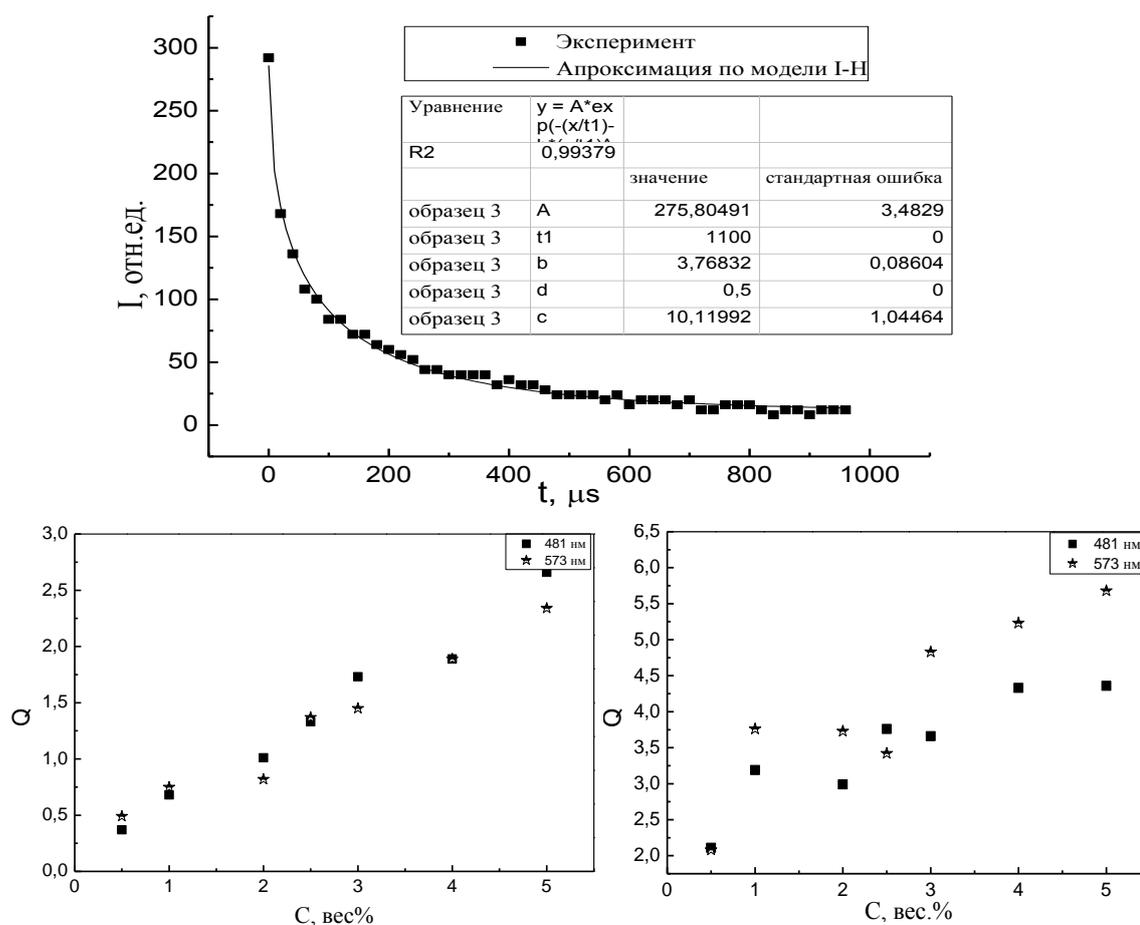


Рисунок 6.19 – Кинетика затухания ИКЛ (верх) в полосе 481 нм (маркеры – эксперимент, линия – аппроксимация по модели I-H) в фосфатном стекле для образцов серии D; зависимость параметра передачи энергии Q от концентрации Dy_2O_3 при импульсном фото- (слева) и электронном (справа) возбуждении

концентрациях активатора [415]. В работе [416] приведена зависимость времени затухания люминесценции от содержания диспрозия в фосфатном стекле при возбуждении импульсным электронным пучком, которая и использовалась для оценки величины τ_0 . При концентрации диспрозия 0,5 моль. % время жизни во возбужденном состоянии равно 1100 мкс. Величина собственного времени затухания, оцененная путем аппроксимации концентрационной зависимости, составляет около 1300 мкс. Параметр Q определяет вероятность взаимодействия между донором и акцептором, зависит от расстояния между взаимодействующими ионами: $Q = 4\pi/3 \Gamma(1 - 3/S)N_0R_0$, где Γ – гамма-функция; N_0 – концентрация ионов-активаторов; R_0 – критическое расстояние между донором и акцептором, при котором вероятность излучательной и безызлучательной релаксации донора равны.

6.2.2 Зависимость фото- и катодолюминесценции фосфатных стекол, легированных Dy^{3+} , от состава матрицы

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции диспрозия при возбуждении люминесценции в стационарном и импульсном режимах образцов стекла серии **а** с постоянной концентрацией Dy^{3+} и изменением соотношения оксидов лития и цинка в составе стекла исследовались в работах [416]. Спектры люминесценции образцов этой серии идентичны спектрам образцов серии **Д** (рисунок 6.12).

Композиционный фактор X определяет соотношение Li_2O/ZnO в составе стекла. Общее количество молярных процентов оксидов цинка и лития всегда равно 50, при увеличении содержания ZnO (X) уменьшается количество Li_2O ($50 - X$). Как было установлено, интенсивность фотолюминесценции образцов, активированных диспрозием, уменьшается с увеличением содержания ZnO в составе стекла (рисунок 6.20, слева). С увеличением X меняется соотношение между интенсивностями полос 573 и 481 нм в сторону уменьшения интенсивности свечения 481 нм.

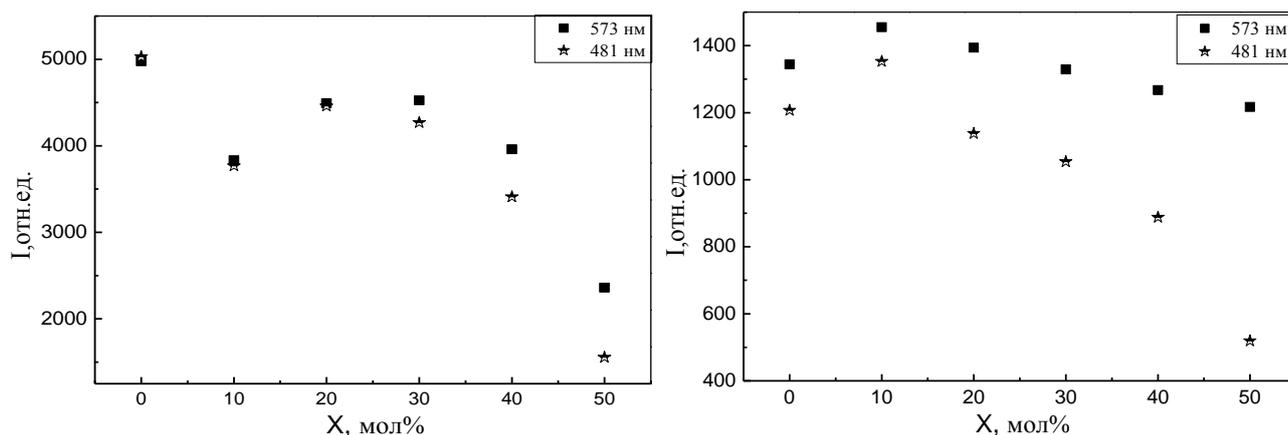


Рисунок 6.20 – Зависимость интенсивности стационарной фотолуминесценции фосфатного стекла, активированного Dy^{3+} (серия а, слева) Dy^{3+}/Eu^{3+} (серия с, справа) в полосах 573 и 481 нм, от композиционного фактора X

Это свидетельствует о том, что с ростом относительного содержания ZnO в составе стекла имеет место относительное увеличение вероятности переходов ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ по отношению к ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. При введении соактиватора-иона Eu^{3+} такая закономерность еще более выражена (рисунок 6.20, справа). В образцах серии с уменьшение интенсивности полосы 573 нм происходит существенно медленнее, чем полосы на 481 нм. При $X = 50$ мол. % интенсивности полос различаются более чем в 2,5 раза. Для образцов серии а это соотношение составляет величину 1,6.

Закономерности изменения интенсивности ИКЛ в полосах свечения диспрозия в образцах, легированных Dy^{3+} и Dy^{3+}/Eu^{3+} , отличны от таковых при ФВ. Введение ZnO в количестве 10 мол. % в состав стекла приводит к уменьшению интенсивности свечения ионов Dy^{3+} в два раза; с дальнейшим увеличением содержания ZnO интенсивность монотонно уменьшается (рисунок 6.21, слева). Для образцов серии с также характерно уменьшение интенсивности свечения в полосах люминесценции иона диспрозия (рисунок 6.21, справа).

Установлено что при ФВ излучением азотного лазера ЛГИ-21 (337 нм) время затухания свечения диспрозия в полосах 481 и 573 нм меняется с изменением композиционного фактора X. Кинетика релаксации свечения удовлетворительно описывается экспоненциальным законом. Как можно видеть из представленных результатов, время затухания τ уменьшается с увеличением X (рисунок 6.20).

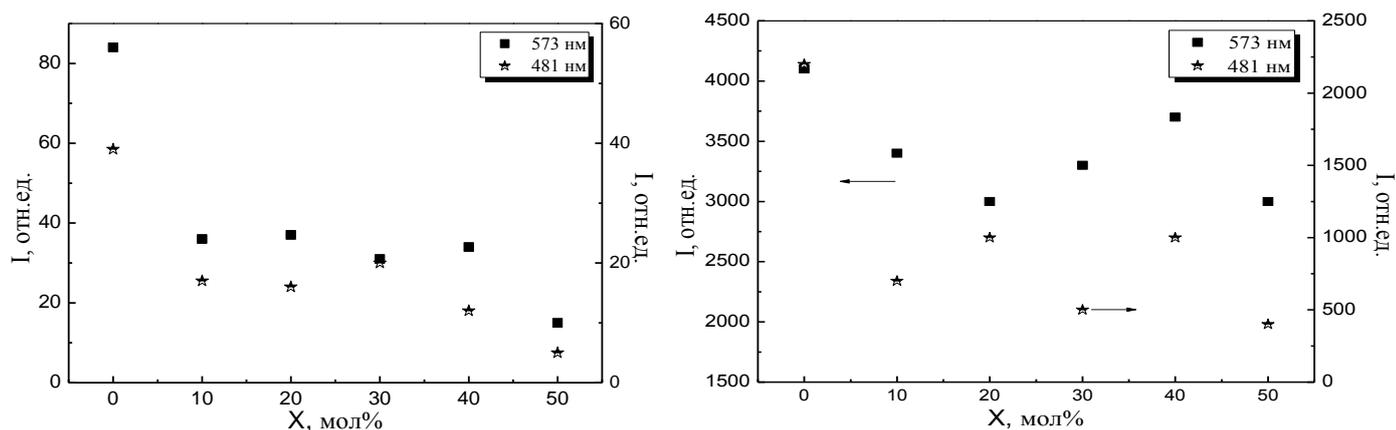


Рисунок 6.21 – Зависимость интенсивности ИКЛ Dy^{3+} в полосах 573 и 481 нм от композиционного фактора X для образцов серии а (слева), серии с (справа); интенсивность измерена через 100 мкс после окончания импульса возбуждения

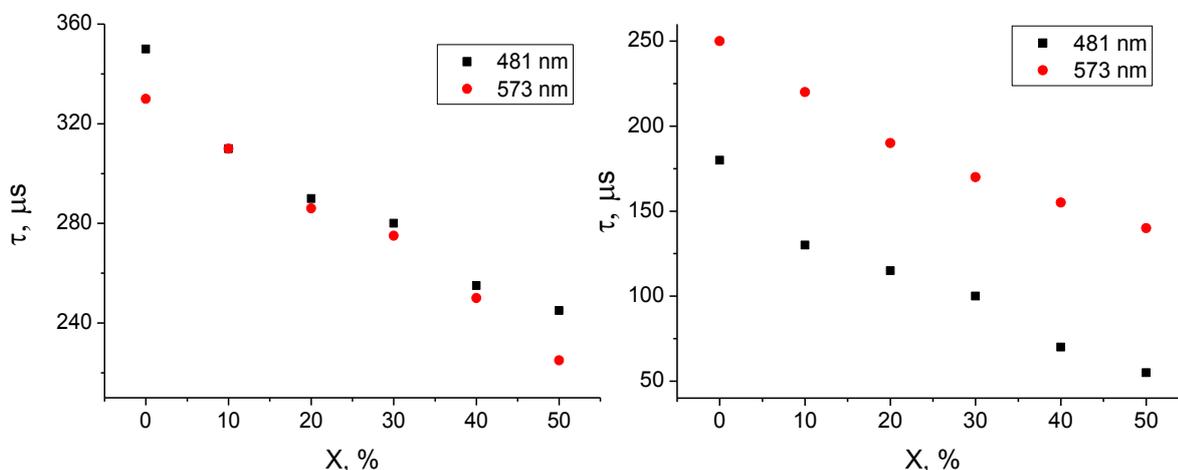


Рисунок 6.22 – Зависимость времени затухания ФЛ (слева) и ИКЛ (справа) ионов Dy^{3+} в полосах 573 и 481 нм от композиционного фактора в фосфатных стеклах

Для кинетики люминесценции, регистрируемой при возбуждении СЭП, характерно более короткое время затухания «медленной» компоненты, чем при ФВ; наблюдается также уменьшение τ с ростом композиционного фактора (рисунок

6.22). Следует отметить, что при электронном возбуждении времена затухания в полосах 481 и 573 нм заметно отличаются. При ФВ вероятности излучательных переходов указанных полос (переходы с ${}^4F_{9/2}$ на ${}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$) практически одинаковы. Поток электронов полностью поглощается матрицей, создавая набор электронных возбуждений. Это является отличительной особенностью электронного возбуждения по сравнению с фотолюминесценцией, где избирательно возбуждаются ионы примеси.

Как было показано в п. 6.1, с изменением X, во-первых, уменьшается плотность упаковки ионов кислорода (рисунок 6.4); во-вторых, увеличивается количество немостикового кислорода при замене Li_2O на ZnO в составе стекла. Авторы [417] показали, что введение катионов-модификаторов с большей электроотрицательностью приводит к уменьшению времени жизни РЗИ в возбужденном состоянии. Флуктуации локальных кристаллических полей, действующих на РЗИ, зависят в первую очередь от силы поля катионов-модификаторов, расположенных во второй координационной сфере активатора, возрастая с увеличением заряда и уменьшением радиуса модификатора. Радиус двухвалентного иона цинка – 74 пм, иона лития – 76 пм, при этом ион цинка имеет больший заряд. То есть процесс опустошения излучательного уровня ускоряется при замещении Li^+ на более электроотрицательный Zn^{2+} вследствие увеличения силы локального кристаллического поля.

Таким образом, проведенные комплексные исследования фосфатных стекол позволяют констатировать следующее:

- При возбуждении СЭП фосфатных стекол, активированных ионами диспрозия, наблюдается коротковременное свечение со сплошным спектром, свечение ионов-активаторов проявляется в спектрах, зарегистрированных с временной задержкой относительно импульса возбуждения.
- Определена оптимальная концентрация иона диспрозия в фосфатных стеклах. Она составляет 4 мол. %. При более высокой концентрации наблюдается тушение, связанное с образованием локальных областей с близко расположенными примесными ионами, что способствует увеличению вероятности размена энер-

гии между возбужденными ионами диспрозия и увеличению доли безызлучательных переходов. Присутствие иона-соактиватора Eu^{3+} в стеклах, допированных диспрозием, приводит к увеличению интенсивности свечения диспрозия, при этом кинетика люминесценции диспрозия не меняется.

- С увеличением концентрации ионов диспрозия наблюдается увеличение вероятности излучательных переходов с уровня $^4\text{F}_{9/2}$ вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Кинетики ФЛ и ИКЛ хорошо описываются по модели Инотути-Хирояма, учитывающей среднее расстояние между ионами. расстояние.

- Условия возбуждения, такие как плотность энергии, тип возбуждения (фотоны, ускоренные электроны) и оказывают существенное влияние на процессы возбуждения и релаксации ионов активаторов в фосфатном стекле. Увеличение плотности энергии возбуждения приводит к ускорению процесса релаксации возбужденных состояний.

- Величина параметра переноса энергии Q , определяющего вероятность взаимодействия между донором и акцептором в случае возбуждения СЭП, больше примерно в два раза, по сравнению с ФВ.

- Установлено, что спектрально-кинетические характеристики люминесценции стекол, стеклообразующим элементом которого является тетраэдр PO_4^{3-} зависят от структуры стекла. Модификация структуры фосфатного стекла – изменение длины фосфатных цепей, количества замкнутых цепей, плотности упаковки кислорода – происходит при изменении соотношения катионов-модификаторов, оксидов цинка и лития в составе стекла. Структурный фактор влияет как на распределение ионов-активаторов в объеме стекла, так и на процессы переноса энергии возбуждения.

6.3 Спектрально-кинетические характеристики люминесценции фосфатных стекол, активированных ионами Eu^{3+}

6.3.1 Исследование влияния концентрации Eu^{3+} , содопирования и условий возбуждения на люминесцентные свойства фосфатных стекол

В спектре возбуждения ионов европия в фосфатном стекле (полоса люминесценции 614 нм) (рисунок 6.23) наблюдается несколько полос: 360, 385, 394, 417 и 465 нм. Наиболее интенсивный пик с максимумом 394 нм соответствует переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^6\text{L}_6$; затем происходит колебательная релаксация возбуждения на уровень ${}^5\text{D}_0$, с которого и осуществляются излучательные переходы, соответствующие полосам 584, 592 и 614, 655 и 700 нм (${}^5\text{D}_0$). При ФВ в спектре люминесценции наблюдается две интенсивных полосы свечения с максимумом на 592 и 614 нм, а также слабые пики излучения на ~ 584 нм, 652 нм, 700 нм.

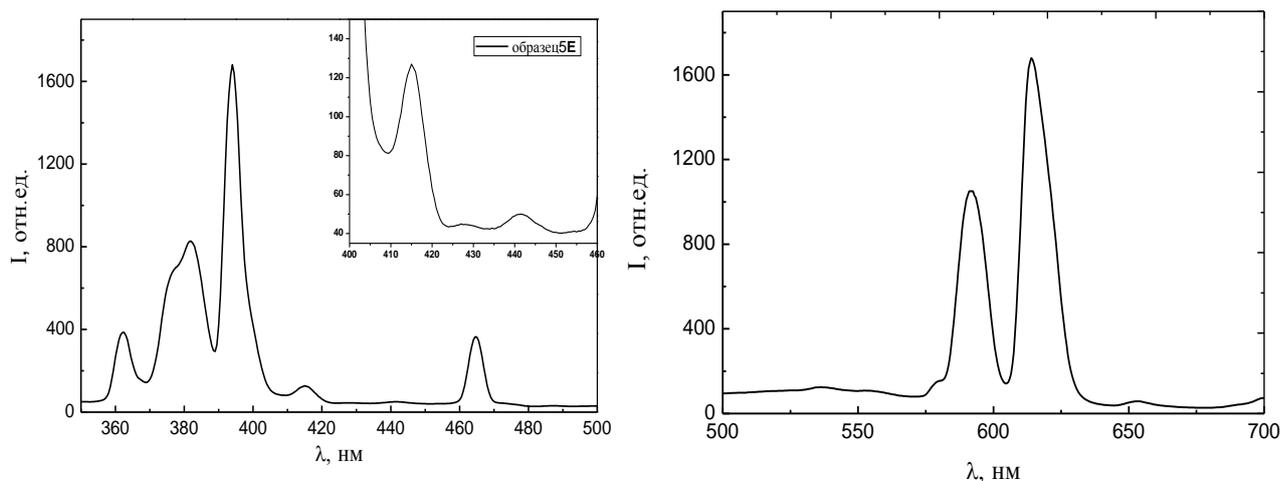


Рисунок 6.23 – Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 614$ нм) и ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм) фосфатных стекол, активированных ионами Eu^{3+} (образец 5Е3)

В образцах, активированных ионами Eu^{3+} и Dy^{3+} (серия **ED**), возбуждение полосы свечения на 614 нм происходит по иным каналам. Как можно видеть (рисунок 6.24), на фоновом краю полосы проявляются дополнительные пики на 408, ~ 427 , ~ 442 , ~ 453 нм, которые не наблюдаются в спектре возбуждения свечения европия для образцов серии **Е** (рисунок 6.23, вставка). Это свидетельствует о появлении дополнительных каналов передачи энергии с участием ионов диспрозия.

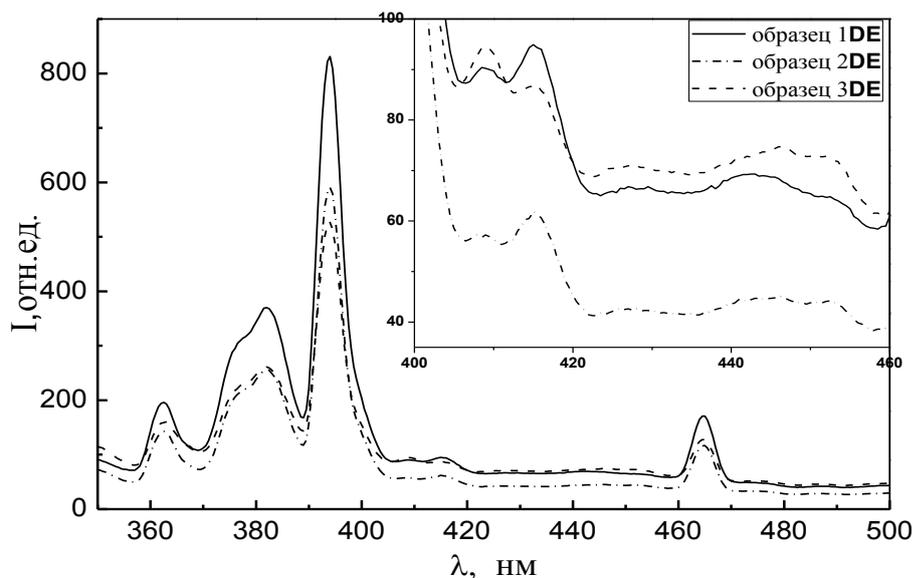


Рисунок 6.24 – Спектр возбуждения полосы свечения иона Eu^{3+} 614 нм в образцах серии **ED**

При возбуждении СЭП образцов фосфатных стекол, допированных ионами Eu^{3+} , инициируется коротковременное свечение с временем затухания ~ 20 нс (рисунок 6.25, I_0). Спектр, измеренный в начальный момент времени после возбуждения, является широкополосным, бесструктурным, также как и для стекол с диспрозием. Интенсивность увеличивается в области более коротких длин волн при $\lambda < 500$ нм, при $\lambda > 500$ нм интенсивность почти постоянна.

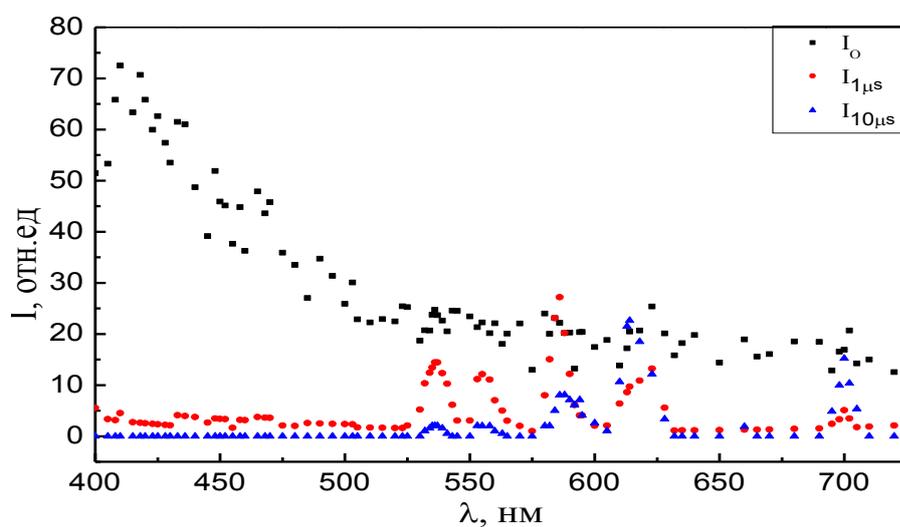


Рисунок 6.25 – Спектры ИКЛ образца фосфатного стекла, активированного Eu^{3+} , измеренные в начальный момент времени после возбуждения (I_0), через 1 мкс ($I_{1\mu\text{s}}$) и через 10 мкс ($I_{10\mu\text{s}}$) после импульса

В спектрах, измеренных через 1 мкс и через 10 мкс после возбуждения, проявляются полосы свечения, соответствующие излучательным переходам в ионах европия: 536 нм ($^5D_1 \rightarrow ^7F_1$), 554 нм ($^5D_1 \rightarrow ^7F_3$), 592 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 614 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 700 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Из представленных результатов видно, что со временем изменяется соотношение интенсивностей полос и наблюдается смещение максимума полосы с 623 на 614 нм.

Излучательные переходы при ФВ и электронном возбуждении фосфатных стекол с примесью Eu^{3+} осуществляются из состояний 5D_0 и 5D_1 (рисунок 6.26). В спектре ФЛ не регистрируются полосы, ответственные за переходы с уровня 5D_1 . Высокая вероятность безызлучательных переходов с энергетических уровней, лежащих выше уровня 5D_0 , определяется наличием высокоэнергетических фононов (1100 см^{-1} в спектре поглощения в ИК-области), связанных с ионами Eu^{3+} . Это приводит к возможности многофононной безызлучательной релаксации ионов европия.

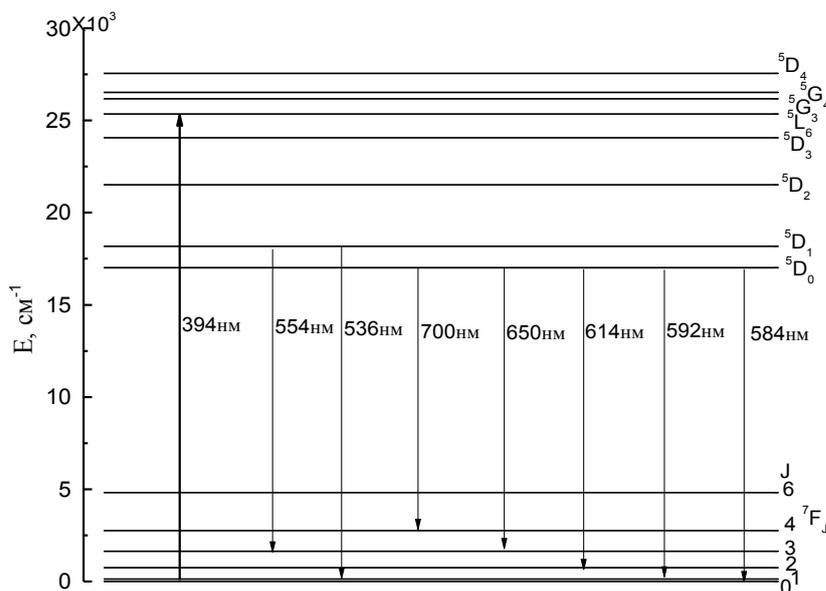


Рисунок 6.26 – Диаграмма энергетических уровней иона Eu^{3+} и переходы в фосфатном стекле

Интенсивность свечения в полосах 592 и 614 нм при ФВ возрастает с ростом концентрации европия (рисунок 6.26), причем при изменении концентрации от 0,5 до 3 вес. % интенсивность в полосе 614 нм возрастает в четыре раза. Результаты исследований (рисунок 6.26) показывают, что с изменением концентрации иона Eu^{3+} в стекле изменяется соотношение интенсивностей полос 592 и

614 нм. Полоса люминесценции 614 нм соответствует электродипольному (ED) переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Данный тип переходов весьма чувствителен к силе кристаллического поля в ближайшем окружении иона Eu^{3+} . Полоса свечения 592 нм соответствует переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, являющемуся разрешенным магнитодипольным (MD) и не зависящим от окружения иона. Переходы на уровни ${}^7F_{0,3}$ запрещены

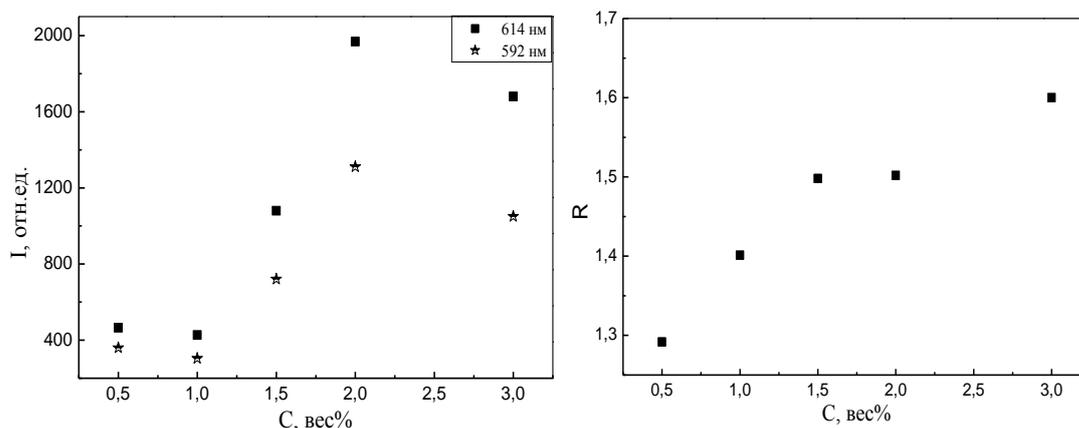


Рисунок 6.26 – Зависимость интенсивности ФЛ Eu^{3+} -содержащих фосфатных стекол в полосах 592 и 614 нм от концентрации европия (серия **Е**) и соотношение R интенсивностей полос на 614 и 592 нм I_{614}/I_{592}

правилами отбора. Доминирующими в спектрах исследованных образцов являются ED-переходы.

Авторами [418-422] было показано, что отношение интенсивности переходов ED к MD (соотношение R интенсивностей полос свечения, соответствующих переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) является мерой локальной симметрии окружения примесного иона. Это соотношение используется для установления степени асимметрии окружения ионов и ковалентности связи $\text{Eu}-\text{O}$ в различных системах [423]. Кроме того, величина R также зависит от параметра Джада–Офельта ω_2 [423-427], который используется для описания эффектов ближнего порядка. Более высокое значение R соответствует пониженной симметрии окружения иона Eu^{3+} , и большей степени ковалентности связи $\text{Eu}-\text{O}$ [428]. Анализ соотношения R для исследованных фосфатных стекол, легированных Eu^{3+} показывает, что с увеличением концентрации европия понижается симметрия окружения иона-активатора. Однако нужно заметить, что изменение симметрии наблюдается в пределах 1,3–1,6, что не является значительным. Изменение R коррелирует с зависимостью

плотности стекла от концентрации иона-активатора (рисунок 6.3) и свидетельствует об изменениях в структуре.

Отдельного внимания заслуживает экспериментальный факт, обнаруженный при возбуждении СЭП и регистрации спектра с временным разрешением, – смещение максимума полосы с 623 на 614 нм в спектрах, измеренных через 1 и 100 мкс (рисунок 6.24). В работе [429] полосы 614 и 623 нм связывают с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Число уровней, возникающих в результате снятия $(2J + 1)$ -кратного вырождения уровней мультиплета $4f^n$ свободного иона РЗЭ, зависит от симметрии кристаллического поля. Большое количество линий в спектрах свечения, как правило, свидетельствует о наличии ионов РЗЭ, имеющих различное ближайшее окружение. Авторы работы [429] считают, что в структуре исследованных кристаллов существуют два типа центров, связанных с ионами европия, различающихся симметрией положения; по мнению авторов, один из ионов занимает положение регулярного узла решетки (innersite), другой размещается вне узла (surfacesite), полосы 614 (615) нм и 623 (625) нм соответственно. В работе [430] также было показано, что ионы европия Eu^{3+} , изоморфно замещающие Lu^{3+} в неэквивалентных позициях в решетке бората лютетия, дают свечение в 4-х полосах в области 588–596 нм, соответствующих электронному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, и также регистрируются полосы 611 и 628 нм, соответствующие переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Результаты наших исследований показывают, что полоса на 614 нм имеет несколько искаженную, не гауссову форму, с характерным «плечом» на длинноволновом ее крыле. Подобные характеристики данной полосы свечения наблюдаются и в других материалах [431]. Исследования динамики спектра образцов с европием со временем после облучения позволяют выделить две элементарных полосы с максимумами на 614 и 623 нм (рисунок 6.27). Соотношение интенсивностей пиков меняется со временем после возбуждения.

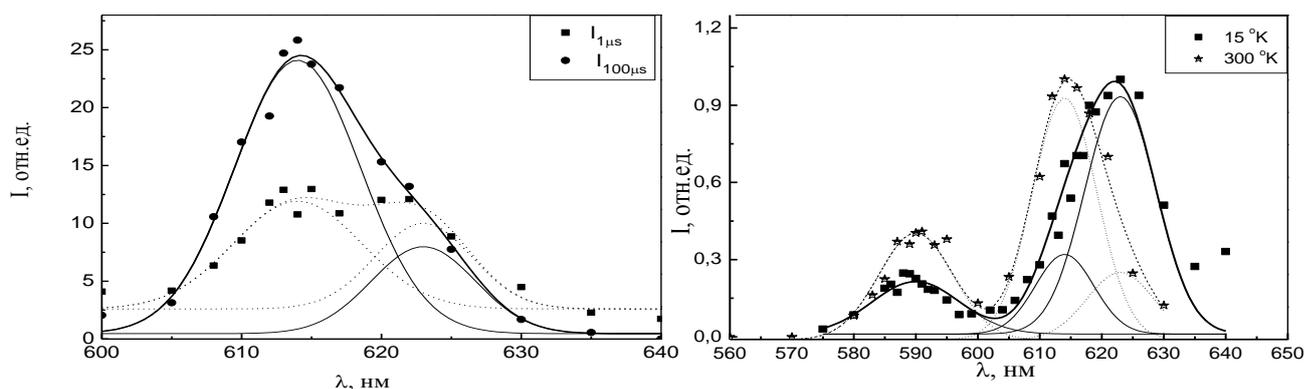


Рисунок 6.27 – Спектры ИКЛ образца 5Е (слева), измеренные через 1 и 100 мкс после импульса возбуждения, и спектры при температуре 15 и 300 К через 5 мкс после возбуждения (справа)

Было также обнаружено, что соотношение интенсивностей свечения на 614 и 623 нм меняется с температурой. На рисунке 6.27 (справа) показаны спектры ИКЛ образца стекла, активированного европием при различных температурах. Максимум интенсивности при температуре 15 К смещается на 623 нм. Этот факт показывает наличие термоактивированного процесса переноса возбуждения между расщепленными подуровнями. При низкой температуре энергии для перехода возбуждения на уровень, с которого осуществляется излучательный переход на 614 нм, не достаточно, поэтому доминирующим является излучение в полосе 623 нм с метастабильного уровня. Затухание излучения в полосе 614 нм происходит быстрее, чем в полосе 623 нм. Это свидетельствует о различии вероятностей излучательной релаксации с подуровней 7F_2 .

Закономерности затухания ИКЛ европия не укладываются в моноэкспоненциальную зависимость. В кинетике можно выделить несколько экспоненциальных составляющих. На рисунке 6.28 приведена зависимость изменения τ конечной (медленной стадии затухания) для полос свечения 592 и 614 нм от концентрации европия. Как можно видеть, время затухания меняется от 1 до 1,8 мс, однако определенной закономерности увеличения или уменьшения τ от концентрации европия не наблюдается. Можно отметить слабую тенденцию к уменьшению длительности свечения с увеличением концентрации ионов Eu^{3+} в стекле в исследованном концентрационном ряду.

