

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

На правах рукописи

ГЭ ГУАНХУЭЙ

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ДЕГРАДАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ
С ПРИМЕСЯМИ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 1.3.8 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, доцент
Корепанов Владимир Иванович

Томск - 2023

Содержание

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	3
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПРОБЛЕМЕ.....	11
1.1 Люминесценция неорганических сцинтилляторов.....	12
1.2 Внутрицентровая люминесценция при селективном возбуждении	16
1.3 Собственная люминесценция кристаллических материалов.....	22
1.3.1. Экситонная люминесценция.....	22
1.3.2 Люминесценция с переносом заряда	24
1.3.3 Люминесценция донорно-акцепторных пар	24
1.3.4 Сенсibilизированная люминесценция	26
1.4 Процессы передачи энергии при оптическом возбуждении молекул.....	27
1.5 Процессы, вызывающие сцинтилляции в неорганических материалах	33
1.6.Экситонный механизм передачи энергии в щелочных галогенидах (ЩГК).....	37
1.6.1 Электронно-дырочный механизм	39
1.7 Виды неорганических сцинтилляторов.....	42
1.8 Основные характеристики сцинтилляторов	45
1.9 Радиационные эффекты в чистых кристаллах фторида лития	48
1.9.1 Экситоны в LiF	48
1.9.2 Центры окраски в «чистых» кристаллах фторида лития.....	49
1.9.3 Накопление центров окраски	51
1.9.4 Кислородные центры в кристаллах фторида лития	53
1.9.5 Центры металл — кислород	56
1.10 Сцинтилляторы на основе фторида лития	58
1.10.1 Активаторная люминесценция кристаллов LiF-WO ₃ , LiF-TiO ₂ , LiF-Fe ₂ O ₃	59
1.10.2 Радиационные эффекты в LiF-WO ₃ , LiF-TiO ₂ , LiF-Fe ₂ O ₃	62
Выводы	64
2 МЕТОДИКИ	66
2.1. Измерение спектров поглощения	66
2.2. Методика измерения спектров ИКЛ.....	68
3 ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF	71
3.1 Фотолюминесценция LiF-TiO ₂	72
3.2 Фотолюминесценция LiF-WO ₃	82

3.3 Модель центра свечения	88
4 КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF	96
4.1 Спектры КЛ.....	96
4.2 Дозовые зависимости	97
4.3 Импульсная катодолюминесценция.	99
4.3.1 Спектры ИКЛ.	99
4.3.2 Кинетика ИКЛ.....	100
4.3.3 Затухание ИКЛ.....	102
4.4 Механизм передачи энергии центрам сечения.....	1025
5 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ TI И W НА НАКОПЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ И РАДИАЦИОННУЮ ДЕГРАДАЦИЮ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ LiF.....	1099
5.1. Спектры поглощения	109
5.2. Кинетика накопления.....	114
5.3. Температурные зависимости.....	118
5.4 О радиационной деградация КЛ LiF-WO ₃ при облучении.....	120
5.5 Деградация за счет искажения спектров ИКЛ LiF-WO ₃	121
5.6 Деградация за счет изменение интенсивности КЛ.....	1222
Выводы по работе	1244
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	127

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интерес к исследованиям люминесценции LiF обусловлен спецификой его применения. Кристаллы фторида лития широко используются:

- в оптике – материал с прозрачностью в диапазоне: 0,12 – 6 μm ;
- для изготовления лазеров на центрах окраски и пассивных затворов;
- в качестве термолюминесцентных дозиметров;
- при создании субмикронных люминесцентных структур для нанолитографии, микроволноводов, элементов оптической памяти, точечных источников света;
- в качестве сцинтилляторов для визуализации излучения в томографии, микротомографии, радиографии, в системах контроля изделий, медицине, мониторинге технологий и др., а также регистрации слабозаимодействующих с веществом частиц темной материи;
- в качестве модельных систем для изучения процессов направленного формирования дефектной структуры кристалла путем замены ионов решетки матрицы другими, например, для создания центров люминесценции, а также для изучения радиационно-стимулированных процессов в ионных соединениях.

Во многих случаях практическое использование фторида лития основано на его люминесцентных свойствах и преимущественно при возбуждении ионизирующими излучениями. В чистых кристаллах LiF слабая люминесценция возбуждается при низких температурах. Высоким выходом люминесценции в поле радиации обладают кристаллы фторида лития, содержащие примеси металлов. Перспективны для этих целей кристаллы LiF, содержащие примеси многовалентных металлов, например, W, Ti, Fe. Однако сведений о структуре центров свечения и процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию этих систем явно недостаточно.

Для синтеза материалов с новыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами часто используют легирование исходного чистого материала примесями. Чтобы сделать этот процесс направленным на достижение заданных свойств материала требуется знать каким образом тот или иной активатор может

повлиять на конечных результат. То есть необходимо знать общие закономерности и принципы направленного изменения свойств при легировании.

Поэтому исследование структуры центров свечения, закономерностей влияния валентности примесей многовалентных металлов (W, Ti, Fe) на процессы возбуждения фото- или катодолюминесценции в кристаллах фторида лития, а также изучение сопутствующих радиационно-стимулированных явлений, которые определяют причины деградации в поле радиации сцинтилляторов на основе LiF,, актуально для определения способов повышения их эксплуатационных параметров. На решение этих задач направлены исследования, представленные в настоящей работе.

Степень разработанности темы. Известно, что примеси многовалентных металлов вводят в кристаллы LiF в виде оксидов [1-5], так как кислород компенсирует избыточный заряд металла. Поэтому центры свечения - комплексы, состоящие из примесей металла, кислорода и собственных дефектов структуры, например, вида: O^{2-} , $Me^{2+} - O^{2-}$, $O^{2-} - Va^{+}$, O_2^{-} . Такие кислородные центры обнаружены в кристаллах LiF допированных кислородом, OH^{-} - группами или многовалентными металлами. Наиболее изученным является центр $(O^{2-} - Va^{+})$, показана также возможность создание кислородных центров типа $O^{2-} - Me$ и обоснована его модель в LiF-MgO. Люминесценция кислородных центров наиболее изучена в кристаллах LiF-TiO₂. Однако всестороннего и достоверного обоснования существования в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂ и LiF-Fe₂O₃ ($O^{2-} - Me$)-центров нет. Нет также сведений и предположений о влиянии валентности внедряемого в решетку кристалла металла на структуру и эффективность создания кислородных центров люминесценции.

К настоящему времени подробно изучены радиационные эффекты в чистых кристаллах фторида лития. Много работ посвящено созданию различных видов лазерных центров окраски. Однако радиационно-стимулированные процессы в кристаллах фторида лития с примесями оксидов многовалентных металлов изучены слабо. Несмотря на то, что это сцинтилляторы - нет ясности в понимании роли этих примесей в процессах накопления центров окраски, а также во всей

совокупности процессов, вызывающих и сопровождающих люминесценцию этих систем при облучении ионизирующими излучениями. Неизвестно также как изменяются параметры и характеристики люминесценции сцинтилляторов на основе LiF-Me и оптимальных условия их эксплуатации в поле радиации.

На решение этих проблем направлены исследования, представленные в настоящей работе.

Цель работы – выяснить структуру центров люминесценции в кристаллах фторида лития с примесями оксидов металлов W, Ti, Fe, определить параметры и характеристики фото- и катодолюминесценции примесной центров свечения, установить закономерности накопления центров окраски в этих соединениях и эффективность радиационной деградации люминесценции при облучении электронами наносекундной длительности в температурном диапазоне 20...300 К.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить спектры и кинетики затухания фотолюминесценции, а также спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллов LiF- W, Ti, Fe, OH, O в температурном диапазоне 20...300 К.
2. Изучить стационарные спектры люминесценции кристаллов LiF-WO₃, при возбуждении одиночными импульсами электронов в температурном диапазоне 20...300 К.
3. Изучить процессы накопления центров окраски в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂, в температурном диапазоне 20...300 К.
4. Определить спектрально-кинетические параметры и характеристики импульсной катодолюминесценции кристаллов LiF-WO₃.
5. Сделать анализ структуры центров свечения и основных процессов после воздействия электронных импульсов, приводящих к деградации сцинтилляторов на основе фторида лития с примесями металлов.

Объект исследования. Люминесценция кислородных центров в кристаллах фторида лития

Предмет исследования. Влияние типа и валентности допирующего металла на структуру кислородных центров свечения, накопление центров окраски и

радиационную деградацию люминесценции в кристаллах фторида лития с примесями W, Ti, Fe в пределах 0,01 – 0,02 вес. %.

Научная новизна исследования.

Впервые подробно в температурном диапазоне 20..300 К изучены спектры ФЛ, КЛ кристаллов LiF-WO₃, LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂, а также спектрально-кинетические характеристики ИКЛ кристаллов LiF-WO₃ и установлено, что спектры ИКЛ, ФЛ, КЛ состоят из двух полос с близкими параметрами (полуширины и максимумы в области 3,1 и 2,6 эВ) в кристаллах с примесями различной валентности.

Установлена атомная конфигурация центров активаторного свечения в кристаллах LiF с примесями W, Ti или Fe. Доказано, что во всех кристаллах существует 2 типа центров люминесценции: (O²⁻-Va⁺) и (O²⁻-Me). Количество конфигураций центров O²⁻-Me зависит от валентности металла, замещающего ион F⁻ в решетке кристалла.

Предложена схема электронных переходов в кислородных центрах при поглощении и излучении фотонов. Люминесценция возникает в результате переноса заряда из возбужденных состояний (O²⁻-Va⁺) и (O²⁻-Me)-центров на два излучательных состояния иона кислорода O²⁻ в составе этих центров.

Подробно в широком температурном диапазоне 20...300 К изучены закономерности накопления радиационных дефектов в кристаллах LiF с примесями оксидов металлов, показано, при всех температурах в кристаллах LiF-WO₃ кинетика накопления всех типов ЦО состоит из быстрой и медленной стадий. Увеличение эффективности накопления в кристаллах LiF с примесями металлов на первой стадии обусловлено процессами выживания первичных дефектов (F-, H-, Vk-центров) в результате их захвата дорадиационной дефектностью и лимитируется ее концентрацией, а также скоростью преобразования первичных дефектов в стабильные. Ловушками H-центров, электронов и дырок в примесных кристаллах могут быть различные виды кислородных центров и дефектов структуры кристалла.

Определены, параметры кинетики нарастание и затухания интенсивности

ИКЛ и их температурные зависимости, установлены два вида возбуждения КЛ в температурном диапазоне 20...300 К.

Сделан анализ причин деградации люминесценции в поле радиации в сцинтилляторах LiF-WO₃ при разных температурах. Выявлено, что изменение интенсивности КЛ при облучении состоит из двух стадий: нарастания в пределах доз 10³-10⁴ Гр (эффект малых доз), обусловленной преобразованием дорадиационной дефектности и стадии уменьшения интенсивности КЛ в LiF-WO₃ с дальнейшим ростом дозы электронного облучения (была обнаружена ранее), связанной с накоплением F₂-центров окраски (эффект больших доз).

Научная и практическая значимость работы.

1. Результаты исследований углубляют сведения о роли многовалентных металлов в создании активаторного свечения при выращивании кристаллов фторида лития с примесями. Роль примесей металлов, вводимых в виде WO₃, Fe₂O₃, TiO₂ сводится к созданию и стабилизации при выращивании кислородных центров.
2. Исследования расширяют представления о возможных атомных конфигурациях и электронном строении центров люминесценции в кристаллах фторида лития с примесями многовалентных металлов. Электронное строение поглощательного состояние изученных кристаллов определяется валентностью металла, а излучательное - не зависит от валентности металла и представлено электронными переходами на уровни кислорода в центрах (O²⁻-Va⁺) и (O²⁻-Me), которые создают две полосы люминесценции с близкими для всех внедренных металлов параметрами.
3. Полученные результаты уточняют представления о процессах накопления центров окраски в ионных кристаллах и влиянии примесей многовалентных металлов на эти процессы. При всех температурах в кристаллах LiF-WO₃ кинетика накопления всех типов ЦО состоит из быстрой и медленной стадий. Быстрая стадия связана с дорадиационной дефектностью, дает значительный вклад в поглощение центров окраски при малых дозах и заканчивается при дозах 10⁴ Гр.
4. Результаты исследований позволили выяснить основные причины и закономерности изменения интенсивности люминесценции LiF-Me с ростом дозы

электронного облучения (деградация) и установить способы ее повышения предварительным облучением кристаллов и уменьшить последующую деградацию выбором оптимальной температуры эксплуатации (175...225 К). До значений поглощенных доз 10^3 - 10^4 Гр происходит нарастание интенсивности КЛ («эффект малых доз»), связанное с преобразованием дорадиационной дефектности, а дальнейшее уменьшение интенсивности КЛ в LiF-WO₃ с ростом дозы электронного облучения связано с F₂-центрами окраски, эффективность накрпления которых минимальна в области 175...225 К.

Методология диссертационного исследования. Работа экспериментальная.

Основные исследования производились на кристаллах LiF с примесями W и Ti. Для уточнения обнаруженных закономерностей применялись также образцы фторида лития с примесями кислорода и железа. Концентрация примесей в кристаллах была в пределах 0.02% в шихте. Для решения поставленных задач использовалось современное промышленное и уникальное оборудование. Измерение ФЛ производилось на спектрофлюориметре Agilent Cary Eclipse; для измерения спектров стационарной КЛ и спектров наведенного облучением поглощения при низких температурах применялся оптоволоконный спектрометр AvaSpec 3648-USB2; измерения спектрально-кинетических параметров ИКЛ осуществлялись на уникальном оптическом спектрометре с наносекундным временным разрешением с применением наносекундного высокоточного ускорителя электронов в качестве источника возбуждения; достижение низких температур в криостате в пределах 20...300 К осуществлялось с помощью микрокриогенной системы MSMP- 150Н-5/20. Это позволило с максимальной эффективностью достичь заявленные цели.

Защищаемые положения

1. В кристаллах LiF примеси Fe, Ti, W создают два типа кислородных центров люминесценции в виде расположенных в соседних узлах пар ионов O²⁻-V_a⁺ и O²⁻-Me, которым соответствуют две полосы люминесценции 3,1 эВ и 2,6 эВ.
2. В кристаллах LiF центры O²⁻-Me (Fe, Ti, W) создаются в области 4,0...6,2 эВ полосы поглощения с близкими параметрами, количество которых определяется валентностью металла, то есть количеством компенсирующих заряд ионов металла

O^{2-} .

3. При электронном возбуждении кристаллов LiF-Me (Ti, W) кинетика ИКЛ $O^{2-}-V_a^+$ и O^{2-} -Me центров содержит две стадии затухания и две стадии разгорания, обусловленные двумя механизмами передачи энергии электронных возбуждений центрам люминесценции.

4. Быстрая стадия накопления всех типов электронных ЦО в изученных кристаллах LiF-Me при облучении электронами обусловлена увеличением вероятности выживания первичных пар френкелевских дефектов

Личный вклад автора. Постановка цели, задач исследования были сделаны совместно с научным руководителем Кореановым В.И. Модернизация установок, их приспособление под конкретные измерения, измерения, обработка и анализ результатов исследований были выполнены лично соискателем при консультации научного руководителя.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях. 1 доклад на XX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14-18 апреля 2014 г., 2 доклада на VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 27–29 ноября 2017 г. (BTCNT-2017), 1 доклад на 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2022), Tomsk, 02-08 October 2022, 1 доклад на XV Международной научной конференции «Физика твердого тела», Астана, 8-10 декабря 2022 года.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 4 статьях, индексируемых в зарубежных (Scopus), статьях в Российских базах данных, входящих в список ВАК, сборниках трудов научных конференций.

1. **Ge Guanghui.** Luminescence of LiF Crystals Doped with Metal Oxide Impurities / V.I. Korepanov, P.V. Petikar, Guanghui Ge // Key Engineering Materials Submitted. – 2016. – V. 685. – P. 623-626.

2. **Ge Guanghui.** Pulsed Cathodoluminescence of LiF Crystals Doped with W and Ti / V.I. Korepanov, P.V. Petikar, Guanghui Ge, Yanyi Li // Key Engineering Materials Submitted. – 2016. – V. 712. – P. 372-375.

3. **Ge Guanghui.** Photoluminescence of LiF Crystals Doped with Oxygen-Containing Impurities / V.I. Korepanov, P.V. Petikar, Guanghui Ge, A.A. Lipovka // Key Engineering Materials Submitted. – 2018. – V. 769. – P. 141-145.
4. **Гэ Гуанхуэй.** Радиационная деградация сцинтилляторов LiF:W / Гэ Гуанхуэй, В.И. Корепанов, П. В. Петикарь // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45, Вып. 14. – С.28-30.
5. **Гэ Гуанхуэй.** Кинетика люминесценции кислородных центров в LiF-TiO₂ / В.И. Корепанов, Гуанхуэй Гэ // Известия вузов. Физика. - [в печати]
6. **Гэ Гуанхуэй.** Люминесценция кислородных центров в кристаллах LiF / Гуанхуэй Гэ, П. В. Петикарь, А. А. Липовка; науч. рук. В. И. Корепанов // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2017): сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 27–29 ноября 2017 г. — Томск: Изд-во ТПУ. – 2017. – С. 140-141.
7. **Гэ Гуанхуэй.** Кинетика накопления центров окраски в кристаллах LiF с оксидами металлов / Гуанхуэй Гэ, П.В. Петикарь; науч. рук. В. И. Корепанов // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2017): сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 27–29 ноября 2017. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2017. – С. 138-139.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения (общая характеристика работы), пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 118 наименований. Работа содержит 138 страниц текста, 108 рисунков, 8 таблиц.

Достоверность полученных результатов. Все стационарные измерения проводились на современном и поверенном оборудовании с соблюдением требований ГОСТ. Достоверность подтверждается высокой степенью повторяемости результатов измерений. Спорные значения результатов измерений проверялись с использованием разных методик. Наибольший разброс результатов дает разброс параметром импульсного электронного пучка. Погрешность измерений при исследованиях с использованием пучков электронов импульсных определялась многократным повторением результатов и определением среднего квадратического отклонения.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПРОБЛЕМЕ

Сцинтилляторами называют вещества, способные излучать свет при воздействии ионизирующих излучений (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т. д.). Сцинтилляторы входят в состав детекторов, в которых, излученный ими свет, регистрируется фотоприёмником (ФЭУ, фотодиодами и другими фотоприёмниками), преобразуется в импульс тока, усиливается и записывается регистрирующей системой [6]. Первое устройство (спинтарископ), в котором использовался сцинтиллятор, было построено в 1903 году Уильямом Круксом. Он использовал экран из ZnS, на котором были видны сцинтилляции, если рассматривать их в микроскоп в затемненной комнате. В 1944 году Курран и Бейкер вместо регистрации излучения невооруженным глазом использовали ФЭУ. Так появился современный сцинтилляционный детектор [7].

После 70-х годов 20 века в спектрометрии низких энергий стали широко применять более прецизионные полупроводниковые детекторы. Однако, неорганические сцинтилляторы все еще остаются наиболее востребованными при регистрации частиц малых потоков, при не слишком большом разрешении, в больших по размерам детекторах, а также в многоканальных спектрометрах с 4π-геометрией.

1.1 Люминесценция неорганических сцинтилляторов

В основе сцинтилляционного процесса лежит явление люминесценции. Неорганические люминесцентные материалы (фосфоры или люминофоры) представляют собой твердые неорганические материалы обычно в виде кристаллов, чаще всего легированные примесями (активаторами). Эти примеси или собственные короткоживущие, или долгоживущие дефекты решетки создают, так называемые, центры люминесценции. Для фосфоров характерно большое разнообразие таких центров и конкретных механизмов возникновения свечения. Концентрации центров свечения обычно низкие, поскольку при более высоких происходит концентрационное тушение люминесценции. В кристаллах фосфоров могут быть и другие примеси, выполняющие роль сенсibilизаторов и компенсаторов избыточного заряда. Поэтому конкретная структура центров люминесценции и возникновения люминесценции может быть достаточно

сложной. Однако ясно, что люминесценция возникает в результате электронных переходов из состояний, в которых оказались центры люминесценции после возбуждени в основное (невозбужденное) состояние. Изучено достаточно много процессов в кристаллофосфорах сопровождающихся люминесценцией и установлены механизмы ее возбуждения.

В основе возникновения сцинтилляций лежит явление люминесценции, которая реализуется в центрах люминесценции. Схематическое изображение переходов в центре люминесценции на примере переходов в молекуле показано на рисунке 1.

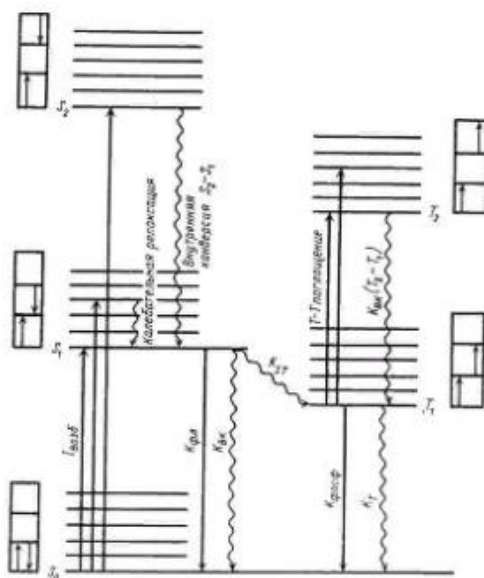


Рисунок 1 - Энергетические переходы в молекуле [11]

Основные переходы в центрах люминесценции и их времена [11, 27]:

Поглощение (синглет-синглетный переход): 10^{-15} с

Релаксация по колебательным уровням возбужденного состояния: $10^{-12} - 10^{-10}$ с

Флуоресценция (время жизни возбужденного состояния S_1): $10^{-10} - 10^{-7}$ с

Интеркомбинационная конверсия: $10^{-10} - 10^{-8}$ с

Внутренняя конверсия: $10^{-11} - 10^{-10}$ с

Фосфоресценция (время жизни возбужденного триплетного состояния T_1): $10^{-6} - 1$ с

Внутренней конверсией называют безызлучательный переход между различными электронными состояниями центра одинаковой мультиплетности, например, $S_2 \rightarrow S_1$ или $T_2 \rightarrow T_1$ переходы. Вероятность таких переходов тем выше,

чем меньше разница между уровнями энергии исходного и конечного состояний.

Интеркомбинационная конверсия – это безызлучательный переход между двумя колебательными уровнями с одинаковой энергией, но относящихся к состояниям различной мультиплетности, электронный переход между которыми запрещен. Примером такого перехода может быть переход с первого колебательного уровня состояния S_1 молекулы на изоэнергетический колебательный уровень триплетного состояния T_2 , а затем, вследствие колебательной релаксации и на уровень T_1 (рисунок 1). Запрет при этом частично снимается в результате спин-орбитального взаимодействия. Вероятность интеркомбинационного перехода зависит от природы электронных состояний, например, если переход $S_0 \rightarrow S_1$ относится к типу $n \rightarrow \pi^*$, то интеркомбинационная конверсия эффективна. Для атомов с большими атомным номером, степень спин-орбитального взаимодействия увеличивается и увеличивается также вероятность интеркомбинационной преобразования.

Флуоресценция – разрешенный правилами отбора излучательный переход между состояниями одинаковой мультиплетности, например, S_1 в S_0 .

Фосфоресценция – запрещенный правилами отбора излучательный переход, между состояниями разной мультиплетности, например, переход $T_1 \rightarrow S_0$. Запрет частично может сниматься за счет спин-орбитального взаимодействию, поэтому время жизни возбужденного состояния может достигать значений до секунд.

Замедленная флуоресценция (ЗФ) реализуется тогда, когда молекула может перейти из триплетного состояния в более высокое по энергии синглетное состояние за счет тепловой энергии или по механизму триплет-триплетного переноса энергии возбуждения между молекулами, обоснованному В.Л. Ермолаевым [8] для растворов. По этому механизму комплексы, состоящих из двух молекул, находящихся в триплетных состояниях, взаимодействуют по обменно-резонансному механизму в результате чего между ними происходит передача энергии и одна из молекул оказывается в возбужденном синглетном состоянии. Время жизни замедленной фосфоресценции такого типа составляет – половина времени жизни процесса, а интенсивность квадратично зависит молекул от

интенсивности возбуждающего света.

Химические формулы сцинтилляционных материалов, механизмы люминесценции и основные параметры сцинтилляторов приведены в таблице представленной в работе [9]. Механизмы возникновения люминесценции в сцинтилляционных материалах можно классифицировать следующим образом

1. Внутрицентровые электронные переходы в центрах, образованных активаторами, то есть специальными примесями, например, Ce^{3+} , Eu^{2+} в различных соединениях ($\text{BaF}_2:\text{Ce}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ и др.)
2. Внутрицентровые электронные переходы в фосфорах, в которых излучение возникает в результате электронных переходов в ионах составляющих решетку кристалла, например, CdWO_4 . Такие материалы, в которых не сообщается о конкретном механизме излучения, используется обозначение самоактивированные (SA). В материалах, содержащих люминесцентный ион в качестве основного компонента и механизм люминесценции установлен, например, в результате переходов в ионах Bi^{3+} в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ или Ce^{3+} в CeF_3 , центр люминесценции обозначаются не как самоактивированный, а по названию этого иона.
3. Внутрицентровые электронные переходы в дефектах кристаллической структуры кристалла или их комплексов с примесями. Например, люминесценция электронных центров окраски (F_2 , в частности), в том числе возмущенных изовалентными или другими примесями.
4. Электронные переходы в квантовых ямах, например, в светодиодных чипах на основе InGaN/GaN
5. Излучательная электронно-дырочная рекомбинация при переходах зона-зона или зона – примесь в полупроводниковых материалах.
6. Излучательный распад автолокализованных экситонов, например, в BaF_2 (обозначение по [9] SX – самозахваченный экситон)
7. Излучательный распад локализованных экситонов, например, связанных с изоэлектронной дырочной ловушкой $\text{CdS}:\text{Te}$ (обозначение по [9] BX)
8. Туннельная (например, межпримесная) люминесценция при донорно-

акцепторной рекомбинации (d-a), например, PbI_2 .

9. Остовно-валентная люминесценция или кросс-люминесценция (CV по [9]), например, в BaF_2 .

10. Люминесценция при переходах с переносом заряда (CX по [9]), например, в CaWO_4 .

11. Люминесценция с участием сенсбилизаторов и др.

Рассмотрим особенности некоторых механизмов возникновения люминесценции в диэлектриках и полупроводниках при разных способах возбуждения люминесценции. Различают селективное и неселективное возбуждение.

1.2 Внутрицентровая люминесценция при селективном возбуждении

Селективное возбуждение осуществляется возбуждением люминесценции путем воздействия квантами света с энергией, равной электронному переходу в центре свечения. Заряд центра при этом не изменяется. Таким центром может быть ион активатора, дефект структуры или их комплексы и др. Наибольший интерес представляет спектральные характеристики люминесценции, квантовый выход и время ее затухания.

Спектр внутрицентровой люминесценции, например, иона примеси может состоять из совокупности относительно узких полос характерных для электронных переходов в ионе вне кристалла с полушириной полосы в несколько нм или из широких полос с полуширинами значительно превышающих 50 нм. Широкие полосы наблюдаются при значительном различии характера химической связи в основном и возбужденном состояниях центров свечения. Это связано с изменением равновесного расстояния между излучающим ионом и его непосредственным окружением. Возбужденный уровень может находиться в разрешенной или рапрещенной зонах. [10]

Многие закономерности внутрицентрового (примесного) свечения, в частности, спектр свечения можно объяснить, используя представления об электронных переходах в молекулах [11]. Основное отличие свечения центров люминесценции в кристаллах от свечения свободных молекул заключается в том,

что в первом случае существует эффективное взаимодействия центра свечения с окружающими его атомами (ионами) решетки кристалла. Согласно теории примесных центров, описанной в [12] в кристаллах, если центр люминесценции – молекула, то спектры излучения таких молекул формируется в результате взаимодействия электронов молекулы с внутримолекулярными колебаниями (вибронное взаимодействие) и в результате их взаимодействия с колебаниями атомов кристалла (электрон-фононное взаимодействие). Таким образом, спектр излучения (поглощения) определяется электронно-колебательной структурой переходов в центре люминесценции. Для иона примеси электронно-колебательная структура определяется только электрон-фононным взаимодействием.

Для приближенного наглядного описания закономерностей люминесценции центров свечения в кристаллах, как и в изолированных молекулах, часто используются адиабатические потенциальные кривые (или их сечения). При этом возбужденное и основное состояния обычно представляются в виде парабол, с отличающимися положениями минимумов (рисунок. 2).

При этом кривые потенциальной энергии основного и возбужденного состояний электронно-возбужденного и основного состояний системы «примесь–кристалл» строят не в зависимости от расстояния между атомами (как в двухатомной молекуле), а в зависимости от обобщенной конфигурационной координаты Q , которая определяет положение центра в решетке относительно равновесного. Как правило, окружающие центр люминесценции ионы (атомы) кристаллической решетки представляются как некий континуум. Взаимодействие с этим континуумом приводит к установлению за время жизни центра в колебательно-возбужденном состоянии распределения центров по уровням колебательной энергии, которые определяются взаимодействием с фононами со спектром, соответствующим температуре кристалла.

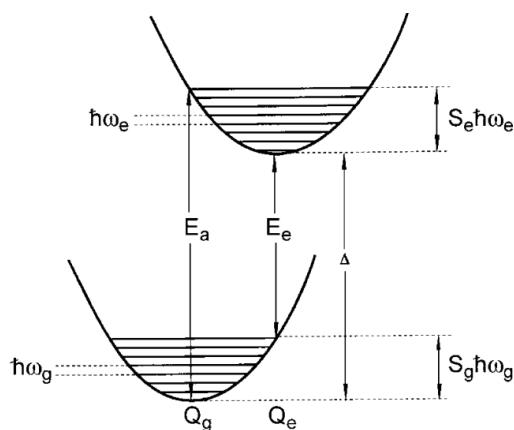


Рисунок 2 - Диаграмма электронно-колебательных переходов в конфигурационных координатах [10]

Q_g и Q_e - расстояния примесь-лиганд в основном и возбужденном состояниях, соответственно. E_a и E_e – энергии, при которых полосы поглощения и излучения имеют максимальную интенсивность, соответственно. Их разница определяет значение стока сдвига, то есть тепловых потерь энергии в процессе возбуждения люминесценции. Δ – энергия так называемой бесфононной (нуль фононной) линии, которая возникает в результате чисто электронных переходов без участия фононов. Остальные переходы происходят с участием фононов, частоты которых в основном и возбужденном состояниях определяются как $\hbar\omega_g$ и $\hbar\omega_e$, соответственно.

Энергии релаксации (перехода в нижайшее колебательное состояние) в основном и возбужденном состояниях могут быть выражены как произведение энергии фононов на так называемые факторы Хуанга-Риса. Эти факторы для основного и возбужденного состояний (S_e и S_g , соответственно) дают значения среднего числа фононов, участвующих в процессах поглощения и излучения. В гармоническом приближении кривизна параболы (определяется силой связи), фононные частоты и факторы Хуанга-Риса одинаковы в основном и возбужденном состояниях. Это приближение достаточно примитивное (не учитывает, например, тепловое расширение решетки), и, тем не менее, дает много полезной качественной информации. Его можно, например, использовать для демонстрации того, что при увеличении релаксации решетки ожидается больший стоков сдвиг, а также для описания термического тушения излучения.

В общем виде электронно-колебательный спектр примесного центра в кристалле состоит из ряда отдельных линий, которые формируются (как и в свободной молекуле) переходами между отдельными колебательными уровнями на адиабатических потенциальных кривых возбужденного и основного состояний (см. рисунок 2).

В соответствии с принципом Франка–Кондона полная интегральная интенсивность электронно-колебательного спектра постоянна при условии отсутствия тушения свечения. Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности бесфононной линии (линия при отсутствии электрон-фононных взаимодействий) и возрастанию интенсивности других переходов, связанных с рождением или уничтожением фононов. Энергия каждого такого перехода сдвинута относительно энергии чисто электронной (бесфононной) линии на величину фононной частоты $\pm \omega_j$. Поскольку спектр фононов является квазинепрерывным (интервал между соседними ω_j меньше ширины возбужденных колебательных уровней), то это приводит к бесконечно плотному расположению отдельных квазилиний. В результате этого и возникает сопутствующий чисто электронной линии сплошной колебательный фон и охватывает все частоты, которые представляют собой алгебраические суммы частот спектра колебаний кристалла. Таким образом, результирующий спектр люминесценции (поглощения) – результат наложения отдельных линий с такими частотами колебаний, то есть широкий спектр излучения (или поглощения) иона примеси в кристалле – это совокупность фононных повторов электронно-колебательных переходов в примеси. Бесфононный (или нуль фононный) переход – это чисто электронный переход и может проявляться либо при низких температурах, когда присутствуют только нулевые колебания ионов (атомов) решетки, либо в системах со слабым электрон-фононным взаимодействием центра люминесценции.

Однако в кристалле изменяется электронное строение не только самой примеси, но и всего кристалла, включая возбуждение его фононной подсистемы. Это приводит к тому, что появляются дополнительные полосы поглощения как

в видимой и ультрафиолетовой областях, так и полос поглощения в инфракрасной области спектра. Следовательно, наличие примесных центров влияет на колебательный спектр кристалла в значительном интервале частот. По этой причине характер электронно-колебательного спектра примеси должен определяться степенью возмущения колебаний кристалла дефектом и степенью электрон-фононного взаимодействия. Анализ степени влияния таких взаимодействий на спектральные характеристики центров дан в [12].

Для центров с *сильным* возмущением колебаний решетки и *сильным* электрон-фононным взаимодействиями спектры поглощения и излучения представлены только сплошными колоколообразными полосами (отсутствует чисто электронный переход – нуль фононная линия). Такими спектрами обладают таллиевые центры в кристаллах КС1–Т1.

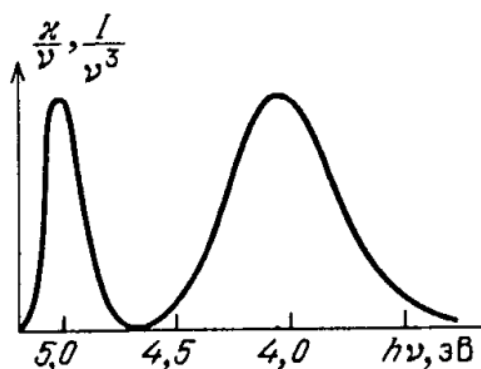


Рисунок 3 - Спектры поглощения и излучения $T1^+$ -центров в кристаллах КС1–Т1 при 295 К [13]

Для этого центра типичным является то, что частоты колебательных состояний возбужденного состояния меньше, чем для основного, а значения конфигурационных координат в минимумах конфигурационных кривых для основного и возбужденного состояний сильно отличаются. Полосы поглощения и излучения соответствуют гауссову распределению, а максимумы полос излучения центров смещены относительно максимумов полос поглощения в длинноволновую область (стоксов сдвиг). Значения полуширин полос в спектре излучения значительно больше, чем полос поглощения из-за разницы колебательных спектров

основного и возбужденного состояний.

В том случае, когда существуют *сильное возмущение* решетки основы вводимой примесью и *слабое ее электрон-фононное взаимодействие*, то есть когда оптические электроны центра практически экранированы, а колебания кристалла сильно возмущены «остовом» дефекта, то присутствует как чисто электронная линия, так и хорошо структурированный колебательный фон. Такими спектрами обладают, например, редкоземельные активаторы в кристаллических структурах типа CaF_2 .

При слабом возмущении решетки и слабом взаимодействии примеси с ее колебаниями (*слабое электрон-фононное взаимодействие*) в спектре преобладают электронные линии с фоном первого порядка. Такие спектры поглощения и люминесценции как характерны для центров типа $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$.

Вид электронно-колебательных спектров поглощения или люминесценции активаторов может быть еще более разнообразным, если имеются *локальные колебания решетки*, которые также взаимодействуют с электронным переходом. В этом случае может появиться серия отстоящих друг от друга копий исходного (без локальных колебаний) электронно-колебательного спектра, связанная с рождением кванта локального колебания.

Процессы, приводящие к возникновению люминесценции примесного центра в кристалле при селективном возбуждении можно разделить на следующие этапы [10,13]:

1. Поглощение света при неизменных положениях и скоростях частиц и переход центра в возбужденное состояние при избытке (в сравнении с кристаллом) колебательной энергии.
2. Релаксация возбужденного центра по колебательным состояниям и передача избыточной колебательной энергии центра кристаллической решетке с возможностью появления очень слабой «горячей» люминесценция.
3. Люминесценция примесных центров в результате перехода в основное состояние. Этот этап осуществляется после установления равновесного распределения возбужденных центров по колебательной энергии при неизменных положениях и скоростях частиц. После перехода примесный центр оказывается в

основном состоянии, но также имеет неравновесный запас колебательной энергии.

4. Заключительным этапом является этап колебательной релаксации, приводящий к передаче кристаллу избыточной колебательной энергии от центра.

1.3 Собственная люминесценция кристаллических материалов

1.3.1 Экситонная люминесценция.

Экситон – связанная электронно-дырочная пара. Эта квазичастица обладает определенным электронным строением и ядерной конфигурацией. В полупроводниковых материалах при низких температурах возникает люминесценция, так называемых, *свободных* экситонов, а также экситонов, связанных с мелкими примесными центрами (*связанный экситон*) при рекомбинации электронов с дырками (аннигиляция экситонов) [14]. Энергия в максимуме полосы поглощения связанных экситонов меньше ширины запрещенной зоны на энергию связи экситона $E_{экс}$. В полупроводниках свободные экситоны в излучательном состоянии эффективно создаются как при селективном (переходы зона-зона), так и при неселективном, например, рентгеновском возбуждении.

В широкощелевых кристаллах щелочных галогенидов существует двухгалоидная автолокализация дырки [13] и могут создаваться двухгалоидные автолокализованные экситоны, излучательный распад которых также создает люминесценцию. В этих материалах это основной вид собственной люминесценции. Однако в некоторых соединениях возможно существование и одногалоидных свободных экситонов. В качестве примера на рисунке 4 показан спектр катодолюминесценции кристалла NaI при 67 К. Свечение на фоне собственного поглощения решеткой кристалла в области энергий $E < 5$ эВ – свечение свободных экситонов, а полоса люминесценции с максимумом при 4,2 эВ обусловлена излучательным распадом двухгалоидных автолокализованных экситонов [13].

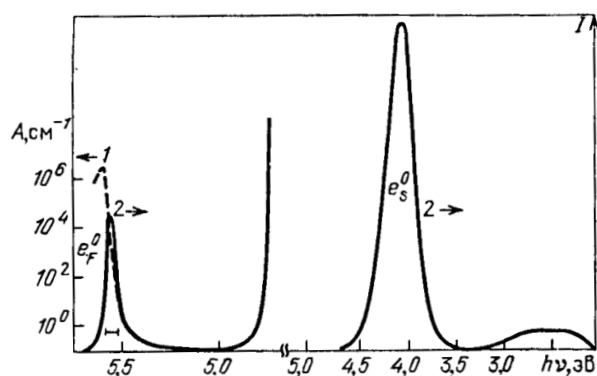


Рисунок 4 - Спектры поглощения (1) и катодолуминесценции (2) экситонов в кристаллах NaI.

