

*На правах рукописи*

**МЕЛЕШКО Анна Алексеевна**

**ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ CsI(Tl)**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2009

Работа выполнена на кафедре лазерной и световой техники ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», г. Томск

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Яковлев Виктор Юрьевич**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Огородников Игорь Николаевич;**  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Тюрин Юрий Иванович**

**Ведущая организация:** Иркутский государственный университет,  
г. Иркутск.

Защита состоится «29» декабря 2009 г. в 15:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.02 при ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» в аудитории 217 8 учебного корпуса по адресу 634050, г. Томск, ул. Усова, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научно-технической библиотеки ГОУ ВПО «Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2009 г.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских  
и кандидатских диссертаций  
Д 212.269.02,  
доктор физико-математических наук \_\_\_\_\_ Коровкин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Хотя в настоящее время появилось много новых коммерчески доступных сцинтилляторов, наиболее предпочтительным сцинтилляционным материалом по-прежнему является CsI(Tl), открытый более пятидесяти лет назад. По своим свойствам кристалл CsI(Tl) приближается к идеальному сцинтиллятору, так как он имеет очень высокую конверсионную эффективность (6400 фотонов/МэВ), относительно быстрое время затухания (680 нс), высокую плотность ( $4,53\text{г/см}^3$ ) и  $Z_{\text{эф}}$  (54), а также характеризуется высокой радиационной стойкостью. Широкое применение кристаллов CsI(Tl) в сцинтилляционной технике стимулировало многочисленные исследования физических процессов, протекающих в этих кристаллах под действием излучения. В то же время, несмотря на обширную библиографию, остается не выясненным ряд принципиально важных вопросов, связанных с природой сцинтилляционного процесса в этом кристалле, а также с природой и механизмами образования устойчивых при комнатной температуре центров окраски (ЦО), которые могут создаваться в этом кристалле не только ионизирующей радиацией, но и под действием видимого света.

Так, анализ литературных данных показывает, что возникновение сцинтилляций в видимой области спектра вполне однозначно можно связать с рекомбинацией создаваемых под действием ионизирующей радиации  $\text{Tl}^0$  и  $V_k$  центров, однако единого мнения о структуре создаваемых при этом центров свечения нет. В различное время выдвигались гипотезы о том, что излучение обусловлено внутрицентровыми переходами в ионе  $\text{Tl}^+$ , донорно-акцепторной рекомбинацией между электронным  $\text{Tl}^0$  и дырочным  $V_k$  центрами, излучательной аннигиляцией возмущенных ионами  $\text{Tl}^+$  двухгалоидных экситонов со структурой  $(I_2^-e)^*$ . Прямых экспериментальных подтверждений правильности и однозначности какой-либо из моделей в литературе не приводится.

Формирование переднего фронта сцинтилляционного импульса при комнатной температуре традиционно связывается с захватом  $\text{Tl}^0$  центрами подвижных выше 90 К  $V_k$  центров, но в такой интерпретации не находят объяснения факты несущественной зависимости длительности переднего фронта от сорта ионизирующих частиц ( $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ , импульсные электронные пучки различной плотности). Существование подобных неоднозначностей препятствует формированию целостных представлений о механизмах люминесценции в кристалле CsI(Tl).

Одной из особенностей этого кристалла является его способность к окрашиванию под действием света видимого диапазона. Известно, что создавае-

мые при этом ЦО эффективно конкурируют с основными активаторными центрами в процессе захвата электронных возбуждений, приводя к изменению спектрального состава и энергетического выхода люминесценции. Основные свойства ЦО и их характеристической люминесценции (спектральные, термические, поляризационные) были установлены еще в 50-е гг. XX века, однако относительно их структуры, а также причин существенного влияния на люминесцентные свойства CsI(Tl) какой-либо устоявшейся и надежно аргументированной точки зрения нет. Более того, не обсуждается и даже не ставится вопрос о возможных механизмах образования ЦО под действием видимого света. Во многом это связано с отсутствием информации систематического характера о динамике излучательных процессов, составе и кинетике эволюции первичных радиационных дефектов в активированных таллием кристаллах иодида цезия.