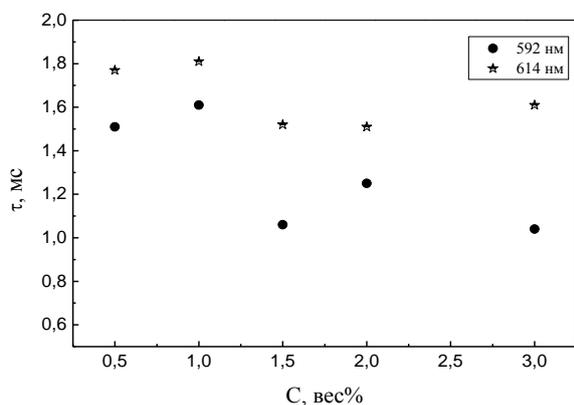


Рисунок 6.28 – Зависимость τ ИКЛ фосфатных стекол (серия Е) от концентрации европия

При различных способах возбуждения также обнаруживается различие характера кинетики затухания. На рисунке 6.29 показаны кинетики затухания свечения иона Eu^{3+} в полосе 614 нм при импульсном фото- и электронном возбуждении. Время затухания при возбуждении СЭП меньше, чем при ФВ.

Кинетика затухания люминесценции ионов европия была исследована при возбуждении импульсной ксеноновой лампой в комбинации со светофильтром УФС2. Длительность вспышки свечения лампы составляет ~ 150 мкс, что ограничивает временное разрешение в этом эксперименте до 150 мкс. Результаты показывают, что кинетика свечения в исследованном временном диапазоне хорошо описывается экспоненциальным законом. На рисунке 6.30 (слева) показано, что времена затухания в полосах 592 и 614 нм, соответствующие переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, различаются на 10–15 %; τ слабо зависят от концентрации: для $\lambda = 592$ нм меняется от 2,7 до 2,85 мс; для $\lambda = 614$ нм от 2,9 до 3 мс при увеличении концентрации от 0,5 до 3 %. Это свидетельствует о слабом взаимодействии между ионами европия в исследуемых стеклах в диапазоне концентраций от 0,5 до 3 вес. %.

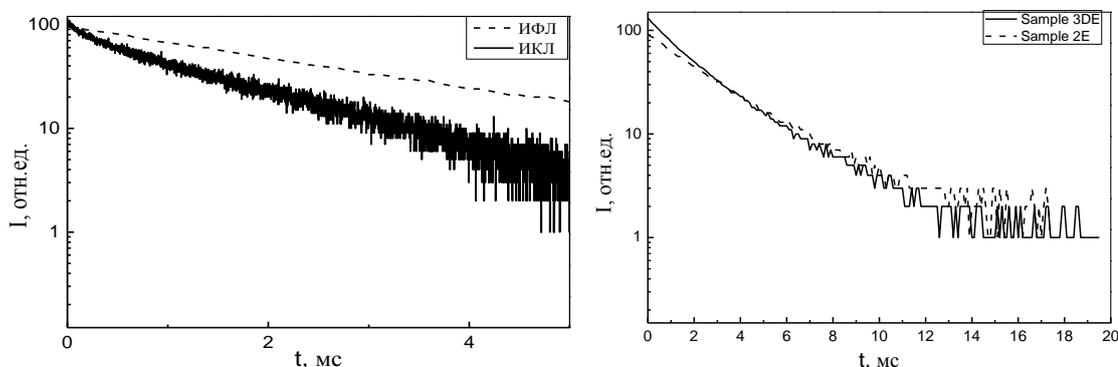


Рисунок 6.29 – Кинетика затухания ИФЛ и ИКЛ (слева) фосфатных стекол с примесью Eu в полосе 614 нм (слева); и кинетика ИКЛ образцов, содержащих Eu и Dy/Eu (справа)

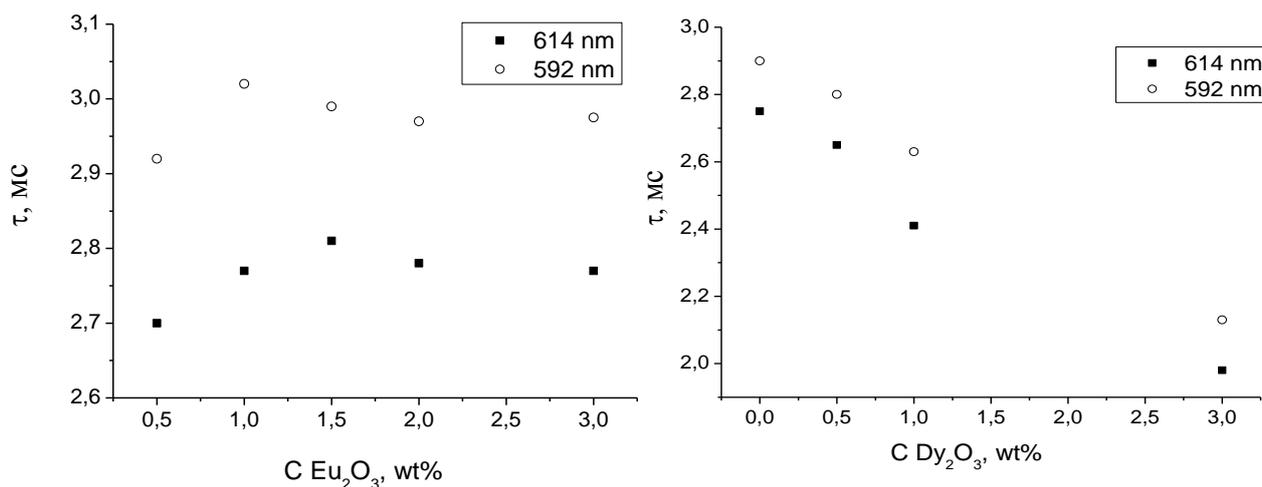


Рисунок 6.30 – Зависимость времени затухания люминесценции образцов фосфатного стекла в полосах 592 и 614 нм от концентрации европия (серия **E**) и диспрозия (серия **ED**) при ФВ

Обнаружено также влияние на кинетику затухания свечения европия введения при содопировании примеси диспрозия. На рисунке 6.29 (справа) приведен пример кинетики затухания в полосе 614 нм в образцах серии **E3** и серии **DE3** с одинаковой концентрацией Eu^{3+} . Как можно видеть, изменения наблюдаются на начальной стадии кинетики (до 2,5 мс). Содопирование фосфатных стекол ионами европия и диспрозия, как показывают наши результаты, приводит к изменению процессов возбуждения и релаксации ионов европия. Введение диспрозия приводит к увеличению скорости релаксации возбужденного состояния иона европия (рисунок 6.30, справа). Концентрация ионов европия в исследуемых образцах фиксированная и составляет 3 вес. %. При увеличении концентрации Dy^{3+} от 0,5 до 3 вес. % время свечения Eu^{3+} уменьшается от 2,6 до 1,9 мс (полоса 614 нм).

Установлено, что с ростом плотности энергии возбуждения интенсивность в полосах 614 и 592 нм возрастает (рисунок 6.31). При изменении плотности энергии возбуждения от 6 до 36 мДж/см² интенсивность изменяется более чем в шесть раз, дальнейшее изменение плотности приводит к увеличению интенсивности ~ в 2 раза. На рисунке 6.31 приведена зависимость интенсивности от плотности возбуждения для полосы 614 нм (для полосы 592 нм наблюдается подобный характер зависимости). Время затухания катодолюминесценции в полосе 614 нм уменьшается с ростом плотности возбуждения от ~1,8 до 1,1 мс. При изменении плотности возбуждения в кинетике меняется соотношение R\ коротко- и длинновременных составляющих. Светосуммы оценивались как $I_0 \times \tau$ соответствующих компонент, I_0 и τ находилась из разложения кинетики на две экспоненциальные составляющие. Вклад коротковременного компонента увеличивается с ростом плотности возбуждения.

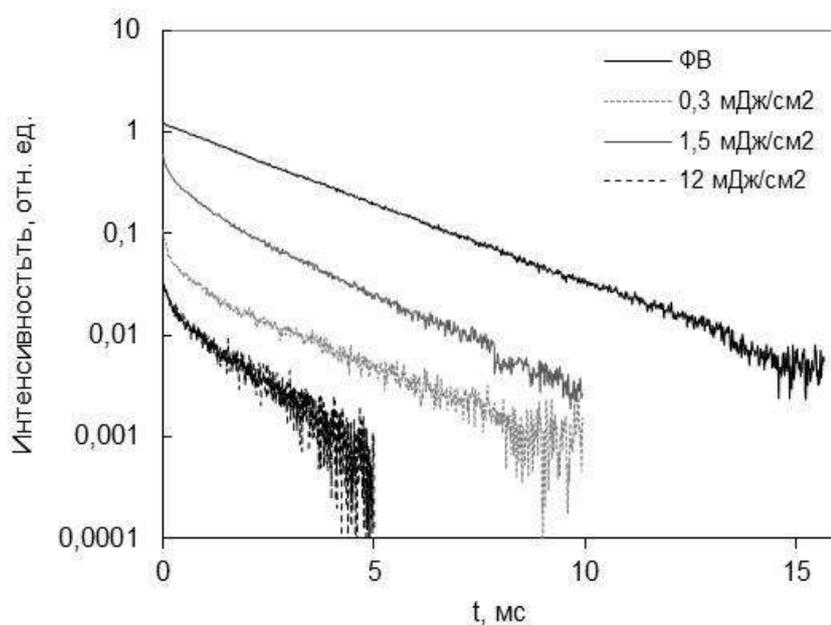


Рисунок 6.32 – Кинетика затухания ФЛ и ИКЛ при различных плотностях возбуждения в полосе свечения ионов европия 614 нм в фосфатных стеклах

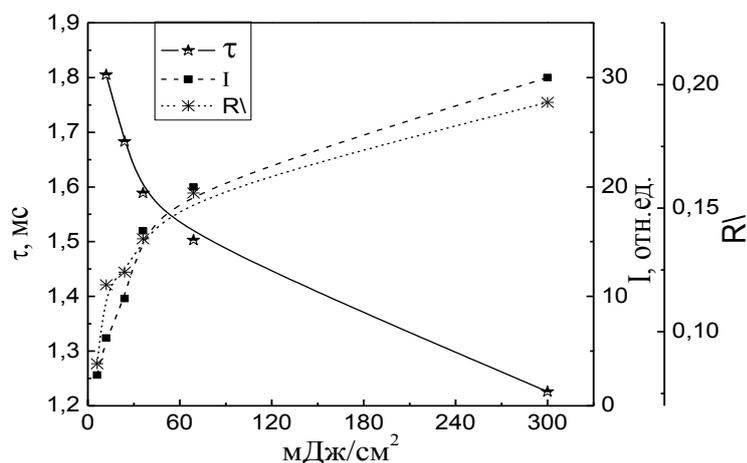


Рисунок 6.31 – Зависимость интенсивности и времени затухания ИКЛ в полосе 614 нм для образцов фосфатного стекла серии Е и соотношение светосумм $R\backslash$ коротко- и длинновременного компонентов в кинетике от плотности возбуждения

На рисунке 6.32 приведены кинетики люминесценции, зарегистрированные при различных условиях возбуждения. Как можно видеть, при плотности энергии возбуждения 12 мДж/см^2 интенсивность затухает в более коротком временном интервале.

Исследованы закономерности изменения кинетических характеристик затухания свечения европия при изменении температуры.

Было установлено, что в полосе 614 нм время затухания меняется незначительно при изменении температуры от 50 до 470 К. Для комнатных температур значение τ колеблется в пределах 2,8–2,85 мс, выше 300 К наблюдается слабая тенденция к уменьшению (рисунок 6.33). Иная ситуация наблюдается в полосе 592 нм. В исследованном диапазоне температур время затухания уменьшается от 3 до 2,8 мс. То есть полоса свечения на 592 нм, соответствующая переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, испытывает более сильное температурное тушение.

Кроме того, нами было обнаружено, что в кинетике полосы 614 нм присутствует выраженная стадия разгорания. На рисунке 6.34 показаны кинетические кривые затухания ИКЛ, измеренные в идентичных условиях. На начальной стадии кинетики (рисунок 6.34, вставка) в полосе 614 нм регистрируется вспышка свечения, интенсивность которой падает в пределах нескольких микросекунд, затем наблюдается рост сигнала люминесценции. Для полосы 592 нм характерен быстрый спад свечения на начальной стадии, затем монотонное затухание.

Наличие стадии разгорания в кинетике люминесценции свидетельствует о промежуточной локализации возбуждений (носителей заряда) на мелких ловушках и связано с процессами миграции электронных возбуждений по кристаллической решетке или матрице стекла.

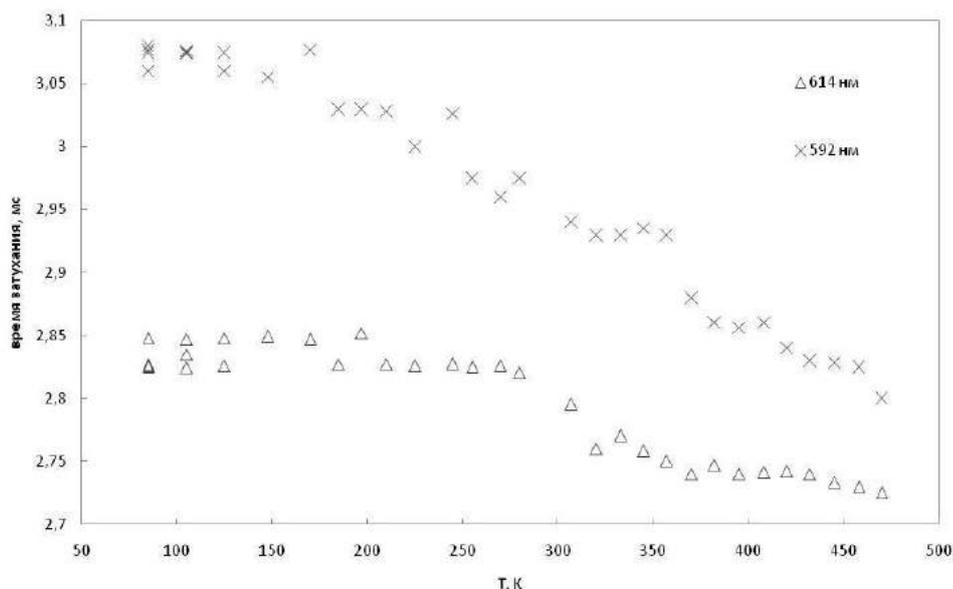


Рисунок 6.33 – Температурная зависимость времени затухания люминесценции в полосах 592 и 614 нм для образца E4 из серии **b**

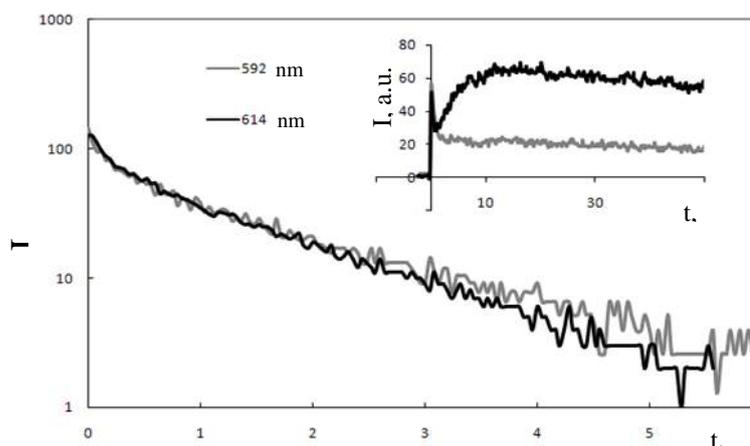


Рисунок 6.34 – Кинетика ИКЛ фосфатного стекла, легированного Eu^{3+}

6.3.2 Зависимость фото- и катодолюминесценции фосфатных стекол, легированных Eu^{3+} , от состава матрицы

Как было показано в п. 6.1, увеличение содержания оксида цинка ZnO и уменьшение содержания оксида Li_2O влияет на особенности строения матрицы стекла и, как следствие, на распределение ионов-активаторов в объеме образцов. В данном разделе исследовано влияние композиционного фактора X на спектрально-кинетические характеристики люминесценции ионов европия.

Результаты показывают, что доминирующими в спектре свечения фосфатных стекол с примесью европия являются полосы 614 и 592 нм. Изменение состава

ва матрицы слабо влияет на интенсивность свечения иона европия в полосе 614 нм (рисунок 6.35, а); для полосы 592 нм отмечено снижение интенсивности при X более 40 мол. % примерно на 40 %. В этом интервале резко меняется соотношение интенсивностей полос 614 и 592 нм (I_{614}/I_{592}) (рисунок 6.35, а). ФВ проводилось с излучением ксеноновой лампы ИНП-5-75 с длительностью импульса ~ 150 мкс с использованием светофильтра УФС2.

При возбуждении СЭП наблюдается незначительное возрастание (~ 10 %) интенсивности полосы на 614 нм с изменением X ; интенсивность же свечения на 592 нм меняется в пределах ошибки измерений. На рисунке 6.35, б, г показана зависимость интенсивности в полосах 614 и 592 нм, измеренная через 1 мс после возбуждения. Содопирование диспрозием приводит к росту интенсивности свечения Eu^{3+} на 614 нм примерно в два раза X от 0 до 50 моль % (рисунок 6.35, г).

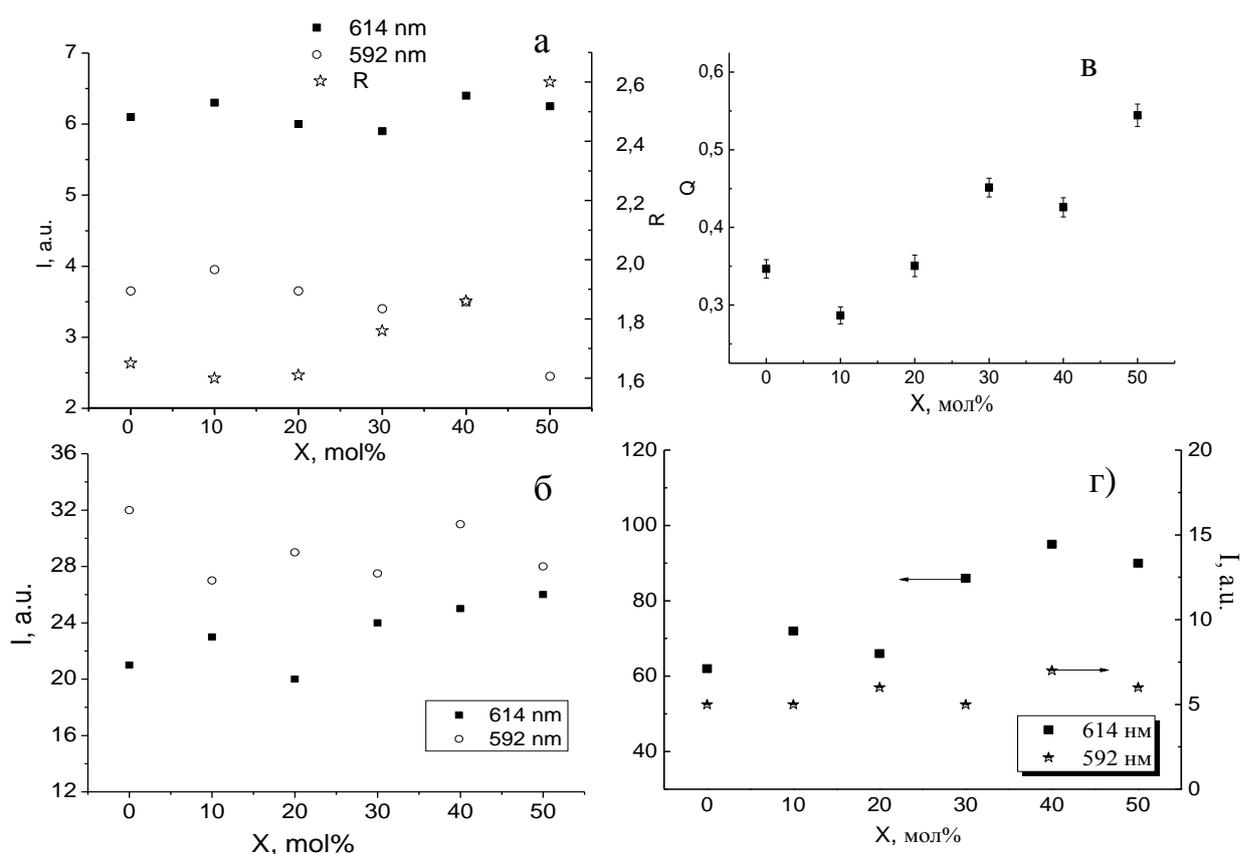


Рисунок 6.35 – Зависимость интенсивности ФЛ (а) и ИКЛ (б, г) в образцах серии **б** (а, б) и серии **с** (г); (а) - соотношение интенсивности ФЛ полос 614 и 592 нм (R); (б, г) - амплитуда сигнала через 1 мс после СЭП; (в) - зависимость параметра передачи энергии Q от X для образцов серии **с**

Измеренная при тех же условиях интенсивность свечения увеличивается в два раза при изменении X от 0 до 50 моль % (рисунок 6.35, з).

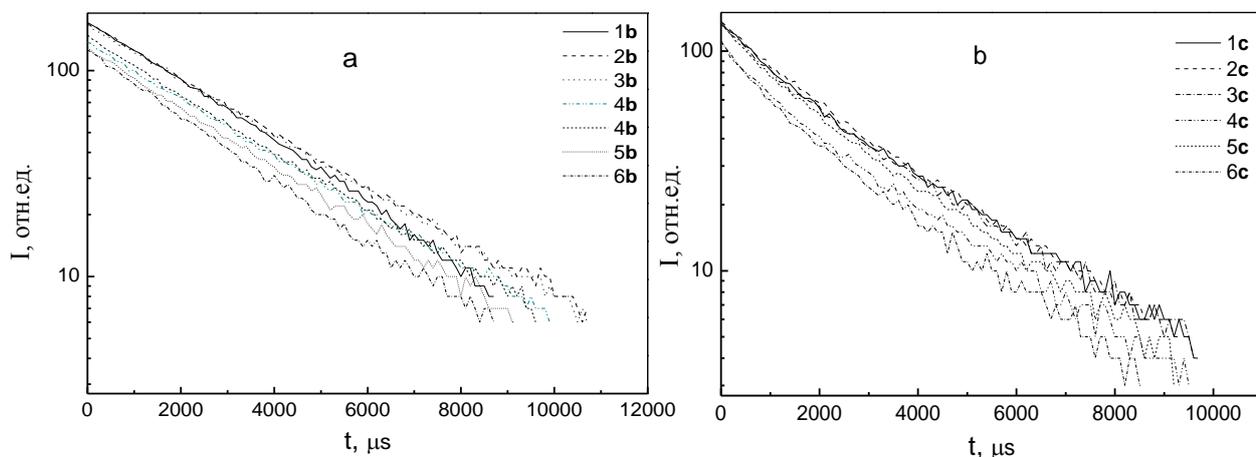


Рисунок 6.36 – Кинетика затухания люминесценции Eu^{3+} в полосе 592 нм в образцах серии **b** (а) и серии **c** (б)

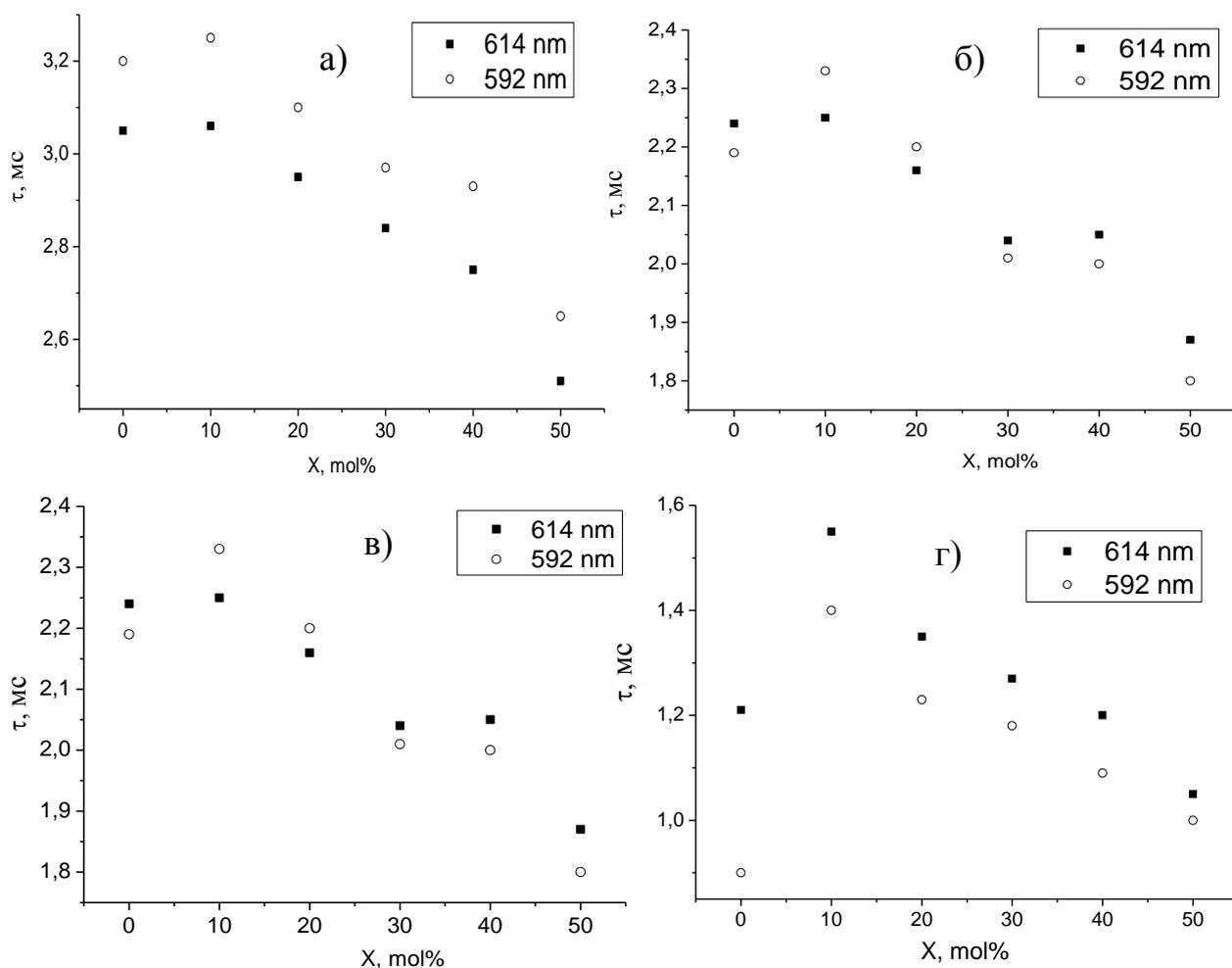


Рисунок 6.37 – Зависимость характеристического времени затухания ФЛ (а, б) и ИКЛ (в, г) фосфатных стекол, активированных Eu^{3+} в полосах 614 и 592 нм в образцах серии **b**(а, в) и серии **c** (б, г)

Введение диспрозия отражается на характере затухания свечения фотолюминесценции ионов европия. Данный факт свидетельствует о существовании канала безызлучательной передачи энергии между европием и диспрозием. Кинетика затухания в полосе 592 нм строго экспоненциальна в исследованном временном диапазоне (рисунок 6.36) в образцах серии **b**. В образцах серии **c** (с присутствием диспрозия в качестве соактиватора) наблюдается отклонение от экспоненциального закона затухания на начальной стадии кинетики.

Закономерность затухания свечения европия в образцах серии **c** хорошо описывается моделью Инокути-Хирояма [414]. Параметр передачи энергии Q , оцененный по этой модели для ионов европия увеличивается с ростом композиционного фактора, что свидетельствует о повышении эффективности передачи энергии от европия к диспрозию (рисунок 6.35, *в*). Q – параметр, зависящий от вероятности взаимодействия в паре донор–акцептор, от среднего расстояния в этих парах. Расчет проводился для диполь-дипольного взаимодействия ($s = 6$). Время затухания при τ_0 (при отсутствии взаимодействия) принималось равным 3,25 мс.

Кинетика затухания ФЛ стекол, активированных ионами Eu^{3+} , меняется с изменением состава стекла. На рисунке 6.37 (а, в) приведены результаты исследования характеристического времени спада интенсивности образцов стекол серии **b**. С увеличением X время затухания τ уменьшается от 3,2 до 2,5 мс в полосе 614 нм. Характер изменения τ в полосе 592 нм практически подобен.

В образцах серии **c** (содопирование Eu/Dy) характер зависимости времени затухания свечения европия от композиционного фактора такой же, как и в серии **b** (рисунок 6.37, *б*). Однако, как можно видеть, релаксация возбужденных уровней европия происходит быстрее: время затухания меняется от 2,3 до 1,85 мс. Время затухания в серии **c** оценивалось путем описания суммой экспоненциальных зависимостей. Представленные результаты свидетельствуют о влиянии иона Dy^{3+} на релаксацию возбужденного состояния иона Eu^{3+} в фосфатном стекле.

При импульсном электронном возбуждении закономерности кинетики люминесценции ионов европия в фосфатном стекле несколько иные. Как было уста-

новлено, среднее время затухания в полосе 614 нм (рисунок 6.37, в) незначительно уменьшается с увеличением X – от 1,8 до 1,4 мс (образцы серии б). В полосе 592 нм наблюдается подобная закономерность.

В образцах серии с время затухания люминесценции ионов Eu^{3+} более короткое, по сравнению с образцами, легированными только европием (серия б) (рисунок 6.37, б, г). Так, например, при $X = 50$ мол. % τ составляет 1,6 и 1 мс в полосе 592 нм в серии б и с соответственно. Следует отметить резкое изменение величины τ при введении ZnO , т. е. при $X = 0$ и $X = 10$ мол. %.

Таким образом, было установлено, что в фосфатных стеклах, активированных европием проявляются следующие свойства: изменение структуры стекла путем варьирования соотношения содержания катионов-модификаторов (ZnO и Li_2O) влияет на вероятность излучательных переходов в ионе европия. Вероятно, на процесс переноса энергии электронного возбуждения оказывает влияние строение «сетки» стекла, состоящей из фосфатных групп PO_4^{3-} . Кроме того, с изменениям состава стекла характер распределения ионов европия с в стекле может меняться, что приводит к увеличению процесса кросс-релаксации. Установлено, что излучательные переходы с уровня $^5\text{D}_0$ в основное состояние на подуровни $^7\text{F}_1$ и $^7\text{F}_2$ при ФВ и возбуждении СЭП проявляют различные закономерности: вероятность переходов меняется при высокоэнергетическом воздействии, тогда как при возбуждении квантами вероятности одинаковы. Кинетика затухания свечения европия в образцах, содержащих европий и диспрозий, хорошо описывается моделью Инокути-Хирояма, параметр передачи энергии увеличивается с увеличением содержания ZnO в составе стекла. Впервые обнаружен сложный спектральный состав полосы люминесценции 614 нм, измерена температурная зависимость. Установлена сильное влияние способа возбуждения на кинетику затухания люминесценции ионов европия.

6.4 Процессы переноса энергии возбуждения в стеклах, активированных Dy, Eu

6.4.1 Анализ условий легирования и возбуждения на люминесцентные свойства

Редкоземельные ионы Dy^{3+} и Eu^{3+} могут быть условно отнесены к двум различным группам по особенностям структуры энергетических уровней: 1) ионы РЗЭ, имеющие промежуточные уровни между основным и возбужденным метастабильными состояниями – ионы Dy^{3+} ; 2) ионы РЗЭ, не имеющие промежуточных уровней между основным и возбужденным метастабильными состояниями, – ионы Eu^{3+} . Поэтому можно ожидать, что закономерности релаксации возбужденного состояния этих ионов могут различаться. Исследованные нами зависимости спектрально-кинетических характеристик люминесценции образцов с различным содержанием разнотипных редкоземельных ионов позволяют выявить факторы, оказывающие влияние на релаксационные процессы.

Релаксация возбужденных состояний трехвалентных ионов РЗЭ определяется рядом процессов, тесно связанных между собой. К ним относятся: излучательный распад, внутрицентровые безызлучательные переходы, вызванные электрон-фононным взаимодействием, и различного рода мультипольные взаимодействия примесных ионов.

Как было экспериментально установлено, в фосфатных стеклах, активированных диспрозием, процесс релаксации возбужденного состояния иона Dy^{3+} в значительной степени зависит от концентрации активатора. Взаимодействие между примесными центрами (кросс-релаксация, ап-конверсия, сенсбилизация) определяет кинетику релаксации возбужденных состояний. При воздействии на образец коротким импульсом электромагнитного излучения возбужденными оказываются примесные ионы Dy^{3+} , находящиеся на различных расстояниях от потенциальных акцепторов энергии – невозбужденных ионов диспрозия. Части ионов-акцепторов энергия возбуждения может быть передана непосредственно, а к ионам, находящимся на некотором расстоянии, энергия может быть доставлена

путем миграции. Для диспрозия, имеющего небольшой энергетический зазор между возбужденным излучательным уровнем ${}^4F_{9/2}$ и ближайшим уровнем, существует возможность релаксации возбуждения по более низкоэнергетическим состояниям, в том числе возможна и передача возбуждения невозбужденному иону диспрозия.

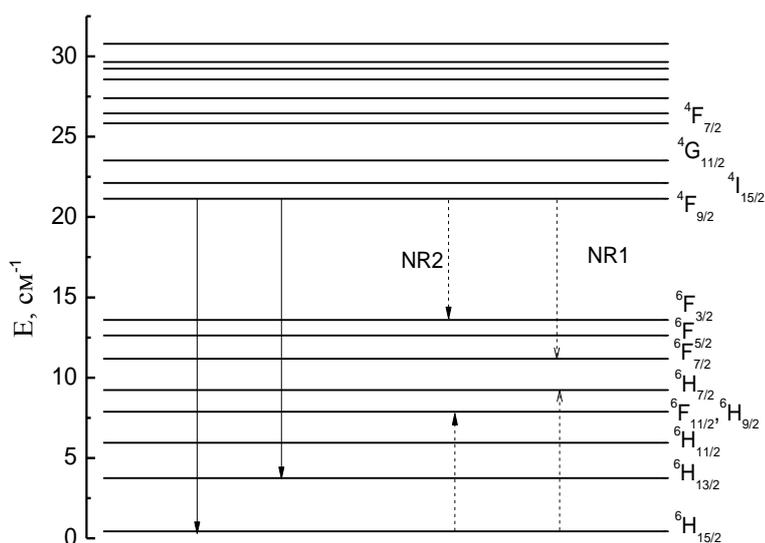


Рисунок 6.38 – Диаграмма энергетических уровней Dy^{3+}

Люминесценции Dy^{3+} происходит путем возбуждения 4f-электронов с последующей безызлучательной (колебательной) релаксацией до излучательного уровня ${}^4F_{9/2}$. Релаксация уровня ${}^4F_{9/2}$ приводит к реализации излучательных переходов на уровни ${}^6H_{13/2}$ и ${}^6H_{15/2}$, которые мы наблюдаем в виде полос излучения 481 и 592 нм в спектре свечения. Однако зависимость времени затухания люминесценции в этих полосах от концентрации ионов Dy^{3+} и от способа возбуждения (селективного и неселективного) свидетельствует о наличии других каналов релаксации уровня ${}^4F_{9/2}$.

Один из каналов релаксации, как мы полагаем, связан с процессом кросс-релаксации: передача энергии, при которой энергия донора (возбужденного иона диспрозия) делится между донором и акцептором (невозбужденным ионом диспрозия) (ион-ионный безызлучательный перенос возбуждения). Константа скорости деградации энергии, как известно, зависит от энергетической щели ΔE между излучающим уровнем и ближайшим к нему нижележащим уровнем иона РЗИ – скорость увеличивается с уменьшением величины ΔE [433]. В ионе диспрозия величина энергетического зазора небольшая, что увеличивает вероятность безызлучательных переходов. Мы полагаем, что существует несколько каналов размена энергии между ионами диспрозия при обменно-резонансном взаимодействии.

