
Введение	3
1. Обзор литературы	5
1.1. Чистый LiF	5
1.1.1. Экситоны в LiF	5
1.1.2. Центры окраски	6
1.2. LiF соксидами металлов	12
1.2.1. Фотолюминесценция	13
1.2.2. Импульсная катодолюминесценция	16
1.2.3. Активаторная люминесценция	20
1.2.4. Температурные зависимости	25
2. Методика	32
2.1. Методика измерения спектров ИКЛ и ИФЛ	32
2.1.1. Сущность метода измерений	32
2.1.2. Подготовка к выполнению измерений	32
2.1.3. Описание спектрометра	33
2.1.4. Криостат	35
2.1.5. Градуировка измерительного тракта спектрометра	36
2.1.6. Выполнение измерений	37
2.1.7. Обработка и вычисление результатов измерений	38
2.2. Методика измерения стационарных спектров возбуждения и спектров люминесценции при низких температурах	38
2.2.1. Измерение спектров возбуждения при низкие температуры	38
2.2.2. Измерение спектров возбуждения и люминесценции при 300 К.	39
2.3. Разложения спектров на гауссовы составляющие	41
3. Результаты и их обсуждение	43
3.1. Фотолюминесценция	44
3.1.1. Спектры фотолюминесценции	44

3.1.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции	47
3.2 Импульсная катодолуминесценция кристаллов LiF-WO ₃ , LiF-TiO ₂ ...	48
3.2.1 Спектры ИКЛ	48
3.2.2 Кинетика ИКЛ.....	50
Заключение.....	56
Список используемой литературы.....	57

Введение

Сцинтилляционная эффективность определяется величиной запрещенной зоны базовой матрицы и потерями энергии. Ширина зоны LiF ($E_g \approx 14.2$ эВ) наибольшая среди ЩГК, что обуславливает низкую сцинтилляционную эффективность чистых кристаллов.

Повышение эксплуатационных характеристик сцинтилляторов возможно, если известен механизм люминесценции. Однако введение в кристаллы примесей металлов (особенно поливалентных) сопровождается вхождением при их выращивании различных компенсирующих примесей и дефектов. По этой причине центр свечения может быть достаточно сложным образованием в виде комплекса из ряда примесей и дефектов структуры кристалла.

Фторид лития может быть использован в качестве эффективного сцинтиллятора в системах регистрации астрофизических нейтрино, частиц темной материи [1]. Не содержащие активаторной примеси кристаллы LiF под действием ионизирующих излучений люминесцируют слабо и только при низких температурах [2]. Высоким выходом свечения обладают кристаллы фторида лития с примесями оксидов металлов: LiF-WO₃, LiF-TiO₂, и др. [3,4,5]. Ранее был установлен одинаковый характер поведения кристаллов LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃ при облучении электронами и схожие закономерности импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) [6,7].

Цель работы: Исследовать закономерности люминесценции кристаллов LiF-WO₃, LiF-TiO₂ при импульсном электронном и стационарном фотостимулированном возбуждениях.

Задачи исследований:

- изучить спектрально-кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 при температурах 20 – 300 K;

- изучить фотолюминесценцию кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2

1. Обзор литературы

1.1. Чистый LiF

LiF-химическое соединение лития и фтора с формулой LiF. При нормальных условиях — белый порошок или прозрачный бесцветный кристалл, негигроскопичный, почти не растворим в воде. Растворяется в азотной и плавиковой кислоте.

Под действием ионизирующих излучений в этих кристаллах, как и других щелочных галогенидах, создаются: экситоны, электронно-дырочные пары, первичные и вторичные структурные дефекты – центры окраски.

1.1.1. Экситоны в LiF

При 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 [8].

Экситоном называется связанная электронно-дырочная пара, образующееся в результате электронного перехода электрона в состояние, расположенное ниже дна зоны проводимости. Экситон является подвижной системой, способное переносить энергию, но не переносящее заряд.

К собственной люминесценции относится внутризонная люминесценция (обусловленная переходами внутри зон с разрешенными состояниями) межзонная люминесценции (переходы между зонами) и экситонная. 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, вероятность излучательного распада которых высока при низких температурах.

Таблица 1.1.1. Параметры кристаллов и характеристики АЛЭ LiF.

	E_{π}	$E_{n_{огл}}$	Стоксов сдвиг		E_d	$T(I)$ (10 %)	$T(D)$ (10 %)	Время жизни (10^{-6} с)			
	E_{π} эВ	$E_{n_{огл}}$ эВ	ΔE эВ	$\Delta E/E_{1s}$	E_d эВ	$T(I)$ К	$T(D)$ К	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
LiF $E_g = 13.6 \text{ эВ}$ $E_v = 6.1 \text{ эВ}$ $E_{1s} = 13.1 \text{ эВ}$ $r_a/r_k = 0.51$	5.8	5.5, 5.1]	7.28	0.56	0.06	60	120		0	7	
	4.4	5.3, 4.75]	8.68	0.66				0.05	0	7	

E_g , E_v - величина запрещенной и валентной зон, соответственно; E_{1s} - полоса поглощения свободных экситонов ($n = 1$); r_a/r_k - отношение радиусов аниона и катиона; положение излучательных (E_{π}) и поглощательных ($E_{n_{огл}}$) переходов АЛЭ; абсолютная величина ($\Delta E = E_{1s} - E_{\pi}$) и приведенное значение ($\Delta E/E_{1s}$) стоксового сдвига; энергия активации термического отжига (E_d); температура отжига интенсивности свечения $T(I)$ (10%) и оптической плотности $T(D)$ (10%); τ_{1-4} - время жизни при 20 К.

1.1.2. Центры окраски

Во фториде лития длительное облучение приводит к созданию и накоплению элементарных и сложных ЦО, подобных центрам в других щелочно-галогенидных кристаллах. На рис.1. показаны схематические модели нескольких типов ЦО, которые включают в свой состав анионные вакансии. Есть также ЦО, которые построены на основе катионных вакансий.

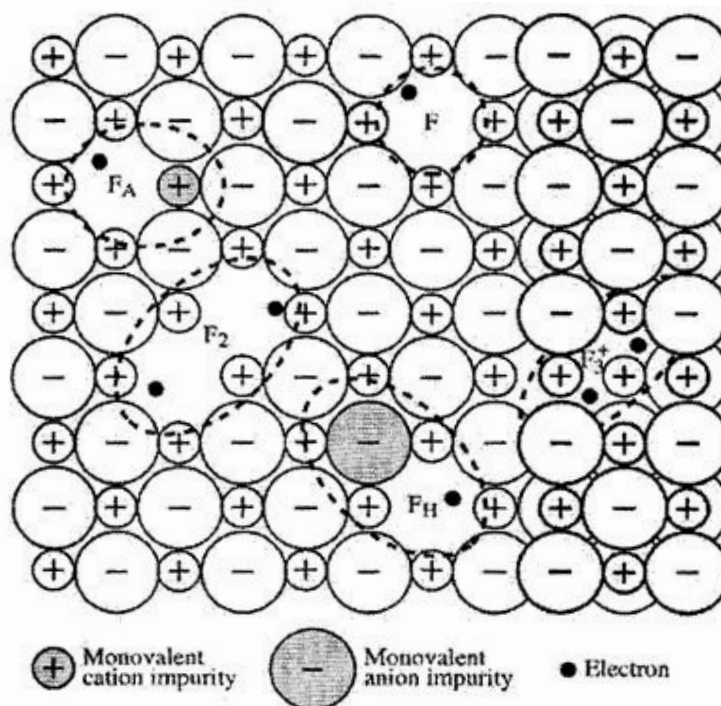


Рис.1.1. Структурные модели центров окраски в ЦГК. Для того чтобы показать F_3^+ -центр, три ряда ионов (толстые линии) второй плоскости решетки были добавлены в правой стороне рисунка.

Комплементарные электронным центрам окраски дырочные центры – автолокализованная дырка V_k -центр и междоузельный атом галоида Н-центр стабильны при низких температурах, устойчивым дырочным центром при комнатной температуре является агрегатный центр V_3 , представляющий из себя молекулу $(X_3)^-$ с максимумом поглощения в ВУФ области спектра (114 нм). Параметры первичных дефектов в LiF представлены в таблице 1.2,

Таблица 1.1.2
Параметры первичных радиационных дефектов в кристаллах LiF.

кр исталл		погл		V		E		E
		B	B	B	B	B	B	
LiF	I	.15	.6	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^3$	.1	50	.06
		4				.08	0	

		3					
k	.56	.2			.32	25	
	1						
	.65						

Положение ($E_{ногл}$) и полуширина ($\delta_{ногл}$) полос поглощения; энергия, затрачиваемая на создание (W) и накопление (E) центра при $20K$; энергия активации термического отжига (E_d) и температура (T_d) делокализации; энергия активациипроцесса создания (E_a).

F-центр является основой для создания более сложных центров окраски: F_2 , F_3^- , F_a - и F_H - центров и др. F_3^- -центр является ионизированным F_3 центром, лежит вне одной плоскости решетки. Если третий электрон добавляется в F_2 центра, два электрона к F_3^+ -центр, и одного электрона берется от F_2 центра, мы получим F_2^- , F_3^- , и F_2^+ -центры, соответственно. F_a , F_H -центры – простейшие ассоциаты F-центров с дефектами решетки. Интересно отметить, что ЦО в LiF охватывают весь спектр взаимодействия с решеткой, от очень сильного (F- и, скорее всего F_3^- и F_4 -центры), до очень слабого (F_3^- и F_3^+ -центры).

Положение F- и F_2 -полос в спектрах поглощения облученных щелочно-галогидных кристаллов удовлетворительно описывается эмпирической формулой Мольво-Айви

$$\lambda_{max} = A \cdot d^\alpha ,$$

где d – параметр решетки (Å), а константы A и α для F-центров равны, соответственно, 703 (нм) и 1,84[9]. F_2 - или M-центр в представляет собой агрегат из двух F-центров, находящихся в соседних анионных узлах в направлении. Полоса поглощения с максимумом 2.82 эВ при 77 К, положение которой незначительно сдвигается в длинноволновую сторону при увеличении температуры (2.80 эВ при 300 К). Положение этой полосы

не зависит от вида облучения и чистоты кристалла. Полуширина полосы – 0.133 эВ, значение силы осциллятора для этой полосы поглощения определялось экспериментально с использованием химических методов (0.11 ± 0.02) [10]. Эффективная фононная частота – $\omega_0 = 2\pi \times 8.12 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, эффективный фактор «Хуанга – Риса», являющийся мерой электрон-фононного взаимодействия $S_0 = 2.83$.

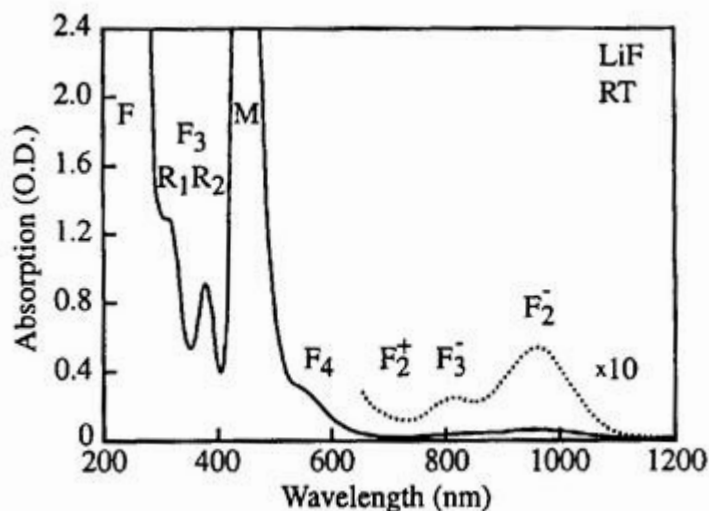


Рис.1.2. Спектр поглощения при комнатной температуре LiF кристалла толщиной 0,5 мм облученного при комнатной температуре с электронами с энергией 3МэВ. Полоса М состоит из полос поглощения F_3^+ -и F_2^- - центров.

Для описания F_2^+ -центра предложена модель молекулярного иона водорода H_2^+ , помещенного в диэлектрическую среду, которая хорошо описывает состояние F_2^+ -центра. Положение максимума полосы поглощения F_2^+ -центров для кристаллов LiF в зависимости от температуры дается величинами: 1.913 при 4 К, 1.922 при 77 К, и 1.983 при 300 К. Относительная сила осциллятора определена экспериментально по преобразованию $F_2^+ \rightarrow F_2$ и составила 1, $\omega_0 = 2\pi \times 6.8 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, фактор Хуанг-Риса S_0 для кристаллов LiF наибольший $S_0 = 21.1$ [11]. Полоса свечения F_2^+ -центров в кристаллах LiF при 80 К лежит на 1.36 эВ с полушириной 0.215 эВ, соответственно, $\omega_0 = 2\pi \times 7.4 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $S_0 = 8.74$.

Форма полосы свечения F_2^+ -центров может быть описана гауссовой кривой [12].

