

На правах рукописи



Полисадова Елена Федоровна

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

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск — 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ, Лисицын Виктор Михайлович

Официальные оппоненты:

Непомнящих Александр Иосифович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН «Института геохимии им. А.П. Виноградова» СО РАН, заслуженный деятель науки РФ

Вайнштейн Илья Александрович, доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физических методов и приборов контроля качества ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Шамирзаев Тимур Сезгирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник; ведущий научный сотрудник лаборатории молекулярно-лучевой эпитаксии соединений АЗВ5 ФГБУН «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова» СО РАН

Ведущая организация: ФГБУН «Институт электрофизики» УрО РАН

Защита состоится 27 12 2017 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте:

<http://portal.tpu.ru:7777/council/909/worklist>

Автореферат разослан 27 10 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета: Коровкин Михаил Владимирович



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. Луцка, Э.Д. Алукера и др. [1–5]. Представления о моделях люминесцирующих центров, о процессах передачи энергии возбуждения (ЭВ) в веществе формировались на модельных кристаллах – объектах с простой структурой, щелочно-галоидных кристаллах, фторидах щелочно-земельных металлов с контролируемой дефектностью [3–5]. Внимание исследователей в основном было сосредоточено на физических эффектах, связанных с наличием изолированных точечных дефектов. При низких концентрациях дефектов (меньше одного дефекта на 10^5 атомов) дефекты существуют независимо друг от друга и не взаимодействуют между собой в большинстве систем. 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. 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 [6,7]. Поэтому можно предположить, что дефекты в таких, сильнодефектных 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 [8]. Комплексы 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 [9, 10]. В [11] выявлено, что экситоны с высокой эффективностью локализуются около дефектов решетки. Радиационное облучение способствует образованию агрегатных центров вследствие увеличения концентрации радиационных дефектов при воздействии ионизирующего излучения. Т.о., 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.

Объекты и методы исследований

Поставленные задачи определяют выбор объектов для исследований. Были выбраны несколько групп материалов, в которых возможно формирование сложных комплексов дефектов и их многообразных структурных вариаций. Исследования 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 . Существует потребность в синтезе сцинтилляторов и люминофоров в новой форме – в наноструктурированном виде, с размерами частиц менее 1 мкм для создания композиционных материалов. В связи с развитием технологий наноматериалов, актуальным является исследование 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 закономерности 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 ЭВ центрам свечения и центрам окраски. Выбранные 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 [12].

Временные характеристики процесса поглощения энергии возбуждения, переноса ее центрам свечения и релаксации возбужденного состояния центра определяются структурой материала, его дефектным составом. Изучение быстропротекающих релаксационных процессов с временным разрешением наиболее эффективно с применением методов люминесцентной и абсорбционной спектроскопии. Временное разрешение ограничено длительностью возбуждающего импульса. Процесс возбуждения, передача энергии радиации матрице, протекают за время 10^{-15} – 10^{-14} с, затем происходит термализация ЭВ, захват ЭВ центрами свечения, ловушками, преобразование ЭВ в автолокализованные и локализованные состояния, их миграция и захват центрами свечения, излучательная или безызлучательная релаксация. 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 достаточно хорошо поставлена техника генерации импульсов 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 ма-

териалов методами спектрометрии 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 крупные комплексные дефекты с большим сечением захвата электронных возбуждений, в структуру которых входят дефектные кислородные тетраэдры, примесные и собственные дефекты.

2. Впервые проведены комплексные исследования кристаллов вольфраматов цинка, «чистых» активированных, в нано- и микроструктурном состоянии при импульсном фото- и электроном возбуждении. Установлена зависимость кинетики затухания люминесценции от размера кристаллита. Показано, что тип легирующей примеси в кристаллах вольфрамата кадмия не влияет на спектральные характеристики люминесценции.

3. Получены спектральные и кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции карбонатов и силикатов, устанавливающие общие закономерности в проявлении люминесцентных свойств важнейших групп минералов и иденти-

фикационные признаки для конкретного типа минерала и существенно дополняющие базу данных характеристик природных кристаллов.

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

5. Впервые экспериментально показано, что в кристаллах исландского шпата, топаза наводится спектр переходного поглощения под воздействием сильноточного электронного пучка.

6. Разработан новый способ люминесцентного анализа, позволяющий в совокупности анализировать спектральные и кинетические характеристики затухания свечения и изменение спектра излучения после окончания возбуждающего импульса.

Научно-практическая значимость

В результате выполнения работы решена крупная 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 ЭВ в веществе.

Сформирована база данных по спектральным и временным характеристикам катодолюминесценции нескольких важнейших групп минералов – карбонатам и силикатам. Данные характеристики используются 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.

Закономерности влияния состава стеклянной матрицы, условий легирования, на спектрально-кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции, полученные для фосфатных и фосфат-боратных стекол методами спектрометрии в 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, отличную от матрицы пространственную и энергетическую структуру, имеют 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-фосфат-боратных 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, существенно дополняют базу данных диагностических характеристик и типоморфных свойств минералов.

Степень достоверности и апробация результатов

Защищаемые научные положения 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, использованием 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 гг., Томск; 2009, Астана); Международная конференция по электронно-пучковым технологиям ЕВТ (2003, Варна); Международная конференция «Катодолюминесценция в геологических науках» (2001, Фрайберг); Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной 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 (Халле 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); Международный Феофиловский симпозиум «Спектроскопия кристаллов с редкоземельными элементами и ионами переходных металлов» (2013, Ка-

зань, 2015 Санкт-Петербург); Международная конференция «Стекло: наука и практика» (2013, Санкт-Петербург); Международная физическая конференция (5th International Scientific Conference on Physics), (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 нанодфектов 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, Web of Science (в том числе 3 статьи в журналах с импакт-фактором >1), в двух монографиях, 1 патенте РФ и 58 статьях и тезисах докладов в материалах Всероссийских и международных конференций.

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); 2) «Формирование мощных лазерных импульсов излучения фемто-наносекундной длительности и их применение в различных технологиях» ФЦП программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы научно-исследовательские работы (гос. контр. 02.740.11.0560); 3) "Исследование физических процессов в материалах под воздействием импульсных энергетических по-

токов", 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 таблиц, 489 библиографических ссылок.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, обозначены экспериментальные и аналитические задачи для ее достижения; описана научная и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе приведен краткий обзор представлений о процессах образования комплексных дефектов в неорганических оптических материалах, о моделях агрегатных центров в ионных кристаллах, кластеризации точечных дефектов в полупроводниках. Рассмотрены модели дефектных центров в оксидных стеклах, в том числе активированных; особенности люминесценции кислород-содержащих материалов. Анализ современного состояния показал необходимость формирования новых подходов к описанию моделей дефектных оптически-активных центров в многокомпонентных материалах со сложной структурой.

Вторая глава посвящена описанию методов и техники катодолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением. Описаны аспекты использования высокопоточного электронного пучка (СЭП) для исследования процессов дефектообразования, возбуждения и релаксации свечения. Приведено техническое описание исследовательских установок, используемых в работе: на базе наносекундного ускорителя электронов на вакуумном диоде типа ГИН-600, на базе субнаносекундного ускорителя на газовом диоде СЛЭП-150. Изложена методика проведения эксперимента и регистрации данных с высоким временным разрешением с применением ФЭУ, монохроматора, высокоскоростного осциллографа, а также с использованием оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048. Проведена оценка искажения кинетики вспышки импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) при измерениях с временным разрешением методом моделирования с использованием интеграла свёртки в среде LabVIEW с применением модуля MathScript [A1, A2].

Обоснована методика спектрально-люминесцентного анализа с исполь-

зованием для возбуждения свечения СЭП, информационно-аналитические возможности методики продемонстрированы на примере анализа минералов [А3-А8]. Использование в качестве информационной характеристики набора относительных зональных коэффициентов $K_i(t)$ (ОЗКИ), обеспечивает получение данных в комплексе о спектральном составе ИКЛ, его изменении, и о временных параметрах затухания во всем практически значимом спектральном диапазоне:

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

где $K_i(t)$ —ОЗКИ 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.

Высокое временное разрешение и неселективность возбуждения обеспечиваются применением СЭП и высокоточной регистрирующей аппаратурой. Регистрация в спектральных зонах обеспечивает как высокий уровень сигнала, так и возможность индивидуального подхода при разработке методики анализа для определенного типа материалов, а также возможность автоматизации регистрации и анализа данных.

В **третьей главе** изложены результаты исследования ИКЛ вольфраматов металлов и композитов на их основе [А9-А18]. Были изучены кристаллы и наноструктурированные материалы CdWO_4 , ZnWO_4 , CaWO_4 , CaMoO_4 , как «чистые», так и с примесями. Обоснована возможность существования нанодефектов в структуре вольфраматов металлов.

Результаты показывают, что спектрально-кинетические характеристики ИКЛ и фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов CdWO_4 , $\text{CdWO}_4:\text{Li}$, $\text{CdWO}_4:\text{Li/Bi}$ слабо зависят от их примесного состава (рис. 1). 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 [А9, А10]. 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 CdWO_4 , в кинетике затухания регистрируются быстрая и медленная компоненты с $\tau < 1$ мкс, и ~ 16 мкс.

В наносекундном временном диапазоне спектральные и временные характеристики ИКЛ подобны, наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}}=380$ нм и $\tau \sim 30$ нс. Установлено, что легирование кристаллов вольфрамата кадмия литием и/или висмутом не является прямой причиной изменения световыхода (СВ).

Средняя величина относительного СВ составляет 1, 1.09, 0.97 для кристаллов CdWO_4 , $\text{CdWO}_4:\text{Li}$, $\text{CdWO}_4:\text{Li},\text{Bi}$ соответственно. Из этого следует, что непосредственно примесные центры не участвуют в процессе люминесценции, однако центр люминесценции (ЦЛ), наиболее вероятно, находится в области, где имеются локальные структурные нарушения. В кристаллах CdWO_4 , обладающих рыхлой структурой с решеткой вольфрамита и имеющих вакансионное разупорядочение из-за трудности поддержания стехиометрии состава в процессе роста высока вероятность образования крупных комплексных дефектов, в составе которых могут быть вводимые при-