В результате реализации одного из каналов NR1 (рисунок 6.38) взаимодействующие ионы оказываются в состоянии ${}^6F_{3/2}$ (ион-донор) и ${}^6F_{11/2}$ (ион-акцептор); в результате реализации NR2 – ${}^6F_{7/2}$ и ${}^6H_{7/2}$ (донор и акцептор соответственно). Скорость релаксации на ближайший уровень достаточно велика, и дальше возбуждение «скатывается» по низлежащим уровням, разменивая энергию центра свечения на колебательные возбуждения матрицы. При увеличении концентрации ионов-активаторов увеличивается вероятность их взаимодействия. Наблюдаемое уменьшение времени затухания свечения диспрозия с увеличением его концентрации (рисунок 6.15) служит этому подтверждением. Увеличение вероятности взаимодействия между ионами приводит к увеличению скорости релаксации возбужденного уровня ${}^4F_{9/2}$, излучательные переходы с которого мы наблюдаем (полосы 481 и 573 нм). Независимость кинетических характеристик затухания от температуры свидетельствует об отсутствии температурных барьеров в люминесцентном процессе.

Особенностью люминесценции исследованных стекол при импульсном фото- и электронном возбуждении является разброс времен затухания люминесценции в значительных пределах (среднеквадратичное отклонение 9–17 %). Величина разброса значений для стекол с диспрозием существенно больше, чем для стекол с европием. Как показывают исследования, для диспрозия характерна сильная зависимость времени затухания от концентрации: при измерении концентрации от 0,5 до 5 вес. % Dy_2O_3 время затухания люминесценции при ФВ уменьшается от 950 до 300 мкс. Для образцов с европием эта зависимость существенно слабее: при изменении концентрации от 0,5 до 3 вес. % Eu_2O_3 величина тизменяется в пределах 2,9–3,1 мс в полосе 592 нм и в пределах 2,6–2,85 мс в полосе (рисунок 6.25). Отсюда следует, что различие времен затухания может быть связано с концентрацией активатора, а именно с его неравномерным распределением в матрице стекла. Как известно [434], закономерность затухания донора энергии, при наличии взаимодействия между осцилляторами, может быть описано выражением

$$\tau_D^{-1} = \tau_H^{-1} \cdot \left\{ 1 + \frac{9}{8\pi} \left(\frac{c}{n\omega_D} \right)^4 \frac{\Phi^2}{\tau_H R^6} \int f_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \right\}, \quad (25)$$

где τ_d – время затухания при наличии взаимодействия; τ_n – излучательное (естественное) время жизни возбужденного состояния; n – показатель преломления среды; ω_d – частота колебаний дипольного осциллятора; Φ – ориентационный множитель; $f_d(\omega)$ – нормированный спектр излучения донора; $\sigma_A(\omega)$ – сечение поглощения акцептора.

Слагаемое

$$k(R) = \frac{9}{8\pi} \left(\frac{c}{n\omega_d} \right)^4 \frac{\Phi^2}{\tau_n R^6} \int f_d(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \quad (26)$$

описывает дополнительное затухание донора, пропорциональное шестой степени расстояния. Формула (26) определяет скорость переноса энергии от донора на акцептор, закрепленный на расстоянии R от него. Однако в стеклах, в силу их неупорядоченной структуры, могут существовать области ионогенные, обогащенные модификаторами, и ковалентно-связанные, содержащие преимущественно полиэдры стеклообразователя [435, 436]. Активатор имеет тенденцию накапливаться в ионогенных областях, где его локальная концентрация будет значительно превосходить среднюю и где может происходить сегрегация активатора [89, 91, 437]. Это приводит к образованию пар или групп близко расположенных РЗИ. Соответственно, время затухания в локальных областях в объеме стекла с различной концентрацией будет отличаться. Кроме того, вклад дополнительного затухания, возникающего за счет безызлучательного переноса энергии возбуждения между донорами и акцепторами, в каждом акте взаимодействия между донором и акцептором также будет различен. Это может быть обусловлено миграцией энергии возбуждения, изменением конфигурации окружения донора в результате изменения количества центров, находящихся в возбужденном состоянии в момент времени t . Учитывая, что регистрируемая кинетика процесса затухания свечения отражает совокупность всех актов взаимодействия в заданной спектральной области, оцениваемое по кинетической кривой время затухания может различаться в некоторых пределах. Чем больше интеграл перекрытия спектров излучения донора и поглощения акцептора, тем больше будет вклад «дополнительного затухания» в кинетику. Для иона европия мы наблюдаем слабое влияние его concentra-

ции на кинетику люминесценции и меньший разброс значений τ в различных экспериментах, чем для диспрозия. При селективном фотовозбуждении наблюдается меньший разброс значений времени затухания, чем при электронном. Поток ускоренных электронов поглощается матрицей стекла, что приводит в том числе к возбуждению ионов матрицы. Вероятно, что ионы матрицы могут также выступать донорами или акцепторами энергии, влияя на характер безызлучательного переноса энергии возбуждения между ионами-активаторами. Поэтому в экспериментах с электронным возбуждением наблюдается больший разброс значений времени затухания.

Различие характера кинетики затухания при импульсном фото- и электронном возбуждении может быть также связано с безызлучательным переносом возбуждения. При селективном воздействии лазерным УФ-излучением матрица стекла возбуждается слабее, чем в случае облучения сильноточным электронным пучком. В результате возбуждения матрицы, создания короткоживущих электронных возбуждений увеличивается эффективность безызлучательного переноса энергии к матрице – эффективность ион-колебательного взаимодействия. Для стекла характерен безызлучательный перенос возбуждения на обертоны колебаний молекулярных групп. Наибольшее значение имеют группы гидроксила $(OH)^-$. Для иона Dy^{3+} [346] показана возможность безызлучательных переходов с уровня $^4F_{9/2}$ на уровень $^6F_{1/2}$ на колебания OH -групп. Это означает, что существует пространственная корреляция ионов РЗ и гидроксильных групп матрицы стекла. Кроме того, во всех типах стекол [261] присутствует безызлучательный перенос возбуждения на колебания стеклообразующих молекулярных групп $(PO_4)^{3-}$. Два последних типа механизма безызлучательной передачи возбуждения, по всей видимости, имеют более высокую эффективность при неселективном электронном возбуждении фосфатных стекол, нежели при фотовозбуждении, вероятность как резонансной, так и нерезонансной передачи энергии повышается. Наличие нескольких эффективных каналов передачи энергии приводит к более быстрому опустошению возбужденного излучательного уровня. Существенные различия в кинетике релаксации ИФЛ и ИКЛ регистрируются на начальной стадии затухания

(рисунок 6.16). Степень экспоненциальности кинетики релаксации ИКЛ более не-экспоненциальна. Экспериментально сложно исследовать вклад каждого механизма передачи энергии в силу их сосуществования (и конкурирования).

Применение для описания кинетики затухания люминесценции фосфатного стекла с ионами диспрозия модели I-H [438] показывает хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных (формула 24). Параметр мультипольности взаимодействия s принимался равным 6, что соответствует диполь-дипольному взаимодействию, τ_0 – «собственное» время затухания (в отсутствие безызлучательного переноса энергии) – принималось равным 1300 мкс (оценивалось путем экстраполяции зависимости $\tau(\%Dy)$). Оценка параметра передачи энергии Q при фото- и электронном возбуждении показывает следующее. Наблюдается увеличение параметра Q при увеличении концентрации ионов диспрозия в фосфатном стекле и при возбуждении излучением лазера, и при возбуждении электронами (рисунок 6.19). Очевидно, что с ростом концентрации ионов-активаторов будет уменьшаться среднее расстояние между ионами – потенциальными донорами или акцепторами энергии. Это приводит к увеличению вероятности взаимодействия между ионами, а следовательно, и к увеличению эффективности кросс-релаксации. При импульсном электронном возбуждении величина параметра передачи энергии возбуждения существенно больше, чем при фотовозбуждении. Это свидетельствует об увеличении роли взаимодействия с матрицей в процессе передачи энергии, т. к. вклад ион-ионного переноса возбуждения (кросс-релаксация), определяемый расстоянием между донором и акцептором энергии, и в том и в другом случае можно считать одинаковым.

Характеристики ИКЛ европия в фосфатном стекле демонстрируют отсутствие взаимодействия (или очень слабое взаимодействие) между ионами Eu^{3+} в исследованном концентрационном ряду (от 0,5 до 3 вес. %). При увеличении количества ионов Eu^{3+} в стекле, а следовательно, при увеличении среднего расстояния между активаторами, может меняться симметрия окружения иона Eu^{3+} . Это подтверждается изменением соотношения между электро- и магнитодипольными переходами в структуре энергетических уровней Eu^{3+} , что выражается в измене-

нии соотношения интенсивностей полос 614 и 592 нм: с увеличением концентрации понижается симметрия окружения. Однако изменения симметрии окружения ионов европия при изменении концентрации незначительны.

Показано, что ионы европия чувствительны к присутствию ионов-соактиваторов Dy^{3+} . Введение Dy^{3+} в матрицу фосфатного стекла совместно с Eu^{3+} открывает дополнительные каналы передачи энергии как от матрицы к Eu^{3+} , так и от Eu^{3+} к Dy^{3+} . Это приводит к уменьшению времени затухания свечения европия. Обнаружено также, что содопирование Eu^{3+}/Dy^{3+} приводит к увеличению интенсивности свечения европия и диспрозия. Интенсивность свечения европия, по видимому, может незначительно увеличиваться за счет дополнительных каналов получения энергии от матрицы.

Время затухания катодолюминесценции меньше времени затухания фотолюминесценции как для ионов диспрозия, так и европия; кроме того, при возбуждении электронами степень неэкспоненциальности кинетики затухания увеличивается. Очевидно, что при неселективном электронном возбуждении возрастает вероятность взаимодействия ионов-активаторов с матрицей стекла, в результате ион-колебательного взаимодействия происходит безызлучательная передача энергии между матрицей и РЗИ. Этот процесс приводит к увеличению скорости релаксации возбужденных уровней и к изменению характера кинетики (как правило, значительные изменения наблюдаются на начальной стадии кинетики затухания).

Полученные результаты демонстрируют различный характер поведения полос люминесценции 592 и 614 нм, соответствующие излучательным переходам с одного уровня 5D_0 на подуровни 7F_2 и 7F_1 основного состояния. Меняется соотношение интенсивностей в максимумах полос (рисунок 6.26) при изменении концентрации активатора. Экспериментально различимы времена затухания, хотя они имеют достаточно близкие значения $\sim 2,8-3$ мс (при концентрации Eu 3 вес. %) (рисунок 6.28). Температурные зависимости демонстрируют сильную зависимость времени затухания от температуры для полосы 592 нм и слабую – для 614 нм (рисунок 6.31, а). В полосе люминесценции 614 нм наблюдается раз-

горание, не характерное для свечения в области 592 нм. В работе [439] было показано, что передача энергии на уровень 5D_0 происходит через состояние 5D_1 .

Таким образом, увеличение концентрации ионов Dy^{3+} в фосфатном стекле от 0,5 до 5 вес. % приводит к уменьшению времени затухания люминесценции в полосах 481 и 573 нм вследствие процессов кросс-релаксации.

Увеличение концентрации ионов Eu^{3+} в фосфатном стекле от 0,5 до 3 вес. % не приводит к существенным изменениям кинетических характеристик затухания люминесценции в полосах 592 и 614 нм, обусловленных излучательными переходами с уровня 5D_0 в ионе европия, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ионами Eu^{3+} .

При содопировании фосфатного стекла Dy^{3+} и Eu^{3+} формируются каналы безызлучательной передачи энергии от иона Eu^{3+} к иону Dy^{3+} , что приводит к увеличению интенсивности излучательных переходов в ионе Dy^{3+} , и к уменьшению времени жизни возбужденного уровня 5D_0 в ионе Eu^{3+} .

При увеличении плотности возбуждения фосфатных стекол, легированных Dy^{3+} и/или Eu^{3+} , вероятность излучательных переходов с возбужденных уровней ${}^7F_{9/2}$ и 5D_0 в ионах Dy^{3+} и Eu^{3+} , соответственно, увеличивается.

С ростом концентрации европия в фосфатном стекле меняется соотношение между интенсивностями полос I_{614} и I_{592} , что свидетельствует об изменении соотношения между электро- и магнитодипольными переходами в результате изменения симметрии окружения иона Eu^{3+} .

Уменьшение времени релаксации возбужденных излучательных уровней Dy^{3+} и Eu^{3+} в фосфатном стекле, при облучении импульсным сильноточным электронным пучком, по сравнению с фотовозбуждением, обусловлено различием механизмов возбуждения излучательных уровней РЗИ. Неселективное электронное возбуждение увеличивает вероятность миграции энергии возбуждения по матрице стекла, происходит тушение с участием стеклообразующих молекулярных групп и гидроксильных группировок.

6.4.2 Анализ влияния структурных факторов на люминесцентные свойства

Соотношение содержания основного стеклообразующего компонента и иона-модификатора определяет структуру стекла, способ сочетания полиэдров стеклообразователя (изолированные группы полиэдров, кольца, цепи, ленты, слои, каркасы). Метафосфаты, содержащие более 50 мол. % P_2O_5 , построены из островных (изолированных) фосфоркислородных групп и расположенных между ними полиэдров катионов, связывающих эти группы. Каждый тетраэдр PO_4^{3-} связан с двумя другими тетраэдрами через общие (мостиковые) атомы кислорода, при этом образуются кольца или бесконечные цепочки тетраэдров. В изолированных тетраэдрах PO_4^{3-} все четыре P–O связи приблизительно равноценны и обычно имеют длину $0,154 \pm 0,001$ нм [440]. PO_4^{3-} являются р-тетраэдрами, которые являются результатом формирования гибридных орбиталей sp^3 внешними электронами ($3s^2$, $3p^3$). Пятый электрон, помещенный на 3d-орбиталь, где существует сильная π -связь, формирует с кислородом 2р электроны.

В работах [441-444] было показано, что с увеличением содержания окиси свинца в свинцово-силикатных стеклах происходит сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область. Наблюдается уменьшение ширины запрещённой зоны, величина которой оценивалась по формуле Тауца [445], с 3,3 эВ для состава $20PbO \cdot 80SiO_2$ до 2,4 эВ для состава $80PbO \cdot 20SiO_2$. Это происходит вследствие роста уединенности пары 6s-электронов свинца в результате контрполяризирующего действия Si^{4+} в фрагментах $\equiv Si-O-Pb^{2+}$ при переходе от многосвинцовых стекол к малосвинцовым [446]. В работе [447] было показано влияние содержания Bi_2O_3 на время затухания и квантовый выход висмут-боратных стекол, активированных эрбием. Параметр Джадда–Офельта уменьшается с увеличением содержания висмута, квантовый выход растет, при этом уменьшается радиационное время жизни и увеличивается «общее» время жизни (определенное экспериментально). То есть соотношение катиона-модификатора и основного стеклообразователя существенным образом влияет на энергетическое строение стекла.

Перенос энергии возбуждения в стеклянной матрице и релаксационные процессы связаны тесным образом как с анионным, так и с катионным составом стекла. Для любого донора акцепторами могут служить ионы, принадлежащие решетке стекла, способные к поглощательным переходам изоэнергетическим или резонансным с исследуемым излучательным переходом донора D^* (донор в возбужденном состоянии) в силу многообразия структурных комбинаций стеклообразной матрицы. Как известно, $4f$ -электроны РЗИ максимально экранированы и локализованы по сравнению с оптическими электронами всех других люминесцирующих ионов. В результате перекрытие их волновых функций с волновыми функциями даже ближайших соседей мало и РЗИ слабо связаны через кристаллическое поле лигандов с окружением. То же так для межионных, так и для ион-колебательных взаимодействий с участием РЗИ реализуется случай очень слабой связи. Однако в стеклах с РЗИ существенную роль играет ион-колебательный безызлучательный процесс переноса возбуждения [364]. Суть процесса состоит в размене кванта энергии электронного возбуждения на энергетически эквивалентное число фононов, возбуждаемых в первой или более дальних координационных сферах электронного центра. Этот процесс стимулирует эффект безызлучательной релаксации электронного возбуждения, приводящий к тушению люминесценции из большинства возбужденных состояний электронных центров в конденсированных средах. По данным [364], скорости релаксации возбуждения на РЗИ на колебаниях решетки достигают величин $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Ион-колебательный перенос энергии может быть как однофононный, так и многофононный. Наиболее специфической разновидностью ион-колебательного переноса возбуждения для стекол является перенос на колебания стеклообразующих молекулярных групп, входящих в первую координационную сферу активатора. К таким группам фосфатных стекол относятся анионы PO_4^{3-} . Возбуждение может быть также передано на колебания примесных молекулярных групп, типа оксигидрильных $(\text{O}_n\text{H}_m)^-$. Наибольшее значение, особенно в фосфатных, гигроскопичных стеклах, имеют группы гидроксила $(\text{OH})^-$. Авторы работы [448] показали, что основной вклад в тушение люминесценции Er^{3+} вносит взаимодействие с высокочастотными коле-

баниями не самой матрицы, а молекул остаточной воды, содержащейся в большинстве стекол в некотором количестве в виде различных O_nH_m -групп. В тщательно обезвоженных стеклах значения времени затухания мало зависели от состава стекла и были близки к «радиационным» временам. Кроме того, в обезвоженных стеклах концентрационного тушения не было зафиксировано вплоть до концентраций 2,5 вес. % эрбия, тогда как в других работах [449] тушение наблюдали при 0,5 вес. %.

Уменьшение интенсивности свечения ионов диспрозия редкоземельных ионов с изменением состава стеклянной матрицы наблюдается как при фото-, так и при электронном возбуждении. Изменение композиционного фактора X означает постепенную замену ионов Li^+ ионами Zn^{2+} , что приводит к уменьшению плотности упаковки ионов кислорода в стекле (рисунок 6.4). Корреляция зависимости интенсивности люминесценции иона Dy^{3+} в фосфатном стекле с расстоянием между ионами кислорода означает, что безызлучательный перенос энергии возбуждения между матрицей и ионом диспрозия происходит через ионы кислорода. С уменьшением плотности упаковки кислородной подсистемы уменьшается вероятность миграции энергии по ионам кислорода и, следовательно, вероятность доставки этой энергии ионам-активаторам. По-видимому, энергия будет преимущественно рассеиваться на фононы или высвечиваться как собственное излучение матрицы. Анализ ИК-спектров серий стекол с изменением состава стекла (серии **a**, **b**, **c**) показывает, что замена Li^+ на Zn^{2+} приводит к замене мостикового кислорода немостиковым, что может приводить к уменьшению времени затухания активаторной люминесценции стёкол. Авторы [450] показали, что введение катионов-модификаторов с большей электроотрицательностью в состав стекла приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния редкоземельных ионов вследствие увеличения степени ковалентности связи между катионом и кислородом. Электроотрицательность Li^+ составляет -1 , а иона Zn^{2+} $-1,6$. В нашем случае также наблюдается уменьшение времени затухания свечения диспрозия в полосах 481 и 573 нм как при ФВб так и при возбуждении электронным пучком (рисунок 6.15) при увеличении композиционного фактора X .

Интенсивность свечения ионов европия Eu^{3+} в фосфатном стекле, в отличие от иона Dy^{3+} , слабо меняется от состава матрицы. Однако, как показано на рисунке 6.26 (справа), соотношение между интенсивностями полос 614 и 592 нм (электродипольный и магнитодипольный переходы) заметно увеличивается при $X = 50$ мол. %. Нужно отметить, что при изменении концентрации европия от 0,5 до 3 вес. % (серия Е) это соотношение менялось в пределах 1,3–1,6 (рисунок 6.24), а при изменении состава – от 1,6 до 2,6. Изменение соотношения I_{614}/I_{592} означает изменение коэффициента ветвления (branching ratio) уровня ${}^5\text{D}_0$, связанного с вероятностью излучательного перехода. Соотношение I_{614}/I_{592} отражает степень симметрии окружения, увеличивается при уменьшении симметрии [408-411]. Следовательно, при изменении X от 0 до 40 мол. % симметрия окружения иона Eu^{3+} меняется слабо, при дальнейшем росте X симметрия уменьшается (при $X = 50$ мол. %). Слабая зависимость параметров кинетики затухания от изменения состава матрицы свидетельствует о том, что безызлучательный перенос энергии с уровня ${}^5\text{D}_0$ отсутствует.

В образцах, легированных 1 вес. % Eu^{3+} и 3 вес. % Dy^{3+} (серия с), наблюдается сложная картина взаимодействия между ионами и матрицей стекла. Соотношение между интегральными интенсивностями полос свечения иона диспрозия 573 и 481 нм с изменением композиционного фактора меняется: интенсивность свечения на 481 нм меняется быстрее, нежели в полосе 573 нм. Соотношение I_{573}/I_{481} при $X = 50$ мол. % составляет $\sim 1,6$ в образцах, легированных только европием, и $\sim 2,5$ в образцах, легированных европием и диспрозием одновременно. Переходы, обуславливающие свечение 481 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \text{H}_{15/2}$) и 573 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \text{H}_{13/2}$), являются по своей природе электро-дипольными, и с изменением условий эксперимента меняются их вероятности. Увеличивается вероятность перехода ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \text{H}_{15/2}$ (481 нм), т. к. уменьшается время затухания в этой полосе. Как можно видеть, на характеристики свечения оказывает влияние как матрица стекла (время затухания уменьшается с изменением X), так и введение иона европия в качестве соактиватора (увеличивается соотношение I_{573}/I_{481}). Вероятность и интенсивность перехода ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \text{H}_{13/2}$ (полоса 573 нм) слабо меняются от X : $I_{\text{фл}}$ меняется в преде-

лах 1300–1400 отн. ед, а время затухания практически не меняется при X от 10 до 50 мол. %. То есть в процессах взаимодействия с матрицей стекла и ионо-соактиватором Eu^{3+} в основном задействован нижележащий уровень $\text{H}_{15/2}$.

Как мы отмечали, интегральная интенсивность полос свечения 592 и 614 нм слабо меняется с изменением матрицы. Однако в такой ситуации наблюдается рост интенсивности ИКЛ полосы на 614 нм, измеренной через 1 мс после импульса с увеличением X , и независимость интенсивности полосы 592 (при тех же условиях). Время затухания в этих полосах приблизительно одинаковое, наблюдается тенденция к уменьшению τ при увеличении X . То есть эффективность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ уменьшается с ростом X при неизменной интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Следовательно, перераспределение энергии излучения происходит за счет переходов с ${}^5\text{D}_0$ на ${}^7\text{F}_{0,3,4}$. Рост интенсивности ИКЛ полосы на 614 нм с ростом X наблюдается как в образцах, легированных только Eu^{3+} , так и в образцах с примесью Eu^{3+} и Dy^{3+} . Этот факт свидетельствует о чувствительности электродипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ к взаимодействию с матрицей или к параметрам кристаллического поля в окружении иона. По всей видимости, изменение спектрально-кинетических характеристик свечения европия в фосфатном стекле связано с изменением симметрии окружения как при увеличении концентрации европия, так и при изменении состава матрицы стекла. Следует отметить, что при введении ZnO в состав матрицы наблюдается резкое увеличение времени релаксации излучательного уровня ${}^5\text{D}_0$ иона европия. Дальнейший рост содержания ZnO приводит к медленному спаду времени затухания.

Структурный аспект играет важную роль в процессах передачи возбуждения. Как было показано в п. 6.1 (рисунок 6.4), изменение соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ приводит к укорачиванию метафосфатных цепочек в структуре стекла. Вследствие этого могут создаваться условия, способствующие формированию более неупорядоченной структуры, влияющей на распределение примеси РЗИ. Укорачивание цепочек приводит к увеличению вариаций окружения редкоземельного иона, увеличивается число возможных комбинаций атомов и ионов в первой и

второй координационных сферах активатора. В наших экспериментах наблюдаются уменьшение времени затухания и спад интенсивности с увеличением количества ZnO и уменьшением Li₂O, что может служить подтверждением реализации такого механизма. Формирование более неупорядоченной структуры оказывает влияние на симметрию окружения ионов европия: меньшая длина анионных метафосфатных цепочек уменьшает симметрию окружения ионов Eu³⁺ и, возможно, также способствует неравномерному распределению ионов-активаторов в матрице. Интегральная интенсивность полос свечения на 592 и 614 нм слабо меняется с изменением матрицы, что говорит о слабом взаимодействии иона Eu³⁺ с ионами кислорода, плотность упаковки уменьшается с изменением X.

Таким образом, из полученных результатов следует:

- В стеклах состава 50 мол.% P₂O₅-(50-x) мол.% Li₂O-x мол.% ZnO (x = 10, 20, 30, 40, 50), легированных ионами 5 вес. % Dy³⁺, с увеличением композиционного фактора x происходит уменьшение интенсивности и времени затухания свечения Dy³⁺, что связано с наличием канала безызлучательной передачи энергии между матрицей и РЗИ, эффективность этого канала с увеличением количества немостикового кислорода в структуре стекла и укорачиванием анионных (фосфатных) цепочек с изменением соотношения L₂O/ZnO повышается.
- В стеклах состава 50 мол.% P₂O₅-(50-x) мол.% Li₂O-x мол.% ZnO (x = 10, 20, 30, 40, 50), легированных ионами 5 вес. % Eu³⁺ с увеличением композиционного фактора x наблюдается изменение соотношения электро- и магнитодипольного переходов: ⁵D₀→⁷F₂ (614 нм) и ⁵D₀→⁷F₁ (592 нм), увеличение эффективности перехода ⁵D₀→⁷F₂, что связано с понижением симметрии окружения Eu³⁺ вследствие формирования более неупорядоченной структуры стекла при изменении соотношения L₂O/ZnO.
- Введение диспрозия в состав стекла, содержащего европий, приводит к изменению характера кинетики затухания европия – уменьшается степень экспоненциальности кинетики и время затухания; кинетика затухания свечения европия в образцах, со соактиватором, ионом диспрозия, хорошо описывается моделью

Инокути-Хирояма; параметр передачи энергии Q , отражающий вероятность взаимодействия между донором и акцептором энергии, увеличивается с ростом содержания ZnO в составе стекла.

6.5 Люминесценция литий-фосфат-боратных стекол, активированных Tb^{3+} , Ce^{3+}/Tb^{3+} , Eu^{3+}/Tb^{3+}

Структура энергетических уровней иона трехвалентного тербия определяет богатый спектр люминесценции в видимой области спектра. Наиболее интенсивно свечение в «зеленой области спектра». Высокая интенсивность в этой области позволяет хорошо согласовать спектр свечения сцинтилляционного материала со спектром чувствительности кремниевых фотодетекторов, часто применяющихся для сцинтилляторов. Необходимо было исследовать влияние соактиваторов Ce^{3+} и Eu^{3+} на спектрально-кинетические характеристики свечения образцов, активированных тербием при импульсном электронном возбуждении с использованием методики с временным разрешением.

6.5.1 Возбуждение и люминесценция LBPC с Tb^{3+}

В спектре люминесценции при возбуждении образцов LBPC:Tb электронным пучком наносекундной длительности наблюдается ряд полос в видимой области, соответствующих излучательным переходам в ионе Tb^{3+} . В спектральной области 350–460 нм наблюдаются излучательные переходы из возбужденного 5D_3 состояния в основное: ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ (380 нм), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (414 нм), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ (436 нм), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ (458 нм) [451, 452]. В спектральной области 460–650 нм регистрируются переходы из возбужденного 5D_4 состояния: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (488 нм), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543, 549 нм), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (584 нм), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (620 нм).

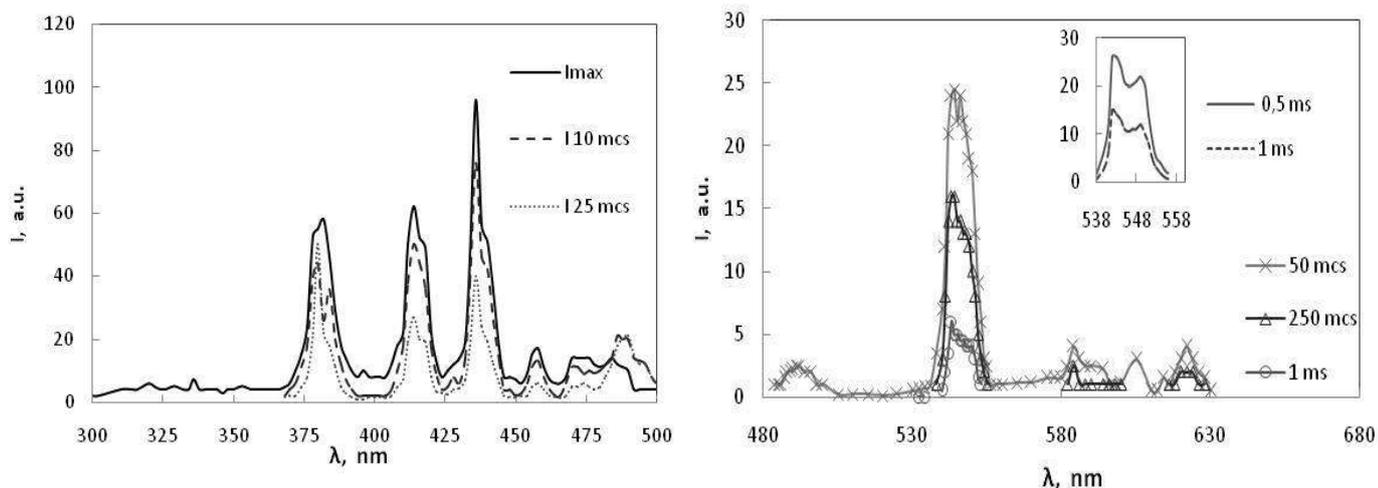


Рисунок 6.39 – Спектры импульсной катодолуминесценции образца стекла LBPC с Tb^{3+} , измеренные в различные моменты времени относительно импульса возбуждения. На вставке – контур «зеленой» полосы свечения

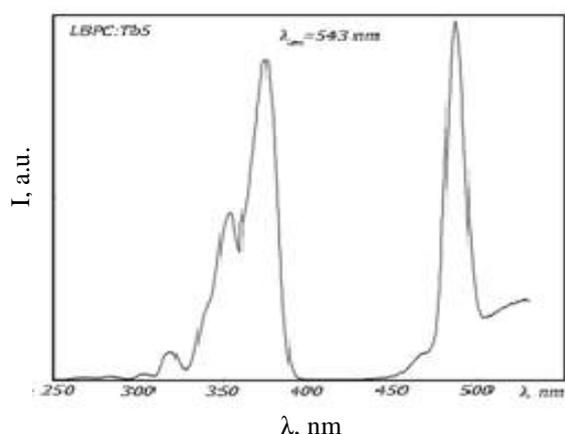


Рисунок 6.40 – Спектр ФВ люминесценции стекла LBPC:Tb

На рисунке 6.39 показана динамика изменения спектра со временем после возбуждения. В целом характер спектра при затухании не меняется. Однако нами было обнаружено, что в полосах на 380 и 490 нм наблюдается нарастание люминесценции. Как можно видеть, интенсивность свечения в полосах на 380 и 490 нм через 25 мкс (I_{25mcs}) больше, чем амплитуда вспышки в начальный момент времени I_t .

Наиболее интенсивно свечение ионов тербия возбуждается в полосах 375 и 486 нм (рисунок 6.40). Кроме того, в спектре возбуждения проявляются полосы 303, 317, 353, 375, 486 нм. Следует заметить, что в спектре поглощения образцов, активированных Tb^{3+} , также наблюдаются полосы с максимумами на 353, 375 и 487 нм. В спектре свечения, как показывают результаты исследований, проявляется полоса свечения на 488 нм. Такая корреляция свидетельствует о том, что переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ может быть резонансным. Достаточно слабая регистрируемая интенсивность свечения в этой полосе является следствием перепоглощения излучения в объеме стекла.

6.5.2 Возбуждение и люминесценция ЛВРС с $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$

Известно [454,455], что введение церия в тербий-содержащую среду усиливает свечение тербия. В литературе обсуждаются различные схемы переноса энергии возбуждения от иона церия к иону тербия. Однако четкое представление об этом процессе отсутствует. Методы спектromетрии с временным разрешением позволяют более детально изучать процессы переноса энергии в оптических материалах. Нами была предпринята попытка внести свою лепту в исследование процесса обмена энергией между церием и тербием. Кроме того, было важно изучить влияние на люминесцентный процесс концентрации церия. Для этого были подготовлены образцы с фиксированной концентрацией Tb^{3+} 5 мол. % и переменной концентрацией Ce^{3+} – 0,2; 0,5; 1 мол. % (таблица 6.1).

При использовании методики регистрации спектра «за импульс», в спектрах образцов наблюдается серия полос, связанных с переходами в ионе тербия: $\lambda_{\text{max}} = 380, 414, 437, 458, 488, 543 (547), 588, 620$ нм (рисунок 6.41, слева). Спектр абсолютно подобен спектру образца ЛВРС:Тб (рисунок 6.41). Регистрация проводилась во «временном окне» $t = 10$ мс при облучении единичным импульсом электронов, поэтому коротковременное свечение церия не было зарегистрировано. Однако результаты показывают рост интенсивности свечения тербия по всему спектру при увеличении концентрации ионов церия. На вставке рисунка 6.41 показана динамика увеличения интенсивности некоторых полос с увеличением концентрации церия.

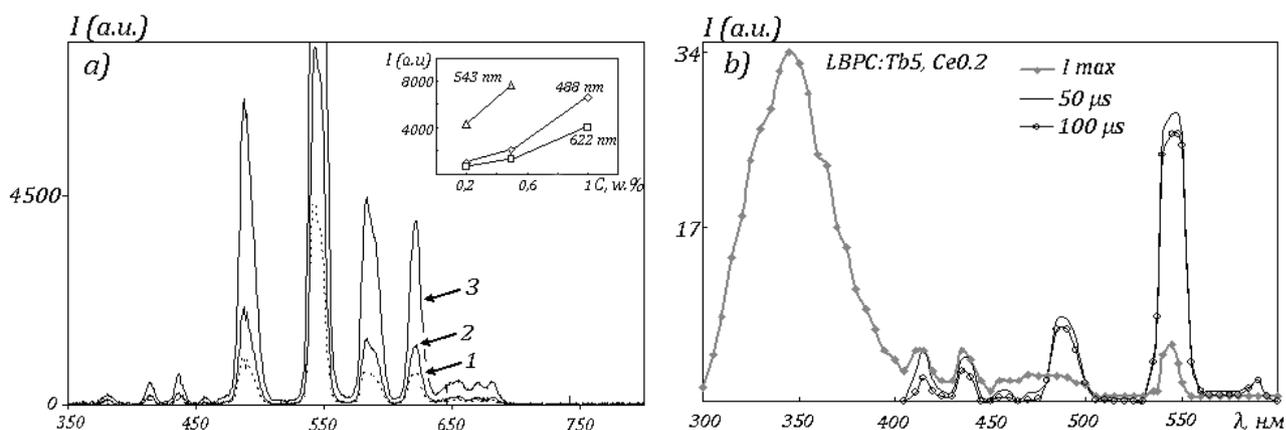


Рисунок 6.41 – Спектры ИКЛ образцов стекол ЛВРС:Тб³⁺/Сe³⁺, измеренные

по методу «спектр за импульс» (а), и с временным разрешением (б), измеренные в начальный момент (I_{\max}), через 50 μs and 100 μs после окончания импульса СЭП

В спектрах ИКЛ (рисунок 6.41, справа), измеренных в различные моменты времени после возбуждения, наблюдаются полосы свечения Се и Тб. В начальные моменты времени в спектре регистрируется интенсивная УФ-полоса свечения церия с $\lambda_{\max} = 353$ нм. Свечение имеет наносекундную длительность. При этом наблюдаемое свечение в видимой области имеет существенно меньшую интенсивность. В спектрах, измеренных в микросекундном диапазоне (через 50 и 100 мкс), доминирующим является свечение в «зеленой» области спектра с $\lambda_{\max} = 543$ нм. Кроме этого, регистрируется ряд полос, также связанных с излучательными переходами в ионе тербия 414, 437, 458, 488, 588 нм.