Радиационное время жизни релаксированного возбужденного состояния F_2^+ -центров в LiF равно $\tau = 29 \pm 0.7$ нс [13]. Как и в других щелочно-галогидных кристаллах, свечение F_2^+ -центров эффективно возбуждается в F полосе поглощения, при этом свечение F-центров значительно уменьшается. Авторы [12] считают, этот факт нельзя объяснить простым перекрытием полос поглощения F_2^+ - и M-центров свечения, так как в обычных условиях в исследуемых образцах концентрация M-центров значительно превышает концентрацию F_2^+ -центров. Возможное объяснение подобного уменьшения свечения M-центров при наличии F_2^+ -центров – резонансная передача энергии от M к F_2^+ -центрам при возбуждении в M1 полосе поглощения. Молленауэром и Олсоном были предложены кристаллы фтористого лития с F_2^+ -центрами для перспективных лазерных материалов, так как квантовый выход люминесценции F_2^+ -центров в этих кристаллах довольно высок: при 90 К $\eta = 0.52$, при 300 К $\eta = 0.15$ [14]. F_2^+ -центры оптически стабильны под действием лазерной накачки, но термически разрушаются при комнатной температуре.

F_2^- - центры (M') – это F_2 -центр, захвативший добавочный электрон. Полосы поглощения, связанные с F_2^- -центрами, впервые наблюдались в кристаллах KCl, KBr. В кристаллах LiF с F_2^- -центрами связывают полосу поглощения с максимумом около 1.29 эВ и полушириной 0.15 эВ при 90 К, положение которой практически не изменяется при увеличении температуры до комнатной соответственно, $\omega_0 = 2\pi \times 7.5 \times 10^{12}$ с⁻¹, $S_0 = 2.95$ [15]. Свечение F_2^- -центров с максимумом около 1.11 эВ при 80 К наблюдается при возбуждении в полосах поглощения F_2^- , F_2^+ и F_2 -центров. При увеличении температуры до 300 К максимум полосы свечения незначительно сдвигается в длинноволновую сторону 1.098 эВ. Время жизни релаксированного возбужденного состояния 105 нс при 300 К. F_2^- -центры в кристаллах LiF

термически стабильны при 300 К и разрушаются при нагревании с энергией активации 0.44 эВ около 420 К.

F_3 -центр (R-центр) представляет собой агрегат из трех F-центров, образующих равносторонний треугольник. Дефект имеет ось вдоль. В кристаллах LiF с R_1 и R_2 полосами связывают поглощение при 3.87 и 3.26 эВ. При возбуждении светом полосы поглощения в этих полосах R-центр разрушается.

В сильно облученных ЩГК наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами в F_3^- -центрах (R'), обладающих точечной группой симметрии и представляющих собой F_3 -центры, захвативший избыточный электрон. С этим центром в кристаллах LiF связывают полосы поглощения 1.82 и 1.57 эВ при 77 К. Эти полосы удовлетворяют соотношению Мольво-Айви для поглощения R_1 - и R_2 - центров [16]. При возбуждении в F_3^- -полосе в кристаллах LiF возникает свечение с максимумом при 1.38 эВ. Радиационное время жизни в релаксированном возбужденном состоянии 10 нс [12].

F_3^+ -центры представляют собой однократно ионизированные F_3 -центры. В кристаллах LiF с этими центрами связывают полосу поглощения с максимумом 2.71 эВ полушириной 0.238 эВ при 77 К, положение которой незначительно сдвигается при увеличении температуры до комнатной. Полоса F_3^+ -центров в кристаллах LiF сильно перекрывается с F_2 полосой поглощения. Отношение коэффициентов поглощения при кратковременном дополнительном облучении дается величиной $\Delta\alpha_{R2}/\Delta\alpha_{R3^+}=0.5$. Форма кривой поглощения несимметрична. При возбуждении в полосе поглощения F_3^+ -центров в кристаллах LiF наблюдается зеленое свечение с максимумом 2.45 эВ и полушириной 0.218 эВ при 77 К. Как и для поглощения, форма кривой полосы свечения не может быть представлена гауссовой кривой. Изменение полуширины с температурой имеют следующие величины 0.213 эВ, $\omega_0=2\pi\times 7.0\times 10^{12}$ с⁻¹, $S_0=9.76$. Радиационное время жизни составляет

11.5-1 нс. В кристаллах LiF F³⁺-центры стабильны при комнатной температуре. Они разрушаются при температуре около 350 К. При обесцвечивании М-центров под действием лазерного излучения разрушаются и F³⁺-центры, по-видимому, за счет захвата освободившихся электронов. В отсутствие же М-центров F³⁺-центры оптически устойчивы под действием лазерной накачки [16].

В заключение отметим, что LiF, как кристаллическая основа для точечных дефектов, имеет ряд особенностей по сравнению с другими галогенидами щелочных металлов. Эти особенности, достаточно тщательно изучены, но еще не полностью уточнены. Более того, его химические и физические свойства были привлечены во многих актуальных направлениях исследований и в последнее время, новые результаты были получены, которые открыли новые перспективы для дальнейшего развития.

1.2. LiF со смесями металлов

Чистые кристаллы LiF обладают низким световыходом при комнатной температуре. Охлаждение до температур 10–50 К значительно, на 1–2 порядка, увеличивает интенсивность высвечивания кристаллов от распада первичных радиационных дефектов. Такое увеличение уверенно наблюдается, по крайней мере, по сравнению с высвечиванием при 80–100 К [1]. Легирование фторида лития металлами, например LiF-W, LiF-Ti, LiF-Fe существенно повышает световыход LiF. Так, в работе [17] были исследованы сцинтилляционные свойства кристалла LiF, легированного Ti – его конверсионная эффективность (световыход) оценивается как 2% от NaI(Tl).

Считается, что центрами свечения в таких кристаллах являются комплексы металл – кислород.

1.2.1. Фотолюминесценция

Фотолюминесценция — свечение, возбуждаемое в среде светом разной длиной волны. В зависимости от способа возбуждения наряду с фотолюминесценцией в оптике широкие исследования проводятся с электролюминесценцией, биолюминесценцией, триболюминесценцией и т.д. Повидимому, понятие флуоресценция описывает то же явление, что и фотолюминесценция. Что касается понятия фосфоресценция, то оно связано в первую очередь с твердотельными средами, носившими ранее название кристаллофосфоров.

Центры окраски в кристаллах фторида лития были рассмотрены выше. Многие из них, при возбуждении люминесцируют. Только F_3 и F_4 центры не показали никакой люминесценции и мы их обсуждать не будем.

ЦО создают полосы поглощения в широком спектральном диапазоне от УФ до ближней ИК области. Полосы излучения характеризуются величиной смещения Стокса, зависящем от характера и величины взаимодействий между ЦО и колебаниями решетки. Для ряда случаев, квантовый выход этих излучений близок к 1. Поэтому ЦО были успешно использованы для создания перестраиваемой лазерного излучения от 0,4 до 5 μm [18,19]. Вероятность излучения центром свечения определяется собственными характеристиками центра. Во фториде лития большинство ЦО люминесцируют даже при комнатной температуре.

В кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 в спектральном диапазоне 190 – 300 нм находятся полосы поглощения активаторов и фотовозбуждение в этом диапазоне приводит к интенсивной активаторной люминесценции. Кристалл $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ имеет слабо выраженное поглощение в этой области спектра. Это связано с отсутствием в области 190 – 300 нм активаторной полосы поглощения с высоким значением силы осциллятора электронного перехода. Как известно возбуждение при 200 нм вызывает фотолюминесценцию кислородных центров O^{2-} (полоса поглощения 6,2 эВ в LiF по [18]).

Поглощение кислородных центров присутствует и в кристаллах $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому в $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ имеется возможность изучить фотолюминесценцию кислородных центров при возбуждении в области 6,0 эВ.

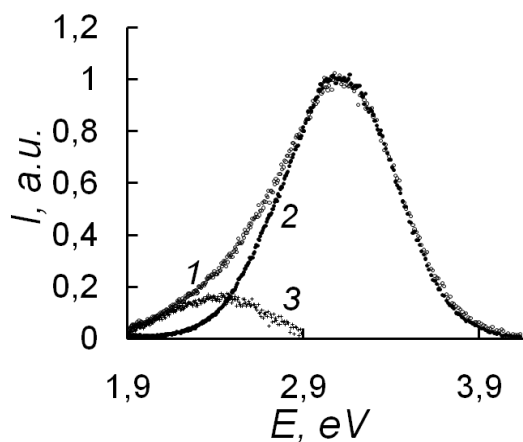


Рис.1.3. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ (2) при возбуждении с $E = 6,05$ эВ при 300 К. 3 – разностный спектр.

На рис.1.3 показаны спектры люминесценции кристаллов LiF-O и $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ при фотовозбуждении фотонами с энергией $E = 6,05$ эВ. Во фториде лития, содержащем только кислород, люминесценция представлена одной гауссовой полосой с максимумом при 3,1 эВ и полушириной 0,76 эВ. Эта полоса фотолюминесценции (ФЛ) обусловлена комплексом $(\text{O}^{2-} - V_a)$, где V_a – анионная вакансия [1,4].

Явление фотолюминесценции широко используется в лампах дневного света. Советский физик С. И. Вавилов предложил покрывать внутреннюю поверхность разрядной трубки веществами, способными ярко светиться под действием коротковолнового излучения газового разряда. Лампы дневного света примерно в три-четыре раза экономичнее обычных ламп / накаливания.

Явления фотолюминесценции широко применяют для различных аналитических целей. Для этого вещество освещают ультрафиолетовыми лучами и наблюдают спектр люминесценции обычными спектральными аппаратами. Иногда изготавливаются специальные приборы для

люминесцентных измерений. Люминесцентный анализ успешно применяется для анализа различных фракций нефти.

Явления фотолюминесценции принято разделять на две группы - флюоресценцию и ф о с. Фотолюминесценция, прекращающаяся практически тотчас же после освещения, называется флюоресценцией; фотолюминесценция, длящаяся.

В основу его положено явление *фотолюминесценции* (или флуоресценции) растворов некоторых органических соединений. Молекулы веществ, способных флуоресцировать, при облучении фильтрованным ультрафиолетовым светом воспринимают добавочную энергию, переходя в возбужденное состояние; причем обратный переход этих молекул в нормальное состояние связан с выделением избыточной энергии в виде света флуоресценции.

Наиболее существенные стороны в явлении *фотолюминесценции газов* и жидкостей могут считаться в настоящее время выясненными, хотя остается много детальных, но важных вопросов, требующих дальнейшего исследования. В частности нерешенным остается также вопрос, почему в жидком и твердом состоянии одни вещества люминесцируют, другие нет. Можно думать, что фотолюминесценция для жидких сред возможна только в тех случаях, когда люминесцирующая группа данной молекулы окружена защитной оболочкой из других атомов или из молекул растворителя, предохраняющей лю-минесцирующую группу от тушащих ударов второго рода. Примером могут служить растворы анилиновых красок в твердых средах.

1.2.2. Импульсная катодолюминесценция

Катодолюминесценция — физическое явление, заключающееся в свечении (люминесценции) вещества, облучаемого быстрыми электронами (катодными лучами). Является одним из многих процессов, сопровождающих бомбардировку вещества электронами.

Катодолюминесценция возбуждается электронным лучом; наблюдается на экранах осциллографа, телевизора, радиолокатора и других электроннолучевых приборов. В качестве люминофора, покрывающего экран, используются главным образом сульфиды и селениды цинка и кадмия.

Катодолюминесценция, в отличие от фотолюминесценции, наряду с большим сходством обладает рядом особенностей, связанных с условиями возбуждения. Наиболее специфическим для катодолюминесценции является насыщение яркости с увеличением мощности возбуждения, что не установлено при возбуждении люминесценции светом.

Катодолюминесценция жидкостей изучена чрезвычайно слабо. Причиной служит чисто экспериментальная трудность работы. Изучение их возможно только с трубкой Ленарда, так как работа в вакууме исключена высокой упругостью пара и малой стойкостью жидких соединений. Естественно, что подавляющее число наблюдений относится к излучению твердых люминофоров.

Катодолюминесценция минералов возбуждается в катодной трубке обычно с холодными электродами. Конструкции катодных трубок или, как их называют иногда, катодных ячеек могут быть самые разнообразные, в зависимости от тех конкретных целей, для которых они предназначаются.

1.2.2.1. Наносекундная ИКЛ

Облучение тяжелыми высокоэнергетичными ионами является многообещающей технологией для создания наноструктур в твердых телах и тонких пленках. Значительный прогресс был достигнут в создании наноструктур на облученной поверхности, таких как нано-размерных хиллоков, нано-островков и фигур на поверхности при ионном распылении [19]. В широком классе материалов облучение быстрыми ионами ведет к сильной структурной модификации в объеме. В наноразмерной шкале ионы индуцируют процессы повреждения решетки, включая создание одиночных дефектов и их кластеров, латентных треков, также инициируются фазовые переходы, аморфизация и межфазовое смешивание [20].

Наноструктурирование в объеме твердых тел может быть достигнуто при облучении до высоких флюенсах, обеспечивающих насыщение, агрегацию и упорядочивание радиационных дефектов [21-24]. Исследования были проведены, главным образом, на ионных кристаллах, таких как ЩГК, которые являются многообещающими материалами для изучения объемных наноструктур, потому что даже при высоких флюенсах они устойчивы к аморфизации.