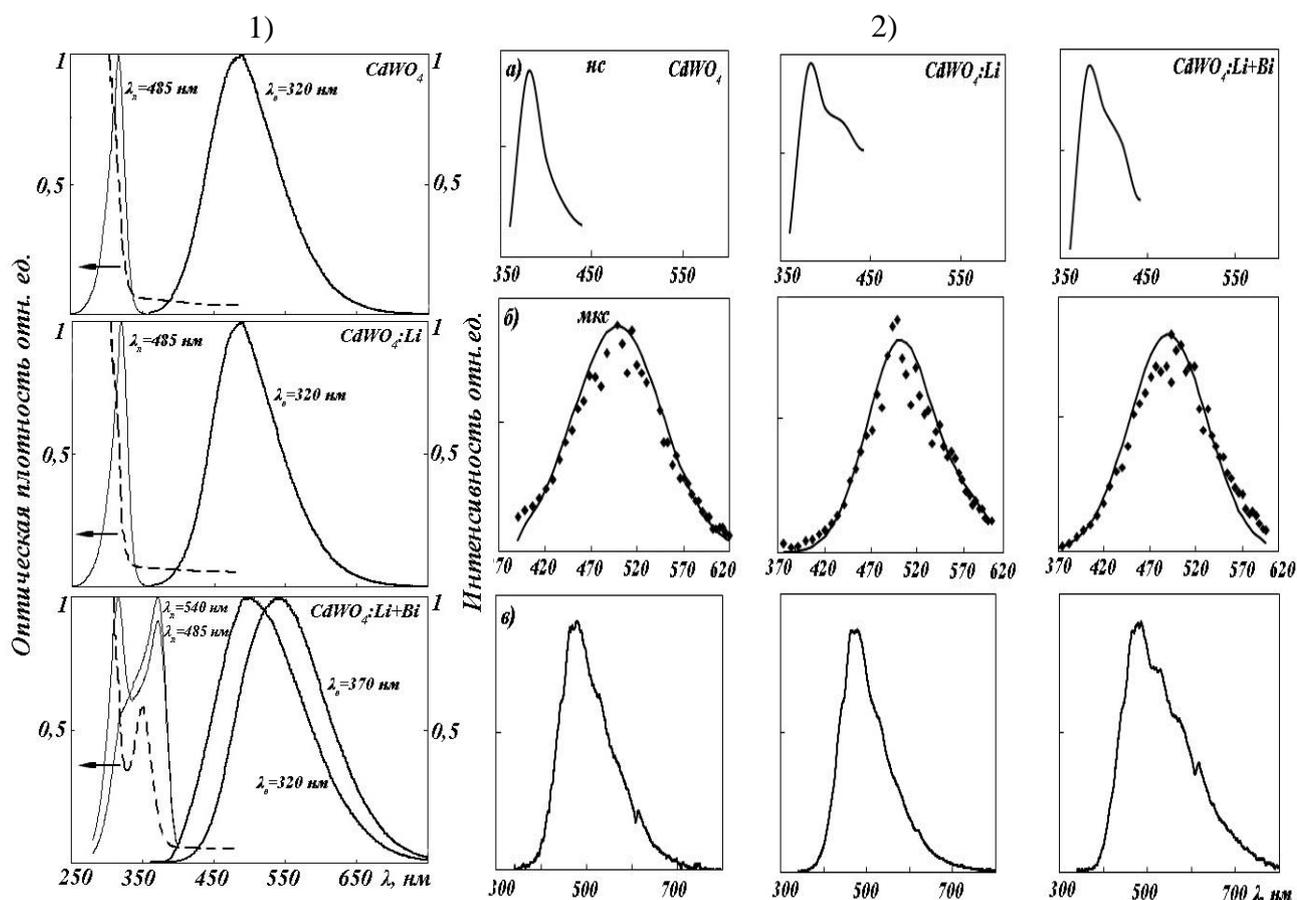


Рисунок 1 – Спектры поглощения (штрихи), возбуждения, ФЛ (1) и ИКЛ (2) кристаллов вольфрамата кадмия. ИКЛ измерены через 20 нс (а), 2 мкс (б)

меси, кислород-вольфрамовые комплексы и собственные дефекты решетки. Такой дефект может иметь протяженность, соответствующую пяти межионным расстояниям, и, соответственно, нанометровые размеры. Сечение захвата ЭВ таких дефектов будет на несколько порядков больше сечения захвата для точечных дефектов. При минимальной концентрации нанодфектов в CdWO_4 , отражающей нестехиометрию кристалла, равной $10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$ среднее расстояние между нанодфектами может составлять $10 \dots 5 \text{ нм}$. ЭВ создаются в матрице, с высокой вероятностью оказываются в нанодфекте и передают энергию центру свечения.

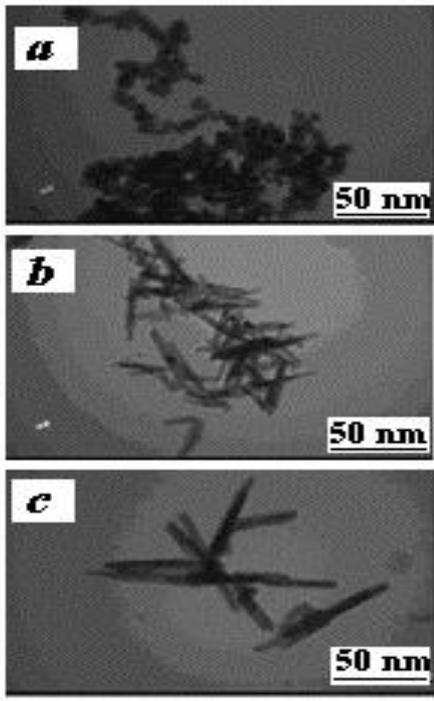


Рисунок 2 - SEM ZnWO₄,
pH 6.2(a), 8 (b) и 9,5 (c)

Исследовались монокристаллы ZnWO₄, чистые и активированные ионами Eu³⁺, и композитные материалы (KM) на основе порошков ZnWO₄ (полимерная матрица СКТН-мед с внедренными нано- и микрочастицами ZnWO₄ различной морфологии и размерности) (таб. 1) [A11-A13].

Для образцов с наноразмерными частицами ZnWO₄ максимум интенсивности спектра, измеренного в наносекундном диапазоне после возбуждения СЭП, лежит в области 400-410 нм (рис. 3). В спектре ИКЛ монокристалла и KM с перетёртыми кристаллами ZnWO₄ наблюдается полоса свечения $\lambda_{\max}=490$ нм. После затухания наносекундного свечения, в образцах с наночастицами также проявляется полоса на 490 нм с характеристиками, аналогичными свечению монокристалла ZnWO₄. В кинетике ИКЛ присутствует длин-

новременной компонент, однако для образцов KM с наночастицами его интенсивность по отношению к «быстрой» составляющей достаточно слабая. В областях $\lambda \sim 410$ нм и $\lambda \sim 490$ нм для образцов композитных материалов доминирует коротковременное свечение. Спад интенсивности ИКЛ в основной полосе на 490 нм для монокристалла происходит по закону, близкому к экспоненциальному с $\tau \sim 26$ мкс.

Таблица 1 – Характеристики образцов композитных материалов с нано- и микрочастицами ZnWO₄ и монокристалла ZnWO₄

№, обозначение	Размер и морфология включений	Метод синтеза	Описание	
ZWO	–	метод Чохральского	монокристалл	
ZWO-25G	зерна, Ø 25 нм	гидротермальный синтез	композит: пленка с внедренными нано- и микрокристаллами	
ZWO-100R	стержни, 50–100 нм, Ø5–7 нм			pH 6,2
ZWO-200R	стержни 150–200 нм, Ø10 нм			pH 8
ZWO-250H	≥ 250 нм	перетёртый монокристалл		
ZWO-250M	≤ 250 мкм	перетёртый монокристалл		
СКТН-мед	–	–	синтетич. кремнийорганический каучук	

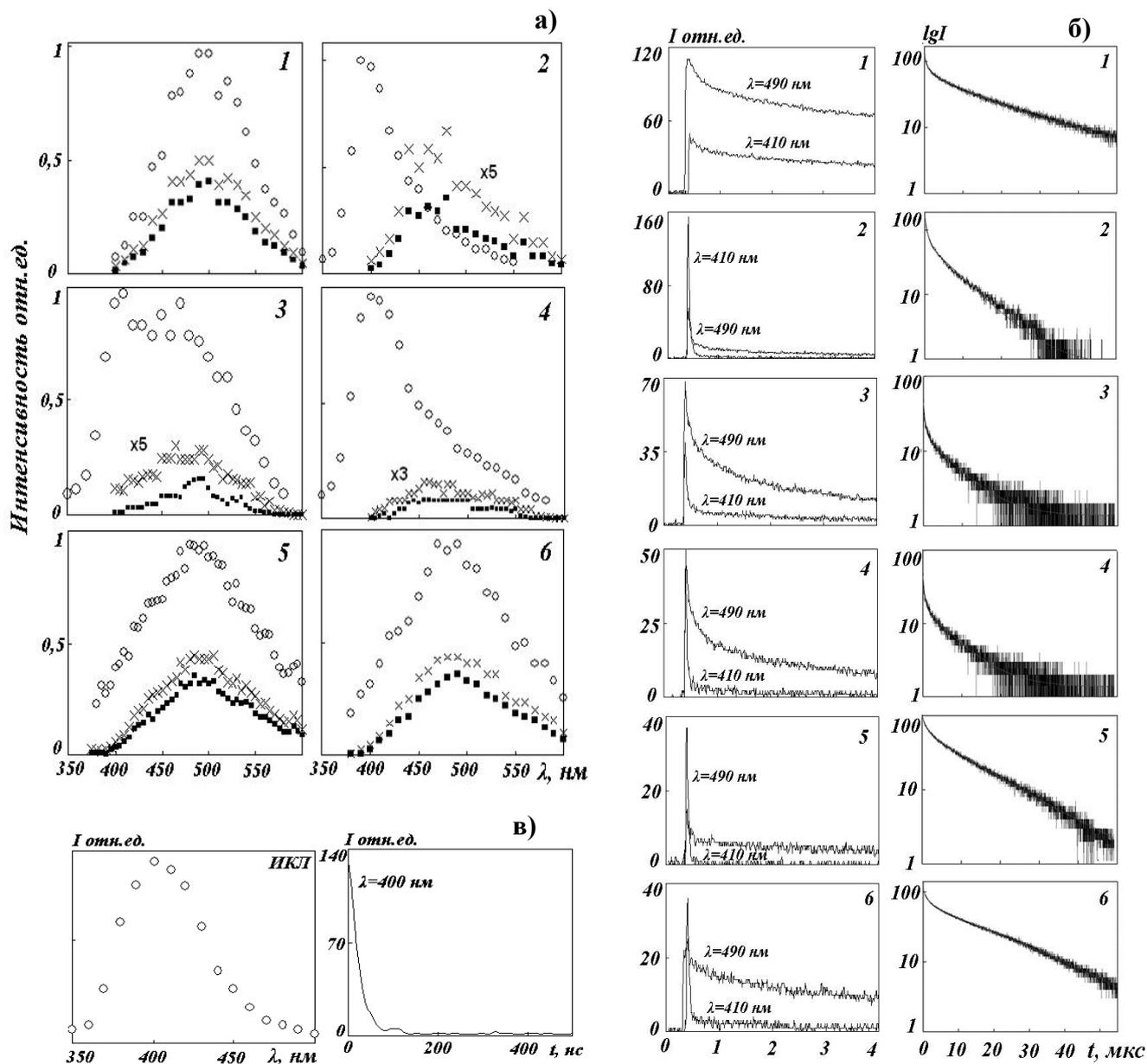


Рисунок 3 – Спектры (а) и кинетики (б) ИКЛ кристалла $ZnWO_4$ (1) и композитных материалов (2-6) и полимерной матрицы СКТН-мед (в), измеренные через 100 нс (○), 5 мкс (×) и 10 мкс (■). 2 - ZWO-25G; 3 – ZWO-100R; 4 – ZWO-200R; 5 – ZWO-250H; 6 – ZWO-250M

В образцах с частицами размером 250 нм и 250 мкм кинетика имеет характер, подобный кинетике люминесценции монокристалла $ZnWO_4$. Медленная стадия релаксации для образцов ZWO-250H и ZWO-250M описывается постоянными времени 13 и 15 мкс; τ для образцов ZWO-25G, ZWO-100R и ZWO-200R составляют 5, 7, 7 мкс соответственно. Наблюдается некоторое различие в характере кинетики образцов, содержащих частицы в виде зерен и в виде стержней. Для КМ с зернами в кинетике можно выделить стадию, соответствующую экспоненциальному спаду в интервале

Таблица 2 - Относительные значения световых выходов образцов

№	Образец	СВ
0	CsI-Tl	155±23
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

ZWO-250H наблюдается достаточно высокий СВ.