К собственной люминесценции относят также **остовно-валентную** или кросс-люминесценцию. Этот вид люминесценции обнаружен в кристаллах BaF_2 [15], но может возникать и в других «чистых» ионных кристаллах или даже в легированных кристаллах. Основное для появления такого рода люминесценции - похожая на представленную на рисунке 5 схема электронных переходов в кристаллах фторида бария.



Рисунок 5 - Зонная схема кристалла BaF_2 и возникновение кросс-люминесценции [16].

В отличие от экситонной или примесной люминесценции, возникновение кросс-люминесценции происходит в результате рекомбинации электрона из валентной зоны с дыркой, в остовной зоне кристалла, расположенной ниже валентной зоны. Поэтому возбуждение люминесценции должно производиться

фотонами с энергией, соответствующей переходу электрона с основного уровня в зону проводимости, то есть фотонами с энергией больше, чем ширина запрещенной зоны. Спектр этой люминесценции отражает плотность электронных состояний в валентной зоне.

1.3.2 Люминесценция с переносом заряда

В случае переноса заряда оптический переход происходит между разными типами орбиталей или между электронными состояниями разных ионов (см., например, работу [17]). Возбуждение таких переходов очень сильно изменяет распределение заряда на оптическом центре, и, следовательно, химическая связь также значительно изменяется. Поэтому в этих случаях ожидаются очень широкие спектры излучения. Известным примером материала с такой люминесценцией является кристаллы CaWO_4 , который давно используется для регистрации рентгеновских лучей, или MgWO_4 . Излучательные переходы происходят в группе $(\text{WO}_4)^{2-}$ и предполагает перенос заряда с ионов кислорода на не занятые d-уровни иона вольфрама. В этот материал не вводится преднамеренная легирующая добавка, и по этой причине он называется самоактивирующимся.

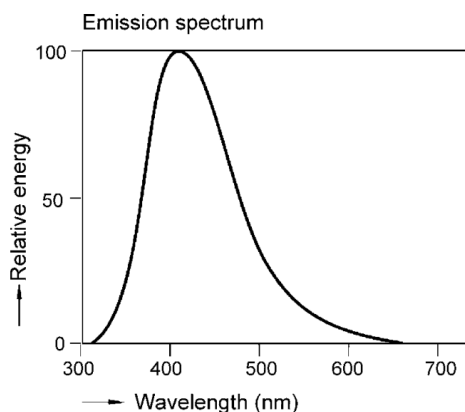


Рисунок 6 - Спектр люминесценции CaWO_4 [16]

1.3.3 Люминесценция донорно-акцепторных пар

Этот механизм люминесценции обнаружен в некоторых полупроводниковых материалах, легированных как донорами, так и акцепторами (ZnS:Ag,Cl и ZnS:Cu,Au,Al) [18] и является разновидностью туннельной люминесценции. Механизм люминесценции изображен на рисунке 7. После возбуждения электроны,

оказавшиеся в зоне проводимости, захватываются ионизированными донорами, а дырки из валентной зоны захватываются ионизированными акцепторами. Люминесценция возникает при переносе электрона с нейтрального донора на нейтральный акцептор.

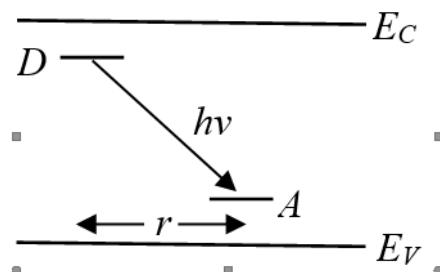


Рисунок 7 - Донорно-акцепторные переходы [18]

Эффективный излучательный электронный переход возникает тогда, когда волновые функции донора и акцептора сильно перекрываются. Ясно, что это возможно при достаточно высоких концентрациях пар или при коррелированном их расположении. Следовательно, спектр излучения, генерируемого донорно-акцепторной парой, зависит от расстояния r между донором и акцептором и чем оно меньше, тем больше энергия генерируемого фотона.

Если в полупроводнике с шириной запрещенной зоны E_g , донорная и акцепторная примеси обладают энергией ионизации E_D и E_A , соответственно, то их пары можно представить в виде молекулы в континууме кристалла с диэлектрической проницаемостью ϵ . Поэтому происходит уменьшение их энергии связи на величину $\Delta E = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$. Тогда излучаемая в результате электронного перехода между донорной и акцепторной примесями энергия кванта будет равна

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$$

Спектр люминесценции некоррелированных донорно-акцепторных пар с концентрацией N_{DA} описывается выражением [18]

$$I = \text{const } r^4 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_{DA} r^3\right) \exp(-2r/a_{DA}),$$

a_{DA} – радиус боровской орбиты носителя на более мелком уровне центра в составе пары. Наиболее характерные особенности донорно-акцепторной люминесценции

состоят в следующем [18]:

1. В результате рекомбинации близко расположенных донорно-акцепторных пар в спектре их излучения проявляется тонкая структура.
2. Из-за высокой вероятности рекомбинации с ростом интенсивности возбуждения вероятность рекомбинации дальних пар насыщается, то есть в излучении проявляются в основном реакции рекомбинации ближних пар. Это смещает максимумы полос донорно-акцепторной люминесценции в высокоэнергетическую область спектра, так как ближним парам с малыми значениями r соответствуют большие значения энергии излучаемого кванта $h\nu$.
3. Характерно также то, что кинетика затухания люминесценции при рекомбинации в донорно-акцепторных парах является неэкспоненциальной.
4. Спектры донорно-акцепторной люминесценции, измеренные в различные моменты времени после окончания возбуждения, также отличаются. Это связано с тем, что вначале в рекомбинациях участвуют пары с близким расположением компонентов пары. Поэтому при измерениях в более длительных временах после начала воздействия возбуждающего излучения полоса люминесценции смещается в низкоэнергетическую область спектра и при этом становится более узкой.
5. Повышение плотности возбуждения люминесценции приводит к смещению спектра ее излучения в коротковолновую область. Причина - излучения при рекомбинации в близких донорно-акцепторных парах имеют наибольшую энергию фотонов и наименьшее время затухания. Пары с более далекими расстояниями между донорами и акцепторами рекомбинируют намного медленнее, чем пары с меньшими расстояниями между компонентами пары. То есть, более далекие пары насыщаются быстрее и вносят меньший вклад в излучение, что приводит к «синему» сдвигу спектра излучения.
6. Поскольку примеси располагаются, как правило, в узлах решетки кристалла, то расстояние в донорно-акцепторной паре меняется дискретно. Это и обуславливает наличие в спектре тонкой структуры

1.3.4 Сенсibilизированная люминесценция

Эта люминесценция играет значительную роль во всех процессах,

вызывающих люминесценцию кристаллофосфоров. В этом случае происходит возбуждение люминесценции в процессе передачи энергии от возбужденного сенсибилизатора иону (активатору), который испускает требуемое по спектру излучение. При оптическом возбуждении это позволяет расширить спектральный диапазон возбуждающего излучения, что важно для применения кристаллофосфоров в качестве фотолуминофоров. Ионы-сенсибилизаторы используются, когда оптическое поглощение ионов активатора слишком мало, например, потому что оптический переход запрещен.

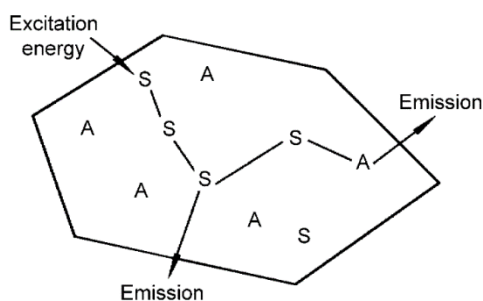


Рисунок 8 – Схема сенсибилизированной люминесценции.
А – активаторы; S – сенсибилизаторы [19]

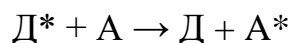
1.4 Процессы передачи энергии при оптическом возбуждении молекул

Молекулы в возбужденном состоянии (D^*) часто взаимодействуют с другими молекулами, например, А. При этом многие физические характеристики молекулы D^* в присутствии А в результате конкуренции внутримолекулярных процессов с межмолекулярными могут сильно измениться (время затухания люминесценции, квантовый выход и др.). Анализ процессов переноса дан во многих обзорах, например, [20,21].

Один из значимых процессов - перенос энергии возбуждения, когда энергия поглощенного кванта света может быть полностью перенесена от одной молекулы к другой или от одной группировки к другой внутри молекулы, то есть без излучения кванта света донором. Этот процесс играет важнейшую роль во многих явлениях, вызывающих и сопровождающих люминесценцию, например, - концентрационное тушение люминесценции,

- передача энергии центру свечения при сенсibilизированной люминесценции,
- миграция путем передачи энергии соседнему центру, в частности, при движении ЭВ по цепочкам молекул хлорофилла и передачи энергии реакционным центрам при реализации фотосинтетических процессов в растениях. Под миграцией энергии понимают именно безызлучательный перенос энергии между сближенными в пространстве молекулами.
- передача энергии электронного возбуждения от матрицы сцинтиллятора центру свечения

Явление переноса энергии между молекулами донора (D) и акцептора (A) заключается в том, что возбужденная молекула донора D^* переходит в основное путем передачи энергии молекуле акцептора A, которая, в свою очередь, переходит в возбужденное состояние:



Этот процесс наиболее эффективен, если энергия возбужденного состояния A^* меньше энергии возбужденного D^* . Передача энергии может осуществляться разными способами в зависимости от природы донора и механизма передачи энергии акцептору:

Перенос энергии может происходить в результате **излучательного** перехода в молекуле донора D^* и поглощении излученного кванта молекулой акцептора A^* . Этот процесс не требует взаимодействия между молекулами, расстояние между ними может быть большим, а эффективность переноса энергии определяется степенью перекрытия спектра излучения акцептора и спектра поглощения донора, от их концентрации, а также квантового выхода люминесценции.

Возможен также механизм передачи энергии акцептору без излучения фотона донором, а в результате взаимодействий между молекулами на малых расстояниях между ними (меньше длины волны). В этом случае безызлучательный перенос энергии может происходить также тогда, когда спектры излучения донора и спектры поглощения акцептора перекрываются, но при этом некоторые электронно-колебательные переходы в молекулах донора и акцептора имеют близкие значения энергий. Такой тип переноса называется **резонансным** – по

аналогии с резонансными переходами в атомах. При переносе в результате излучательного перехода в молекуле донора D^* - время жизни люминесценции донора не изменяется или возрастает, а при безызлучательном переносе энергии – уменьшается.

Резонансная передача энергии возбуждения в зависимости от расстояния, на котором находятся D и A осуществляется либо в процессе **электрических дипольных и мультипольных** взаимодействий между донором энергии и акцептором энергии, либо в процессе **обменного** взаимодействия между D и A . Эти взаимодействия обусловлены перекрыванием электронных орбиталей молекул [20,21].

В общем виде, электрические взаимодействия между центрами (молекулами) включают в себя диполь-дипольные взаимодействия, действующие на больших расстояниях (механизм Ферстера) и мультипольные взаимодействия, действующие на коротких расстояниях. При этом передача энергии происходит в результате перехода донора из возбужденного состояния в основное, а акцептор, поглощая энергию, переходит в возбужденное состояние.

Электрические диполь-дипольные взаимодействия эффективны на расстояниях до 80–100 Å и преобладают при разрешенных правилами отбора переходах между донором и акцептором, например, синглет-синглетных ($S \rightarrow S$) и могут превалировать даже на коротких расстояниях. Для запрещенных переходов, например, триплет-синглетных ($T \rightarrow S$) [21] электрические взаимодействия пренебрежимо малы и проявляются преимущественно обменные взаимодействия, которые преобладают только на коротких расстояниях (до 10 Å) так как для их осуществления необходимо перекрывание молекулярных орбиталей.

В некоторых случаях присутствуют оба вида взаимодействий и в целом энергия взаимодействия между молекулами может быть представлена как сумма двух составляющих взаимодействий: **мультипольного и обменного**. Подчеркнем еще раз, что синглет-синглетный перенос энергии может включать все типы взаимодействий, а синглет-триплетный перенос может быть только при спин-орбитальных взаимодействиях [21].

Теория индуктивно-резонансного переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии между молекулами донора и акцептора была предложена Ферстером [22]. Было предположено, что эффективность передачи энергии в процессах передачи энергии определяется расстоянием между донором и акцептором, степенью перекрытия полосы поглощения акцептора и полосы излучения донора при условии, что разность энергии между основным и возбужденным состоянием Д и А равны, т.е. имеет место **резонансное** поглощение энергии акцептором. Однако в кристаллофосфорах в том случае, когда энергетические уровни центров Д и А различаются по энергиям, процесс может протекать с участием фононов кристаллической решетки. Вводится понятие критического расстояния между донором и акцептором R_0 - расстояние на котором вероятность переноса энергии равна вероятности излучательного перехода в молекуле донора. То есть, на расстояниях, меньших R_0 передача энергии $D^* \rightarrow A$ есть. Диполь-дипольный индуктивно-резонансный перенос энергии осуществляется на расстояния до 50-100 ангстрем.

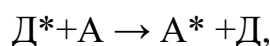
Зависимость вероятности передачи энергии от расстояния между Д и А определяется следующим образом:

$$K_{d-d} = \frac{1}{\tau_d} \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

где τ_d – время жизни донора в возбужденном состоянии;

При $R > R_0$ – преобладает излучательный переход донора в основное состояние

При $R < R_0$ преобладает процесс переноса энергии по реакции:



Затухание излучения донора описывается экспоненциальным законом

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

где τ - радиационное время жизни донора в возбужденном состоянии. При этом τ донора в возбужденном состоянии при наличии процесса передачи энергии акцептору может зависеть от концентрации акцептора [23]. В этом случае затухание люминесценции донора не моноэкспоненциально и описывается

выражением:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau} - Ct^{3/n}\right),$$

где C – концентрация активатора, n – величина, значение которой определяется механизмом передачи энергии $D \rightarrow A$. Поэтому, передача энергии приводит к уменьшению времени жизни донора в возбужденном состоянии, а наличие зависимости времени жизни существования донора (затухания его люминесценции) от концентрации активатора может быть признаком резонансной передачи энергии $D \rightarrow A$.

Теория Ферстера была обобщена Декстером для обменного, диполь – квадрупольного, квадруполь-квадрупольного и других типов взаимодействий [24]. Был внесен ряд поправок, в частности, учтено влияние локального поля в диэлектрике в расчетах вероятности переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии. В зависимости от типа взаимодействия вероятность передачи энергии пропорциональна:

$K_{d-s} \sim 1/R^6$ - диполь-дипольное взаимодействие;

$K_{d-s} \sim 1/R^8$ - диполь-квадрупольное взаимодействие;

$K_{d-s} \sim 1/R^{10}$ - квадруполь-квадрупольное взаимодействие

Из мультипольных взаимодействий наибольшую эффективность имеет диполь-дипольное взаимодействие. Предполагается, что этот индуктивно-резонансный (Ферстера) механизм реализуется в фотосинтетических процессах при передаче энергии возбуждения между молекулами хлорофилла в процессе миграции ЭВ по цепочкам этих молекул, образующих антенную систему поглощающую энергию солнечной радиации.

Перенос энергии электронного возбуждения между органическими молекулами по обменно-резонансному механизму был предложен и обоснован В.Л. Ермолаевым и А.Н. Терениным в 1952 году [8]. В 1953 году Д. Декстер предложил уравнение для определения вероятности переноса по такому механизму [25], которое в настоящее время обычно записывают в следующем виде:

$$K(r) = \frac{2\pi}{h} e^{-\frac{2r}{L}} I \int F(\lambda) \sigma(\lambda) d\lambda,$$

В этом выражении экспоненциальный множитель определяется перекрытием электронных облаков, а $\int F(\lambda)\sigma(\lambda)d\lambda$ - интеграл перекрытия спектров люминесценции донора и спектра поглощения акцептора; $F(\lambda)$ - нормированный на единицу спектр фосфоресценции донора ($T \rightarrow S$ переход); $\sigma(\lambda)$ - нормированный на единицу спектр поглощения акцептора ($S \rightarrow T$ переход); r — расстояние между донором и акцептором, L — эффективный боровский радиус молекулы донора, I — малый параметр. При обменном механизме перенос энергии происходит за счет **обмена электронами между молекулами донора и акцептора**. То есть вероятность процесса переноса энергии возбуждения по такому механизму пропорциональна степени пространственного перекрытия волновых функций донора и акцептора и степени перекрытия спектров поглощения и излучения акцептора и донора.

Обменно-резонансный механизм эффективно действует на расстояниях между донором и акцептором около 5...10 Å, что существенно меньше, чем расстояния переноса для индуктивно-резонансного механизма. Это обусловлено тем, что при обменном взаимодействии необходимо не только перекрытие спектров поглощения и излучения А и D, но и перекрытие их орбиталей, а перенос энергии разрешен только при сохранении полной мультиплетности системы (правило Вигнера):

$$S^1_D + S^0_A = S^0_D + S^1_A,$$

где S^1 возбужденное спиновое состояние, а S^0 — основное. По обменно-резонансному механизму происходит миграция возбуждений, созданных при поглощении солнечной радиации, с синглетного возбужденного уровня хлорофилла на триплетный уровень каротиноидов в фотосинтетических процессах.

Таким образом, диполь-дипольные индуктивно-резонансные взаимодействия осуществляется на больших расстояниях между взаимодействующими молекулами, а мультипольные и обменные — на коротких.

В том случае, когда энергия кванта возбуждения превышает ширину щели запрещенной зоны, то в кристаллофосфорах создаются ЭВ в виде

электронно-дырочных пар и экситонов. Тогда важное значение приобретают процессы передачи энергии от решетки кристалла центру (свечения или тушения) с помощью этих ЭВ. Наиболее часто обсуждаются механизмы передачи энергии при взаимодействии свободных или локализованных экситонов, а также в результате последовательного захвата электронов (дырок) и дырок (электронов) центром. Эти механизмы актуальны для сцинтилляционных процессов, так как в первичных актах взаимодействия излучения с веществом создаются в больших количествах именно ЭВ. Рассмотрим их в следующем разделе. Экситонный механизм актуален в процессах передачи энергии при ее миграции в растениях.

1.5 Процессы, вызывающие сцинтилляции в неорганических материалах

Для сцинтилляторов характерно **неселективное** возбуждение при взаимодействии ионизирующих излучений с ионами решетки кристалла с последующей передачей энергии возбуждения основы кристалла центрам свечения или высвечивани в результате рекомбинации электронов и дырок или при распаде экситонов. Однако, чаще всего итоговый спектр люминесценции определяется внутрицентровыми переходами в центрах свечения. Более того, часто химический состав не оказывает сильного влияния на спектральные характеристики люминесценции, если в разных фосфорах центры свечения одинаковой конфигурации. При этом спектр излучения можно регулировать путем выбора подходящего примесного иона без изменения решетки основы, в которую включены примесные ионы.

Вариант схемы первичных процессов, вызывающих люминесценцию в ионных кристаллах показан на рисунке 9 [26].

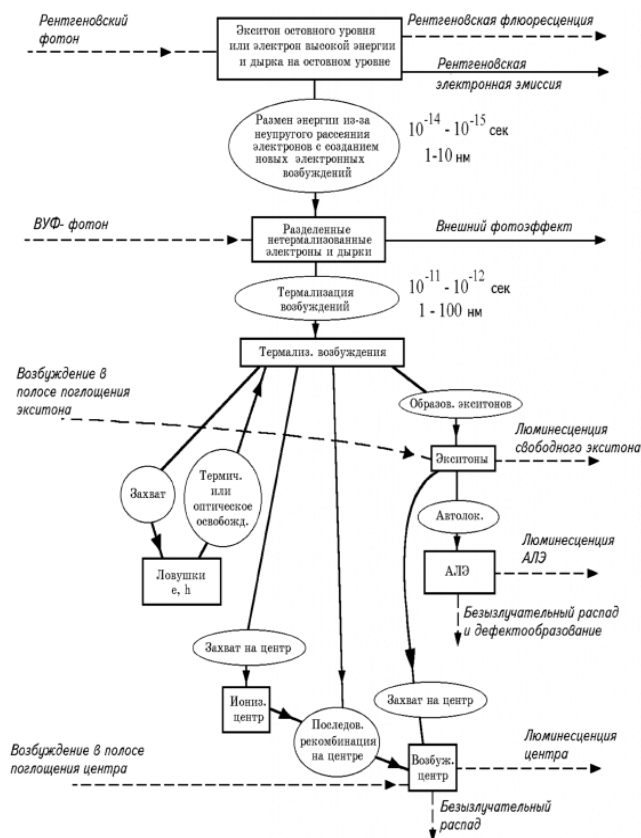


Рисунок 9 - Схема элементарных процессов в диэлектрике при поглощении фотонов разной энергии [26]

В самом общем виде основные пострадиационные процессы в ионных кристаллах при ионизационном механизме генерации дефектов можно представить в виде определенной последовательности этапов, элементы которых представлены в пособиях [27, 28, 13, 26, 16].

1. На этом этапе в результате воздействия ионизирующих излучений в кристалле происходит ударная ионизация среды распространения излучения и образование большого количества вторичных электронов. Если последние обладают энергией, достаточной для реализации процесса ионизации атомов среды, то они также осуществляют ударную ионизацию, приводящую к созданию еще большего количества вторичных электронов. Этот процесс длится около 10^{-14} с, то есть до тех пор пока первичные и вторичные электроны, передавая энергию электронной подсистеме кристалла в неупругих и упругих столкновениях, теряют ее до уровня, когда уже не могут производить ионизацию [29, 30]. Как оказалось, вся энергия воздействующей радиации в конечном итоге тратится на создание свободных электронов и дырок [29, 30]. По этой причине стадия

называется стадией генерации носителей заряда. Если происходит ионизация внутренних оболочек атомов, то значительный вклад в описанные процессы могут давать также Оже-процессы, в которых ионизацию и возбуждение производят дырки.

Таким образом, можно представить, что после окончания некоего условного импульса возбуждения, например, электронного наносекундного импульса в кристалле остаются не релаксированные электронные возбуждения (электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне) с определенным распределением по энергиям в пределах зон $n(E)$ и $p(E)$. Эти распределения называют «мгновенными» энергетическими спектрами электронных возбуждений. Вид зависимостей $n(E)$ и $p(E)$ определяется энергией созданных возбуждений и функцией распределения плотности незаполненных состояний в зонах и другими факторами [31]. В описанных процессах взаимодействия ионизирующих излучений с веществом создаются также экситоны и плазмоны [7].

2. Второй этап характеризуется тем, что последующая эволюция «ионизационно-пассивных» электронов и дырок происходит в результате потерь энергии электронов и дырок в результате относительно «медленных» электрон-фононных взаимодействиях. Теряя энергию в таких взаимодействиях, электроны опускаются на дно зоны проводимости, а дырки «всплывают» к потолку валентной зоны. Такие процессы называют термализацией электронов и дырок в зонах. Эти процессы длятся во временном диапазоне начиная от 10^{-14} с до $10^{-13} \dots 10^{-9}$ с и могут сопровождаться генерацией фононов, фундаментальной люминесценцией [35-41, 58], разлетом компонентов электронно-дырочных пар, захватом электронных возбуждений дефектами и другими явлениями.

При этом, в процессе термализации электронные возбуждения могут мигрировать на значительные расстояния. Движение таких нерелаксированных дырок и электронов происходит в зонах (зонное движение), а времена пробега до локализации или автолокализации определяются временем термализации в зонах наиболее медленного компонента электронно-дырочной пары - дырки [7, 9]. Зонное движение электрона в ионных кристаллах при термализации можно

рассматривать как диффузионное, в котором рассеяние электронов происходит на оптических и акустических колебаниях решетки (фононах). Затраты энергии на термализацию высокоэнергетических электронов и дырок в зонах определяют среднюю энергию ионизирующего излучения, необходимую для создания одной электронно-дырочной пары, которая составляет для ШГК с шириной запрещенной зоны E_g , значения равные $(1.5-2.0)E_g$ [32, 34, 42]. В ШГК могут создаваться также небольшое количество связанных электронно-дырочных пар, которые в виде свободных экситонов также могут мигрировать на значительные расстояния.

После термализации собственные электронные возбуждения начинают локализоваться в регулярных узлах решетки или захватываться примесями и другими дефектами решетки. При этом создаются автолокализованные и локализованные на дефектах дырки. Последующая рекомбинация с ними зонных электронов приводит к созданию различных типов автолокализованных экситонов (АЛЭ) или локализованных экситонов (ЛЭ). Распад их может приводить к экситонной люминесценции или возбуждению примесного свечения.

3. Третий этап релаксации электронно-дырочной подсистемы ионного кристалла - образование промежуточных между электронными возбуждениями и структурными дефектами решетки продуктов релаксации дырок, структура которых точно не установлена [43, 44, 22, 23]. Например, в KBr за времена $t < 10^{-11}$ с образуется некое промежуточное В-состояние электронного возбуждения, из которого в дальнейшем происходит создание V_k -центров, *он*-центровых экситонов и F-центров на быстрой стадии генерации первичных дефектов. Захват электрона дыркой может происходить на стадии ее релаксации, что приводит к образованию, по крайней мере, двух состояний $(V+e^-)$ с различными степенями релаксации дырки. Из высокоэнергетического состояния, формируется быстрая стадия генерации F,Н-пар, а с расположенного ниже подуровня этого состояния, происходит преобразование электронного возбуждения в *он*-центровую конфигурацию АЛЭ.

5. Следующий этап состоит в том, что при $t > 10^{-11}$ с в KBr и RbBr происходит преобразование *он*-центровых АЛЭ в релаксированную *off*-центровую

конфигурацию и F,H-пары. Это приводит к реализации второго, более инерционного механизма образования первичных F,H-пар [43,44]. Образование F-центров на медленной стадии заканчивается в пределах 10^{-10} с, а их выход, измеренный через 10^{-10} с не изменяется в температурном диапазоне 6-300 К.

Таким образом, после окончания воздействия условного мгновенного импульса радиации создаются различные конфигурации АЛЭ, V_k -центры и F,H-пары с соотношением между ними, зависящем от типа кристалла, степени его чистоты и температуры. Однако, в дальнейшем большинство первичных дефектов разрушается с испусканием квантов света или фононов. Разрушение F-центров и АЛЭ при низких температурах происходит, как правило, за времена большие 1 нс [43, 44, 45, 46, 47].

Таким образом, с учетом рассмотренных процессов, когда на кристаллофосфор воздействует неселективное, (рентгеновское, электронное или фотонное в области переходов зона-зона кристаллической матрицы) излучение, то поглощение энергии происходит преимущественно матрицей кристалла. Созданные в этой матрице электронные возбуждения, мигрируют, термализуются, захватываются дефектами в том числе центрами люминесценции и передают им свою энергию, переводя в возбужденное состояние. То есть в сцинтилляторах передача энергии от матрицы центру осуществляется экситонами или путем последовательного захвата электронов и дырок.

В общем виде сцинтилляционный процесс можно представить в виде этапов: генерация ЭВ, миграция и передача их энергии от основы сцинтиллятора центрам свечения, акт излучения. Тогда количество испускаемых сцинтиллятором фотонов (N_{ph}), можно определить следующим образом:

$$N_{ph} = SQN_{e,h}$$

$N_{e,h}$ – количество, созданных излучением электронно-дырочных пар,

S - вероятность передачи энергии электронных возбуждений центру свечения,

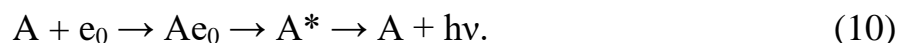
Q - квантовый выход свечения сцинтиллятора

1.6 Экситонный механизм передачи энергии в щелочных галогенидах (ЩГК)

Исследования процессов миграции, локализации и автолокализации экситонов в ЩГК детально описаны в [48, 13, 28, 33]. В полупроводниках существуют, так называемые, свободные экситоны. В ЩГК из-за наличия эффективного процесса двухгалоидной автолокализации дырок создаются автолокализованные двухгалоидные экситоны. В этом случае донорами в сцинтилляторах в матрице кристаллов могут быть свободные, локализованные (около примеси) или автолокализованные экситоны. Созданные облучением свободные экситоны могут мигрировать по кристаллу до автолокализации или локализации в области примеси на единицы и сотни постоянных решетки [13].

АЛЭ также могут мигрировать, но только путем прыжковой диффузии и на незначительные расстояния. Поэтому основной *экситонный* механизм передачи энергии активаторам в ЩГК – миграция свободных экситонов до автолокализации в решетке или локализации рядом с дефектом решетки с последующим распадом в виде возмущенных примесью экситонов [40] или при передаче энергии активатору.

Таким образом передача энергии акцептору осуществляется при сближении Д с А в процессе когерентного движения донора в твердом теле (свободные экситоны), либо в процессе диффузионного прыжкового движения в материале (автолокализованные экситоны). Процесс экситонной передачи энергии в общем виде можно представить следующим образом:



Здесь А и А* - центр люминесценции в основном и возбужденном состояниях, e₀ - экситон. Образование Ae₀ соответствует созданию околопримесного экситонного состояния. Этот экситон может сам распасться с излучением или передать энергию примеси-активатору. Процесс передачи энергии можно описать в рамках, рассмотренных выше механизмов электрического мультипольного и резонансного взаимодействий. Можно предположить, что из-за низкой подвижности АЛЭ при низкой температуре наибольший вклад будут вносить мультипольные и обменно-резонансные механизмы передачи энергии. Следовательно, геометрические размеры кристаллической решетки и симметрия будут определять эффективность

передачи энергии. Конкретный механизм миграции, локализации и передачи энергии примесям зависит от матрицы, типа активатора, температуры и других факторов.

В щелочноземельных фторидах, активированных Ce^{3+} , перенос энергии возбуждения осуществляется экситонами. При этом обнаружены как резонансный перенос и реабсорбция, так и миграция АЛЭ к примесному центру [49, 50, 51].

Для экситонных механизмов выделяют три основных способа передачи энергии от экситона примесному иону. Первый способ соответствует случаю, когда экситон находится рядом с активатором. Для него характерно то, что время затухания свечения активатора будет определяться временем затухания свечения АЛЭ.

Второй вариант реализуется путем миграции к активатору АЛЭ, находящихся на некотором расстоянии в несколько постоянных решетки от активатора. В этом случае время затухания также описывается экспоненциальным законом в зависимости от времени, но характеристическое время затухания будет больше, чем в первом случае. Третий случай соответствует ситуации, когда экситон находится на значительном расстоянии от активатора, что может приводить к эффектам туннелирования, диффузии или перколяции. В этом случае время затухания будет описываться степенным законом.

1.6.1 Электронно-дырочный механизм

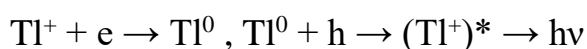
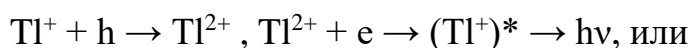
Как оказалось, в ЩГК и сцинтилляторах на их основе при возбуждении ионизирующими излучениями электронно-дырочных пар создается на порядок больше, чем экситонов. Поэтому в них **главный** процесс передачи энергии активатору - миграция и захват электронов и дырок центром люминесценции. При этом в качестве доноров могут выступать созданные радиацией свободные («горячие») носители заряда, которые двигаются в процессе термализации в зонах на очень большие расстояния или термализованные, совершающие движение путем прыжковой диффузии. При взаимодействии с центрами люминесценции электроны и дырки могут локализовываться как непосредственно на ионе активатора, так и на соседних с ним ионах.

Существует электронно-дырочная рекомбинация и дырочно-электронная, в

зависимости от последовательности захвата носителей заряда на центре захвата или свечения. При этом в процессе взаимодействия электронов и дырок могут создаваться экситонные состояния, например, околопримесные или с участием примеси [28, 40, 55]

Примером электроно-дырочного механизма передачи энергии могут быть классические сцинтилляторы: CsI и NaI, активированные ионами таллия. В NaI:Tl люминесценция связана с переходами $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в ионах Tl⁺ [28, 13, 10, 55, 56].

Возбуждение возможно по реакциям:



Широко используемыми активаторами, являются также ионы редкоземельных элементов, в частности, - трехвалентные ионы церия Ce³⁺, празеодима Pr³⁺, европия (Eu²⁺) в различных матрицах, бромиды и йодиды, активированные ионами церия (LaBr₃:Ce, Lu₂SiO₅:Ce, LaCl₃:Ce, LuI₃:Ce и др.), а также гранаты LuAG (Lu₃Al₅O₁₂), LuGAG, активированные ионами празеодима [56, 57]. Для материалов с ионами Ce³⁺ в качестве активиров, наиболее вероятным является механизм рекомбинации путем последовательного захвата дырки, с образованием иона Ce⁴⁺, а затем электрона [54].

В зависимости от того каков механизм миграции и взаимодействия (захвата) ЭВ с активатором возможны различные по длительности процессы, вызывающие люминесценцию. Это сказывается на кинетике люминесценции после воздействия импульса радиации. В том случае, когда происходит быстрый перенос энергии свободных электрона и дырки на центр свечения, кинетика затухания определяется внутрицентровыми переходами в активаторе (см. Рисунок 10) и заметной в наносекундном временном диапазоне является только стадия затухания свечения. После термализации электрон и свободная дырка (или наоборот) последовательно захватываются ионами редкоземельного активатора (процесс 1а), что приводит к 4f-5d возбуждению, а последующий переход 5d-4f приводит к люминесценции (3).

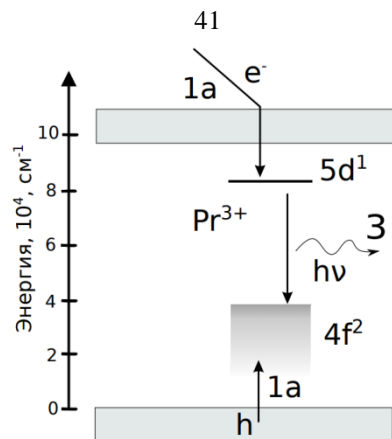


Рисунок 10 - Быстрый перенос энергии на центр свечения [52]

Второй механизм связан с замедленной передачей энергии центру свечения от основы кристалла. Вариантов реализации такого механизма достаточно много. Это может быть связано с тем, что ЭВ (электрон дырка или экситон) вначале локализуется вблизи активатора, а затем в результате медленных процессов захватываются активатором. Например, перенос энергии в результате диполь-дипольного взаимодействия может сопровождаться длительным (несколько наносекунд) разгоранием свечения и это наблюдается в ряде материалах, активированных ионами Ce^{3+} [53].

Другой вариант медленного процесса передачи энергии центру свечения может быть обусловлен тем, что в ШГК V_k -центры при низких температурах неподвижны, но их миграция возможна при высоких температурах путем прыжковой диффузии. Когда автолокализованная дырка приближается на соответствующее расстояние к примесному иону, происходит ее захват, а последующий захват электрона активатором приводит к возникновению рекомбинационного свечения. Характерное время для процессов захвата может варьироваться от сотен пикосекунд до десятков наносекунд. Поэтому в таких кристаллах наблюдается разгорание свечения [53]. Этот механизм наблюдался в кристаллах CsI-Tl , CsI-Na , $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$.

Еще один пример – один из компонентов электронно-дырочной пары (электрон или дырка), захватывается на ионе активатора, а другой - на электронной (дырочной) ловушке, расположенной вблизи активатора. В результате термического возбуждения электрон или дырка освобождается из

ловушек и происходит их захват на ионе активатора с последующей излучательной рекомбинацией.

1.7 Виды неорганических сцинтилляторов

Материалов для неорганических сцинтилляторов, как уже использующихся, так и перспективных разработано очень много [58, 59, 60, 6, 7, 9, 57, 56, 55, 13, 28]. Полный список сцинтилляционных материалов и их основных характеристик приведен в [9]. Наиболее популярны сцинтилляторы на основе кристаллов щелочных галогенидов, фторидов щелочноземельных металлов, оксидных кристаллов, прозрачной керамики, например, NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na, BaF₂, CaF₂:Eu, SrF₂:Ce³⁺, германат и силикат висмута (BGO и BSO), вольфраматы (CdWO₄ - CWO, ZnWO₄, PbWO₄ - PWO), лютеций- и лантан содержащие соединения (Lu₂SiO₅:Ce – LSO, Lu₂SiO₇:Ce – LPS; LaCl₃:Ce, LaBr₃:Ce); на основе гранатов (Y₃Al₅O₁₂:Ce – YAG:Ce) и др. Сцинтилляторы могут быть изготовлены как в виде кристаллов, так и в виде прозрачной керамики.

Особенности некоторых типов сцинтилляторов.

Несмотря на большое количество перспективных сцинтилляторов, долгое время широко использовались преимущественно: йодиды цезия с таллием и натрием CsI(Tl), CsI(Na), фторид кальция, активированный ионами европия, а также некоторое количество вольфраматов для регистрации частиц больших энергий.

Монокристаллы NaI:Tl и CsI:Tl до сих пор являются базовыми детекторами гамма и рентгеновского излучения. Их характеристики достаточно хорошо изучены. **NaI:Tl**, является наиболее широко применяемым сцинтилляционным материалом. Он используется в ядерной медицине, измерениях радиационной обстановки окружающей среды, геофизике, физике средних энергий и т. д. NaI:Tl обладает большой светоотдачей, удобным спектральным диапазоном излучения (совпадает с областью максимальной чувствительности ряда ФЭУ), возможностью получения кристаллов больших размеров и имеет низкую цену по сравнению с другими сцинтилляционными материалами. Использование метода экструзии при переводе NaI:Tl в поликристаллическое состояние позволяет получать детали

сложной формы без дополнительной дорогостоящей механической обработки.

Основные недостатки NaI:Tl - гигроскопичность, из-за которой NaI(Tl) можно использовать только в герметичных сборках, а также достаточно низкая радиационная стойкость.

Наиболее важной особенностью кристаллов **иодида цезия, легированного таллием (CsI:Tl)**, является то, что его спектр излучения с максимумом при 550 нм, позволяет использовать фотодиод вместо ФЭУ, отказаться от источника питания высокого напряжения, то есть значительно уменьшить размеры детектирующей системы и использовать ее в магнитных полях. Высокая радиационная стойкость (до 10^2 Гр) позволяет использовать CsI(Tl) в ядерной физике, физике средних и высоких энергий. Специальная обработка обеспечивает получение сцинтилляторов CsI(Tl) с низким послесвечением (менее 0,1% через 5мс) для использования в томографических системах.

Иодид цезия, легированный натрием CsI:Na, в настоящее время является широко используемым материалом. Высокий световой выход (85% от NaI:Tl), излучение в синей области спектра (совпадает с диапазоном максимальной чувствительности самых популярных ФЭУ с двухщелочными фотокатодами) и существенно меньшая гигроскопичность по сравнению с NaI:Tl делает этот материал хорошей альтернативой NaI:Tl во многих стандартных приложениях. Температурная зависимость светоотдачи имеет максимум при 80°C . Это позволяет использовать CsI:Na в качестве сцинтилляционного материала при повышенных температурах. Время затухания CsI:Na зависит от концентрации легирующей примеси и колеблется в диапазоне 500 – 700 нс.