Были изучены спектры возбуждения люминесценции, связанной с ионами церия (рисунок 6.42). Широкая полоса регистрируется в спектре возбуждения в спектральном диапазоне 285–335 нм, с максимумом на 315 нм, что соответствует переходам из основного состояния иона $\text{Ce}^{3+} \ ^2\text{F}_{5/2}$ к различным компонентам возбужденного состояния в ионе Ce^{3+} (f-d переходы) [455].

За излучение церия ответственны переходы с нижних 5d-уровней в ионах Ce^{3+} на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием $^2\text{F}_{5/2}$ - и $^2\text{F}_{7/2}$ -уровни основной конфигурации [456, 457]. Спектры ФЛ образцов стекла с различной концентрацией церия приведены на рисунке 6.42. Как было показано в [458], по результатам исследования фторидных кристаллов, имеющих хорошее пропускание в УФ-области, спектр люминесценции представлен полосами 315 и 330 нм (переходы $^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{F}_{7/2}$ соответственно). В силу достаточно большого поглощения в УФ-области для исследуемых стекол, мы наблюдаем искаженный собственным поглощением спектр свечения ионов церия (рисунок 6.42). Коротковолновое свечение церия из-за перекрытия спектров поглощения и свечения может перепоглощаться ионами активатора. Увеличение концентрации ионов церия приводит к увеличению интенсивности и полосы поглощения, и люминесценции. Такая закономерность наблюдалась в работе [459] при увеличении ионов церия с 0,2 до

2 мол.%. Таким образом, в исследуемом концентрационном ряду не наблюдается концентрационного тушения люминесценции церия.

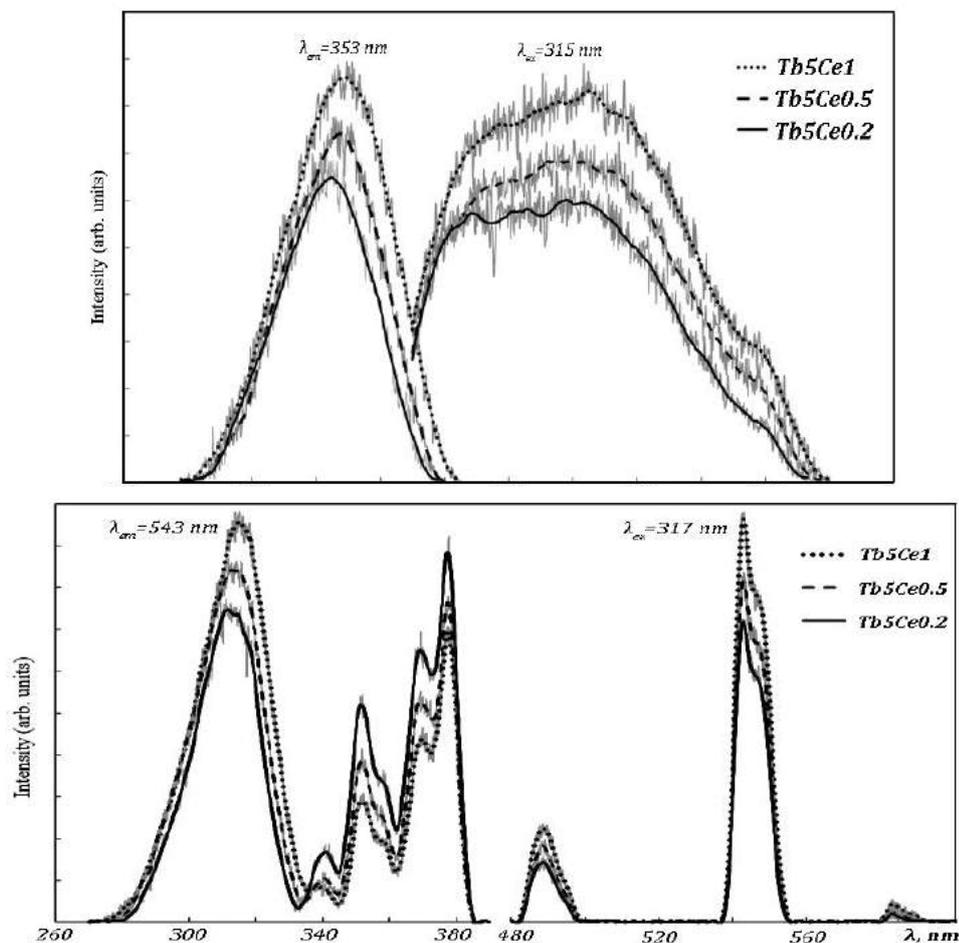


Рисунок 6.42 – Спектры возбуждения и фотолюминесценции в полосах 353 нм (верх) и 543 нм (низ) в образцах LBPC:Tb³⁺/Ce³⁺ с различной концентрацией ионов Ce³⁺ и в образцах LBPC:Tb³⁺/Ce³⁺

Нами были изучены также спектры возбуждения люминесценции ионов тербия. На рисунке 6.42 (низ) показаны спектры возбуждения наиболее интенсивной полосы свечения – на 543 нм – для образцов с различной концентрацией ионов церия. Наиболее эффективно «зеленое» свечение тербия в образцах, активированных Tb, Ce, возбуждается в полосе 317 нм. Помимо этой полосы, в спектре наблюдается ряд полос с максимумами 340, 353, 371, 378 нм и полоса на 485 нм. Положение полос 353, 371 и 378, 485 нм коррелирует с положением пиков поглощения в спектре оптического пропускания LBPC:Tb5Ce0.2 (рисунок 6.11). Кроме того, в спектре возбуждения образца, активированного только тербием

(рисунок 6.40), наблюдаются идентичные по положению полосы. Как можно видеть, при активации стекла ионами церия существенно возросла интенсивность полосы возбуждения с максимумом на 317 нм. Её интенсивность в спектре образца LBPC:Tb,Ce достаточно низкая. Усиление возбуждения в полосе на 317 нм может быть связано только с возбуждением иона тербия через систему энергетических уровней иона церия. Было обнаружено следующее: интенсивность полос возбуждения на 317 и 485 нм растёт с увеличением концентрации ионов церия, тогда как интенсивность переходов в области 340–390 нм уменьшается (рисунок 6.42, низ). Таким образом, можно утверждать, что в легированных двумя типами ионов образцах при возбуждении имеют место два типа конкурирующих процессов: прямое возбуждение ионов тербия и «опосредованное» через систему энергетических уровней церия. При увеличении количества ионов церия до 1 мол. % в стекле эффективность «сенситивированного» канала возрастает, эффективность прямого возбуждения падает.

Интенсивность люминесценции ионов церия с ростом его концентрации увеличивается, как и интенсивность полосы возбуждения ($\lambda_{em} = 353$ нм, $\lambda_{ex} = 315$ нм, рисунок 6.42). Следовательно, процесс возбуждения ионов тербия не влияет на излучательные переходы $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе церия. По данным работ [457, 460, 461], 5d-уровень расщеплен на подуровни ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$. Излучательные разрешенные переходы в ионе церия происходят с нижнего ${}^2D_{3/2}$ -уровня. Нужно отметить также, что в возможно более тонкое расщепление 5d-подуровней, как было показано в работах [457] на примере матрицы $Na_{0,4}Lu_{0,6}F_{2,2}:Ce^{3+}$. Так как рост интенсивности люминесценции церия с увеличением его концентрации сопровождается ростом интенсивности свечения тербия, то можно предположить, что безызлучательный перенос энергии возбуждения от иона Ce^{3+} к Tb^{3+} происходит с более высокого ${}^2D_{5/2}$ -уровня.

Были проведены исследования влияния количества церия в стекле на кинетику люминесценции иона тербия. Как было выяснено, времена затухания свечения ионов церия и тербия значительно различаются. Люминесценция ионов церия затухает в наносекундном диапазоне (~ 30 нс), ионов тербия – в миллисе-

кундном. Как показывают результаты, кинетика затухания свечения в полосе на 436 нм (рисунок 6.43) для всех исследуемых образцов не описывается моноэкспоненциальной зависимостью. В кинетике можно выделить две стадии: быстрая стадия затухания с временем релаксации $\tau_{\text{fast}} \sim 23 \pm 2$ мкс и медленная компонента $\tau_{\text{slow}} \sim 140 \pm 4$ мкс. Длительность быстрой и медленной стадии слабо меняется при изменении концентрации церия (рисунок 6.43, б, вставка). То есть процессы возбуждения и релаксации уровня тербия 5D_3 , по-видимому, не связаны напрямую с присутствием ионов церия в стеклянной матрице.

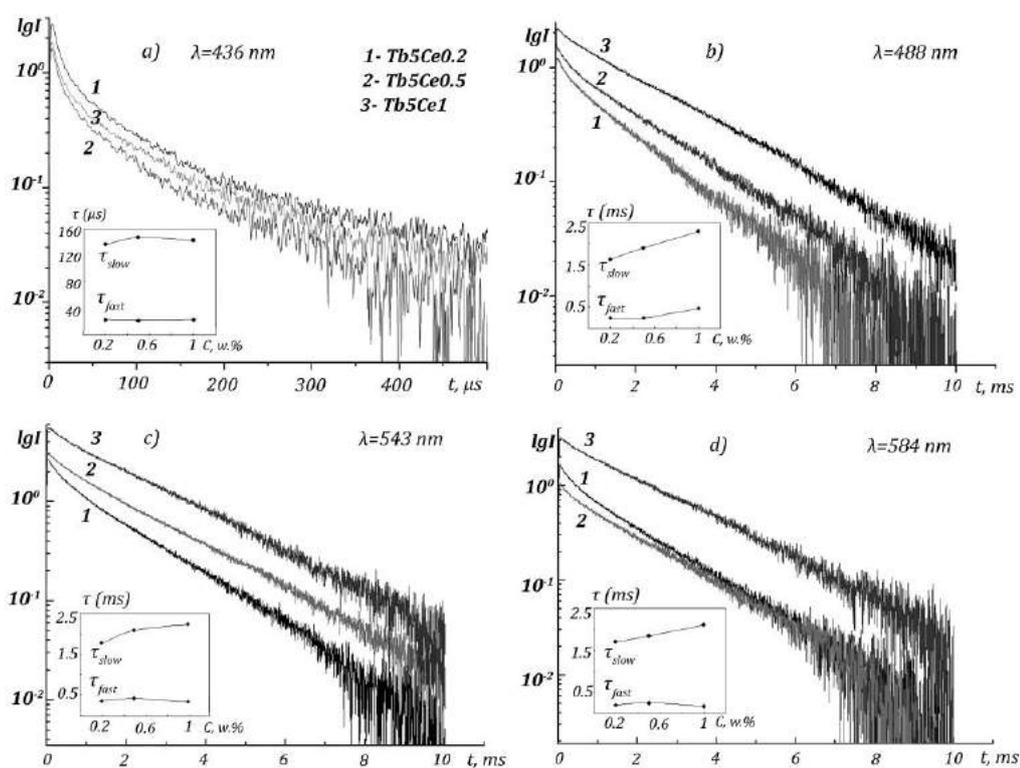


Рисунок 6.43 – Кинетика затухания катодолуминесценции образцов стекол LBPC с $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ с различной концентрацией ионов церия, измеренные в полосах 436 нм (а), 488 нм (б), 543 нм (с), 584 нм (д)

Кинетики затухания люминесценции в полосах 488, 543 и 584 нм, как показано на рисунке 6.43, *b–d*, близка к экспоненциальной. На начальной стадии во всех случаях для переходов из возбужденного уровня 5D_4 в ионе тербия в основное состояние наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости в интервале $\sim 1\text{--}1,5$ мс. Кривые затухания хорошо описываются суммой двух экспонент. Характерным является увеличение экспоненциальности кинетики при увеличении количества ионов церия (рисунок 6.43, *b–d*, кривые 1, 2, 3). При концен-

трации ионов церия 1 мол. % вклад коротковременной составляющей минимальный. Наблюдается тенденция к увеличению времени затухания с ростом содержания церия. Длительность медленного компонента τ_{slow} увеличивается с $\sim 1,6$ мс до $\sim 2,3$ мс в исследуемых полосах 488, 543 и 584 нм. Полученные результаты однозначно свидетельствуют, что перенос энергии возбуждения от иона Ce^{3+} к Tb^{3+} происходит преимущественно с участием уровня 5D_4 в ионе тербия.

Исследовалось влияние концентрации и плотности возбуждения на кинетику люминесценции церия в образцах стекла LBPC:Tb,Ce. Как известно, релаксация возбужденных состояний иона церия происходит в наносекундном диапазоне. Время затухания люминесценции иона церия составляет 20–45 нс по различным литературным данным [462].

Как показали наши исследования [463, 464], при изменении концентрации иона церия от 0,2 до 1 мол. % кинетика люминесценции меняется очень незначительно (рисунок 6.44, *c*). Время затухания люминесценции при возбуждении импульсом электронов составляет ~ 30 нс. Кинетика достаточно хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. При изменении плотности возбуждающего импульса от 6 до 300 мДж/см² также не было обнаружено существенных изменений в характере кинетики (рисунок 6.44, *b*). Исследования кинетики были проведены в максимуме полосы 350 нм на коротковолновом и длинноволновом краю – 330 и 380 нм.

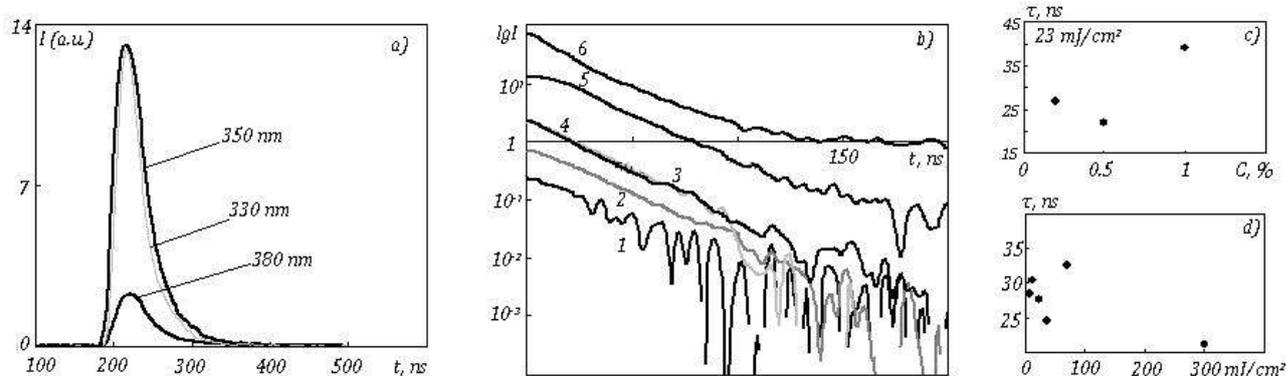


Рисунок 6.44 – Кинетика ИКЛ образца LBPC:Tb5Ce0.2 по контуру спектра (а), кинетики в полосе $\lambda = 350$ нм при различной плотности энергии возбуждения: б (1), 12 (2), 24(3), 36(4), 69(5), 300 (6) мДж/см²; зависимость времени затухания τ от концентрации ионов церия и плотности энергии возбуждения (с)

По контуру полосы характер кинетики практически не меняется (рисунок 6.44, *a*). Независимость кинетики люминесценции от концентрации церия и плотности энергии возбуждения свидетельствует о внутрицентровом характере процесса свечения иона церия.

Возбуждение люминесценции иона тербия происходит в широких 4f-5d-полосах. По причине перекрытия спектра возбуждения иона тербия и спектра свечения иона церия возможны процессы перепоглощения люминесценции Ce^{3+} . Однако время жизни иона церия в возбужденном состоянии существенно меньше, чем тербия (30 и 3 мс соответственно). Поэтому вероятность такого процесса будет низкой. Совокупность полученных данных позволяет предложить следующую схему процесса переноса энергии возбуждения между ионами церия тербия (рисунок 6.45). Возбуждение иона церия происходит в результате переходов с уровня $^2F_{5/2}$ на уровни $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$. Излучательные переходы осуществляются с уровня $^2D_{3/2}$ на уровни $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ основной конфигурации, при этом спектрально-кинетические характеристики полос излучения близки. УФ-край свечения церия в спектре может быть искажен за счет поглощения стеклянной матрицы. Передача энергии возбуждения к иону тербия происходит с уровня $^2D_{5/2}$ на верхние энергетические уровни иона тербия. За счет кросс-релаксации происходит перенос энергии на уровни 5D_3 и 5D_4 , переход с которых в основное состояние сопровождается излучением. При этом наблюдается увеличение интенсивности свечения иона тербия во всех полосах свечения. Наблюдаемое изменение кинетики, характерное для излучательных переходов с уровня 5D_4 объясняется более высокой эффективностью канала передачи энергии $^5D_1 \rightarrow ^5D_4$ либо появлением дополнительного канала при введении церия. Осуществляется также и «прямое» возбуждение иона тербия (полоса возбуждения 317 нм). Рост эффективности перехода $^7F_6 \rightarrow ^5D_1$ сопровождается уменьшением эффективности других каналов. Однако однозначно установлено сенсбилизирующее влияние церия на свечение тербия, в том числе на кинетику релаксации возбужденного уровня тербия 5D_4 .

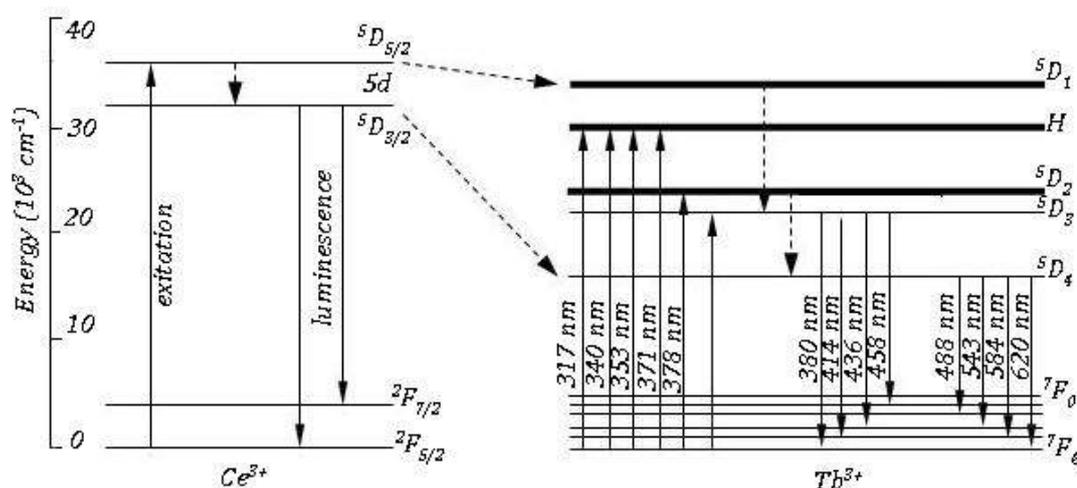


Рисунок 6.45 – Схема процесса переноса энергии в стекле LBPC:Tb³⁺/Ce³⁺

Более строгое соответствие кинетики релаксации 5D_4 -уровня экспоненциальному закону при увеличении количества ионов церия свидетельствует о прямом (резонансном) возбуждении данного уровня путем передачи энергии от иона церия. Согласно нашим результатам (рисунок 6.43, спектр возбуждения), параллельно существует два пути возбуждения Tb³⁺ – непосредственное возбуждение иона, и возбуждение через ион церия. С ростом концентрации Ce³⁺ возрастает число ионов Tb³⁺, в которых 5D_4 -уровень возбуждается в процессе взаимодействия Ce³⁺ → Tb³⁺, при этом кинетика люминесценции стремится к экспоненциальной зависимости. Экспоненциальный характер кинетики свидетельствует о том, что происходит прямое возбуждение уровня и другие каналы возбуждения 5D_4 -уровня и/или его безызлучательной релаксации малоэффективны при соотношении концентрации ионов Tb³⁺/Ce³⁺ как 5/1.

6.5.3 Возбуждение и люминесценция LBPC с Eu³⁺/Tb³⁺

Спектры возбуждения свечения ионов тербия и европия в значительной степени перекрываются (рисунки 6.40 и 6.46). Поэтому следует ожидать эффекта сенсibilизации свечения какого-либо из этих элементов. И тербий, и европий обладают интенсивной люминесценцией в видимой области. Пара ионов Eu³⁺/Tb³⁺ является перспективной для разработки материалов для «белых» светодиодов.

Спектры возбуждения (рисунок 6.46) для основных полос излучения ионов Tb^{3+} (544 нм) и Eu^{3+} (614 нм) представлены на рисунке 6.46. В спектре ФВ свечения тербия регистрируется интенсивный пик с максимумом на 377 нм, что соответствует переходу из основного состояния 7F_6 в 5G_6 , 5D_3 возбужденные состояния ионов Tb^{3+} , и ряд полос на 352, 358 и 370 нм соответствуют переходам из состояния 7F_6 в состояния 5G_3 , 5D_2 , 5G_4 , 5G_2 . В спектре возбуждения ионов Eu^{3+} присутствуют полосы в области 300–550 нм с максимумами 322, 380, 395, 417, 465, 487, 526, 532 нм, соответствующие переходам из состояний 7F_0 и 7F_1 в различные возбужденные состояния. С ростом концентрации европия, растет как интенсивность полос свечения тербия, так и европия.

В спектре ИКЛ исследуемых образцов стекол наблюдаются как полосы свечения ионов тербия, так и европия. Характерные излучательные переходы ионов Eu^{3+} из энергетического состояния 5D_0 в нижние 7F_1 , 7F_2 и 7F_4 , соответствующие полосам 585, 614 и 700 нм [466] регистрируются в спектре (рисунок 6.46). Полосы излучения на 490 и 544 нм соответствуют излучательным переходам с ионе Tb^{3+} из возбужденного состояния 5D_4 основное 7F_6 и 7F_5 , соответственно. Полосы излучения ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} 585 и 614 нм могут перекрываться. Также регистрируется полоса с максимумом на 700 нм, характерная для образца LPBC0,5Eu. При более

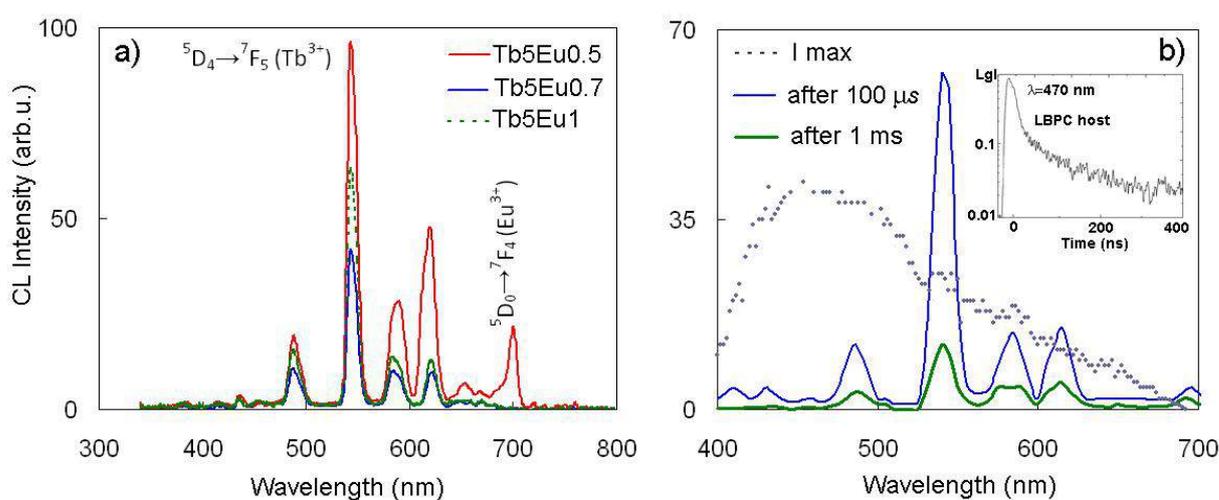


Рисунок 6.47 – Спектры ИКЛ образцов LBPC:Tb5EuX (X=0.5; 0.7; 1 wt%), измеренные в режиме «спектр за импульс» (а), спектр ИКЛ образца LBPC:Tb5Eu0.5, измеренный с временным разрешением в начальный момент I_{max} , через 1 мс и 5 мс после окончания импульса возбуждения.

Вставка – кинетика ИКЛ матрицы стекла

высоких концентрациях европия данная полоса потушена. Обнаружено, что интенсивность люминесценции тербия во всех основных полосах уменьшается с увеличением содержания Eu^{3+} .

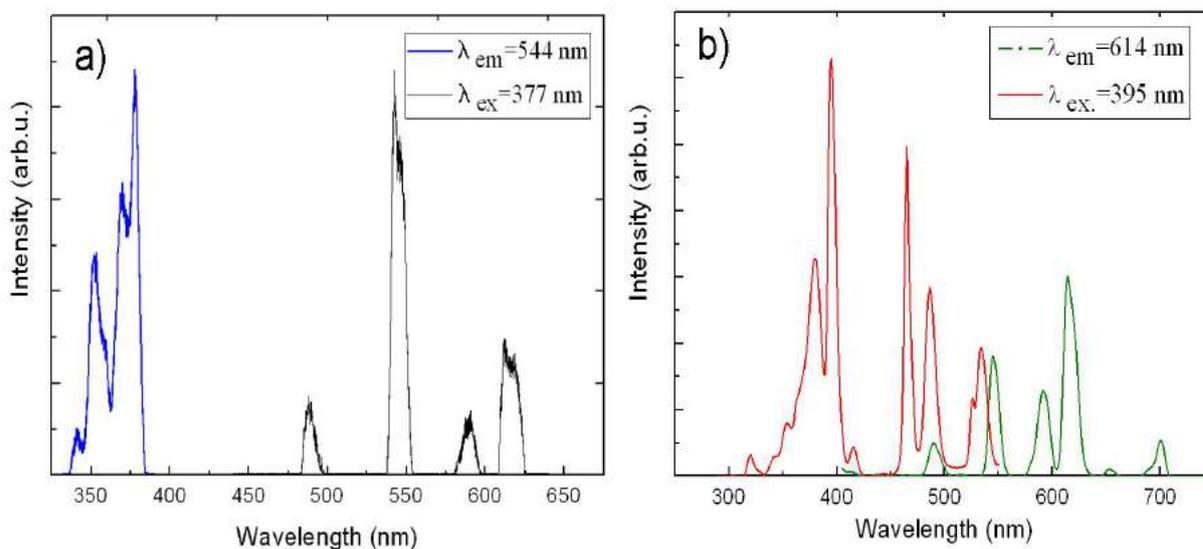


Рисунок 6.46 – Спектр возбуждения и ФЛ для образца LBPC: Tb5Eu0.5

В спектре свечения стекла LBPC: $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ проявляются полосы, соответствующие излучательным переходам в ионе тербия. В спектрах ИКЛ стекол, активированных европием [465], наблюдаются полосы свечения с максимумами на 536, 554, 592, 614 и 700 нм (глава 6, п. 6.5.2). Однако при соактивации $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ свечения европия в спектре не наблюдается в явном виде. По всей видимости, квантовый выход люминесценции иона Eu^{3+} в такой системе достаточно мал.

На рисунке 6.47 (б) показан спектр ИКЛ образца LBPC: $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ в различные моменты времени после возбуждения. В начальный момент времени после облучения регистрируется широкополосный спектр, максимум которого приходится на 470 нм. Данное свечение обладает короткой длительностью, затухает в наносекундном диапазоне (вставка, рисунок 6.47). В спектре, измеренном через 100 мкс и через 1 мс, наблюдаются характерные полосы свечения иона Tb^{3+} . Доминирующей является «зеленая» полоса на 544 нм. Кроме того, набор полос 414, 432, 454, 485, 544, 585, 622 нм наблюдается в спектре. Было установлено, что поло-

сы 414, 432, 454 нм, соответствующие переходам с уровня 5D_3 иона тербия Tb^{3+} имеют более короткое время затухания и в спектре, измеренном через 1 мс данные полосы уже не регистрируются. Излучение, соответствующее переходам 5D_4 (полосы 490, 544, 585, 622 нм) наблюдается в миллисекундном диапазоне.

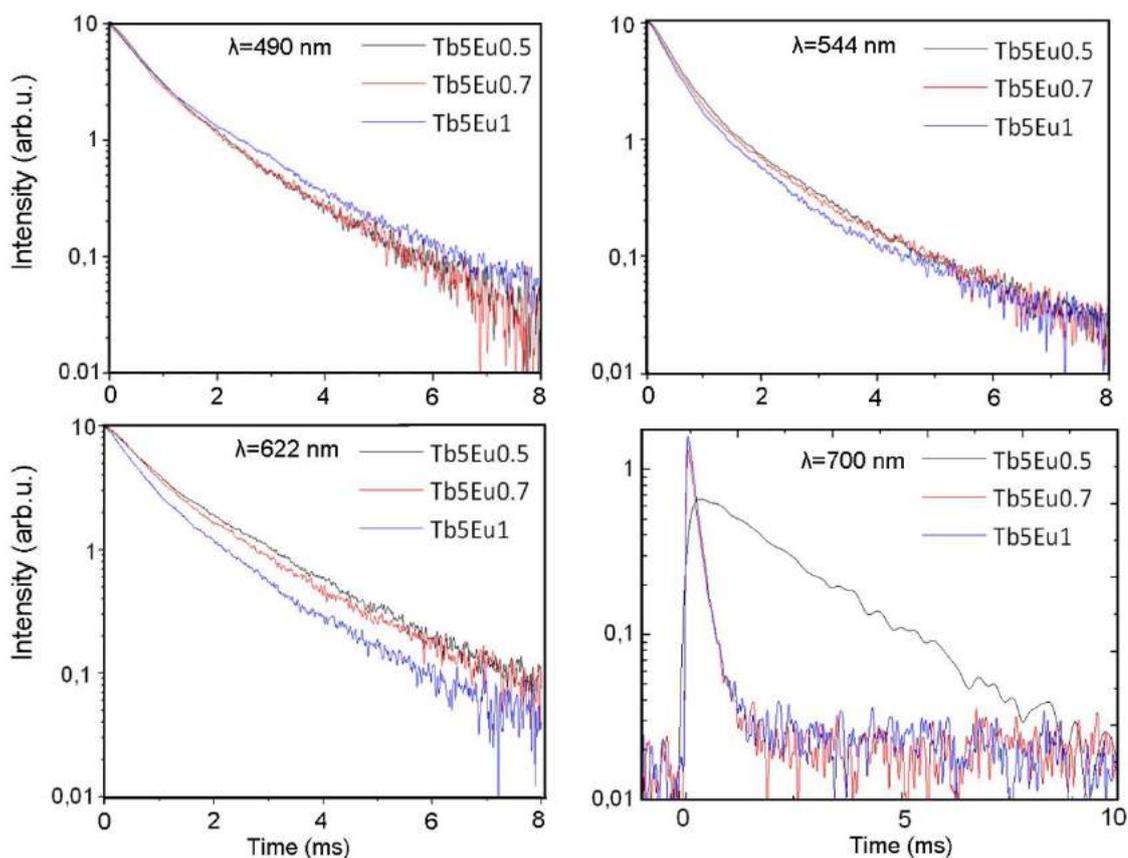


Рисунок 6.49 – Кинетики ИКЛ образцов ЛВРС: Tb^{3+}/Eu^{3+} с различной концентрацией европия в полосах 490 нм, 544 нм, 622 нм и 700 нм

Кинетики затухания в полосах люминесценции 490, 544, 622 и 700 нм показаны на рисунке 6.49. Закономерность затухания удовлетворительно описывается суммой двух экспонент, быстрой - τ_{fast} , и медленной - τ_{slow} . Времена затухания приведены в таблице 6.6.

Таблицы 6.6. Времена затухания ИКЛ для образцов стекол, активированных ионами Tb³⁺ /Eu³⁺

λem,	Переход	Tb5Eu0.5		Tb5Eu0.7		Tb5Eu1	
		τ _{fast}	τ _{slow}	τ _{fast}	τ _{slow}	τ _{fast}	τ _{slow}
432	⁵ D ₃ → ¹ F ₄	~5 μs	~ 55 μs	~5 μs	~ 55 μs	~5 μs	~55 μs
458	⁵ D ₃ → ¹ F ₃	~5 μs	~ 37 μs	~5 μs	~ 36 μs	~100 ns	~37 μs
490	⁵ D ₄ → ¹ F ₆	~ 0.74 ms	~ 3.14 ms	~ 0.61	~ 1.95ms	~ 0.6 ms	~ 1.9 ms
544	⁵ D ₄ → ¹ F ₅	~ 0.73 ms	~ 2.69 ms	~ 0.65 ms	~ 2.23 ms	~ 0.62ms	~ 1.98 ms
585	⁵ D ₄ → ¹ F ₄	~ 0.78 ms	~ 3.03 ms	~ 0.7 ms	~ 2,18 ms	~ 0.5 ms	~ 1.76 ms
622	⁵ D ₄ → ¹ F ₃	~ 0.74 ms	~ 2.21 ms	~ 0.74 ms	~ 2.2 ms	~ 0.55 ms	~ 1.66 ms
700	⁵ D ₀ → ¹ F ₄ (Eu ³⁺)	~ 0.74 ms	~ 2.20 ms	–	–	–	–

Как можно видеть, времена затухания для полос, соответствующих переходам с уровней ⁵D₃ слабо зависят от концентрации европия. Для излучательных переходов с уровня ⁵D₄ зависимость более сильная. Так, для полосы 585 нм время затухания τ_{slow} меняется от 3,03 до 1,76 мс.

Приведенные результаты свидетельствуют существовании процесса переноса энергии возбуждения между ионами тербия и европия. Увеличение концентрации ионов Eu³⁺ приводит к уменьшению интенсивности свечения Tb³⁺. Из рисунка 6.46 видно, что полоса свечения иона тербия 490 нм перекрывается с полосой возбуждения иона европия 487 нм. Т.е. возможен перенос возбуждения от иона тербия к европию. Подобные механизмы обсуждались в работах [465-469]. Характер изменения кинетики затухания ионов тербия от концентрации европия доказывает, что процесс обмена энергией между этими ионами происходит через уровень ⁵D₄. Уменьшение заселенности возбужденного уровня в результате безызлучательного переноса энергии приводит к уменьшению времени затухания, что и наблюдается в нашем эксперименте.

6.6 Люминесценция литий-фосфат-боратных стекол, активированных Gd^{3+} , Gd^{3+}/Ce^{3+} , Gd^{3+}/Pr^{3+}

6.6.1 Возбуждение и люминесценция LBPC с Gd^{3+}

Стекла, активированные ионом Gd^{3+} , демонстрируют хорошие сцинтилляционные свойства. Гадолиний обладает наивысшим сечением захвата тепловых нейтронов. Величина энергетического зазора (32000 см^{-1}) между основным и первым возбужденным уровнем у иона Gd^{3+} самая большая из всех редкоземельных элементов. Соответственно, спектр люминесценции приходится на высокоэнергетическую область. Энергетическая структура предполагает возможность взаимодействия со многими РЗИ, поэтому гадолиний часто используют в комбинациях с другими ионами [470-473], либо соединения гадолиния [474]. В работе [474] эффективность радиолюминесценции Na-Gd фосфатного стекла, активированного церием, и присутствие ионов Gd на 20 %. Авторы [476] показали возможность реализации каскадного возбуждения излучения в $GdBaB_9O_{16}$ и достижения светового выхода более 100 %.

При возбуждении СЭП в фосфатном стекле инициируется свечение в УФ и видимой областях спектра (рисунок 6.47). В начальный момент времени после возбуждения наблюдается коротковременное свечение во всей исследованной области, в спектре выделяется широкая полоса с максимумом интенсивности ~ 370 нм. Через 50 нс после воздействия СЭП регистрируется в целом подобный начальному спектр, однако в его составе регистрируется пик свечения на 430 нм. Через 100 нс после импульса проявляется узкая полоса излучения с максимумом на 312 нм, при этом интенсивность свечения в УФ и видимой областях значительно меньше интенсивности полосы $\lambda_{\max} = 312$ нм.