Спектрально-кинетические характеристики ИКЛ порошка $ZnWO_4$, синтезированного гидротермальным способом с размерами частиц до 100 мкм, как установлено, аналогичны свойствам ИКЛ монокристаллов [A14]. Увеличение температуры отжига до 400 °С приводит к росту интенсивности ИКЛ, при дальнейшем увеличении T роста не наблюдается.

Подобные спектральные характеристики при возбуждении электронным пучком также наблюдаются для кристаллов вольфрамата и молибдата кальция.

Изучено влияние активации ионами Eu^{3+} на спектрально-кинетические характеристики ИКЛ монокристаллов (3, 6 и 9 мол.% Eu^{3+}) и КМ на основе нанокристаллов $ZnWO_4$ [A15-A18]. Нанокристаллы с содержанием Eu^{3+} 0,1; 0,5; 1 мол.% Eu^{3+} были получены методом гидротермального синтеза, имели размер от 25 до 200 нм. В спектрах ИКЛ наблюдаются полосы, аналогичные по характеристикам люминесценции чистых кристаллов, широкая полоса с максимумом 485–490 нм, и ряд узких полос, обусловленных излучательными переходами в ионе европия (рис. 4). Вплоть до концентрации Eu^{3+} 9 % не наблюдается тушения люминесценции. В области 470 нм в спектре наблюдается «провал», более выраженный для образцов с высокой концентрацией европия ZWO-6E и ZWO-9E. Спектр возбуждения иона Eu^{3+} перекрывается со спектром люминесценции кристалла $ZnWO_4$ (рис.4.a,b), одна из полос возбуждения Eu^{3+} , 470 нм, попадает в область максимума собственного свечения вольфрамата цинка. Таким образом, люминесценция $ZnWO_4$ в узкой области поглощается ионами Eu^{3+} в объеме кристалла.

Возбуждение иона Eu^{3+} происходит путем перепоглощения квантов излучения, испускаемых центрами свечения $ZnWO_4$. Этот механизм не исключает и прямого возбуждения Eu^{3+} . Существование двух путей возбуждения Eu^{3+} в матрице вольфрамата цинка, по-видимому, способствует отсутствию концентрационного тушения при достаточно больших концентрациях активатора.

10-40 мкс. Для образцов со нанокристаллами в виде стержней, подобной стадии не наблюдается.

СВ образцов КМ (таб. 2) сравним его значением для монокристалла. Для кристалла и образца ZWO-250M СВ в 2-3 раза ниже, чем эталонного образца CsI-Tl. В образцах с частицами до ~150 нм, полученными гидротермальным способом, СВ на порядок ниже, при этом для

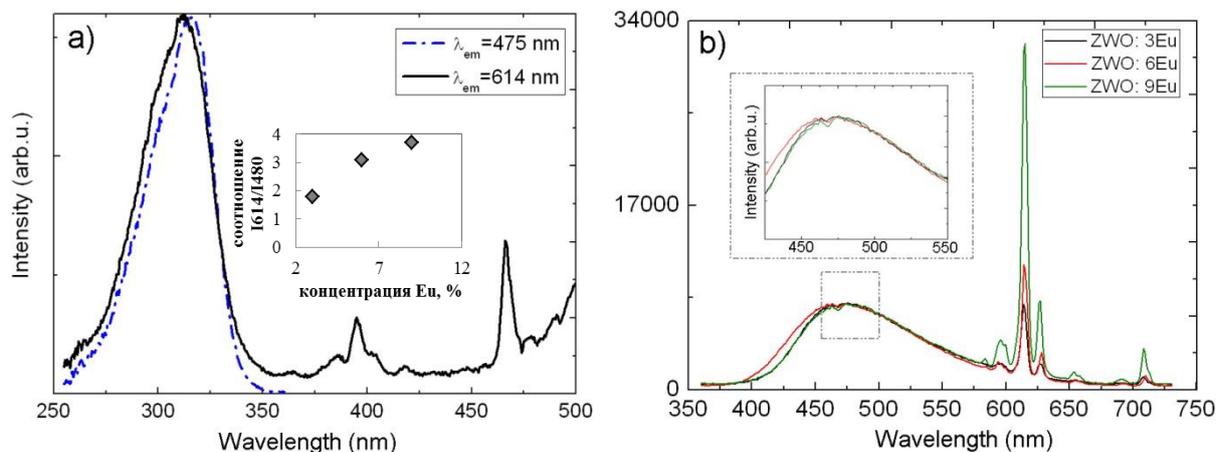


Рисунок 4 – Спектры возбуждения (а) и люминесценции кристалла $ZnWO_4:Eu$, $\lambda_{em}=475, 614$ nm (а), $\lambda_{ex}=313$ nm (b); вставка - соотношение интенсивностей в полосах 480 и 614 нм

Кинетика затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4:Eu$ (рис. 5) меняется в зависимости от размера. В полосе на 480 нм время затухания медленной составляющей составляет 15 и 3 мкс для моно- и нанокристаллов соответственно. Для ионов Eu^{3+} эта зависимость слабее – 0,5 для монокристалла и 0,3 мс для наночастиц $ZnWO_4$. Т.е. Люминесцентные характеристики существенно меняются в случае, когда размеры излучательных комплексов сравнимы с размерами кристалла.

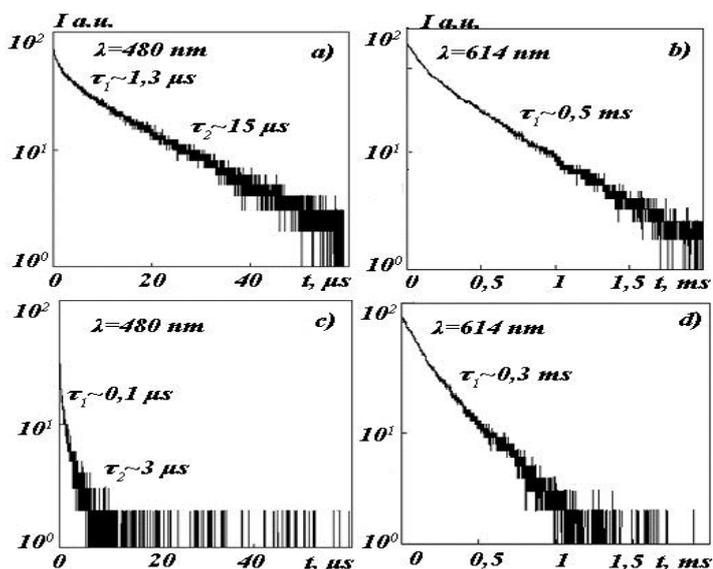


Рисунок 5 – Кинетика затухания ИКЛ моно- (а,б) и нанокристаллов (с, д) $ZnWO_4$ активированных Eu

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 вольфраматов кадмия, цинка, кальция, молибдата кальция, возбуждаемой СЭП наносекундной длительности. Показано, что люминесцентные свойства вольфрамов и молибдатов слабо зависят, во-первых, от примесного состава кристаллов,

во-вторых, 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 возбужденного состояния.

Четвертая и пятая глава посвящены исследованию процессов люминесценции в природных кристаллах, структурным компонентом которых является кислородсодержащий анион. Для исследований выбраны группы минералов, имеющие важное значение для практической минералогии. Изучены кристаллы группы карбонатов и группы силикатов, сформированные в различных физико-химических условиях, имеющие структурные особенности и различный примесный состав.

В четвертой главе описаны характеристики ИКЛ 16-ти типов кальцитов из нескольких месторождений [A5, A19, A20]. Образцы были получены из фондов минералогического музея кафедры минералогии и петрографии ТПУ, и из Института Геохимии им. А.П. Виноградова.

Воздействие СЭП наносекундной длительности возбуждает интенсивную люминесценцию кальцитов. В кинетике люминесценции кальцита регистрируется «быстрая» и «медленная» компоненты при электронном возбуждении. В спектральной области 300-800 нм регистрируется широкополосная люминесценция наносекундным временем релаксации ~ 20 нс (рис. 6), характерная для всех типов кальцитов. В исследованном интервале максимум интенсивности наблюдается в синей области спектра (400-420 нм) для большинства образцов. Через 1 мс после импульса возбуждения в спектре регистрируется полоса в «красной» области спектра с $\lambda_{\max} \sim 610-620$ нм, связанная со свечением ионов Mn^{2+} . Обнаружено смещение положения максимума спектров, измеренных через 1 и 25 мс, связанное со сложным спектральным составом данного свечения.

Регистрация спектров люминесценции позволяет выявить важные идентификационные признаки минералов (рис. 6, образец *c*). Как было установлено, затухание полосы «красной» люминесценции отличается для кальцитов различного происхождения и может служить индикатором условий образования карбонатов. Время затухания медленного компонента может меняться от 30 до 70 мс для кальцитов из различных месторождений [A20], быстрого от 20 до 40 нс (рис.7).