Сцинтилляционный материал из **селенида цинка ZnSe:Te** был создан специально для согласования с фотодиодом, максимум излучения которого приходится на 640 нм. Коэффициент согласования между сцинтиллятором и фотодиодом до 0,9. «Быстрый» ZnSe имеет время спада излучения 3...5мкс, «медленный» – 30...50мкс. Они используются для регистрации рентгеновских лучей и гамма-частиц. Относительно CsI:Tl светоотдача для рентгеновских лучей с $E < 100$ кэВ (CsI:Tl = 100%) составляет до 170% при толщине 2мм. Неравномерность

обычно составляет менее 1%. Кристаллы ZnSe:Te не гигроскопичны и достаточно хорошо обрабатываются механически. Стандартные размеры заготовок ZnSe:Te имеют диаметр 24мм. Диаметр до 40мм доступен по запросу.

Сложные оксидные кристаллы **GSO**, **BGO**, **CWO** и **PWO**, имеют ряд преимуществ перед кристаллами галогенидов щелочных металлов: высокий эффективный атомный номер, высокая плотность, хорошее энергетическое разрешение в области энергий более 5 МэВ, малое время послесвечения и низкая гигроскопичность. Благодаря этим характеристикам детекторы с оксидными кристаллами более отказоустойчивы, не нуждаются в герметизации, имеют массу и объем в несколько раз меньше, чем галогениды щелочных металлов, при той же эффективности обнаружения. Однако оксидные сцинтилляторы имеют более низкий световой выход и меньшее энергетическое разрешение при энергиях менее 5 МэВ.

Германат висмута (**Bi₄Ge₃O₁₂** или **BGO**) является одним из наиболее широко используемых сцинтилляционных материалов оксидного типа. Он имеет высокие значения атомного номера и плотности. Детекторы на основе BGO имеют объем в 10^{-4} раза и массу в 5 - 7 раз меньше, чем детекторы со сцинтилляторами на основе щелочно-галогенидных соединениях. BGO механически достаточно прочен, негигроскопичен и не имеет трещин. BGO имеет очень высокую плотность 7,13 г/см³ и высокое значение Z, что делает эти кристаллы подходящими для обнаружения естественной радиоактивности (U, Th , K), для приложений физики высоких энергий (высокая фотофракция) или в компактных комптоновских спектрометрах подавления. Детекторы BGO характеризуются высоким энергетическим разрешением в диапазоне энергий 5–20 МэВ, относительно коротким временем затухания; его параметры остаются стабильными до 5×10^4 Гр; возможно получение крупных монокристаллов. Благодаря этим особенностям кристаллы BGO используются в физике высоких энергий (сцинтилляторы для электромагнитных калориметров и детектирующих сборок ускорителей), в спектрометрии и радиометрии гамма-излучения, позитронной томографии.

Вольфрамат кадмия (**CdWO₄** или **CWO**) имеет высокие значения плотности

и атомного номера. Светоотдача CWO в 2,5 – 3 раза выше, чем у германата висмута. Из-за низкого собственного фона и послесвечения и достаточно высокой светоотдачи CWO наиболее подходящими областями его применения являются спектрометрия и радиометрия радионуклидов в сверхнизких активностях. CWO - наиболее широко используемый сцинтиллятор для компьютерной томографии. Достаточно большое время затухания является важной особенностью CWO, которая во многих случаях ограничивает возможности его применения.

Вольфрамат свинца (**PbWO₄** или **PWO**) представляет собой тяжелый (плотность=8,28г/см³, Z=73) и быстрый (время распада = 3–5 нс) сцинтилляционный материал. Он имеет наименьшие значения радиационной длины и радиуса Мольера (0,9 и 2,19 соответственно) среди всех известных сцинтилляторов. Радиационные деградации возникают при дозах, превышающих 10⁵ Гр. Тем не менее, световой выход PWO составляет всего около 1% от CsI:Tl, так что этот материал можно использовать только в физике высоких энергий.

1.8. Основные характеристики сцинтилляторов

Световой выход — количество фотонов, излучаемых сцинтиллятором при поглощении определённого количества энергии. Хорошим считается световой выход с значениями 50—70 тыс. фотонов на 1 МэВ поглощенной энергии [9]. Световой выход связан с числом электрон-дырочных пар, образующихся в кристалле при поглощении ионизирующего излучения. Поэтому, световой выход обратно пропорционален ширине запрещенной зоны материала. Отсюда следует, что наибольшим световым выходом должны обладать диэлектрики с малой шириной запрещенной зоны или полупроводники.

На сегодняшний день наибольший световой выход в ионных кристаллах наблюдается в бромидах и йодидах, активированные ионами церия и европия. Световой выход кристалла BaBrI:Eu - 98 000 фотонов/МэВ, кристалла CsBa₂I₅:Eu - 102 000 фотонов/МэВ, йодид стронция с примесью европия SrI₂:Eu имеет световой выход 120 000 фотонов/МэВ.

Из коммерчески используемых сцинтилляторов наибольший световой выход имеет кристалл бромида лантана (LaBr₃:Ce), активированного ионами церия, 60 000

фотонов /МэВ. Световой выход сцинтиллятора NaI:Tl - 40 000 фотонов/МэВ [61]. Среди фторидных кристаллов наибольший световой выход имеют CaF₂:Eu и SrF₂ - 20 000 фотонов/МэВ и 29 000 фотонов/МэВ, соответственно. Среди кристаллов, активированных ионами празеодима, наибольший световой выход наблюдался в гранатах, в кристаллах Lu₃Al₅O₁₂:Pr (LuAG:Pr) - более 20 000 фотонов/МэВ

Спектральный состав излучения. Чтобы не терять часть потока спектр высвечиваемого излучения должен быть согласован со спектральной характеристикой чувствительности фотоприёмника.

Время высвечивания – время, в течение которого поглощённая сцинтиллятором энергия при торможении в нем быстрой заряженной частицы преобразуется в световое излучение. Время затухания идеального сцинтиллятора τ должно быть как можно меньшим, чтобы скорость счета детектора была высокой.

Кинетика высвечивания на стадии затухания часто описывается суммой экспонент:

$$I \sim \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i)$$

Обычно эту сумму с достаточной для практики точностью можно представить в виде суммы двух экспонент:

$$I = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)$$

где τ_f постоянная времени «быстрого» высвечивания, τ_s постоянная времени «медленных» компонентов высвечивания, А и В – амплитуды компонентов послесвечения.

Типичное время высвечивания неорганических сцинтилляторов – сотни наносекунд и десятки микросекунд. Время затухания свечения наиболее используемого сцинтиллятора NaI:Tl составляет 250 нс. Из неорганических сцинтилляторов быстрее всего являются сцинтилляторы на основе фторида бария, в котором время затухания быстрого компонента составляет 0,6-0,8 нс.

Энергетическое разрешение. Как правило, излучаемое количество фотонов для соответствующего типа излучения пропорционально поглощённой энергии и это позволяет получать энергетические спектры излучения. В случае идеального детектора пик полного поглощения описывается δ -функцией. Однако в реальности

он имеет конечную ширину, так как даже при поглощении частиц с одинаковой энергией амплитуда импульса на выходе фотоприёмника сцинтилляционного детектора меняется от события к событию. Для определения энергетического разрешения сцинтиллятора по амплитудному спектру импульсов измеряют зависимость количества импульсов от их амплитуды. В получившемся амплитудном спектре импульсов определяют такой параметр, как ширина пика полного поглощения.

Энергетическое разрешение определяется величиной ширины пика полного поглощения на полувысоте в амплитудно-импульсном спектре (ΔE) сцинтиллятора, отнесенной к положению максимума пика E , то есть $\Delta E/E$. Чем меньше по величине энергетическое разрешение, тем выше разрешающая способность сцинтиллятора.

Радиационная стойкость. Облучаемые в процессе эксплуатации сцинтилляторы постепенно деградируют. Доза облучения, которую может выдержать сцинтиллятор без существенного ухудшения свойств, например, световых выхода называется радиационной стойкостью.

Процессы, влияющие на деградацию сцинтиллятора:

1. При поглощении ионизирующего излучения в кристаллах образуются центры окраски, которые могут поглощать часть излучения сцинтилляций, то есть снижать световой выход детектора.
2. Облучение может приводить к перестройке или преобразованию центров свечения, ответственных за сцинтилляции, что может изменить спектр люминесценции и увеличить вероятность безызлучательных переходов в них.
3. В кристалле создаются центры захвата, которые могут уменьшить эффективность передачи энергии возбуждения центру люминесценции, изменить длительность послесвечения.
4. Люминесценция накопленных радиационных дефектов и преобразованных в поле радиации дорадиационных дефектов может очень сильно изменить спектрально кинетические характеристики сцинтилляций.
5. Тяжелые кристаллы, облученные большими дозами протонов, нейтронов и т.п.,

начинают проявлять собственную радиоактивность, что может существенно изменить сцинтилляционный отклик детектора.

6. Температурная стабильность светового выхода В большинстве случаев сцинтилляционные детекторы работают при комнатной температуре, однако в некоторых случаях требуется работа детекторов в широком интервале температур. Это влияет на требования, предъявляемые к сцинтиллятору, так как при изменении температуры световой выход детектора может изменяться, что приводит к нестабильности показаний. Поэтому температурная стабильность светового выхода является важным свойством сцинтилляционного детектора.

1.9 Радиационные эффекты в чистых кристаллах фторида лития

Щелочногалогидные кристаллы (ЩГК) - ионные кристаллы типа M^+X^- , образованные из ионов с замкнутыми электронными оболочками (анионов галоида - X^- и катионов щелочных металлов - M^+). Кристалл LiF – типичный представитель ЩГК с хорошо изученным строением решетки и зонной структурой. Галогениды лития, натрия, калия и рубидия имеют одинаковую гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку [62]. Электронное строение и основные значения энергий зон кристалла LiF представлены на рисунке 11 [63].

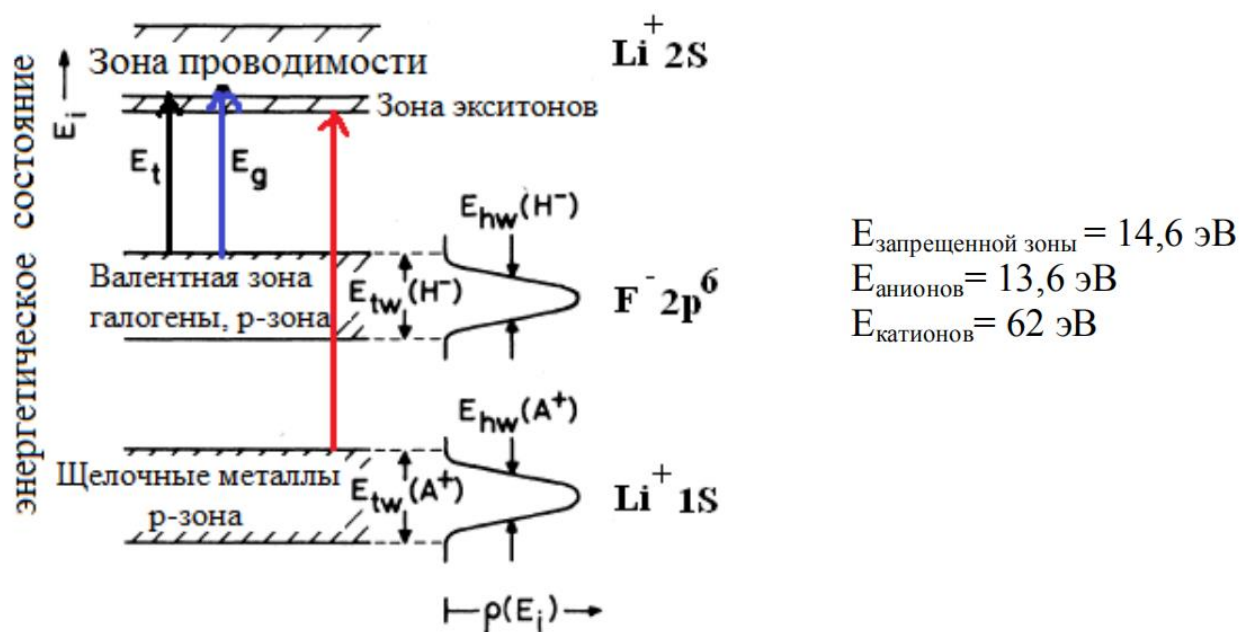


Рисунок 11 - Зонная структура кристаллов LiF [63].

По сравнению с другими ЩГК он хорошо растворяется только в азотной и

плавиковой кислоты [64,45]. LiF имеет высокую прозрачность в диапазоне от 0,12 до 6 мкм и поэтому широко используется в ультрафиолетовой и инфракрасной оптике. Кристаллы фторида лития применяются также в термолюминесцентной дозиметрии, как сцинтилляторы, а также для изготовления высокоэффективных (КПД 80 %) лазеров на центрах окраски. В этом кристалле радиационные дефекты, как и других ШГК, образуются по экситонному механизму, в том числе при возбуждении тяжелыми ионами [65, 66, 67, 13, 28]. Процессы создания и накопления различных видов первичных и вторичных радиационных дефектов их параметры и характеристики в ионных кристаллах хорошо и подробно описаны в обзорах [66, 13, 28, 67]. Приведем примеры некоторых типов дефектов, опираясь на описанные в разделе 1.5 процессы, вызывающие и сопровождающие сцинтилляции в ионных кристаллах.

1.9.1 Экситоны в LiF

Кристалл фторида лития имеет очень большое значение ширины запрещенной зоны. Поэтому вероятность излучательных зона-зона переходов низка. Однако в этих кристаллах создаются экситоны, в том числе автолокализованные. Собственные автолокализованные экситоны в LiF люминесцируют слабо и только при очень низких температурах. В кристалле LiF создаются два типа автолокализованных экситонов в триплетном состоянии, отличающиеся структурой ядра: АЛЭ on-типа с излучательным переходом при 5,8 эВ и АЛЭ off-типа с излучательным переходом при 4,4 эВ. Эффективность создания АЛЭ on-типа максимальна при 20 К, а эффективность создания АЛЭ off-типа максимальна в области 50-60 К. Тушение свечения обоих типов АЛЭ происходит при одной температуре 60 К с энергией активации 0,06 эВ [68, 27, 69]

1.9.2 Центры окраски в «чистых» кристаллах фторида лития

Во фториде лития длительное облучение приводит к созданию и накоплению элементарных и сложных ЦО, подобных центрам в других щелочно-галогенидных кристаллов. Этими центрами определяются процессы радиационной деградации сцинтилляторов. На рисунке 12 показаны схемы моделей ряда ЦО, которые включают в состав анионные вакансии.

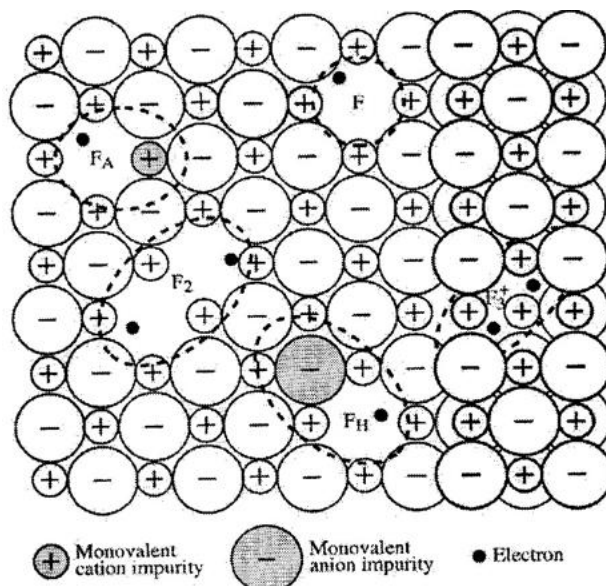


Рисунок 12 - Структурные модели центров окраски в ЦГК [70]

Различают электронные и дырочные центры окраски. Простейший электронный центр F-центр является основой для создания более сложных нейтральных и заряженных центров окраски, локализованных в регулярных узлах решетки F_2 , F_3 , F_3^- , F_2^+ и др. или с участием примесей и других дефектов структуры кристалла, например, - F_A^- и F_H^- -центры и т.д. Эти ЦО охватывают весь спектр взаимодействия с решеткой, от очень сильного (F^- , F_3^- и F_4^- -центры), до очень слабого (F^+ , F_3^- -и F_3^+ -центры).

Комплементарными электронным центрам окраски являются дырочные центры. Простейшие из них - автолокализованная дырка или V_k -центр, и междоузельный атом галоида H- центр, которые стабильны при низких температурах. Их агрегаты могут быть устойчивы при комнатной температуре, например, V_3 -центр представляющий из себя молекулу $(X_3)^-$. Часть ЦО построена с участием катионных вакансий. Конкретные параметры и характеристики ЦО в кристаллах фторида лития можно узнать из обзора [70], а также других оригинальных работ [71, 72, 73, 74, 75, 76, 77]. Максимум полосы поглощения F-центра в LiF приходится на 245 нм при 300 К. Спектры поглощения и люминесценции, модели некоторых F-агрегатных ЦО в кристаллах фторида лития показаны на рисунке 13 и таблице 1.

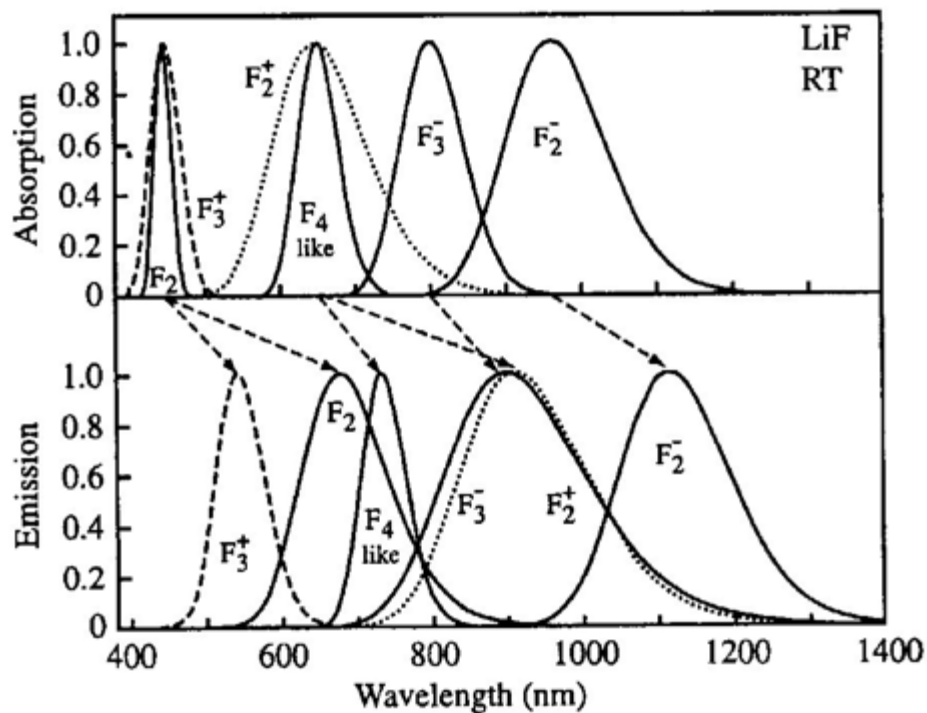


Рисунок 13 - Спектр поглощения LiF при комнатной температуре [70]

Указаны максимум поглощения λ_{max} при определенной температуре и температура отжига T_a [71, 72, 73, 74, 75, 76].

1.9.3 Накопление центров окраски в LiF

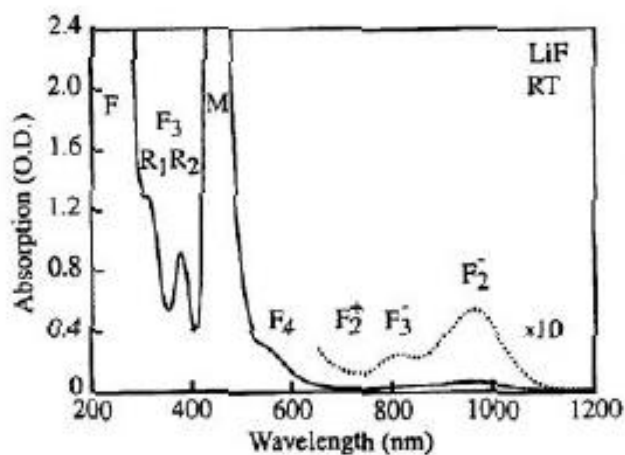


Рисунок 14 - Спектр поглощения при комнатной температуре после облучения электронами 3 МэВ [70]

На рисунках 14-15. показан спектры поглощения кристалла LiF толщиной 0,5 мм, облученного при комнатной температуре электронами с энергией 3 МэВ. М-полоса состоит из полос поглощения F_3^+ и F_2^- центров

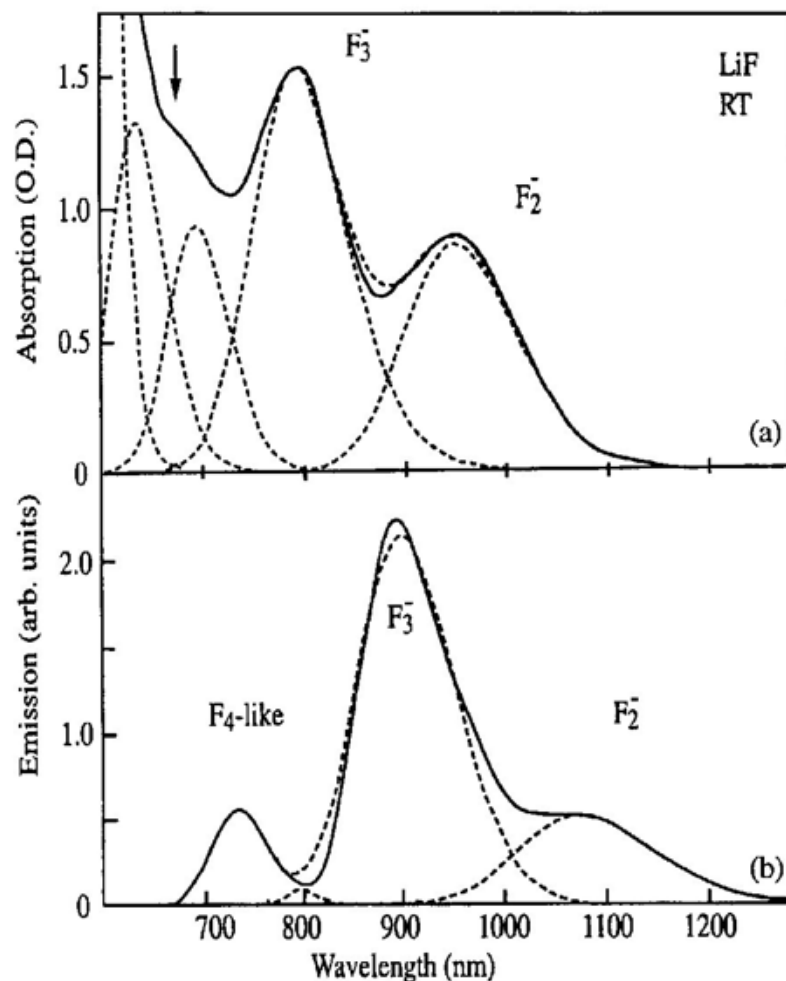


Рисунок 15 - Спектр поглощения кристалла LiF толщиной 0,5 мм облученного при комнатной температуре электронами с энергией 3 МэВ [70]

Центры окраски могут эффективно поглощать и испускать кванты света, т. е. кристаллы с наведенными ЦО могут быть рабочими средами активных сред перестраиваемых лазеров [78, 79, 80]. По принципу действия и характеристикам ЛЦО подобны лазерам на красителях. Создание комплексов центров F_2^- и F_2^+ , с примесями одно- и двухвалентных металлов, вводимых в матрицу, позволяет получать более устойчивые центры и сдвигать полосы поглощения и люминесценции (на 10^3 \AA), ещё более расширяя спектральную область перестройки излучения.

Схему электронных переходов лазеров на ЦО можно свести к четырёхуровневой (рисунок 16). Накачка идёт в широкой полосе электронно-колебат. спектра (переход $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_2$) шириной 1500-2500 \AA . Далее за время $t \sim 10^{-12} - 10^{-10}$

ϵ_2 с идёт безызлучательная релаксация по колебательным подуровням ($\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_3$). Затем следует излучат. переход в широкой полосе ($\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_4$, с сечением $\sim 10^{-17}$ см² и вероятностью 10^7 - 10^8 с⁻¹) и опять быстрая безызлучательная релаксация вниз по колебательным подуровням основного состояния ($\epsilon_4 \rightarrow \epsilon_1$).

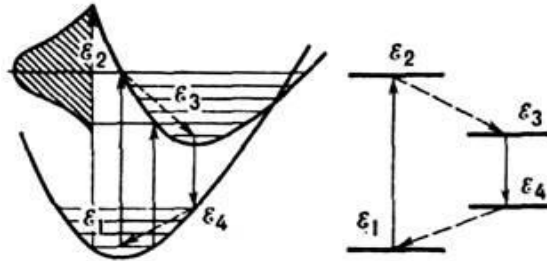


Рисунок 16 - Схема уровней, иллюстрирующая лазерное действие центров окраски [81]

Сведения о некоторых лазерных центрах окраски во фториде лития представлены в таблице 2.

Таблиц 2 - Лазерно-активаторные центры окраски в кристаллах LiF [81]

Spectral and kinetic parameters of laser active color centers in LiF crystals.

Color center	Absorption, nm	Emission, nm	Decay, ns	Thermal stability	Laser efficiency %	References
F_2	443	678	17	<460 °C	100	Mollenauer, 1991; Tsuboi, 2000;
F_3^+	448	~528	8-11	<200 °C	100	Baldacchini, 2002
F_2^-	625	910	18	Unstable		
F_2^- (Mg, OH)	640 (770)	910	19.5	Stable	62	Nahum, 1967; Khulugurov et al., 1998
F_2^{2+} like (Mg, OH)	600-780	1085 (796-1210)		Stable	28-53	Ter-Mikirtychev, 1997; Dergachev and Mirov, 1998; Khulugurov et al., 2002
F_3^-	820	900	10	Unstable	10	Duarte et al., 1994
F_2^- (Mg, OH)	960	1120 (1080-1220)	55	Stable	30	Basiev et al., 1997

1.9.4 Кислородные центры в кристаллах фторида лития

При легировании фторида лития многовалентными металлами, последние входят в кристалл в виде оксидов LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃. Поэтому после выращивания кроме металлов в LiF присутствуют сопутствующие активаторной примеси кислородсодержащие дефекты, которые остаются в кристалле, например, для компенсации избыточных зарядов ионов металла. Наличие кислорода приводит к созданию различных типов кислородных центров, в том числе комплексов с металлами. Часть таких центров и их свойства описаны описаны в монографиях [2, 3]. Основными примесями при выращивании фторида лития являются ионы кислорода O²⁻, группы OH⁻, комплексы кислород-вакансия (O²⁻-Va⁺), кислород-металл (O²⁻-Me) и другие. Ясно, что все эти дефекты оказывает влияние на сцинтилляционные свойства и на деградацию характеристик сцинтилляторов на основе фторида лития при длительном воздействии радиации.

Ион кислорода O^{2-} . В процессе роста кристаллов в вакууме, инертной атмосфере или на воздухе в кристаллическую решетку входит кислород в виде ионов O^{2-} в концентрациях, зависящих от технологии выращивания. Для исследований кислород вводят во фторид лития специально при выращивании твердых растворов $LiF-Li_2O$. Возможность частичного замещения галоида на кислород связана с близостью ионных радиусов ионов F и O^{2-} . В кристалле LiF присутствие ионов O^{2-} сопровождается появлением полос поглощения с максимумами в области 6,5 и 10,5 эВ [47, 82, 83, 84, 100]. Предполагается, что локальная компенсация избыточного отрицательного заряда иона O^{2-} осуществляется анионной вакансией Va путем образования диполя $O^{2-}-Va$ [2, 85]. В спектрах свечения кристаллов LiF–Li₂O наблюдается полоса люминесценции 3,1 эВ, которая возбуждается оптически в диапазоне 6–11 эВ. В неактивированных кристаллах такой полосы не наблюдается. Полосы возбуждения по спектральному положению совпадают с полосами поглощения центров $O^{2-}-Va$. Кинетика затухания свечения этих центров в LiF состоит из быстрой (в наносекундном диапазоне) и медленной (в микросекундном диапазоне) компонент при 300 К [2].

Как оказалось, центр $O^{2-}-Va$ можно представить в виде молекулы, в которой электронные состояния центра образуются из состояний ионов кислорода и анионной вакансии [84, 2]. Гуммер [85, 46] предположил, что первая полоса поглощения центров $O^{2-}-Va$ вызвана переносом электрона с ионов кислорода на анионные вакансии. После поглощения фотона образуется F-центр в основном состоянии и расположенный рядом однозарядный ион кислорода. В последствии такая модель была подтверждена расчетами переходов в молекуле кислород-вакансия во фториде кальция [86].

Молекулярный ион OH^- . В кристаллах щелочных галогенидов, содержащих ионы гидроксильных групп, в ультрафиолетовой области спектра наблюдается поглощения, величина которого пропорциональна концентрации ионов OH^- . Это поглощение представляет собой широкую полосу, незначительно сужающуюся при понижении температуры [87, 2]. В LiF максимум полосы приходится на 9,5 эВ, а полуширина составляет 1 эВ.

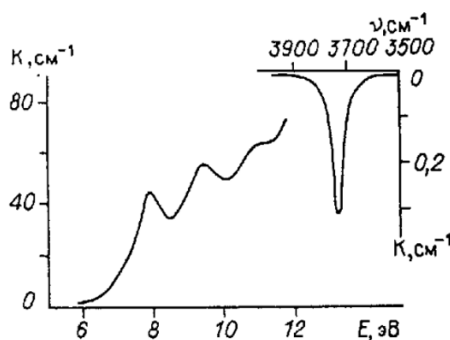


Рисунок 17 - Спектры поглощения кристаллов LiF с примесью 1 мол.% LiOH [87]

Для оценки энергии переходов было предположено, что электронные переходы происходят в результате переноса заряда [87], тогда

$$h\nu = E_A - E_I + E_M, \quad (15)$$

где E_A - сродство OH к электрону, E_I - потенциал ионизации атома щелочного металла, E_M - энергия Маделунга, которую можно представить как энергию, необходимую для переноса электрона из анионного узла в катионный. То есть для такого переноса нужно затратить энергию на отрыв электрона от OH, затем преодолеть энергию Маделунга и вычесть энергию, с которой электрон захватывается ионом щелочного металла, которая по сути есть потенциал ионизации щелочного атома с обратным знаком. Эта формула удовлетворительно описывает положение максимума ультрафиолетовой полосы поглощения ионов OH⁻ в щелочно-галогидных кристаллах.

Наличие OH⁻ регистрируется также по ИК-спектрам поглощения. Молекулярный ион OH⁻ в LiF проявляется в инфракрасной области с частотой колебаний в области 3730 см⁻¹ при 300 К и полушириной, равной 40-30 см⁻¹ [88].

Молекулярный ион O₂⁻

В работах [89, 90, 91] установлено, что в кристаллах LiF, содержащих примеси OH⁻, которые есть также в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃ при облучении электронами происходит разрушение OH⁻-ионов и образование молекулярных ионов O₂⁻ по реакции OH⁻ → O₂⁻. O₂⁻ - ион дает характерное узкополосное свечение в спектральной области активаторного свечения (Рисунок 18). Механизм такой реакции преобразования пока не выяснен.

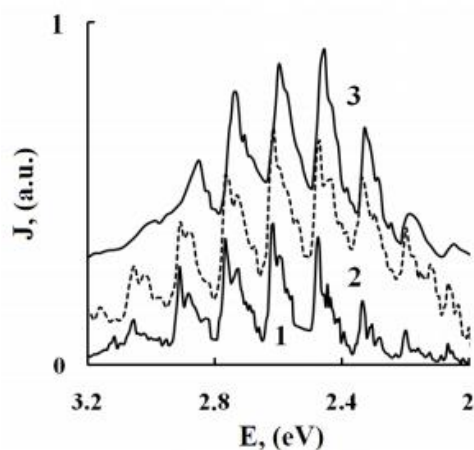


Рисунок 18 - спектры ИКЛ, измеренные при 15К через 10 нс после импульса возбуждения в LiF кристаллах, легированных TiO_2 (1), Fe_2O_3 (2), WO_3 (3) и облученных при 300К [89, 90, 91].

1.9.5 Центры металл — кислород

В кристаллах LiF, содержащих магний (LiF-MgO) образуются центры, в которых избыточный заряд иона Mg^{++} , компенсируется зарядом иона O^{2-} [4, 2]. Магний и кислород встраиваются в решетку в виде сильно связанных комплексов $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$, в которых ионы Mg^{2+} и O^{2-} расположены в ближайших катионном и анионном узлах. В спектрах поглощения кристаллов наблюдается группа полос в районе 4,5-8,0 эВ и высокоэнергетическая полоса с максимумом при 10,3 эВ (рисунке 19).

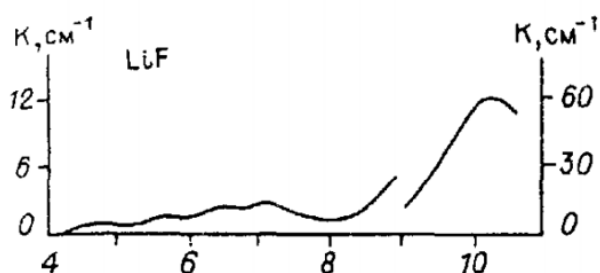


Рисунок 19 - Спектры поглощения центров Mg-O в кристаллах LiF [2,3].

Экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о том, что электронная структура центров Mg-O подобна таковой для центров $\text{O}^{2-}-\text{Va}$, в которых также наблюдаются похожие низко- и высокоэнергетические полосы поглощения. Это говорит об одинаковом характере процессов, приводящих к

возбуждению и излучению обоих типов центров. В [92, 2] на основании квантово-химических расчетов электронной структуры магниевых центров в LiF была обоснована модель электронных переходов в центрах Mg-O, на основе представлений, подобных представлениям о структуре центров O^{2-} -Va. В основном состоянии в обоих центрах внешние электроны сосредоточены на 2p-орбиталях кислорода, в возбужденном состоянии один электрон переходит на 1s-уровень F-центра в центре O^{2-} -вакансия или на 3s-уровень магния в центре Mg-O. Расчетные энергии переходов находятся в согласии с экспериментальными значениями, полученными из спектров поглощения.

В спектрах свечения центров Mg-O наблюдалась одна или две полосы, которые возбуждаются во всех полосах поглощения. В кристаллах LiF излучение 3,1 эВ поляризовано вдоль оси четвертого порядка [2]. Таким образом, перенос заряда с O^{2-} -иона на находящуюся в соседнем узле решетки примесь металла в LiF:MgO, приводит к появлению полос поглощения в области 4...12 эВ, а обратный переход к люминесценции в области 2-4 эВ.

В кристаллах с примесями более высокой валентности, например, LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃ также обнаружено присутствие атомарных ионов кислорода. Введение примесей приводит к созданию комплексов металл-кислород (Me-O²⁻). Во многих работах отмечается, что компенсация избыточного заряда примеси осуществляется ионами O^{2-} , входящими в решетку в процессе роста кристалла. Наиболее исследованы кристаллы LiF-TiO₂. [2, 3, 95, 93, 94]

Спектры поглощения, свечения и возбуждения центров Ti-O и Mg-O во фториде лития в достаточной степени схожи. Это дает возможность предположить подобие процессов поглощения и свечения кислородных центров в этих материалах. Люминесценция кристаллов LiF:Ti изучалась в работах [96, 97, 98, 99, 101, 2, 3, 100]. Оказалось, что спектр излучения, как и в кристаллах LiF:Mg, содержит, как минимум, 2 полосы люминесценции при фото- или рентгеновском возбуждении. Максимум первой полосы приходится на 3,1 эВ, а второй на область 2,6-2,7 эВ.

1.10. Сцинтилляторы на основе фторида лития

Чистые кристаллы фторида лития сложно использовать в качестве сцинтилляторов из-за низкой интенсивности экситонного свечения. Монокристалл LiF трудно легировать обычными эффективными люминесцентными центрами (например, редкоземельными ионами). Только некоторые оксидные соединения (например, WO_3 , TiO_2 и Nb_2O_5) известны как возможные легирующие примеси. Как оказалось, такие кристаллы обладают хорошими сцинтилляционными свойствами. Например, показано, что в LiF, легированном Ti конверсионная эффективность (световыход) составляет около 2% от NaI:Tl.

Значительный Интерес представляют монокристаллы LiF- WO_3 , у которых достаточно высокий выход люминесценции. Возможности применения таких кристаллов в качестве сцинтилляторов исследованы в [3, 102 - 112]. Плотность Li в чистых и легированных кристаллах достаточно высокая, например, в LiCaAlF_6 , LiI и LiF составляют приблизительно $0,91 \times 10^{22}$, $1,8 \times 10^{22}$ и $5,8 \times 10^{22}$ атомов/см³, соответственно. Поэтому материалы на основе LiF потенциально применимы для высокоэффективного обнаружения тепловых нейтронов и мюонов. Криогенная версия также чувствительна к низкоэнергетическим фотонам и быстрым нейтронам.

В работе [113,106] подробно описаны характеристики монокристалла LiF- WO_3 , который может быть применен в качестве сцинтиллятора для тепловых нейтронов и продемонстрировали такие возможности монокристалла LiF- WO_3 в сравнении со свойствами монокристаллами LiCaAlF_6 : Eu и GS20. В LiF- WO_3 присутствует полоса люминесценции с максимумом около 440 нм как в ФЛ, так и в сцинтилляционном процессе. Время затухания свечения составило приблизительно 43 мкс, что значительно больше, чем у LiCaAlF_6 : Eu и Li-glass (GS20). Несмотря на низкий квантовый выход ФЛ, пик детектирования тепловых нейтронов был успешно получен с использованием LiF- WO_3 при облучении тепловыми нейтронами. Световой выход LiF- WO_3 был оценен приблизительно в 90 фотонов / нейтрон по сравнению с GS20.

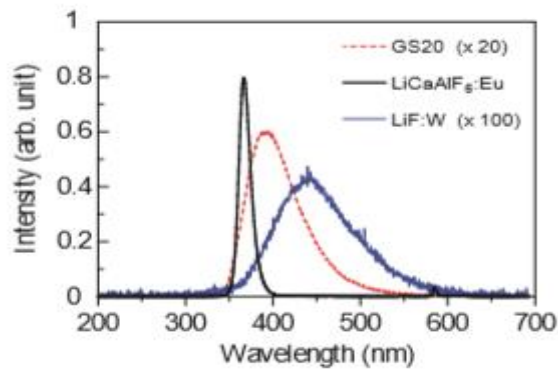


Рисунок 20 - Спектры люминесценции $\text{LiCaAlF}_6:\text{Eu}$ и GS20. $\text{LiF}:\text{W}$ при рентгеновском возбуждении [106]

Одно из самых интересных применений сцинтилляторов $\text{LiF}:\text{W}$ - регистрация частиц темной материи (WIMP). Нелегированные кристаллы LiF были экспериментально изучены для использования в качестве криогенных детекторов темной материи. Однако, как было отмечено выше, чистые кристаллы LiF обладают низким световыходом при комнатной температуре. Однако, кристаллы $\text{LiF}:\text{W}$ вполне подходят для применения в качестве эффективных сцинтилляторов для регистрации частиц темной материи [3].