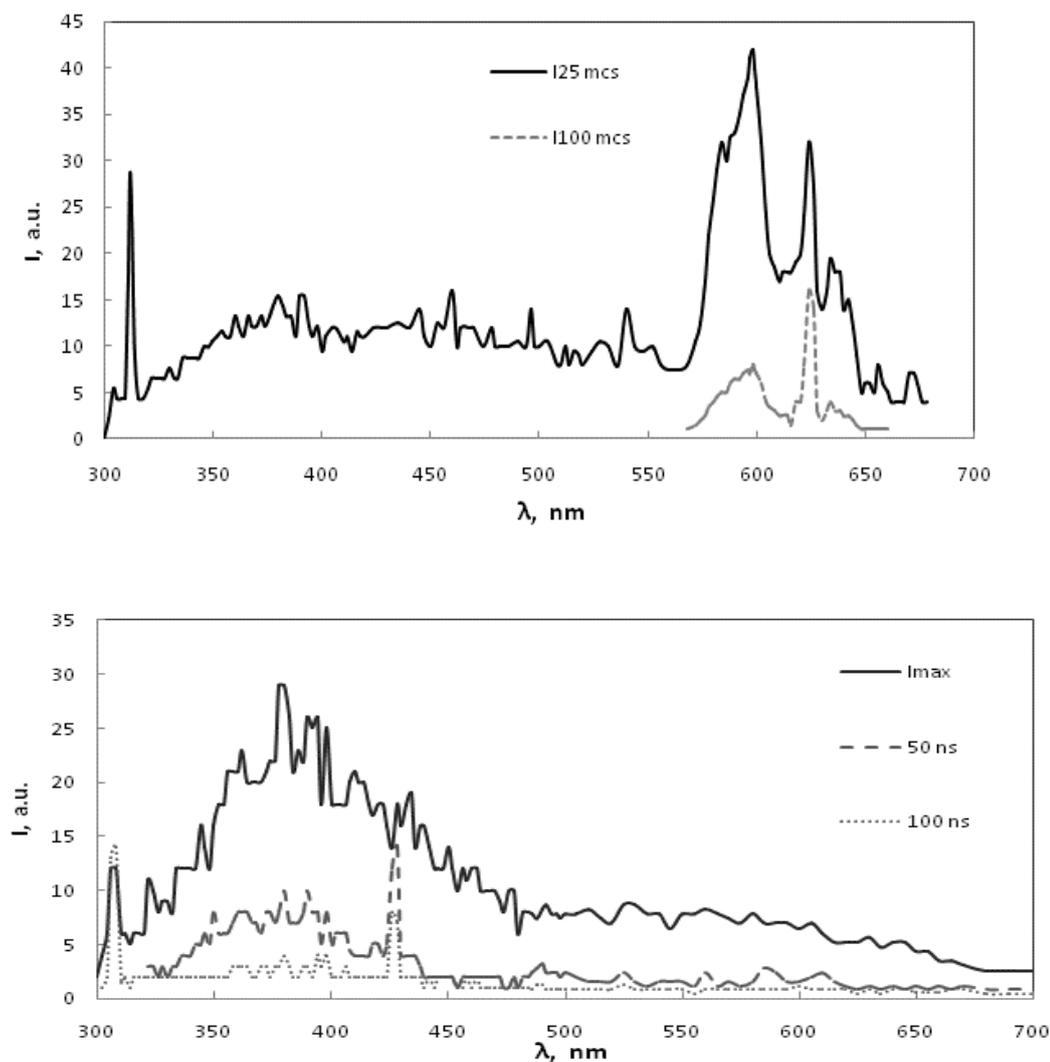


Рисунок 6.50 – Спектры ИКЛ образца LBPC:Gd фосфатного стекла, активированного Gd^{3+} , измеренные в наносекундном (верх) и микросекундном (низ) временных диапазонах

Излучение с $\lambda_{\max} = 312$ нм соответствует переходу ${}^6P_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ между нижним возбужденным уровнем и уровнем основного состояния. Линия излучения на 430 нм, как правило, не регистрируется в спектрах активированных гадолинием стеклах [88]. Однако в работе [477] при возбуждении лазером на длине волны 157 нм в спектре $ScPO_4:Gd$ возбуждается интенсивное свечение на 215 нм, приписываемое авторами переходу ${}^6G \rightarrow {}^8S$. Мы полагаем, что при возбуждении электронами также могут возбуждаться высокоэнергетические переходы и в спектре наблюдается второй порядок этой полосы излучения. Исследования люминесценции Gd^{3+} ограничены областью пропускания стекол, в УФ-области стекла обладают сильным поглощением. В спектрах, измеренных в микросекундном диапа-

зоне времен после окончания возбуждающего импульса регистрируются линия излучения на 312 нм и ряд полос в «красной» области спектра (рисунок 6.47, низ).

В алюмоборосиликатной матрице [478] авторы наблюдали широкополосное свечение в области 450–650 нм при возбуждении Nd:YAG-лазером, которое, по их мнению, связано с люминесценцией оптически активных кислород-дефицитных дефектов в матрице стекла. Создание короткоживущих дефектов при облучении электронным пучком в стеклах вполне вероятно. В нашем случае в спектре наблюдается коротковременное излучение со сплошным спектром во всей видимой области и широкой полосой в УФ-области (рисунок 7.11). В работе [479] в щелочно-силикатных стеклах было идентифицировано свечение L-центров (квазимолекулярных комплексов $\text{Si-O}^- \dots \text{Me}^+$) в результате взаимодействия с локализованными колебаниями немостиковых атомов кислорода и делокализованными колебаниями кремний-кислородной сетки. Качественно спектр ИКЛ щелочно-силикатных стекол подобен измеренному для литий-фосфат-боратных стекол. Поэтому широкополосное свечение с максимумом в области 370 нм, скорее всего, связано именно со свечением матрицы стекла.

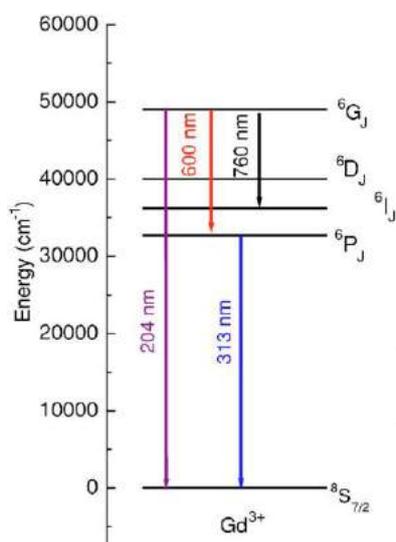


Рисунок 6.51 – Энергетические уровни Gd^{3+} [477]

В работах [477, 480] в фосфорах $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{FPO}_4$, в фосфатах и боратах скандия в спектре люминесценции регистрируется ряд четко выраженных полос в области 550–650 нм. Энергия квантов излучения в этой области существенно меньше ширины энергетического зазора между основным и первым возбужденным уровнем. Природу данного излучения авторы трактуют как излучательные переходы между возбужденными уровнями ${}^6\text{G}_J \rightarrow$. Ранее в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Gd}$ [481] были расшифрованы переходы в ионе гадолиния, ответственные за излучение в красной области спектра, полу-

чено хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных (для свободного иона). На рисунке 6.51 приведена энергетическая диаграмма уровней Gd^{3+} со

схематичным указанием излучательных переходов. По мнению авторов, в системе энергетических уровней гадолиния происходит процесс многофотонной релаксации при прямом возбуждении 6G_7 . По всей видимости, при высокоэнергетическом электронном возбуждении в литий-фосфат-боратном стекле происходит каскадная эмиссия, когда высокоэнергетический квант УФ-излучения может разделиться на два или более квантов видимого излучения (quantum cutting, quantum splitting).

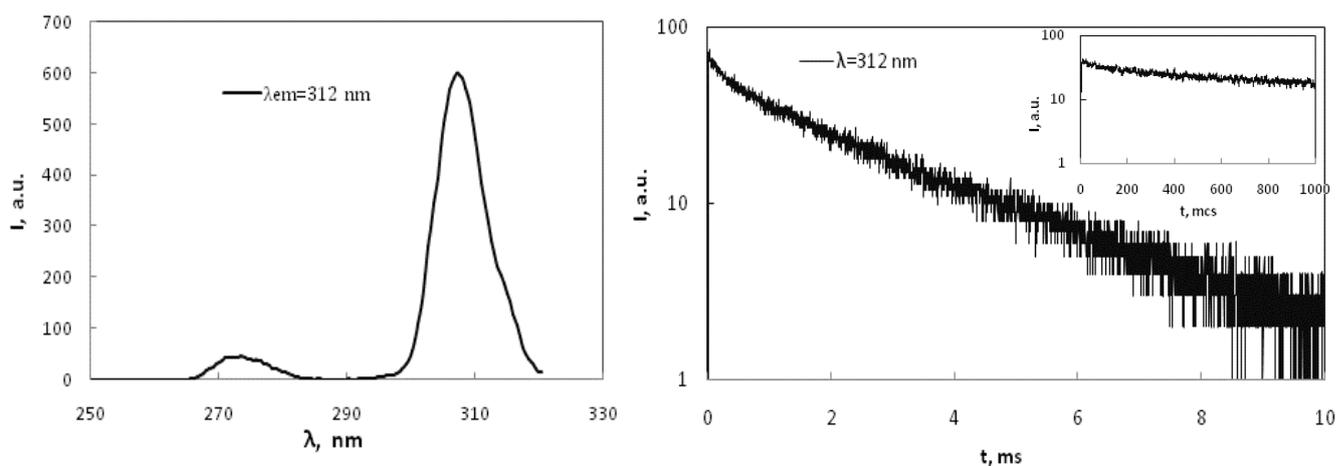


Рисунок 6.52 – Спектр возбуждения и кинетика затухания полосы люминесценции $\lambda_{\max} = 312$ нм

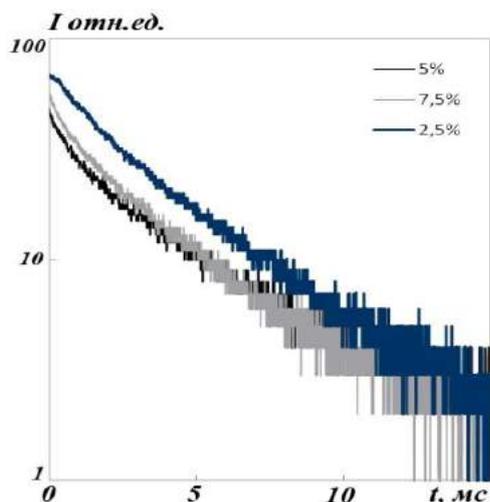


Рисунок 6.53 – Кинетика затухания ИКЛ стекол LBPC:Gd при изменении концентрации гадолиния

Спектр возбуждения полосы свечения на 312 нм состоит из двух выраженных полос с максимумами на 273 и 307 нм (рисунок 6.52).

Затухание в данной полосе происходит в миллисекундном диапазоне. Кинетика люминесценции хорошо описывается экспонентой с постоянной времени $\sim 3,7$ мс, однако на начальной стадии наблюдается отклонение от экспоненты и спад интенсивности происходит с большей скоростью (рисунок 6.52, вставка). При изменении концентрации ионов гадолиния в стекле от 2,5 до 7,5 мас. % наблюдаются изменения на начальной

стадии затухания. При наименьшей концентрации ионов Gd^{3+} вклад коротковре-

менной составляющей минимальный (рисунок 6.53). В целом увеличение количества активатора Gd^{3+} не приводит к значительным изменениям кинетики люминесценции в исследуемом концентрационном ряду. Так как кинетика затухания носит сложный характер, времена затухания оценивались для коротко- и длинновременной компонент при разложении кривой на две экспоненциальные составляющие. В таблице 6.7. приведены значения постоянных времени для УФ-полосы свечения и серии полос в видимой области спектра для «быстрого» (τ_{fast}) и «медленного» (τ_{slow}) компонентов затухания. Наблюдаемый разброс значений лежит в пределах погрешности оценки времени затухания.

Таблица 6.7 – Времена затухания быстрого и медленного компонентов в кинетике ИКЛ образцов литий-фосфат-боратных стекол, активированных гадолинием 2,5; 5, 7,5 мас. %

образец	Время затухания, мс	Полоса излучения				
		312 нм	578 нм	596 нм	624 нм	638 нм
Gd2,5	τ_{fast}	0,61	0,03	0,10	0,75	0,09
	τ_{slow}	3,75	0,12	0,10	3,73	2,47
Gd5	τ_{fast}	0,60	0,02	0,11	0,53	0,08
	τ_{slow}	3,87	0,10	0,11	3,60	2,71
Gd7,5	τ_{fast}	0,52	0,02	0,12	0,46	0,10
	τ_{slow}	3,70	0,12	0,12	3,51	2,80

Были проведены исследования зависимости кинетики люминесценции от плотности энергии возбуждения и температуры. Время затухания в полосах излучения 596 нм не зависит от температуры образца. Независимость τ от температуры означает отсутствие температурных барьеров для активации процесса переноса электронного возбуждения.

6.6.2 Возбуждение и люминесценция LBPC с Gd^{3+}/Ce^{3+}

В начальный момент времени после облучения в спектрах люминесценции образцов литий-фосфат-боратных стекол, активированных Gd^{3+} и Ce^{3+} регистрируется интенсивная полоса свечения с максимумом на ~ 350 нм (рисунок 6.54, I_{max}). Динамика изменения спектра после окончания возбуждающего импульса показывает, что через 50 нс и 100 нс спектральный состав люминесценции не меняется. Свечение в видимой области имеет слабую интенсивность и бесструктурный спектр. В спектре, измеренном через 20 мкс, наблюдается узкая полоса на 312 нм и серия полос в диапазоне 550-650 нм (рисунок 6.54, $I_{20 \text{ мкс}}$).

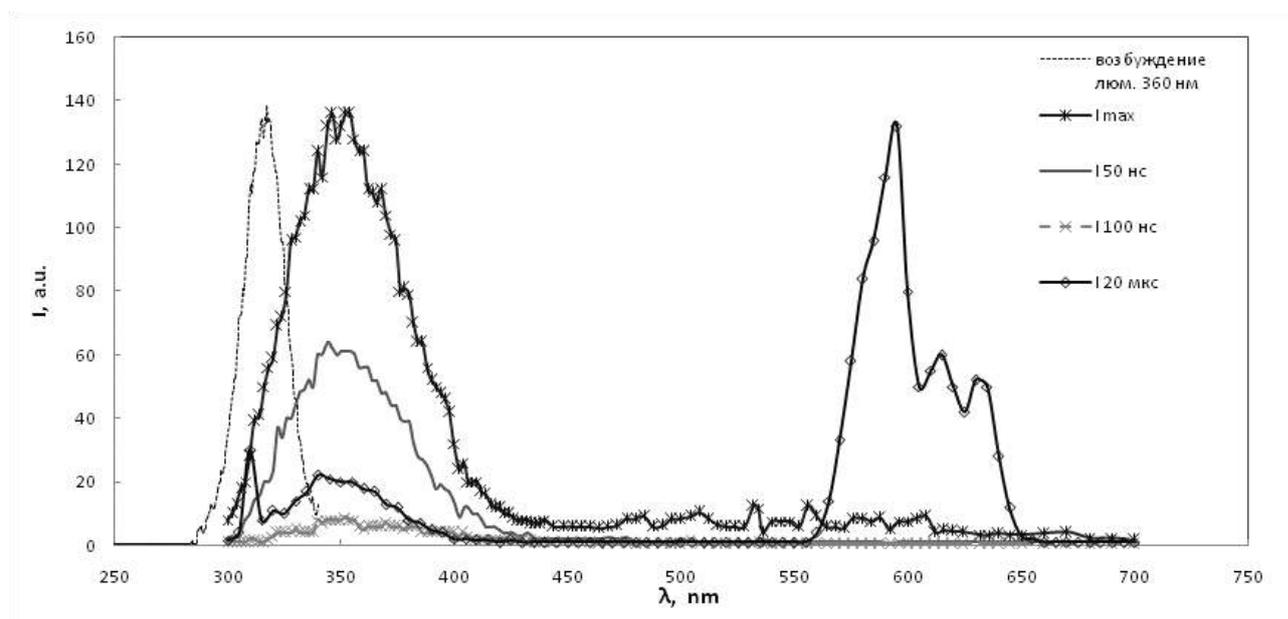


Рисунок 6.54 – Спектр возбуждения $\lambda_{em}=360$ нм и ИКЛ образца стекла LBPC: Ce^{3+}/Gd^{3+}

Излучение на 312 нм и серия полос в «красной» области спектра обусловлены излучательными переходами в ионе Gd^{3+} (см.6.6.1). Широкая полоса излучения связана с ионами церия и имеет наносекундное время затухания. В образцах стекла, активированного Ce^{3+}/Tb^{3+} , наблюдается полоса свечения с подобными спектрально-кинетическими характеристиками (п.6.5.2).

Время затухания в полосе 312 нм в образце LBPC: Gd,Ce существенно короче, чем в образцах LBPC: Gd . На рисунке 6.55 приведены кинетические кривые затухания для излучения с $\lambda_{max}=312$ нм. Затухание свечения в образцах LBPC: Gd

происходит по закону, близкому к экспоненциальному с постоянной времени $\sim 3,7$ мс, тогда как для образца LBPC:Gd,Ce время затухания люминесценции составляет $\sim 1,4$ мс.

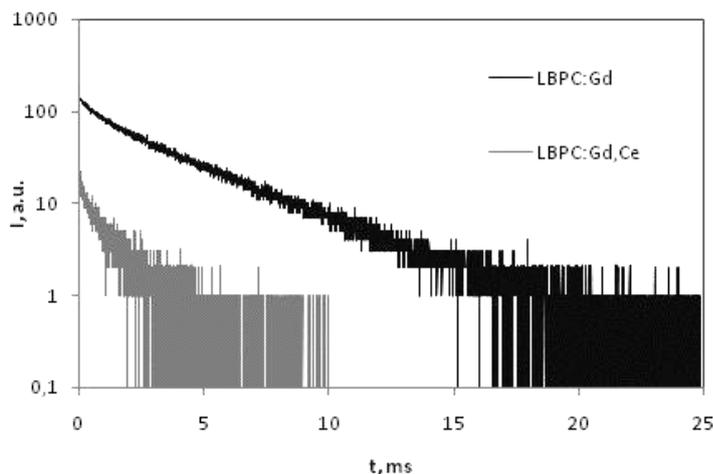


Рисунок 6.55 – Кинетики затухания в полосе люминесценции $\lambda=312$ нм в образцах стекла LBPC, активированного Gd, Gd/Ce

Данный факт свидетельствует о наличии взаимодействия между ионами гадолиния и церия. Как показано на рис. 7.16, спектр возбуждения свечения церия перекрывается с полосой свечения ионов гадолиния: λ_{\max} составляет 315 и 312 нм соответственно. Соответственно, вероятность взаимодействия ионов гадолиния и церия будет высока. Время жизни иона

Gd^{3+} в возбужденном состоянии существенно больше времени затухания свечения иона церия. Т.е. фотон, возникший при излучательном переходе в ионе гадолиния, может быть поглощен ионом церия. Т.к. по нашим данным, происходит тушение люминесценции гадолиния при введении церия, то в этом случае не исключен механизм излучательного переноса энергии [4]. Однако, возможно, существует и безызлучательный канал передачи энергии с уровня 6P_1 иона Gd^{3+} к иону Ce^{3+} , т.к. наблюдается достаточно сильное перекрытие спектров возбуждения иона гадолиния (рисунок 6.52) и иона церия (рисунок 6.54). При таких условиях возможна резонансная передача энергии электронного возбуждения от иона гадолиния к иону церия с последующей его излучательной релаксацией. Авторы [470] исследовали кристаллы литий-гадолиниевого бората, легированные Ce, высказали предположение резонансом механизме обмена.

6.6.3 Возбуждение и люминесценция LBPC с Pr^{3+} , $\text{Gd}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$

Энергетическое строение иона празеодима Pr^{3+} отличается сложной системой уровней: между верхним возбужденным уровнем $^1\text{S}_0$ и нижайшим основным $^3\text{H}_4$ располагаются также уровни $^3\text{P}_1$, $^3\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_1$. Переходы между этими уровнями дают каскадную эмиссию фотонов [478, 479]. В спектре пропускания легированного празеодимом литий-фосфат-боратного стекла (рисунок 6.10) проявляется серия полос поглощения в видимой области: 445, 470, 482, 592 нм. Данные поло-

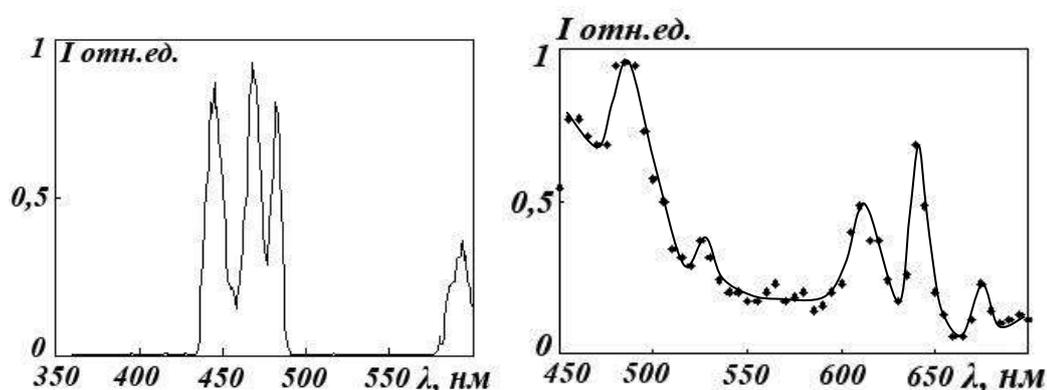


Рисунок 6.56 – Спектр возбуждения $\lambda_{\text{em}} = 610$ нм (слева) и ИКЛ (справа) образцов стекла LBPC:Pr. Спектр ИКЛ измерен через 1 мкс после окончания импульса возбуждения

сы обусловлены переходами с основного состояния $^3\text{H}_4$ в $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$ и $^3\text{P}_2$ возбужденные состояния. Наиболее интенсивной полосе на длине волны 445 нм соответствует переход $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$.

В спектре возбуждения образца LBPC:Pr (рисунок 6.56, слева), регистрируются три полосы совпадающие по положению с максимумами в спектре пропускания 445 нм, 470 нм, 482 нм и 592 нм. В спектре ИКЛ, измеренном через 1 мкс после возбуждения, регистрируется серия полос (рис. 7.18, справа) во всем видимом диапазоне спектра. Наблюдаются полосы свечения на 455, 481, 525, 565, 580, 610, 640, 675 нм, соответствующие излучательным переходам в ионах празеодима.

В спектрах ИКЛ образцов, активированных Gd^{3+}/Pr^{3+} наблюдается широкая полоса свечения с максимумом в области 350 нм (рисунок 6.57, I_{max}) [480], наносекундным временем затухания. Спад интенсивности происходит равномерно по спектру и через 50 нс после окончания возбуждения наблюдается аналогичный спектр. При этом наблюдается сдвиг максимума этого спектра относительно спектра образца LBPC:Gd (рисунок 6.50). Мы полагаем, что природа этого свечения не связана с присутствием примесей РЗИ в матрице стекла и обусловлена собственной люминесценцией стекла под действием СЭП. Смещение положения максимума может быть связано со сдвигом края поглощения стекла при введении ионов празеодима. Собственное свечение является доминирующим в спектре в наносекундном временном диапазоне.

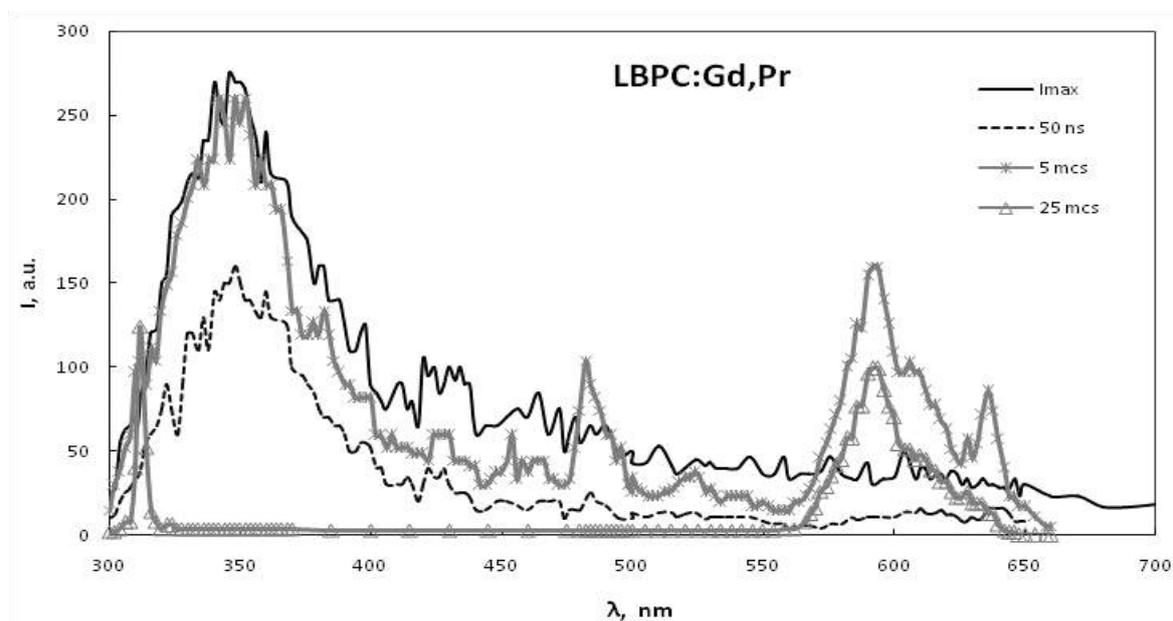


Рисунок 6.57 – Спектр свечения образца стекла LBPC Gd^{3+}/Pr^{3+} измеренные в начальный момент, через 50 нс, 5 мкс и 25 мкс после окончания возбуждающего импульса. Реальное соотношение интенсивностей показано для спектров I_{max} и 50 мкс; для спектров 5 мкс и 25 мкс

В микросекундном временном диапазоне наблюдается иная картина. После затухания свечения матрицы проявляется люминесценция РЗИ. Через 5 мкс после импульса возбуждения на фоне собственного свечения матрицы мы наблюдаем полосы люминесценции ионов Gd^{3+} – полоса на 312 нм, и серия полос в «красной области». Излучение празеодима в области 550-685 нм, которое регистрируется в

образцах LBPC:Pr (рисунок 6.56), в спектре люминесценции образцов LBPC:Pr/Gd не регистрируется при данных условиях возбуждения. Можно отметить, что соотношение интенсивностей красного и УФ излучения при введении иона Pr^{3+} изменяется: увеличивается амплитуда полосы с $\lambda = 312$ нм. Очевидно, что введение иона празеодима, как соактиватора, способствует уменьшению многофотонной релаксации, или каскадной эмиссии иона Gd^{3+} . Свечение иона празеодима проявляется в области 485 нм ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) [481] (рисунок 6.57, 5 мкс). Время затухания люминесценции иона празеодима составляет $\sim 0,5$ мкс. В спектре, измеренном через 25 мкс, регистрируется только свечение гадолиния Gd^{3+} . Процессы релаксации возбужденных состояний иона Gd^{3+} , как нами было установлено, слабо зависят от присутствия соактиваторов. Кривые затухания свечения в УФ и видимой области для серии образцов, активированных гадолинием, показаны на рисунке 6.58.

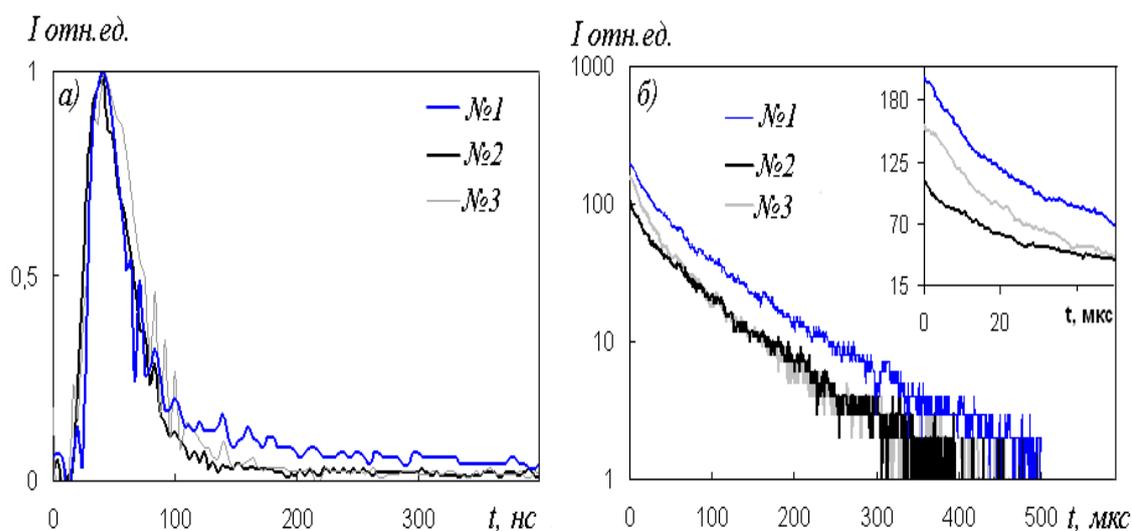


Рисунок 6.58 – Кинетики затухания ИКЛ в полосах: 350 нм (а) и 598 нм (б): 1) LBPC:Gd; 2) LBPC: Gd/Ce; 3) LBPC:Gd/Pr

В полосе на 350 нм наблюдается одинаковый характер кинетики для образцов, содержащих Gd, Gd/Ce, Gd/Pr. Затухание в полосе на 598 нм также происходит по одинаковым закономерностям, однако, на начальной стадии (рисунок 6.58, вставка), для образцов LBPC:Gd/Pr наблюдается увеличение скорости спада интенсивности по сравнению с образцами стекол LBPC:Gd и LBPC:Gd/Ce.

6.7 Выводы

По результатам исследования влияния состава матрицы стекла и условий легирования РЗЭ на люминесцентные свойства, изложенных в работах [412, 459, 460, 480, 482-489] можно сделать следующие выводы:

1. Установлены зависимости структурных факторов, таких как средняя длина анионных цепей, плотность упаковки ионов кислорода, со спектрально-кинетическими характеристиками люминесценции, возбуждаемой электронным пучком. Уменьшение длины цепей коррелирует с изменением времени затухания люминесценции в стеклах, активированных как диспрозием, так и европием. Увеличение параметра передачи энергии, учитывающего тип взаимодействия между ионами и оцененного по модели Инокути-Хироямы, коррелирует с плотностью упаковки кислорода в структуре стекла. Это свидетельствует о влиянии кислород-содержащего аниона PO_4^{3-} в структуре фосфатных на процессы безызлучательного переноса энергии возбуждения между редкоземельными элементами.

2. Закономерности затухания катодолюминесценции в фосфатных стеклах, активированных ионами Dy^{3+} , Eu^{3+} , $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, удовлетворительно описываются по модели Инокути-Хироямы, в приближении диполь-дипольного механизма взаимодействия между донором и акцептором энергии, происходящего, по оценкам [4], на расстоянии 5-6 нм. Установлено, что для стекол, активированных ионами диспрозия, наблюдается более сильная зависимость процесса релаксации возбужденного состояния от расстояния между ионами-активаторами, по сравнению со стеклами, активированными ионами европия.

3. Впервые изучена динамика релаксации электронных возбуждений в двух группах стекол, фосфатных и литий-фосфат-боратных, активированных РЗИ, при воздействии высокоэнергетическим электронным пучком наносекундной длительности и фотовозбуждении. Кинетика фотолюминесценции ионов Dy^{3+} , Eu^{3+} в матрице стекла близка к экспоненциальной, при облучении электронным пучком скорость релаксации увеличивается, что связано с возбуждением матрицы стекла и заселением глубоких ловушек.

4. Обобщены данные о динамике электронных возбуждений для серий образцов, активированных ионами тербия с соактиваторами Ce^{3+} , Eu^{3+} ; ионами гадолиния с соактиваторами Ce^{3+} , Pr^{3+} . Развиты и уточнены модели процессов переноса энергии возбуждения в структуре стекла между РЗИ: Eu^{3+} и Dy^{3+} , Ce^{3+} и Tb^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+} , Gd^{3+} и Pr^{3+} . Впервые изучены кинетики затухания катодолюминесценции в широком временном диапазоне при различных условиях возбуждения. Установлены закономерности влияния соактивации на оптические, спектрально-люминесцентные, энергетические характеристики активированных стекол. Показано, что в исследованных фосфатных и литий-фосфат-боратных стеклах при воздействии сильточным электронным пучком между ионами европия и диспрозия, европия и тербия, церия и тербия, гадолиния и церия, гадолиния и празеодима осуществляется перенос энергии возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции оптических материалов, отличающихся высокой концентрацией собственных и примесных дефектов, сильнодефектных материалов. В качестве объектов для исследования выбраны сцинтилляционные кристаллов группы вольфрамов и молибдатов металлов, минералы из группы кальцитов и силикатов, сложные по составу активированные фосфатные и литий-фосфат-боратные стекла. В кристаллах вольфрамов и молибдатов металлов высокий уровень дефектности существует из-за невозможности обеспечить выполнение стехиометрии и упорядоченности состава при синтезе. В кристаллических минералах состав дефектов зависит от условий, в которых они формируются. В стеклах существует только ближний порядок упорядочения, который зависит от состава.

В результате выполнения работы решена важная научная проблема, связанная интерпретацией процессов возбуждения и релаксации свечения в сильнодефектных кристаллах и стеклах, с представлениями о моделях дефектов и центров люминесценции в кислородсодержащих материалах. Научная значимость полученных результатов заключается в обобщении и анализе спектрально-кинетических характеристик люминесценции в кислородсодержащих материалах с высоким уровнем содержания дефектов при импульсном энергетическом воздействии. Предложены и обоснованы новые модельные представления о сильнодефектных кристаллах как о материалах с нанодфектной субструктурой. Такой подход позволит продвинуться в области разработки функциональных материалов с заданными свойствами, определить условия синтеза материалов (сцинтилляторов, люминофоров), при которых формируются нанодфекты, углубить представления о влиянии нанодфектов в кислородсодержащих кристаллах на процессы преобразования энергии возбуждения в веществе.

Для исследований использованы методы импульсной спектрометрии с высоким, наносекундным, временным разрешением с возбуждением наносекундными импульсами потока высокоэнергетических электронов. Разработана и апроби-

рована методика импульсного спектрозонального анализа, использование данной методики позволяет в совокупности оценивать спектральные и кинетические параметры люминесценции многокомпонентных веществ.

Основные результаты исследований сводятся к следующим:

1. Кристаллы вольфрамата кадмия и вольфрамата цинка, вольфрамата и молибдата кальция обнаруживают подобные спектрально-кинетические свойства люминесценции. Спектры люминесценции кристаллов представлены широкой полосой в «синей» области спектра с максимумом в области 485-490 нм. Форма полосы, эволюция со временем после возбуждения электронным пучком или излучением лазера одинаковы для исследованных вольфраматов. Как показывает анализ литературных данных, подобными спектральными характеристиками обладают и другие вольфраматы и молибдаты металлов. Это свидетельствует о том, что центры свечения в названных кристаллах подобны. На примере исследования активированных Li, Bi, Li+Bi кристаллов CdWO_4 показано, что высокий световой выход при радиационном возбуждении мало зависит от вида активатора. Следовательно, роль активатора является не прямой, а опосредствованной. Предполагается, что введение активатора способствует формированию в кристалле нанодфектов, комплексов, отличающихся от матрицы своими пространственными и энергетическими характеристиками.