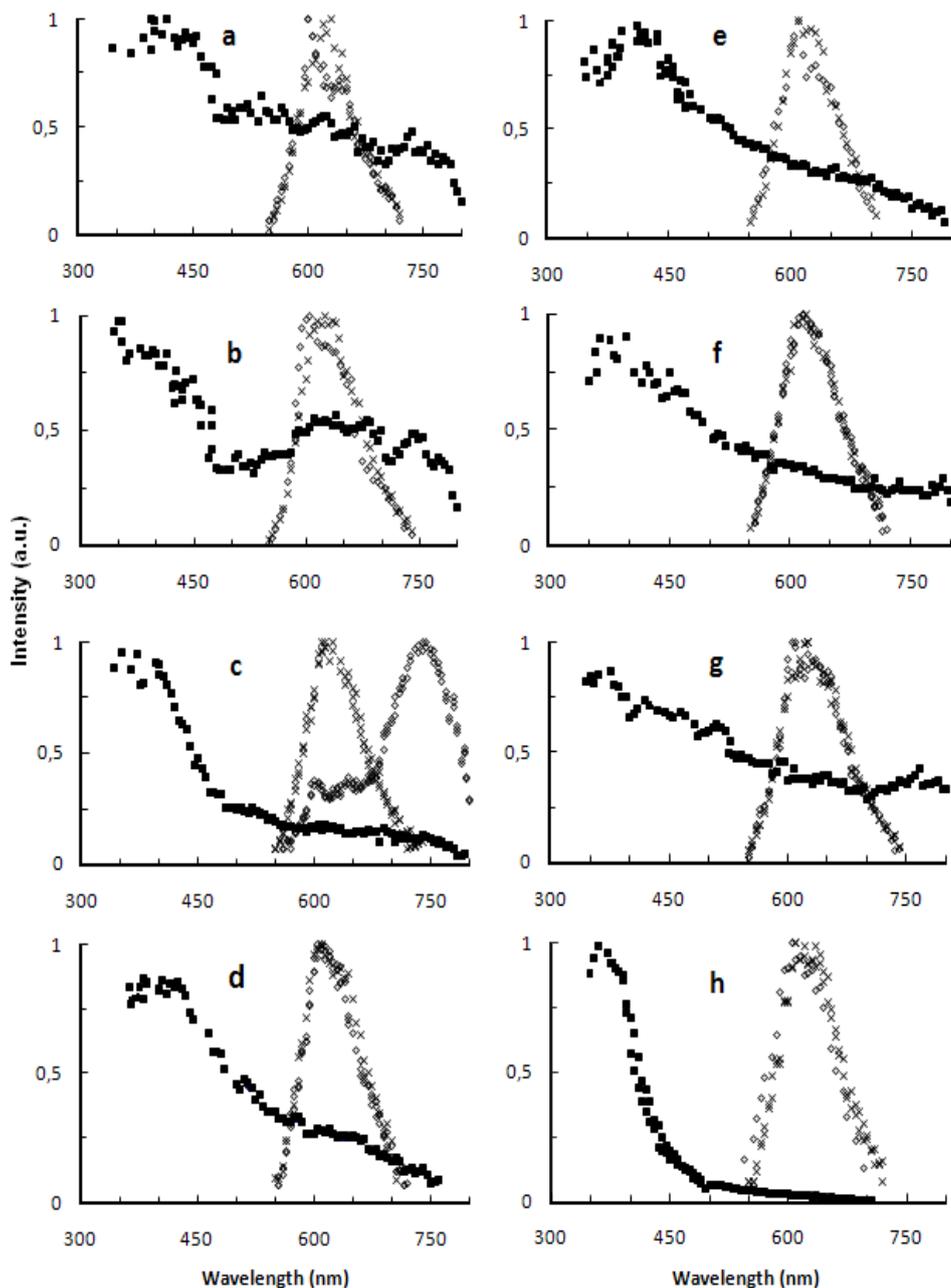


Рисунок 6 - Спектры ИКЛ кальцитов: а – Слюдянка, б – Селигдар, с – Тарынский, d – Лазуритка, e – Безымянка, f – Уфалейский, g – Мурунский, h – Белая Зима, измеренные ■ – в начальный момент времени t, ◊ – через 1 мс, × – через 25 мс после импульса возбуждения

Наличие тушащих центров в окружении примесного иона Mn^{2+} в структуре кальцита может приводить к росту безызлучательной рекомбинации и уменьшению времени жизни возбужденных состояний ${}^4T_1(G)$ и ${}^4T_2(G)$, которое в общем случае определяется выражением:

$$1/t = 1/t_r + 1/t_{nr},$$

где t_r и t_{nr} - постоянные времени излучательной и безызлучательной рекомбинации.

Неселективное возбуждение СЭП с энергиями электронов, значительно превышающими ширину запрещенной зоны кристаллов, может инициировать излучение всех присутствующих в образце

центров свечения. В минералах, как объектах, формирующихся в природной нестехиометрической среде с большим количеством посторонних примесей, очевидным является формирование примесных и собственных дефектов в значительном количестве. Подобие спектральных и кинетических характеристик ИКЛ в начальный момент времени после возбуждения кальцитов различного происхождения, независимо от их примесного состава и условий формирования позволяет предположить, что природа наносекундного спектра связана преимущественно со свечением соб-

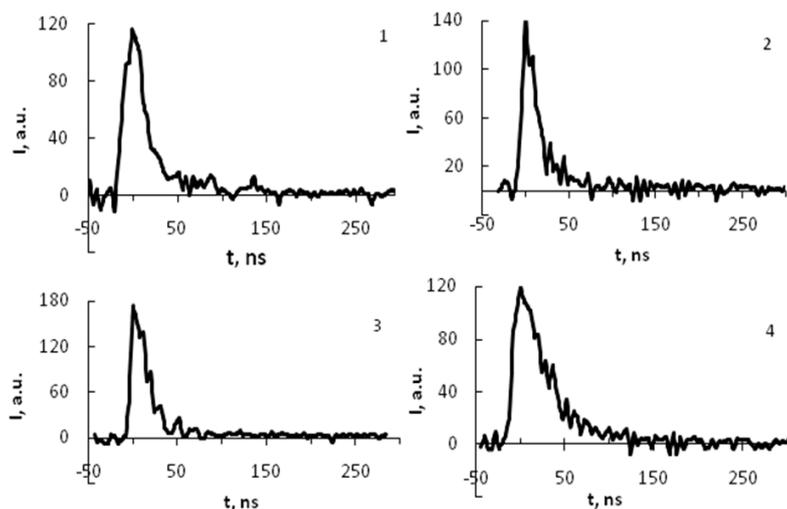


Рисунок 7 – Кинетики затухания свечения: 1 – 435 нм для кальцита Слюдянка; 2 – 660 нм для кальцита Тарынского; 3 – 530 нм для кальцита Уфалейского; 4 – 530 нм для кальцита Белая Зима

кальците может быть Mn^+ , Mn^{2+} ; подтверждено существование центров $CO_3^{3-}-Li^+$, $Se^{3+}-CO_3^{3-}$. Таким образом, в структуре кальцита могут существовать молекулярные ионы, образованные анионной группой $[CO_3]^{2-}$, с различным избыточным зарядом и различными ионами-компенсаторами. Оптические свойства ЦЛ, структурно связанных молекулярным анионом, подобны для кальцитов, независимо их от примесного состава. Оптические переходы происходят внутри ЦЛ, который слабо связан с окружающей средой. Наблюдаемая корреляция между наличием примесей и дефектами, образованными анионной группой, свидетельствует от том, что акт излучения происходит в дефектной локальной области, охватывающей один или несколько разнозаряженных оксианионов с примесями в роли ионов-компенсаторов. Т.е. образуется крупный комплексный дефект, протяженностью несколько постоянных решеток.

Исследование ИКЛ минералов из группы карбонатов доломита $CaMg[CO_3]_2$ и магнезита $MgCO_3$ показали, что в коротковременном интервале спектры ИКЛ подобны характеристикам ИКЛ кальцитов. Подробно изучены свойства свечения примесного иона марганца в этих минералах. В структуре марганцевой полосы выделено две элементарных полосы с максимумами 610 и 650 нм, связанных с наличием иона марганца в двух неэквивалентных положениях в решетке. Соотношение интенсивностей коррелирует с содержанием доломита, кальцита и магнезита в породе. Метод анализа с использованием СЭП для возбуждения люминесценции является информативным для карбонатных пород.

В кристаллах кальцита было проведено исследование наведенного СЭП погло-

ственных дефектов в матрице кристалла.

Возможность образования заряженных радикалов карбонат-кислородной группы подтверждена многочисленными исследованиям. Известно, что молекулярный ион CO_2^- может быть стабилизирован в решетке кальцита ионом F^- ; CO_3^{3-} стабилизируются ионом Y^{3+} ; ионом-компенсатором для карбонат-кислородных радикалов в

щения. Предложены модели наведенных радиационных дефектов [A21] в пары комплементарных (дырочный и электронный) дефектов в виде CO_3^- и Ca^+ .

Выводы: 1) Представленные 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. 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 ЭВ. 2) 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. 3) Широкополосная ИКЛ 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.

В пятой главе проведен комплексный анализ характеристик ИКЛ для нескольких типов минералов их группы силикатов: полевых штатов (ПШ) (альбит, микроклин), топазов, чароита, сподумена. Экспериментально доказано, что широкополосное свечение свечения в видимой области с максимумом в области 390-470 нм (рис. 8) проявляется во всех типах исследованных образцов минералов группы силикатов, независимо от примесного состава образца, особенностей структуры (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 алюмоокислородных тетраэдрами (AlO_4^{4-} и SiO_4^{3-}) в различном зарядовом состоянии, избыточный заряд компенсируется примесными ионами, кислородными вакансиями и другими собственными дефектами. Взаимодействие дефектов, вследствие высокой степени дефектности, приводит к образованию крупных комплексных дефектов с устойчивой локальной структурой. ИКЛ имеет многостадийную кинетику релаксации, в пределах исследованного спектрального интервала закономерности затухания не меняются. Состав компонентов кинетики и их временные параметры определяются структурой комплексных дефектов, особенностями его окружения.

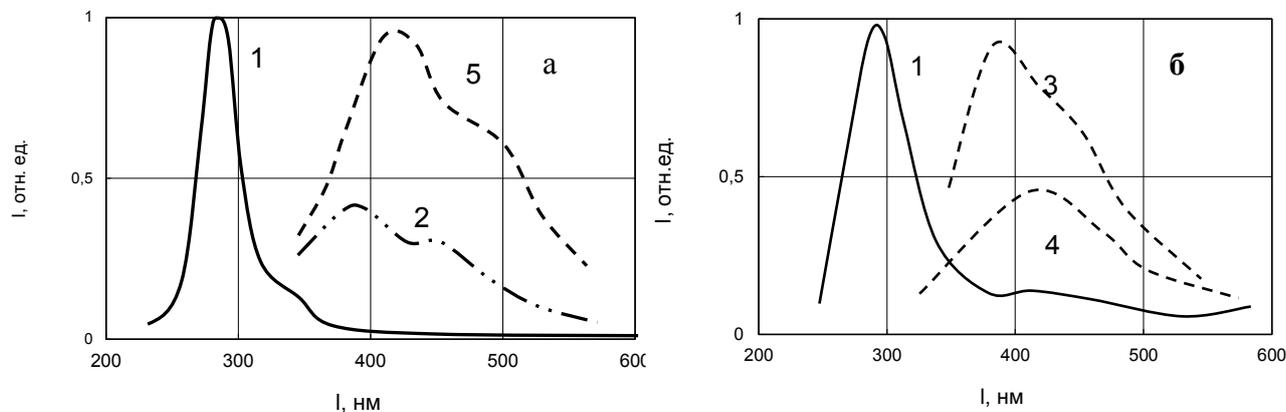


Рисунок 8 – Спектры ИКЛ микроклина МШ-26 (а) и микроклина МВ-61 (б): 1 – в начальный момент времени; 2 – через 1 мкс; 3 – через 2 мкс; 4 – через 4 мкс; 5 – через 10 мкс после облучения

Установлено, что полоса свечения с $\lambda_{\max}=285$ нм, регистрируется во всех типах ПШ и обладает подобными спектрально-кинетическими излучательными характеристиками, в кинетике затухания присутствуют наносекундный и субмикросекундный компоненты (таб.3). Ранее данное свечение приписывали примесным центрами Pb^{2+} , Tl^{+} , Rb и Cs . Результаты наших исследований позволяют предположить, что данная полоса может быть обусловлена собственными дефектами - околопримесными экситонами, подобно ЦКГ [11]

Таблица 3 – Спектрально-кинетические характеристики ИКЛ полевых шпатов

Образцы		Характеристики полос излучения									
		спектральный интервал									
		200–380 нм		380–500 нм		500–580 нм		600–780 нм		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, <20нс	430	7мс	560	8,5 мс	730	2 мс	890	10 мкс
		330	<20нс								
	АШ-15	285	0,35 мкс, <20нс	430	6,9 мс	560	7,9 мс	740	2,4 мс	940	8,5 мкс
		330	<20нс								
АК12/1	–	–	400	4,3 мкс	560	8,8 мс, 17 мс	–	–	–	–	
	–	–	420	4,7 мкс	–	–	710	13,5 мс	–	–	
Амазонит	АГ (голубой)	285	0,3 мкс <20нс	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	7мс						

	АЗ (зеленый)	285	0,3 мкс <20нс	400	0,3 мкс	540	4,5 мс	740	1,4 мс	890	9,2 мкс
				450	1,6 мкс						
				440	7 мс						
Микролин	МШ-2 6	285	0,35 мкс <20нс	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 6,5мс 107 мс						
	МВ-61	285	0,35 мкс <20нс	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						

Обобщены и систематизированы характеристики люминесценции породообразующих минералах, ПШ различных типов (плаггиоклазы, щелочные ПШ), составляющих базу данных люминесцентных свойств. Получены новые фундаментальные знания о спектрально-кинетических характеристиках люминесценции, обоснованы модели центров [A22] в полевых штатах.