1.10.1 Активаторная люминесценция кристаллов $\text{LiF}:\text{WO}_3$, $\text{LiF}:\text{TiO}_2$, $\text{LiF}:\text{Fe}_2\text{O}_3$

Закономерности фотолюминесценции и рентгенолюминесценции кристаллов $\text{LiF}:\text{TiO}_2$ подробно описаны в [2-3]. Часть сведений представлена выше в разделах 1.9. При фотовозбуждении в области 4-6 эВ можно наблюдать 2 вида полос фотолюминесценции. Одна полоса (3,1 эВ) принадлежит излучательному переходу в центре ($\text{O}^{2-}-\text{Va}$), а вторая, максимум которой, предполагается, расположен в области 2.43 эВ, центру кислород-металл ($\text{O}^{2-}-\text{Me}$). Предполагается также, что последний может иметь конфигурацию, показанную на рисунке 21. Она объясняет поляризационные свойства люминесценции, но требует более весомых доказательств.

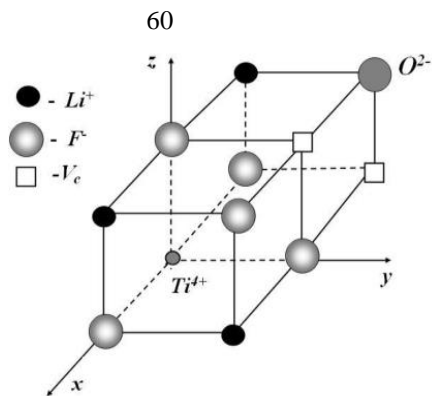


Рисунок 21 - Модель титанового центра свечения в кристалле LiF-TiO₂ [96,97].

В спектрах радиолуминесценции кристаллов LiF-TiO₂ наблюдается широкая полоса свечения с максимумами около 2,7 эВ для. В спектрах фотолюминесценции кристалла LiF-TiO₂ полоса свечения титана расположена в более длинноволновой области – около 2,43 эВ. Причины различий объясняются в оригинальной части данной работы. Температурная зависимость РЛ имеет 2 характерных участка, которые авторы [2, 100] связывают с делокализацией дырок (125 К) и катионных вакансий (220 К) и изменением эффективности их захвата активатором.

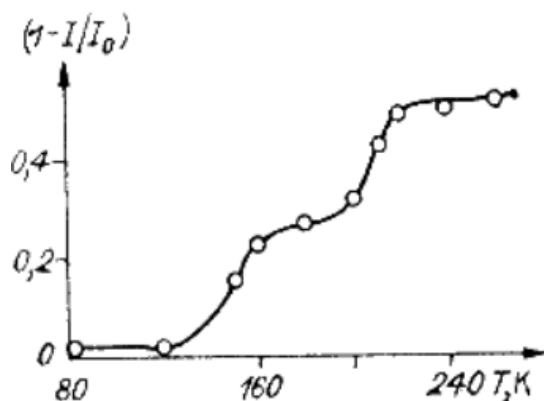


Рисунок 22 - Температурная зависимость уменьшения фотолюминесценции титановых центров в кристаллах LiF-TiO₂ под действием рентгеновского облучения [2, 100]

Две полосы активаторной люминесценции обнаружены также в кристаллах LiF-Fe₂O₃ [5] при фотовозбуждении фотонами с энергией $E = 6,05$ эВ или наносекундными импульсами электронов (ИКЛ). Кинетика затухания свечения состоит из быстрой ($\tau_1 = 1,9$ мкс при 300 К) и медленной ($\tau_2 = 74$ мкс при 300 К) компонент. Полосы каждого компонента затухания ИКЛ асимметричны и могут быть разложены на две гауссовы составляющие с максимумами в области 3,05 эВ и 2,6 эВ и полуширинами, равными 0,52 эВ. Результаты такого разложения

спектров при 300 К показаны на рисунке 23 (кривые 3, 4, 5, 6).

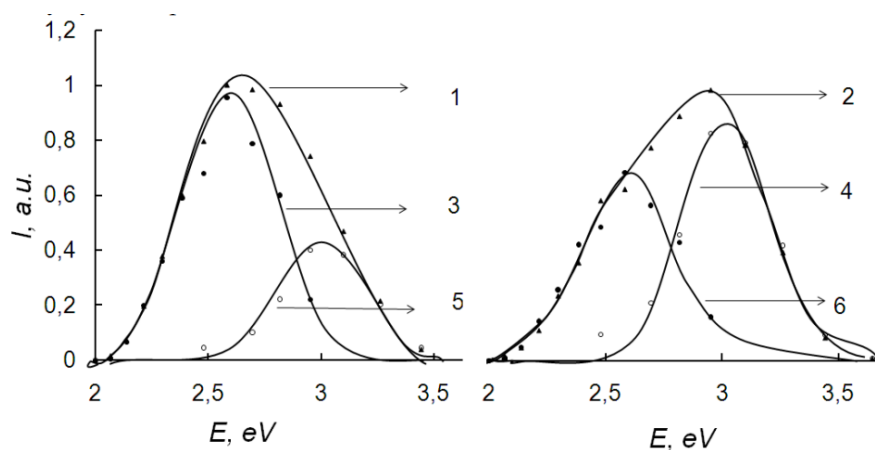


Рисунок 23 - Нормированные спектры ФЛ для кристалла $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ при 300 К.

1 - медленно затухающая компонента; 2 - быстро затухающая компонента;

3, 4, 5, 6 - результаты разложения на гауссовы компоненты [5]

Анализ показал, что полосу 3,05 эВ можно приписать слабо возмущенному примесью ($\text{O}^{2-} - \text{V}_a$)-центру, а полосу 2,6 эВ сильно возмущенному, но такому же типу центра, в состав которого входит ион кислорода O^{2-} и активатор. Из температурных зависимостей параметров кинетики затухания ИКЛ (τ , I , $S = \tau \cdot I$) следует, что основные изменения значений этих параметров связаны с характерными температурными интервалами процессов создания и накопления центров окраски в чистых кристаллах фторида лития. В таких кристаллах в температурном интервале 20–60 К происходит преобразования между различными типами автолокализованных экситонов, тушение их люминесценции, делокализация Н-центров [27]. При температурах близких 125 К в кристаллах фторида лития происходит делокализации накопленных при низких температурах V_k – центров. При 100 – 120 К уменьшается эффективность создания АЛЭ и растет эффективность создания пар френкелевских дефектов. На эти же температурные области приходятся характерные точки резкого изменения времени затухания, интенсивности и высвеченной светосуммы ИКЛ в $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$.

Во всех кристаллах после возбуждения наносекундными электронными импульсами присутствует **стадия разгорания свечения**, которой нет при

фотовозбуждении [89,90]. Наличие этой стадии говорит о существовании инерционного механизма передачи энергии от основы сцинтиллятора (кристалла фторида лития) центру свечения. Выяснение причин появления этой стадии - важный момент для выяснения механизмов возбуждения сцинтилляционных процессов в этих кристаллах.

1.10.2 Радиационные эффекты в LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃

Неселективное возбуждение, которое характерно для сцинтилляционных материалов, предполагает наличие этапов взаимодействия ионизирующих излучений с основой кристаллофосфора и последующей передачи энергии созданных возбуждений центру свечения. В этом случае на деградацию сцинтилляционного свечения оказывают влияние радиационно-стимулированные процессы в решетке основы. Для ЩГК основными видами такого влияния являются процессы накопления ЦО и преобразования дорадиационной дефектности. Это приводит к изменению спектра сцинтилляционного свечения и уменьшению его интенсивности из-за появления конкурирующего канала диссипации (преобразования) энергии возбуждения и поглощения люминесценции центрами окраски.

В чистых кристаллах фторида лития радиационные эффекты обсуждались в разделе 1.9. Влияние легирующих примесей в LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃ на стимулированные радиацией процессы также исследовалось. Их результаты можно найти в работах [90, 116].

Показано, что в изученных кристаллах накапливаются в основном собственные дефекты структуры в виде F- и нейтральных и связанных F-агрегатных центров окраски. Эффективность накопления различных видов ЦО зависит от типа примеси и дозы облучения (Рисунок 24).

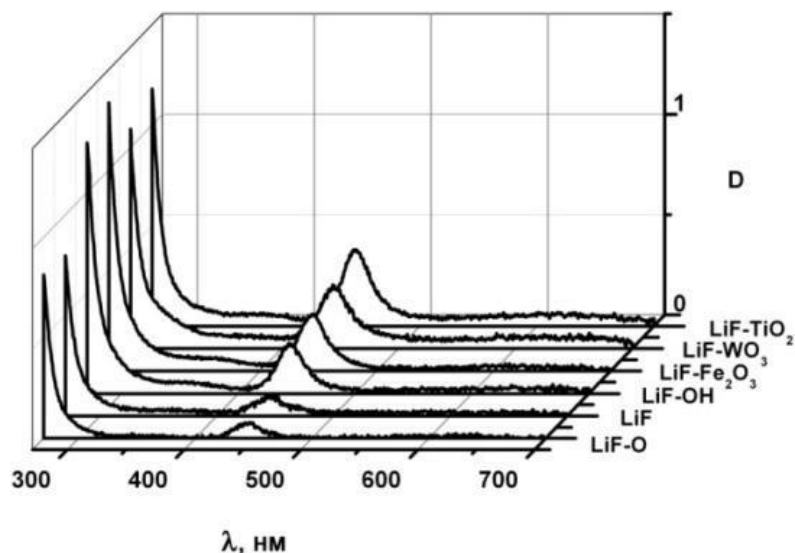


Рисунок 24 - Спектры поглощения кристаллов LiF, LiF-O, LiF-OH, LiF-WO₃, LiF-Fe₂O₃ и LiF-TiO₂ после облучения дозой $8,2 \cdot 10^4$ Гр при 300 К [90]

В температурном диапазоне 20.....100 К исследованы процессы накопления F^- , V_k -пар в «чистых» и содержащих примеси TiO₂ и WO₃ кристаллах LiF после облучения наносекундными импульсами электронов со средней энергией 250 кэВ в пределах поглощенных доз до 25000 Гр. Установлено, что кинетика накопления ЦО состоит из двух стадий. Показано, что увеличение эффективности накопления F^- , V_k -пар в примесных кристаллах происходит только на первой (быстрой) стадии. Уменьшение эффективности накопления F^- , V_k -пар во всех кристаллах происходит в одинаковом температурном интервале при $T > 60$ К [117].

Впервые характер и степень влияния ЦО на активаторную люминесценцию кристаллов LiF с примесями многовалентных кристаллов показан в работе [90]. Доказано, что активаторное свечение эффективно поглощается накапливаемыми при облучении электронами F_2^- – центрами окраски. Накопление F_2^- центров окраски приводит к перепоглощению части спектра сцинтилляционной полосы излучения и значительному изменению спектрального состава свечения сцинтиллятора. О степени влияния перепоглощения на изменение активаторной люминесценции свидетельствуют результаты, показанные на рисунке 25.

Разностный спектр состоит из полосы с максимумом при 2,78 эВ, которая по характеристикам близка к характеристикам полосы поглощения F_2^- - и F_3^{+} -центрами окраски. Этот факт однозначно говорит о том, что спектр облученного

кристалла искажен вследствие поглощения излучения накопленными при облучении центрами окраски.

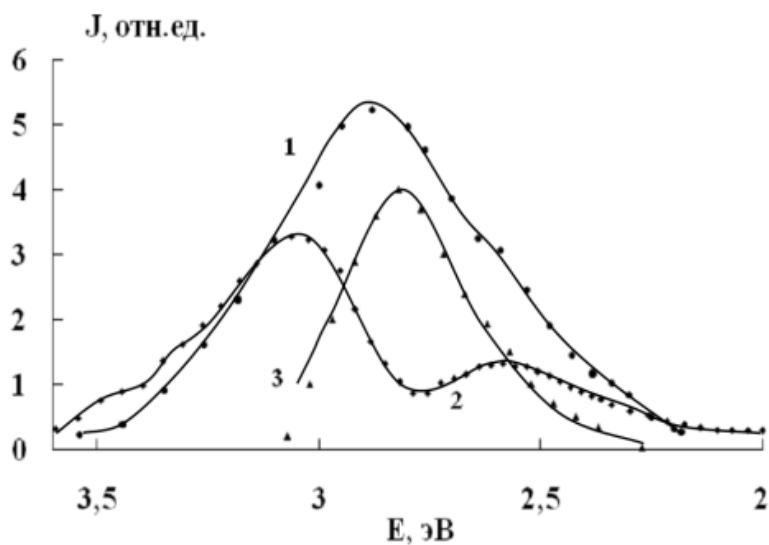


Рисунок 25 - Спектры ИКЛ кристалла LiF-WO₃ при 300 К [90].

1 – не облученный; 2 - облученный дозой $1,9 \cdot 10^5$ Гр; 3 – разностный спектр.

Характер и механизмы влияния активаторов в исследованных кристаллах на накопление ЦО пока не изучен или изучен фрагментарно.

Выводы

Практическое использование монокристаллов фторида лития в качестве эффективных кристаллофосфоров, например, сцинтилляторов основано на всестороннем и глубоком знании процессов возбуждения люминесценции, знании ядерной конфигурации и структуры центров свечения, а также механизмов подбора оптимального химического состава кристаллофосфоров, например, количества и типа активатора в решетке.

Из представленного обзора литературных источников следует, что основную роль в процессах возбуждения люминесценции и сопутствующих явлений в кристаллах фторида лития с примесями многовалентных металлов играют кислородные центры свечения типа O^{2-} -Me. Люминесценция кислородных центров наиболее изучена в LiF-TiO₂.

Однако всестороннего и достоверного обоснования существования в этих

кристаллах, а также кристаллах LiF-WO_3 и $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{O}^{2-}\text{-Me}$)-центров нет. Нет также сведений и предположений о влиянии валентности внедряемого в решетку кристалла металла на структуру и эффективность создания кислородных центров люминесценции.

К настоящему времени подробно изучены радиационные эффекты в чистых кристаллах фторида лития. Много работ посвящено созданию различных видов лазерных центров окраски. Однако радиационно-стимулированные процессы в кристаллах фторида лития с примесями оксидов многовалентных металлов практически не изучены. Несмотря на то, что это сцинтилляторы - нет ясности в понимании роли этих примесей в процессах накопления центров окраски, а также во всей совокупности процессов, вызывающих и сопровождающих люминесценцию этих систем при облучении ионизирующими излучениями. Неизвестно также как изменяются параметры и характеристики люминесценции сцинтилляторов на основе LiF-Me и оптимальных условия их эксплуатации в поле радиации

Это сдерживает широкое практическое применение таких систем.

2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Измерение спектров поглощения после облучения импульсами электронов

Облучение образцов производилось в вакуумной камере электронными импульсами со средней энергией 250 КэВ, длительностью 10 нс и плотностью энергии за импульс около 0,02...0,4 Дж/см². Чтобы измерять спектры стационарного поглощения после облучения серией импульсов электронов, не вынимая кристалл из держателя криостата, то есть без «развакууммирования» установки, нами использовался волоконно-оптический спектрометр AvaSpec 3648-USB2. В качестве источника зондирующего излучения галогенно-дейтериевый источник света AvaLight-DH-BAL. Измерения производились в спектральном диапазоне 200...1100 нм и температурном интервале 20...300 К.

Схема измерения стационарных спектров поглощения в вакуумном криостате показана на рисунке 26. Свет от источника направляется на образец через окно криостата с помощью оптоволоконна, на конце которого находится линза. Прошедший через образец свет попадает на вторую линзу, соединенную с другим оптоволоконном, по которому он транспортируется в AvaSpec или направляется на входной порт интегрирующей сферы. Измерения и обработка результатов производится с использованием компьютера и фирменного программного обеспечения. Охлаждение образцов производилось промышленной микрокриогенной системой MSMP-150H-5/20. Спектры поглощения фиксировались через 30 секунд после окончания электронного импульса.

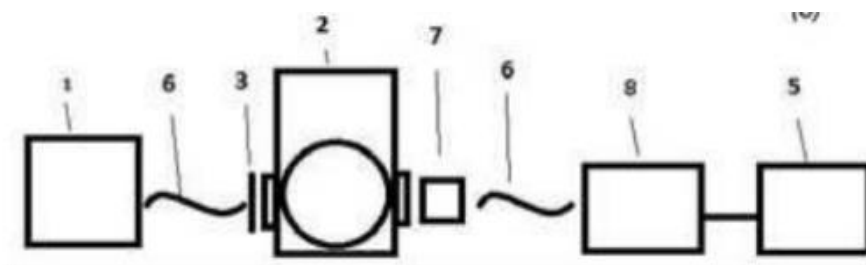


Рисунок 26 - Схема измерения спектров поглощения: 1 - источник света; 2-криостат; 3 - объектив; 4 - монохроматор; 5 - компьютер; 6 - световоды; 7 – линза (или сфера); 8- AvaSpec

Спектр поглощения при длине волны λ определяются как

$$D_{\lambda} = \lg I_{\lambda 0} / I_{\lambda} \text{ и } T = I_{\lambda} / I_{\lambda 0} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где $I_{\lambda 0}$ – интенсивность проходящего через образец сравнения (или пустое окно) зондирующего излучения, а I_{λ} – интенсивность излучения прошедшего через образец. Измерения производились следующим образом

1. После закрепления образца в держателе, откачки воздуха и достижения в криостате заданной температуры производится измерение прошедшего через образец спектра зондирующего излучения, то есть спектральной характеристики зависимости $I_0(\lambda)$.
2. Образец облучается серией импульсов электронов.
3. Вновь измеряется спектр прошедшего через образец зондирующего излучения, то есть спектральная характеристика зависимости $I(\lambda)$ для данной дозы облучения.
4. По формулам 16 вычисляются зависимости $D(\lambda)$, $T(\lambda)$, то есть спектры наведенного облучением поглощения, пропускания.

Точность измерений оптической плотности может быть реализована тогда, когда излучательные характеристики источников света и чувствительность приемника излучения изменяются незначительно за достаточно длительное время проведения эксперимента. Этим требованиям вполне отвечает оптоволоконный спектрометр AvaSpec 3648-USB2. Он позволяет регистрировать спектр излучения 3648 элементной CCD детекторной матрицей в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией, равной 1,2 нм/мм.



Рисунок 27 - Общий вид установки для измерения спектров поглощения при низких температурах

Стационарная ФЛ измерялась с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse



Рисунок 28 - Флуоресцентный спектрофотометр Agilent Cary Eclipse

Этот прибор позволяет измерять спектры флуоресценция, спектры возбуждения флуоресценция, а также кинетики затухания люминесценции с микросекундным временным разрешением. В основе измерения интенсивности люминесценции лежит метод амплитудной модуляции. Основные характеристики прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3. Технические характеристики спектрофлуориметра Cary Eclipse

Источник света	Импульсная ксеноновая лампа
Ширина импульса	2 мкс
Оптический диапазон измерений	Возбуждение: 200-900 нм, Эмиссия: 200-900 нм
Спектральная ширина щели	1,5; 2,5; 5; 10 и 20 нм
Скорость сбора кинетических данных	4800 точек/мин
Временное разрешение	> 2 мкс

2.2. Методика измерения спектров ИКЛ

Сущность метода измерений импульсной катодолюминесценции заключается в измерении кинетики затухания излучения образцов при различных фиксированных значениях длин волн и температурах [27]. Из кинетических кривых, измеренных с помощью осциллографа (осциллограмм), определяются спектры излучения в различные моменты времени после окончания импульса

возбуждения в нано-, микро-, миллисекундном временных диапазонах и вычисляются спектрально-кинетические параметры и характеристики излучения.

Перед измерениями устанавливают такую ширину щели, которая обеспечивает достаточно высокий уровень сигнала измерительного тракта в пределах линейности характеристики чувствительности ($S(\lambda)$) приемника для данного источника излучения. При этом должно выполняться условие равномерности освещения щели и заполнения коллиматорного объектива монохроматора. Образец помещается на таком же расстоянии от объектива или щели монохроматора, на каком была эталонная лама при градуировке измерительного тракта спектрометра.

Описание спектрометра

Схема импульсного спектрометра, описанного в [27], показана на рисунке 29. и состоит из монохроматора МДР-204, микрокриогенной системы, криостата, осциллографа, ФЭУ с импульсным источником питания, наносекундного ускорителя электронов, лазера и других устройств. Возбуждение ИКЛ производится пучком электронов, который генерируется наносекундным импульсным ускорителем. Параметры спектрометра:

- длительность импульса тока электронов: 2-10 нс;
- диапазон возможных плотностей тока пучка электронов - 0,1...1000 А/см²;
- средняя энергия электронов - 200-250кэВ.
- спектральный диапазон измерений 200 – 950 нм
- временное разрешение измерительного тракта спектрометра..... 7 нс
- температурный диапазон измерений 20 – 300 К.

Управление работой монохроматоров, измерение и обработка осциллограмм производится с помощью компьютера.

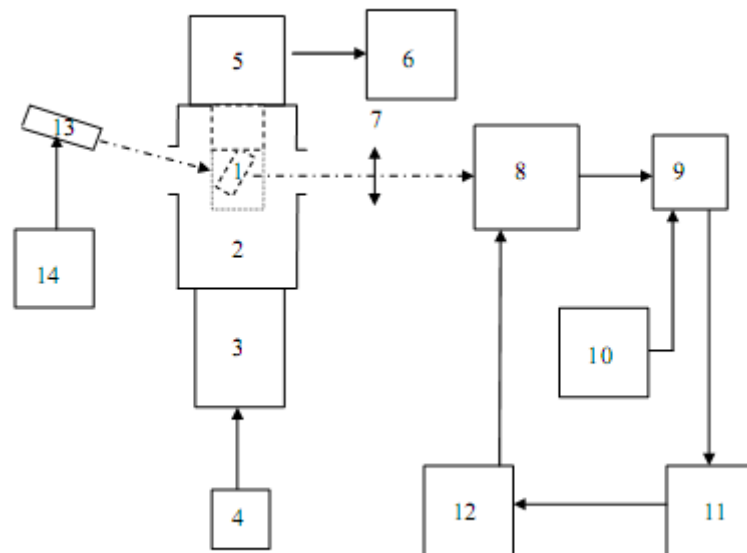


Рисунок 29 - Схема импульсного спектрометра

1 – образец, 2 – криостат, 3 – ускоритель электронов, 4 - пульт управления и запуска, 5 – охлаждающая головка микрокриогенной системы, 6 – компрессор микрокриогенной системы, 7 – объектив, 8 – монохроматор, 9 – приемник излучения, 10 – блок питания приемника излучения, 11 – осциллограф, 12 – компьютер, 13 – головка лазера, 14 – блок питания лазера.

Криостат представляет собой вакуумную камеру из нержавеющей стали с кварцевыми окнами для проведения оптических измерений. К нижнему фланцу камеры присоединен ускоритель таким образом, что вакуумный диод ускорителя и камеры составляют единый объем. Охлаждение образцов до температур 20 – 300 К осуществлялось промышленной микрокриогенной системой MSMP-150H-5/20.

Для проведения исследований образцы располагаются в измерительной ячейке криостата, в пазах кристаллодержателя и прижимаются к полированной поверхности меди с помощью пружин. Электроны попадают на образцы через приклеенную к держателю тонкую алюминиевую фольгу.

Градуировку монохроматора по длинам волн проводят в соответствии с руководством по эксплуатации монохроматоров. Для градуировки используют лампу ДРГС-12. Градуировка установки по спектральной чувствительности производилась по стандартной методике с использованием дейтериевой лампы для области спектра 200 – 380 нм и лампы ТРШ 2850–3000 для области спектра 380 – 2500 нм.

3 ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF

В кристаллах LiF LiF-Li₂O, LiF-LiOH, LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂, LiF-WO₃ создается дополнительное поглощение в области 200.... 300 нм (6,1....4.,13 эВ). Возбуждение в этом спектральном диапазоне приводит к люминесценции в дипазоне длин волн 300...700 нм (4,13...1,77 эВ) при температурах 20...300 К. Нами измерены в одинаковых условиях спектры ФЛ во всех доступных для нас кристаллах LiF-Li₂O, LiF-LiOH, LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂, LiF-WO₃. Хотя такие измерения частично известны для ряда систем, сведения о люминесценции кристаллов, выполненные в одинаковых условиях позволяют корректно сравнивать ФЛ разных кристаллов и однозначно интерпретировать результаты исследований. Кроме того, нами проведены более широкие исследования, которые существенно дополняют ранее известные. Основные исследования проводились на LiF-TiO₂, и практически не изученном кристалле LiF-WO₃

Спектры ФЛ кристаллов LiF-Li₂O и LiF-LiOH исследовались ранее и описаны в [2, 3]. Измеренные нами спектры ФЛ при возбуждении излучением с $E = 5,4$ эВ при 300 К показаны на рисунках 30 и 31 представлены полосой с максимумом при 3.1 эВ и полушириной, равной 0,7 эВ. Спектр возбуждения люминесценции состоит из полосы с максимумом в области 5,95 эВ. Параметры полос возбуждения и люминесценции соответствуют таковым для хорошо изученного кислородного центра со структурой ($O_2^- - V_a$). То есть в этих системах при выращивании создаются одинаковые центры свечения, обусловленные кислородными центрами ($O_2^- - V_a$).

Как было установлено в [5] в кристаллах LiF-Fe₂O₃ кроме полосы 3,1 эВ обнаруживается слабая полоса люминесценции в области 2,6 эВ, которая явно связана с введенной примесью железа.

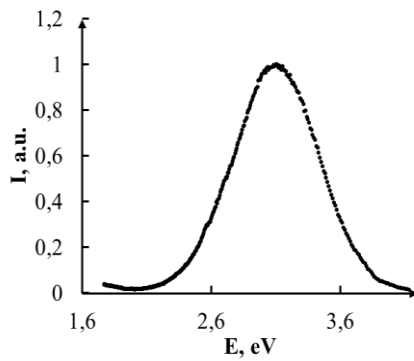


Рисунок 30 - Спектр ФЛ LiF-Li₂O, возбуждение при $E = 5,4$ eV, 300 К

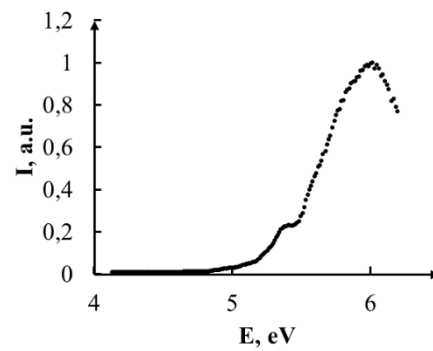


Рисунок 31 - Спектр ВФЛ LiF-Li₂O, мониторинг при $E_1 = 3,1$ eV, 300 К

3.1 Фотолюминесценция LiF-TiO₂

Люминесценция кристаллов LiF-TiO₂ также содержит примесные полосы поглощения и люминесценции. Вид спектров заметно зависит от длины волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{в}}$ (или $E_{\text{в}}$ эВ). На рисунке. 32 и 33. показаны спектры ФЛ кристалла LiF-TiO₂ при возбуждении светом из области энергий квантов 6...4 эВ при 300К и примеры их разложения на элементарные составляющие. Видно, что спектр ФЛ при разных длинах волн возбуждения изменяется и его разложение по методу Аленцева [39] приводит к разделению суммарного спектра на две полосы с максимумами при 3,1 эВ и 2,6 эВ с полуширинами около 0,62 и 0,58 эВ, соответственно. Полосу 3,1 эВ можно идентифицировать как полосу ФЛ ($O_2^- - V_a$)-центра, полосу 2,6 эВ следует отнести к люминесценции центра, связанного с примесью титана. Конкретный вид суммарного спектра определяется соотношением интенсивностей этих полос. Это важно знать при анализе результатов, полученных при неселективном (электронном) возбуждении.

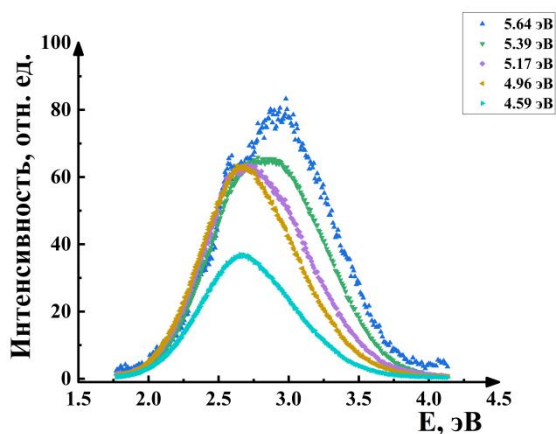


Рисунок 32 - Спектры ФЛ LiF-TiO₂, возбуждение в области 6,1...4,13 эВ, 300К.

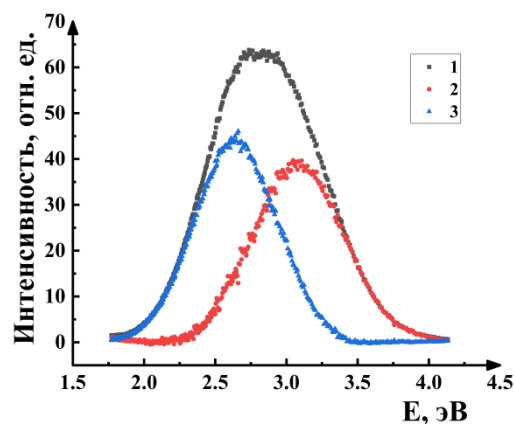


Рисунок 33 - Спектр ФЛ LiF-TiO₂ (1) и его составляющие (2, 3), возбуждение при 230нм (5,39 эВ), 300К.

Измерены спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) кристалла LiF-TiO₂ при мониторинге в области разных длин волн (или энергий) в пределах излучения обеих полос. Результаты при 300К представлены на рисунке 34. Видно, что эффективность возбуждения полос 3,1 эВ и 2,6 эВ очень сильно зависит от длины волны возбуждающего фотолуминесценцию излучения (рисунок 34). Разложение их на элементарные составляющие показывает, что спектры ВФЛ LiF-TiO₂ также не элементарны и состоят, как минимум, из трех полос с максимумами при 4,95 эВ, 5,5 эВ и 6,1 эВ (рисунок 35).

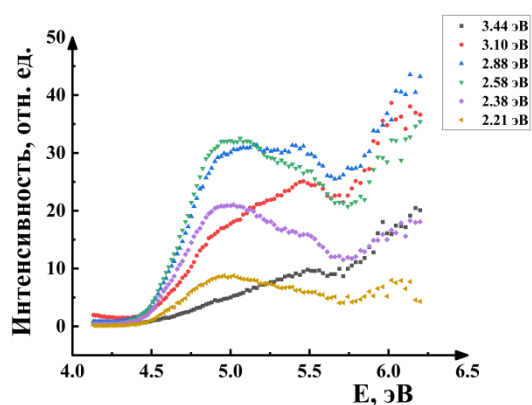


Рисунок 34 - Спектры ВФЛ LiF-TiO₂, мониторинг в области 2,1...3,5 эВ, 300 К.

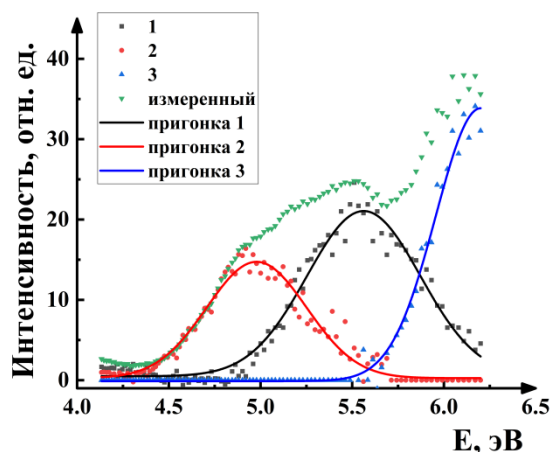


Рисунок 35 - Спектр ВФЛ LiF-TiO₂, мониторинг при 3,1 эВ и результаты его разложение на элементарные полосы, 300 К.

Аналогичные результаты получаются из измерений при 80 К. На рисунке 36 показаны результаты измерения спектров ВФЛ LiF-TiO_2 при возбуждении излучением с различными длинами волн (или энергий, эВ) при 80 К. Видно, что спектры возбуждения ФЛ тоже состоят, по крайней мере, из 3^x полос с максимумами при 4,9 эВ, 5,4 эВ и 6,1 эВ.

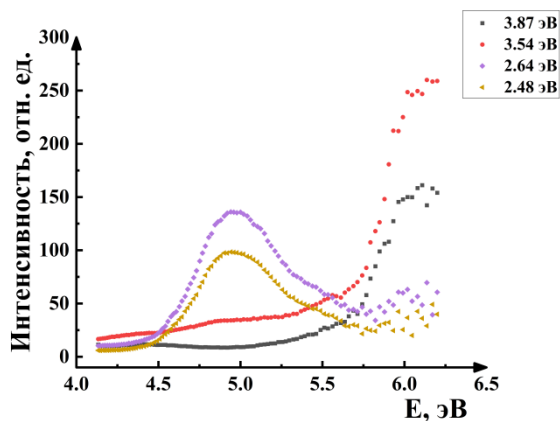


Рисунок 36 - Спектры ВФЛ LiF-TiO_2 , мониторинг в области 2,1...4,0 эВ, 80К.

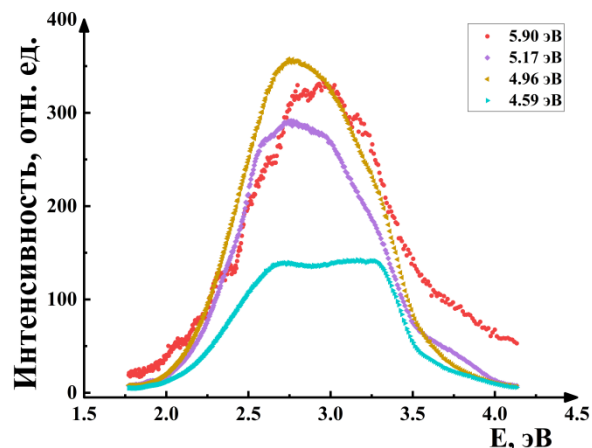


Рисунок 37 - Спектры ФЛ LiF-TiO_2 , возбуждение в области 6,1...5,13 эВ, 80К.

Измерены температурные зависимости параметров активаторного свечения при низких температурах (20...300 К). Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF-TiO_2 при 20 К подобны спектрам, измеренным при 300 К и 80 К. Максимум суммы полос излучения достаточно слабо зависит от температуры, но все-таки заметно смещается при повышении температуры от 20 К в длинноволновую область спектра. Полуширина суммарной полосы ФЛ (без разложения на составляющие) практически не изменяется в исследованном диапазоне температур, а интенсивность уменьшается заметно при повышении температуры от 20 К (рисунок 38).

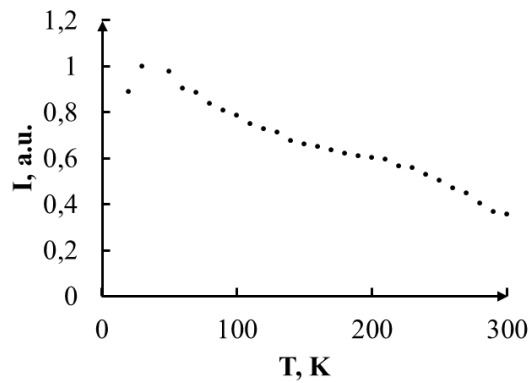


Рисунок 38 - Температурная зависимость интенсивности
ФЛ LiF-TiO₂, возбуждение при E = 6 эВ, мониторинг при E = 5,4 эВ

Затухание ФЛ LiF-TiO₂. Измерены кинетики затухания фотолюминесценции в LiF-TiO₂ при возбуждении во всех полосах спектра ВФЛ при мониторинге интенсивности в обеих полосах ФЛ. Измерения производились только в микросекундном временном диапазоне и в диапазоне температур 80...300 К. Как оказалось, параметры кинетики затухания свечения зависят от полосы ВФЛ, полосы мониторинга ФЛ, температуры кристалла.

На рисунке 39 показаны кинетические кривые ФЛ при мониторинге излучения в области 430нм (2,88 эВ) и возбуждении при 5 эВ. В кинетических кривых присутствуют наносекундные и микросекундные компоненты затухания люминесценции. В микросекундном временном диапазоне кинетики затухания ФЛ описываются экспонентами и состоят из двух компонентов при возбуждении в области 4,0...5,5 эВ. Параметры затухания для каждой полосы свечения описаны ниже.

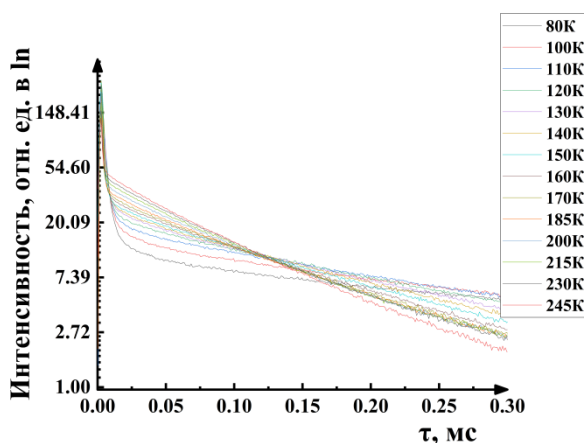


Рисунок 39 - Кинетики ФЛ LiF-TiO₂ при разных температурах, мониторинг при 430нм (2,88 эВ), возбуждение при 250 нм (5 эВ).

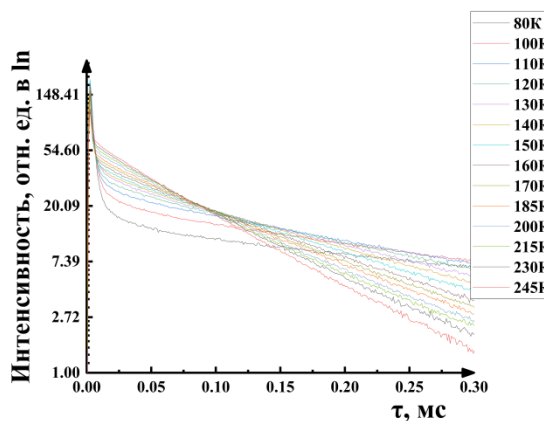


Рисунок 40 - Кинетики ФЛ LiF-TiO₂ при разных температурах, мониторинг при 480нм (2,59 эВ), возбуждение при 250нм (5 эВ).

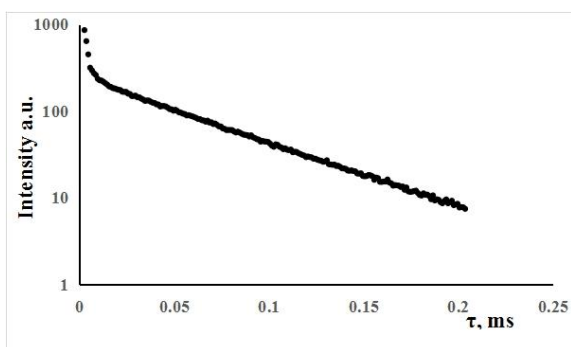


Рисунок 41 - Кинетика ФЛ LiF-TiO₂ мониторинг 430нм (2,88эВ), возбуждение при 200нм (6,1эВ), 300К.