Исследование структурной модификации в объеме облученной зоны проводилось на сколе поперечного сечения, вдоль ионного пути. Хорошо известно, что призматические дислокационные петли формируются в LiF и других щелочно-галогидных кристаллах через агрегацию интерстициалов или вакансий, которые генерируются облучением. Призматические дислокационные петли в ЩГК под воздействием высокоэнергетичных электронов наблюдались методом просвечивающей электронной микроскопии в [25]. Предполагается, что призматические дислокации интерстициального типа доминируют благодаря высокой подвижности интерстициалов при комнатной температуре.

1.2.2.2. Процессы, сопровождающие люминесценция

Люминесценция – один из распространенных спектроскопических методов изучения строения вещества. С ее помощью получают сведения: об электронной структуре атомов, молекул, кристаллических и аморфных твердых тел; электронном строении, ядерной конфигурации, локальной симметрии собственных и примесных дефектов; степени структурных нарушений решетки в местах нахождения дефектов; закономерностях взаимодействия дефектов структуры, характере химической связи; процессах, сопровождающих взаимодействие излучений с веществом и других явлениях.

Классическое определение люминесценции сформулировано С.И. Вавиловым в 1948 году: «будем называть люминесценцией избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью примерно 10^{-10} с и больше». Это означает, что яркость люминесцирующего объекта в спектральном диапазоне волн его излучения существенно больше, чем яркость абсолютно чёрного тела в этом же спектральном диапазоне, имеющего ту же температуру, что и люминесцирующее тело [26].

Можно эти способы возбуждения люминесценции условно разделить на селективные и неселективные. Наиболее распространена из селективных способов возбуждения фотостимулированная люминесценция. В этом случае перевод центра (атом, молекула, квазичастица и т.д.) в возбужденное состояние осуществляется в результате поглощения фотонов с энергией квантов, соответствующей энергетической системе электронных поглощательных переходов в этом центре. При селективном возбуждении все этапы возникновения свечения, начиная от поглощения энергии и заканчивая

испусканием фотона, происходят внутри одного центра. Отдельные фазы процесса оказываются разделенными только во времени, поэтому ее часто называют люминесценцией дискретных центров.

Существует достаточно много способов классификации этого явления применительно к излучению атомов, простых и сложных молекул и различных конденсированных состояний. В их основе могут лежать: тип (источник) возбуждения, временные характеристики свечения, механизмы элементарных процессов, приводящих к возникновению свечения, агрегатное состояние тела и другие явления, вызывающие или сопровождающие люминесценцию.

Очевидно, что световой выход сцинтиллятора может изменяться в процессе его длительной эксплуатации. Существуют различные факторы влияющие на структуры материалов, вызывая тем самым деградацию спектрально-кинетических характеристик сцинтилляторов. Деградация спектрально-кинетических параметров может быть обусловлена радиационно-стимулированными процессами в кристалле.

Можно выделить два основных вида деградационных процессов в кристаллах с примесями оксидов металлов М: W, Ti, Fe и др.:

- **преобразование** радиационной дефектности
- **накопление** радиационных дефектов – центров окраски (ЦО).

Ранее было показано, что при 300 К оба этих процесса присутствуют и сильно влияют на деградационные характеристики кристаллов LiF-M. Влияние состоит в том, что спектральный состав сцинтилляционного свечения изменяется и уменьшается его интенсивность из-за появления конкурирующего канала диссипации (преобразования) энергии возбуждения.

1.2.3 Активаторная люминесценцию

1.2.3.1 Активаторная люминесценция LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃.

Это также свечение O²⁻-центров, но находящихся, по-видимому, в составе комплекса с металлом, то есть WO₃, TiO₂, Fe₂O₃. На рис.4. показаны типичные спектры активаторной люминесценции, взятые из [27], а на рис.5. модель активаторного центра свечения в кристалле LiF-TiO₂[28].

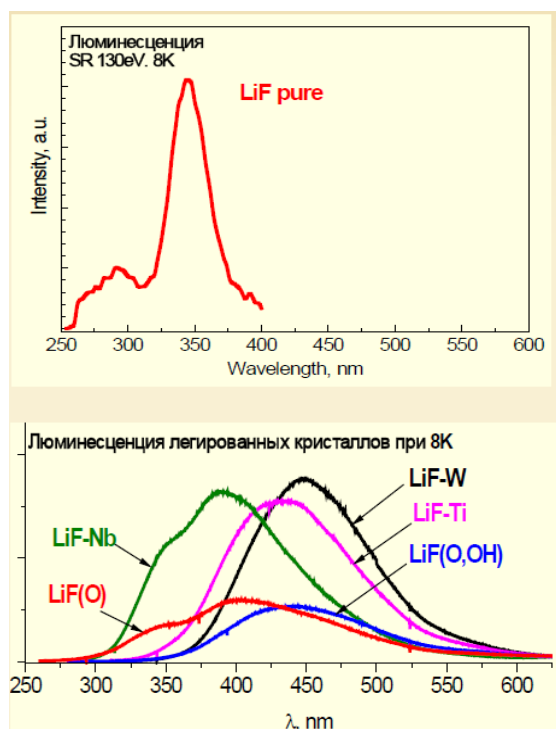


Рис.1.4. Люминесценция LiF и LiF легированных кристаллов при 8к

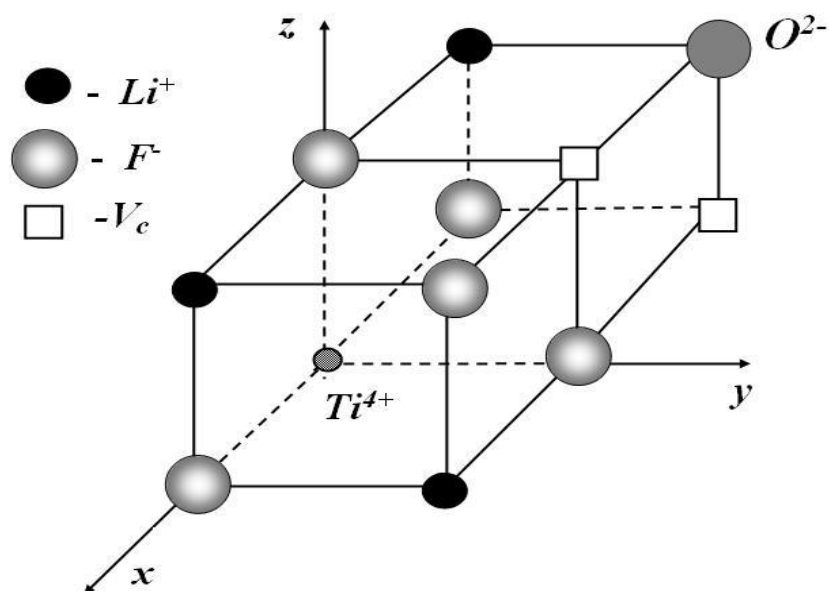


Рис. 1.5. Модель титанового центра свечения в кристалле LiF-TiO₂

Кислород, который входит в состав активаторных центров, комплексов, содержащих металл и O₂⁻, является основой центра активаторной люминесценции. Спектры свечения кислородных центров имеют две полосы свечения в области 3 - 2 эВ. В частности кристалл LiF-TiO₂ имеет две полосы свечения на 3.1 и 2.42 эВ. Полосы принадлежат центрам разной природы, так как центры свечения, ответственные за полосу на 3.1 эВ ориентированы по C₃ осям кристалла, а ЦС ответственные за полосу на 2.42 эВ – по осям C₂ кристалла.

Предполагается, исходя из C₂ симметрии, что комплексный титановый центр свечения (полоса на 2.42 эВ) состоит из иона титана, двух катионных вакансий и иона кислорода O²⁻.

При такой структуре ЦС легко объяснить уменьшение поляризации свечения с ростом температуры диффузией вакансии из ЦС. Однако, при такой структуре ЦС трудно представить возможность переноса заряда с иона O²⁻ на d уровни титана.

В спектрах радиолуминесценции кристаллов с примесью титана наблюдается широкая полоса свечения с максимумами около 2.6 эВ и в NaF-

Ti и около 2.7 эВ для LiF-Ti. В спектрах фотолюминесценции кристалла LiF-Ti полоса свечения титана расположена в более длинноволновой области – около 2.43 эВ .

1.2.3.2 Кислородные центры в активированных кристаллах LiF

При легировании металл входит в кристалл в виде оксидов с образованием оксианионных комплексов LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃. Кроме оксидов металлов присутствуют сопутствующие активаторной примеси дефекты, которые входят в кристалл при выращивании, например, для компенсации избыточных зарядов. Основными примесями являются кислород, группы OH⁻ и другие кислородно-водородные дефекты [28]. Наличие OH⁻ регистрируется по реакции преобразования OH⁻ O₂⁻ и ИК-спектрам поглощения, а наличие атомарного иона кислорода можно зафиксировать по полосам поглощения в ВУФ-области спектра. Ясно, что сопутствующие активаторной примеси дефекты оказывает влияние на сцинтилляционные свойства и на деградацию характеристик сцинтилляторов на основе фторида лития при длительном воздействии радиации.

Атомарный кислород O²⁻

В процессе роста кристаллов в вакууме, в инертной атмосфере или на воздухе в кристаллическую решетку входят ионы кислорода в виде O²⁻ в концентрации зависящей от технологии выращивания. Возможность частичного замещения галоида на кислород связана с близостью ионных радиусов.

В кристалле LiF присутствие ионов O²⁻ подтверждается появлением полос поглощения на 6.5 и 10.5 эВ. Следует отметить, что полосы растут с увеличением концентрации окиси металла - Li₂O. Предполагается что локальная компенсация избыточного отрицательного заряда иона O²⁻

осуществляется в процессе создания диполя $O^{2-}\text{-Va}$, присутствие которого доказано исследованиями диэлектрических потерь в таких материалах, а также возможностью создания F центров путем перехода электрона с иона O^{2-} на рядом расположенную анионную вакансию при оптическом возбуждении кристалла $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{O}$ ВУФ радиацией. Реакция является обратимой при нагревании кристалла до 300К. В спектрах свечения кристаллов $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ наблюдается полоса 2.95 эВ которая возбуждается оптически во всем диапазоне 6-11 эВ. В неактивированных кристаллах такой полосы не наблюдается.

В кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 , $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ также обнаружено присутствие атомарных ионов кислорода. Введение примесей приводит к созданию комплексов в составе металл– кислород (Me-O^{2-}). Во многих работах отмечается, что компенсация избыточного заряда примеси осуществляется ионами O^{2-} , входящими в решетку в процессе роста кристалла. В присутствии катионных примесей локальная компенсация заряда кислородного иона осуществляется примесным катионом. В LiF примесью титана предполагается присутствие четырехвалентного титанового комплекса $\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-} \text{ Ti}^{4+}\text{O}^{2-}$. В кристаллах LiF , содержащих магний и кислород, образуются центры, представляющие собой ион O^{2-} с локальной компенсацией заряда ионами Mg^{++} : $\text{O}^{2-}\text{Mg}^{++}$.

Молекулярный ион OH^- .

Наличие OH^- регистрируется по ИК-спектрам поглощения. Молекулярный ион OH^- в ЦГК проявляется в инфракрасной области спектра с частотой колебаний в диапазоне $3600\text{-}3730 \text{ см}^{-1}$ [29-32], а в LiF и NaF их максимумы находятся на частотах 3730 и 3735 см^{-1} при 300 К и полуширина их равна $40\text{-}30 \text{ см}^{-1}$. OH^- имеет диаметр 2.72 ангстрема. Исходя из этого, следует ожидать, что частота валентных колебаний OH^- должна быть близка к частоте HF. При наличии в кристаллах с гидроксидом катионных примесей

в ИК спектрах появляются узкие линии в низкочастотной области, соответствующие колебаниям OH^- в комплексах $\text{Me}^{2+}:\text{OH}^-$ [33].

Молекулярный ион O_2^-

В работах [6.34.35] установлено, что в кристаллах LiF, содержащих примеси OH^- при облучении происходит разрушение этих примесей с образованием молекулярных ионов O_2^- по реакции $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^-$. O_2^- ион дает характерное узкополосное свечение в спектральной области активаторного свечения (Рис.6.). Механизм такой реакции преобразования пока не выяснен.

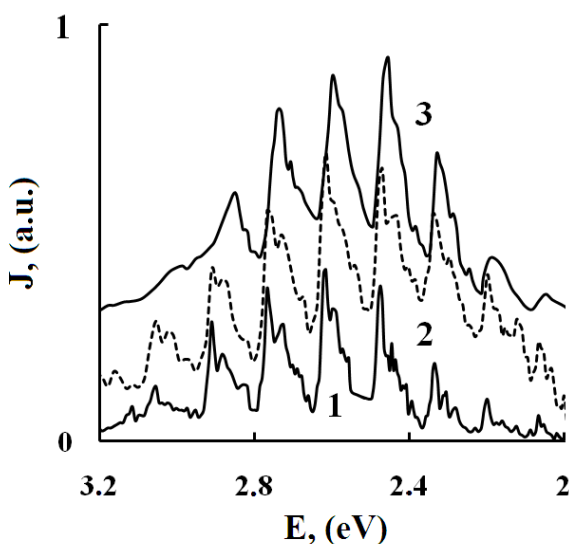


Рис.1.6. Спектры ИКЛ, измеренные при 15 К через 10 нс после импульса возбуждения BLiF кристаллах, легированных TiO_2 (1), Fe_2O_3 (2), WO_3 (3) и облученных при 300 К.