Исследования ИКЛ топазов $Al_2SiO_4(OH, F)_2$, относящихся к островным силикатам, показали, что в спектрах, в микросекундном временном диапазоне, также регистрируется широкополосное свечение с максимумом в области $\sim 400-410$ нм (рис. 9). Были исследованы образцы бесцветного, голубого и винно-желтого топазов из различных месторождений и показано, что свечение в «синей» области характерно для всех образцов, независимо от окраски и примесного состава и обладает многостадийной кинетикой затухания. Свечение λ_{max} в области 390–410 нм в спектрах топазов приписывается “дырочным” $[SiO_4]^{3-}$ - центрам, полоса с $\lambda_{max} = 460 - 470$ нм центрам $[AlO_4]^{4-}$, а также примесным ионам титана, замещающего Al в октаэдрической координации (центры $[Ti^{4+}O_6]$). Как мы наблюдаем, нет различия в кинетиках релаксации возбуждённых состояний ЦЛ, излучающих в указанных областях, затухание происходит в микросекундном диапазоне. Результаты исследований свидетельствуют о «собственной» природе данного свечения и, вероятно, об участии примесей в процессе люминесценции. Следует отметить, что для винно-желтого топаза характерна дополнительная полоса с λ_{max} 310 нм, как индивидуальная характеристика ИКЛ.

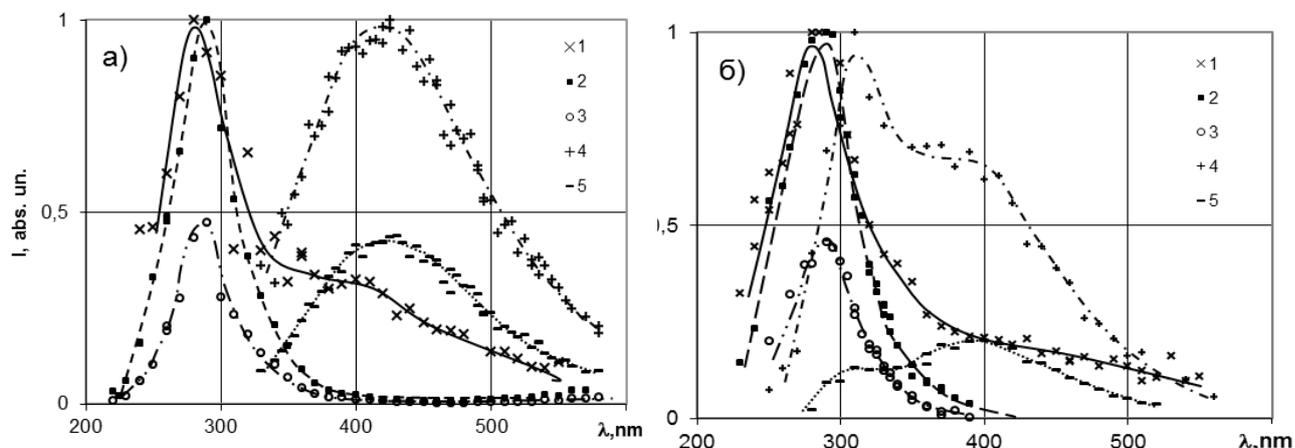


Рисунок 9 - Спектры ИКЛ голубого (а) и винно-желтого (б) топазов; измеренные через 1 - 10 нс, 2 - 10 мкс, 3 - 50 мкс, 4 - 1 мс, 5 - 5 мс после возбуждения СЭП

Спектрально-кинетические и температурные характеристики ИКЛ УФ свечения в спектре топазов, такие как наличие нано- и микросекундной составляющих в кинетике и смещение их максимумов на несколько нанометров позволили обосновать модель излучающего центра в виде двухатомной молекулы, со структурой, подобной двухгалоидному экситону в ЩГК.

Широкополосное свечение в синей области с близкими спектрально-кинетическими характеристиками ИКЛ было обнаружено у сподумена $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, минерала из группы цепочечных силикатов, у чароитов нескольких типов $\text{K}_{6-7}(\text{Ca},\text{Na})_{18}[(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{Si}_{18}\text{O}_{45})](\text{OH},\text{F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [А3, А6].

Выводы: 1) Проведены исследования и обобщены полученные результаты по спектрально-кинетическим характеристикам катодоллюминесценции природных кристаллов группы силикатов (полевые шпаты: альбит, микроклин; топаз, сподумен, чароит) при возбуждении СЭП наносекундной длительности. 2) В исследованных кристаллах регистрируется широкополосное свечение в видимой области спектра с максимумом интенсивности 390-490 нм в микро- и миллисекундном временном диапазоне. За данное свечение ответственен комплексный дефект сложного состава с локальной пространственной и энергетической структурой, включающий кислородсодержащие анионы в различном зарядовом состоянии (SiO_3^{4-} ; AlO_4^{4-}), собственные и примесные дефекты. Центр свечения является элементом комплексного дефекта, эффективно захватывающего ЭВ, создающихся в матрице кристалла. 2) Показано что спектры ИКЛ образцов кристаллов группы силикатов в области 500-800 нм, параметры затухания свечения отражают особенности дефектного состава минералов и коррелируют с физико-химическими условиями формирования минералов. Исследование спектрально-кинетических характеристик ИКЛ минералов с исполь-

зованием методики анализа с временным разрешением является перспективным для выявления идентификационных признаков природных кристаллов с высокой степенью дефектности. 3) Получены новые фундаментальные знания о природе центров свечения в ценных с практической точки зрения минералов. 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 полоса в области 280 нм, обусловлена излучательной релаксацией околопримесных экситонов.

Шестая глава посвящена исследованию влияния состава матрицы стекла и условий легирования редкоземельными элементами на люминесцентные свойства фосфатных и литий-фосфат-боратных стекол.

Были изучены характеристики ИКЛ шести серий фосфатных стекол общего состава $P_2O_5-Li_2O-ZnO$. В сериях *a, b, c* в составе стекла менялось соотношение оксидов Li_2O и ZnO , при постоянном составе активаторов (Eu, Dy, Eu/Dy). В сериях *D, E, DE* состав стекла оставался постоянным, при этом изменялась концентрация примесей (Eu, Dy, Eu/Dy).

Было установлено, что изменение спектрально-кинетических характеристик люминесценции коррелирует с изменением структурных факторов фосфатного стекла. Уменьшение количества оксида Li_2O с пропорциональным увеличением оксида ZnO в стекле ($P_2O_5-50-XLi_2O-XZnO$) приводит к увеличению молекулярного объема, уменьшению плотности упаковки кислорода в структуре стекла, и укорачиванию средней длины анионных цепей (рис. 10).

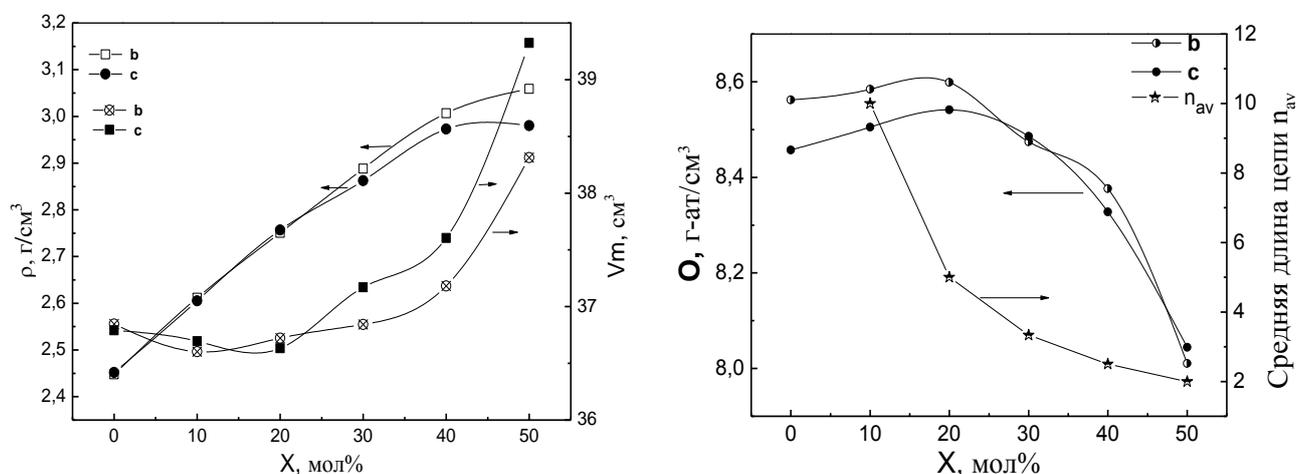


Рисунок 10 – Зависимость плотности и молекулярного объема, плотности упаковки кислорода и средней длины анионных цепей в фосфатном стекле от композиционного фактора X для образцов стекла серий **b** и **c**

Средняя длина оценивалась по формуле:

$$n_{av} = \frac{2}{\sum_i [M_i] q_i / [P] - 1},$$

где $[M_i]$ – молярная концентрация металла i , q_i – заряд металлического катиона типа i , $[P]$ – молярная концентрация фосфора в стекле. Плотность упаковки ионов кислорода оценивалась по выражению $O = (\rho/M)n$, через молекулярный вес (M), ρ – это плотность, n – число атомов кислорода в формульной единице.

В спектрах ФЛ и ИКЛ исследованных образцов стекол наблюдаются полосы, характерные для излучательных переходов в ионах Dy^{3+} (481 нм ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) и 573 нм ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$)), и Eu^{3+} (592 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) и 614 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) и ряд более слабых полос). В начальный момент времени после облучения регистрируется широкополосное свечение с наносекундной длительностью затухания, обусловленное свечением матрицы стекла. Детально были изучены кинетические параметры затухания ИКЛ и их зависимость от условий легирования и структурных особенностей.

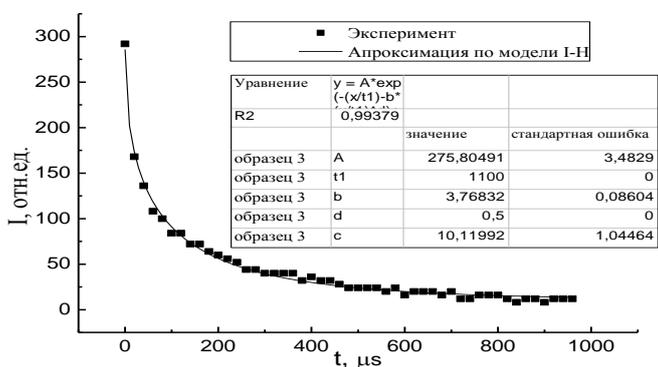


Рисунок 11 – Кинетика ИКЛ иона Dy в полосе 573 нм и аппроксимация по модели Инокути-Хироямы

Кинетика затухания ИКЛ ионов Dy^{3+} и Eu^{3+} хорошо описывается по модели Инокути-Хироямы (рис.11) [A24-A27]:

$$I(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) - Q\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{3/S}$$

где Q является параметром передачи энергии и зависит от типа взаимодействия и концентрации,

$$Q = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) C R_0^3$$

τ_i – постоянная затухания сенсibilизатора в отсутствие 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.