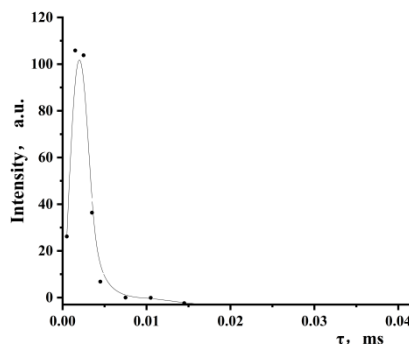


Рисунок 42 - Кинетика ФЛ LiF-TiO₂ мониторинг при 430нм (2,88эВ), возбуждение при 200нм (6,1эВ), 80К.

Возбуждение в области полосы 6,1 эВ при 300 К приводит к ФЛ как наносекундных, так и микросекундных компонентов затухания интенсивности полос люминесценции (Рисунок 41), а при 80 К только наносекундных (Рисунок 42). При этом

Полоса 6,1эВ – полоса поглощения ($O^{2-}-V_a^+$)-центра. Из представленных на рисунках 36, 41, 42 результатов можно предположить, что внутренние переходы в этом центре – наносекундной длительности, а микросекундные компоненты возникают в результате передачи энергии его возбуждения другим типам центров, ответственным за полосы поглощения 4,95 эВ, 5,5 эВ. Такая передача наиболее эффективна при 300 К.

Как будет показано ниже, воздействие квантами света с $E \leq 5,5$ эВ приводит

к преводу в возбужденное состояние ($O^{2-}-Me$)-центров. Как оказалось, возбуждение в полосах 4,95 эВ, 5,5 эВ также может передаваться другим центрам, в том числе ($O^{2-}-V_a^+$)-центрам. Механизм таких переносов не ясен пока, но совершенно очевидно его существование. Возможно также наличие термоактивированных процессов перераспределения электронов по уровням энергетических состояний центров. Все это может существенно усложнить не только интерпретацию результатов исследований, но и точно оценивать времена жизни возбужденных состояний, то есть и τ , которое, как было сказано выше, зависит от многих факторов.

Из кинетик, измеренных при возбуждении в области 250 нм (4,96 эВ) следует, что в микросекундном временном диапазоне кинетика затухания состоит из двух компонентов, быстрого с τ_2 и медленного с τ_1 . В таблице 4 для сравнения приведены значения параметров кинетики затухания ФЛ τ при возбуждении в полосах поглощения (ВФЛ) 6,1 эВ и 4,96 эВ в $LiF-TiO_2$ при 300 К и 80 К при мониторинге в полосах люминесценции 3,1 эВ и 2,6 эВ.

Таблица 4 – Параметры кинетики затухания τ (мкс) ФЛ в $LiF-TiO_2$

Т, К	300К						80К					
	400нм			500нм			400нм			500нм		
Стадия затухания	1 ($\tau_{нано}$)	2 (τ_2)	3 (τ_1)	1 ($\tau_{нано}$)	2 (τ_2)	3 (τ_1)	1 ($\tau_{нано}$)	2 (τ_2)	3 (τ_1)	1 ($\tau_{нано}$)	2 (τ_2)	3 (τ_1)
Возбуждение - 200нм (6,1 эВ)	< 1,83		57,17	< 0,95	16,68		< 1,06			< 1,22		
Возбуждение - 250нм (4,96 В)	< 2,70	20,38	85,69	< 0,53	12,89	34,62	< 2,07	13,19	345,78	<3,4	39,39	478,93

Температурные зависимости τ_1 и τ_2 ФЛ в $LiF-TiO_2$ при мониторинге в области полос люминесценции 3,1 эВ и 2,64 и возбуждении ($O^{2-}-Me$)-центров при 4,96 эВ приведены на рисунках 43 и 44. Из рисунков видно, что характер температурных зависимостей τ_1 в обеих полосах качественно подобен. Однако изменения τ_2 в области 140...220 К с ростом температуры носят противоположный характер. По-видимому, в этой области температур происходит перераспределение заселенностей излучательных состояний полос ФЛ 3,1 эВ и 2,64. Такое же перераспределение в области 140...220 К на фоне общего уменьшения τ_1 с ростом температуры явно присутствует и для медленного компонента затухания ФЛ.

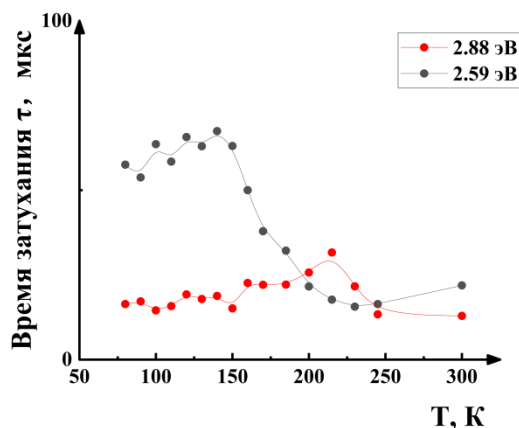


Рисунок. 43. Температурные зависимости быстрой стадии затухания ФЛ τ_2 в LiF-TiO₂, мониторинг при 430нм (2,88 эВ) и 480нм (2,59 эВ), возбуждение при 250нм (4,96 эВ).

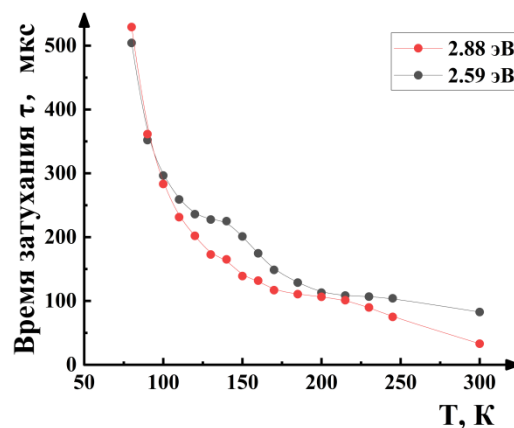


Рисунок. 44. Температурные зависимости медленной стадии затухания ФЛ τ_1 в LiF-TiO₂, мониторинг при 430нм (2,88 эВ), возбуждение при 250нм (4,96 эВ).

Представленные результаты говорят о том, что параметры и характеристики кинетики затухания двух полос свечения индивидуальны для каждой полосы ФЛ и зависят от полосы ВФЛ и температуры кристалла.

Из кинетических кривых были определены также элементарные полосы ФЛ и ВФЛ. Метод разложения основан на том, что кинетика имеет разные параметры затухания как при возбуждении в области разных длин волн из диапазона примесного поглощения, так и при мониторинге в разных полосах ФЛ.

Спектры ФЛ, полученные из кинетических кривых при различных временах относительно начала возбуждения при 300 К, показаны на рисунке 45. Видно, что положение максимума суммарного спектра ФЛ со временем изменяется. При этом каждой области спектра (полосе люминесценции) соответствует свое характеристическое время затухания свечения и это определяет изменение спектра со временем.

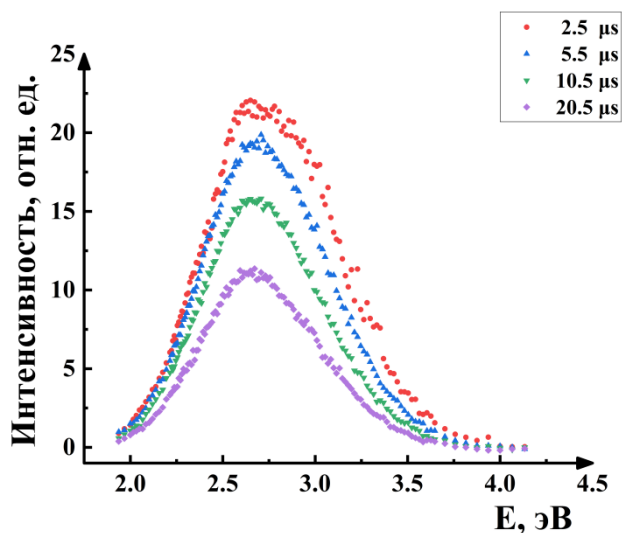


Рисунок 45 - Спектры ФЛ в LiF-TiO₂, измеренные через разное время после начала возбуждения, возбуждение в области 250нм (4,95 эВ), 300К.

На рисунках 46-47 показаны спектры ФЛ в LiF-TiO₂, измеренные через 3,5 мкс, 100,5 мкс после начала измерений и результаты их разложения на гауссовы составляющие при 300К. Положения максимумов двух выделенных полос (2,6 эВ и 3,05 эВ), и полуширины (0,58 и 0,62 эВ) близки к полученным из спектров стационарного возбуждения ФЛ. Однако соотношение полос изменяется, так как каждой полосе соответствует свое значение времени затухания.

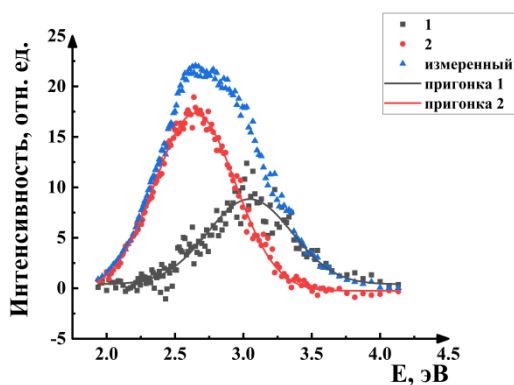


Рисунок 46 - Спектры ФЛ LiF-TiO₂, измеренные через 3,5 мкс после начала возбуждения и результаты их разложения, 300К

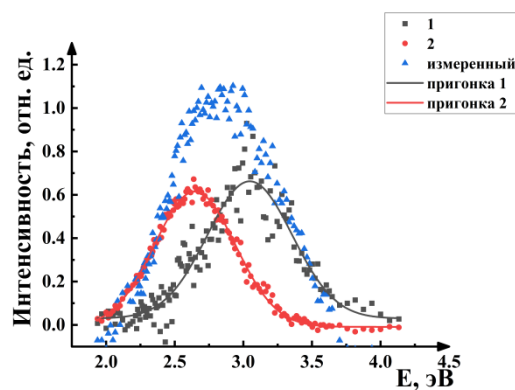


Рисунок 47 - Спектры ФЛ LiF-TiO₂, измеренные через 100,5 мкс после начала возбуждения и результаты их разложения, 300К

На рисунке 48 представлены спектры ВФЛ LiF-TiO₂ при 300К, полученные из кривых затухания ФЛ при измерениях интенсивности в разные времена после начала возбуждения. В результате разложения этих спектров на составляющие получены полосы возбуждения с максимумами при 4,96 эВ, 5,4 эВ, 6,1 эВ (рисунок 49), то есть с параметрами близкими полученным из стационарных спектров ВФЛ (см. рисунок 36). Во всех полосах возбуждения есть быстрые и медленные компоненты затухания. Полоса возбуждения 6,1 эВ существует только при временах, меньших 1 мкс.

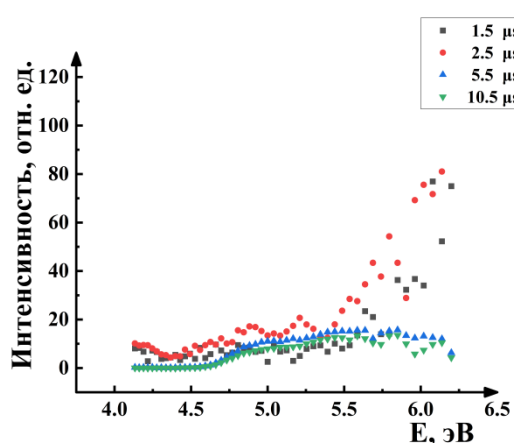


Рисунок 48 - Спектры ВФЛ LiF-TiO₂, измеренные в разные времена после начала возбуждения, мониторинг при 480нм, 300К

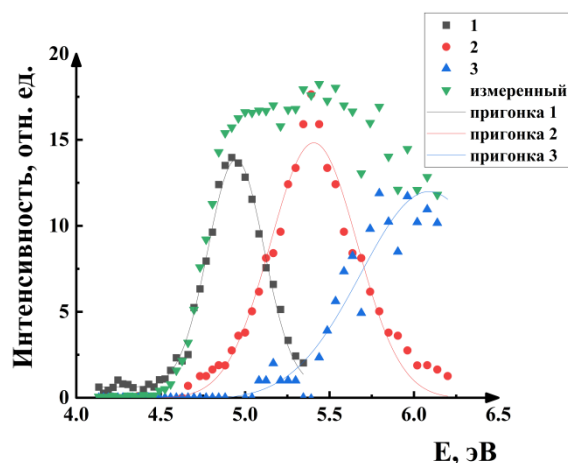


Рисунок 49 - Результаты разложения спектра ВФЛ LiF-TiO₂, измеренного через 5,5мкс после начала возбуждения, на гауссовы составляющие, мониторинг при 430 нм, 300К

Аналогичные результаты получены из измерений кинетических кривых ФЛ при 80 К. Положение суммарного максимума спектра ФЛ, полученные из кинетик затухания в разные времена от начала измерений отличаются (Рисунок 50). Это говорит о том, что каждой элементарной полосе ФЛ соответствует свое характеристическое время затухания в микросекундном временном диапазоне.

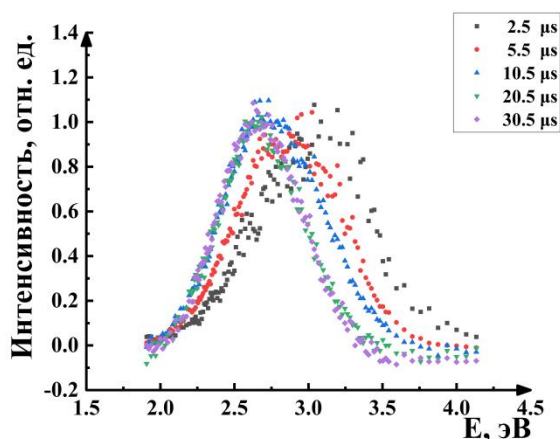


Рисунок 50 - Нормированные спектры ФЛ LiF-TiO₂, возбуждение в области 250нм (4,95 эВ), измеренные через разное время после начала возбуждения, 80К.

При сравнении измеренных в разные времена после начала возбуждения спектров ФЛ при 80К определены элементарные полосы ФЛ в LiF-TiO₂. На рисунках 51-52 показаны спектры ФЛ в LiF-TiO₂, измеренные через 1,5 мкс, 3,5 мкс, 19,5 мкс, 100,5 мкс после начала возбуждения при 4,95 эВ(250нм) и результаты их разложения на гаусовы составляющие. Положения максимумов полос: 2,62 эВ и 3,1 эВ, их полуширины: 0,48 и 0,5 эВ близки аналогичным полосам, полученным из спектров ФЛ при стационарных измерениях при 80К. Соотношение полос зависит от времени измерения.

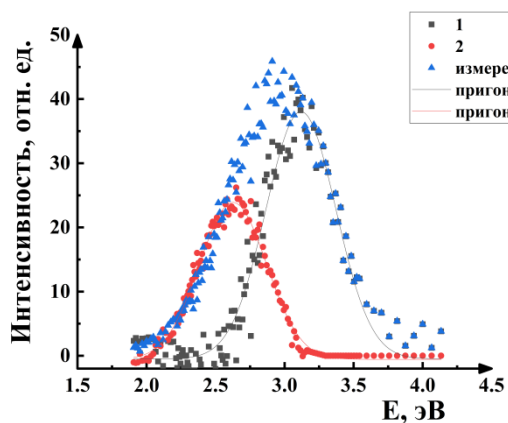


Рисунок 51 - Спектр ФЛ LiF-TiO₂, измеренный через 3,5 мкс после начала возбуждения и результаты его разложения, возбуждение при 4,95 эВ(250нм), 80 К

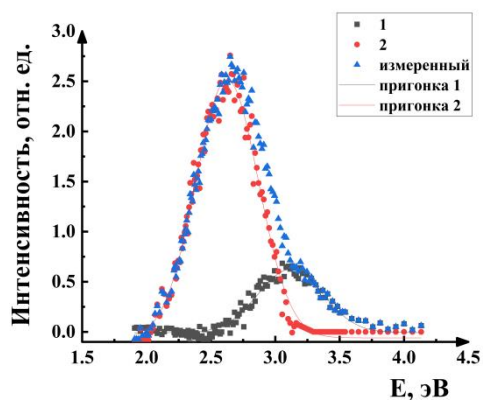


Рисунок 52 - Спектр ФЛ LiF-TiO₂, измеренный через 33,5 мкс после начала возбуждения и результаты его разложения, возбуждение при 4,95 эВ(250нм), 80 К

Спектры возбуждения при 80К ФЛ LiF-TiO₂, измеренные в разные времена от начала возбуждения и результаты их разложения на гаусовы составляющие показаны на рисунке 53. Положения максимумов элементарных полос возбуждения совпадают с полученными из спектров возбуждения стационарной ФЛ. Во всех полосах есть коротковременные и длинновременные компоненты затухания. Полоса 6,1 эВ также существует только в области коротких времен.

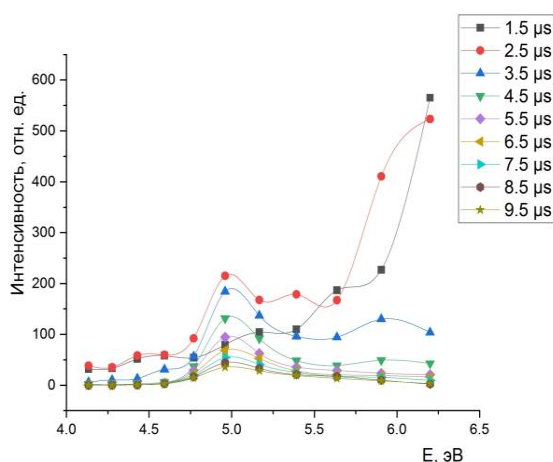


Рисунок 53 - Спектры ВФЛ LiF-TiO₂, измеренные в разные времена после импульса возбуждения, мониторинг при 430нм(2,88 эВ), 80К

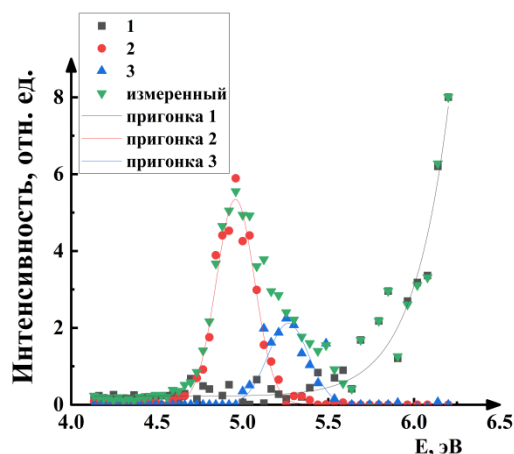


Рисунок 54 – Результаты разложения на гаусовы составляющие спектра ВФЛ, измеренного через 8,5мкс после начала возбуждения LiF-TiO₂, мониторинг в области 430 нм(2,88 эВ), 80 К

3.2 Фотолюминесценция кристаллов LiF-WO₃

Спектр ФЛ кристаллов LiF-WO₃ при 300 К расположен в таком же диапазоне энергий 1,55-3,55 eV, что и спектры ФЛ кристаллов LiF-TiO₂ и LiF-Fe₂O₃, но внешне отличается от спектров этих кристаллов, так как максимум сдвинут в более длинноволновую область (рисунок 55). На рисунке 56 показан спектры ФЛ кристалла LiF-WO₃ при разных длинах волн возбуждения при 300К. Из этого рисунка следует, что вид спектра достаточно слабо изменяется при изменении длины волны возбуждающего излучения в пределах 4,5 ...6,2 эВ. Однако, как и в LiF-TiO₂ и LiF-Fe₂O₃ кристаллах, полоса люминесценции неэлементарна и спектр может быть представлен суммой двух полос с максимумами при 3,1 эВ и 2,6 эВ с полуширинами около 0,6 эВ. (рисунок 55)

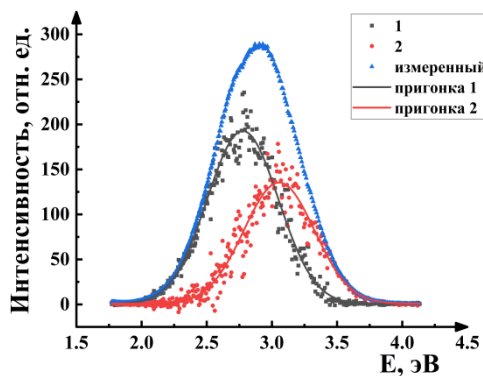


Рисунок 55 - Спектр ФЛ LiF-WO₃ и результаты его разложения на гауссовы составляющие, возбуждение при 4,96 эВ(250 нм), 300 К

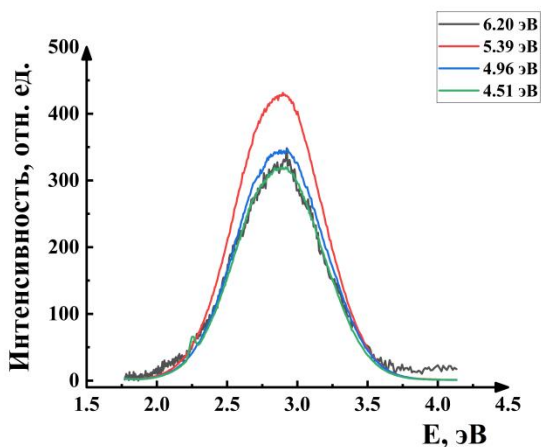


Рисунок 56 - Нормированные спектры ФЛ LiF-WO₃ при разных длинах волн возбуждения, 300К.

Измерены спектры ВФЛ кристаллов LiF-WO₃ при мониторинге в области длин волн из интервала 4,0...6,2 эВ при 300К, а также сделано их разложение на элементарные составляющие (рисунки 57 и 58). Видно, что спектры ВФЛ при 300 К состоят из 4 полос с максимумами при 4,5, 4,95, 5,4 и 6,1эВ. Как и в спектрах ФЛ, положение максимумов полос в спектрах ВФЛ в LiF-WO₃ не слишком сильно изменяется при мониторинге в области 2,2...3,6 эВ.

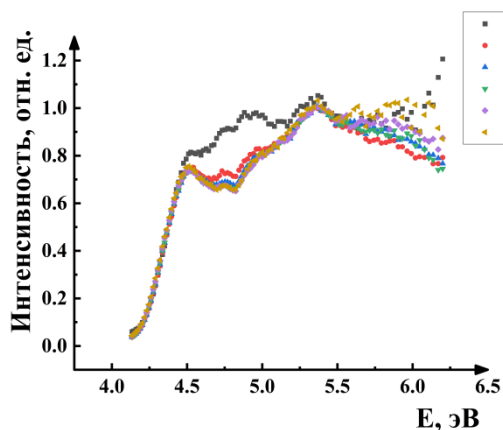


Рисунок 57 - Нормированные спектры ВФЛ LiF-WO₃ при мониторинге в области 2,2...3,6 эВ, 300К.

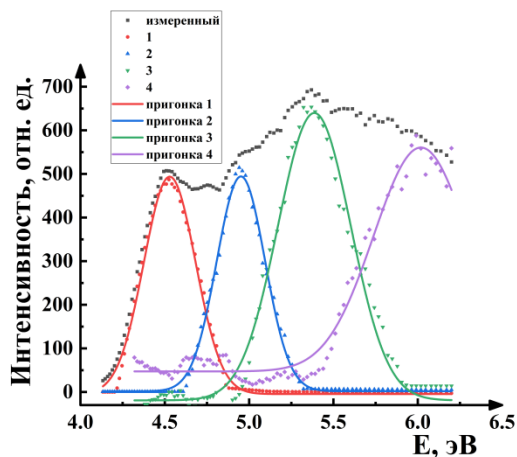


Рисунок 58 - Спектры ВФЛ LiF-WO₃, и результаты его разложения на гауссовы составляющие, мониторинг при 2,88 эВ, 300К.

Измерены кинетики затухания ФЛ LiF-WO₃ при возбуждении в разных полосах

ВФЛ и мониторинге интенсивности в обеих полосах ФЛ. Измерения производились в микросекундном временном диапазоне и интервале температур 80...300 К. Как и в LiF-TiO₂, параметры кинетики затухания свечения зависят от полосы ВФЛ, полосы мониторинга ФЛ, температуры кристалла. Отметим, что затухание ФЛ во всех образцах происходит по экспоненциальному закону, характерному для внутрицентровых переходов центров свечения.

Установлено, что в LiF-WO₃ при 300 К после возбуждении в области высокоэнергетической полосы ВФЛ (6,1 эВ) затухание свечения в обеих полосах ФЛ (3,1 эВ и 2,6 эВ) происходит во временном диапазоне $t < 2$ мкс («быстрый» компонент) и в диапазоне $t > 15$ мкс (медленный компонент). При этом времена затухания τ отличаются при мониторинге разных полос. При 80 К также видны оба компонента, но τ быстрого – увеличивается, а медленного уменьшается. Такое поведение, по-видимому, также обусловлено процессами передачи энергии возбуждения между центрами (O²⁻-Me) и (O²⁻-V_a⁺), которые обсуждались выше для LiF-TiO₂.

Затухание люминесценции в LiF-WO₃ после возбуждения во всех низкоэнергетических полосах ВФЛ (4,5эВ, 4,96эВ, 5,35эВ), когда возбуждается свечение преимущественно низкоэнергетической полосы ФЛ (2,64 эВ), происходит в обеих полосах ФЛ и только в микросекундном временном диапазоне. Третий, «быстрый» компонент, отсутствует. Время затухания свечения τ имеют близкие значения для обеих полос ФЛ при возбуждении в разных низкоэнергетических полосах ВФЛ. При 300 К в кинетике преобладает только один микросекундный компонент затухания люминесценции, а при 80 К - два.

Эти результаты говорят о том, что излучательные переходы происходят из двух релаксированных возбужденных состояний центров свечения, создающих полосы ФЛ 3,1 эВ и 2,6 эВ и они могут заполняться после возбуждения как в высокоэнергетической, так и низкоэнергетической полосах ВФЛ, но только при высоких температурах.

В таблице 5 приведены значения характеристических времен затухания свечения τ при возбуждении в области 200 нм (6,1 эВ) и 250 нм (4,95 эВ) LiF-WO₃

при 300 К и 80 К при мониторинге полос ФЛ 3,1 эВ и 2,6 эВ. Типичный вид кинетики затухания ФЛ в LiF-WO₃ при 300К и возбуждении в разных полосах ВФЛ показан на рисунке 59 .

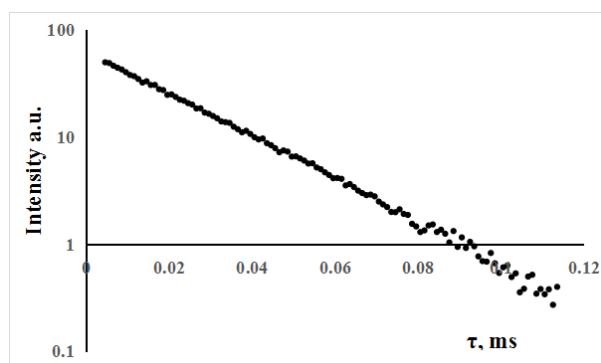


Рисунок 59. Кинетика ФЛ при 470нм (2,6эВ) в LiF-WO₃, возбуждение при 230нм (6,1эВ), 300К.

Табл. 5. Параметры кинетики затухания τ (мкс) ФЛ в кристаллах LiF-WO₃

Т, К	300К				80К			
	370нм		500нм		370нм		500нм	
Полоса мониторинга								
Стадия затухания	1	2	1	2	1	2	1	2
Возбуждение - 200нм (6,1 эВ)	1,28	21,11	1,18	14,68	1,54	11,69	2,01	11,37
Возбуждение - 250нм (4,95 эВ)		19,08		21,57	5,09	46,35	5,57	58,15

Спектры ФЛ LiF-WO₃ полученные из кинетик затухания ФЛ и результаты их разложения на гауссовы составляющие при 300К показывают значения положений максимумов полос при 2,6 эВ и 3,1 эВ и значения полуширин, равные $0,58 \pm 0,05$ и $0,6 \pm 0,1$, которые с учетом ошибки измерений совпадают с таковыми для определенных из измерений стационарной ФЛ. Спектры возбуждения ФЛ также соответствуют спектрам, полученным из стационарных измерений ФЛ. Примеры спектров ВФЛ LiF-WO₃ полученные из кинетик затухания ФЛ и результаты их разложения на гауссовы составляющие при 300К представлены на рисунках 60, 61.

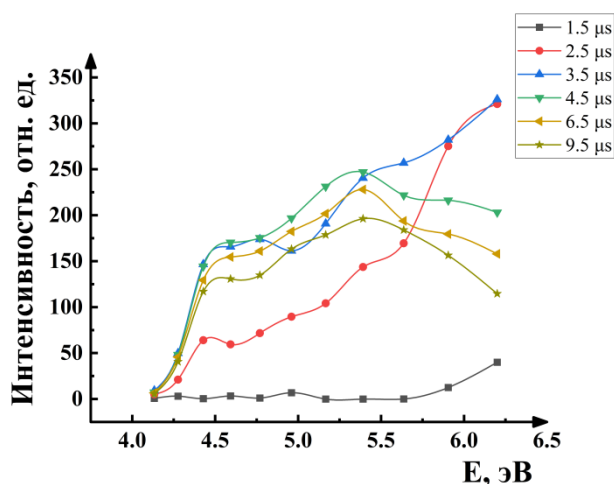


Рисунок 60 - Спектры ВФЛ LiF-WO₃ в процессе затухания свечения при 430нм, 300К.

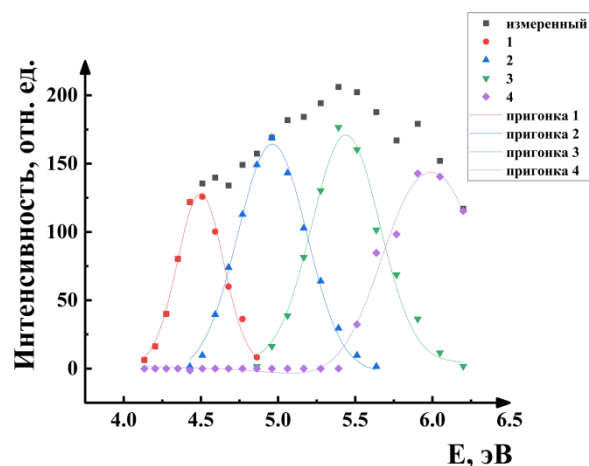


Рисунок 61 - Результаты разложения спектра возбуждения ФЛ LiF-WO₃ при мониторинге в области 430 нм, полученные из кинетик затухания через 8,5мкс от начала, 300К.

Проведены измерения спектров ФЛ LiF-WO₃ и спектров ВФЛ при возбуждении в диапазоне 4,0...6,2 эВ при **80К**. Положения максимумов полос ФЛ при разных длинах волн возбуждения не сильно изменяется при изменении длины волны возбуждающего излучения, но тем, не менее, позволяет выделить две полосы ФЛ. При 80К положения максимумов полос приходится на 2,6 эВ и 3,1 эВ, а полуширины обеих полос равны 0,48 эВ и 0,54 эВ. Соотношение интенсивностей полос - в пользу полосы 3,1 эВ, в отличие от 300 К. То есть соотношение интенсивности полос сильно зависит от температуры. Этим можно объяснить сильное изменение соотношения полос при изменении температуры и смещение суммарного максимума ФЛ. Для сравнения в таблице 6 приведены параметры полос ФЛ при 80 К в кристаллах фторида лития с примесями различных металлов.

Спектры ВФЛ в LiF-WO₃ при 80К при мониторинге в области разных длин волн (эВ) показаны на рисунке 62), а результаты их разложения на гауссовы составляющие на рисунке 63. Видно, что спектры ВФЛ при 80 К (как и при 300 К) состоят из 4 полос с максимумами при 4,56 эВ, 4,95 эВ, 5,3 эВ и 6,1 эВ. В отличие от 300 К соотношение интенсивностей полос 6,1 эВ и 4,56 эВ, 4,95 эВ, 5,3 эВ значительно изменяется в пользу первой.

Положение максима и интенсивности в спектре ФЛ в LiF-WO_3 слабо зависит от полосы возбуждения (4,56 эВ, 4,95 эВ, 5,3 эВ), что, возможно, связано с тем, что соотношение между полосами поглощения центров также не сильно изменяется. Однако максимум и интенсивность ФЛ при возбуждении в области полосы 6,1 эВ очень сильно зависит от длины волны возбуждающего излучения.

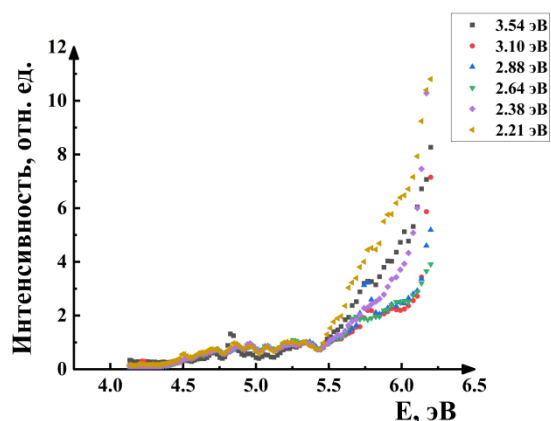


Рисунок 62 – Нормированные спектры возбуждения LiF-WO_3 при мониторинге в области разных длин волн при 5,5 эВ, 80К.

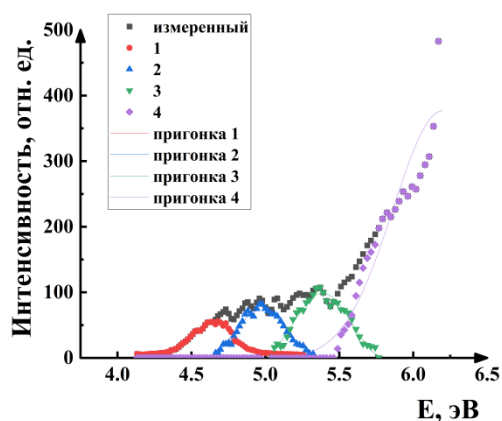


Рисунок 63 – Результаты разложения спектра возбуждения LiF-WO_3 , мониторинг при 430 нм (2,88 эВ), 80К.

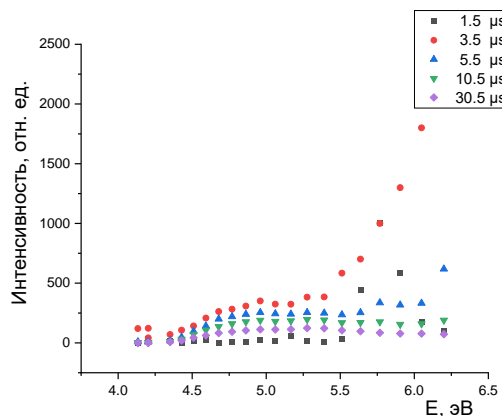


Рисунок 64 – Зависимость спектров ВФЛ LiF-WO_3 от времени измерения после начала возбуждения, мониторинг при 430нм, 80К

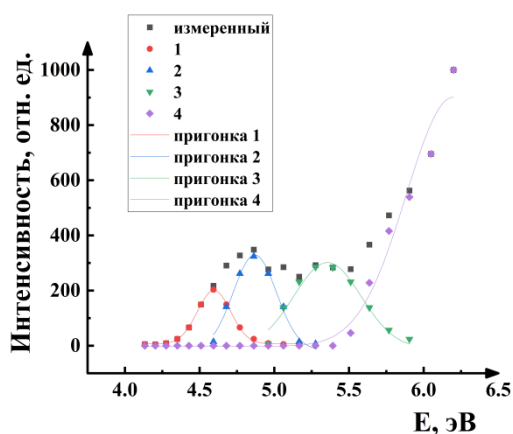


Рисунок 65 – Результаты разложения спектра возбуждения LiF-WO_3 на гауссовы составляющие, мониторинг при 430 нм, 80К.

Спектры ВФЛ, полученные из кинетик ФЛ LiF-WO₃ в процессе затухания при 80К показаны на рисунке 64. Элементарные полосы в спектрах возбуждения идентичны, полученным при 80 К из стационарной ФЛ спектрам возбуждения (Рисунок 65).

3.3 Модель центра свечения

В настоящем разделе представлены результаты сравнительного анализа люминесцентных свойств кристаллов LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂ и LiF-WO₃ при селективном фотовозбуждении в области примесного поглощения 200 ... 350 нм (6,2... 3,54 эВ) при температурах 80 ...300 К. Сравнение исследованных кристаллов интересно тем, что вводимые в LiF при выращивании металлы отличаются валентностью, то есть обладают разным количеством (и возможно типом) создающихся дефектов, компенсирующих избыточный заряд металла по сравнению с зарядом катиона фторида лития, который они замещают. При этом радиусы ионов Fe³⁺, Ti⁴⁺, Ti³⁺ и W⁶⁺, W⁴⁺ близки к радиусу иона Li⁺, а радиусы ионов O²⁻ и F⁻ одинаковы. Следовательно, ионы металлов и кислорода могут легко встраиваться в узлы решетки фторида лития.

Из проведенных исследований установлено, что во всех типах кристаллов фотовозбуждение в области 4,0...6,0 эВ приводит к появлению двух полос ФЛ. Такие же две полосы можно получить в Fe₂O₃ и LiF-WO₃. Параметры однотипных полос (значения максимумов и полуширин) близки, но индивидуальны в кристаллах с разными металлами. Соотношение интенсивностей полос зависит от длины волны возбуждающего света, температуры, типа внедренного металла.

Наиболее сильно отличия параметров полос ФЛ в разных кристаллах наблюдается при низких температурах. В таблице 6 представлены эти параметры в исследованных кристаллах при 80 К. Видно, что максимумы полосы 1 (высокоэнергетическая) близки к таковым для полосы излучения (O²⁻-Va⁺)–центра. Однако полуширина этой полосы ФЛ в кристаллах LiF-TiO₂ и LiF-WO₃ меньше полуширины полосы ФЛ (O²⁻-Va⁺)–центра в кристалле LiF-Li₂O. При одинаковых

условиях возбуждения и мониторинга люминесценции, в LiF-Fe₂O₃ отношение интенсивностей полос ФЛ 1 и 2 максимально, в LiF-TiO₂ близко к единице, а в LiF-WO₃ доминирует низкоэнергетическая полоса ФЛ (полоса 2).

Таблица 6 – Параметры полос ФЛ в различных кристаллах при 80 К

Кристалл	Максимум полосы 1	Максимум полосы 2	Полуширина полосы 1	Полуширина полосы 2
LiF-Fe ₂ O ₃	3,10 ± 0,04 эВ	2,60 ± 0,04 эВ	0,7 ± 0,05 эВ	0,68 ± 0,05 эВ
LiF-TiO ₂	3,00 ± 0,1 эВ	2,60 ± 0,05 эВ	0,58 ± 0,05 эВ	0,58 ± 0,05 эВ
LiF-WO ₃	2,93 ± 0,1 эВ	2,55 ± 0,05 эВ	0,54 ± 0,1 эВ	0,48 ± 0,1 эВ

В исследованной спектральной области 4,0...6,2 эВ во всех кристаллах обнаружено несколько полос ВФЛ, количество которых зависит от типа примеси в кристалле: в LiF-Fe₂O₃ – 2; в LiF-TiO₂ – 3; в LiF-WO₃ – 4. Высокоэнергетическая полосы ВФЛ 1 присутствует во всех кристаллах. Три полосы ВФЛ в LiF-TiO₂ обладают близкими значениями полуширин и максимумов трем первым полосам в LiF-WO₃. Примеры спектров ВФЛ и результаты их разложения на элементарные составляющие в LiF-WO₃ и LiF-TiO₂ при 300К приведены выше, а параметры полос ВФЛ для всех металлов при 80 К в таблице 7.