Хорошими сцинтилляционными свойствами обладают кристаллы LiF с примесями металлов - LiF-M (M:W,Ti, Fe и др.). При легировании металл входит в кристалл в виде оксидов с образованием оксианионных комплексов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 , $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$. Кроме оксидов металлов присутствуют сопутствующие активаторной примеси дефекты, которые входят в кристалл при выращивании, например, для компенсации избыточных зарядов. Основными примесями являются кислород, группы OH^-

и другие кислородно-водородные дефекты [6.44.45]. Наличие OH^- регистрируется по реакции преобразования $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^-$ и ИК-спектрам поглощения, а наличие атомарного иона кислорода можно зафиксировать по полосам поглощения в ВУФ-области спектра.

Введение примесей приводит к созданию комплексов в составе металл – O^{2-} . Во многих работах отмечается, что компенсация избыточного заряда примеси осуществляется ионами O^{2-} , входящими в решетку в процессе роста кристалла. В присутствии катионных примесей локальная компенсация заряда кислородного иона осуществляется примесным катионом. В LiF с примесью титана предполагается присутствие четырехвалентного титанового комплекса $\text{Ti}^{4+}3\text{O}^{2-}\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}$. В кристаллах LiF, содержащих магний и кислород, образуются центры, представляющие собой ион O^{2-} с локальной компенсацией заряда ионами Mg^{++} : $\text{O}^{2-}\text{Mg}^{++}$.

1.2.4. Температурные зависимости

При комнатной температуре при $E = 3,0$ эВ: $I_{01} = 8$ отн.ед., $I_{02} = 1$ отн.ед., $\tau_1 = 1,9$ нс, $\tau_2 = 74$ нс. Нормированные спектры медленного (затухание в миллисекундном временном диапазоне) и быстрого (затухание в микросекундном временном диапазоне) компонентов ИКЛ при 300 К кристалла LiF-Fe₂O₃ показаны на рис 7 (кривые 1 и 2). Максимумы полос излучения в этих спектрах находятся при 2.65 эВ и 2.9 эВ. Полосы каждого компонента затухания ИКЛ ассиметричны и могут быть формально 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 рис.1.7 (кривые 3, 4, 5, 6). Видно, что соотношение полос люминесценции быстрого и медленного компонентов затухания отличаются.

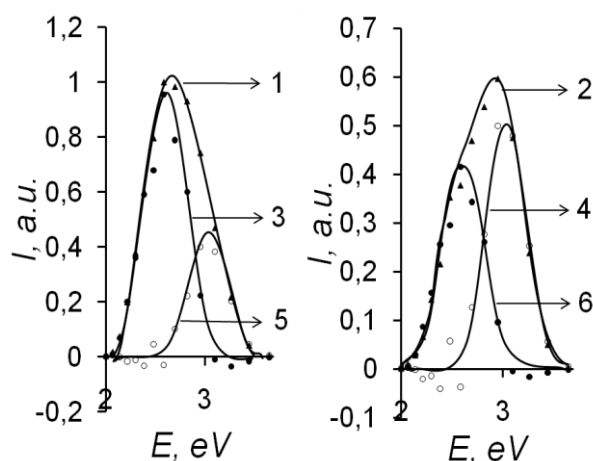


Рис. 1.7. Нормированные спектры ИКЛ кристалла LiF- Fe₂O₃ при 300 К. 1 – медленный компонент затухания; 2 – быстрый компонент затухания; 3, 4, 5, 6 – результаты разложения на гауссовы составляющие.

При понижении температуры образца до 20 К спектр ИКЛ смещается в область больших энергий. При низких температурах спектр также можно представить в виде суммы двух полос. Соотношение этих полос иное, чем при 300 К, а кинетика затухания люминесценции при 20 К описывается только одной экспонентой с $\tau_1 = 3,4$ мс.

При изменении температуры кристаллов при облучении изменяются все параметры кинетики затухания активаторной люминесценции: постоянная времени затухания τ , интенсивность I , высвеченные светосуммы ($S = I \times \tau$). Параметры ИКЛ быстрого и медленного компонентов затухания имеют разные температурные зависимости.

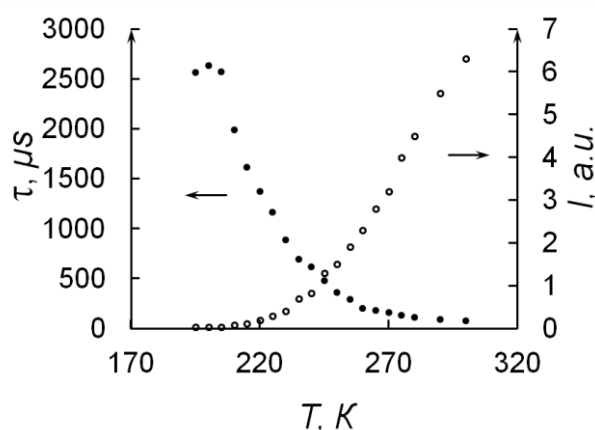


Рис. 1.8. Температурные зависимости τ и I медленного компонента затухания ИКЛ

в кристалле $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$.

На рис.1.8 показаны температурные зависимости τ и I люминесценции медленного компонента затухания. В температурном диапазоне 20 – 300 К медленной люминесценции изменяется от 2,7 мс до 74 мкс. Интенсивность люминесценции в области 200 – 300 К растет. Высвеченная светосумма S растет при повышении температуры начиная с 200 К с тенденцией к насыщению при $T > 250$ К. Из представленных результатов следует, что при температурах меньших 200 К медленный компонент затухания в спектрах ИКЛ не заметен из-за сильного уменьшения амплитудного значения интенсивности. Поэтому при 15 К обе полосы представлены только быстрым компонентом затухания активаторной ИКЛ.

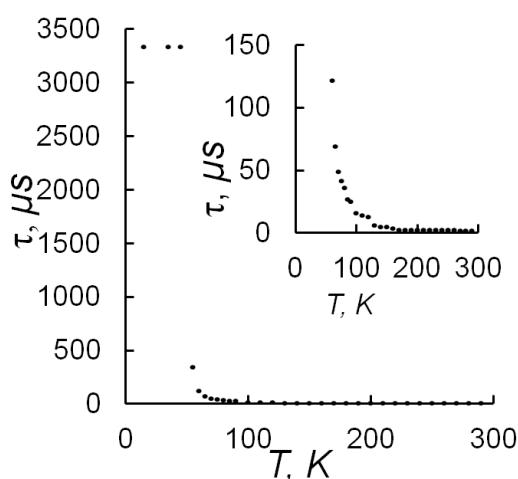


Рис. 1.9. Температурная зависимость τ быстрого компонента затухания ИКЛ в кристалле $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$.

На рис.1.9 показаны температурные зависимости параметров быстрого компонента затухания ИКЛ в кристалле $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$. Видно, что τ постоянно при низких температурах, при $T > 50$ К резко уменьшается. В дальнейшем τ продолжает уменьшаться при повышении температуры, но с меньшей скоростью. Вторая температурная точка существенного изменения τ приходится на область 110 - 140 К. Интенсивность люминесценции заметно увеличивается при $T > 50$ К, а при температурах выше 120 К происходит быстрый рост I при повышении температуры образца. Зависимость $S = I \times \tau$ от

температуры показана на рис. 6. На этой зависимости также можно увидеть ряд характерных температурных диапазонов, в которых происходят быстрые изменения высвеченной светосуммы S . Эти диапазоны приходятся на температурные области 40 - 60 К и 100 – 120 К.

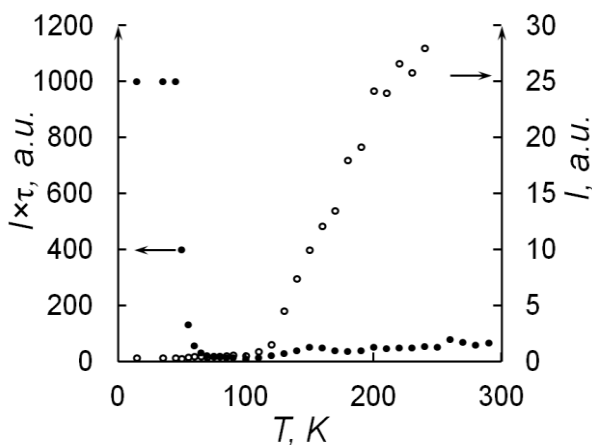


Рис. 1.10. Температурные зависимости $S = I \times \tau$ и I быстрого компонента затухания ИКЛ в кристалле $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$.

Спектры ФЛ и ИКЛ отличаются положением максимумов полос и их полушириной. Поэтому при фотостимулированном и при электронном воздействиях возбуждаются разные группы полос люминесценции. Эти группы принадлежат разным типам активаторных центров. Каждая группа состоит из двух полос. Природа каждой полосы может быть обоснована следующими фактами.

В спектрах ФЛ кристалла $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ присутствует только одна полоса излучения. По-видимому, как и было показано в ранних работах [3,4], эта полоса обусловлена излучательными переходами в центре ($\text{O}^{2-} - V_a$), где V_a – анионная вакансия. Полосу 2,42 эВ, по-видимому, можно связать с излучением O^{2-} , возмущенных примесями активатора. В пользу такой интерпретации свидетельствует и измеренный нами спектр возбуждения этой полосы при $E = 2,38$ эВ. Спектры возбуждения полос 3,1 эВ и 2,42 эВ совпадают. Полоса люминесценции в спектральном диапазоне 2 – 3 эВ в кристаллах, содержащих примесь Mg, описана в [4]. Поэтому две полосы

фотолюминесценции могут принадлежать излучательным переходам в двух типах ($O^{2-} - V_a$)-центров, слабо возмущенных (3,1 эВ) и сильно возмущенных (2,4 эВ) примесью железа. Возбужденное состояние всегда сильнее возмущается соседним дефектом, поэтому подвержено большей перестройке в процессе колебательной релаксации из высоковозбужденного состояния. По этим причинам спектры поглощения ($O^{2-} - V_a$)-центров двух типов могут быть близки, а спектры излучения существенно различаться.

Альтернативный вариант состоит в том, что обе полосы фотолюминесценции в кристалле $LiF-Fe_2O_3$ принадлежат одному типу примесного ($O^{2-} - V_a$)-центра, но разным излучательным состояниям. В этом случае сильное возмущение активатором центра приводит к появлению второй полосы фотолюминесценции. То есть примесь железа снимает запрет на излучательный электронный переход в области 2,4 эВ. В обоих случаях возбуждение фотолюминесценции происходит в результате поглощения энергии ионом кислорода O^{2-} .

Спектры ИКЛ активаторного свечения, как спектры ФЛ кристалла $LiF-Fe_2O_3$, состоят из двух полос люминесценции. Параметры этих полос (положение максимума и полуширина) при 300 К не совпадают с параметрами полос излучения при фотовозбуждении кислородных комплексов ($O^{2-} - V_a$). Ясно, что это активаторное внутрицентровое свечение. Электронное строение и ядерная конфигурация излучательного состояния этого центра иная, чем при фотовозбуждении ($O^{2-} - V_a$)-центра. Поэтому можно утверждать, что в спектрах ФЛ и ИКЛ кристалла $LiF-Fe_2O_3$ проявляются два типа возмущенных примесью кислородных центра. Первый тип - ($O^{2-} - V_a$)-центр, возмущенный примесью, а во втором – комплекс, в состав которого входит ион кислорода O^{2-} и примесь активатора. Вариант второго типа центра люминесценции для кристалла $LiF-TiO_2$ показан в [4]. Причины существования двух полос люминесценции в спектрах ИКЛ могут быть такие же, как в случае ФЛ, то есть

существование двух типов ядерных конфигураций или двух типов электронных переходов в комплексе.

Анализ температурных зависимостей параметров затухания ИКЛ показывает, что резкие изменения значений этих параметров связаны с характерными температурными интервалами процессов создания и накопления центров окраски в чистых кристаллах фторида лития. Это отличает кристалл $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ от кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 . Известно, что в чистых кристаллах фторида лития в температурном интервале 20 – 60 К происходит преобразования между различными типами автолокализованных экситонов (АЛЭ), тушение их люминесценции, делокализация Н-центров [3]. При температурах близких к 125 К в кристалла 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.

Важным моментом выяснения механизмов возбуждения ИКЛ является объяснение причин существования в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 , $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ стадии разгорания свечения. Наличие этой стадии говорит о существовании инерционного механизма передачи энергии от основы сцинтиллятора (кристалла фторида лития) центру свечения. Из результатов наших исследований следует, что удобной системой для изучения этих процессов является кристалл $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$. В этом кристалле, в отличие от LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 , существуют общие температурные области, в которых изменяются параметры ИКЛ и параметры создания и накопления радиационных дефектов.