Параметр передачи энергии возбуждения, как показывают результаты, зависит как от концентрации РЗИ в составе стекла, так и от структурных факторов, определяющих характер распределения ионов-активаторов в матрице фосфатных стекол. Для стекол, активированных как Dy^{3+} , так и Eu^{3+} при увеличении концентрации ионов наблюдается уменьшение τ и увеличение Q . С уменьшением расстояния между ионами возрастает роль безызлучательных механизмов переноса ЭВ,

кросс-релаксации и др. Это приводит к увеличению скорости опустошения излучательных уровней РЗИ. Установлено, что для ионов европия зависимость кинетики люминесценции от концентрации слабее, чем для диспрозия. Типичные закономерности показаны на рис. 12 (слева).

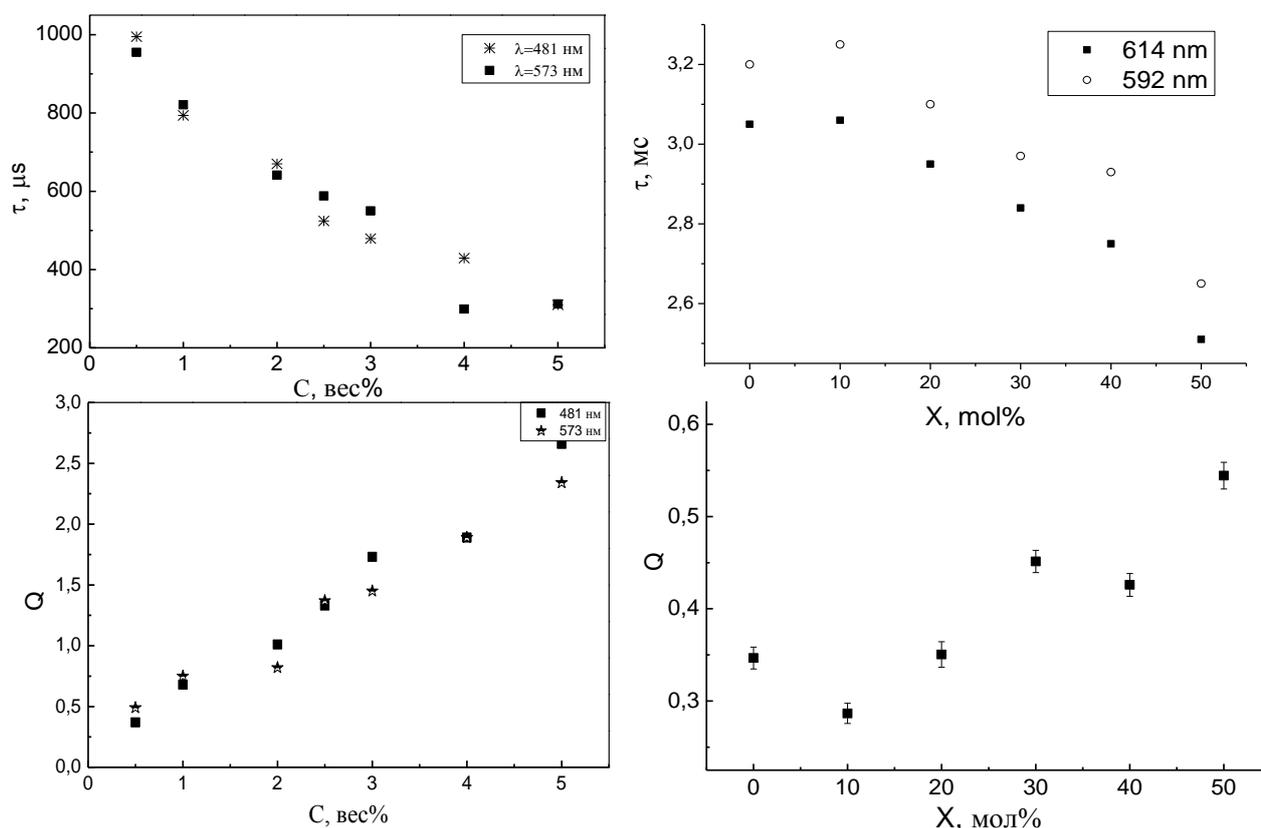


Рисунок 12 - Зависимость времени в полосах люминесценции иона Dy (слева) и Eu (справа) и параметра переноса энергии Q концентрации активатора и композиционного фактора X в фосфатных стеклах

Нами показано, что структурные особенности фосфатного стекла играют существенную роль в процессах переноса ЭВ. Изменение состава катионов-модификаторов, роль которых играют оксиды цинка и лития, приводит к формированию цепей, состоящих из фосфат-кислородных групп PO_4^{3-} различной конфигурации. Результаты показывают, что наблюдается корреляция зависимости $\tau(X)$ (рис. 12, справа) с плотностью упаковки ионов кислорода (рис. 10) и обратная корреляция с зависимостью параметра переноса энергии $Q(X)$. Это означает, что процесс переноса ЭВ происходит с участием анионных групп PO_4^{3-} . Укорачивание метафосфатных цепочек в структуре стекла приводит к формированию более неупорядоченной структуры, к увеличению числа возможных комбинаций атомов и ионов первой и второй координационных сфер активатора. Скорость релаксации возбужденных состояний РЗИ также зависит от силы кристаллического поля и количества

немостикового кислорода. Процесс опустошения излучательного уровня ускоряется при замещении Li^+ на более электроотрицательный Zn^{2+} вследствие увеличения силы локального кристаллического поля. На рис. 12 (справа) приведены типичные закономерности для фосфатного стекла с Eu , подобные наблюдаются при допировании фосфатных стекол ионами Dy .

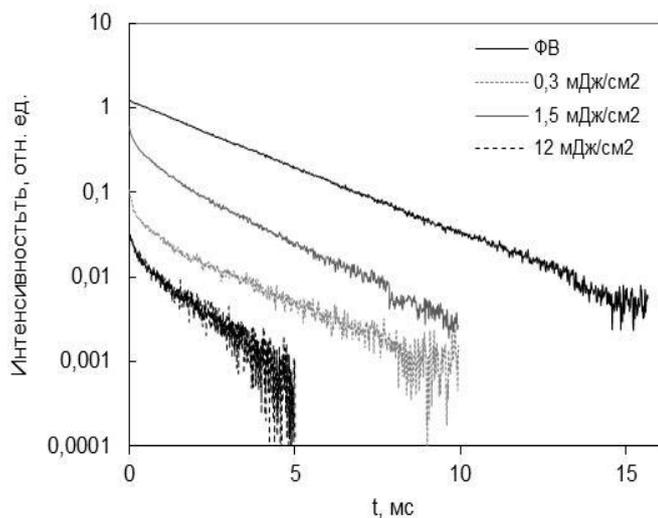


Рисунок 13 – Кинетика затухания ФЛ и ИКЛ в полосе 614 нм

ценции.

Изучено влияние содопирования $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ фосфатных стекол. Введение Dy^{3+} в матрицу фосфатного стекла совместно с Eu^{3+} приводит к уменьшению τ свечения европия в результате взаимодействия между ионами и передачи ЭВ от Eu^{3+} к Dy^{3+} . Выявлены особенности кинетики люминесценции ионов Eu^{3+} , обнаружена стадия разгорания в полосе 614 нм. Влияние содержания в стекле оксида алюминия на его оптические и механические свойства изучено в работе [A30] для алюмооборатных стекол.

Исследованы процессы релаксации ЭВ в сцинтилляционных стеклах состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ (LBPC), активированных Tb , Tb/Ce , Tb/Eu ; Gd , Gd/Ce , Gd/Pr при возбуждении СЭП [A31-A35] при импульсном электронном возбуждении.

Использование для изучения свойств образцов LBPC, содержащих ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} наносекундного электронного возбуждения позволило расширить представления о механизме переноса энергии между РЗИ. В образцах LBPC: Tb/Ce при увеличении концентрации Ce^{3+} (0,2-1 мол. %) наблюдается рост интенсивности свечения и Tb^{3+} , и Ce^{3+} . Полоса возбуждения ионов Ce^{3+} (315 нм) перекрывается со спектром возбуждения Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 317$ нм), что определяет возможность переноса энергии между этими ионами. Рост концентрации Ce^{3+} приводит к увеличению эффективно-

сти возбуждения в полосе 317 нм, и к уменьшению в ряде полос возбуждения ионов тербия в области 340–390 нм. Т.е. имеет место два конкурирующих процесса: прямое возбуждение Tb^{3+} и «опосредованное» через систему энергетических уровней Ce^{3+} .

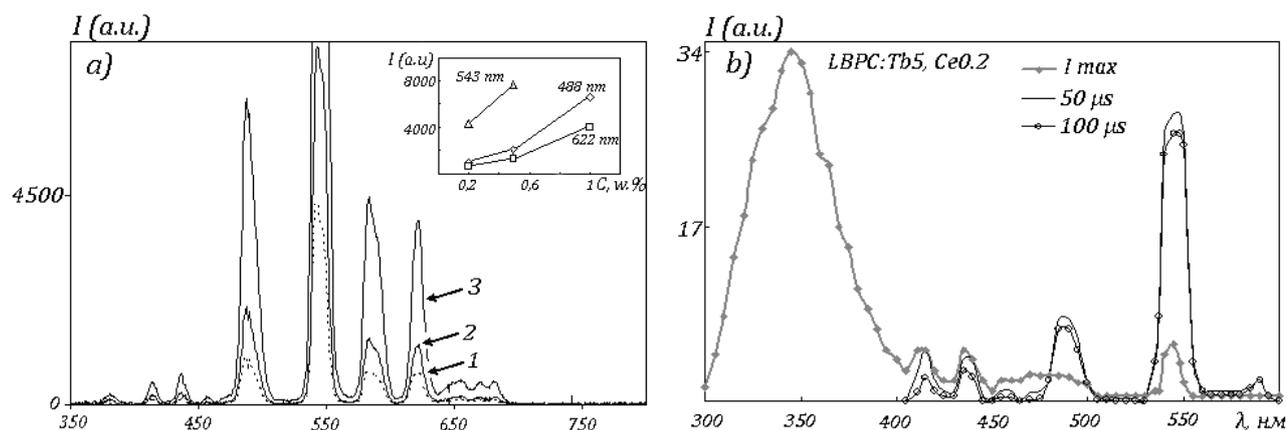


Рисунок 14 – Спектры ИКЛ образцов LBPC:Tb³⁺/Ce³⁺, измеренные по методу «спектр за импульс» (а), и с временным разрешением (б) в различные моменты времени после возбуждения СЭП (I_{max} , 50 и 100 μs)

Изучение влияния ионов Ce^{3+} на кинетику релаксации возбужденных уровней иона Tb^{3+} показали следующее. Длительность быстрой и медленной стадии затухания в полосе 436 нм ($^5D_3 \rightarrow ^7F_4$) слабо меняется при изменении концентрации церия (рис. 15, б, вставка). Т.е. процессы возбуждения и релаксации уровня 5D_3 не связаны с наличием церия. Длительность медленного компонента τ_{slow} увеличивается с $\sim 1,6$ мс до $\sim 2,3$ мс в исследуемых полосах 488 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) и 584 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) нм. Этот факт свидетельствует о том, что перенос энергии возбуждения от иона Ce^{3+} к Tb^{3+} происходит преимущественно с участием уровня 5D_4 в ионе Tb^{3+} .