Таблиц 7. Параметры полос ВФЛ в кристаллах LiF-Li₂O, LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂ и LiF-WO₃ при 80К.

Кристалл	LiF-Li ₂ O	LiF-Fe ₂ O ₃	LiF-TiO ₂	LiF-WO ₃
Положение максимума полосы поглощения при 80К	6,1 эВ	5,35эВ, 6,1эВ	4,96эВ, 5,45эВ, 6,1эВ	4,5эВ, 4,96эВ, 5,35эВ, 6,1эВ

Из спектров ВФЛ следует, что в каждом кристалле с примесями металлов разной валентности есть одинаковые (близкие по энергиям) электронные переходы, а увеличение валентности внедряемого в матрицу фторида лития металла приводит, помимо образования таких же центров как в кристаллах с примесями металлов меньшей валентности, к появлению новых полос ВФЛ. При 300 К в LiF-Fe₂O₃ соотношение интенсивностей полос 1 и 2 ВФЛ в пользу первой (полоса 2 – очень слаба), в LiF-TiO₂ соотношение интенсивностей изменяется в пользу полос 2 и 3, а в LiF-WO₃ доминируют низкоэнергетические полосы ВФЛ. Соотношение полос ВФЛ зависит также от того в какой полосе ФЛ производится мониторинг излучения

и от температуры кристалла.

Характерной особенностью всех типов кристаллов является то, что воздействие света из спектральной области полос ВФЛ (4,0...6,2 эВ) приводит к возникновению обеих полос фотолюминесценции. Однако, соотношение их интенсивностей зависит от типа металла в кристалле, длины волны возбуждающего излучения (полосы ВФЛ), температуры кристалла и других факторов. Например, при 300 К в LiF-TiO₂ возбуждение во всех полосах при энергиях квантов, равных: 6,2 эВ (полоса 1), 5,64 (полоса 2) и 4,59 (полоса 3) приводит к появлению обеих полос ФЛ (рисунок 35). Однако соотношения интенсивностей сильно отличаются. В коротковолновой полосе ВФЛ возбуждается преимущественно полоса 3,1 эВ ФЛ, а возбуждение в полосе 4,59 эВ (полоса 3 в спектре ВФЛ) возбуждается преимущественно полоса ФЛ 2,6 эВ. Это хорошо видно также из приведенных на рисунке 32 спектров возбуждения фотолюминесценции при мониторинге в разных полосах ФЛ. Понижение температуры образца приводит к изменению соотношения полос, наиболее значительно изменяется соотношение высокоэнергетической и низкоэнергетических полос ВФЛ (рисунок 34).

Выявленные из исследований основные закономерности процессов вызывающих фотолюминесценции кристаллов LiF-Fe₂O₃, LiF-WO₃ и LiF-TiO₂ заключаются в следующем:

- после введения примесей оксидов металлов в кристаллах LiF создаются комплексы (центры), которые обладают дополнительным поглощением в виде отдельных полос в области 4,0...6,2 эВ;
- полоса ВФЛ 6,1 эВ присутствует во всех кристаллах, а количество низкоэнергетических полос зависит от валентности металла;
- существуют однотипные полосы ВФЛ (с близкими параметрами поглощения) в кристаллах с разными металлами;
- возбуждение во всех полосах вызывает люминесценцию, спектр которой, по крайней мере при 300 К, состоит из двух полос;
- параметры полос ВФЛ и ФЛ близки, но индивидуальны для каждого типа кристалла.

- при понижении температуры образца до 80 К эффективность возбуждения люминесценции во всех низкоэнергетических полосах снижается в сравнении с полосой 6,1 эВ (рисунок 62).

- каждой полосе (группе полос) ВФЛ соответствует своя преимущественная полоса ФЛ. Полосе 6,1 эВ соответствует полоса ФЛ 3,1 эВ. Группе длинноволновых полос ВФЛ соответствует полоса ФЛ 2,6 эВ. Однако возбуждению в каждой из полос (всех) приводит к ФЛ обеих полос (3,1 и 2,64 эВ), но с индивидуальным соотношением их интенсивностей;

- параметры кинетики затухания люминесценции в микросекундном временном диапазоне для разных типов кристаллов (с разными примесями) сильно отличаются;

- параметры кинетики затухания люминесценции в микросекундном временном диапазоне для одного типа кристалла (одна примесь) близки для всех полос ВФЛ и ФЛ, но также индивидуальны,

- возбуждение ФЛ в полосе 6,1 эВ во всех кристаллах создает дополнительный «быстрый» (по-видимому наносекундный) компонент затухания при мониторинге в полосе ФЛ 3,1 эВ;

Из анализа результатов исследований следует, что можно выделить 2 вида полос возбуждения (поглощения). К первому отнесем полосу с максимумом в области 6,1 эВ, например, только для этой полосы характерно возбуждение полосы ФЛ 3,1 эВ с быстрым компонентом затухания свечения.

Ко второму виду следует отнести все низкоэнергетические полосы ВФЛ, так как для них характерно одинаковое поведение при понижении температуры, близкие значения времени затухания свечения при возбуждении в этих полосах в одном типе кристалла, наличие полос ВФЛ с одинаковыми параметрами в кристаллах с различными примесями металлов.

Для объяснения происхождения полос ВФЛ и ФЛ и их взаимосвязи в изученных объектах можно предположить, что при поглощении квантов света из области 4,0...6,2 эВ возбуждается один и тот же фрагмент примесного комплекса. Этим можно объяснить, например, возбуждение обеих типов полос ФЛ при возбуждении

во всех полосах ВФЛ. Как показал анализ структуры (конфигурации) дефектности в области внедрения примесей металлов таким общим фрагментом может быть только ион O^{2-} .

Основываясь на этом построим возможные конфигурации дефектной области фторида лития после внедрения оксидов металлов разной валентности. Как было отмечено выше, ионы металлов Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} и W^{6+} , W^{4+} могут легко замещать ионы Li^+ , а ионы кислорода O^{2-} F^- ионы в узлах решетки. При этом могут также создаваться и анионные вакансии. Из этих фрагментов и формируется примесный комплекс (или отдельные комплексы).

Рассмотрим вначале высокоэнергетические полосы ФЛ и ВФЛ. Как оказалось, по положению максимумов этих полос, значению τ (< 2 мкс) и другим признакам их можно приписать полосам поглощения и люминесценции ($O^{2-}-V_a^+$)-центра в кристалле $LiF-Li_2O$. Однако полуширина полос в кристаллах $LiF-WO_3$ и $LiF-TiO_2$ меньше, чем у ($O^{2-}-V_a^+$)-центра. Это можно объяснить наличием рядом с ним возмущающего дефекта (примеси металла, или другого фрагмента примесного комплекса). О том, что возмущение примесью может приводить к уменьшению полуширины полос центров показано, например, в [118]. Отметим, что поглощение и люминесценция такого центра происходит в результате переноса заряда между O^{2-} и V_a^+ . По-видимому, в $LiF-Fe_2O_3$ образуются преимущественно такие ($O^{2-}-V_a^+$)-центры, которые слабо возмущены примесями и поэтому в таком кристалле наблюдается полоса ФЛ 3,1 эВ с полушириной соответствующей полосе этого центра в $LiF-Li_2O$ и слабыми низкоэнергетическими полосами ФЛ и ВФЛ.

По аналогии можно объяснить происхождение низкоэнергетических полос ФЛ и ВФЛ. Перенос заряда с O^{2-} иона на примесь металла, находящегося в соседнем узле решетки, приводит к появлению этих полос поглощения, а обратный переход к люминесценции представленной полосой 2,64 эВ. Такой тип центра был обоснован в [92] для $LiF-MgO$. Количество низкоэнергетических полос ВФЛ определяется валентностью внедренного металла. Это легко объясняется следующим образом.

В случае $LiF-TiO_2$ для компенсации заряда Ti^{4+} необходимо разместить в

соседних анионных узлах два иона O^{2-} . Это приводит к появлению двух низкоэнергетических полос ВФЛ. В кристалле $LiF-WO_3$ для компенсации заряда W^{6+} требуется три иона кислорода O^{2-} и это приводит к появлению трех низкоэнергетических полос ВФЛ.

Менее однозначно появление аналогичной и единственной полосы в $LiF-Fe_2O_3$. Для компенсации заряда железа в этом кристалле требуется, как минимум, один O^{2-} в соседнем узле и катионная вакансия или комплекса в виде двух ионов железа и трех ионов кислорода. Возможны также другие варианты компенсации заряда, в том числе создающие анионные вакансии, следовательно, и большее количество не возмущенных ($O^{2-}-V_a^+$)-центров, люминесценция которых преобладает в этом материале. Во всяком случае в $LiF-Fe_2O_3$ создается только один вариант комплекса в виде расположенных в соседних вакансиях Fe_2^{6+} и O_2^{6-} и поэтому присутствует только одна низкоэнергетическая полоса ВФЛ. Однако для этого кристалла требуются дополнительные факты для обоснования модели центра свечения.

Результаты исследований показывают, что все полосы поглощения и люминесценции в исследованных кристаллах создаются в пределах поглощения и излучения единого комплекса из двух центров или разнесенных в пространстве центров $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$, в которых возбуждение люминесценции происходит при поглощении энергии квантов ионом кислорода O^{2-} . То есть во всем спектральном диапазоне 4...6,2 эВ возбуждение приводит к переносу заряда с иона O^{2-} на другие фрагменты комплекса (металл или анионная вакансия). Перенос заряда с O^{2-} иона на анионную вакансию создает высокоэнергетическую полосу ВФЛ (полоса1). При поглощении происходит переход электронов с p-орбиталей халькогена на 1s-орбиталь F-центра. Обратные переходы приводят к возникновению полосы ФЛ 3,1 эВ. Такой механизм ФЛ обоснован для не возмущенных дефектами ($O^{2-}-V_a^+$)-центров в кристаллах $LiF-Li_2O$ [2]. Возмущение изменяет параметры полосы ФЛ.

Перенос заряда с O^{2-} иона на металл создает низкоэнергетические полосы поглощения, количество которых определяется валентность последнего. Обратные переходы приводят к люминесценции, представленной полосой 2,6 эВ.

При возбуждении O^{2-} в любой из полос ВФЛ могут возникать обе полосы ФЛ,

то есть существует возможность переноса заряда из возбужденных состояний центров $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$ на оба излучательных состояния иона кислорода O^{2-} в составе этих центров. Этот процесс требует энергии активации как следует из результатов, представленных на рисунке 34.

Все эти процессы можно представить в виде следующей энергетической диаграммы (рисунок 66).

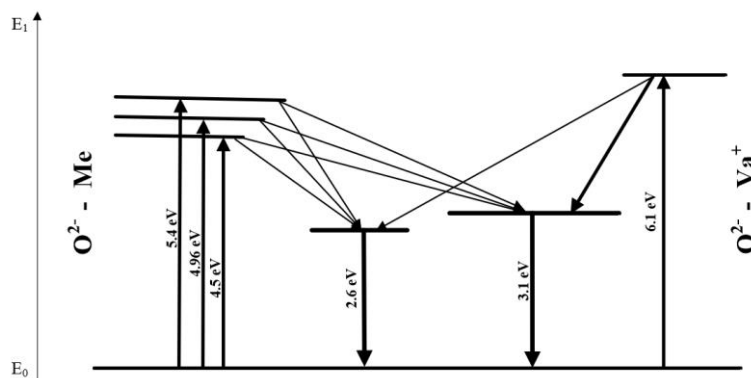


Рисунок 66 - Энергетическая диаграмма переходов в центрах люминесценции для кристалла $LiF-WO_3$

Выводы по главе 3

1. Установлено, в кристаллах LiF с многовалентными примесями металлов замещающих ионы Li^+ создается два вида центров свечения, которые могут находиться в едином комплексе или разделены в пространстве в виде расположенных в соседних узлах и связанных ионов $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$. Эти два центра создают две полосы люминесценции с максимумами в области 3,1 эВ и 2,6 эВ.

2. Центр $O^{2-}-Me$ создает в области 4,0...6,0 эВ полосы поглощения (ВФЛ) с параметрами близкими для однотипных полос в кристаллах с разными металлами. Количество этих полос определяется валентностью металла, то есть количеством ионов O^{2-} необходимых для компенсации избыточного заряда металла, которые расположены в ближайших к нему узлах и образуют единый центр, по-видимому, с разной ориентацией осей диполей.

3. При возбуждении квантами света из областей разных полос поглощения может происходить передача энергии другим центрам, что приводит к появлению

обеих полос ФЛ. Это процесс требует энергии активации.

4. Закономерности затухания свечения ФЛ двух полос свечения в кристаллах с разными изученными металлами схожи, но параметры и характеристики индивидуальны для каждой полосы и зависят от полосы ВФЛ, температуры кристалла и вида примеси металла.

5. Предложена модель центра свечения активаторной люминесценции в виде комплексов из ионов металла и ионов кислорода O^{2-} , количество которых определяется валентностью металла.

4. КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF

Исследование особенностей люминесценции при возбуждении потоками радиации в выбранных кристаллах представляет отдельный самостоятельный интерес, так как они являются сцинтилляторами и закономерности, например, катодолюминесценции являются основными для определения параметров и характеристик сцинтилляционного материала.

4.1 Спектры КЛ.

Это спектры, измеренные стационарными методами без временного разрешения, но после воздействия одиночного электронного импульса. Спектры катодолюминесценции (КЛ) измерялись спомощью оптоволоконного спектрометра после воздействия одиночного импульса дозой около 200 – 250 Гр за импульс.

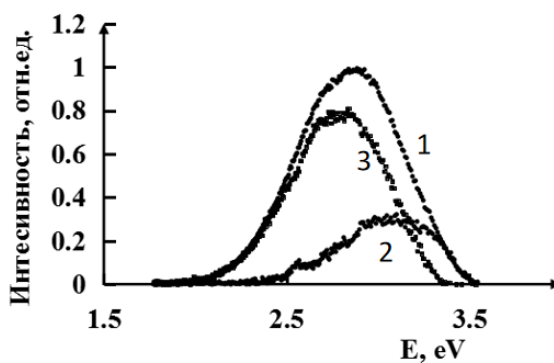


Рисунок 67 - Спектры КЛ LiF-WO₃ и результаты его разложения
на элементарные полосы, 100К

Спектры КЛ LiF-WO₃, LiF-TiO₂ подобны спектрам ФЛ в этих кристаллах и могут быть представлены суммой двух полос с максимумами при 3,1 и 2,6 эВ. Отличие параметров суммарных спектров КЛ и ФЛ объясняется разным соотношением интенсивностей этих полос. При ФЛ соотношение полос излучения сильно зависит от длины волны возбуждающего ФЛ излучения. Электронное возбуждение — не селективно и спектр излучения определяется процессами передачи энергии центрам свечения, которые могут определяться только механизмом передачи энергии центру, температурой и его строением.

Закономерности КЛ рассмотрим на примере кристаллов $\text{LiF}\cdot\text{WO}_3$.

Типичные спектры активаторной КЛ $\text{LiF}\cdot\text{WO}_3$ представлены на рисунке 67 и состоят из перекрывающихся полос 3,1 и 2,64 eV, которые обусловлены как и при ФЛ излучательными переходами в кислородных центрах $\text{O}^{2-} - \text{Va}$ и $\text{O}^{2-} - \text{Me}$.

При температурах $T > 200$ К после облучения электронами большими дозами в спектрах КЛ появляется характерный «провал» в области энергий квантов $E = 2,77$ eV (рисунок 68, *a*), связанный с поглощением КЛ накопленными центрами окраски, преимущественно F_2 -центрами [32] (см. гл 5). При температурах $T < 200$ К даже длительное облучение не приводит к появлению «провала» (см. рисунок 68, *b*). Однако, искажение спектра люминесценции есть и при этих температурах и связано с поглощением части активаторной КЛ F_2^- ($E_{\text{max}} = 2,77$ eV), F_3^{+} ($E_{\text{max}} = 2,74$ eV), V_k^- ($E_{\text{max}} = 1,54$ eV) центрами окраски (ЦО). Суммарный спектр поглощения этими центрами не имеет узких полос в диапазоне 3,6-2,1 eV [33] и спектр КЛ даже при больших дозах облучения не имеют выраженных провалов, но интенсивность КЛ уменьшается.

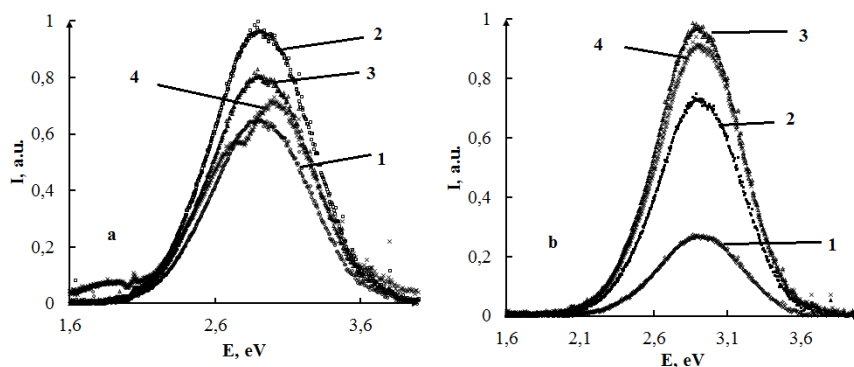


Рисунок 68 - Спектры КЛ кристаллов $\text{LiF}\cdot\text{WO}_3$ после облучения разными дозами импульсного электронного облучения при 300К (*a*) и при 100К (*b*).
1 – 250 Гр, 2 – 750 Гр, 3 – 1.5 кГр, 4 – 20 кГр.

4.2 Дозовые зависимости КЛ

Кинетики (дозовые зависимости) изменения интенсивности КЛ кристаллов $\text{LiF}\cdot\text{WO}_3$ с энергией квантов $E = 2,8$ eV приведены на рисунке 69. Кинетики состоят из двух стадий (нарастания и уменьшения). Рост интенсивности КЛ происходит в пределах поглощенных доз 10^3 - 10^4 Гр. Дальнейшее облучение приводит к ее уменьшению. Вид кинетики характерен для всех температур в пределах всего

спектра активаторного свечения. При температурах близких комнатной эффективность нарастания КЛ ниже, чем при низких температурах.

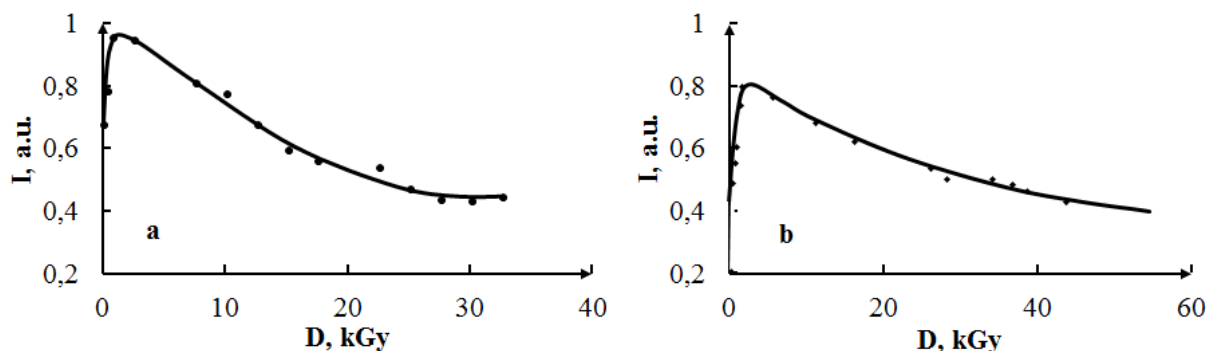


Рисунок 69 - Изменение интенсивности катодолуминесценции кристаллов LiF:WO_3 при $E = 2,8 \text{ eV}$ в зависимости от дозы импульсного электронного облучения при 300К (a) и 100 К (b).

Изменения спектров и интенсивности КЛ в LiF-WO_3 после облучения кристаллов серий наносекундных электронных импульсов качественно демонстрируют характер и степень деградации параметров сцинтилляционного процесса в сцинтилляторах на основе фторида лития в зависимости от дозы облучения и температуры. По-видимому, на начальной стадии облучения выращенного кристалла (малые дозы) рост интенсивности КЛ связан с преобразованием дорадиационной дефектности, которая приводит к равновесному распределению их концентраций в поле радиации (см. гл.5). Дальнейшее уменьшение интенсивности КЛ с ростом дозы облучения связано с перепоглощением люминесценции центрами окраски.

Практическая значимость этих результатов состоит в том, что они позволяют определить оптимальные условия эксплуатации сцинтилляторов. Как следует из результатов наших исследований, для стабилизации параметров свечения необходимо предварительно облучить выращенные кристаллы небольшой дозой (около 2500 Гр). Такое облучение приводит к существенному увеличению интенсивности при 300 К. Так как при низких температурах $T < 200 \text{ K}$ эффективность перепоглощения уменьшается, то наилучшие условия эксплуатации – эта область температур. Таким образом, кинетика изменения интенсивности катодолуминесценции в области энергий квантов 3 эВ с ростом дозы облучения позволяет оценить оптимальный срок эксплуатации

сцинтиллятора в поле радиации.

4.3 Импульсная катодолюминесценция

Импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) подробно изучена в рамках данной работы в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2

4.3.1 Спектры ИКЛ. Это спектры, измеренные с временным разрешением в разные времена после окончания воздействия наносекундного электронного импульса. На рисунках 70, 71 показаны спектры ИКЛ кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 при температуре 20 К, измеренные через 20 мкс после окончания наносекундного электронного импульса. Полосы ИКЛ ассиметричны и легко разлагаются методом Аленцева на две гауссовы составляющие. При выделении элементарных полос использовалась разница в спектрах, измеренных в различные моменты времени после окончания воздействия электронного импульса. Результаты такого разложения показаны на рисунке. 70, 71 кривыми 2, 3. При 20 К максимумы полос ИКЛ приходятся на 3,1 эВ и 2,6 эВ в LiF-WO_3 и LiF-TiO_2 . Отметим, что полоса 3,1 эВ в кристалле LiF-WO_3 существенно меньшей интенсивности чем 2,6 эВ. Полуширина полосы 2,6 эВ около 0, 52 эВ. Спектры элементарных полос при одинаковой температуре слабо зависят от времени их измерения, а соотношение зависит как от времени измерения, так и от температуры кристалла при измерениях.

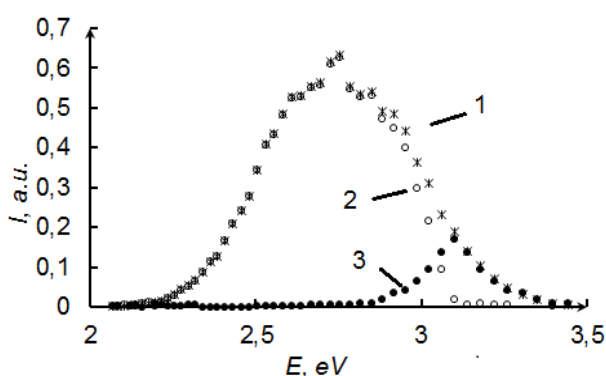


Рисунок 70 - Спектр ИКЛ LiF-WO_3 при 20 К.
1 – измеренный спектр; 2, 3 – результаты разложения на гауссовы составляющие.

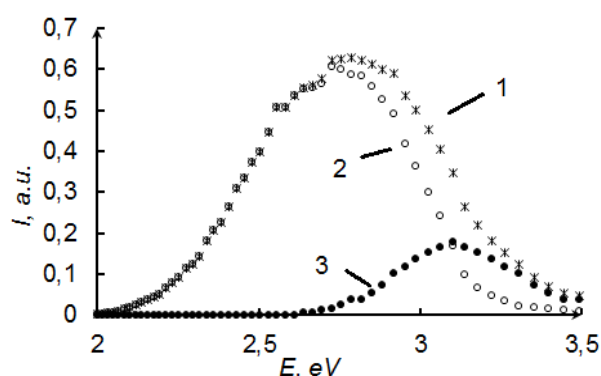


Рисунок 71 - Спектр ИКЛ LiF-TiO_2 при 20 К.
1 – измеренный спектр; 2, 3 – результаты разложения на гауссовы составляющие.

Спектры ИКЛ кристаллов LiF-TiO_2 также можно разложить на две полосы с

максимумами при 3,1 эВ и 2,6 эВ и значениями полуширин, близких измеренным в кристалле LiF-WO₃. При этом полоса 3,1 эВ существенно выше по интенсивности, чем в LiF-WO₃. Параметры полос ИКЛ близки по значениям во всех кристаллах (но существенно отличаются их соотношения), а также с учетом ошибок измерений параметрам полос примесной фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении фотонами в диапазоне энергий 6,5 – 4,4 эВ.

4.3.2 Кинетика ИКЛ

Измерены кинетики ИКЛ в температурных области 200...300К при мониторинге в области излучения двух полос: 400 нм (3,1 эВ) и 500 нм (2,48 эВ). Характерной особенностью ИКЛ кристаллов LiF, допированных примесями металлов, является наличие медленных стадий разгорания и затухания. Вся кинетика ИКЛ может быть разложена на 2 компонента (рисунок 72). Один компонент представлен только стадией затухания, а второй содержит как стадию разгорания, так и стадии затухания. При этом параметры кинетики затухания обоих компонентов идентичны. Затухание описывается экспонентой

$$I = I_0 e^{-t/\tau}.$$

Разгорание описывается зависимостью

$$I = I_0(1 - e^{-t/\tau}).$$

Стадия разгорания присутствует во всех кристаллах с кислородными центрами: LiF-Li₂O, LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂, LiF-WO₃. Для этого компонента параметр τ_3 определялся как время, в течении которого интенсивность этого компонента увеличивается в e раз. В кристаллах с примесями металлов стадия разгорания присутствует в обеих полосах ИКЛ. При этом время разгорания τ_3 индивидуально для каждой примеси. В работе представлены закономерности стадии разгорания на примере кристалла LiF-TiO₂ в обеих полосах люминесценции. Измерения кинетики разгорания ИКЛ производились в температурной области 200...300К при мониторинге в областях 400нм (3,1 эВ) и 500нм (2,48 эВ). Температурные зависимости τ_3 и интенсивности I_3 компонента разгорания ИКЛ в кристалле LiF-TiO₂ при $E = 3,1$ эВ показаны на рисунке 82.

Из исследований температурных зависимостей ИКЛ следует, что кинетика

затухания ИКЛ в LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 состоит из двух компонентов. Таким образом, вся кинетика ИКЛ содержит три компонента (два затухания и один разгорания). Все компоненты описываются экспоненциальными законами. Такие же компоненты присутствуют в кристаллах $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ [5]. При температурах выше 250 К в кинетике ИКЛ стадия разгорания хорошо видна в обеих полосах люминесценции кислородных центров. Однако при температурах ниже 240 К становится практически не заметной, а время разгорания существенно увеличивается. Примеры кинетических кривых разгорания и затухания ИКЛ LiF-TiO_2 при разных температурах образца и результаты разложения кинетик на стадии в полосах мониторинга 400 нм и 500 нм приведены на рисунках 73...78. Черная – суммарная, красная – без разгорания (быстрое возбуждение), синяя – с разгоранием (медленное возбуждение). Как видно из рисунков, стадия разгорания при изменении температуры ведет себя по-разному в полосах 3,1 эВ и 2,6 эВ.

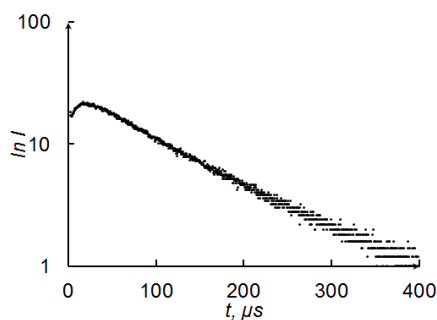


Рисунок 72 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO_2 при 300 К

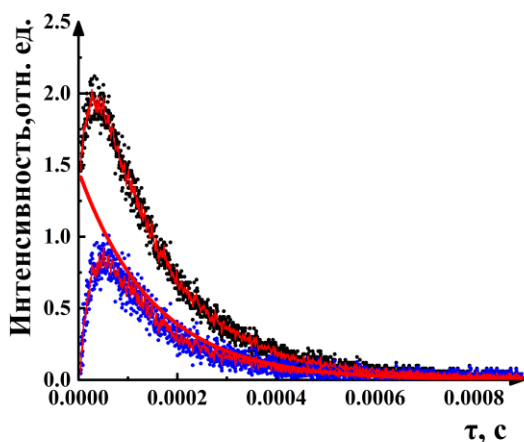


Рисунок 73 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO_2 при 400 нм (3,1эВ), 300 К

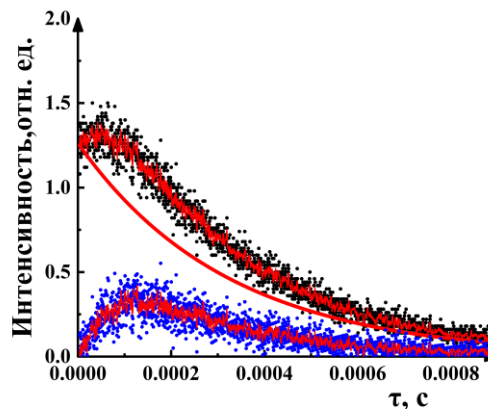


Рисунок 74 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO_2 при 400 нм (3,1эВ), 255 К

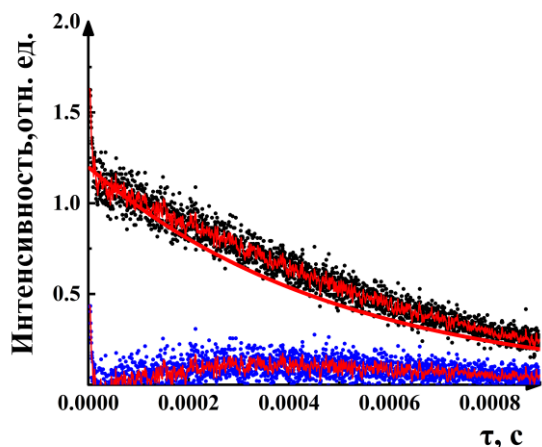


Рисунок 75 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO₂ при 400 нм (3,1эВ), 240 К

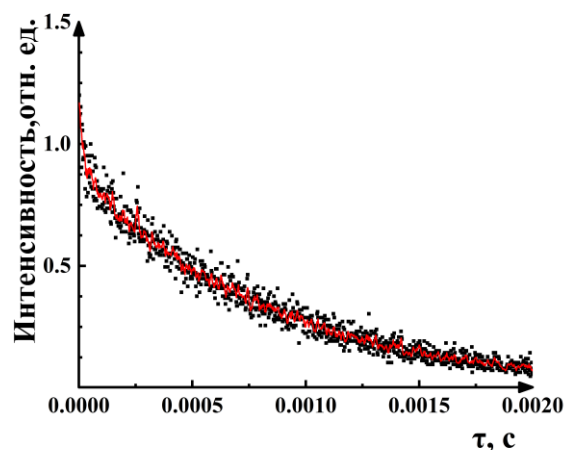


Рисунок 76 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO₂ при 400нм (3,1эВ), 225 К

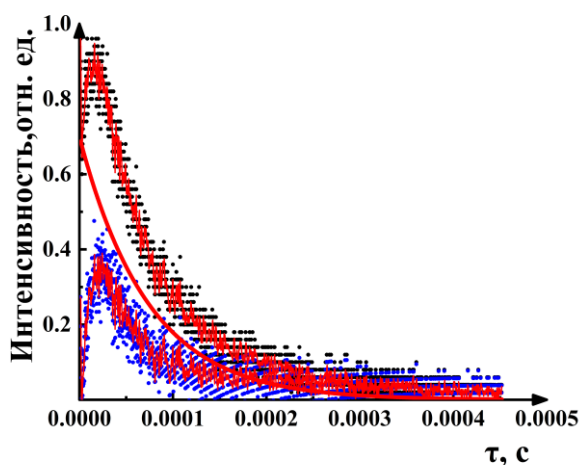


Рисунок 77 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO₂ при 500нм (2,48 эВ), 300 К

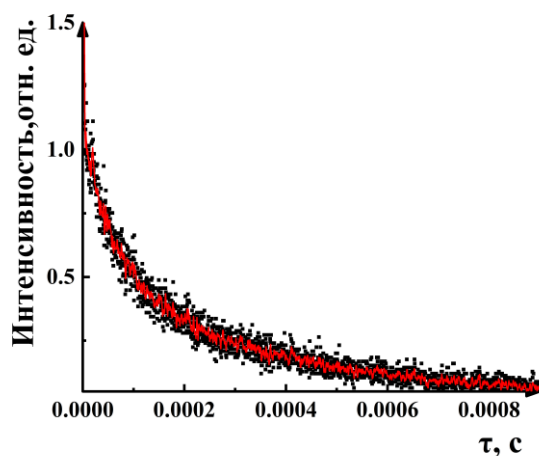


Рисунок 78 - Кинетика ИКЛ кристалла LiF-TiO₂ при 500нм (2,48 эВ), 240 К

4.3.3. Затухание ИКЛ

Два компонента в кинетике затухания ИКЛ (быстрый с характеристическим временем τ_2 и медленный с характеристическим временем τ_1) в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂ наблюдается при всех температурах из интервала 20...300 К. Эти компоненты присутствуют в обеих полосах излучения (3,1 эВ и 2,6 эВ при 20 К). Параметры τ_1 и τ_2 имеют близкие значения в обеих полосах при 300 К и значительно увеличиваются и различаются при низких температурах. Характер изменения и значения τ_1 и τ_2 для кристалла LiF-TiO₂ виден из показанных на рисунках 79, 80 температурных зависимостей в диапазоне 20...300 К для полос люминесценции 3,1 эВ и 2,6 эВ. Из представленных результатов следует, что в кристаллах LiF-WO₃,

LiF-TiO₂ заметные изменения в кинетике ИКЛ происходят только в температурном диапазоне $T > 100$ К. На интервале температур 100 – 200 К происходит быстрое уменьшение τ_1 и τ_2 .

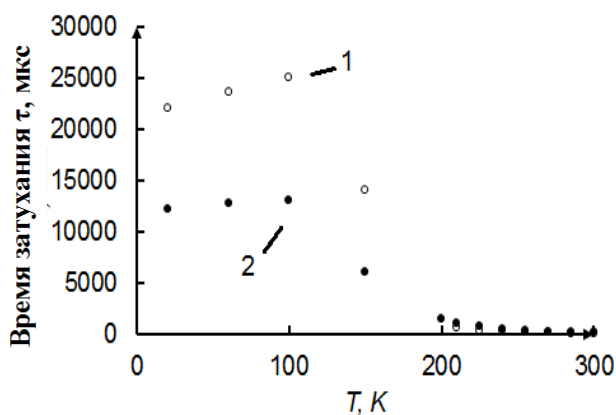


Рисунок 79 - Температурная зависимость τ_1 при $E = 3,1$ эВ (1) и $E = 2,48$ эВ (2) в LiF-TiO₂.

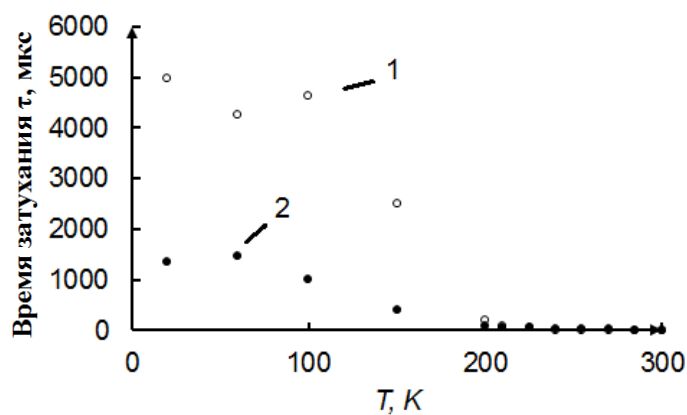


Рисунок 80 - Температурная зависимость τ_2 при $E = 3,1$ эВ (1) и $E = 2,48$ эВ (2) в LiF-TiO₂.

Подробные исследования ИКЛ LiF-TiO₂ в температурном диапазоне 200...300 К показали, что интенсивность люминесценции медленного компонента затухания ИКЛ в кристалле LiF-TiO₂ растет в температурном диапазоне 200 – 300 К (рисунок 79), а τ_1 уменьшается. Такая же зависимость в этом диапазоне температур характерна для медленного компонента ИКЛ в LiF-Fe₂O₃ [5]. Однако интенсивность быстрого компонента затухания ИКЛ с τ_2 в LiF-TiO₂ в температурном диапазоне от 20 до 200 К уменьшается.

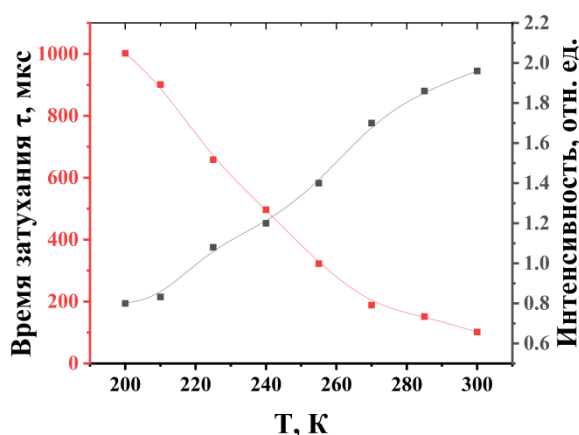


Рисунок 81 - Температурные зависимости τ_1 и интенсивности I_1 медленного компонента затухания ИКЛ в кристалле LiF-TiO₂ при $E = 3,1$ эВ.

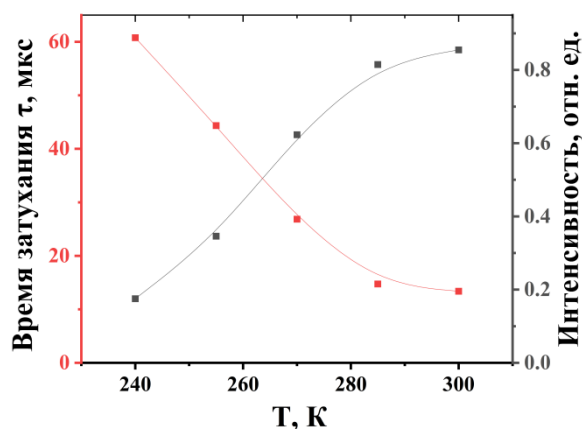


Рисунок 82 - Температурные зависимости τ_3 и интенсивности I_3 компонента разгорания ИКЛ в кристалле LiF-TiO₂ при $E = 3,1$ эВ.