2. Обнаружено влияние размера и морфологии частиц на процессы релаксации возбужденного состояния в кристаллах вольфрамата цинка. Уменьшение размеров кристалла до 10-25 нм приводит к сокращению времени затухания люминесценции в области основной (рабочей) полосы на 485 нм. Однако спектральные характеристики люминесценции при этом не изменяются. В нанокристаллах вольфрамата цинка, активированных европием, время затухания в области полосы на 485 нм после импульса возбуждения потоком электронов много меньше, чем в микро- и макрокристаллах, тогда как в полосе люминесценции, обусловленной европием (614 нм), время затухания различается незначительно. Отличием европиевого центра свечения является то, что его излучение обусловлено переходами электронов на внутренних, экранированных от влияния кристал-

ла переходах. Отсутствие влияния размеров кристалла на спектральные характеристики свидетельствует о том, что нанодефект, центр свечения в нем, много меньше размеров нанокристалла. Но сокращение времени затухания свидетельствует о том, что размеры нанодефекта много больше размеров точечного дефекта.

3. Установлено, что широкополосная коротковременная люминесценция в спектральной области 390-450 нм с наносекундным временем затухания является характерной для всех кальцитов. Люминесценция в этой области спектра связана с процессами возбуждения и релаксации комплексных дефектов, образованных разнозаряженными оксианионами, ассоциированными с примесными ионами-компенсаторами.

4. В исследованных природных и синтетических силикатных кристаллах (полевые шпаты: альбит, микроклин; топаз, сподумен, чароит), содержащих в структуре кислородосодержащий анион, при импульсном электронном возбуждении регистрируется широкополосное свечение в видимой области спектра с максимумом интенсивности 390-490 нм в миллисекундном временном диапазоне. Проявление данного свечения напрямую не связано с особенностями строения решетки, с содержанием собственных дефектных центров, с примесным составом кристалла. Такое же свечение обнаружено в карбонатах, силикатах, вольфраматах. Положение максимума интенсивности полосы может меняться как внутри определенной группы кристаллов, так и в сравнении с другими группами исследованных кристаллах. Предполагается, что в кислородсодержащих кристаллах с высокой степенью дефектности, как синтетических, так и природных, в процессе синтеза формируется комплексный дефект с локальной пространственной и энергетической структурой, отличающейся от матричной, нанодефект. В его состав входят кроме элементов матрицы собственные и примесные дефекты, центр свечения сложного состава, основой которого является кислородосодержащий анион в различных зарядовых состояниях. Центр свечения является элементом комплексного дефекта, его основой является, по-видимому, кислородосодержащий анион или его элементы. Подобием центров свечения в названных минералах

определяется наличие люминесценции в области 390-490 нм в миллисекундном временном диапазоне.

5. Получены новые фундаментальные знания о природе центров свечения в минералах, ценных с практической точки зрения. Обоснованы модели центров свечения в кристаллах топаза, в полевых шпатах. Установлено, что центром, ответственным за свечение в области ~290 нм в топазах является автолокализованный экситон, подобный по структуре двухгалоидному экситону в ШГК. В полевых шпатах полоса в области 280 нм, обусловлена излучательной релаксацией околопримесных экситонов. Установлена корреляция кинетических характеристик затухания свечения марганцевой полосы 620 нм при возбуждении электронным пучком с условиями формирования кальцитов. Различие времени затухания свечения наблюдается в результате изменения ближайшего окружения ионе Mn^{2+} в кальцитах из-за особенностей дефектной структуры матрицы и процессов переноса электронного возбуждения.

6. Спектры импульсной катодолюминесценции, динамика их изменения со временем в широком диапазоне спектров в сильной степени зависят от предистории образца. Представленные в работе результаты исследований демонстрируют принципиальную возможность использования спектральных и кинетических характеристик ИКЛ для решения геолого-минералогических задач – установление диагностических признаков определенного типа минерала, и типоморфных признаков, характеризующих особенности происхождения.

7. Разработан новый способ люминесцентного анализа, основанный на измерении изменения спектрального состава люминесценции образца со временем после импульса возбуждения. Динамику изменения спектрального состава предлагается измерять с использованием спектрозонального метода.

8. Сформирована база данных по спектральным и кинетическим характеристикам катодолюминесценции нескольких важнейших групп минералов – карбонатов и силикатов. База данных может быть использована в практической минералогии для идентификации и дифференциации природных кристаллов, установления связи оптических свойств с условиями формирования минералов,

для разработки технологий автоматизированной сепарации минерального сырья, для оконтуривания месторождений, в том числе и углеводородного сырья.

9. Установлены зависимости структурных факторов, таких как средняя длина анионных цепей, плотность упаковки ионов кислорода, со спектрально-кинетическими характеристиками люминесценции, возбуждаемой электронным пучком. Уменьшение длины цепей коррелирует с изменением времени затухания люминесценции в стеклах, активированных как диспрозием, так и европием. Увеличение параметра передачи энергии, учитывающего тип взаимодействия между ионами и оцененного по модели Инокути-Хироямы, коррелирует с плотностью упаковки кислорода в структуре стекла. Это свидетельствует о влиянии кислород-содержащего аниона PO_4^{3-} в структуре фосфатных на процессы безызлучательного переноса энергии возбуждения между редкоземельными элементами.

10. Обобщены данные о динамике электронных возбуждений для серий образцов, активированных ионами тербия с соактиваторами Ce^{3+} , Eu^{3+} ; ионами гадолиния с соактиваторами Ce^{3+} , Pr^{3+} . Развиты и уточнены модели процессов переноса энергии возбуждения в структуре стекла между РЗИ: Eu^{3+} и Dy^{3+} , Ce^{3+} и Tb^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+} , Gd^{3+} и Pr^{3+} . Впервые изучены кинетики затухания катодолюминесценции в широком временном диапазоне при различных условиях возбуждения. Установлены закономерности влияния соактивации на оптические, спектрально-люминесцентные, энергетические характеристики активированных стекол. Показано, что в исследованных фосфатных и литий-фосфат-боратных стеклах при воздействии сильноточным электронным пучком между ионами европия и диспрозия, европия и тербия, церия и тербия, гадолиния и церия, гадолиния и празеодима осуществляется перенос энергии возбуждения.

В заключении автор считает своим долгом выразить глубокую признательность научному консультанту, профессору В. М. Лисицыну за вдохновение и неоценимую поддержку на всех стадиях выполнения настоящей диссертационной работы. Диссертант также особо благодарит проф. Б.П. Гриценко критические замечания и поддержку. Автор благодарен профессорам кафедры В.И. Олешко, В.И. Корепанова, В.Ю. Яковлева, В.П. Ципилева, А.А. Вилисова, В.Ф. Штанько за ценные обсуждения. Автор признателен за помощь в проведении экспериментальных исследований на разных этапах работы сотрудникам и аспирантам каф. ЛИСТ, Х. А. Отману, Д.Т. Валиеву, В.А. Ваганову. Сотрудникам кафедры Т.В. Вичуговой и Т.В. Степановой автор благодарен за помощь в оформлении работы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЭП	– сильноточный электронный пучок
ФЛ	– фотолюминесценция
ФВ	– фотовозбуждение
ИКЛ	– импульсная катодолюминесценция
ГИН	– генератор импульсов напряжения
ОЗКИ	– относительный зональный коэффициент излучения
ЭВ	– электронное возбуждение
АЛЭ	– автолокализованный экситон
ДАЛЭ	– двухгалоидный автолокализованный экситон
ПШ	– полевые шпаты
РЛ	– рентгенолюминесценция
ТЛ	– термолюминесценция
ФД	– френкелевский дефект
ШОМ	– широкощелевые оксиды металлов
ЩГК	– щелочно-галоидный кристалл
ЩЗМФ	– щелочно-земельные фториды
РЗИ	– редкоземельные ионы
РЗЭ	– редкоземельные элементы
ZWO	– вольфрамат цинка $ZnWO_4$
CWO	– вольфрамат кадмия $CdWO_4$
LBPC	– литий-фосфат-боратные стекла

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. – М.: Физматгиз, 1959. – 288 с.
2. Левшин Л.В. Люминесценция и её измерения / Левшин Л.В., Салецкий А.М. – М.: Изд. МГУ, 1989. – 272 с.
3. Парфианович И.А. Люминесценция кристаллов: учеб. пособие / И.А. Парфианович, В.Н. Саломатов. – Иркутск: Иркут. гос. Ун-т, 1988. – 248 с.
4. Агранович В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М. Д. Галанин – М.: Наука, 1978. – 383 с.
5. Лущик Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик. – Москва: Наука, 1989. – 262 с.
6. Алукер Э.Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов / Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А.– Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
7. Непомнящих А.И. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF / Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. –Новосибирск: Наука, 1984. –112с.
8. Зшбин А.С., Дембовский С.А. Агрегация локальных гипервалентных дефектов в аморфном селене: квантово-химического моделирование // Журнал неорганической химии. 2009. Том 54. № 3. С. 497–501.
9. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах: в 2 т. / А.М. Стоунхэм Пер. с англ. — Москва: Мир, 1978. Т. 1. – 569 с. Т.2. – с.357.
10. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений / Перевод с английского Варгафтика М.Н., под ред. М.Е. Дяткиной. М.: Мир, 1970. – 592 с.
11. Ekmanis Yu. A., Pirogov F.V., Shvarts K.K. Process of colloidal centre in alkali halide crystals during irradiation // Radiation effects. 1982. V. 74. Issue 1–4. P. 199–208.

12. Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. Nitrogen–defect aggregation characteristics of some Australian diamonds: time–temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 1290–1310.
13. Lisitsyna L. A., Oleshko V. I., Putintseva S. N. and Lisitsyn V. M. Pulsed Cathodoluminescence of Irradiated LiF–O and LiF(U)–O Crystals // *Optics and Spectroscopy*. 2008. V. 105. No. 4. P. 531–537.
14. Lisitsyna L. A., Korepanov V. I., Abdrakhmetova A. A., Timoshenko N. N., Dautlebekova A. K. Pulsed photo– and cathodoluminescence of LiF crystals doped with tungsten oxide // *Optics and Spectroscopy*. 2012. Vol. 112. №. 2. P. 175–181.
15. Lisitsyna L. A., Lisitsyn V. M. Composition Nanodefects in Doped Lithium Fluoride Crystals // *Physics of the Solid State*. 2013. Vol. 55. No. 11. P. 2297–2303.
16. Лисицын В.М., Малышев А.А., Яковлев В.Ю. Локализованные примесью экситоны в щ.г.к. // *Физика твердого тела*. 1983. Т.25. N11. С.3356–3360.
17. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Стреж В.В., Бочканов П.В., Малышев А.А. Преобразование электронных возбуждений в кристаллах KCl:J // *Физика твердого тела*. 1985. Т.27. Вып. 10. С. 3052–3056.
18. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Образование околодефектных экситонов в щелочно–галогидных кристаллах // *Изв. Вузов. Физика*. 1996. N11. С. 94–108.
19. Намозов Б.Р., Ветров В.А., Мурадов С.М., Захарченя Р.И. Люминесценция экситонов, локализованных около примеси в корунде // *Физика твердого тела*. 2002. Т 44. Вып. 8. С.1399–1402.
20. Егранов А.В. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно–галогидных кристаллах / Егранов А.В., Раджабов Е.А. Новосибирск: Наука. 1992. 160 с.
21. Коржик М.В.. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. Минск: Белорусский государственный университет. 2003. – 263 с.
22. Jain V.K. Thermoluminescence mechanism in LiF (TLD–100) from 90 to 300 K // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1986. V.19. №9. P.1791.
23. Ребане Л.А. // *Тр. ИФА АН ЭССР*. 1968. Т.37. С. 14.

24. Кюри Д. Люминесценция кристаллов: пер. с фр. / Д. Кюри. — Москва: Издательство иностранной литературы. 1961. — 199 с.
25. Тарашан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка. 1978. — 296 с.
26. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках: пер. с англ. / Ж. Панков. — Москва: Мир. 1973. — 456 с.
27. Долгов С.А., Кярнер Т., Лущик А., Маароос А., Наконечный С., Шаблонин Е. Локализованные дырки в монокристаллах MgO // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 6. С. 1179–1187.
28. Бессонова Т.С. Механизм термоактивации электронных процессов в рубине /Т.С. Бессонова П.А. Кулис, Ю.А. Пуранс, И.А. Тале // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов. Рига: Изд-во Латв.ГУ. — 1981. — 9 с.
29. Williams R.T. Sort-pulse optical studies of excitation relaxation and F-centre formation in NaCl, KCl and NaBr / Y.N.Bradford, W.L. Faust // Phys.Rev.B. 1978. V.18. P. 7038.
30. Закис Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис, Л.Н. Каторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. — Рига— 1991. — 382 с.
31. Красноперов В.А. Энергетический спектр ловушек в люминофорах ZnS–Cu, Al/ В.А. Красноперов, В.Г. Тале, И.А. Тале, Л.Б. Таушканова // Журнал прикладной спектроскопии. 1981. Т.34. Вып. 2. С. 253.
32. Тале И.А. Энергетический спектр ловушек и рекомбинационная люминесценция в нитриде алюминия / И.А. Тале, Я.Я. Роса // Всесоюзное совещание по широкозонным полупроводникам. 1979. — 98 с.
33. Пекар С. Н., Исследования по электронной теории кристаллов / С. Н. Пекар — М. — Л. Гостехиздат. 1951. 256 с.
34. Seitz F. Color Centers in Alkali Halide Crystals. II // Reviews of modern physics. 1954 Vol. 26. Iss. 1. P. 1224.
35. Мотт Н. Электронные процессы в ионных кристаллах / Н. Мотт, Р.Герни. — Москва, 1950. — 304 с.

36. Парфианович И. А. Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Иркутск: Восточно–Сибирское изд–во. 1977. – 208 с.
37. Воробьев А.А. Центры окраски в щелочно–галоидных кристаллах/А.А. Воробьев. Томск: Томский университет, 1968. – 390 с.
38. Лисицын В.М. Образование и эволюция первичной дефектности в ионных кристаллах / В.М. Лисицын // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т.303. №2.– с.7.
39. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел и релаксация электронных возбуждений: учеб. пособие / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ. 2003. 53 с.
40. Ekmanis Yu.A. Process of colloidal centre in alkali halide crystals during irradiation / Yu.A.Ekmanis, F.V.Pirogov, K.K. Shvarts// Radiation effects. 1982. V. 74. Issue 1–4. P.199.
41. Myrzahmet M.K. Aggregation of impurity centers in ionic crystals/ M.K.Myrzahmet, K.S. Baktybekov //Russian Physics Journal. 2007. V. 50. Issue 2. P.165.
42. Eshelby J.D. Continuum theory of lattice defect interaction / J.D. Eshelby// Solid State. Phys. 1956. Т.3. № 1. 79 с.
43. Bachman K., Peisl H. Elastic distortion and interaction of point defects in KBr/K.Bachman, H.L. Peisl // Phys. Chem. Solids. 1970. Т. 31. №7. P.1525.
44. Frenkel J. On pre–breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors / J. Frenkel // Phys. Rev. 1938. Т.54. P.647.
45. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. – Москва: Наука, 1973. – 703 с.
46. Эварестов Р.А. Модели молекулярного кластера и расширенной элементарной ячейки для примесного центра KCl(Tl) / Р.А. Эварестов, А.Н. Ермошкин В.А. Ловчиков // Оптика и спектроскопия. 1976. Т.40. Вып. 2. С. 291.

47. Itoh , N. The initial defect production in alkali halide: F and H centre production by non-radiative decay of the self-trapped exciton/ N.Itoh, A.M.Stoneham, A.H.Harker // *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1977. Vol. 10. № 21. P.4197.

48. Зуев Л.Б., Рыбьянец В.А., Шебалин А.А. Агрегация примеси в кристаллах NaCl:Ca, стимулированная переменным электрическим полем / Л.Б. Зуев, В.А. Рыбьянец, А.А. Шебалин // *Физика твердого тела.* 1986. Т. 28. № 7. С. 2175.

49. Тале И.А. Термостимулированная люминесценция сильноактивированных кристаллов KBr-Tl / И.А. Тале., В.Г. Тале // *Радиационно-стимулированные процессы в широкощелевых материалах.* 1987. 117с.

50. Кочубей В.И. Формирование и свойства центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах / В.И. Кочубей. – Москва: Физматлит. 2006. – 192 с.

51. Yakovlev V. Energy transfer mechanism in CsI:Eu crystal / Yakovlev, V., Trefilova, L., Karnaukhova, A., Ovcharenko, N. // *Journal of Luminescence.* 2014. V. 148. P. 274–276.

52. Bannon ,N.M. A theoretical study of the formation and aggregation of vacancy-impurity dipoles in dilutely doped alkali halide crystals/ N.M.Bannon, J. Cjrish, P.W. Jacobs // *Philos. Mag. A.* 1985. V.51. № 6. P.797.

53. Carrol J.C.G., Corish J., Henderson B., Macrodt W.C. Theoretical study of the defect distribution of trivalent cation impurities in MgO/ J.C.G Carrol, J.Corish, B.Henderson, W.C. Macrodt // *J. Materiel Sci.* 1988.V. 23. P.2824.

54. Catlow C.R.A. Direct observation of the dopant environment in fluorites using EXAFS/ C.R.A.Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L.M. Moroney // *Nature.* 1984. V. 312. №5995. P.601.

55. Mckeever S. Evidence for trimer formation during dipole clustering in Mg-doped LiF/ S.Mckeever, E. Lilley // *J.Phys. Chem. Solids.* 1982. V. 43. №9. P. 885.

56. Шлюгер А.Л. Квантовохимическое моделирование магниевых центров в LiF/ А.Л.Шлюгер, С.Н. Мысовский, А.И.Непомнящих // *Оптика и спектроскопия.* 1989. Т.66. Вып.3. С. 30.

57. Алалыкин А.С. Диффузионная кинетика кластеризации точечных дефектов / А.С. Алалыкин, П.Н. Крылов, А.Б. Федотов // Вестник удмуртского университета. Физика. 2005. №4. С.153.

58. Буляровский С.В. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках / С.В. Буляровский, В.В., Светухин, П.Е. Львов // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 4. С.385.

59. Буляровский С.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия дефектов в полупроводниках / С.В. Буляровский, В.И. Фистуль. – Москва: Наука, 1997.

60. Бояркина Н.И. Участие электронной подсистемы кристалла в реакциях между многозарядными центрами в полупроводниках / Н.И. Бояркина, А.В. Васильев // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 2. С.172.

61. Lampert M.A. Mobile and Immobile Effective–Mass–Particle Complexes in Nonmetallic Solids / M.A. Lampert / Phys. Rev. Lett. 1958. V. 1. P. 450.

62. Зубкова С.М. Энергия связи экситонно–примесных комплексов в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки / С.М. Зубкова, Е.В. Смелянская, Е.И. Шульзингер // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 5. С. 583.

63. Clark T.D., Bajaj K.K., Theis W.M., Phelps D.E. Theory of Donor–Bound Exciton Complexes in Semiconductors // Phys. St. Sol. B. 1982. V. 110. P. 341.

64. Абдуллин Х. А. Кластеризация дефектов и примесей в гидрогенизированном монокристаллическом кремнии / Х.А. Абдуллин, Ю.В. Горелкинский, Б.Н. Мукашев, С.Ж. Токмолдин // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. №3. С.257.

65. Jinhua Hong. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers / Jinhua Hong, Zhixin Hu, Matt Probert, Kun Li, Danhui Lv, Xinan Yang, Lin Gu, Nannan Mao, Qingliang Feng, Liming Xie, Jin Zhang, Dianzhong Wu, Zhiyong Zhang, Chuanhong Jin, Wei Ji, Xixiang Zhang, Jun Yuan, Ze Zhang // Nature Communications. 2015. V. 6. Article number 6293.

66. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров: Учеб. пособие для вузов / А.М. Гурвич. – Москва: Высшая школа. 1982. – 376 с.

67. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов / К.К. Ребане. – Москва: Наука, 1968. – 232 с.

68. Егранов А.В. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах / А.В. Егранов, Е.А. Раджабов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1992. –161 с.

69. Radzhabov E. Reaction of OH and Fcenters in sodiumhalides /E. Radzhabov // Phys. Stat. Sol.(b). 1988. V.149. № 2. P.441.

70. Kotomin E.A. Kinetics of F center annealing and colloid formation in Al_2O_3 / E.A. Kotomin, V.N. Kuzovkov, A.I. Popov, R. Vila // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2016. V.374. P.107.

71. Лисицин В.М. Люминесценция оксидов магния, алюминия, кремния при возбуждении импульсами наносекундной длительности // Тезисы докладов XXVII Всесоюзного совещания по люминесценции / В.М. Лисицин, Б.П. Гриценко, Е.П. Чинков, А.И. Казанцев. – Рига, 1980. – 141 с.

72. Гриценко Б.П. Поглощение и люминесценция кристаллического кварца при наносекундном облучении / Б.П. Гриценко, В.М. Лисицын, В.Н. Степанчук // Физика Твёрдого Тела. 1981. Т.23. №2. С. 393.

73. Морозова Н.К. Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe/Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гаврищук // Физика твёрдого тела. 2001. Т.35. Вып. 1. С. 25.

74. Vanmeerbeek P. High-resolution local vibrational mode spectroscopy and electron paramagnetic resonance study of the oxygen-vacancy complex in irradiated germanium / P.Vanmeerbeek, P. Clauws, H. Vrielinck, B. Pajot, L.c. VanHoorebeke, A.N. Larsen// Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. 2004. V.70. Issue 3. P.035203.

75. Вайнштейн И.А. Квазидинамический структурный беспорядок, индуцированный быстрыми нейтронами в кристаллах $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ / И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов // Физика твёрдого тела. 2001. Т. 43. Вып. 2. – С. 237.

76. Seminko V. V. Luminescence of F^0 centers in CeO_2 nanocrystals / V. V. Seminko, P.O. Maksimchuk, N. V. Kononets, E.N. Okrushko, I.I. Besspalova, A. A. Masalov, Yu. V. Malyukin and Yu.I. Boyko // Вісник ХНУ, серія «Фізика». 2016. Вып. 24.
77. Mott N.F. Electron Processes in Non-crystalline Materials / N.F.Mott, E.A. Davis – Oxford: Clarendon Press. 1979. – 590 p.
78. Brodsky M.H. Amorphous Semiconductors / Ed. M. E. Brodsky.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979. – 337 p.
79. Griscom D.L. The electronic structure of SiO_2 : A review of recent spectroscopic and theoretical advances// J. Non-Cryst. Sol. 1977. V. 24, N155.
80. Журавлев Ю.Ф., Зацепин А.Ф., Фрейдман, Черлов Г.Б., Щапова Ю.В. // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. Вып. 4. С. 471
81. Черлов Г.Б., Фрейдман С.П., Зацепин А.Ф., Кортков В.С., Губанов В.А. // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. Вып. 5. С. 513.
82. Губанов В.А. Структура электронных уровней немостиковых атомов кислорода в кварцевых и щелочносиликатных стеклах /В.А. Губанов, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортков, С.П. Фрейдман, Г.Б. Черлов // Физика и химия стекла – 1987. Т. 13. Вып. 6. С. 811.
83. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. М.: Мир, 1982. – 368 с.
84. Зацепин А.Ф. Электронная структура стеклообразных фосфатов со сложным строением кислородной подрешетки / А.Ф. Зацепин, В.С. Кортков, Ю.В. Щапова // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 8. С.1366.
85. Dembovsky S.A. Defects and glass formation/ S.A.Dembovsky, E.A. Chechetkina // Journal of Non-Crystalline Solids. 1984. V. 64. Issue 1–2. P. 95.
86. Dembovsky S.A. Glassy state clarified through chemical bonds and their defects/ S.A.Dembovsky E.A. Chechetkina // Journal of Non-Crystalline Solids. 1986. V. 85. Issue 3, 2. P. 346.
87. Дембовский С. А. Гипервалентные дефекты в оксидных стеклообразователях / С. А. Дембовский, А. С. Зюбин, О. А. Кондакова // Российский химический журнал. 2001. – Т. XLV. № 3. С. 92.

88. Zatsepin A. Fitting Short-lived excited states of oxygen-deficient centers in amorphous SiO₂ / A. Zatsepin, V.S. Kortov, H.-J. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. V. 351. P. 869–876.

89. Самойленко С.А. Исследование структурных аспектов кластерообразования в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана, методом малоуглового рассеяния нейтронов / С.А. Самойленко, С.Е. Кичанов, А.В. Белушкин, Д.П. Козленко, В.М. Гарамус, В.С. Гурин, Е.А. Трусова, Г.П. Шевченко, С.К. Рахманов, Л.А. Булавин, Б.Н. Савенко // *Физика твердого тела*. 2011. Т.53. Вып. 12. С. 2308.

90. Trusova E.E. In: *Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to nanomeeting-2009* / E.E. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin, V.V. Golubkov / Ed. V.E. Borisenko// World Scientific. – Singapore.2009. P. 345.

91. Дмитриук А.В. Сегрегация активатора и ее спектроскопические следствия/ А.В. Дмитриук, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1975. Т. 22. Вып. 1. С.153.

92. Bocharova T.V. Local environment of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions in fluorophosphates glasses of the Ba(PO₃)₂–MgCaSrBaAl₂F₁₄ system / T.V. Bocharova, A.N. Vlasova, G.O. Karapetyan V.G. Kuryavyi, A.M. Mironov, N.O. Tagil'Tseva // *Glass Physics and Chemistry*. 2008. V. 34. Issue 6. P. 683.

93. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника/Г.А.Месяц. – Москва: Наука, 2004. – 704 с.

94. Ковальчук Б.М. Генератор высоковольтных субнаносекундных электронных пучков/Б.М. Ковальчук, Г.А. Месяц, В.Г. Шпак // *ПТЭ*. 1976. № 6. С.73.

95. Ковальчук Б.М. Сильноточный наносекундный ускоритель для исследования быстропротекающих процессов / Б.М. Ковальчук, Г.А. Месяц, Б.Н. Семин, В.Г. Шпак // *ПТЭ*. 1981. № 4. С.15.

96. Ковальчук Б.М. Получение мощных суб–наносекундных пучков в диоде со взрывной эмиссией: книга: Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков / Б.М. Ковальчук, Г.А. Месяц, В.Г. Шпак / Новосибирск: Наука, 1976. – 191с.

97. Гриценко Б.П. Поглощение и люминесценция кристаллического кварца при наносекундном облучении / Б.П. Гриценко, В.М. Лисицын, В.Н. Степанчук // Физика твердого тела. 1981. Т.23. №2. С. 393.
98. Kravchenko V.D. Phys. of the Solid State / V.D.Kravchenko, V.M. Lisitsyn, V.Yu Yakovlev // Phys. of the Solid State. 1985. №27. С. 2181–2183.
99. Вайсбурд Д.И. Высокоэнергетическая электроника твердого тела/Д.И. Вайсбурд, Б.Н. Семин, Э.Г. Таванов // Новосибирск: Наука. 1982. –227 с.
100. Алукер Э.Д. Быстропротекающие радиационно–стимулированные процессы в щёлочно–галоидных кристаллах / Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А.Чернов // Рига: Зинатне, 1987. – 183 с.
101. Song K. S. Self–Trapped Excitons/ K. S.Song, R.T. Williams. Berlin: SpringerVerlag, 1993. V. 105. 404 p.
102. Lushchik Ch.B. / Excitons. – E.I.Rashba and M.D.Sturge. North Holland, Amsterdam, 1982. – Chapter 12.
103. Гриценко Б.П., Лисицын В.М., Степанчук В.Н. Поглощение и люминесценция кристаллического кварца при наносекундном облучении // Физика твердого тела. 1981. Т.23. №2. С. 393–396.
104. Месяц Г.А. Импульсная катодолюминесценция минералов/Г.А. Месяц, С.Г. Михайлов, В.В. Осипов, В.И. Соломонов // Письма в ЖТФ. 1992. В. 18. №3. С. 87.
105. Михайлов С.Г. Импульсно – периодическая катодолюминесценция минералов / С.Г. Михайлов, В.В. Осипов, В.И. Соломонов // ЖТФ, 1993. Т.63. №2. С. 52.
106. Лисицын В.М. Люминесценция минералов при импульсном электронном возбуждении / В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, Е.Ф. Полисадова // Тезисы лекций и докладов 5–ой Всероссийской школы – семинара «Люминесценция и сопутствующие явления». Иркутск, 1999. С. 20.
107. Олешко В.И. Способ геохимических поисков залежей нефти и газа/В.И. Олешко, И.С. Соболев, В.М. Лисицын, Л.П. Рихванов, В.И. Корепанов / RU 2303280 опубликовано: 20.07.2007. Бюл. № 20

108. Корепанов В.И. Импульсный катодоллюминесцентный анализ материалов / В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Е.Ф. Полисадова // Светотехника. 1999. №6. С. 13.
109. Корепанов В.И. Применение сильноточных электронных пучков наносекундной длительности для контроля параметров твердых тел/В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко // Известия Вузов. Физика. 2000. Т.43. №3. С.22.
110. Соломонов В. И. Импульсная катодоллюминесценция и её применение для анализа конденсированных веществ / В. И. Соломонов, С. Г. Михайлов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 181 с.
111. Соломонов В.И. Способ идентификации минералов и идентификатор минералов (его варианты)/В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов, В.В. Осипов / Патент №2057322 (13) С1 (51) МПК G01N21/66.
112. Корепанов В.И. Способ атомно–абсорбционного анализа элементного состава вещества и устройство для его осуществления / В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко/ Патент на изобретение №2157988, Москва. 20.10.2000 г.
113. Лисицын В.М. Спектральные измерения с временным разрешением: учеб. Пособие / В.М. Лисицын, В.И. Корепанов. – Томск: Изд. ТПУ, 2008. –90 с.
114. Götze, Jens. Cathodoluminescence microscopy and applied mineralogy / JensGötze. –Freiberg: TUBergakademie. 2000. 128 p.
115. Лисицын В.М. Эволюция первичной радиационной дефектности в ионных материалах / В.М.Лисицын, В.И.Корепанов, В.Ю. Яковлев // Изв. Вузов. Физика. 1996. №11. С.5.
116. Антонов–Романовский В.В. Кинетика фотоллюминесценции кристаллофосфоров / В.В. Антонов–Романовский. – Москва: Наука, 1966. – 324 с.
117. Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / М.В. Фок. – Москва: Наука. 1964. – 284 с.
118. Эпштейн М.И. Измерение оптического излучения в электронике / М.И. Эпштейн. – Москва: Энергоатомиздат. 1990. – 252 с.

119. Lipatov E. I. Luminescence of Crystals under the Action of a Subnanosecond Electron Beam/ E. I. Lipatov, V.F. Tarasenko, V.M. Orlovskii, S.B. Alekseev, D.V. Rybka // *Technical Physics Letters*. 2005. V. 31. № 3. P. 231.
120. Костыря И. Д. Ускоритель сверхкороткого лавинного электронного пучка СЛЭП–150 / И. Д. Костыря, В. Ф. Тарасенко, Д. В. Шитц // *Приборы и техника эксперимента*. – Академиздатцентр: НаукаРАН. 2008. №8. С.159.
121. Полисадова Е. Ф. Люминесценция кристаллов сподумена и граната, возбуждаемая субнаносекундным и наносекундным электронными пучками / В. Ф. Тарасенко, В. И. Соломонов, Е. Ф. Полисадова, А. Г. Бураченко, Е. Х. Бакшт // *Журнал технической физики*. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 144.
122. Желтов К.А. Пикосекундные сильноточные электронные ускорители/К.А. Желтов. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 120 с.
123. Tarasenko V.F. Modes of generation of runaway electron beams in He, H₂, Ne and N₂ at a pressure of 1–760 Torr/V.F. Tarasenko, E.K. Baksht, A.G. Burachenko, I.D. Kostyrya, M.I. Lomaev, D.A. Sorokin // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2010. V. 38. № 10. P. 2583.
124. Полисадова Е. Ф. Моделирование искажения кинетики вспышки люминесценции при измерениях с высоким временным разрешением / Д. Т. Валиев, В. М. Лисицын, Е. Ф. Полисадова // *Известия вузов. Физика*. 2011. Т. 54. №. 11/3. С. 143.
125. Valiev D. T., Lisitsyn V. M., Polisadova E. F. Modeling of Optical Signals Passing through the Recording System in the Environment LabVIEW // *Известия вузов. Физика*. 2012. Т. 55. №. 11/3. С. 244.
126. Никулин Е.А. Основы теории автоматического управления. Частотные методы анализа и синтеза систем / Е.А. Никулин // СПбХВ. 2004. – 640 с.
127. Srivastava H.M. Theory and applications of convolution integral equation (mathematics and its application) / H.M. Srivastava, R.G. Buschman // Springer. 1992. – 264p.
128. Суранов, А.Я. LabVIEW 8.20: справочник по функциям / А.Я. Суранов // Изд–во: ДМК Пресс, Москва. – 2007. – 534 с.

129. Полисадова Е.Ф. Способ спектрального люминесцентного анализа / В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, В.И. Олешко / Патент 2231774 РФ, (51)МПК⁷G 01 N 21/62, Заявл.26.12.2002, опубл. 27.06.2004 Бюл. №18.
130. Лисицын В. М. Спектрально-временной люминесцентный метод анализа минералов с временным разрешением/В. М. Лисицын, Е. Ф. Полисадова, Д. Т. Валиев, О. В. Павлов // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78. №. 3. С. 448.
131. Лисицын В.М. Импульсный спектрально-временной люминесцентный анализ материалов / В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, В.И. Олешко, Е.Ф. Полисадова, А.Н. Яковлев // Известия Международной АН Высшей школы. 2004. Т. 2 (28). С.134.
132. Nikl M., Laguta V.V., Vedda A. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. V. 245. P. 1701–1722.
133. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
134. Yakubovskaya A.G., Katrunov K.A., Tupitsyna I.A. // Functional Materials. 2011. V. 18. P. 446–451.
135. Abraham Y., Holzwarth N.A.W., Williams R.T. Electronic structure and optical properties of CdMoO₄ and CdWO₄ // Phys. Rev.B. 2000. V. 62. P. 1733–1741.
136. Fujita M., Itoh V., Katagiri T., Iri D., Kitaura M., Mikhailik V.B. Optical anisotropy and electronic structures of CdMoO₄ and CdWO₄ crystals: Polarized reflection measurements, x-ray photoelectron spectroscopy, and electronic structure calculations // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 155118.
137. Zhang Y., Holzwarth N.A. Williams W. R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄ // Phys. Rev.B. 1998. V.57. P. 12738–12750.
138. Hizhnyi Yu. A., Nedilko S.G., Nikolaenko T.N. Theoretical investigation of the luminescence centres in PbWO₄ and CdWO₄ crystals // NIMA. 2005. V. 537. P. 36–39.

139. Spassky D., Ivanov S., Kitaeva I., Kolobanov V., Mikhailin V., Ivleva L., Voronina I. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystals structure // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2005. V. 2. P. 65–68.
140. Fujita M., Itoh V., Horimoto M., Yokota H. Fine structure of the exciton band and anisotropic optical constants in scheelite PbWO_4 crystals // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 195105.
141. Ржевская О.В., Спасский Д.А., Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Нагорная Л.Л., Тупицина И.А., Заднепровский Б.И. Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов CdWO_4 и $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 104. С. 407–414.
142. Groenink J.A., Blasse G. Some New Observations on the Luminescence of PbMoO_4 and PbWO_4 // *J. of solid state chem.* 1980. V.32. P. 9–20.
143. Mikhalik V.B., Kraus H., Wahl D., Ehrenberg H., Mykhaylyk M.S. Optical and luminescence studies of ZnMoO_4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation // *NIMA*. 2006. V. 562. P. 513–516.
144. M.J.J. Lammers, G. Blasse, D.S. Robertson. The Luminescence of Cadmium Tungstate (CdWO_4) // *Phys. stat. sol. (a)* 63, P. 569–572 (1981).
145. Nagirnyi V., Feldbach E., Jonsson L., Kirm M., Kotlov A., Lushchik A., Nefedov V., Zadnehrovski D. Energy transfer in ZnWO_4 and CdWO_4 scintillators // *NIMA*. 2002. V. 486. P. 395–398.
146. Nagirnyi V., Feldbach E., Jonsson L., Kirm M., Kotlov A., Lushchik A., Lushchik Ch., Nagornaya L.L., Ryzhikov V.D., Savikhin F., Svensson G., Tupitsina I.A. Excitonic and recombination processes in CaWO_4 and CdWO_4 scintillators under synchrotron irradiation // *Radiat. Measurements*. 1998. V. 29. P. 247–250.
147. Itoh M., Horimoto M., Fujita M. Luminescence decay of PbWO_4 crystals under different excitation conditions // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. P. 193–201.
148. Itoh M., Katagiri T., Aoki T., Fujita M. Photo-stimulated luminescence and photo-induced infrared absorption in ZnWO_4 // *Radiat. Meas.* 2007. V. 42. P. 545–548.