При изменении концентрации иона Ce^{3+} от 0,2 до 1 мол. % кинетика ИКЛ не меняется (рис. 16), $\tau \sim 30$ нс. Кинетики в максимуме полосы (350 нм), на коротковолновом и длинноволновом краю (330 и 380 нм) также одинаковы. При изменении плотности возбуждающего импульса от 6 до 300 мДж/см² также не было обнаружено существенных изменений в характере кинетики, что подтверждает внутрицентральной механизм люминесценции. Присутствие ионов тербия не влияет на кинетику затухания люминесценции церия. Возбужденный 5d-уровень иона Ce^{3+} расщеплен на подуровни $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$ и излучательные разрешенные переходы происходят с нижнего $^2D_{3/2}$ -уровня.

Так как рост интенсивности ИКЛ 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.

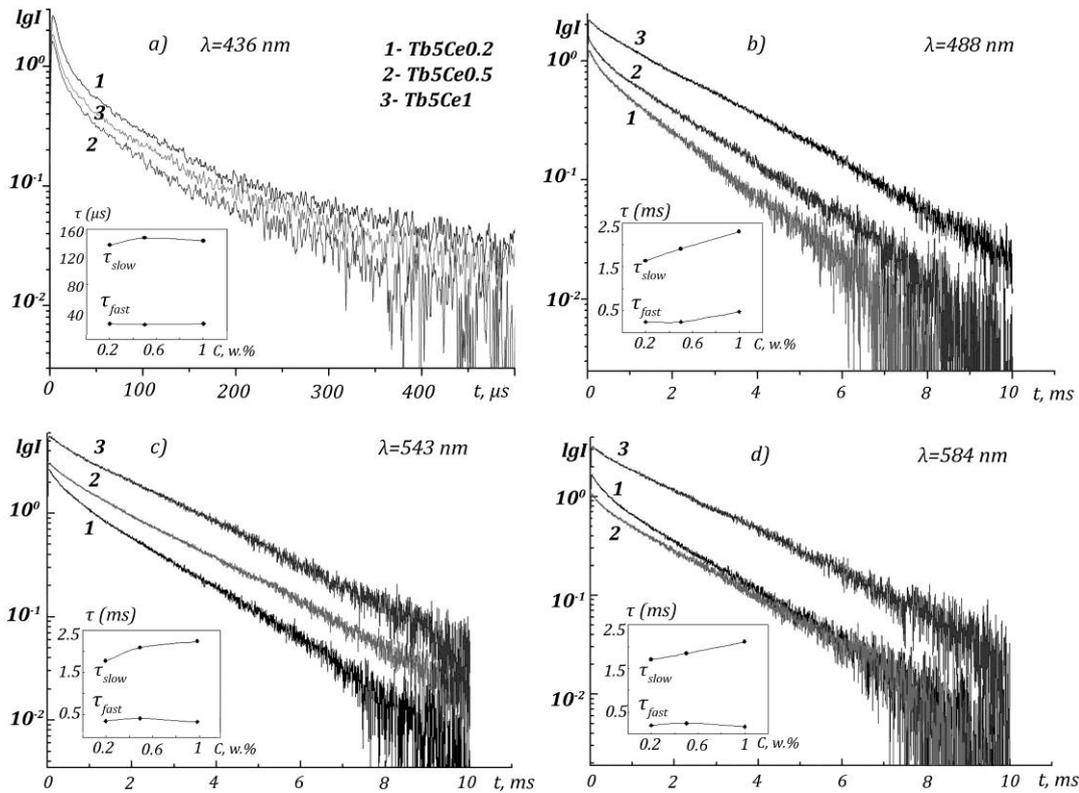


Рисунок 15 – Кинетики затухания ИКЛ образцов стекол LBPC с Tb^{3+}/Ce^{3+} с различной концентрацией ионов церия

Исходя из полученных экспериментальных данных была предложена модель процесса переноса энергии ЭВ (рис. 16).

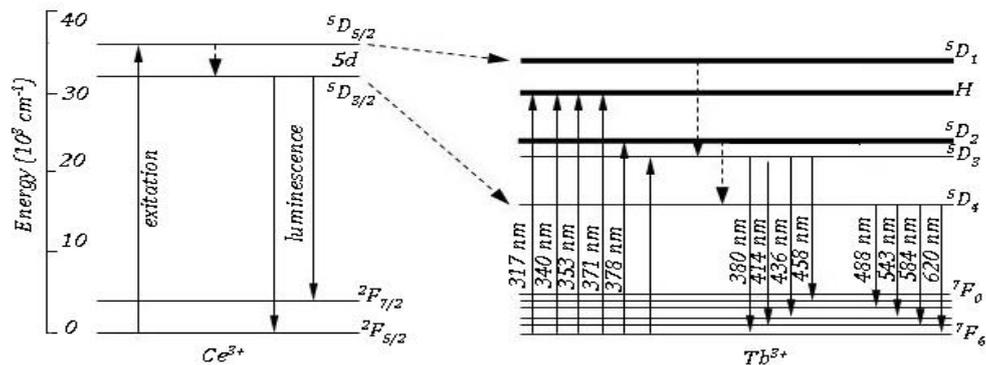


Рисунок 16 – Схема процесса переноса энергии в стекле LBPC: Tb^{3+}/Ce^{3+}

В стеклах LBPC, активированных ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , было изучено влияние концентрации европия (от 0,5 до 1 мол.%) на излучательные характеристики. Увеличение концентрации ионов Eu^{3+} приводит к уменьшению интенсивности свечения Tb^{3+} (рис. 17). В спектре ИКЛ наблюдаются полосы, соответствующие излучательным переходам и ионе Tb^{3+} : $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (436 нм), $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ (458 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (488 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543, 549 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм). При минимальной концентрации европия в спектре регистрируется полоса на 700 нм, соот-

ветствующая излучательным переходам в ионе $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)$. Т.е. рост концентрации приводит к тушению люминесценции европия. Очевидно, что тушение происходит вследствие безызлучательного переноса энергии возбуждения между Eu^{3+} и Tb^{3+} . Установлено, что кинетики затухания в полосах, соответствующих переходам с уровня $^5\text{D}_3$ не изменяются при изменении концентрации европия, тогда как переходы с $^5\text{D}_4$ уровней зависят от количества ионов Eu^{3+} . Т.о. процесс обмена энергией между этими ионами происходит через уровень $^5\text{D}_4$.

Взаимодействие между ионами активаторами было также обнаружено в стеклах ЛВРС, активированных Gd^{3+} и Ce^{3+} при возбуждении СЭП. После облучения в спектрах люминесценции регистрируется полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} \sim 350$ нм, узкая полоса на 312 нм и ряд полос в красной области спектра (рис.17). Время затухания в полосе 312 нм, соответствующую переходу $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$, в ионе Gd^{3+} , в образце ЛВРС: Gd,Ce ($\tau \sim 1,4$ мс) существенно короче, чем в образцах ЛВРС: Gd ($\tau \sim 3,7$ мс) (рис. 17, вставка). Данный факт свидетельствует о взаимодействии между ионами гадолиния и церия и переносе энергии от Ce^{3+} к Gd^{3+} .

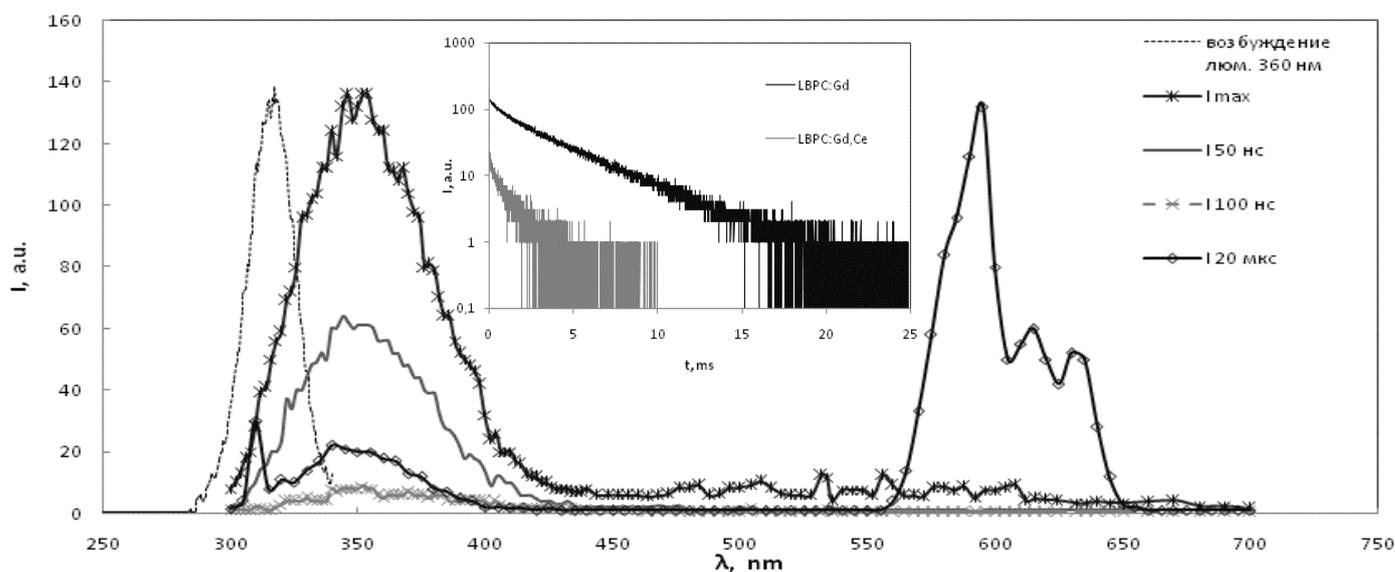


Рисунок 17 – Спектр возбуждения $\lambda_{\text{em}}=360$ нм ИКЛ образца стекла ЛВРС: $\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$; вставка - кинетики затухания в полосе $\lambda=312$ нм

Т.о. нами впервые исследована эволюция спектрального состава стекол ЛВРС: $\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ со временем после воздействия СЭП, детально изучены кинетики затухания ИКЛ. Показано, что увеличение концентрации гадолиния в стекле от 2,5 до 7,5 масс% приводит к уменьшению τ свечения в полосе 312 нм, что связано, по-видимому, с процессом кроссрелаксации. Установлено существование канала безызлучательной передачи энергии между Gd^{3+} и Ce^{3+} .