Температурные зависимости высвеченных светосумм S люминесценции двух полос (3,1 эВ и 2,6 эВ) в кристалле LiF-TiO_2 , определенных как произведение интенсивности I и времени затухания τ ($S = I \cdot \tau$) показаны на рисунках 83-84. Видно, что эти зависимости также схожи. Заметное уменьшение S приходится на область температур $T > 220$ К. На эту же область приходится уменьшение интенсивности стационарной ФЛ (рисунок 38, глава 3). Поэтому, можно предположить, что это уменьшение связано с внутрицентровыми процессами, по-видимому, тушением люминесценции.

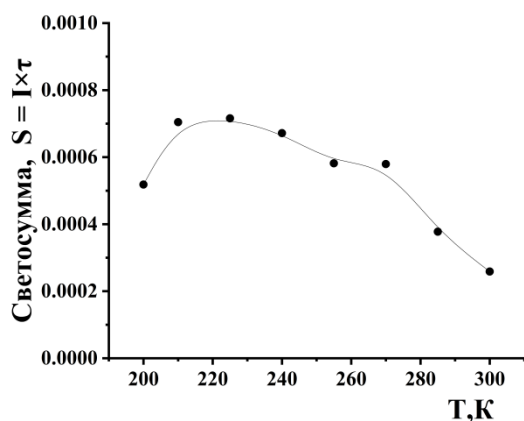


Рисунок 83 - Температурная зависимость высвеченной светосуммы ИКЛ LiF-TiO_2 при 400 нм (3,1 эВ)

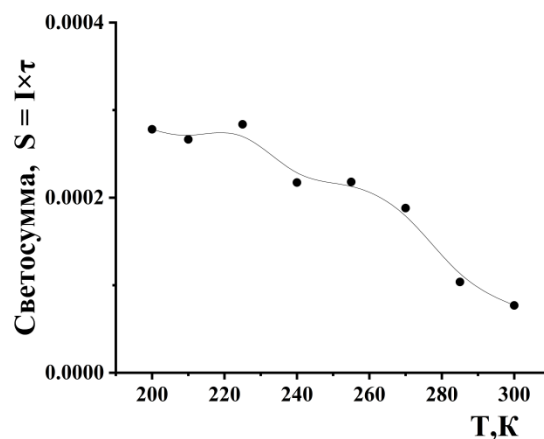


Рисунок 84 - Температурная зависимость высвеченной светосуммы ИКЛ LiF-TiO_2 при 500 нм (2,48 эВ)

Эти результаты представляют характер изменения параметров сцинтилляционного процесса в зависимости от температуры эксплуатации датчика и являются основой для расшифровки механизмов возбуждения свечения при импульсном электронном облучении, например, сравнивая изменения ИКЛ с изменениями эффективности генерации и делокализации наведенных облучением центров окраски в кристаллах фторида лития. При температурах близких 125 К в кристаллах фторида лития происходит делокализация накопленных при низких температурах V_k – центров. При 100 – 120 К уменьшается эффективность создания АЛЭ и растет эффективность создания пар френкелевских дефектов. На эти же температурные области приходятся характерные точки изменения времени затухания, интенсивности и высвеченной светосуммы ИКЛ кристаллов: LiF-TiO_2 ,

LiF-WO₃. Поэтому с этими явлениями могут быть связаны изменения параметров кинетики ИКЛ исследованных кристаллов при $T > 100$ К.

Характер изменения кинетики ИКЛ при разных температурах был показан ранее (см. рисунки 72-84). Температурные зависимости параметров стадии разгорания приведены на рисунке 82. Любопытно, что температурные зависимости τ_1 и I_1 и τ_3 и I_3 одинаковы (ср. рисунки 81 и 82). Кроме того, люминесценция с временем затухания τ_2 становится заметной при температурах < 240 К, то есть при температурах, когда практически не видно стадию разгорания с τ_3 . Поэтому возможно эти факты свидетельствуют о существовании связи между процессами разгорания и затухания ИКЛ в кристаллах LiF-TiO₂, LiF-WO₃.

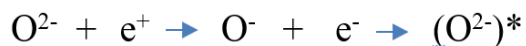
4.4 Механизмы передачи энергии центрам сечения

Ясно, что при электронном возбуждении стадия разгорания связана с процессами передачи энергии центрам свечения от матрицы (кристалла LiF) кислородным центрам, так как вероятность возбуждения матрицы на порядки выше из-за большей концентрации атомов в LiF, по сравнению с концентрацией атомов примеси. Об этом говорит и тот факт, что при фотовозбуждении, когда реализуется только внутрицентровое свечение, стадия разгорания отсутствует.

Как было отмечено в обзоре, при облучении ионизирующими излучениями в щелочных галогенидах создаются преимущественно электроны и дырки. Эти возбуждения могут мигрировать в процессе термализации в зонах («горячие» ЭВ) или в результате прыжковой диффузии после термализации. Кроме того, при низких температурах (в LiF ниже 125 К) дырки могут автолокализоваться в решетке в виде V_K -центров, а при нагревании кристалла до температур $T > 125$ К также диффундировать или распадаться. Таким образом, основным в ЩГК является механизм возбуждения путем последовательного захвата центром свечения электронов и дырок (или наоборот) и с этих позиций следует обсуждать и механизм возбуждения активаторного свечения в LiF с примесями Ti, Fe или W при электронном возбуждении.

Из результатов наших исследований следует, что существует 2 механизма передачи энергии центрам свечения, как $O_2^- - V_a$ -центрам так и $O_2^- - Me$ -центрам:

быстрый и медленный. Исходя из сказанного выше логично отнести оба механизма к рекомбинации электронов после их локализации на возбужденных уровнях вакансии (для $O_2^- - V_a$ -центра) или металла (для $O_2^- - Me$ -центра) с локализованными на p-орбиталях O_2^- иона дырках. Захват дырок может быть по реакции



Здесь O^{2-} ион находится в составе центров $O^{2-} - V_a$ - или $O^{2-} - Me$ -центров. Тот факт, что захват ЭВ происходит именно ионами кислорода подтверждается тем, что стадия разгорания есть во всех кристаллах, легированных как металлами, так и кислородом или ОН-группами.

Быстрый механизм, по-видимому, обусловлен зонным движением электронов и дырок.

Медленная стадия передачи энергии центрам свечения может быть связана как с существованием инерционного механизма передачи энергии электронных возбуждений от основы сцинтиллятора (кристалла фторида лития) центру свечения, так и с процессами переноса заряда внутри комплексов $O_2^- - V_a$ и $O_2^- - Me^+$. Поскольку стадия разгорания присутствует и в кристаллах LiF-Li₂O, то второй вариант можно исключить. С такими процессами, по-видимому связано различие параметров кинетики затухания свечения при фото- и катодовозбуждениях.

Захват электронов происходит быстро, поэтому медленная стадия может быть обусловлена либо диффузией термализованных дырок (или даже автолокализованных), либо процессами взаимодействия дырки с O_2^- -центром по одному из механизмов, рассмотренных в главе 1. В пользу электронно-дырочного механизма говорит тот факт, что при температурах ниже температуры делокализации дырок (V_k -центров) отсутствует стадия разгорания. При температурах выше 125 К, когда становятся подвижными V_k -центры, они могут мигрировать по кристаллу и также захватываться O^{2-} -ионами. Процесс диффузии дырок в виде V_k -центров медленный и этим можно объяснить стадию разгорания ИКЛ после воздействия наносекундного электронного импульса. Возможность проявления такого механизма обсуждалась для кристалла LiF-TiO₂ [100, 32].

Однако возможно также, что передача энергии лимитируется процессами взаимодействия ЭВ с ионом кислорода, например, по резонансным механизмам. Этот механизм подтверждается тем, что в кристаллах с разными примесями, включая кислород и металлы различной валентности разгорание люминесценции происходит с индивидуальным для каждого кристалла временем τ_3 . Если бы реакция лимитировалась диффузией дырок, то оно было бы одинаковым. Для окончательного ответа требуются специальные исследования.

Выводы по главе

1. При электронной бомбардировке в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂ возбуждаются два типа центров (O²⁻-Me- и O²⁻-Va⁺-центры), которым соответствуют две полосы люминесценции с близкими к ФЛ значениями параметров, но индивидуальным соотношением интенсивностей, зависящем от типа примеси и температуры.
2. Соотношение между КЛ O²⁻-Me и O²⁻-Va⁺ центров люминесценции увеличивается с ростом валентности примесного металла. В кристаллах LiF-WO₃ преобладает люминесценция (O²⁻-Me)-центров.
3. Изменение спектров ИКЛ при понижении температуры связано с изменением соотношения амплитудных значений интенсивностей двух полос при изменении температуры.
4. Кинетика затухания двух полос ИКЛ, принадлежащих разным конфигурациям кислородных центров в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂, описывается двумя экспонентами с параметрами, индивидуальными для данного типа примеси и отличающимися от параметров кинетики ФЛ.
5. С ростом дозы электронного облучения интенсивность КЛ при $D < 2500$ Гр быстро возрастает и при $D > 2500$ Гр медленно убывает. Причины такого поведения – преобразование дорадиационной дефектности и накопление центров окраски.
6. Существует 2 механизма передачи энергии центрам свечения, как O₂⁻ - Va⁺-центрам так и O₂⁻ - Me-центрам: быстрый и медленный.

5 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ TI И W НА НАКОПЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ И РАДИАЦИОННУЮ ДЕГРАДАЦИЮ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ LiF

Деградация – изменение параметров сцинтилляций в процессе эксплуатации детектора (см. главу 1). Основные причины деградации сцинтилляторов на основе ионных кристаллов – накопление ЦО, преобразование дорадиационной дефектности, образованием новых видов центров свечения. Две причины радиационной деградации наиболее существенны:

- накопление собственных радиационных дефектов – центров окраски (ЦО),
- преобразование дорадиационной дефектности

5.1 Накопление центров окраски в щелочных галогенидах

В основе накопления различных типов дефектов в чистых кристаллах щелочных галогенидах, в том числе LiF, лежит создание и преобразование собственных первичных дефектов структуры в ионных кристаллах: F^- -, H^- -, V_k^- -, I^- -центров [13]. Вероятность накопления F^- -центров в чистых ЩГК можно представить в виде произведения вероятностей генерации, разделения и стабилизации первичных дефектов (F, H -пар):

$$P_{\text{нак}}(T) = P_{\text{ген.}}(T) \cdot P_{\text{разд.}}(T) \cdot P_{\text{стаб.}}(T). \quad (20)$$

Эти три вероятности зависят от температуры и их эффективность определяется движением H^- -центра, которое приводит либо к аннигиляции пар Френкеля, либо к пространственному разделению компонентов пары.

Стабилизация дефектов при низких температурах $T < 50-60 \text{ K}$ определяется локализацией H^- -центров в регулярных узлах решетки в близких F, H -парах. При $T > 60 \text{ K}$ H^- -центры становятся подвижными, однако, не могут уйти от F^- -центров и практически все рекомбинируют в коррелированных парах. Существенную роль в накоплении ЦО играют процессы локализации и автолокализации дырок или электронов, в частности, образование V_k^- -центров, которые существуют в LiF при $T < 125 \text{ K}$. При $T > 200-250 \text{ K}$ резко возрастает эффективность термоактивированного ухода H^- -центров от генетического F^- -центра и эффективность выживания пары Френкеля определяется накоплением ловушек для

H-центров, количество которых растёт с повышением температуры.

Накопление вторичных дефектов (агрегатов электронных и дырочных центров) определяется сложной совокупностью процессов миграции при облучении нейтральных и заряженных компонентов первичных пар френкелевских дефектов, локализацией и делокализацией электронных возбуждений, перезарядкой центров и другими процессами.

Различные дорадиационные дефекты могут служить ловушками для первичных электронных и ионных возбуждений и существенно нарушают все радиационно-стимулированные процессы, то есть изменяют и процессы накопления центров окраски. Исходя из этих представлений будем комментировать особенности накопления центров окраски в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂ в частности, появление быстрой стадии накопления ЦО в кристаллах с примесями металлов.

5.2 Накопления центров окраски в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂

В настоящем разделе представлены результаты исследования процессов накопления центров окраски, которые могут влиять на изменение сцинтилляционных свойств кристаллов LiF-WO₃, LiF-TiO₂ в возможном рабочем температурном диапазоне детекторов 20...300 К после облучения наносекундными электронными импульсами. Как оказалось, при облучении в LiF-WO₃, LiF-TiO₂ при всех температурах создаются такие же центры окраски, как и в чистых кристаллах фторида лития. Однако, присутствие примеси существенно изменяет соотношение концентраций, накопленных ЦО и увеличивает эффективность накопления всех типов ЦО при малых дозах облучения. Это наглядно демонстрируют приведенные ниже, спектры поглощения и кинетики (дозовые зависимости) накопления ЦО.

На рисунках 85 и 86. показаны спектры поглощения чистых кристаллов фторида лития и кристаллов LiF-TiO₂ после облучения при различных температурах наносекундными импульсами электронов. Эти результаты наглядно демонстрируют характер отличий в процессах накопления центров окраски кристаллов с примесями оксидов металлов от чистых кристаллов. Как и в чистых кристаллах в LiF-TiO₂ эффективность накопления того или иного типа центра

зависит от температуры и дозы облучения.

Из рисунков следует, что при изодозном облучении в примесных кристаллах существенно выше концентрация как дырочных, так и электронных (полосы 245 нм 450 нм) центров. Присутствуют также более сложные нейтральные и заряженные электронные центры окраски, эффективность накопления которых также существенно выше в кристаллах, содержащих примеси оксидов металлов. Положение максимумов основных полос поглощения центрами окраски показано в табл. 8, а также на рисунке 87, 91.

Таблица 8 - Положение максимумов основных полос поглощения центрами окраски в LiF

Центр	Полоса поглощения, нм
F	248
F ₃	316, 374
F ₂	444
F ₃ ⁺	448
F ₂ ⁺	645
F ₂ ⁻	960
V _k	348

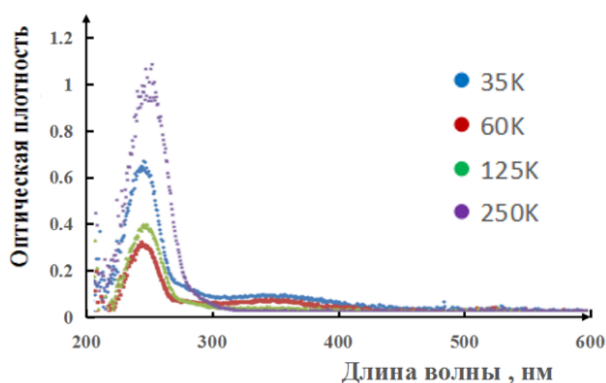


Рисунок 85 - Спектры поглощения LiF при разных температурах после облучения дозой 25×10^3 Гр

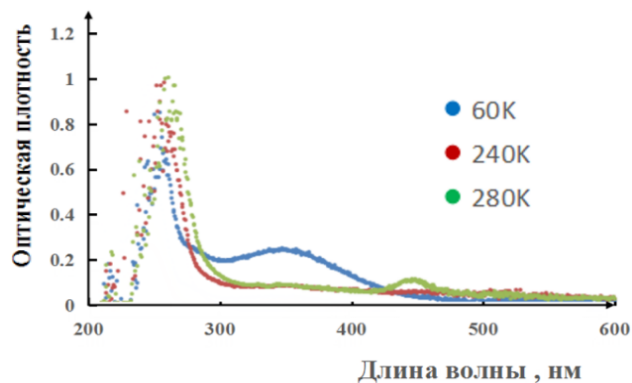


Рисунок 86 - Спектры поглощения LiF-TiO₂ при разных температурах после облучения дозой 25×10^3 Гр

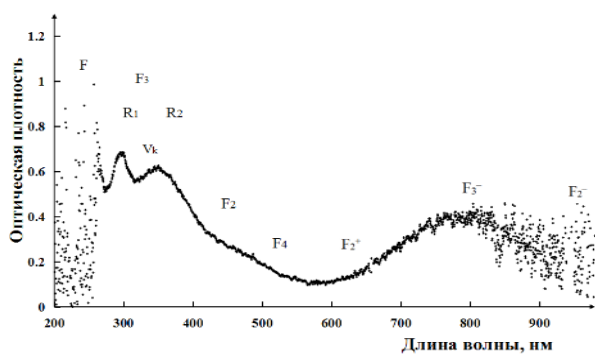


Рисунок. 87. Спектры поглощения LiF-WO₃ после облучения дозой 40×10^3 Гр, 60 К

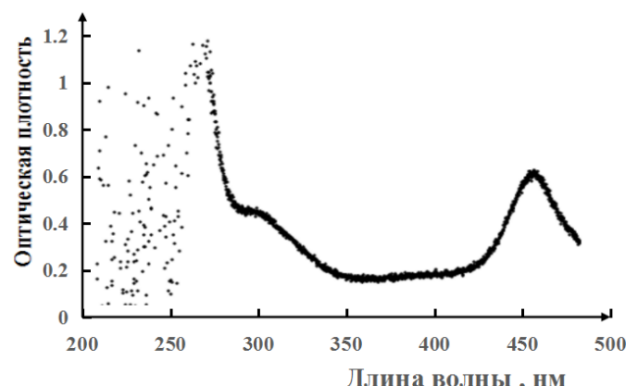


Рисунок. 88.- Спектр поглощения LiF-WO₃ после облучения дозой 40×10^3 Гр, 300 К

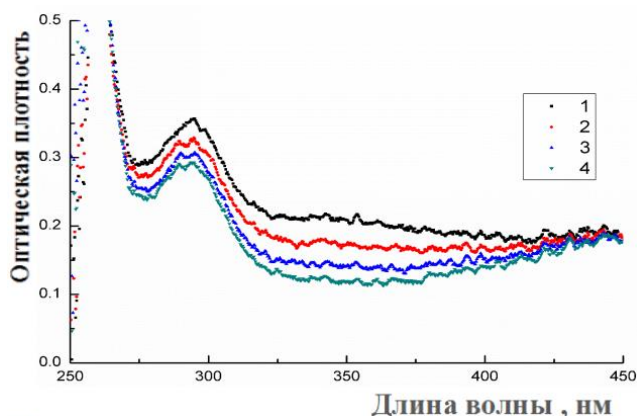


Рисунок 89 - Спектры поглощения LiF-WO₃, измеренные в различные моменты времени после окончания импульса электронов при 120 К. 1 – после облучения дозой 40×10^3 Гр, 2 – через 5 с после окончания облучения, 3 – через 15 с после окончания облучения, 4 – через 15 минут после окончания облучения.

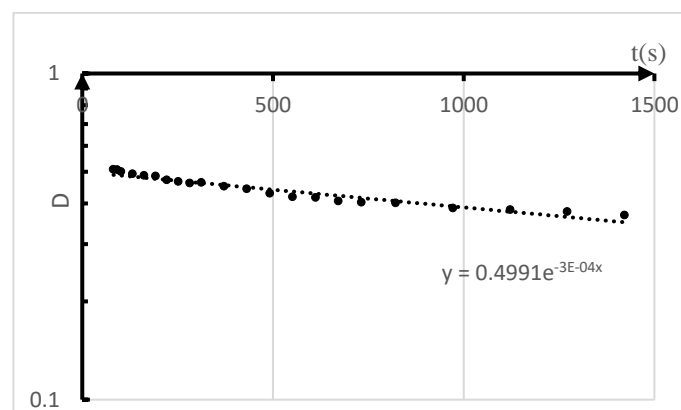


Рисунок 90 - Кинетика уменьшения оптической плотности в максимуме полосы поглощения V_k -центрами при 100К.

Подробно нами изучены процессы накопления центров окраски в кристаллах LiF-WO₃. Как видно из рисунков 87, 88, 89, при температурах ниже 125 К в кристаллах фторида лития в спектрах поглощения кристаллов, облученных максимальной дозой 40×10^3 Гр, присутствуют полосы поглощения собственных дефектов решетки LiF: F^- , V_k -центры, нейтральные и заряженные F_2^- -центры, нейтральные и заряженные F_3^- -центры, наводится также полоса в области 290 нм (4.27 эВ), которая, по-видимому, связана с примесью. Возможно, ряд собственных центров окраски локализован около примесей. Известно, например, что примесь кислорода стабилизирует F_2^- -центры при сохранении параметров полосы поглощения. Наиболее эффективно при этих температурах накапливаются F^- (полоса 245 нм) и V_k -центры (полоса 350 нм).

При температурах $T < 60$ К, как показано в работе [117], при облучении в кристаллах LiF-WO_3 и LiF-TiO_2 происходит увеличение эффективности накопления $F + V_k$ -центров по сравнению с облучением чистых кристаллов, в которых они накапливаются преимущественно в составе троек $I + F + V_k$. Показано, что увеличение эффективности накопления F -, V_k -центров может быть связано с преобразованием дорадиационной дефектности в кристаллах с примесями металлов. В температурном интервале до 125 К процессы аналогичны, то есть основную роль в процессах изменения накопления ЦО играют создаваемые облучением электроны и дырки, которые могут захватываться дорадиационной дефектностью, связанной с примесью, а дырки могут также автолокализоваться в решетке в виде V_k -центра.

При температурах **выше 125 К** V_k -центры не накапливаются, так как они не стабильны при этих температурах и величина оптической плотности в области поглощения V_k -центрами сильно зависит от времени измерения после окончания импульса радиации при температурах близких к 125 К. Делокализация V_k -центров приводит к заметной релаксации их поглощения после окончания возбуждающего импульса электронов. На рисунке 89 показан пример такой релаксации после облучения электронным импульсом при 120 К. Исследования показывают, что в диапазоне 20...100 К при измерениях в течении 30 с величина накопленных к этому V_k -центров сильно не изменяется. При $T > 150$ К эффективно создаются и накапливаются различные типы F-агрегатных центров окраски (рисунки 86 86 88 91). При 300 К (рисунок 88) в LiF-WO_3 накапливаются преимущественно F_2 -, F_3 -центры.

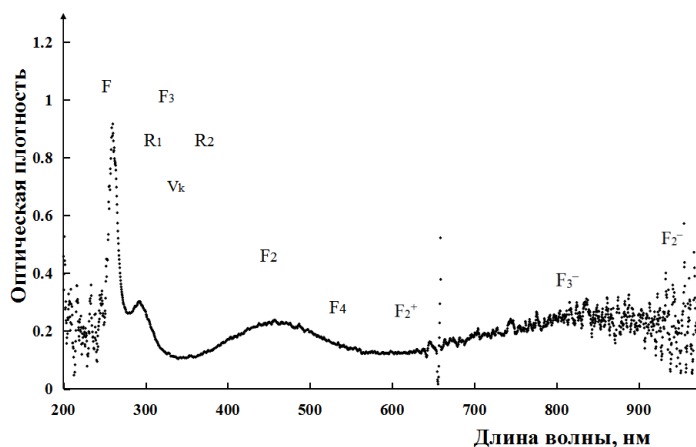
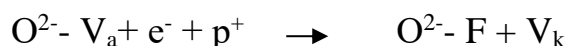


Рисунок 91 - Спектр поглощения LiF-WO₃ при 150 К, доза - 150 импульсов

Увеличение эффективности накопления ЦО в кристаллах с примесями оксидов металлов обусловлено появлением дополнительных ловушек для стабилизации электронных и ионных возбуждений. При температурах $T < 125$ К это связано с существованием дополнительных ловушек для электронов и дырок, например, в результате возможной реакции [117]



Это приводит к увеличению эффективности накопления V_k -центров и F- центров в кристаллах LiF-WO₃.

При высоких температурах увеличение эффективности накопления F- центров и их агрегатов обусловлено появлением дополнительных ловушек для H-центров, которые увеличивают эффективность их выживания [13].

5.2. Кинетика накопления ЦО в LiF-WO₃

Подробно изучены процессы накопления центров окраски в кристаллах LiF-WO₃ с ростом дозы электронного облучения в температурном диапазоне 20...300 К. В кристаллах LiF-TiO₂ закономерности накопления подобны. Из-за сильного поглощения примесями в области максимума F-полосы кинетики накопления F-центров в кристаллах LiF-WO₃ определялись для длины волны 4,6 эВ и затем пересчитывались до значений, соответствующих максимуму полосы поглощения (5,1 эВ). Примеры кинетических кривых, измеренные в процессе облучения в максимумах полос дырочных и электронных центров в зависимости от поглощенной дозы радиации приведены на рисунках 92-99. Отметим, что

поглощенная доза за импульс составляла 250 ± 20 Гр.

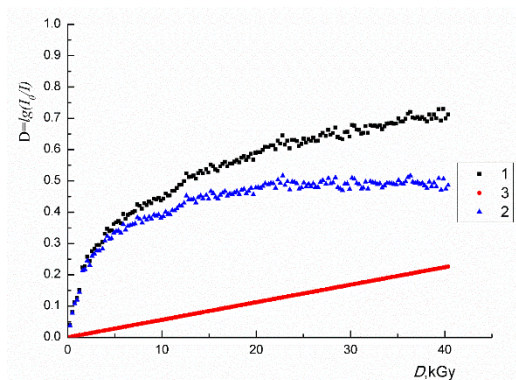


Рисунок 92 - Кинетика накопления F-центров в LiF-WO₃ в зависимости от дозы облучения, 40К, мониторинг при $\lambda = 270$ нм (4,6 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

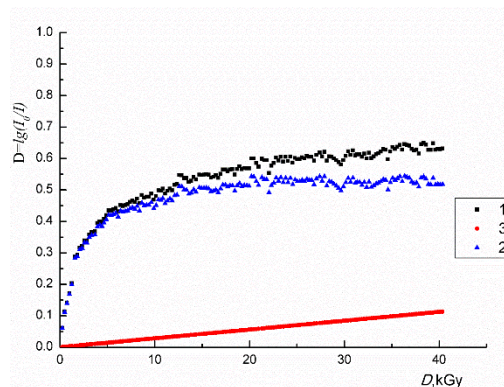


Рисунок 93 - Кинетика накопления V_k-центров в LiF-WO₃ в зависимости от дозы облучения, 40К, мониторинг при $\lambda = 350$ нм (3,54 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

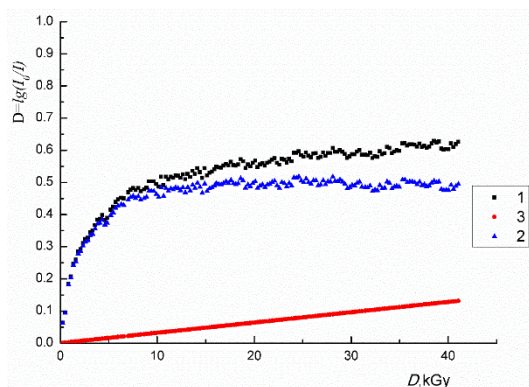


Рисунок 94 - Кинетика накопления V_k-центров в LiF-TiO₂ в зависимости от дозы облучения, 60К, мониторинг при $\lambda = 350$ нм (3,54 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

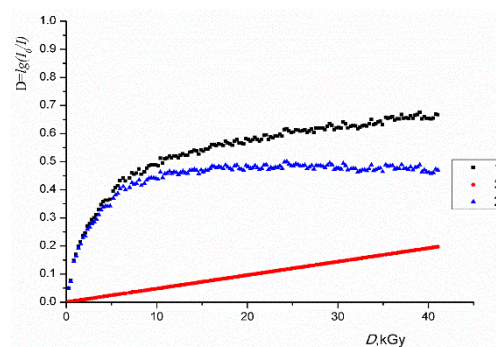


Рисунок 95 - Кинетика накопления ЦО в LiF-WO₃ в зависимости дозы облучения, 60К, мониторинг при $\lambda = 300$ нм (4,1 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

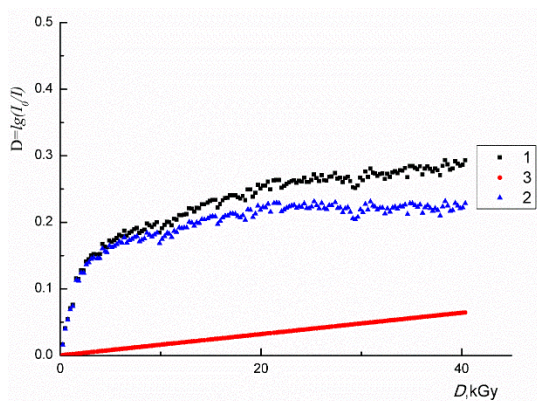


Рисунок 96 - Кинетика накопления F_2 -центров в $LiF-WO_3$ в зависимости от дозы облучения, 60К, мониторинг при $\lambda = 450$ нм (2,76 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

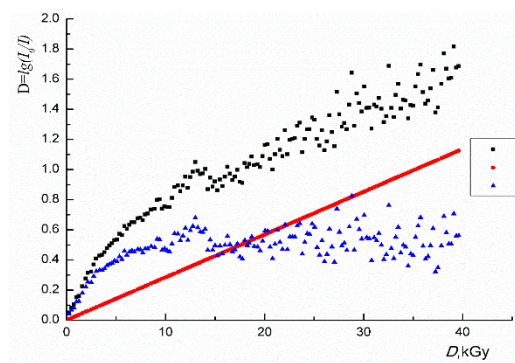


Рисунок 97 - Кинетика накопления F-центров в $LiF-TiO_2$ в зависимости от дозы облучения, 220К, мониторинг при $\lambda = 270$ нм (4,6 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

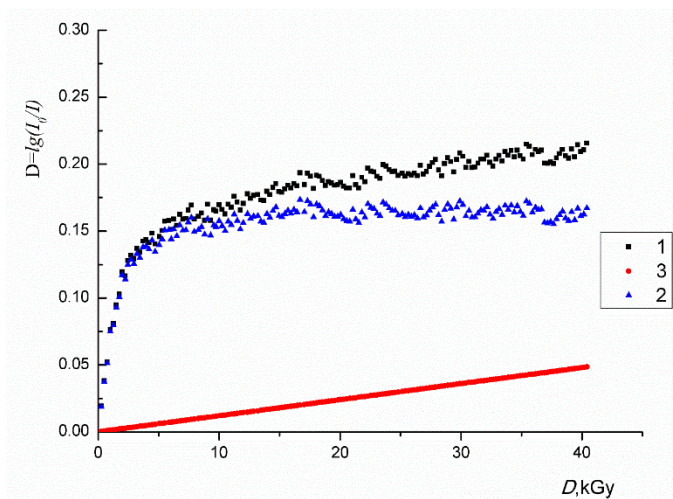


Рисунок 98 - Кинетика накопления F_2 -центров в $LiF-WO_3$ в зависимости от дозы облучения, 220 К, мониторинг при $\lambda = 450$ нм (2,76 эВ). 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

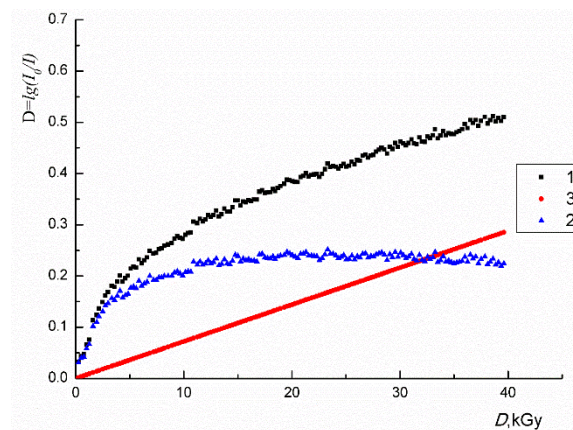


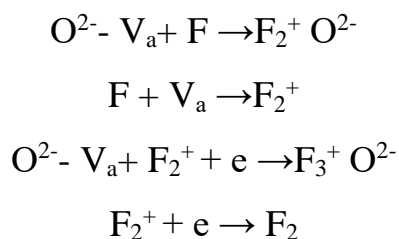
Рисунок 99 - Кинетика накопления ЦО при $\lambda = 290$ нм в $LiF-WO_3$ в зависимости от дозы облучения, 220 К. 1 – кинетика, 2 – быстрый компонент, 3 – медленный компонент

Как видно из рисунков кинетики накопления всех типов центров окраски в кристаллах $LiF-WO_3$ и $LiF-TiO_2$ и при всех температурах в пределах изученных доз радиации состоят из быстрой (нелинейной) и медленной (линейной) стадий. При этом нелинейная стадия накопления велика как для V_k -центров, так и для F- и более сложных нейтральных и заряженных электронных центров окраски. **Медленные** компоненты соответствуют кинетикам накопления центров окраски в неактивированных кристаллах фторида лития. **Быстрые** составляющие накопления для всех типов центров окраски имеют вид кривых с насыщением при

дозах около 10^4 Гр. Диапазон доз облучения, в котором происходит насыщение, одинаков для всех типов центров окраски.

Ясно, что быстрые компоненты обусловлены присутствием примесей в кристаллах фторида лития (дорациационной дефектностью). При выращивании сцинтилляционных кристаллов фторида лития с примесями Ti, W такой дорациационной дефектностью являются комплексы, содержащие оксиды металлов и другие дефекты, компенсирующие избыточный заряд. Эти комплексы могут быть эффективными ловушками различных типов электронных и ионных возбуждений, возникающих при электронной бомбардировке кристаллов и могут создавать условия для увеличения эффективности выживания ЦО. Представленные результаты свидетельствуют о том, что в кристаллах LiF-WO₃ присутствуют как электронные, так и ионные ловушки. Именно с ними связано появление быстрой составляющей кинетики накопления всех типов ЦО. При низких температурах эта составляющая определяется ловушками электронов и дырок, а при высоких – ловушками H-центров.

Механизм участия примесей в создании первичных F-центров и V_k-центров при низких температурах описан выше. Примеры процессов влияния примесей металлов на образование сложных центров в LiF приведены в [116], например,



Таким образом, поскольку быстрые компоненты кинетики накопления всех типов ЦО при всех температурах выходят на насыщение при одинаковой дозе, а накопление сложных ЦО происходит в результате преобразования первичных, то можно говорить о том, что эффективность накопления всех типов ЦО определяется только эффективностью накопления первичных дефектов (F-, H-, V_k-, I-центров), то есть процессами их выживания, а соотношение между концентрациями ЦО определяется характером и типом вторичных реакций. На оба этих процесса оказывает влияние дорациационная дефектность кристалла.

5.3. Температурные зависимости

Температурные зависимости эффективности накопления ЦО в LiF-WO_3 представлены на рисунках 100...104. Концентрация накопленных облучением серий импульсов F -центров на медленной стадии постоянна в температурном диапазоне $20\dots 140\text{ K}$, увеличивается с повышением температуры и достигает насыщения в области 250 K . В дальнейшем с ростом температуры происходит уменьшение количества накопленных F -центров, по-видимому, за счет их агрегации и других вторичных процессов.

Температурные зависимости эффективности накопления F -центров на медленной стадии отличаются, но только в температурном диапазоне $20\dots 150\text{ K}$ (рисунки 100, 101). Эта зависимость представляет накопление при разных температурах собственных дефектов решетки кристалла LiF и подобна таковой для неактивированного кристалла, то есть соответствует накоплению центров окраски в чистых кристаллах фторида лития.

В диапазоне $20\dots 150\text{ K}$ неподвижны V_k -центры поэтому увеличение эффективности накопления F -центров на быстрой стадии при этих температурах связано с увеличением эффективности их выживания по описанному выше механизму за счет увеличения эффективного выживания V_k -центров. В диапазоне $T > 150\text{ K}$ температурные зависимости быстрого и медленного компонентов накопления F -центров подобны и определяются ростом с повышением температуры эффективности локализации (выживания) H -центров.

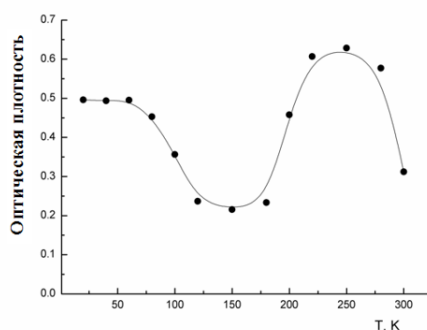


Рисунок 100 - Температурная зависимость накопления F -центров в LiF-WO_3 (быстрая стадия)

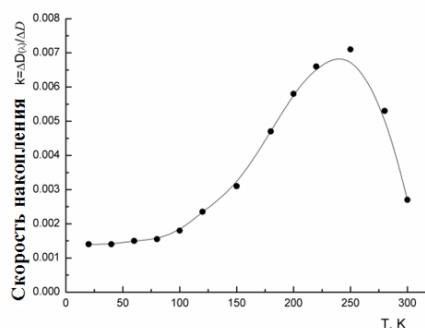


Рисунок 101 - Температурная зависимость накопления F -центров в LiF-WO_3 (медленная стадия)

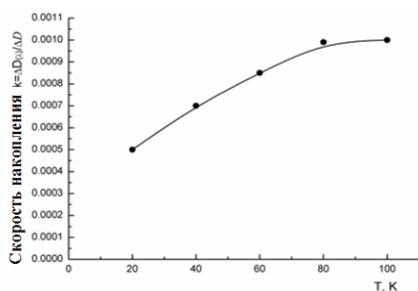


Рисунок 102 - Температурная зависимость накопления V_k -центров в LiF-WO_3 (медленная стадия)

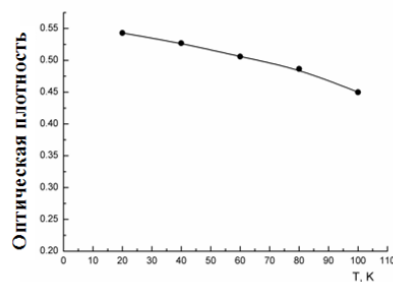


Рисунок 103 - Температурная зависимость накопления V_k -центров в LiF-WO_3 (быстрая стадия)

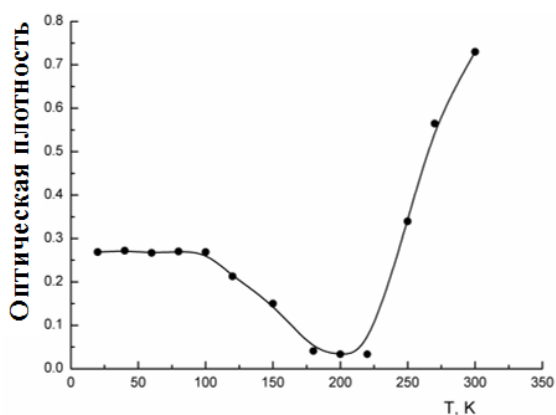
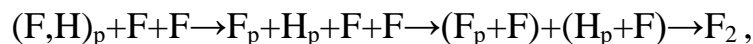
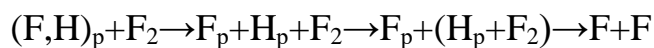


Рисунок 104 - Температурная зависимость накопления F_2 -центров в LiF-WO_3

На рисунках 102-103 показаны температурные зависимости эффективности накопления V_k -центров в LiF-WO_3 на медленной и быстрой стадиях. Из этих рисунков видно, что эффективность их накопления на медленной стадии растет в интервале 20...100 К, а на быстрой – незначительно уменьшается. После 120 К накопление на обеих стадиях уменьшается, так как V_k -центры становятся подвижными при $T = 125$ К.

Температурная зависимость эффективности накопления F_2 -центров, облученных дозой 40×10^3 Гр в кристаллах LiF-WO_3 показана на рисунке 104. В этих кристаллах накопление F_2 -центров на быстрой стадии в температурном диапазоне 60...100 К значительно выше, чем в чистых образцах фторида лития. Причина – накопление при этих температурах более высокой концентрации F-центров, из которых F_2 -центры образуются (сравни рисунки 101 и 104), например, в результате реакций взаимного преобразования в поле радиации:



где индексом p обозначены созданные в данный момент центры, а без индекса – накопленные предварительным облучением ЦО. Температурные зависимости обоих компонентов (быстрого и медленного) накопления F_2 -центров в области $T > 200$ К близки.