149. Koepke Cz., Wojtowicz A.J., Lempicki A. Excited–state absorption in excimer–pumped CaWO_4 crystals // *Journal of Luminescence*. 1994. V.59. Issue 1–2. Pages 33–37.
150. Pankratov V., Grigorieva L., Millers D., Chernov S., Voloshinovskii A.S. Luminescence center excited state absorption in tungstates // *J. Luminesc.* 2001. V. 94–95, P. 427–432.
151. Nagirnyi V., Geoffroy G., Guizard S., Kirm M., Kotlov A. Relaxation of electronic excitons in wide–gap crystals studied by femtosecond interferometry technique // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. С. 1715–1718.
152. Vielhauer S., Babin V., Grazia M. De, Feldbach E., Kirm M., Nagirnyi V., Vasil'ev A. Self–quenching of excitons in CaWO_4 under high density XUV FEL excitation // *Физика твердого тела*. 2008. Т.50. P. 1719–1723.
153. Nagirnyi V., Jonsson L., Kirm M., Kotlov A., Lushchik A., Martinson I., Watterich A., Zadneprovski B.I. Luminescence study of pure and Fe– or Mo–doped ZnWO_4 crystals // *Radiation Measurements*. 2004. V. 38. P. 519–522.
154. Grassmann H., Moser H.–G. Scintillation properties of ZnWO_4 // *J. Luminesc.* 1985. V.33. P. 109–113.
155. Mikhaik V.B., Kraus H., Itoh M., Iri D., Uchida M. Radiative decay of self–trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. V. 17. P. 7209–7218.
156. Mikhalik V., Kraus H., Wahl D., Mykhaylyk M.S. Studies of electronic excitons in MgMoO_4 , Ca–MoO_4 and CdMoO_4 crystals using VUV synchrotron radiation // *Phys. stat. sol. (b)*. 2005. V. 242. P. R17–R19.
157. Itoh M., Fujita N., Inabe Y. X–Ray Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structures of Scheelite– and Wolframite–Type Tungstate Crystals // *J. Phys. Soc. Jap.* 2006. V. 75. P. 084705.
158. Баринаова О.П., Кирсанова С.В., Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Спасский Д.А. Исследование оптических свойств и низкотемпературной люминесценции монокристаллов в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ // *Перспективные материалы*. 2008. № 4. С. 34–39.

159. Itoh M., Horimoto M. M., Fujita M. Luminescence decay of PbWO_4 crystals under different excitation conditions // *J.Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. P.193.
160. Ovechkin A.E., Ryzhikov V.D., Tamulaitis G., Zukauskas A. Luminescence of ZnWO_4 и CdWO_4 crystals // *Phys.stat.sol.(a)*. 1987. V. 103. P. 285–289.
161. Kirm M., Nagirnyi V., Feldbach E., De Grazia M., Carre B., Merdji H., Guizard S., Geoffroy G., Gaudin J., Fedorov N., Martin P., Vasil'ev A., Belsky A.. Exciton–exciton interaction in CdWO_4 irradiated by intense femtosecond vacuum ultraviolet pulses // *Phys. Rev. B*. 2009. 79. P. 233103.
162. Laguta V., Nikl M., Rosa J., Grinyov B., Nagornaya L., Tupitsyna I. Electron spin resonance study of self–trapped holes in CdWO_4 scintillator crystals // *J. Appl. Phys.* 2008. V.104. P.103525.
163. Koepke, Cz., Wojtowicz, A.J., Lempicki, A. Excited–state absorption in excimer–pumped CaWO_4 crystals // *Journal of Luminescence*. 1993. V. 54. Issue 6. P. 345–355.
164. Song K.S., Williams R.T. *Self–Trapped Excitons* / Springer–Verlag, Germany, 1996. – 410 p.
165. Корепанов В. И., Лисицын В. М., Лисицына Л. А., Тимошенко Н. Н., Тупицына И. А. Импульсная катодолюминесценция вольфрамсодержащих материалов // *Известия вузов. Физика*. 2011. Т. 54. №. ½. С. 357–363.
166. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF . – Новосибирск: Наука, 1984. 112 с.
167. Шварц К.К., Кристопсон Я.Ж., Лусис Д.Ю., Подишь А.В. Фтористый литий: оптические свойства и применение в термолюминесцентной дозиметрии. С.179–235 в Сб. Радиационная физика V. Люминесценция и дефекты ионных кристаллов. Зинатне. 1967. 295 с.
168. Лисицына Л.А. Импульсная катодолюминесценция облученных кристаллов LiF-O и LiF(U)-O /Л.А.Лисицына, В.И.Олешко, С.Н.Путинцева, В.М.Лисицын // *Оптика и спектроскопия*. 2008. №105. С. 598.

169. Лисицына, Л. А. Активаторная катодолюминесценция кислородсодержащих кристаллов LiF / Л. А. Лисицына, В. И.Корепанов, В. М.Лисицын, А. Е.Елисеев, Н. Н.Тимошенко, А. К. Даулетбекова // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. №. 4. С. 568.
170. Лисицына Л.А. Импульсная фото– и катодолюминесценция кристаллов LiF, активированных оксидом вольфрама / Л.А.Лисицына, В.И.Корепанов, А.А.Абдрахметова, Н.Н.Тимошенко, А.К.Даулетбекова // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 112. С. 12.
171. Накамото К. ИК–спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир. 1991. 381 с.
172. Nagornaya L., Tupitsyna I., Apanasenko A., Zelenskaya O. // Proc. of V Intern. Conf. on Inorg Scint. and Their Applic. 1999. P. 653–657.
173. Polischuk O.G., Belli P., Bernabei R., Brudanin V.B. at all. Search for 2β processes in ^{106}Cd with $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillator // Functional Materials. 2013. V.22. Issue 1. P.135–139.
174. Andryuschenko L.A., Goriletsry V.I., Grinov B.V. Organosilicon luminescent compositions for scintillation detectors // Semicondaction Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. 2001. V.4. N. 2. P. 126–130.
175. Yakubovskaya A., Tupitsyna I., Sofronov D. and al. Microwave hydrothermal synthesis and luminescent properties of ZnWO_4 nanoparticles // Functional Materials. 2013. V. 20. Issue 4. P. 523–527.
176. Klassen N. V., Kurlov V. N., Rossolenko S.N., at al. Scintillation fibers and nanoscintillators for improving the spatial, spectrometric, and time resolution of radiation detectors // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2009. V. 73. Issue 10. 2009. P. 1369–1373.
177. Chirila M.M., Stevens K.T., Murphy H.J., Giles N.C. Photoluminescence study of cadmium tungstate crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2000. V. 61. P. 675–681.

178. Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П., Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наукова думка. 1998. – 312 с.
179. Васильченко Е.А., Саломатов В.Н., Тайиров М.М. Тр.ИФ.АН ЭССР. 1986. Вып. 58. 100–110 с.
180. Лисицына Л.А. / Л.А. Лисицына, В.И. Корепанов, Л.Н. Трефилова, В. М. Лисицын, А. А. Абдрахметова, А.Т. Акылбеков, А.К. Даулетбекова // Изв. ВУ-Зов Физика. 2011. Т.54. №11/3. С. 120.
181. Тупицына И.А., Гринев Б.В., Нагорная Л.Л. Влияние дефектов на радиационно–индуцированные процессы в сцинтилляционных кристаллах вольфрамата кадмия // Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2009. Вып. 94. № 4–2. С. 145–149.
182. Tupitsyna I.A., Grinev B.V., Katrunov K.A., Nagornaya L.I., Onishechenko G.M. Radiation Damage in CWO Scintillation Crystals With Different Defects. IEEE Transactions on nuclear science. 2009. V. 56. № 5. P. 2983–2988.
183. Полисадова Е. Ф. Нанодфектная структура активированных Li, Bi кристаллов вольфрамата кадмия / В. М. Лисицын, Д. Т. Валиев, И. А. Тупицына, Е. Ф. Полисадова, Л. А. Лисицына, С. А. Степанов, В. И. Олешко // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. №. 7/2. С. 75.
184. Полисадова Е. Ф. Спектрально–кинетические характеристики активированных Li, Bi кристаллов вольфрамата кадмия/В. М. Лисицын, Д. Т. Валиев, Л. А. Лисицына, И. А. Тупицына, Е. Ф. Полисадова, В. И. Олешко // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. №. 3.– С. 373.
185. Klassen N.V., Krivko O.A., Kedrov V.V., Shmurak S.Z., Kiselev A.P., Shmyt'ko I.M., Kudrenko E.A., Shekhtman A.A., Bazhenov A.V., Fursova T.N., Abramov V.O., Bulychev N.A., Kisterev E.V. Laser and Electric arc synthesis of nanocrystalline scintillators // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2010. V. 57, Is. 3/ part. 5485123. P. 1377–1381.

186. Klassen N.V., Kedrov V.V., Kurlov V.N., Ossipyan Y.A., Shmurak S.Z., Shmyt'ko I.M., Strakova G.K., Kobelev N.P., Kudrenko E.A., Krivko O.A., Kiselev A.P., Bazhenov A.V., Fursova T.N. Advantages and problems of nanocrystalline scintillators // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008. V. 55, Is. 3. 4545144, Pages 1536–1541.
187. Reithmaier J.P., Sęk G., Löffler A., Hofmann C., Kuhn S., Reitzenstein S., Keldysh L.V., Kulakovskii V.D., Reinecke T.L., Forchel A. Strong coupling in a single quantum dot–semiconductor microcavity system // *Nature*. 2004. V. 432, Is. 7014. P. 197–200.
188. Жмурин П.Н., Малюкин Ю.В. Спектроскопия редкоземельных ионов в объемных и наноразмерных кристаллах. – Харьков: Институт монокристаллов. 2007. – 338 с.
189. Hong–Wei Liao, Yan–Fei Wang, Xian–Min Liu, Ya–Dong Li, and Yi–Tai Qian Hydrothermal Preparation and Characterization of Luminescent CdWO₄ Nanorods // *Chem. Mater.* 2000. 12 (10). P. 2819–282.
190. Polisadova E. F. Люминесцентные свойства и морфология композитных материалов ZnWO₄ /Д. Т. Валиев, Е. Ф. Полисадова, И. А. Тупицына, А. А. Жоров // *Известия вузов. Физика*. 2014. Т. 57. №. 12/3. С. 104.
191. Polisadova E. F. Effect of particle size and morphology on the properties of luminescence in ZnWO₄/ V. M. Lisitsyn, D. T. Valiev, I. A. Tupitsyna, E. F. Polisadova, V. I. Oleshko, L. A. Lisitsyna, L. A. Andryushchenko, A. G. Yakubovskaya, O. M. Vovk // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 153. P. 130.
192. Полисадова Е. Ф. Люминесценция нано– и микро–кристаллов ZnWO₄ в полимерной матрице при электронном возбуждении /Е. Ф. Полисадова, Д. Т. Валиев, В. М. Лисицын, И. А. Тупицына, Ю. Ян // *Известия вузов. Физика*. 2014. Т. 57. №. 9/3. С. 209.
193. Лисицын В.М., Полисадова Е.Ф., Олешко В.И., Корепанов В.И., Штанько В.Ф., Вильчинская С.С., Валиев Д.Т., Степанов С.А., Лисицына Л.А., Яковлев В.Ю., Трефилова Л.Н. Отчет о НИР (Промежут.) / Томский политехниче-

ский университет. Москва, 2013. 125 с. № ГР 11.519.11.3030. – Инв. №02201358863.

194. Wang H., Medina F.D., Antonious M.S. et al. Spectroscopic studies of ZnWO₄ single crystals // Chem.Phys. Lett. 1993. V. 205. P. 497.

195. Fedorov A., Lebedinskiy A., Boiaryntseva I. et al. ZnWO₄ luminescent films obtained by hydro-thermal method // Functional materials. 2013. V. 20. P. 239–242.

196. Hung N. M., Hang L. T., Khanh N. V. et al. Controlled synthesis of the ZnWO₄ nanostructure and study of their structural and optical properties // Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials. 2012. V. 21. P. 1250002.

197. Minh N.V., Hung N.M. A Study of the Optical Properties in ZnWO₄ Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method // Materials Sciences and Application. 2011. V. 2. P. 988–992.

198. Ovechkin A.E., Ryzhikov V.D., Tamulaitis G. and Zukauskas A. Luminescence of ZnWO₄ and CdWO₄ Crystals // Physics Status Solidity A. 1987. V. 103. P. 285–290.

199. Полисадова Е. Ф. Люминесцентные свойства и морфология порошков вольфрамата цинка, синтезированных гидротермальным методом / Мархабаева А. А., Абдуллин Х. А., Лисицын В. М., Полисадова Е. Ф., Валиев Д. Т., Немкаева Р. Р. // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59. №. 9/2. С. 174–179.

200. He H.Y. Luminescence property of Y-doped ZnWO₄ powders // Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications. 2008. V., Is. 7. P. 405–409.

201. Yang F., Tu C., Wang H. et al. Growth and spectroscopy of ZnWO₄:Ho³⁺ crystal // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V.455, Is. 1–2. P. 269–273.

202. Yang F., Tu C., Li J. et al. Growth and optical property of ZnWO₄: Er³⁺ crystal // Journal of Luminescence. 2007. V. 126, Is. 2. P. 623–628.

203. Fugui Yang, Chaoyang Tu, Hongyan Wang et al. Growth and spectroscopy of Dy³⁺ doped in ZnWO₄ crystal // Optical Materials. 2007. V.29. P. 1861–1865.

204. Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Семиноженко В.П. Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе. – Киев: Наукова Думка, 2007. – 447 с.
205. Polisadova E. F. Pulsed Cathodoluminescence of ZnWO₄:Eu Single Crystals and Nanocrystals / V. M. Lisitsyn, D. T. Valiev, I. A. Tupitsyna, E. F. Polisadova, L. A. Lisitsyna, L. V. Anryushenko, A. M. Dubovik, A. G. Yakubovskaya, O. V. Vovk // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 872. P. 128.
206. Qilin Dai, Hongwei Song, Xue Bai et al. Photoluminescence Properties of ZnWO₄:Eu³⁺ Nanocrystals Prepared by a Hydrothermal Method // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 7586–7592.
207. Шуберт Ф.Е. Светодиоды. Издательство Физматлит. 2008. –496 с.
208. Юнович А.Э. Светодиоды как основа освещения будущего // *Светотехника*. 2003. № 3. С. 2–7.
209. Chen X.P., Xiao F., Ye S., Huang X.Y., Dong G.P., Zhang Q.Y. ZnWO₄:Eu³⁺ nanorods: A potential tunable white light-emitting phosphors // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 1355–1359.
210. Kraus H., Mikhailik V.B., Ramachers Y. et al. Feasibility study of a ZnWO₄ scintillator for exploiting materials signature in cryogenic WIMP dark matter searches // *Physics Letters, Section B: Nuclear, Elementary Particle and High-Energy Physics*. 2005. V. 37. P. 610.
211. Полисадова Е.Ф., Отман Х.С. Кинетика люминесценции Eu³⁺ в фосфатных стеклах при возбуждении электронным пучком // *Известия вузов. Физика*. 2013. Т. 56. № 7/2. С. 99–103.
212. Trofomov A.N., Petrova M.A., Zamoryanskaya M.V. Cathodoluminescence properties of yttrium garnet doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41. Вып. 5. С. 530–533.
213. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.

214. Meltzer R.S. Dependence of fluorescence lifetimes of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles on surrounding medium // *Physical Review B*. 1999. V.60. No. 20. P. R14012–R14015.
215. Карбонаты. Минералогия и химия / под ред. Р. Дж. Ридера. М: Мир, 1987. – 496 с.
216. Young J.R., Davis S.A., Bown P.R., Mann S. Coccolith Ultrastructure and Biomineralisation // *Journal of Structural Biology*. 1999. V.126. N3. P. 195-215.
217. Calcite: Formation, Properties and Applications / Edited by Joana Dobrev and Petra Markovic, 319 pp. Publisher: Nova Science. 2012. / Chapter 8 “Luminescence of the calcite under e–Beam excitation ” (V.M. Lisitsyn, E.F. Polisadova, D.T. Valiev, V.F. Tarasenko, A.G. Burachenko and E.H. Baksht).
218. Mandell Gregory K. Lattice energies of calcite–structure metal carbonates II/ Gregory K. Mandell, Petter A. Rock // *J. Phys Chem Solids*. 1998. Vol. 59. No 5. P. 703.
219. Mandell Gregory K. Lattice energies of calcite–structure metal carbonates I / Gregory K. Mandell, Petter A. Rock // *J. Phys Chem Solids*. 1998. V. 59. No 4. P. 695.
220. Thackeray D. J. Molecular – orbital and empirical–potential description of $CaCO_3$ / Dennis J. Thackeray, Paul D. Siders // *J. Chem. Society Faraday Trans*. 1998. №94. P. 2653.
221. Zhou D. Synthesis and Characterization of Calcium Carbonate Whiskers / D. Zhou, E.V. Anoisshkina, V.H. Dasai, K.J. Cassey// *Electrochemical and Solid–State Letters*. 1998. № 1 (3). P. 133.
222. Zhou D. Low voltage electron emission from calcium carbonate whiskers coated with a thin layer of gold / D. Zhou, A.R. Krauss, D.M. Guen. // *J. Appl.Phys*. 1997. V. 4051. N8. P. 82.
223. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия: Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы. М.: Мир, 1987. – 592 с.
224. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея: пер. с англ. – Л: Недра, 1985. –512 с.

225. Вайнштейн Б.К., Фриукин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография (в 4-х томах). М.: Наука, 1979.
226. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Пер. с англ. М. Физ. мат. гиз. 1962. – 248 с.
227. Сергеев В.М., Барсанов Г.П. Типы и механизмы образования радиационных дефектов в карбонатах. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1974. № 4. С. 44–51.
228. Бершов Л.В., Минеева Р.М. Сверхтонкое взаимодействие Pb^{3+} в кальците. // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. Вып. 3. С. 803–804.
229. Бершов Л.В., Самойлович М.И. О природе розовой окраски кальцита. // Записки минералогического общества. 1968. Т. 97. Вып. 3. С. 357–360.
230. Козловский В.Х., Кузнецова Н.Н., Снопко Я.П. Исследование природы желтой окраски кристаллов исландского шпата и механизма их обесцвечивания. // Труды ВНИИ синтеза минерального сырья. 1969. Т.10. С. 118–129.
231. Самойлович М.И. О природе желтой окраски кальцита. // Зап. всем. минерал. Общества. 1969. Т. 98. Вып. 4.
232. Kolbe W.F., Smakula A. Anisotropy of Color Centers in Calcite // Phys. Rev. 1964. V.124, N6. P.1754–1757.
233. Степина Е.И. Радиационные дефекты в кристаллах кальцита. // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 10. С. 3142–3144.
234. Бактыбеков К.С., Кукетаев Т.А. Роль свободных радикалов в образовании дефектов в исландском шпате // Радиационно–стимулированные явления в твердых телах. – Свердловск: Изд. УПИ, 1981. – С. 138–141.
235. Касьяненко Е.В., Матвеева О.П., Скропышев А.В. Наведенное поглощение кристаллов исландского шпата при ультрафиолетовом облучении // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т.36, N5. С.803–805.
236. Самойлович М.И. Исследование спектров ЭПР молекулярных ион радикалов и оптического поглощения в радиационно–окрашенных кристаллах кальцита // Физика минералов. 1970. Вып. 2. С. 6–18.

237. Baquet G., Dugas J., Escribe C., Youdri L. E.S.R. of $\text{CO}_3^{3-}\text{-Li}^+$ Centre in Irradiated Syntetic Single-Crystal Calcite. // J. Phys. (France). 1975. V.36. P.427 – 429.
238. Marshall S.A., McMillan S.A. Electron spin resonance absorption spectrum of CO_2^- molecule ions associated with F^- ions in single crystal calcite // J. Chem. Phys. 1968. V.49. N11. P. 4887–4890.
239. Marshall S.A., McMillan S.A., Serway R.A. Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{3-} molecule ions in single crystal calcite // J. Chem. Phys. 1968. V.48. N11. P. 5131–5137.
240. Ovenall D.W., Whiffen D.H. Electron spin resonance and structure of the CO_2^- radical ion // Molec. Phys. 1961. V.4. N2. P. 135–144.
241. Serway R.A, Chan S.S.L., Marshall S.A. Temperature dependence of hyperfine structure splittings of molecule ions in single crystal calcite // Phys. Status Solidi (b). 1973. V. 57. N1. P. 269–276.
242. Serway R.A, Marshall S.A. Electron spin resonance absorption spectrum of orthorhombic CO_3^- molecule ions in irradiated single crystal calcite // J. Chem. Phys. 1967. V.47. N2. P. 868–869.
243. Serway R.A., Marchall S.A. Electron Spin Resonance absorption Spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} Molecul Ions in Irradiated Single Crystall Calcite. // J.Chem. phys. 1967. V.46. P.1949–1951.
244. Wildeman Th. R. The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by electron paramagnetic resonance. // Chem. Geol. 1970. V. 5. № 3. P. 167–177.
245. Горобец Б.С. Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. – М.: Издво–ВИМС. 2001. – 312 с.
246. Бактыбеков К.С. Ультрафиолетовая фотолюминесценция оптического кальцита // Физические процессы в твердых телах. –Караганда: Изд. КарГУ, 1994. – С. 3–15.
247. Касьяненко Е.В., Матвеева О.П. Ультрафиолетовое поглощение и люминесценция исландского шпата // Журнал прикладной спектроскопии. 1987. Т. 46. № 6. С. 943–949.

248. Cunningham J. Luminescence from Calcite Single Crystals Irradiated at 4.2 K. // *Phys.Chem.* 1967. V.3. P.467–474.
249. Соломонов В.И. Импульсная катодолюминесценция конденсированных сред. Диссертация на соиск. ст. д.ф.–м.н. Екатеринбург, 1996. – 267 с.
250. Горобец Б.С., Гафт М.Л., Подольский А.М. Люминесценция минералов и руд. М., ИПК, Мингео, 1989. – 35 с.
251. Полисадова Е. Ф. Люминесценция кальцитов при импульсном электронном возбуждении /Лисицын В.М., Корепанов В.И., Полисадова Е.Ф., Полуэктова Т.И., Баженов А.С. // *Записки Всероссийского минералогического общества.* 2001. № 1. С. 114–118.
252. Полисадова Е. Ф. Импульсная катодолюминесценция кристаллов кальцита различного генезиса / В. М. Лисицын, Е. Ф. Полисадова, Д. Т. Валиев // *Неорганические материалы.* 2012. Т. 48. №. 7. С. 844.
253. Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Полисадова Е.Ф. и др. Импульсная катодолюминесценция кальцитов // Тезисы докл. Материалы 10–ой международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов. Томск, ИПФ ТПУ. 1999. С.198–200.
254. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Полисадова Е.Ф. Исследование спектрально–кинетических характеристик кальцитов при импульсном электронном возбуждении // Труды IX межнационального совещания "Радиационная физика твердого тела", Севастополь, 28 июня –3 июля 1999. М. – 1999. С. 291– 299.
255. Бактыбеков К.С., Кукетаев Т.А. Роль свободных радикалов в образовании дефектов в исландском шпате // *Радиационно–стимулированные явления в твердых телах.* – Свердловск: Изд. УПИ, 1981. – С. 138–141.
256. Бершов Л.В., Минеева Р.М. Сверхтонкое взаимодействие Pb^{3+} в кальците. // *Физика твердого тела.* 1969. Т. 11. Вып. 3. С. 803–804.
257. Жилкыбаева М.Ш. Исследование природы центров окраски в оптических кристаллах кальцита. Автореферат дис–ции на соиск. степени к.ф.–м.н. Томск: Томский политехнический университет. – 1981. 24 с.

258. Вайсбурд Д.И., Харитонов С.В. Два вида фундаментальной люминесценции ионизационно–пассивных электронов и дырок в оптических диэлектриках – внутризонная электронная и межзонная дырочная // Изв. ВУЗов. Физика. Т.40, №11. 1997. С.13–41.
259. Cazenave S., Chapoule R., Villeneuve G. Cathodoluminescence of synthetic and natural calcite: the effects of manganese and iron on orange emission // Mineralogy and Petrology. 2003. V. 78. P. 243–253.
260. И. Раммо, К. Сяги Фотолюминесценция кристаллов кальцита различного генезиса // Журнал прикладной спектроскопии, 2006, Т.73, №4, с. 498–501.
261. Бактыбеков К.С., Байбахтин Г.Х., Кукетаев Т.Н. Кинетика УФ–люминесценции CaCO_3 при импульсном облучении электронами. // Тезисы докладов VI Международной конференции «Радиационные гетерогенные процессы», Кемерово, 1995. Ч.1. С.9.
262. Sugano S., Tanabe Y., Kamimmura H. Multiplets of transition – metalions in crystals. New York – London, Acad. Press., 1970. 332 p.
263. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – Москва: Недра, 1975. – 327 с.
264. Гафт М.Л. Связь люминесцентных свойств с кристаллохимическими особенностями минералов марганца / М.Л.Гафт, Б.С.Горобец, И.С.Наумова // Минерал.журнал. 1981. Т. 3. №2. С. 80.
265. Красильщиков О.А., Куприянов И.И., Тарашан А.Н. Окраска и люминесценция флюорита – критерий разбраковки грейзеновой минерализации берилля. // Минералогический журнал. 1986. № 5. С. 28–38.
266. Буланый М.Ф., Клименко А.В., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. Особенности кристаллической структуры и люминесценции ZnS:Mn^{2+} // Неорг. Материалы. 2003. Т.39. №5. С. 529–533.
267. Sibley W.A. Impurities and radiation defects in complex alkali earth fluorides // Defects in Insulating crystals. – Proceeding of International Conference, Riga, May 18–23, 1981. P.459–477.
268. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра. 1974. 328 с.

269. R. Mason, M. Clouter, R. Goulding The effect of annealing on the luminescence decay–time of synthetic calcite:Mn // *Phys Chem Minerals*. 2011. V. 38. P. 169–176.

A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer and al. Statistical analysis of time–resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models // *Physical Review B*. 2007. V. 75. P. 035329.

270. Альтшулер Н.С., Еренмин М.В. Обменное и спинорбитальное взаимодействие ионов Mn^{2+} в кристаллах $KZnF_3$ и $KMgF_3$ // *Физика твердого тела*. 1979. Т. 2. Вып.1. С.181–186.

271. Cunningham J. Luminescence from Calcite Single Crystals Irradiated at 4.2 K. // *Phys.Chem*. 1967. V.3. P.467–474.

272. Сергеев В.М., Барсанов Г.П. Природа розовой окраски кальцита. // *Вестник моск. ун–та. Сер. 4. Геология*. 1973. № 2. С. 115–117.

273. Полисадова Е.Ф., Путинцева С.Н. Радиационно–индуцированное поглощение в исландском шпате // Тезисы докладов 8–й международной конф. "Физико–химические процессы в неорганических материалах". Кемерово, 2001 г. Т. 3. С. 149.

274. Путинцева С.Н., Полисадова Е.Ф., Корепанов В.И. Поглощение и люминесценция исландского шпата при импульсном электронном возбуждении // Тезисы лекций и докладов VII Всероссийской школы–семинара "Люминесценция и сопутствующие явления". – Иркутск. 2001. С. 67.

275. Williams R.T., Marquardt C.L., Williams J.W., Kabler M.N. Transient absorption and luminescence in MgF_2 following electron pulse excitation // *Phys. Rev. B*. 1977. V.15. №10. P.5003–5011.

276. Воробьев Е.И. Кальцитометрические методы поисков месторождений полезных ископаемых / В кн. Проблемы прикладной геохимии. Новосибирск.– 1983. – С.142–145.

277. Олешко В.И., Соболев И.С., Лисицин В.М., Рихванов Л.П., Корепанов В.И. Способ геохимических поисков залежей нефти и газа. Патент на изобретение №2303280 (Регистр. 14.03.2007), 2007.

278. Горобец Б.С. Люминесцентные свойства минералов редкометалльных пегматитов и их значение для технологии/Б.С.Горобец, Э.Г.Литвинцев, Г.П.Луговской, В.В. Рябцев // Изв. АН СССР. Сер.геол. 1984. № 10. С. 118.
279. Куприянова И.И. О возможности использования люминесцентных свойств плагиоклаза и апатита как признаков изумрудоносности / И.И.Куприянова, В.В. Морошкин // Изв АН СССР. Сер.геол. 1987. №9. С. 84.
280. Каменцев Е.И. Полевые шпаты. – В кн. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Каменцев Е.И., Сметанникова О.Г. Л.: Недра. 1983. – 245 с.
281. Кузнецов Г.В. Рентгенолюминесцентные характеристики полевых шпатов – элементы минералогического картирования рудных полей/Г.В.Кузнецов // Свердловск: МИАСС, УНЦ АН СССР. 1983. –105 с.
282. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях / В.И. Павлишин. – Киев: Наукова думка, 1983. – 233 с.
283. Чернышева Л.В. Типоморфизм минералов: Справочник /Л.В. Чернышева – М: Недра, 1989. – 560 с.
284. Barnett S.M. Температурная зависимость люминесценции некоторых полевых шпатов (80–300 К) / S.M.Barnett, I.K. Bailiff // J. Phys: D. 1997. V. 30. №4. P. 683.
285. Алексеева Е.П. Особенности образования центров окраски в амазоните/Е.П.Алексеева,Т.Н. Сидоровская // Журнал прикл. спектр. 1989. Т. 50, №6. С. 1010.
286. Reimann T., Román-Sánchez, A., Vanwalleghem, T., Wallinga, J. Getting a grip on soil reworking – Single-grain feldspar luminescence as a novel tool to quantify soil reworking rates // Quaternary Geochronology. 2017. V. 42. P. 1–14.
287. Şahiner E., Kitis G., Pagonis V., Meriç N., Polymeris, G.S. Tunnelling recombination in conventional, post-infrared and post-infrared multi-elevated temperature IRSL signals in microcline K-feldspar // Journal of Luminescence. 2017. V. 188. P. 514–523.

288. Pagonis V., Kulp C. Monte Carlo simulations of tunneling phenomena and nearest neighbor hopping mechanism in feldspars // *Journal of Luminescence*. 2017. V. 181. P. 114–120.
289. Борозновская Н.Н. Особенности рентгенолюминесценции полевых шпатов как показатель их генезиса / Н.Н. Борозновская // *Зап. Всеросс. минералогического общества*. 1989. №1. С.110.
290. Борозновская Н.Н. Закономерности изменения рентгенолюминесцентных характеристик калиевого полевого шпата в редкометалльных гранитных пегматитах Казахстана/Н.Н.Борозновская, А.И. Жукова // *Геохимия*. 1987. №5. С. 660.
291. Борозновская Н.Н. Влияние геохимических и кристаллохимических факторов на образование люминогенов в калиевом полевом шпате из редкометалльных пегматитов / Н.Н.Борозновская, В.М.Макагон, А.И. Жукова // *Геохимия*. 1996. №12. С. 1202.
292. Борозновская Н.Н. Особенности люминесценции полевых шпатов из мусковитовых пегматитов Мамского слюдоносного района / Н.Н.Борозновская, Л.Н. Сапожникова // *Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Сибири*. Томск: изд-во Гос. ун-та. 1990. Вып. 1. – С. 103.
293. Лупашко Т.Н. Типоморфные особенности щелочных полевых шпатов из редкометалльных метасоматитов (по данным люминесценции) / Т.Н.Лупашко, А.Н.Таращан, З.Г.Караева,Т.Н. Шурига // *Минералогический журнал*. 1985. Т. 7. №3. С.30.
294. Матросов И.Н. Типоморфизм рентгенолюминесцентных свойств полевых шпатов / И.Н.Матросов, Н.Н.Борозновская, В.К. Чистяков // *В.кн. рудные формации и месторождения Сибири*. – Томск: Изд-во Томск.ун-та. 1979. – С. 160.
295. Kirsh Y. Townsend Speculation on the blue and red bands in the TL emission spectrum of albite and microcline/ Y. Kirsh, P.D. // *International Journal of Radiation and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1998. V. 14. Is. 1–2. P. 43.

296. Huntley D.J. Light-induced emission spectra from some quartz and feldspars / D.J. Huntley, D.I. Godfrey-Smith and E.H. HasKell. // International Journal of Radiation and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements. 1991. V. 18. Is. 1–2. P. 127.
297. Junger H. Emission spectra of some potassium feldspars under 633 nm stimulation / H.Junger and D.J. Huntley // International Journal of Radiation and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements. 1991. V. 18. Is. 1–2. P.125.
298. Garcia-Guinea Javier, Corrachar Virgilia Influence of crushing on the ultraviolet emission band luminescence spectra of alkali feldspars // Spectroscopic Letters. 2000. V. 33. №1. P. 103–113.
299. Матросов И.Н. Рентгенолюминесценция Mn^{2+} в полевых шпатах из пегматитов различного генезиса / И.Н. Матросов, Н.Н.Борозновская, С.И.Коваленко, Л.И. Россовский // Минералы и парагенезис минералов горных пород и руд Красноярского края. Новосибирск: Наука. 1982. – С. 28.
300. Рокарчук Т.А. Щелочные полевые шпаты гранитоидов, содержащие примесные центры Fe^{3+} (по люминесцентным данным) / Т.А. Рокарчук, В.Г. Максимчук // Кристаллохимия и спектроскопия минералов. Киев: Наукова думка. 1984. – С. 95.
301. Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. Киев: Наукова думка, 1988. – 178 с.
302. Максимчук В.Г., Таращан А.Н. Исследование влияния примесей и температуры на характер люминесценции полевых шпатов // Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1979. Вып. 13. С. 106–113.
303. Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Багмут Н.Н. Влияние фазового состава щелочных полевых шпатов на люминесценцию ионов Fe^{3+} / Кристаллохимия и спектроскопия минералов. – Киев: Наукова думка, 1984. – С.109–115.
304. Таращан А.Н. Люминесценция ионов Pb^{2+} в амазоните/А.Н.Таращан, А.Н.Платонов // Конституция и свойства минералов. 1973. Вып.7. С.106.

305. Матросов И.Н. Типоморфизм рентгенолюминесцентных свойств полевых шпатов / И.Н.Матросов, Н.Н.Борозновская, В.К. Чистяков // В.кн. рудные формации и месторождения Сибири. – Томск: Изд-во Томск.ун-та. 1979. С. 160.
306. Кузнецов Г.В. Об ультрафиолетовой люминесценции кальцийсодержащих минералов: природа центров и генетическое значение / Г.В.Кузнецов, А.Н. Тарашан, В.Т. Максимчук // Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л.: Наука. 1983. – С. 71.
307. Полисадова Е. Ф. Импульсная катодолюминесценция полевых шпатов / Полисадова Е. Ф., Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Вильчинская С.С. // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. № 3. С. 339–343.
308. Trujillo–Vázquez, E., Pech–Canul, M.I., Marcazzó, J. Topaz synthesis using Al_2O_3 , $Al(OH)_3$ or $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ and color centers promoting its radioluminescence response // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 701. N15. P. 574–580.
309. Souza D.N., Lima J.F., Valerio M.E.G., Caldas L.V.E. Performance of pellets and composites of natural colourless topaz as radiation dosimeters // Radiation Protection Dosimetry. 2002. V. 100. Is. 1–4. P. 413–416.
310. Trujillo–Vázquez, E., Pech–Canul, M.I., Marcazzó, J. Thermoluminescent characterization of Al_2O_3 –derived synthetic topaz // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 689. P. 500–506.
311. Marques C., Falcão A., Da Silva R.C., Alves E. Annealing behaviour of natural topaz implanted with W and Cr ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2000. V. 166. P. 204–208.
312. Marques C., Falcão A., Da Silva R.C., Alves E. Structural and optical characterization of topaz implanted with Fe and Co // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. V. 191. Is.1–4. P. 312–316.
313. Souza D.N., de Lima J.F., Valerio M.E.G., Caldas L.V.E. Thermally stimulated luminescence and EPR studies on topaz // Applied Radiation and Isotopes. 2006. V. 64. Is.8. P. 906–909.