2.Методика

2.1Методика измерения спектров ИКЛ и ИФЛ

2.1.1. Сущность метода измерений

Импульсной катодолюминесценции и фотолюминесценции заключается в измерении кинетики затухания излучения образцов при различных фиксированных значениях длин волн из спектрального диапазона 200.....950 нм после возбуждения наносекундными электронными или лазерными импульсами при температурах 15 – 300 К. Из кинетических кривых затухания люминесценции 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 по известным методикам. В дальнейшем, на основе результатов измерений, делается анализ процессов вызывающих люминесценцию в измеренных образцах сцинтилляторов.

2.1.2. Подготовка к выполнению измерений

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 (определяется опытным путем из многократных измерений).

Величина нагрузки на входе осциллографа должна соответствовать требуемому для проводимых измерений временному разрешению (50 Ом при максимальном временном разрешении).

Во всех схемах измерений должно выполняться условие равномерности освещения щели и заполнения коллиматорного объектива анализатора спектра (монокроматор).

Образец (источник излучения) помещается на таком же расстоянии от объектива или щели монокроматора, на каком была эталонная лама при градуировке измерительного тракта спектрометра.

2.1.3.Описание спектрометра

2.1.3.1. Источники возбуждения:

Возбуждение импульсной катодолуминесценции производится пучком электронов, которые генерируются наносекундным импульсным ускорителем. Параметры: длительность импульса тока электронов: 2-10 нс; диапазон возможных плотностей тока пучка электронов: 0.1-1000 А/см²; средняя энергия электронов: 200-250кэВ.

Возбуждение импульсной фотодолуминесценции производится лазерным излучением импульсного Nd: YAG лазера BRILLIANT с модуляцией добротности и блоками генерации 2, 3, 4 гармоник, а также излучением импульсного азотного лазера NL-1-100.

2.1.3.2. Схемы измерений люминесценции.

Монокроматоры МДР-204, МДР-206, микрокриогенная система, криостат, осциллограф, ФЭУ, источники питания, наносекундный ускоритель электронов, лазеры и дополнительные устройства (фотоприемники, турель, модулятор и др.) составляют единую измерительную систему – импульсный оптический спектрометр с параметрами и характеристиками:

Спектральный диапазон измерений 200 – 950 нм

Временное разрешение измерительного тракта

спектрометра.....7 нс

Температурный диапазон измерений 15 – 750 К.

Управление работой монохроматоров и измерение и обработка осциллограмм производится с помощью компьютера. Схемы измерений, описание работы монохроматоров МДР-204, МДР-206, осциллографа, микрокриогенной системы, приемников излучения и других устройств, приведены в руководствах по эксплуатации. В руководствах пользователя приведены порядок работы с программами управления монохроматорами и дополнительными устройствами.

Функциональная схема импульсного спектрометра показана на рис. 2.1

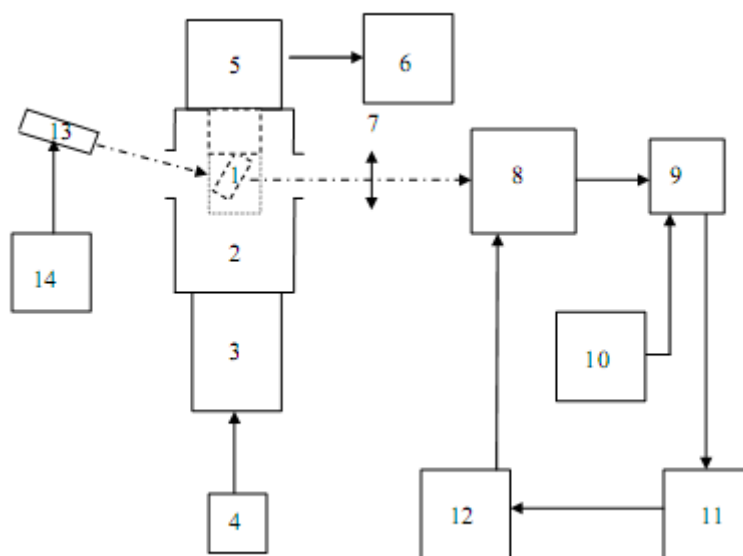


Рис.2.1. Схема импульсного спектрометра

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.

2.1.4.Криостат.

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 MCSMP-150H-5/20. Охлаждение образцов производилось промышленной микрокриогенной системой MCSMP-150H-5/20. Это автономная установка, работающая по замкнутому циклу Гиффорда-Мак-Магона.

Работа МКС осуществляется следующим образом: криоагент, сжатый в компрессорной установке, через адсорбер по трубопроводу поступает в микроохладитель, где криоагент расширяется с понижением температуры, в результате чего происходит охлаждение фланцев 1 и 2 ступени микроохладителя. Из микроохладителя обратный поток криоагента возвращается по трубопроводу через заправочное устройство в компрессорную установку. Далее циклы повторяются и при выходе на режим 1 ступень охлаждается до 40-80 К, а 2 ступень до 15-20 К.

Для проведения исследований образцы располагались в измерительной ячейке криостата, в выбранных в кристаллодержателе пазах, и прижимались к полированной поверхности меди с помощью пружин. Держатель был закрыт со всех сторон отполированными алюминиевыми пластинами, в которых имелись лишь отверстия для прохождения световых лучей. Аналогичные отверстия были сделаны в тепловых экранах. Электроны попадали на образцы через приклеенные к экранам и держателю тонкие алюминиевые фольги

2.1.5. Градуировка измерительного тракта спектрометра

Градуировку монохроматоров по длинам волн проводят в соответствии с руководством по эксплуатации монохроматоров. Для градуировки используют лампу ДРГС-12.

Поскольку спектральная характеристика чувствительности измерительного тракта любого спектрометра индивидуальна, то обязательно требуется определение для каждой установки эту характеристику используя образцовый источник. Градуировка установки по спектральной чувствительности заключается в определении градуировочных коэффициентов для каждой длины волны:

$$K(\lambda) = E_{0\lambda} / I_{0\lambda},$$

где $E_{0\lambda}$ – спектральное распределение плотности энергетической освещенности образцового или рабочего источников излучения, (отн.ед./нм); $I_{0\lambda}$ – показания регистрирующего прибора при освещении щели монохроматора излучением образцового или рабочего источников, (деления или иные отн. ед).

Перед осветительной системой (в месте расположения испытуемого источника) устанавливают образцовый или рабочий (эталонный) источник излучения: дейтериевая лампа для области спектра (200 – 380) нм, лампа ТРШ (2850–3000) нм для области спектра (380 – 2500) нм, AvaLight-D(H)-S для области спектра (200 – 1100) нм или иные источники, распределение спектральной плотности энергетической яркости (освещенности) $E_{0\lambda}$ которых известно из сертификатов калибровки.

Освещения щели производятся по схеме, показанной на рисунке 2.2.

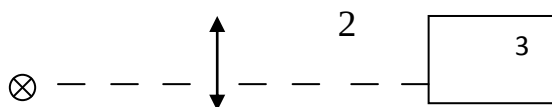


Рис. 2.2. Схема освещения щели

1 – источник; 2 – объектив; 3 – монохроматор

Обеспечивают необходимый электрический режим работы эталонного источника излучения.

Измеряют спектр излучения эталонного (рабочего) источника в виде $I_{0\lambda}(\lambda)$, (отн. ед.) в соответствии с руководством пользователя для монохроматора МДР-204, обеспечивая необходимый для требуемого спектрального разрешения интервал сканирования (шаг отсчетов $\Delta\lambda$).

Измерения повторяют дважды. Дальнейшая обработка ведется с использованием программного обеспечения монохроматора или в приложениях Windows, а также других программах после экспорта в них измеренных данных.

2.1.6. Выполнение измерений

Показания измерительного тракта спектрометра фиксируются в виде осциллограмм (кинетик) изменения интенсивности катодо- или фотолюминесценции после окончания воздействия возбуждающего импульса. Методика проведения измерений одинакова при всех температурах. Относительное распределение спектральной плотности энергетической освещенности измеряемого источника излучения (в данном случае интенсивности люминесценции сцинтилляторов) рассчитывают по формуле

$$E_{\lambda}(\lambda) = K(\lambda) \cdot I_{\lambda},$$

где I_{λ} – показания измерительного тракта установки при измерении испытуемого источника для длины волны λ ; $K(\lambda)$ - градуировочный коэффициент.

Последовательность измерений следующая. Образец устанавливается в держатель криостата. Производится откачка воздуха из камеры криостата, соединенной с вакуумным диодом наносекундного сильноточного ускорителя электронов. Включается компрессор микрокриогенной системы.

Включается компьютер, питание ФЭУ, осциллограф, и после прогрева приборов запускается программа осциллографа и производится настройка параметров измерения.

После достижения заданной температуры образца производится возбуждение образца одиночными электронными или лазерными импульсами и последовательное измерение осциллограмм при различных фиксированных значениях длин волн.

2.1.7. Обработка и вычисление результатов измерений

Из измеренных и занесенных в компьютер осциллограмм, строят спектры люминесценции в различные моменты времени после окончания возбуждающего импульса. Определяют по известным формулам кинетические параметры затухания свечения (порядок кинетики затухания, количество компонентов затухания по экспоненциальному закону и др.). Определяют спектральный состав люминесценции, используя известные методы разложения сложного спектра на элементарные составляющие. Определяют параметры этих полос (полуширину спектра излучения, доминирующую длину волны λ_D , максимальную длину волны $\lambda_{\max}$ и др.).

2.2.Методика измерения стационарных спектров возбуждения и спектров люминесценции при низких температурах

2.2.1Измерение спектров возбуждения при низкие темепературы

Спектры стационарной люминесценции при низких температурах измерялись с использованием,описанного выше, имульсного спектрометра. В этом случае на место импульсного лазера 13 помещается стационарный источник возбуждения. Для возбуждения нами использовалась ксеноновая лампа ДКсТ 150, излучение которой фокусировалось кварцевой линзой на

образец 1. Методика измерения люминесценции была аналогична подробно описанной ниже при использовании спектрофлюориметра **CaryEclipse** .

2.2.2Измерение спектров возбуждения и люминесценции при 300 К.

Для измерения спектров возбуждения и люминесценции нами использовалась флуоресцентный спектрофотометр **AgilentCaryEclipse** (Рис.2.3)



Рис.2.3.флуоресцентный спектрофотометр **AgilentCaryEclipse**

Cary Eclipse - спектрофлуориметр с двумя сверхбыстрыми сканирующими монохроматорами, построенный на основе импульсной ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда. Cary Eclipse обладает максимальной чувствительностью, скоростью и мощным пакетом программного обеспечения.

Cary Eclipse обеспечивает работу в режимах измерения флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции и дает возможность сбора 80 точек в секунду в режиме флуоресценции, что необходимо для изучения быстрых кинетических процессов. В режиме фосфоресценции сбор данных проводится каждую микросекунду. Чувствительность Cary Eclipse позволяет определять пикомольные концентрации в пробах малого (0.5 мл в стандартной кювете) объема. Геометрия горизонтального пучка обеспечивает

максимальную эффективность светотдачи освещенной части пробы, а применение оптики Шварцшильда - максимальную эффективность использования источника света. Cary Eclipse создан с применением полностью отражающей оптики с кварцевым покрытием. Как и во всех спектрофотометрах серии Cary, оптические компоненты смонтированы на трехмерной стальной базе для повышенной стабильности при проведении измерений.

Импульсная ксеноновая лампа включается только в момент сбора данных, что позволяет работать с фотолабильными пробами. Сочетание мощности светового импульса лампы со светособирающей оптикой Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светотдачу более чем в 100 раз и создает световую иммунность к комнатному освещению при открытом кюветном отделении. Высокая скорость сканирования позволяет собирать полный спектр менее чем за 3 секунды, экономит время исследователя и дает возможность изучения быстрых процессов. Встроенные турели с набором оптических фильтров, подбираемых программно или автоматически, максимизируют соотношение сигнал/шум и позволяют работать с пиками на втором порядке дифракции.

Технические характеристики спектрофотометра Cary Eclipse приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики спектрофотометра.

Источник света	пульсирующая Хе лампа
Ширина импульса	2 мкс
Эквивалентная мощность	75 кВт
Оптика	Шварцшильда
Монохроматоры	Черни-Турнера, 0.125 м
Дифракционные решетки	30 x 35 мм, 1200 линий/мм
Детекторы	два ФЭУ R298

Оптический диапазон	Возбуждение: 200-900 нм , Эмиссия: 200-900 нм
Спектральная ширина щели	1.5, 2.5, 5, 10 и 20 нм
Максимальная скорость сканирования	24000 нм/мин
Скорость сбора кинетических данных	4800 точек/мин
Время усреднения сигнала	Флюоресценция: 0.0125 - 999 с, Фосфоресценция: 1 мкс -10с , Био/Хемиллюминесценция: 40 мкс - 10с

Программное обеспечение для Cary Eclipse все приборные параметры и режимы работы различных приставок контролируются системой обработки данных на базе персонального компьютера. Программное обеспечение Cary Eclipse обеспечивает исследователя всеми необходимыми возможностями в привычной для него операционной среде, то есть обеспечивает полный контроль аналитических параметров прибора, сбор, хранение и обработку получаемых результатов.