Изучено влияние содопирования ионами Gd^{3+} и Pr^{3+} на свойства стекол LBPC. В спектрах ИКЛ образцов наблюдается широкая полоса свечения с максимумом в области 350 нм (рис.18), наносекундным временем затухания. При этом наблюдается сдвиг максимума этого спектра относительно спектра образца LBPC:Gd. Мы пола-

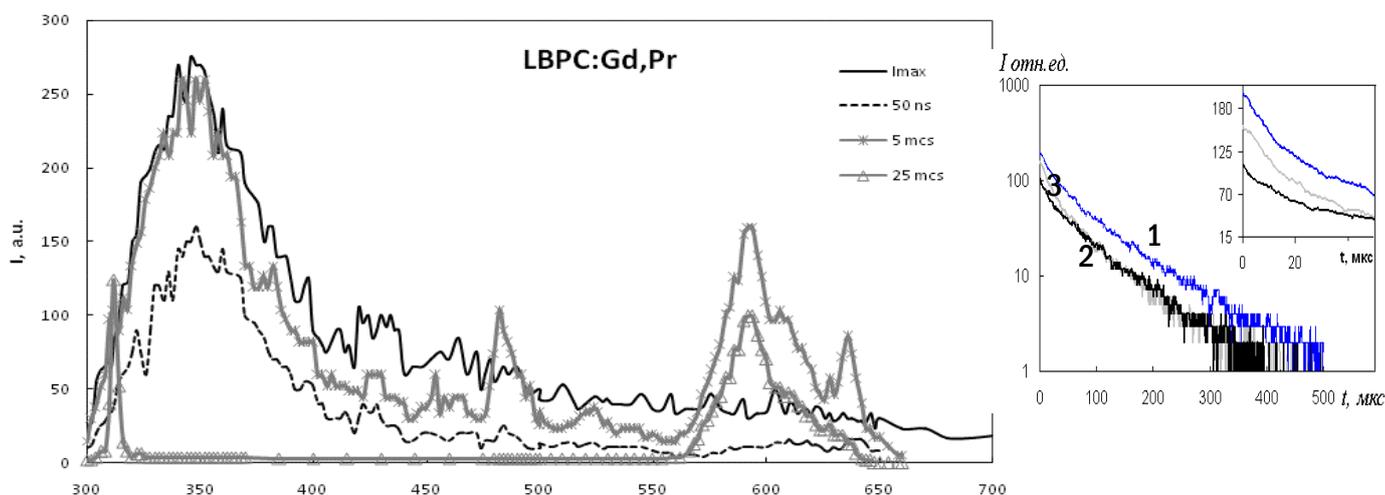


Рисунок 18 - Спектры ИКЛ образца LBPC Gd^{3+}/Pr^{3+} измеренные в начальный момент, через 50 нс, 5 мкс и 25 мкс после окончания СЭП и кинетика в полосе 598 нм для образцов LBPC:Gd(1); LBPC: Ce,Gd (2) и LBPC: Pr,Gd (3)

гаем, что природа этого свечения не связана с присутствием примесей РЗИ в матрице стекла и обусловлена собственной люминесценцией стекла под действием СЭП. Собственное свечение является доминирующим в спектре в наносекундном временном диапазоне, примесное свечение проявляется в микросекундном интервале времен. Излучение празеодима в области 550-685 нм, которое регистрируется в образцах LBPC:Pr, в спектре люминесценции образцов LBPC:Pr/Gd не наблюдается при возбуждении СЭП. Соотношение интенсивностей красного и УФ излучения, соответствующее излучательным переходам в ионе Gd^{3+} при введении иона Pr^{3+} изменяется: увеличивается амплитуда полосы с $\lambda = 312$ нм.

При изменении концентрации ионов гадолия в стекле от 2,5 до 7,5 масс.% наблюдаются изменения на начальной стадии затухания в полосе 312 нм ($\tau_{slow} \sim 3,7$ мс, τ_{slow} от 0,5 до 0,6 мс). Соактивация ионами Pr^{3+} , Ce^{3+} слабо влияет на кинетику люминесценции в полосе 598 нм. Процессы релаксации возбужденных состояний иона Gd^{3+} , соответствующие внутриконтинуальным переходам ${}^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ (между возбужденными уровнями), слабо зависят от присутствия и типа соактиваторов (рис. 18, справа).

По результатам исследования влияния состава матрицы стекла и условий легирования РЗЭ на люминесцентные свойства 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 кислородсодержащего аниона PO_4^{3-} в структуре фосфатных на процессы безызлучательного переноса энергии возбуждения между редкоземельными элементами.

2) Закономерности затухания ИКЛ 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, 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, установлено, что 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+} . Развита и уточнена 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 ИКЛ 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 СЭП осуществляется перенос энергии возбуждения между ионами европия и диспрозия, европия и тербия, церия и тербия, гадолиния и церия, гадолиния и празеодима.

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 кристаллы 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 сильно дефектных 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 апробирована методика импульсного спектрального 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 кристалла переходах. Отсутствие влияния размеров кристалла на спектральные характеристики свидетельствует о том, что нанодфект, центр свечения в нем, много меньше размеров нанокристалла. Но сокращение времени затухания свидетельствует о том, что размеры нанодфекта 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 ЩГК. 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 предыстории образца. Представленные в работе результаты исследований демонстрируют принципиальную возможность использования спектральных и кинетических характери-

стик 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 катодоллюминесценции 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 катодоллюминесценции 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.

Цитируемая литература:

1. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов.- М.: Физматгиз, 1959.- 288 с.
2. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и её измерения. М: Изд.МГУ, 1989.
3. Лущик, Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик. — Москва: Наука, 1989. — 262 с.
4. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов.- Рига: Зинатне, 1979.-252 с.
5. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. –Новосибирск: Наука, 1984.-112с.
6. А.С. Зшбин, С.А. Дембовский Агрегация локальных гипервалентных дефектов в аморфном селене: квантово-химического моделирование // Журнал неорганической химии, 2009, том 54, № 3, с. 497-501.
7. С.В. Буляровский, В.В., Светухин, П.Е. Львов Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 4. С.385.
8. Закис Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. Рига. 1991. – 382 с.
9. 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.
10. Lisitsyna L. A., Korepanov V. I., Abdrakhmetova et al. Pulsed photo– and cathodoluminescence of LiF crystals doped with tungsten oxide // Optics and Spectroscopy. 2012. Vol. 112. №. 2. P. 175–181.
11. 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.
12. Егранов А.В. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно–галлоидных кристаллах / Егранов А.В., Раджабов Е.А. Новосибирск: Наука. 1992. 160 с.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

A1. **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.

A2. **Polisadova E. F.** Modeling of Optical Signals Passing through the Recording System in the Environment LabVIEW/ D. T. Valiev, V. M. Lisitsyn, **E.F. Polisadova** // ИзвестияВУЗов. Физика. – 2012. - Т. 55. - №. 11/3. - С. 244.

A3. **Полисадова Е. Ф.** Спектрозональный 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.

A4. **Полисадова Е.Ф.** /Патент 2231774 РФ, (51)МПК⁷G 01 N 21/62. Способ спектрального люминесцентного анализа / Корепанов В.И., Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Олешко В.И., **Полисадова Е.Ф.** Заявл.26.12.2002, опубл. 27.06.2004 Бюл. №18.

A5. **Polisadova E. F.** Luminescence of the Calcite under E-Beam Excitation / V. F. Tarasenko, V. M. Lisitsyn, **E. F. Polisadova**, D. T. Valiev, A. G. Burachenko, E. K. Baksht. - Calcite: Formation, Properties and Applications. NewYork: Nova Science Publishers, Inc., 2012 - 319 p.

A6. **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.

A7. **Polisadova E. F.** Pulsed Cathodoluminescence of Natural and Synthetic Diamonds Excited by Nanosecond and Subnanosecond Electron Beams/ E. I. Lipatov, V. M. Lisitsyn, V. I. Oleshko, **E. F. Polisadova**, V. F. Tarasenko, E. K. Baksht. - Cathodoluminescence. Rijeka : InTech, 2012. - 324 p.

A8. **Полисадова Е.Ф.** Импульсный катодолуминесцентный анализ материалов / Корепанов В.И., Лисицын В.М., **Полисадова Е.Ф.** // Светотехника, 1999. – № 6. - С. 13-15.

A9. **Полисадова Е. Ф.** Спектрально-кинетические характеристики активированных Li, Вi 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.

A10. **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.

A11. **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.

A12. **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.

A13. **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.

A14. **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.

A15. **Polisadova E. F.** Spectral-kinetic and color characteristics of the luminescence of ZnWO₄:Eu³⁺ crystals / D. T. Valiev, **E. F. Polisadova**, V. M. Lisitsyn, I. A. Tupitsyna // 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices: Book of Abstracts, Budva, Belgrade: Vinca Institute of Nuclear Sciences. - 2015. - p. 56.

A16. **Polisadova E. F.** Nanodfect substructures in crystal phosphors/ V. M. Lisitsyn, L. A. Lisitsyna, **E. F. Polisadova** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. - Vol. 81. - Article number 012020. - p. 1.

A17. **Polisadova E.** Complex defects in crystal scintillation materials and phosphors / V. Lisitsyn, L. Lisitsyna, **E. Polisadova**// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 168. – 2017. - 012086.

A18. **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.

A19. **Полисадова Е. Ф.** Импульсная катодолуминесценция кристаллов кальцита различного генезиса / В. М. Лисицын, **Е. Ф. Полисадова**, Д. Т. Валиев //

Неорганические материалы. – 2012. - Т. 48 - №. 7. - С. 844.

A20. **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.

A21. **Полисадова Е.Ф.** Первичные дефекты в CaCO_3 при облучении электронами / Корепанов В.И., **Полисадова Е.Ф.** // Труды III Международной конференции «Радиационные термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск. – 2002. - С. 290-291.

A22. **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.

A23. **Полисадова Е. Ф.** Люминесцентные свойства природных кристаллов топаза / Коровкин М.В., Иванова О.А., **Полисадова Е.Ф.**, Корепанов В.И. // Изв. ТПУ, 2003. – Т. 306, № 1. – С. 50-58.

A24. **Полисадова Е. Ф.** Кинетика затухания люминесценции и передача энергии в трехкомпонентных фосфатных стеклах, легированных редкоземельными ионами/ В. М. Лисицын, **Е. Ф. Полисадова**, Х. Отман // Известия вузов. Физика. – 2011. - Т. 54 - №. 1/3 - С. 67.

A25. **Полисадова Е. Ф.** Кинетика люминесценции Eu^{3+} в фосфатных стеклах при возбуждении электронным пучком / **Е. Ф. Полисадова**, Х. С. Отман // Известия вузов. Физика. – 2013. - Т. 56. - №. 7/2. - С. 99.

A26. **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. - Vol. 110. - Article number 012045. - p. 1.

A27. **Полисадова Е. Ф.** Влияние соотношения $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZnO}$ на кинетику катодолюминесценции и оптические свойства фосфатных стекол, активированных Dy^{3+} / **Е. Ф. Полисадова**, Х. С. Отман, В. М. Лисицын // Физика и химия стекла. – 2014. - Т. 40. - №. 2. - С. 179.

A28. **Polisadova E. F.** Effects of matrix composition and Eu^{3+} concentration on the Luminescence properties in phosphate glass / **Polisadova E. F.**, H. A. Othman, V. M. Lisitsyn // Functional materials. – 2013. - V.20. - No 3 P. - P.290-294.

A29. **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.

A30. **Polisadova E. F.** Structural and mechanical properties of zinc aluminoborate glasses with different content of aluminum oxide / A. S. Khosam, D. T. Valiev, **E. F. Polisadova** // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. - Vol. 28. - №. 6. - P. 4647.

A31. **Полисадова Е. Ф.** Особенности импульсной катодолюминесценции фосфат-борат-флюоридных стекол легированных редкоземельными элементами /К. Н. Беликов, Н. Л. Егорова, **Е. Ф. Полисадова**, Д. Т. Валиев // Известия вузов. Физика. – 2012. - Т. 55. - №. 6/2. - С. 100.

A32. **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.

A33. **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.

A34. **Polisadova E. F.** Luminescence spectroscopy of scintillating glasses doped with Tb^{3+}/Ce^{3+} 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. Otman, V. A. Vaganov // Journal of Luminescence. – 2015. - Vol. 162. - P. 128.

A35. **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.

**Подписано в печать 25.09.2017 г. Тираж 120 экз.
Кол-во стр. 44. Заказ 138
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.
Отпечатано в типографии ООО «СПБ Графикс»
634034, г. Томск, ул. Усова 4 а, оф. 150.
Тел. 89039547361**