314. Генкин В.Н., Ханин Я.И. Лазеры // Изв. ВУЗов, сер. Радиофизика. 1962. Т. 5. №3. С. 423–458.
315. Янцен С.В. Минералы как активные среды квантовых генераторов // Труды ВНИИ синтеза минерального сырья. 1970. Т. 13. С. 88–92.
316. Типоморфизм минералов: Справочник / под ред. Л.В. Чернышевой – М: Недра, 1989. – 560 с.
317. Иванова О.А., Коровкин М.В. Применение люминесцентных свойств топаза для решения геологоразведочных задач // Известия ТПУ. 2001. Т. 309. Вып. 1. С. 85–92.
318. Arizuki M., Nampar M.C., Zussman J. An explanation of anomalous optical properties of topaz // Miner. Mag. 1979. V. 43. № 326. P. 237–241.
319. Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985. –192 с.
320. Лазаренко Е. К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. Львов: Вища школа, 1973. – 360 с.
321. Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема / В.Г. Балакирев, Е.Я. Киевленко, Л.В. Никольская, М.И. Самойлович. М.: Недра, 1979. –149 с.
322. Руб А.К. Типоморфные особенности минералов спутников танталового и оловянного оруденения. М: Недра. 1980. – 152 с.
323. Sounga D.N. Dosimetric properties of natural brazilian topaz: A thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study / D.N.Souza, J.F.Lima, M.E.G.Valerio, L.V.E.Caldas // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2000. №166–167. P. 209.
324. Azorin N.J. Some minerals as TL dosimeters/N.J.Azorin, R.P.C.Salvi, C.A. Gutierrez // Health Physics. 1982. V.43. No.4. P. 590.
325. Moss A.L. Thermoluminescent properties of topaz/ A.L.Moss, J.W.Mc. Klveen // Health Physics. 1978. V. 34. P.137.

326. Yukihiro E.G. Thermoluminescence Emission Spectra of Gamma Irradiated Topaz $[Al_2SiO_4 (F,OH)_2]$ / E.G. Yukihiro, T.M. Piters, E. Okuno, R. Melendrez, E.M. Yoshimura, R. Perez-Salas // *Radiation Protection Dosimetry*. 1999. T. 84. № 1–4. C. 265.
327. Magalhães C.M. Use of composites of topaz–glass as TSEE and TL dose-meters / C.M. Magalhães, D.N. Souza, L.V. Caldas // *Radiation Protection Dosimetry*. 2006. №119 (1–4). P. 323.
328. Souza D. N. Performance of pellets and composites and of natural colourless topaz as radiation doseimeters / D. N. Souza, J. F. Lima, M. E. G. Valerio and L. V. E. Caldas // *Radiation Protection Dosimetry*. 2002. V. 100. № 1–4. P. 413.
329. Souza D.N. Evaluation of doses in radiotherapy using solid–state composites based on natural colourless topaz / D.N. Souza, R.A. Meira, J.F. Lima, M.E.G. Valerio, L.V.E. Caldas // *Applied Radiation and Isotopes*. 2003. V. 58. Is. 4. P. 489.
330. Sardar M. TL behavior of topaz–glass composite in various irradiation fields / M. Sardar, D.N. Souza, M. Tufail, L.V.E. Caldas, P.L. Antonio, A.B. Carvalho // *Health Physics*. 2013. V. 105. Is. 2. P. 150.
331. Marques C. Annealing behaviour of natural topaz implanted with W and Cr ions / C. Marques, A. Falcao, R.C. Da Silva, E. Alves // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2000. T. 166–167. C. 204.
332. Souza N. Effects of ion implantation on the thermoluminescent properties of natural colourless topaz / N. Souza, J.F. Lima, M.E.G. Valerio, E. Alves, L.V.E. Caldas // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2002. №191. C. 196.
333. Motohiro Mizuno. Local structure analysis of smoky and colorless topaz using single crystal ^{27}Al NMR / Motohiro Mizuno, Yoji Aoki, Kazunaka Endo, Darius Greenidge // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. №67. C.705.
334. Websten R. *Gems*. London. 1975. 932 p.

335. Платонов А.Н. Природа окраски минералов / А.Н. Платонов. – Киев: Наукова думка, 1976. – 264 с.
336. Саватеев Н.Н. Воздействие ионизирующих излучений на природный топаз / Н. Н. Саватеев, О. Ю. Нартова, А. Ю. Дидык, Г.И. Крылова // Перспективные материалы. 1998. №6. С. 71.
337. Rossman George R. Irradiation of colored gemstones/ George R. Rossman // Int. Gemol. Symp. Prbc.Santa Monica: New York. 1982. – С.91.
338. Schmetzer K. Färbung und Bestrahlungsschäden in elektronenbestrahlten blauen Topasen/ K. Schmetzer // Z. dtsh. gemmol. Ges. 1986. V. 35. № 1–2. P. 27.
339. Ying W. Research on radiation-induced color change of white topaz/W.Ying, G.yong-bao // Radiation Physics and Chemistry. 2002. V. 63. № 3–6. – P. 223.
340. Платонов А.Н. Окраска и термолюминесценция волынских топазов / А.Н. Платонов, В.П. Беличенко // Минерал. сб. Льв.ун-та. 1964. Вып. 4. №18. С. 412.
341. Лейммлен Г.Г. Об окраске двухцветных кристаллов топаза/ Г.Г.Лейммлен, Н.М. Меланхолин // Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. 1951. Вып. 6.
342. Булах А.Г. Общая минералогия / А.Г. Булах. – СПб.: Изд-во СПбУ, 1999. – 356 с.
343. Максимчук В. Г. О собственной люминесценции кислородсодержащих минералов (силикаты) / В.Г.Максимчук, А.Н. Таращан // Кристаллохимия и спектроскопия минералов. Киев: Наукова думка. 1984. – С.69.
344. Антоняк О.Т. О люминесценции монокристаллов топаза / О.Т.Антоняк, М.И. Брилинский, П.К.Вовк, Н.С. Пидзырайло // Конституция и свойства минералов. 1977. Вып. 11. С. 68.
345. Рогожин А.А. О природе люминесценции галоидных и галоидсодержащих минералов / А.А.Рогожин, Б.С.Горобец, С.В. Рябенко // Минералогический журнал. 1982. Т.4. №2. С. 20.

346. Бершов Л.В. Об изоморфизме титана в природных минералах/Л.В. Бершов // Изв. АН СССР, сер. Геологическая. 1970. №12. С. 47.
347. Полисадова Е.Ф. Радиационно–индуцированное поглощение и люминесценция в кристаллах топаза / Е.Ф. Полисадова, В.И. Корепанов, М.В. Коровкин // Тезисы лекций и докладов VII Всероссийской школы–семинара "Люминесценция и сопутствующие явления", Иркутск. 2001. С. 62-64.
348. Самойлович М.И. Электронный парамагнитный резонанс в облученном топазе/ М.И.Самойлович, А.И.Новожилов // Журнал структурной химии. 1965. Т. 6. №3. С. 461.
349. Лисицын В.М. Кинетика разрушения М–центров после облучения электронами в кристаллах MgF_2 / В.М. Лисицын, В.Ю.Яковлев, В.И. Корепанов // Физика твердого тела. 1978. Т.20. №3. С. 731.
350. Силинь А.Р. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном кварце SiO_2 / А.Р.Силинь, А.Н.Трухин. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.
351. Трухин А.Н. К вопросу о природе центров люминесценции (396 и 280 нм) в кварцевом стекле / А.Н.Трухин, А.Г. Боганов, А.М. Праулиньш // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. №3. С.346.
352. Jackson R.A., Valerio M.E.G. A computational study of the structure, lattice and defect properties of pure and doped F– and OH–topaz // Journal of Physics Condensed Matter. 2004. V. 16. N27. P. S2771–S2779.
353. Niu J.–N., Shen S.–S., Liu Z.–S., Feng P.–Z., Ou X.–M., Qiang Y.–H., Zhu Z.–C. Atomistic simulation of topaz: Structure, defect, and vibrational properties // Chinese Physics B. 2015. V. 24. Is.9. P. 096102.
354. Vann Priest. ESR, optical absorption, and luminescence studies of the peroxy–radical defect in topaz / Priest, V., Cowan, D.L., Yasar, H., Ross, F.K. // Physical Review B. 1991. V. 44. №18. P. 9877-9882.
355. Соломонов В.И. Патент на изобретение №2078354 Визуализатор электронного пучка / В.И.Соломонов, С.Г.Михайлов – Заявка 08.08.1995, опубл. 27.04.1997.

356. Рогова В.П. Чароит – новый минерал и новый ювелирно–поделочный камень / В.П.Рогова, Ю.Г.Рогов, В.А.Дриц, Н.Н. Кузнецова // Записки всероссийского минералогического общества. 1978. Вып. 1. С. 94.
357. Евдокимов М.Д. Морфогенетические типы чароита и их ювелирные качества/ М.Д.Евдокимов, А.Г. Булах, А.Б. Борисов // Минералогический журнал. 1985. № 5. С. 24.
358. Rozhdestvenskaya, V.I., Kogure, T., Abe, E., Drits, V.A. A structural model for charoite // Mineralogical Magazine. 2009. V.73. Is. 5. P. 883–890.
359. Яровой П.Н. Лазерная диагностика люминесцирующих веществ. – Иркутск: Ирк. Гостех. ун–т. 1996. – 176 с.
360. Лазерные фосфатные стекла / Алексеев, Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е. и др. Под ред. Жаботинский М.Е. – М.: Наука. 1980.– 352 с.
361. Авакянц Л.И., Бужинский И.М., Корягина Е.И., Суркова В.Ф. Характеристики лазерных стекол (справочный обзор) // Квантовая электроника. 1978. Т.5. №4. С.724–752.
362. Weber M.J. Science and technology of laser glass // J.Non–Crystalline Solids. 1990. V.123. Issues 1–3. P. 208–222.
363. Мак А. А., Сомс Л.Н., Фромзель В.А., Яшин В.Е. Лазеры на неодимовом стекле. М.: Наука, 1990. 288 с.
364. Дмитров Д.А., Загвоздин В.И., Какшин А.Г., Капустин И.А. 10 тВт лазерная пикосекундная установка на фосфатном неодимовом стекле «Сокол–п» / VII Забабахинские научные чтения. Снежинск, 8–12 сентября. 2003.
365. Badziak J., Chizhov S.A., Kozlov A.A., Makowski J., Paduh M., Tomaszewski K., Vankov A.B., Yashin V.E. Picosecond, terrawatt, all – Nd:glass CPA laser system // Optics Communications. 1997. V.134. P. 495–502.
366. Заднепровский Б.И., Еремин Н.В., Пасхалов А.А.Сцинтилляционные стекла для регистрации нейтронов // Новые промышленные технологии. 2007. № 1. С. 32–40.

367. Xin – Yuan Sun. et al. Spectroscopic properties and simulation of white–light in Dy³⁺–doped silicate glass // *Journal of Non–Crystalline Solids*. 2010. V. 356. P. 98–101.
368. Shimin Liu, Gaoling Zhao, Hao Ying at al. Eu/Dy ions co–doped white light luminescence zinc–aluminoborosilicate glasses for white LED // *Optical Materials*. 2008. V.31. N.1. P. 47–50.
369. Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers: 2nd Ed, revised and Expanded / In M. J. F. Digonet, editor. MarcelDekkerInc., NewYork – 2001 p.779.
370. Дианов Е. М. Волоконные лазеры // *Успехи физических наук*. 2004. В. 10. Т. 174. С. 1139—1142.
371. Zhengqing Pan, HaiwenCai, Li Meng et al. Single–frequency phosphate glass fiber laser with 100–mW output power at 1535 nm and its polarization characteristics // *Chinese optics letters*. 2010. V.8, N.1. pp. 52–54.
372. Курков А.С., Дианов Е.М. Непрерывные волоконные лазеры средней мощности // *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34. №10. С. 881–900.
373. Lee Y. W., Sinha S., Digonet M.J.F., and Byer R.L. 20W single–mode phosphate fiber laser // *Optics Letters*. 2006. V.31. No. 22. P. 3255–3257.
374. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А. и др. Сцинтилляционные детекторы нейтронов на базе ⁶Li–силикатного стекла, активированного церием // *Физика твердого тела*. 2005. Т.47. Вып. 8. С.1364–1367.
375. Zanella G., Zannoni R., Dall'Igna R., Polato P., Bettinelli M. Development of a terbium–lithium glass for slow neutron detection // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1995. V. 359. Is. 3. P. 547–550.
376. Nikl M., Nitsch K., Mihokova E., Solovieva N., Mares J.A., Fabeni P., Pazzi G.P., Martini M., Vedda A., Baccaro S. Efficient radioluminescence of the Ce³⁺–doped Na–Gd phosphate glasses // *Appl. Phys. Lett*. 2000. V. 77. P. 2159.
377. Peter Hackenschmied; Wirth Stefan. Method for producing a scintillator and scintillator / DR, CN102194536 (A).

378. Belikov K.N., Grebenyuk N.N., GrishinaYe.V., Yegorova N.L. and other Synthesis and optical properties of phosphate–borate–fluoride glasses doped with rare earth elements // *Functional Materials*. 2010. V. 2. P. 262–265.
379. Егорова Н.Л., Гребенюк Н.Н., Беликов К.Н., Андриященко А.Ю. Получение и радиолюминесцентные характеристики стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ с добавками Ce(III) и Gd(III) // *Теоретическая и экспериментальная физика*. 2011. Т. 47. №6. С. 353–356.
380. Арбузов В.И., Дукельский К.В., Кружалов А.В. и др. Сцинтилляционный детектор нейтронов / Патент (51) МПК G01T1/20. 2006.
381. Классен Н.В., Курлов В.Н., Россоленко С.Н. и др. Сцинтилляционные волокна и наносцинтилляторы для улучшения пространственного, спектрометрического и временного разрешения радиационных детекторов // *Известия РАН. СерияФизическая*. 2009. Т. 73. №10. С.1451–1456.
382. Enke D., Janowsky F., Schwieger W. P. Porous glasses in the 21st century – a shot review // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Т. 60. P. 19–30.
383. Андреева О. В., Обыкновенная И. Е. Нанопористые матрицы НПС–7 И НПС–17 – возможности использования в оптическом эксперименте // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010. Т. 1. № 1. С. 37–53.
384. Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В., Цехомская Т.С., Роскова Г.П.. Запись объемных фазовых голограмм в светочувствительных системах с капиллярной структурой // *Письма в ЖТФ*.1988. Т. 14. Вып.12. С.1060–1063.
385. Chewpraditkul W., Chen D., Yu B., Zhang Q., Shen Y., Nikl M., Kucerkova R., Beitlerova A., Wanarak C., Phunpueok A. Luminescence and scintillation of Eu^{2+} -doped high silica glass // *Phys. Status Solidi RRL*. 2011. N5. P. 40–42.
386. Hang Lin, Bo Wang, Ju Xu, Rui Zhang, Hui Chen, Yunlong Yu, and Yuansheng Wang Phosphor-in-Glass for High-Powered Remote-Type White AC-LED // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6 (23). P. 21264–21269.
387. Асеев В.А., Бибики А.Ю., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никонорова Н.В., Романов А.Е., Тузова Ю.В., Швалева М.А. Неорганические люминофоры в

стекле на основе свинцово–силикатных стекол // Научно–технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014. № 5 (93). С.64–70.

388. Lee Y.K., Lee J.S., Heo J., Im W.B., Chung W.J. Phosphor in glasses with Pb–free silicate glass powders as robust color–converting materials for white LED applications. *Optics Letters*, 2012, vol. 37, no. 15, pp.276–3278.

389. Yie, H., Kim, S., Kim, Y., Kim, H. Modifying optical properties of phosphor–in–glass by varying phosphor size and content // *Journal of Non–Crystalline Solids*. 2017. V. 463.P. 19–24.

390. Peng Y., Li R., Cheng H., Chen Z., Li H., Chen M. Facile preparation of patterned phosphor–in–glass with excellent luminous properties through screen–printing for high–power white light–emitting diodes // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 693. P. 279–284.

391. Allen S.C., Steckl A.J. A nearly ideal phosphor–converted white light–emitting diode // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 92. N14. P. 143309.

392. Kalbus E.G. ph.d.Thesis.Wisconsin Univ. – 1957.

393. Higazy A.A., Bridge B. Elastic constants and structure of the vitreous system $\text{Co}_3\text{O}_4\text{–P}_2\text{O}_5$ // *J. Non–Crys.Solids*. 1985. V.72. Is. 1. P. 81–108.

394. Abdel Kader A., Higazy A.A., and Elkholy M.M. Compositional dependence of infrared absorption spectra studies for $\text{TeO}_2\text{–P}_2\text{O}_5$ and $\text{TeO}_2\text{–P}_2\text{O}_5\text{–Bi}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 1991. V. 2. P. 157.

395. Khafagy A. H. et al. Infrared spectra and composition dependence investigations of the vitreous $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ system // *J. Material science*. 1992. V. 27. P. 1435.

396. Corbridge D. E. C and Lowe E.J. The infra–red spectra of some inorganic phosphorus compounds. Part 1 // *J. Chem. Soc*. 1954. V. 493. P. 493–502.

397. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. The infra–red spectra of inorganic phosphorus compounds. Part II. Some salts of phosphorus oxy–acids // *J. Chem. Soc*. 1954. V. 493. P. 4555–4564.

398. Munia Ganguli, K. J. Rao. Studies of ternary $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{–Li}_2\text{O–P}_2\text{O}_5$ glasses // *J. Non–Crys. Solids*.1999. V. 243. Is. 2–3. P. 251–267.

399. Van Wazer J.R. Phosphorus and its Compounds. V. 1, Interscience, New York, 1958.
400. Munia Ganguli, K. J. Rao. Studies of ternary $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses // J. Non-Crys. Solids. 1999. V. 243. Is. 2–3. P. 251–267.
401. Sales B. C. et al. Structure of zinc polyphosphate glasses // J. Non-Crys. Solids. 1998. V. 226. Is. 3. P. 287–293.
402. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М. Радиационные дефекты в стеклах. М.: Энергоиздат, 1982, 184 с.
403. Бочарова Т.В. Кинетика накопления и распада парамагнитных центров в гамма-облученных активированных фосфатных стеклах // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 9. С. 1578–1585.
404. Moncke D. and Ehrt, D. Irradiation induced defects in glasses resulting in the photoionization of polyvalent dopants Optical Materials // Opt. Mater. 2004. V. 25. Issue 4. P. 425–437.
405. Ehrt D., Ebeling P., Natura U. UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses // J. Non-Crys. Solids. 2000. V. 263–264. P. 240–250.
406. Ebendorff-Heidepriem, H. Ehrt, D. Effect of europium ions on X-ray-induced defect formation in phosphate containing glasses // Optical Materials.– 2002 – Opt. Mater. V.19, Issue 3, PP. 351–363.
407. Ebeling, P. Ehrt, D. Friedrich, M. X-ray induced effects in phosphate glasses // Optical Materials. 2002. V. 20. Is. 2. P.101–111.
408. Барышников В.И., Щепина Л.И., Колесникова Т.А., Мартынович Е.Ф. Широкоплоское малоинерционное свечение оксидных монокристаллов, возбуждаемое мощными пучками электронов // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 6. С. 1888.
409. Lokeswara Reddy G. V., RamaMoorthy L., Jamalaih B. C., Sasikala T. Preparation, structural and luminescent properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4: \text{Dy}^{3+}$ phosphor for white light-emission under UV excitation // Ceramics Intern. 2013. Vol. 39. P. 2675–2682.

410. Inokuti M., Hirayama F. J. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence // *Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 1978.
411. Басиев Т.Т., Воронько Ю.К., Мамедов Т.Г. и др. Процессы релаксации возбуждения метастабильных уровней редкоземельных ионов в кристаллах / в Сб. Спектроскопия кристаллов. Наука, 1975. С. 155.
412. Lisitsyn V.M., Polisadova E. F., Othman H. A. Spectroscopic properties of Dy^{3+} doped phosphate glass // *Modern Technique and Technologies (MTT–2009): Proceedings of the 15th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists – Tomsk, TPU, May 4 – 8, 2009.* Tomsk: TPU Press, 2009. .P 94–96.
413. Capobianco J. A. Proulx P. P. Absorption and emission spectroscopy of Eu^{3+} in metaphosphate glasses // *Phys. Rev. B.* 1990. V.42. P. 5936.
414. Babu P. Jayasankar, C.K. Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses // *Physica B.* 2000. V. 279. P. 262.
415. Reisfeld R. Zigansky E. and Gaft M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals // *Mol. Phys.* 2004. V.102. P.1319.
416. Nageno Y. Effect of modifier ions on fluorescence and absorption of Eu^{3+} in alkali and alkaline earth silicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 169. P. 288.
417. Goërlle–Walrand C. et al. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North–Holland, Amsterdam, (Chapter 167). 1998. V.25.
418. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare–Earth Ions // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. P. 750.
419. Kaminskii A.A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes. Chemical Rubber Company Press, Boca Raton, FL, 1996.
420. Goërlle–Walrand C. et al. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North–Holland, Amsterdam, (Chapter 167). 1998. V.25.
421. Jørgensen C.K., Judd B.R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides // *Molecular Physics.* 1964. V.8. Is. 3. P. 281-290.
422. Ofelt G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions // *J. Chem. Phys.* 1962.V. 37. P. 511.

423. Ebendorff H., Ehrt D. Spectroscopic properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 208. P. 205.
424. Fu-Shan Wen, Xu Zhao, Hua Huo, Jie-Sheng Chen, E Shu-Lin, Jia-Hua Zhang Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of ZnWO_4 and Eu^{3+} -doped ZnWO_4 // *Materials Letters*. 2002. V. 55. Is. 3. P. 152–157.
425. Qilin Dai, Hongwei Song, Xue Bai, Guohui Pan, Shaozhe Lu, Tie Wang, Xinguang Ren and Haifeng Zhao Photoluminescence Properties of $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals Prepared by a Hydrothermal Method // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. N21. P. 7586–7592.
426. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Шмытько И.М. Спектральные характеристики различных структурных модификаций $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. Вып. 1. С.19–27.
427. Nieuwproort W. C. and Blasse G. Linear crystal-field terms and the $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ transition of the Eu^{3+} ion // *Solid State Commun*. 1966. V 4. P. 227.
428. Dexter D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids // *Chem. Phys*. 1953. V. 21. P. 836.
429. Sparks M. Two-Magnon Processes in Ferromagnetic Relaxation // *Phys. Rev. Lett*. 1962. V. 8. P. 54–55.
430. Галанин М.Д., Франк И.М. Тушение флуоресценции средой, поглощающей свет // *Журнал экспериментальной и теор. Физики*. 1951. Т. 21. №2. С.114–120.
431. Аппен А.А. Химия стекла. – Л., Химия, 1974. – 352 с.
432. Галант Е.И., Карапетян Г.О. – В кн. *Стеклообразное состояние*. Л. Наука, 1971, с. 186.
433. Monteil A., Chaussedent S., Alombert-Goget G., etc. M. Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. Vol. 348. P. 44–50.

434. Pisarska W. A. et al. Transition metal (Cr^{3+}) and rare earth (Eu^{3+} , Dy^{3+}) ions used as a spectroscopic probe in compositional-dependent lead borate glasses // *J. Alloys and Compounds*. 2009. V. 484. P. 45–49.
435. Bhaumik M.L. Relaxation in Europium Chelates // *The Journal of Chemical Physics*. 1964. V. 41. P. 574–575.
436. Brow R.K. The structure of simple phosphate glasses // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 2000. V. 263&264. P. 1–28.
437. Вайнштейн И. А. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO_2 / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Ю. В. Щапова // *Физика твердого тела*. 2000. Т. 42. № 2. С. 224–229.
438. Henderson D. O. Optical and infrared spectra of thermally annealed Pb implanted SiO_2 glasses / D. O. Henderson, S. H. Morgan, R. Mu, R. H. Magruder III, T. S. Anderson, J. E. Wittig, R. A. Zuhr // *SPIE*. 1992. V. 1761. P. 191–199.
439. Вайнштейн И. А. Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов // *Физика и химия стекла*. 1999. Т. 25. № 1. С. 85–95.
440. Tanaka K. Two-phonon optical absorption in PbO-SiO_2 glasses / K. Tanaka, N. Yamada, M. Oto // *Applied physics letters*. 2003. Vol. 83. №.15. P. 3012–3014.
441. Зацепин А. Ф. Локализованные валентные состояния в фотостимулированной экзоэлектронной эмиссии свинцовосиликатных стекол / А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Ю. В. Щапова // *Радиотехника и электроника*. 1992. № 2. С. 326–333.
442. Щапова Ю. В. Экзоэмиссионная активность и структурные особенности неупорядоченных матриц PbO - SiO_2 / Ю. В. Щапова, А. Ф. Зацепин // *Известия академии наук СССР. Серия физическая*. 1988. Т. 52. № 8. С. 1614–1618.
443. Oprea, I.-I., Hesse, H., Betzler, K. Luminescence of erbium-doped bismuth-borate glasses // *Optical Materials*. 2006. V. 28. Is.10. P. 1136–1142.
444. Гапонцев В.П. Спектрально-люминесцентные свойства фосфатных, боро- и фторофосфатных стекол, активированных эрбием / Гапонцев В.П., Гро-

МОВ А.К., ИЗЫННОВ А.А., КРАВЧЕНКО В.Б. и др. Сб. «Спектроскопия кристаллов», Наука, 1975. С. 337.

445. Auzel F.E. Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfer // Proceedings of the IEEE. 1973. V.61. N6. P. 758-786.

446. Venkatramu V. et al. Fluorescence properties of Eu^{3+} ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and lead // SpectrochimicaActa Part A. 2006. V. 63. P. 276–281.

447. Miniscalco W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. / In M. J. F. Digonet, editor. Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers: 2nd Ed. Marcel Dekker Inc., New York. 2001. – p.779.

448. Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals – Interscience Publishers, New York, 1968.

449. Nikl M., Mares J.A., Mihokova E., Nitsch K., Solovieva N., Babin V., Krasnikov A. Radio- and thermoluminescence and energy transfer processes in $\text{Ce}^{3+}(\text{Tb}^{3+})$ -doped phosphate scintillating glasses // Radiation Measurements. 2001. V. 33. №5. P. 593–596.

450. Zhua L., Lua A., Zuoa C., Shenb W. Photoluminescence and energy transfer of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped oxyfluoride aluminosilicate glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 7789 – 7793.

451. Pushpal Ghosh, Arik Kar and Amitava Patra Energy transfer study between Ce^{3+} and Tb^{3+} ions in doped and core-shell sodium yttrium fluoride nanocrystals // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 1196–1202.

452. Zuo C.G., Lu A., Zhu Li. Luminescence of Ce/Tb ions in lithium-barium-aluminosilicate oxyfluoride glasses // Material Science and Engineering B. 2010. V. 175. P. 229–232.

453. Shapochkin G.M., Mikhailin, V.V. Vacuum ultraviolet spectroscopy of pure and Ce^{3+} -doped $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ // Journal of Surface Investigation. 2010. V. 4. Is. P. 675–677.

454. Karimov D.N., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I., Sobolev B.P., Bezhanov V.A., Chernov S.P., Shapochkin G.M. Investigation of multicomponent fluoride optical

materials in the UV spectral region: I. Single crystals of $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$) solid solutions // *Crystallography Reports*. 2006. V. 51. Is. 6. P. 1009–1015.

455. Wang T., Shen C., Peng Q., Wang S., Chen G. Novel luminescence behaviors of Ce/Tb co-doped phosphate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 2011. V. 357. P. 2440–2442.

456. Ligang Zhu, Anxian Lu Chenggang Zuo Weiqun Shen Photoluminescence and energy transfer of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped oxyfluoride aluminosilicate glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V.509. P.7789– 7793.

457. Dongbing He, Chunlei Yu, Jimeng Cheng, Shunguang Li, Lili Hu Effect of Tb^{3+} concentration and sensitization of Ce^{3+} on luminescence properties of terbium doped phosphate scintillating glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V.509. P. 1906–1909.

458. Bei J., Qian G., Liang X., Yuan S., Yang Y., Chen G. // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 1195.

459. Полисадова Е. Ф. Сцинтилляционные литиево–фосфатно–боратные стекла, активированные РЗИ / Е. Ф. Полисадова, Д. Т. Валиев, К. Н. Беликов, Н. Л. Егорова // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. №. 1. С. 132.

460. Полисадова Е. Ф. Влияние ионов Ce^{3+} на спектрально–кинетические характеристики фосфат–боратных стекол активированных редкоземельными ионами/Д. Т. Валиев, Е. Ф. Полисадова, К. Н. Беликов, Н. Л. Егорова // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 116. №. 5. С. 732.

461. Naresh V., Buddhudu S. Energy transfer based enhanced red emission intensity from (Eu^{3+} , Tb^{3+}): LFBCd optical glasses // *Journal of Luminescence*. 2013. V.137. P. 15–21.

462. Guo H., Li F., Wei R., Zhang H., Ma C. Elaboration and luminescent properties of Eu/Tb co-doped GdPO₄-based glass ceramics for white LEDs // *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. V. 95. N4. P. 1178–1181.

463. Moran M., Stanley D. May, P., Richardson, F.S. Measurement and analysis of electronic energy transfer between Tb^{3+} and Eu^{3+} ions in $\text{Cs}_2\text{NaY}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{Cl}_6$ // *Chemical Physics*. 1994. V. 186. N1. P. 77–103.

464. Li Z., Zeng J., Zhang G., Li Y. A new promising phosphor, $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178. N12. P. 3624–3630.
465. Zhao S., Xin F., Xu S., Deng D., Huang L., Wang H., Hua Y. Luminescence properties and energy transfer of Eu/Tb ions codoped aluminoborosilicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. N11–13. P. 2424–2427.
466. Mares J.A., Nikl M., Nitsch K., et al. A role of Gd^{3+} in scintillating processes in Tb-doped Na–Gd phosphate glasses // *Journal of Luminescence*. 2001. V. 94–95. P. 321–324.
467. Changyu Shen, Chuan Zhong, Jiangzhou Ming $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ nanophosphor for white light emitting diodes // *Journal of Experimental Nanoscience*. 2011. V. 1–7. P. 54–60.
468. Chewpraditkul W., X. He, D. Chen, Y. Shen, Q. Sheng, B. Yu, M. Nikl, R. Kucerkova, A. Beitlerova, C. Wanarak, and A. Phunpueok Luminescence and scintillation of Ce^{3+} -doped oxide glass with high Gd_2O_3 concentration // *Phys. Status Solidi A*. 2011. V. 208. No. 12. P. 2830–2832.
469. Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S. et al. Vacuum ultraviolet 5d–4f luminescence of Gd^{3+} and Lu^{3+} ions in fluoride matrices // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 075111.
470. Огородников И.Н., Пустоваров В.А., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Динамика электронных возбуждений и перенос энергии в боратах лития–гадолиния, легированных редкими землями // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1620–1622.
471. Nikl M., Nitsch K., Mihokova E., Solovieva N., Mares J.A., Fabeni P., Pazzi G.P., Martini M., Vedda A., Baccaro S. Efficient radioluminescence of the Ce^{3+} -doped Na–Gd phosphate glasses // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. P. 2159.
472. Yang Z., Lin J.H., Su M.Z., Tao Y., Wang W. Photon cascade luminescence of Gd^{3+} in $\text{GdBaB}_9\text{O}_{16}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. V. 308. Is. 1–2. P. 94–97.

473. Feofilov S. P., Zhou Y., Seo H. J., Jeong J. Y., Keszler D. A. and Meltzer R. S. Host sensitization of Gd^{3+} ions in yttrium and scandium borates and phosphates: Application to quantum cutting // *Physical Review B*. 2006. V. 74. P. 085101.
474. Mal'chukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B., Shamirzaev T.S., Petite G. Luminescence of aluminoborosilicate glasses doped with Gd^{3+} ions // *Physics of the Solid State*. 2010. V. 52. Is. 9. P. 1919–1924.
475. Zatsepin D. A., Zatsepin A. F., Solomonov V. I. and Cholakh S. O. Pulsed Cathodoluminescence and Vibrational Structure of Localized Electronic States in Alkali Silicate Glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. No. 5. P. 400–405.
476. Tian Z., Liang H., Han B., Su Q., Tao Y., Zhang G., Fu Y. Photon Cascade Emission of Gd^{3+} in $Na(Y,Gd)FPO_4$ // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V.112. N12. P. 524.
477. Wegh R. T. Vacuum–ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd^{3+} in $LiYF_4$ / R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmäki, and J. Hölsä // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 13841.
478. Потапов А.С., Родный П.А., Михрин С.Б., Магунов И.Р. Люминесцентные свойства празеодима в некоторых фторидах // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. Вып. 8. С. 1386-1388.
479. Родный П.А. Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах // *Оптика и Спектроскопия*. 2000. Т. 89. №4. С. 609-616.
480. Полисадова Е.Ф. Особенности импульсной катодолуминесценции фосфат-борат-флюоридных стекол легированных редкоземельными элементами / Беликов К.Н., Егорова Н.Л., Полисадова Е.Ф., Валиев Д.Т. // *Известия вузов. Физика*. 2012. Т. 55. №. 6/2. С. 100-106.
481. Нижанковский С.В., Данько А.Я. и др. Выращивание и люминесцентные свойства лютеций-гадолиниевого граната, активированного ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} // *Физика твердого тела*. 2011. Т.53. №1. С. 121-124.
482. Полисадова Е. Ф. Кинетика люминесценции иона Eu^{3+} в фосфатных стеклах различного состава при фото- и электронном возбуждении / Е. Ф. Полисадова, А. С. Хосам, Д. Т. Валиев // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 121. №. 4. С. 536.

483. Полисадова Е. Ф. Влияние соактиваторов на спектрально-кинетические характеристики люминесценции сцинтилляционных стекол, активированных ионами тербия / Д. Т. Валиев, Е. Ф. Полисадова // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. №. 4. С. 541.

484. Polisadova E.F. Decay kinetics and energy transfer in ternary phosphate glass doped Eu and Eu/Dy/ E.F. Polisadova, K. Otman // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 110. 012045.

485. Polisadova E. F. Luminescence spectroscopy of scintillating glasses doped with Tb³⁺/Ce³⁺ with different concentrations of cerium under photo-and electron excitation / D. T. Valiev, E. F. Polisadova, S. A. Stepanov, K. N. Belikov, N. L. Egorova, K.Othman, V. A. Vaganov // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 162. P. 128.

486. Полисадова Е. Ф. Влияние соотношения Li₂O:ZnO на кинетику катодлюминесценции и оптические свойства фосфатных стекол, активированных Dy³⁺ / Е. Ф. Полисадова, Х. С. Отман, В. М. Лисицын // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. №. 2. С. 179.

487. Полисадова Е. Ф. Кинетика люминесценции Eu³⁺ в фосфатных стеклах при возбуждении электронным пучком / Е. Ф. Полисадова, Х. С. Отман // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. №. 7/2. С. 99.

488. Polisadova E. F. The effect of temprature and irradiation dose on the luminescence properties of Eu³⁺ doped phosphate glass/ V. M. Lisitsyn, E. F. Polisadova, H. S. Othman // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. №. 12/3. С. 48.

489. Polisadova E. F. Effects of matrix composition and Eu³⁺ concentration on the Luminescence properties in phosphate glass/ E. F. Polisadova, K. Otman, V. M. Lisitsyn // Functional Materials. 2013. Vol. 20. №. 3. P. 290.