Спектрофлюориметр позволяет измерять не только спектры люминесценции, но и спектры возбуждения люминесценции. Спектры возбуждения - это зависимость интенсивности излучения при определенной длине волны от длины волны возбуждения.

2.3 Разложения спектров на гауссовы составляющие

В основе разложения лежит разница в параметрах кинетики затухания свечения. Рассмотрим методику разложения на конкретном примере.

Пусть кинетика затухания активаторного свечения после возбуждения наносекундным импульсом электронов описывается суммой двух экспонент

$$I = I_{01}\exp(-t/\tau_1) + I_{02}\exp(-t/\tau_2)$$

На рисунке 14 кривыми 1 и 2 показаны нормированные спектры ИКЛ кристалла LiF-WO₃ такой кинетикой затухания свечения, измеренные в различные моменты времени после окончания воздействия электронного импульса при 20 К. Спектры нормированы так, чтобы одна из полос имела одинаковые значения в обоих спектрах в одной из областей спектра. Как видно из рисунка оба спектра полностью перекрываются в низкоэнергетической части полос. В этом случае полосы легко разлагаются методом Алленцева[38] на две гауссовы составляющие. Для этого из спектра 1 вычитается спектр 2 и сразу выделяется одна из полос (3). Если теперь из полосы 1 вычесть полосу 3, то получим вторую гауссову составляющую суммарного спектра 1.

В более общем случае при выделении элементарных полос необходимо следовать процедуре, подробно описанной в [38].

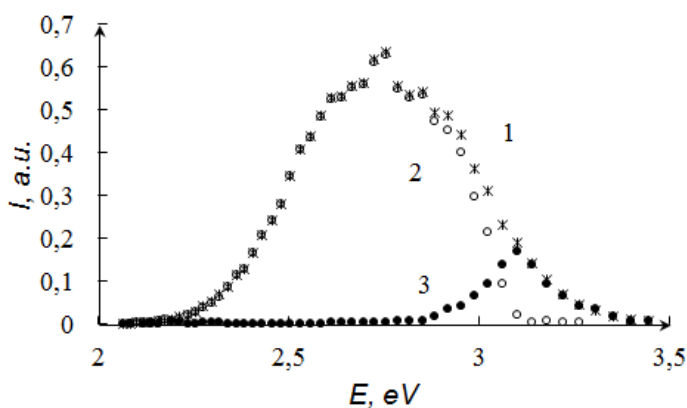


Рис. 2.4. - спектр ИКЛ LiF-WO₃ при 20 К; 2, 3 – результаты разложения на гауссовы составляющие.

3. Результаты и их обсуждение

Эффективность сцинтилляционного детектора определяется внутренним и внешним квантовыми выходами свечения при бомбардировке сцинтиллятора корпускулярными или фотонными потоками. Большое значение имеет также длительность сцинтилляционной вспышки. Чем меньше длительность, тем больше разрешающая способность сцинтилляционного счетчика. Несмотря на то, что кристаллы фторида лития давно исследуются и используются в практике к настоящему времени остается много неясного:

1. Не выяснен механизм возбуждения люминесценции при воздействии ионизирующих излучений
2. Нет ясности в атомном строении и электронной конфигурации центра сцинтилляционного свечения
3. Нет понимания процессов изменения свечения в процессе эксплуатации сцинтилляторов. Последнее имеет очень важное значение, так как кристаллы фторида лития – типичные ионные кристаллы с неударным механизмом генерации радиационных дефектов и по этой причине обладаю низкой радиационной стойкостью.

Без знания всей совокупности процессов, вызывающих и сопровождающих сцинтилляционный процесс невозможно разработать эффективный сцинтиллятор и технологию его изготовления.

Исследованиями в лаборатории «Импульсной спектроскопии» было установлено, что при облучении электронами наблюдаются одинаковые закономерности изменения импульсной катодолюминесценции этих материалов:

1. На интенсивность и спектральный состав всех видов свечения в этих кристаллах оказывает влияние накопление центров окраски. Спектр люминесценции искажается из-за перепоглощения центрами окраски,

добавляются новые компоненты свечения с иными временами затухания и спектральным составом.

2. На эти процессы оказывает сильное влияние технология изготовления сцинтилляторов, так как оксианионный комплекс при выращивании в различных атмосферах или при разных режимах может притягивать в область своего расположения для компенсации избыточного заряда или вследствие иных причин много различных неконтролируемых примесей, например, ионов кислорода O^{2-} , групп OH^- и т.п.

3. В кинетике люминесценции образцов присутствует стадия разгорания сцинтилляционного свечения.

Для того, чтобы понять механизмы возбуждения свечения при воздействии наносекундными электронными импульсами, по возможности определить электронное строение и ядерную конфигурацию центра сцинтилляционного свечения в кристаллах фторида лития с примесями оксидов металлов нами подробно изучены спектры свечения и возбуждения фотолюминесценции и спектры ИКЛ кристаллов $LiF-WO_3$, $LiF-TiO_2$.

3.1. Фотолюминесценция

3.1.1. Спектры фотолюминесценции

Фотовозбуждение в диапазоне энергий 6,2 – 4,2 эВ приводит к интенсивной активаторной люминесценции. Нами подробно изучены спектры фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении фотонами в этой области энергий. На рисунках 3.1 – 3.2 кривыми 1 показаны типичные спектры ФЛ и результаты их разложения на гауссовы составляющие.

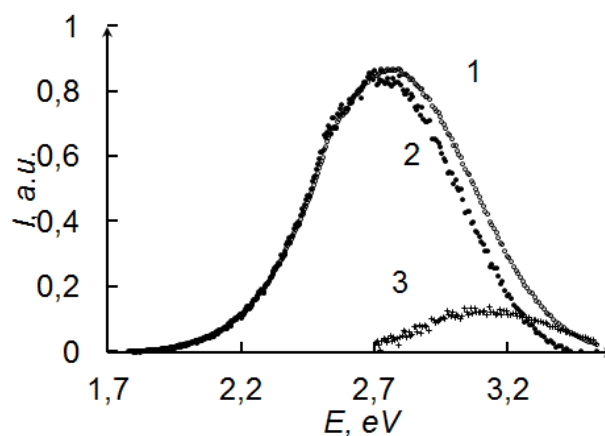


Рис.3.1 - Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF-WO₃ (возбуждение при $E = 5,64$ eV при 300 K)

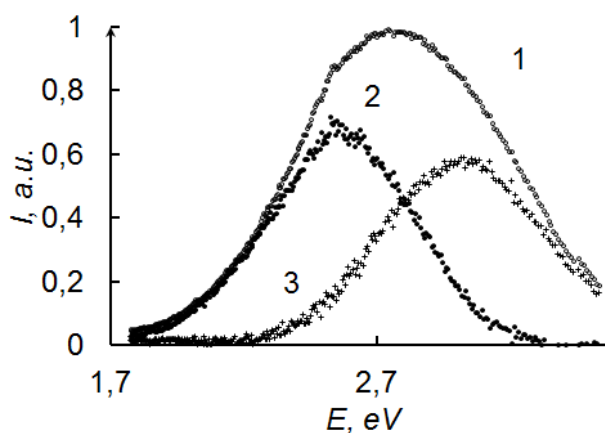


Рис.3.2 - Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF- TiO₂ (возбуждение при $E = 5,4$ eV при 300 K)

Как видно, разложение спектров ФЛ на элементарные составляющие по методу Аленцева (см. раздел 2.) позволило выделить в этих кристаллах две полосы. Такие же полосы, но с иным соотношением наблюдаются при возбуждении в других областях из диапазона 6,2 – 4,2 эВ. Это и позволило для разложения применить метод Аленцева[38].

В кристаллы фторида лития примеси металлов при выращивании входят в виде оксидов металлов, которые встраиваются в решетку кристалла. Поэтому такие кристаллы обозначают как LiF-WO₃, LiF-TiO₂. Кроме оксидов металлов в решетке могут находиться другие примеси, например, кислород, вакансии и др., которые входят в кристалл для соблюдения электронейтральности. Спектры поглощения в диапазоне энергий 6,2 – 4,2

эВ в этих кристаллах, по-видимому, связаны с этими с этими дефектами структуры.

Параметры одной из полос люминесценции с максимумом при 3,1 эВ и полушириной 0,7 эВ совпадает с параметрами полосы ФЛ ($O^{2-} - V_a$)-центров [28.39] и присутствует во всех кристаллах. Это не является неожиданным, так как кислородные центры присутствуют во всех образцах LiF с примесями оксидов металлов [2. 34].

Вторые полосы ФЛ, по-видимому, связаны с введенными в кристалл фторида лития примесями. Полуширины этих полос ФЛ одинаковы во всех кристаллах (как и для первой полосы, они равны 0,7 эВ). Однако положение максимума полос зависит от типа примеси и приходится на 2,6 и 2,72 эВ в кристаллах LiF-TiO₂ и LiF-WO₃, соответственно.

Таким образом, соотношение интенсивностей двух типов полос ФЛ зависит от типа примеси, его концентрации и длины волны возбуждающего излучения. При понижении температуры кристаллов до 20 К соотношение интенсивностей в максимумах полос фотolumинесценции и высвеченные светосуммы не изменяются, а параметры полос изменяются (в соответствии с законами взаимодействия электронных переходов центров люминесценции с колебаниями решетки кристалла).

В [2]. Было предположено, что в кристаллах LiF-Fe₂O₃ две полосы ФЛ принадлежат двум типам ($O^{2-} - V_a$)-центров, разной степени возмущенных примесью активатора: слабо возмущенных (3,1 эВ) и сильно возмущенных (низкоэнергетические полосы) примесью. Близость параметров и характера поведения полос ФЛ в кристаллах LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂ и LiF-WO₃ позволяет говорить об идентичности во всех кристаллах структуры центров свечения при фотовозбуждении.

Возбужденное состояние всегда сильнее искажается соседним дефектом и, поэтому, подвержено большей перестройке при колебательной релаксации из высоковозбужденного состояния. Следовательно, спектры поглощения

($O^{2-} - V_a$)-центров двух типов могут быть близки, а спектры излучения существенно различаться.

Другой вариант объяснения состоит в том, что обе полосы фотолюминесценции в кристалле LiF с примесями оксидов металлов принадлежат одному типу примесного ($O^{2-} - V_a$)-центра, но разным излучательным состояниям. В этом случае сильное возмущение активатором центра приводит к появлению второй полосы фотолюминесценции. То есть примесь снимает запрет на излучательный электронный переход в низкоэнергетической области. Однако, в обоих случаях возбуждение фотолюминесценции происходит в результате поглощения энергии ионом кислорода O^{2-} .

3.1.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции

Спектры возбуждения, измеренные в спектральном диапазоне 6,2 – 4,2 эВ, по-видимому обусловлены поглощением в области $E < 4,2$ эВ различных типов кислородных центров, например, ($O^{2-} - V_a$)-центров и центров включающих в свой состав примеси металлов.

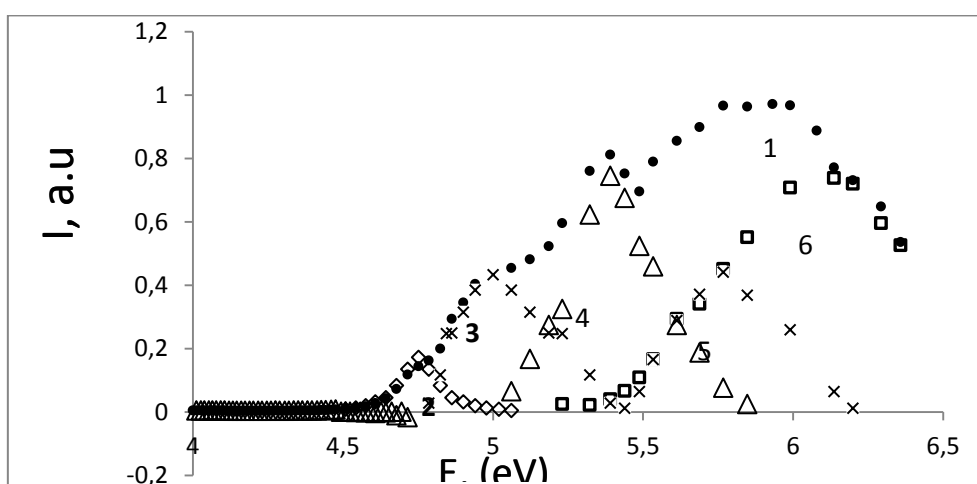


Рис 3.3 - спектры возбуждения ФЛ LiF-TiO₂

1 – исходный спектр возбуждения при измерении ФЛ при $E = \dots$ эВ.

2,3,4,5,6 – результаты разложения на гауссовы составляющие.