На рисунках 105... 108 показаны температурные зависимости накопления нейтральных и заряженных F_2^- и F_3^- -центров окраски, которые демонстрируют характер изменения поглощения этими центрами в исследованном интервале температур, что имеет значение для оценки деградационных характеристик сцинтилляторов в этом интервале.

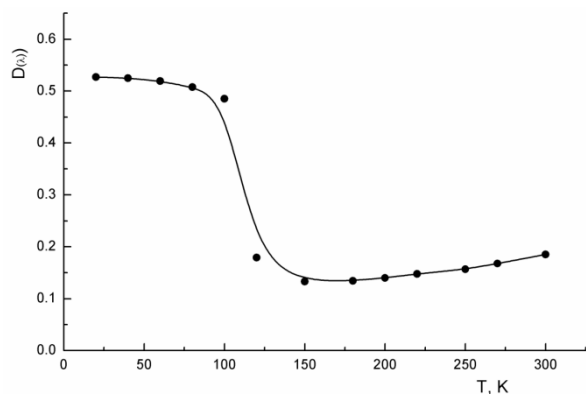


Рисунок 105 - Температурная зависимость накопления F_3^- -центров в $LiF-WO_3$

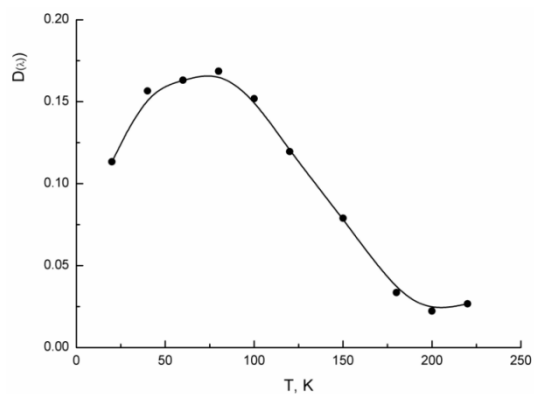


Рисунок 106 - Температурная зависимость накопления F_3^- -центров в $LiF-WO_3$

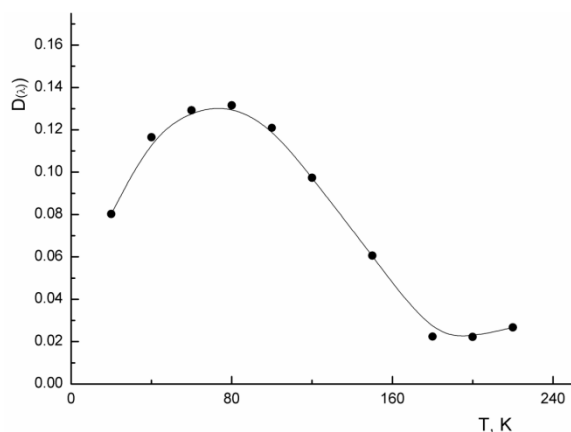


Рисунок 107 - Температурная зависимость накопления F_2^+ -центров в $LiF-WO_3$

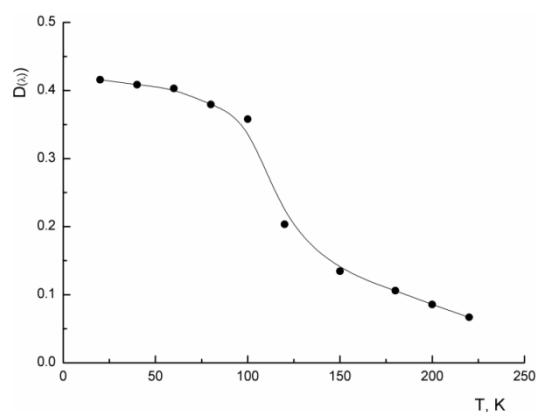


Рисунок 108 - Температурная зависимость накопления F_3^+ -центров в $LiF-WO_3$

5.4 О радиационной деградация КЛ $LiF-WO_3$ при облучении

Из результатов, представленных в главе 3, следует, что при любых температурах из интервала 20 – 300 К с ростом дозы электронного облучения происходит **искажение спектра и изменение интенсивности** активаторной КЛ кристаллов LiF-WO₃. Это основные причины деградации сцинтиллятора. Характер и степень изменений зависит от типа примеси, температуры, дозы облучения, типа и количества накопленных ЦО. Отметим, что такие же закономерности деградации характерны для кристалла LiF- TiO₂.

5.5 Деградация за счет искажения спектров ИКЛ LiF-WO₃

При **малых дозах** в кристаллах LiF-WO₃ (до 10³...10⁴ Гр) [91] облучение приводит к накоплению молекулярных ионов O₂⁻, люминесценция которых состоит из серий узких полос, а затухание происходит в наносекундном временном диапазоне. Спектр активаторной люминесценции – широкая полоса (см. рисунок. 67), затухающая по экспоненциальному закону с $\tau = 38 \mu\text{s}$ при 300 К. Спектральный диапазон активаторного и ионов O₂⁻ излучений близки, но высвеченная светосумма ИКЛ ионов O₂⁻ на порядок меньше, чем ИКЛ активаторного свечения. Поэтому вклад КЛ молекул O₂⁻ в искажение параметров сцинтилляций LiF-WO₃ в микросекундном временном диапазоне не велик. Кроме того, процесс преобразования OH⁻ в O₂⁻ эффективен при температурах выше 200 К, а интенсивность люминесценции выше при низких температурах. Поэтому использование сцинтилляторов при низких температурах существенно снижает влияние этого эффекта.

При **больших дозах** искажение спектрально-кинетических характеристик излучения кристаллов LiF-WO₃ происходит за счет появления люминесценции ЦО и перепоглощения части активаторного свечения F₂-центрами окраски. Например, в облученном кристалле можно наблюдать ИКЛ F₂-центров, кинетика затухания которой представлена собственным наносекундным свечением и свечением с $\tau = 38 \text{ мкс}$, совпадающим с τ активаторной ИКЛ. Появление второго компонента связано с фотовозбуждением F₂-центров активаторной КЛ. Поэтому с ростом дозы облучения растет вклад люминесценции ЦО и изменяются кинетические характеристики затухания их свечения. Однако люминесценция F₂-центров

находится за пределами спектрального диапазона активаторного свечения.

Искажение спектра излучения за счет перепоглощения наглядно демонстрирует рисунок 68. Это перепоглощение вносит наибольший вклад как в искажение спектра ИКЛ, так и в изменение интенсивности активаторной люминесценции.

5.6 Деграция за счет изменение интенсивности КЛ

Кинетики (дозовые зависимости) изменения интенсивности КЛ кристаллов LiF-WO₃, как было показано в главе 4, состоят из двух стадий (нарастания и уменьшения). Нарастание интенсивности КЛ при дозах облучения до 10⁴ Gy («эффект малых доз») обусловлено взаимодействием с дорадиационной дефектности первичных радиационных дефектов. Например, в этом диапазоне происходит образование O₂⁻ - ионов.

С ростом дозы электронного облучения выше 10⁴ Гр в кинетике ИКЛ наблюдается уменьшение интенсивности активаторной люминесценции, которое обусловлено в основном накоплением F₂-центров окраски, которые поглощают часть активаторной люминесценции. Этот «эффект больших доз», как уже отмечалось, вносит наибольший вклад в деграцию сцинтилляторов типа LiF-WO₃. По этой причине в качестве рабочей температуры сцинтиллятора следует выбирать температуру, при которой эффективность накопления F₂-центров наименьшая. В соответствии с рисунком 104 – такая оптимальная область эксплуатации сцинтилляторов приходится на диапазон 175...225 К.

Выводы по главе:

1. Облучение кристаллов LiF-WO₃, LiF-TiO₂ приводит к накоплению преимущественно таких же типов центров окраски, как в чистых кристаллах LiF.
2. Кинетики накопления всех типов центров окраски в кристаллах LiF-WO₃ и LiF-TiO₂ при всех температурах в пределах изученных доз радиации состоят из быстрой (нелинейной) и медленной (линейной) стадий. Медленная идентична кинетике в чистых кристаллах фторида лития, а быстрая насыщается при дозах 10³...10⁴ Гр.
3. Увеличение эффективности накопления ЦО в этих кристаллах происходит за

счет быстрой стадии, которая обусловлена увеличением эффективности выживания дырочных центров (V_k при $T < 125$ К и Н при $T > 150$ К) в результате их взаимодействия с дорадиационной дефектностью в решетке LiF с примесями металла, а соотношения между концентрациями ЦО определяется характером и типом вторичных реакций

4. Увеличение эффективности накопления вторичных ЦО связано с увеличением эффективности накопления первичных и поэтому насыщение их накопления на быстрой стадии происходит при тех же дозах электронного облучения $10^3 \dots 10^4$ Гр.

5. При $T = 100 \dots 150$ К уменьшение эффективности накопления ЦО в LiF-WO₃ связано с делокализацией V_k -центров ($T_d = 125$ К) и Н-центров ($T_d = 60$ К), которые уменьшают вероятность выживания F-центров и участвуют во вторичных реакциях.

6. При $T > 150$ К рост эффективности накопления F-центров на медленной стадии в LiF-WO₃ связан с увеличением эффективности пространственного разделения пар френкелевских дефектов и их стабилизацией за счет роста количества ловушек Н-центров, то есть увеличением произведения $P_{разд.}(T) \cdot P_{стаб.}(T)$, а рост эффективности накопления F-центров на быстрой стадии при увеличении вероятности стабилизации Н-центров дорадиационной дефектностью $P_{стаб.}(T)$.

7. С ростом дозы электронного облучения интенсивность КЛ при $D < 10^4$ Гр быстро возрастает в результате преобразования дорадиационной дефектности и при $D > 10^4$ Гр медленно убывает за счет накопления F_2 -центров окраски.

8. Практические рекомендации для оптимизации параметров КЛ LiF-WO₃:

- при выращивании кристаллов необходимо создавать условия минимизирующие накопление OH^- ионов;
- необходимо предварительное облучение малыми дозами до 10^4 Гр, что приведет к увеличению интенсивности КЛ;
- $175 \dots 225$ К - оптимальная температурная область эксплуатации, так как в этом интервале минимальны как эффективность накопления центров окраски, так и эффективность образования O_2^- ионов из OH^- ионов.

Выводы по работе

В результате проведенных исследований установлено:

1. В кристаллах LiF с многовалентными примесями металлов, замещающих ионы Li^+ создается два вида центров свечения, которые могут находиться в едином комплексе или разделены в пространстве в виде расположенных в соседних узлах и связанных ионов $\text{O}^{2-}\text{-Va}^+$ и $\text{O}^{2-}\text{-Me}$. Эти два центра создают две полосы люминесценции с максимумами в области 3,1 эВ и 2,6 эВ.
2. Центр $\text{O}^{2-}\text{-Me}$ создает в области 4,0...6,1 эВ полосы поглощения (ВФЛ) с параметрами близкими для однотипных полос в кристаллах с разными металлами. Количество этих полос определяется валентностью металла, то есть количеством ионов O^{2-} необходимых для компенсации избыточного заряда металла, которые расположены в ближайших к нему узлах и образуют единый центр, по-видимому, с разной ориентацией осей диполей.
3. Закономерности затухания ФЛ полос 3,1 эВ и 2, 6 в кристаллах LiF- WO_3 и LiF- TiO_2 схожи, но параметры и характеристики индивидуальны для каждой полосы, типа примеси металла, полосы ВФЛ, температуры кристалла.
4. При электронной бомбардировке в кристаллах LiF- WO_3 , LiF- TiO_2 возбуждаются $\text{O}^{2-}\text{-Me}$ - и $\text{O}^{2-}\text{-Va}^+$ -центры, которым соответствуют две полосы КЛ с близкими к ФЛ значениями параметров, а соотношение интенсивностей КЛ увеличивается в пользу $\text{O}^{2-}\text{-Me}$ -центров с ростом валентности примесного металла.
5. С ростом дозы электронного облучения интенсивность КЛ при $D < 10^3 \dots 10^4$ Гр быстро возрастает и при $D > 10^3 \dots 10^4$ Гр медленно убывает. Причины – преобразование дорадиационной дефектности и накопление F_2 центров окраски, соответственно. Кинетика ИКЛ содержит три компонента (два затухания и один разгорания). Все компоненты описываются экспоненциальными законами с параметрами, зависящими от типа примеси, температуры и полосы люминесценции.
7. Существует 2 механизма передачи энергии $\text{O}_2^-\text{-Va}^-$ и $\text{O}_2\text{-Me}$ -центрам люминесценции: быстрый (последовательный захват зонных электронов и дырок) и медленный, обусловленный процессами миграции и захвата дырок ионами

кислорода.

8. Облучение кристаллов LiF, LiF-WO₃, LiF-TiO₂ приводит к накоплению одинаковых ЦО, но с более высокими концентрациями в LiF-WO₃, LiF-TiO₂ при изодозном облучении.

9. Кинетики накопления всех типов центров окраски в кристаллах LiF-WO₃ и LiF-TiO₂ при всех температурах в пределах изученных доз радиации состоят из быстрой (нелинейной) и медленной (линейной) стадий. Медленная идентична кинетике в чистых кристаллах фторида лития, а быстрая для всех типов ЦО насыщается при дозах $10^3 \dots 10^4$ Gy и определяется эффективностью выживания первичных дефектов (V_k при $T < 125$ К и H при $T > 150$ К).

10. Температурные зависимости эффективности накопления F-центров в LiF и LiF-WO₃ отличаются тем, что при $T < 120$ К в LiF-WO₃ накапливается существенно больше центров, что обусловлено увеличением эффективности выживания дырочных центров (V_k) при этих температурах за счет взаимодействия с дорадиационной дефектностью.

11. Оптимальный температурный интервал эксплуатации сцинтилляторов LiF-WO₃ - 175...225 К

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЦО	Центры окраски
УФ	Ультрафиолетовое излучение
ФЭУ	Фотокатод фотоэлектронного умножителя
КПД	Коэффициент полезного действия
АЛЭ	Автолокализованные экситоны
АЛД	Автолокализованные дырки
ЩГК	Щелочно-галогидные кристаллы
КЛ	Катодолюминесценция
ИКЛ	Импульсная катодолюминесценция
ФЛ	Фотолюминесценция
ГЦК решетка	Гранецентрированная кубическая решетка
ЛЦО	Лазеры на центрах окраски

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ge G. Radiation-Induced Degradation of LiF:W - Based Scintillators / G. Ge, V.I. Korepanov, P.V. Petikar // Tech. Phys. Lett. – 2019. – Vol 45. – P. – 714 – 717.
2. Егранов А.В. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах / А.В. Егранов, Е.А. Раджабов. – Новосибирск: Наука, 1992. – 159 с.
3. Абдурашитов Д. Возможности применения сцинтилляционных кристаллов LiF как детекторов частиц темной материи / Д. Абдурашитов, А. Гектин, А. Непомнящих, Е. Раджабов, Н.Ширан. – ИСМАРТ-2012. – Дубна. – 2012, 20 ноября.
4. Мысовский С.Н. Молекулярные магний-кислородные центры в кристаллах LiF / С.Н. Мысовский, С.Н. Мироненко, А. И. Непомнящих, А.Л. Шлюгер // Опт. и спектр. – 1987. – Vol 63, № 4. – P. 807 – 809.
5. Korepanov V.I. Pulsed cathodoluminescence of LiF-Fe₂O₃ crystals / V.I. Korepanov, P.V. Petikar¹ and A.A. Kamrikova // J. Phys.: Conf. Ser. – 2014. – Vol. 552, 012038 (<http://iopscience.iop.org/1742-6596/552/1/012038>)-
6. Большая советская энциклопедия – М. : Большая рос. энцикл., 2003. – URL: <http://gatchina3000.ru/great-soviet-encyclopedia/bse/024/498.htm>
7. S. Dyer, Survey of Instrumentation and Measurement, Wiley, ISBN 978-0471394846 – 2001, – Vol 38, № 4. – P. 920
8. Ермолаев В.Л. Сенсibiliзованная фосфоресценции органических соединений при низкой температуре / В.Л. Ермолаев, А.Н. Теренин // Памяти С.И. Вавилова. — М., 1952. — С. 137—146.
9. Lawrence Berkeley National Laboratory [Электронный ресурс]: – URL: <http://scintillator.lbl.gov/>
10. Кюри Д. Люминесценция кристаллов / Д. Кюри. – М.: Иностран. лит., 1961. – 200 с.
11. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: молекулярная люминесценция / Л.В. Левшин. – М: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.
12. Кристоффель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных

- кристаллах / Н.Н. Кристоффель. – М.: Наука, 1974. – 336 с.
13. Лущик Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик– Москва: Наука, 1989 . – Р.264.
 14. Гросс Е. Ф. Аннигиляция экситонов и экситон-фононное взаимодействие / Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин // Успехи Физических Наук – 1971. – Том 103, вып. 3. – С. 431–446.
 15. Rodnyi P.A. Radiative core-valence transitions in barium-based fluorides / P.A. Rodnyi, M.A. Terekhin , E.N. Mel'chakov // Journal of Luminescence. – 1991. – Vol. 47, N 6. — P. 281 – 284.
 16. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В.А. Пустоваров. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 128 с.
 17. Красиков Д.Н. Люминесценция переносом заряда иттербий содержащих полупроводниковых оксидов / Д.Н. Красиков, Н.В. Герасимова, И.А. Каменских, В.В. Михайлин, С.Н. Щербинин // Вестник Московского университета. Физика. Астрономия. – 2006. – Серия 3. – № 1. – С. 53
 18. Пека Г.П. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, В.Н. Куценко, под ред. Г.П. Пека. – Киев: Техника, 1986. – 152 с.
 19. Ronda, C. Rare Earth Phosphors: Fundamentals and Applications / C. Ronda // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – P. 669 – 676.
 20. Агранович В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин. – М.: Наука, 1978. – 383 с.
 21. Ермолаев В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова. – М.: Наука, 1977. – 311 с.
 22. Förster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / T. Förster // Ann. Phys. Wiley Online Library. –1948. –Vol. 437, № 1-2. –P. 55–75.
 23. Blasse G. Luminescent Materials / G. Blasse, C. Grabmaler. - Berlin Heidelberg: Springer. Veriag. –1994. – 227 p.

24. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids / D.L. Dexter // J. Chem. Phys. AIP Publishing. – 1953. – Vol. 21, № 5. – P. – 836–850.
25. Dexter D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D.L. Dexter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21, N 5. – P. – 846—847.
26. Васильев А.Н. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы / А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. – М.: Университетская книга, 2010. – 238 с.
27. Корепанов. В.И. Импульсный люминесцентный анализ: учебное пособие / В.И. Корепанов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2008. - 131 с.
28. Алукер Э.Д. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах / Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч [и др.]. Ин-т физики. - Рига: Зинатне, 1987. - 183с.
29. Гуанхуэй Гэ. Люминесценция кислородных центров в кристаллах LiF / Гуанхуэй Гэ, П. В. Петикарь, А. А. Липовка: науч. рук. В. И. Корепанов // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2017): сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 27–29 ноября 2017 г. — Томск : Изд-во ТПУ, – 2017, – С. 140 – 141.
30. Korepanov, V I. Photoluminescence of LiF Crystals Doped with Oxygen-Containing Impurities / V. I. Korepanov, P. V. Petikar, G. Ge, and A. A. Lipovka // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol 769. – P. 141 – 145.
31. Небогин С.А. Влияние примеси кислорода на эффективность образования комплексов с Н-связью и агрегацию центров окраски во фториде лития / С.А. Небогин, Л.И. Брюквина, Н.А. Иванов, Д.С. Глазунов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 6. – С. 1118-1124.
32. Непомнящих А. И. Центры окраски и люминесценции кристаллов LiF / А. И. Непомнящих, Е. А. Раджабов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 113 с.
33. Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., Lisitsyn V.M., Petikar P.V., Kasymkanova R.N., Esilbaev D.B. // Proc. of Higher Education Physics. – 2012. –V. 55, N 11/3. – P.

- 95–99.
34. Алукер Э.Д. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочногалоидных кристаллов / Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. - Рига: Зинатне. - 1979. – 251 с.
35. Mysovsky A. S. Structure and properties of oxygen centers in CaF_2 crystals from ab initio embedded cluster calculations / Andrey S. Mysovsky, Peter V. Sushko, Evgeny A. Radzhabov, Michael Reichling, and Alexander L. Shluger // *Phys. Rev. B* 84. – 064133 – Published 31 August 2011
36. Гэ Гуанхуэй. Радиационная деградация сцинтилляторов $\text{LiF}:\text{W}$ / Гэ Гуанхуэй, В.И. Корепанов, П. В. Петикарь // *Письма в ЖТФ*. – 2019. – Т.45, Вып.14. - С. 28-30.
37. Kurosawa S. Growth of $\text{LiF}/\text{LiBaF}_3$ eutectic scintillator crystals and their optical properties / S. Kurosawa, A. Yamaji, J. Pejchal, Y. Yokota, Y. Ohashi, K. Kamada, A. Yoshikawa // *J Mater Sci*. – 2017, – Vol 52, № 4. – P. 5531 – 5534.
38. Мысовский С.Н. Молекулярные магний-кислородные центры в кристаллах LiF / С.Н. Мысовский, С.Н. Мироненко, А. И. Непомнящих, А.Л. Шлюгер // *Опт. и спектр.* – 1987. – Vol 63, № 4. – P. 807 – 813.
39. М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева / М.В. Фок // *Труды ФИАН СССР*. – 1972. – Vol 59, № 3.
40. Korepanov, V. I. Formation of near-defect excitons in alkali-halide crystals / V. I. Korepanov, V. M. Lisitsyn, L. A. Lisitsyna // *Russian Physics Journal*. –1996 . – Vol. 39, № 1. – P. 1082-1092.
41. Раджабов Е.А. Оптические свойства центров кислород-вакансия в кристаллах NaCl / Е.А. Раджабов // *Оптика и спектроскопия*. – 1988. – Т.64, вып. 1. – С.221-223.
42. Раджабов Е. Затухание свечения центров O^- -вакансия в NaF и NaCl / Е.А. Раджабов // *Тез. докл. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов*. – Рига. - 1989. - С. 267-268.
43. Schwartz K. Electronic excitations and heavy-ion-induced processes in ionic

- crystals / K. Schwartz, C. Trautmann, R. Neumann // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2003. – Vol. 209. – P.73-84.
44. Луцник Ч. Б. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах / Ч. Б. Луцник, И. К. Битол, М. А. Эланго // *УФН*. – 1977. – Vol 122, № 4. – P. 223 – 251.
45. Aigueperse J. Fluorine Compounds, Inorganic / J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: WileyVCH. – Jun. 2000. – DOI: 10.1002/14356007.a11_307.
46. Gummer G. O⁻-lucken-dipole in alkalihalogenid kristallen / G. Gummer // *Z. Phys.* –1968. – Bd. - 215, H.3. – S. 256-278.
47. Radzhabov E.A. Impurities centers in LiF:Li₂O / E.A. Раджабов // *Phys. Stat. Sol.* (b). –1984. – V. 123, N 1. – P. K79-K82.
48. Song A. K. S. Self-Trapped Excitons / A. K. S. Song, R. T. Williams // New York: Springer-Verlag. -1996. – 410 p.
49. Radzhabov E. Creation of trapped electrons and holes in alkaline-earth fluoride crystals doped by rareearth ions / E. Radzhabov // *J.Phys.: Condens.Matter*. – 2001. – Vol. 13. – P. 10955.
50. Visser R. Ce^{III} energy levels in alkalineearth fluorides and cerium-electron, cerium-hole interactions / R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk // *J.Phys.: Condens Matter*. – 1993. – Vol. 5. – P. 5887–5910.
51. Валбис Я.А., Сандуленко В.А., Сидорова Е.А., Спрингис М. Е. Люминесценция ионов V⁴⁺ в корунде / Я.А. Валбис, В.А. Сандуленко, Е.А. Сидорова, М. Е. Спрингис // *ЖПС*. – 1986 – Т.44, №2. – С. 229-234.
52. Van Loef E.V.D. Properties and mechanism of scintillation in LuCl₃ : Ce³⁺ and LuBr₃ : Ce³⁺ crystals / E.V.D. van Loef, Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Kramerb K.W., H.U. Gudel // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2003. – Vol. 496. – P. 138–145.
53. Weber M.J. Measurements of ultrafast scintillation rise times: Evidence of energy transfer mechanisms / M.J. Weber, S.E. Derenzo, W.W. Moses // *J. Lumin.* – 2003. – Vol. 1. – P. 830–832.

54. Dorenbos P. Scintillation mechanisms in Ce^{3+} doped halide scintillators /P. Dorenbos // *Physica Status Solidi (a)*. – 2005. – Vol. 202. – P. 195–200.
55. Шендрик Р. Ю. Механизмы переноса возбуждения в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами церия и празеодима: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Р. Ю. Шендрик. - Иркутск, 2011. - 148 с.
56. Гринев Б.В. Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, В.П. Смеиноженко К.: Наукова думка. – 2007. – 447 с.
57. Обзор отечественных радиометрических и спектрометрических систем, которые могут быть использованы для целей учета и контроля ядерных материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vniia.ru/rgamo/literat/obzor/doc/obzorus.pdf>
58. Медведев М.Н. Сцинтилляционные детекторы / М.Н. Медведев. – М.: Атомиздат. – 1977. – 137 с.
59. Цирлин Ю.А. Сцинтилляционные блоки детектирования / Ю.А. Цирлин, А.Р. Дайч, А.М. Радыванюк. – М.: Атомиздат. – 1978. – 124 с.
60. Scintillation Crystals and its General Characteristics [Электронный ресурс] URL: http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/scintillators_gen%20.htm
61. Derenzo S.E. Scintillation Properties Database / S.E. Derenzo // [Электронный ресурс]. – URL: <http://scintillator.lbl.gov>. Modified: Fri November 22 2019, 11:13:35 PST
62. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография: В 4 т. – Т. 2. Структура кристаллов / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. – М.: Наука. - 1979. - 359 с.
63. Poole R.T. Electronic band structure of the alkali halides. I. Experimental parameters/R.T. Poole, J.G. Jenkin, J. Liesegang, R.C.G. Leckey // *Phys.Rev B*. – 1975. – Vol.11, N.12. – P. 5179-5189.
64. Charles B. Lindahl Fluorine Compounds, Inorganic, Introduction [Электронный ресурс] / Charles B. Lindahl, Tariq Mahmood // In Kirk-Othmer Encyclopedia of

(Ed.). <https://doi.org/10.1002/0471238961.0914201812091404.a01>

65. Ботаки А.А. Радиационная физика ионных кристаллов / А. А. Ботаки, А. А. Воробьев, В. Л. Ульянов. - Москва : Атомиздат, 1980. - 208 с.
66. Song K.S., Williams R.T. Self-Trapped Excitons.- Berlin: Springer, 1993. - 404 p.
67. Шварц К.К. Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость / К.К. Шварц, Ю.А. Экманис. - Рига: Зинатне, 1989. – 187 с.
68. Лисицын. В.М. Радиационная физика твердого тела: учебное пособие / В.М. Лисицын. – Томск: Изд-во Томский политехнического университета, 2008.– 170 с.
69. Лисицына Л.А. Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристалле LiF / Л.А. Лисицына, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын // ФТТ. – 2001. – Том. 43, вып. 9. – С. 1613.
70. Baldacchini G. Colored LiF: an Optical Material for All Seasons / G. Baldacchini // Journal of Luminescence. – 2002. – Vol 100, № 1-4. – P. 333 – 343
71. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham // Cambridge: Cambridge University Press. – 2001. – P.538.
72. Nahum J. Optical Properties and Mechanism of Formation of Some F-Aggregate Centers in LiF / J. Nahum // Phys. Rev. – 1967. – Vol 158. – P. 814 – 816
73. Thevenard P. Coloration of LiF by 56 MeV α -particles and 28 MeV deuterons I. Observation of colour centres produced at room temperature / P. Thevenard, A. Percz, J. Davenas. C. H. S. Dupuy // Phys. Stat. Sol. (a). – 1972. – Vol 9. – P. 517
74. Thevenard P. Coloration of LiF by 56 MeV α -particles and 28 MeV deuterons. II. F_2^+ centre evolution / P. Thevenard, A. Perez, J. Davenas and C. Dupuy // Phys. Stat. Sol. (a). – 1972. – Vol 10. – P. 67.
75. Skuratob V. A. In situ luminescence as monitor of radiation damage under swift heavy ion irradiation / V. A. Skuratob, Kim Jong Gun, J. Stano, D. L. Zagorski // Nucl. Instr. Meth. – 2006, – Vol 194, № 11. – P. 245
76. Schartz K. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on cokr-

- center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions / K. Schart, A. E Volkov, M. V. Sorokin, C. Trautmann, K.-O. Voss, R. Neumann, and M. Lang. // PHYSICAL REVIEW B. – 2008. – Vol 78. - 024120
77. Kaufman J. V. R. Identification of Color Centers in Lithium Fluoride / J. V. R. Kaufman, C. D. Clark // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol 38, № 4. – P. 1388
78. Феофилов П. П. Люминесценция и стимулированное излучение центров окраски в ионных кристаллах / П. П. Феофилов, В. А. Архангельская // Изв. АН СССР. Сер. физ. –1981. – Т. 45, № 2. – С. 302.
79. Басиев Т. Т., Твердотельные перестраиваемые лазеры на центрах окраски в ионных кристаллах / Т. Т. Басиев, Ю. К. Воронько, С.Б. Мирон // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1982, – Т. 46. – с. 1600.
80. Звелто О. Принципы лазеров: Пер. с англ. / О. Звелто, 3-е перераб. и доп. изд. - М.: Мир. –1990. – 560 с.
81. Shiran N. Radioluminescence of color centers in LiF crystals / N. Shiran, A. Belsky, A. Gektin, S. Gridin, I. Boiaryntseva // Radiation Measurements. – 2013, – Vol 58. – P. 23 – 26
82. Korepanov V.I. Photoluminescence of LiF Crystals Doped with Oxygen-Containing Impurities / V.I. Korepanov, P.V. Petikar, Guanghui Ge, A.A. Lipovka // Key Engineering Materials. – 2018. – V.769. – P.141-145.
83. Шахнович М.И. Оптические свойства кристаллов LiF с примесью O^{2-} / М.И. Шахнович, А.И. Чубенко // Радиационная физика. Ионные кристаллы. - Рига: Зинатне. – 1966. – С. 125-132.
84. Непомнящих А.И. Механизм передачи возбуждения кристалла активаторным центром в LiF:TiO₂ / А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов // Оптика и спектроскопия. –1980. – V. 48. – P.825-827.
85. Radzhabov E.A. Luminescence centers in LiF:Li₂O / E.A. Раджабов // Phys. Stat. Sol. (b). –1983. – V. 115, N 1. – P. K25-K28.
86. Mysovsky A. S. Structure and properties of oxygen centers in CaF₂ crystals from ab initio embedded cluster calculations / A. S. Mysovsky, P. V. Sushko, E. A. Radzhabov, M. Reichling, and A. L. Shluger // Physical Review B Condensed

- Matter. – 2011. – Vol 84. - 064133
87. Kaphan S. Study of the paraelectric behaviour of the OH⁻ ions in alkali halides with optical and caloric methods I. Static dipole alignments / Kaphan S., F. Luty // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1973. – V.34, N 6. - P. 969-987.
88. Guckelsberger K. Infrared absorption of OH⁻ doped LiF / K. Guckelsberger, H.R. Zelsmann // *Sol. State Commun.* – 1979. – V.32, N 7. – P. 551-552.
89. Лисицына Л.А. Влияние предварительного облучения на люминесценцию кислородсодержащих кристаллов LiF / Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Трефилова Л., Лисицын В.М., Абдрахметова А.А., Акылбеков А.Т., Даулетбекова А.К. // *Известия вузов. Физика.* - 2011. - Т. 54? № 11-3. - С. 120-127.
90. Lisitsyna L.A. Spectroscopic Properties of LiF Crystals Doped With W, Ti And Fe Oxides / L.A. Lisitsyna, V.I. Korepanov, V.M. Lisitsyn // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2012. – Т. 55, № 11-3. – С. 100 – 104
91. L. A. Lisitsyna. Impurity Cathodoluminescence of Oxygen-Containing LiF Crystals / L. A. Lisitsyna, V. I. Korepanov, V. M. Lisitsyn, A. E. Eliseev, N. N. Timoshenko, and A. K. Dauletbekova // *Optika i Spektroskopiya.* – 2011. - Vol. 110, No. 4, pp. 568–573.
92. Мысовский С.Н. Молекулярные магний-кислородные центры в кристаллах LiF / С.Н. Мысовский, С.Н. Мироненко, А.И. Непомнящих, А.А. Шлюгер // *Оптика и спектроскопия.* – 1987. – Т.63, вып.4. – С. 807-809
93. Rossiter M. J., Rees-Evans D. B., Ellis S. C., Griffiths A. B. Titanium as luminescence centre in thermoluminescent lithium fluoride / M. J. Rossiter, D. B. Rees-Evans, S. C. Ellis, A. B. Griffiths // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1971. – V. 4, N 8, – P. 1245-1251
94. Rossiter M. J., Rees-Evans D. B., Ellis S. C. Titanium as luminescence centre in thermoluminescent lithium fluoride / M. J. Rossiter, D. B. Rees-Evans, S. C. Ellis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1970. – V. 3, N 12. – P. 1816-1823.
95. Jain S. C. Electrical and optical properties of titanium doped lithium fluoride crystals / S. C. Jain, G. D. Sootha // *Phys. Stat. Sol.* – 1967. – V. 22, N 2. – P. 505-

96. Nepomnyashchikh A.I. Mechanism of crystal-excitation transfer to activator centers in LiF-TiO₂ / A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Раджабов // Optics and Spectroscopy. – 1980. – V. 48, №1. – P. 455-456.
97. Radzabov E.A. A model of titanium luminescence centres in Lithium and sodium fluorides / E.A. Раджабов // Phys. Status Solidi. (b). – 1983. – V. 115, №1. – P. 83-88.
98. Лобанов Б. Д. Кислородные центры в кристаллах LiF и NaF / Б. Д. Лобанов, Н. Т. Максимова, П.А. Цирульник, Л.И. Щепина, Н.В. Волкова // Опт. и спектр. – 1984. – Т.56, №1. – С. 172-174.
99. Rossiter M. J. New method for the optimization of thermoluminescence sensitivity in LiF:Mg,Ti / M. J. Rossiter, D. B. Rees-Evans, S. C. Ellis // J.Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 1245.
100. Непомнящих А.И. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF / А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1984. – 114 с.
101. Zimmerman D.W. Photo and Thermoluminescence of LiF(Mg. Ti) / D.W. Zimmerman, D.E. Jones // Appl. Phys. Lett. – 1967. – V. 10, №3. – P. 82-84.
102. Iikura, H. Evaluations of the new LiF-scintillator and optional brightness enhancement films for neutron imaging / H. Iikura, N. Tsutsui, T. Nakamura // Nuclear Instruments and Methods in Physics. – 2011. – V. 651. – P. 100-104.
103. Taranyuk V. Modification of oxygen content in LiF crystals grown by skull method / V. Taranyuk, A. Gektin, N. Shiran, V. Shlyakhturov, S. Gridin, I. Boiaryntseva, D. Sofronov // Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol 380. – P. 205 – 208
104. Nowotny R. LiF:W as a scintillator for dosimetry in diagnostic radiology / R. Nowotny // Phys. Med. Biol. – 2004. – Vol 49. – P. 2599 – 2611
105. Noriaki Kawaguchi. Luminescence and Scintillation Properties of LiF:W Single Crystal for Thermal-Neutron Detection / Noriaki Kawaguchi, Naoki Kawano, Go Okada, and Takayuki Yanagida // Sensors and Materials. – 2017. – Vol 29, № 10. –

- P. 1431– 1438
106. Pritychenko B. Experimental measurements with a LiF(W) scintillator. /B Pritychenko, A Da Silva, A Smith, P.D Barnes, B Sadoulet // I Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A – 1997. – Vol 396. – Issue 3. – P. 371 – 373
107. Пшуков А. М. Сцинтилляционные свойства активированных монокристаллов LiF / А.М. Пшуков. - Препринт. - Москва, 2004 (Компьютер. издат. система Издат. отд. Ин-та ядер. исслед. РАН). - 11 с. : ил.; 29 см. - (Институт ядерных исследований Российской академии наук; Препринт ИЯИ - 1121/2004, апр. 2004).
108. Kloeping, R. J. The Scintillation Response of Lithium Fluoride / R. J. Kloeping // Lawrence Livermore Laboratory. – 1974. – Rept. UCRL-51528
109. Kloeping R. J. Реакция на сцинтилляцию одного кристалла фторида лития / R. J. Kloeping // в IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1975. – Vol 22, № 1. – P. 81 – 84
110. Minowa, M. Cryogenic Thermal Detector with LiF Absorber for Direct Dark Matter Search Experiment / M. Minowa, M. Sakamoto, Y. Ito // Nuclear Instruments and Methods in Physics. – 1993. – V. 327. – P.612-614.
111. Smith P. F. Tests On Low Temperature Calorimetric Detectors For Dark Matter Experiments / P. F. Smith, G. J. Homer, S. F. J. Read // Physics Letters B. –Aug. 1990. – V. 245. – P.265-270.
112. Marcillac, P. de Characterization of a 2 g LiF bolometer / P. de Marcillac, N. Coron, J. Leblanc // Nuclear Instruments and Methods in Physics. –Apr. 1993. – V. 337. – P.95-100
113. Coron N. Neutron Spectrometry With Scintillating Bolometers of LiF and Sapphire / N. Coron, C. Cuesta, E. García, C. Ginestra, J. Gironnet // IEEE Transactions on Nuclear Science– 2016, – Vol. 63. – № 3. – P. 1967 – 1975
114. Лисицына Л.А. Эффективность создания первичных радиационных дефектов в кристаллах фторидов Li и Mg / Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, Т.В. Гречкина // Оптика и спектроскопия. – 2004. – В. 96, №2.– С. 288-292.

115. Гуанхуэй Гэ. Кинетика накопления центров окраски в кристаллах LiF с оксидами металлов / Гуанхуэй Гэ, П. В. Петикарь; науч. рук. В. И. Корепанов // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2017) : сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 27–29 ноября 2017 г. — Томск: Изд-во ТПУ, 2017. — С. 138-139.
116. Брюквина Л. И. Зависимость эффективности агрегации центров окраски во фториде лития от распределения катионных и анионных примесей / Л. И. Брюквина, Н.В. Леонова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2015. – Vol 99, № 4. – P. 134 – 137
117. Корепанов В.И. Накопление центров окраски в кристаллах LiF, LiF-TiO₂, LiF-WO₃ при низких температурах / В.И. Корепанов, П.В. Петикарь // Известия высших учебных заведений. Физика.– 2015. – Vol 58, № 6-2. – P. 147 – 151
118. Лисицына Л.А. Радиолюминесценция ионизованных электронных центров окраски в кристаллах LiF // Л.А. Лисицына. Физика твердого тела. – 2001. – том 43, Вып. 1. – С. 25-29