На рисунке 3.3. (кривая 1) показан спектр возбуждения фотолюминесценции кристалла LiF-TiO_2 при 300 К. Видно, что полоса не элементарна и может состоять из нескольких составляющих. Как оказалось, методом Аленцева спектр возбуждения ФЛ кристалла LiF-TiO_2 полосы разлагаются на 5 гауссовых составляющих. Результаты разложения показаны на рисунке 3.3 кривыми 2 - 6. Одна из полос с максимумом при 6,05 эВ, очевидно, принадлежит слабо возмущенному кислородному ($\text{O}^{2-} - \text{V}_a$)-центру. Принадлежность других полос к конкретному виду центра требует дальнейших исследований.

3.2 Импульсная катодолуминесценция кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2

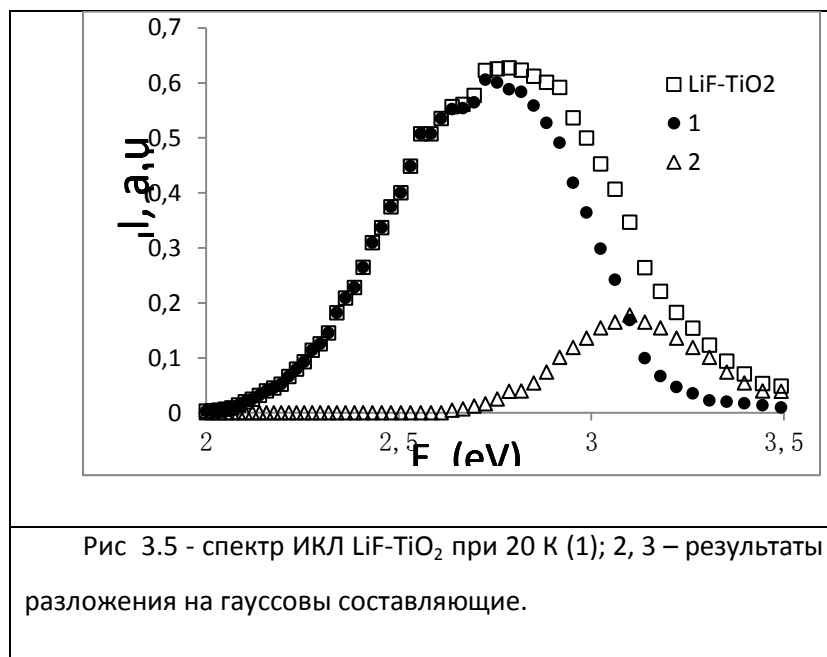
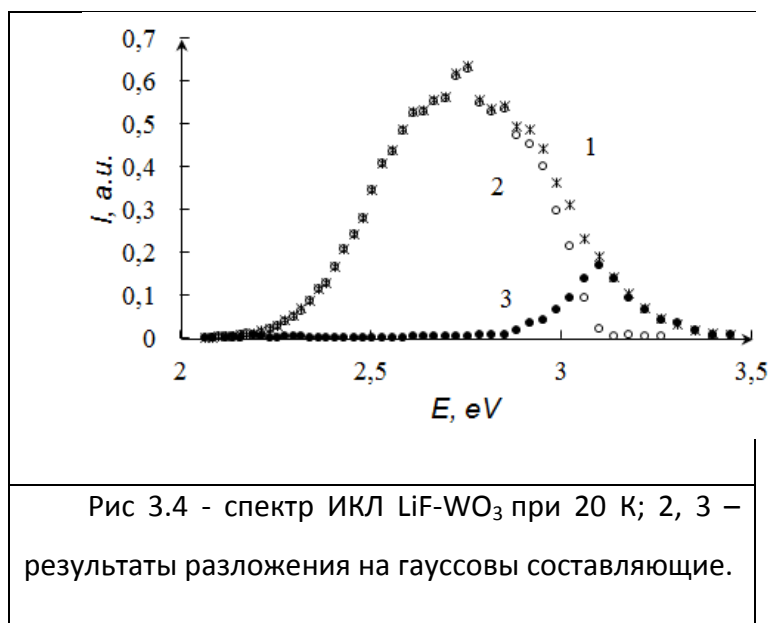
3.2.1 Спектры ИКЛ

Нами измерены параметры и характеристики ИКЛ кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 в температурном диапазоне 20 – 300 К.

На рис. 3.4, 3.5 показаны спектры ИКЛ этих кристаллов при 20 К. 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 рисунках показаны кривыми 2,3.

При 20 К максимумы полос ИКЛ находятся при энергиях 3,1 эВ и 2,6 эВ. Полуширины полос одинаковы и равны 0,52 эВ. Отметим, что такие же параметры полос примесной импульсной катодолуминесценции и схожие температурные зависимости этих параметров были определены нами для кристаллов $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ [2]. Спектры элементарных полос при одинаковой

температуре не зависят от времени их измерения, а соотношение зависит как от времени, так и от температуры кристалла при измерениях.



Таким образом, при электронной бомбардировке в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂, также как в кристаллах LiF-Fe₂O₃, возбуждаются два типа центров люминесценции, которым соответствуют две полосы люминесценции. Параметры полос ИКЛ близки по значениям во всех кристаллах (но существенно отличаются их соотношения) и не совпадают с параметрами

полос примесной фотолюминесценции при возбуждении фотонами в диапазоне энергий 6,2 – 4,2 эВ.

Таким образом, представленные результаты показывают, что в кристаллах LiF-TiO₂, LiF-WO₃, также как в LiF-Fe₂O₃, электронное строение и ядерная конфигурация излучательного состояния примесного центра люминесценции при электронной бомбардировке могут быть иными, чем при фотовозбуждении. То есть, как было предположено в [2], можно утверждать, что в спектрах ФЛ и ИКЛ всех исследованных кристаллов LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂, LiF-WO₃ проявляются два типа возмущенных примесью кислородных центра. При возбуждении ионов кислорода в ФЛ проявляется первый тип - (O²⁻ – V_a)-центр, сильно или слабо возмущенный примесью или двух типов электронных переходов в комплексе (отсюда две полосы люминесценции).

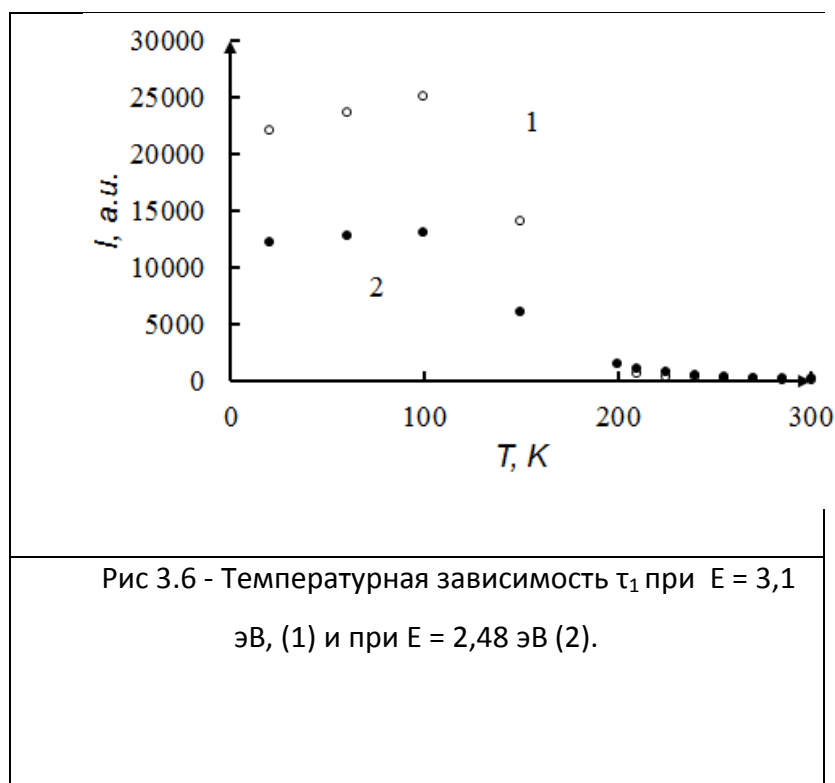
ИКЛ кристаллов LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃ возникает в результате переходов внутри кислородных комплексов Fe₂O₃, WO₃, TiO₂. То есть при ИКЛ центр люминесценции представляет собой комплекс, в состав которого входит ион кислорода O²⁻ и примесь металла. Причины существования двух полос люминесценции в спектрах ИКЛ могут быть такие же, как в случае ФЛ, то есть существование двух типов ядерных конфигураций или двух типов электронных переходов в комплексе.

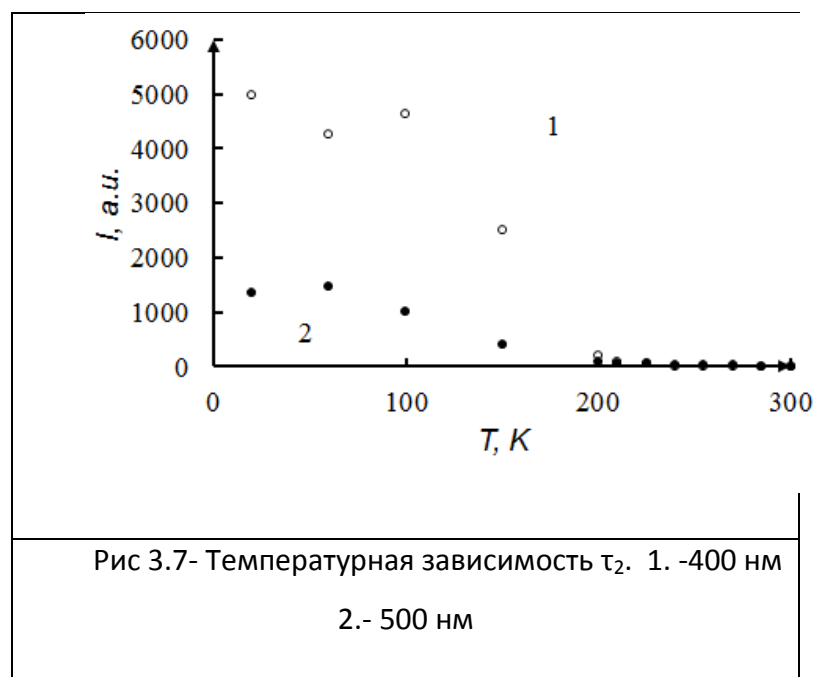
3.2.2 Кинетика ИКЛ

Характерной особенностью ИКЛ кристаллов LiF, допированных примесями металлов, является наличие в кинетиках ИКЛ медленных стадий разгорания и затухания. Из исследований температурных зависимостей нам удалось разложить кинетику на три компонента (два компонента затухания и один компонент разгорания), которые описываются экспоненциальными законами.

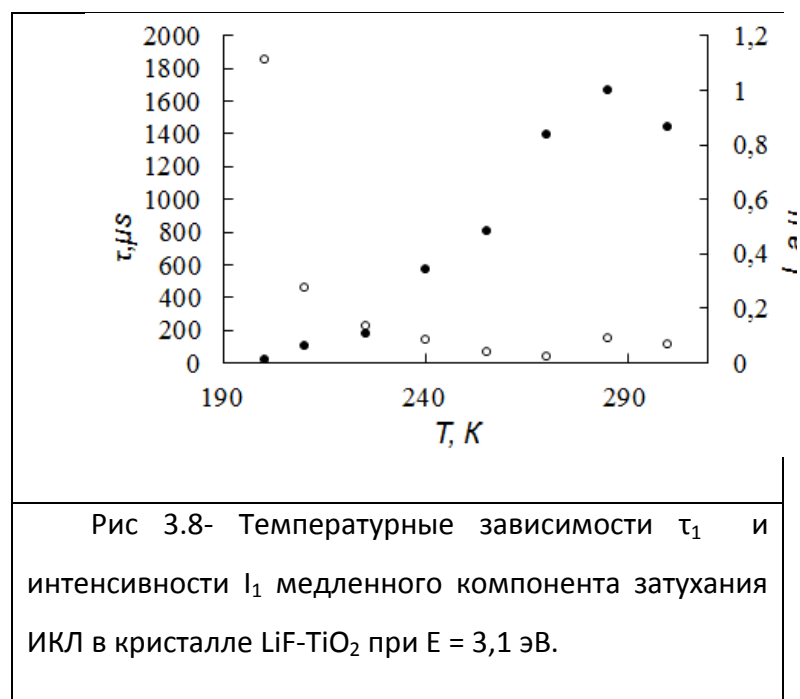
3.2.2.1 Кинетика затухания ИКЛ

Затухание. Два компонента в кинетике затухания ИКЛ (быстрый с характеристическим временем τ_2 и медленный с характеристическим временем τ_1) в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 наблюдается при всех температурах из интервала 20 – 300 К. Эти компоненты присутствуют в обеих полосах излучения (3,1 эВ и 2,64 эВ при 20 К). Значения параметров кинетики τ_1 и τ_2 имеют близкие значения в обеих полосах при 300 К и значительно отличаются при низких температурах. Характер изменения на примере кристалла LiF-TiO_2 виден из показанных на рис. 3.6, 3.7 температурных зависимостей τ_1 и τ_2 в диапазоне 20 – 300 К для полос люминесценции 3,1 эВ и 2,6 эВ.





Из представленных в настоящей работе результатов исследований следует, что в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 наиболее интересные и заметные изменения в кинетике ИКЛ происходят только в температурном диапазоне при $T > 100$ К. На интервале температур 100 – 200 К происходит быстрое уменьшение τ_1 и τ_2 .

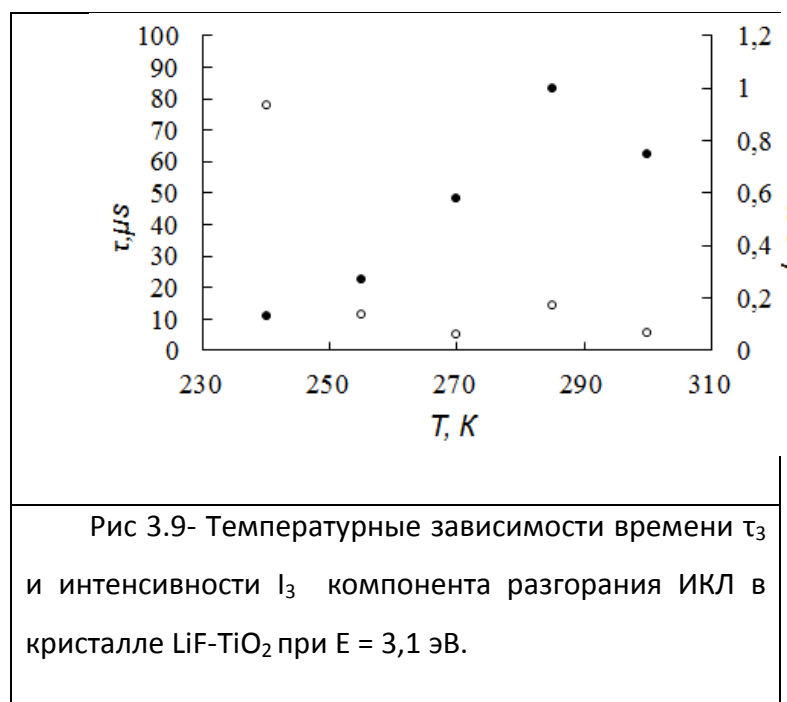


Как видно из рисунка 3.8 интенсивность люминесценции медленного компонента затухания ИКЛ с τ_1 в кристалле LiF-TiO_2 растет в температурном диапазоне 200 – 290 К. Такая же зависимость в этом диапазоне температур характерна для медленного компонента ИКЛ в $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$ [2]. Однако интенсивность быстрого компонента затухания ИКЛ с τ_2 в LiF-TiO_2 в температурном диапазоне от 20 до 200 К уменьшается.

3.2.2.2 Кинетика разгорания ИКЛ

Стадия разгорания присутствует в обеих полосах ИКЛ (3,1 эВ и 2,64 эВ при 20 К). Для компонента разгорания параметр τ_3 определялся как время, в течении которого интенсивность этого компонента изменялась в e раз. Характеристическое время затухания быстрого компонента затухания (τ_2) и время разгорания (τ_3) в температурном диапазоне 200 – 300 К имеют близкие значения. Стадия разгорания при температурах ниже 200 К отсутствует, становится заметной и увеличивается при повышении температуры от 200 К до 300 К. Как видно из рисунка 3.9, это связано с тем, что при $T < 200$ К интенсивность этого компонента при низких температурах очень мала.

Температурные зависимости интенсивности ИКЛ I и времени разгорания τ_3 коррелируют с аналогичными параметрами кинетики затухания медленного компонента с τ_1 . Это хорошо видно при сравнении рисунков 3.8 и 3.9.



Важным моментом выяснения механизмов возбуждения ИКЛ является объяснение причин существования в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂, LiF-Fe₂O₃ стадии разгорания люминесценции. Наличие этой стадии говорит о существовании инерционного механизма передачи энергии электронных возбуждений от основы сцинтиллятора (кристалла фторида лития) центру свечения.

Из результатов наших исследований следует, что в кристаллах LiF-WO₃ и LiF-TiO₂ - это температурно-зависимый процесс, активизирующийся при $T > 200$ K и существуют общие температурные области, в которых изменяются параметры ИКЛ и параметры создания и накопления радиационных дефектов.

При температурах близких к 125 K в кристаллах фторида лития происходит делокализация накопленных при низких температурах V_k - центров. При 100 – 120 K 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 во всех системах (LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂, LiF-WO₃). Поэтому с этими явлениями логично связать

изменения параметров кинетики ИКЛ исследованных кристаллов при $T > 100$ К.

Эти сведения и обнаруженная корреляция температурных зависимостей интенсивностей ИКЛ I и времени разгорания τ_3 с аналогичными параметрами кинетики затухания медленного компонента с τ_1 , могут послужить основой для расшифровки инерционного передачи энергии центрам свечения при импульсном электронном возбуждении. Однако выяснение деталей такой корреляции требует дополнительных детальных исследований этого явления.

Заключение

1. Во всех исследованных кристаллах (LiF-WO_3 , LiF-TiO_2) наблюдается две полосы ФЛ. Низкоэнергетическая полоса имеет разное положение максимумов и близкие значения полуширин (около 0,7 эВ). Показано, что в этих кристаллах возможно существование двух типов центров фотолюминесценции на основе иона O^{2-} , возмущенных примесью активатора.

2. В кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 подробно изучены спектры и кинетики разгорания и затухания ИКЛ в широком диапазоне температур 20 – 300 К. Значительные изменения параметров ИКЛ приходится на область температур выше 100 К.

2. Показано, что в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 наблюдается две полосы ИКЛ, принадлежащие разным конфигурациям кислородных центров в составе комплексов кислород - примесь металла.

3. Температурные зависимости интенсивностей быстрого и медленного компонентов затухания ИКЛ в LiF-TiO_2 различаются.

4. Обнаружена корреляция температурных зависимостей параметров разгорания и медленного компонента затухания ИКЛ.

Список используемой литературы

1. Лисицына Л.А., Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристалле LiF // ФТТ.- 2001.- Том. 43, вып. 9.- С. 1613.
2. V I Korepanov, P V Petikar, and A AKamrikova // Pulsed cathodoluminescence of LiF-Fe₂O₃ crystals.- International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2014) IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 552 (2014) 012038 doi:10.1088/1742-6596/552/1/012038.
3. Д.Абдурашитов, А.Гектин, А.Непомнящих, Е.Раджабов, Н.Ширан.- Возможности применения сцинтилляционных кристаллов LiF как детекторов частиц темной материи,- ИСМАРТ-2012, Дубна.- 20 ноября 2012.
4. Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно"галоидных кристаллах. Новосибирск. Наука, 1992. 159 с. Здесь д.б. спектр кислорода O₂- полоса 3,1 эВ (400 нм)..
5. А.И. Непомнящих, А.В. Егранов, Е.А. Раджабов. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF.- Новосибирск: Наука, 1984.-113 с.
6. Корепанов В.И., Лисицына Л.А., Лисицын В.М., Тимошенко Н.Н., Тупицина И.А. Известия вузов., Физика, 2011, т.-54, №1, с. 357 - 363.
7. Л. А. Лисицына, В. И. Корепанов, А. А. Абдрахметова, Н. Н. Тимошенко, А. К. Даулетбекова. Импульсная фото и катодолуминесценция кристаллов LiF, активированных оксидом вольфрама // Оптика и спектроскопия, 2012, том 112, № 2, с. 200–206
8. Лисицын. В.М. Радиационная физика твердого тела: учебное пособие. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. - 170 с.

-
9. Nikl M., Laguta V., Vedda A. // Phys. Stat. Sol.(b), - 2008, V. 245, № 9, P.1701
10. Горбовская Т.И., Канте Л.К., Лея Г.В. и др. Применение химических методов для исследования центров окраски во фториде лития // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1980. – № 6. – С.44-50.
11. Vilira N.D., Ranieri I.M., Morato S.P. Room temperature visible laser action of F² – aggregated centers in LiF: Mg, OH crystals // Phys.Stat. Sol (a). –1982. – Vol.73. – № 1. – P.K115-K117.
12. Nahum J. Optical properties and mechanism of formation of some F- aggregate centers in LiF // Phys.Rev. – 1967. – Vol.158. – № 3. – P.814-825.
13. Bosi L., Bussolati C., Spinolo G. Lifetime studies on the relaxed excited state of colour centers // Phys.Rev. – 1970. – Vol. 1. – № 2. – P.890-895.
14. Парфианович И.А., Хулугуров В.М., Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т. Люминесценция и вынужденное излучение центров окраски в LiF // Изв. АН СССР. Сер. физ. –1979. – Том 43. – № 6. – С.1125-1132.
15. Thevenard P., Perer A., Davenas J., Dupuy C. II. S. Colouration of LiF by 56 MeV α -particles and 28 MeV deuterons. I. Observation of colour centers produced at room temperature // Phys.Stat.Sol.(a). – 1972. – Vol.9. – № 2. – P.517-522.
16. Гадонас Р., Данелюс Р., Камалов В.Ф., и др. Нестационарная активная спектроскопия лазерно-активных центров окраски в кристалле фтористого лития // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1982. Том 46. – № 10. – С.1979-1984.
17. А. М. Пшуков. «Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiF», Москва, Препринт ИЯИ РАН 1121 (2004)
18. Laval L., Moszynski M., Allemand R. Nucl. Instr. Meth. 1983, т. 206.
19. Toulemonde M., Trautmann C., Balanzat E., Hjort K., Weidinger A. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams // Nucl. Instr. and Meth. B. – 2004. – Vol. 216. – P.1-8.

20. Schwartz K., Trautmann C., Steckenreiter T., Geiss O., Kramer M. Damage and track morphology in LiF crystals irradiated with GeV ions // Physical Review B. – 1998. – Vol. 58. – Issue 17. – P.11232-11240.

21. Kumar K., Singh F., Khan S.A., Tripathi A., Avasthi D.K., Pandey A.C. Studies of swift heavy ion induced colourcentres in LiF thin films deposited on silica substrates // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2006. – Vol. 39. – № 14. – P.2935.

22. Maniks J., Manika I., Grants R., Zabels R., Schwartz K., Sorokin M., Papaleo R.M. Nanostructuring and hardening of LiF crystals irradiated with 3-15 MeV Au ions // Journal of Physics D-Applied Physics A: Materials science and processing. – 2011. – Vol. 104. – № 4. – P.1121-1128.

23. Manika I., Maniks J. Ion-induced hardening in LiF: energy loss and fluence effects // Nuclear Instruments and methods in physics research B. – 2006. – Vol. 245. – P.260-263.

24. Manika I., Maniks J., Schwartz K. Swift-ion-induced hardening and reduction of dislocation mobility in LiF crystals // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2008. – Vol. 41. P. 074008/1-074008/5.

25. Kawamata Y. The formation of dislocation loops and outgrowth of crystallites by electron irradiation of thin alkali halide foils // Journal de Physique. Second International Conference on Lattice Defects in Ionic Crystals. – 1976. – № C7. – Vol.37. – P.502-506.

26. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах: учебное пособие. – М.: Наука, 1989. – 264 с.

27. Д.Н. Абдурашитов, В.Н. Гаврин. «О возможности применения сцинтилляционных кристаллов LiF в экспериментах по поиску частиц темной материи», Москва, Препринт ИЯИ РАН 1272/2010 (2010).

28. А. В. Егранов, Е. А. Раджабов, «Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогенных кристаллах».

29. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. 2-е изд. Л.: Химия, 1973. – 248 с.

30. Stoebe T.G. Influence of OH-ions on infrared absorption and ionic conductivity on LiF crystals // J.Phys. Chem. Sol. – 1967. – Vol. 28. – №8. – P.1375-1382.

31. Stoebe T.G. Distribution of hydrolytic ions in doped alkali halide crystals // J.Phys. Chem. Sol. – 1970. – Vol. 31. – № 6. – P.1291-1294.

32. Gucrelsberger K., Zelsmann H.R. Infrared absorption of OH doped LiF // Sol.StateCommun. – 1979. – Vol. 32. – № 7. – P.551-552

33. Thomas G. Stoebe. Influence of OH- ions on infrared absorption and ionic conductivity in lithium fluoride crystals // J.Phys.Chem.Solids. – Pergamon Press. Printed the Great Britain, 1967. – Vol.28. – P.1375-1382

34. Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., Lisitsyn V.M., Petikar P.V., Kassymkanova R., Esilbaev D. SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF LiF CRYSTALS DOPED WITH W, Ti AND Fe OXIDES. Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 11-3. С. 100-104

35. Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Лисицын В.М., Елисеев А.Е., Тимошенко Н.Н., Даулетбекова А.К. Оптическая спектроскопия, 2011, т. 110, №4, с. 568 – 573

36. Кидибаев М.М. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li, Na)F:U, Me. – Каракол-Екатеринбург: ИГУ УГТУ, 1999. – 220 с.

37. Nikl M., Laguta V., Vedda A. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance // Phys. Stat. Sol.(b). – 2008. – Vol. 245. – № 9. – P.1701-1722

38. Фок М. В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи метода Аленцева. // Труды ФИАН СССР. – 1972. – Т. 59. – С. 3 – 24.