Знание природы ЦО и люминесценции, структуры энергетических состояний и механизмов релаксации, туннелирования и термически стимулированных процессов в CsI(Tl) существенно для развития теории щелочных галоидов, легированных  $ns^2$ -ионами. Кроме того, понимание оптических свойств CsI(Tl) также необходимо для нахождения оптимальных эксплуатационных качеств этого материала, так как кристаллы CsI(Tl) широко используются в качестве сцинтилляторов. В связи с этим представляется перспективным наряду с традиционной люминесцентной методикой использовать метод абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением, что позволит значительно повысить достоверность идентификации получаемой информации о природе создаваемых радиацией дефектов и динамике рекомбинационных процессов в нано-, микро- и миллисекундном диапазонах.

#### **Цель работы и задачи исследования.**

**Целью** диссертационной работы является проведение комплексного исследования закономерностей создания и эволюции первичных радиационных дефектов (короткоживущих ЦО и люминесценции) при облучении кристаллов CsI(Tl) импульсными пучками ускоренных электронов и лазерного излучения, а также накопления ЦО под действием оптического излучения и их влияния на люминесцентные свойства CsI(Tl).

Для достижения цели работы потребовалось решить *следующие задачи*:

1. Проведение систематических исследований спектрально-кинетических характеристик транзитного оптического поглощения и люминесценции образцов CsI(Tl) различной предыстории при возбуждении импульсными пучками ускоренных электронов и лазерного излучения в широком временном, спектральном и температурном интервалах.

2. Отработка методик исследования процессов создания и преобразования ЦО в различных режимах оптической и термической обработки гамма-облученных образцов, измерения спектров возбуждения объемной фотопроводимости в образцах с различным содержанием таллия.

3. Проведение анализа и определение численных значений констант релаксационных и термоактивированных процессов. Разработка на основе полученных результатов модельных представлений о структуре первичных радиационных дефектов и устойчивых при комнатной температуре ЦО, о механизмах формирования сцинтилляционного импульса в кристаллах CsI(Tl) и накопления в их объеме ЦО под действием света ближнего УФ диапазона.

### **Научная новизна.**

1. Впервые выполнены исследования спектрально-кинетических характеристик короткоживущего оптического поглощения, наводимого в кристаллах CsI(Tl) импульсными электронными пучками наносекундной длительности и показано, что первичными радиационными дефектами в этих кристаллах являются  $Tl^0$  и  $V_k$  центры окраски;

2. На основе сопоставительного анализа кинетики затухания катодолюминесценции и переходного оптического поглощения в широком температурном интервале 78 – 300 К установлено, что активаторная люминесценция в CsI(Tl) возникает в результате туннельных электронных переходов между основными состояниями  $Tl^0$  и  $V_k$  центров;

3. Установлено, что происхождение нарастающей ветви сцинтилляционной вспышки кристалла CsI(Tl) не связано с прыжковой миграцией автолокализованных дырок, как это считалось ранее, а обусловлено процессом термической ионизации  $Tl^0$  центров.

4. Впервые обнаружено явление возникновения токов сквозной проводимости кристаллов CsI(Tl) под действием фотонов с энергией много меньшей ширины запрещенной зоны и показано, что в кристаллах с содержанием таллия выше  $4 \cdot 10^{-3}$  вес. % формируется примесная подзона проводимости;

5. При изучении динамики накопления центров окраски под действием УФ излучения получены результаты, прямо свидетельствующие о том, что центры окраски типа (i) и (ii) имеют электрические заряды противоположного знака по отношению к решетке и показано, что ответственным за изменение сцинтилляционных характеристик в радиационно-окрашенных кристаллах CsI(Tl) является центр окраски со структурой в виде комплекса  $(Tl^{2+} v_c^-)$ ;

6. Впервые предложена схема фотоиндуцированных электронных переходов с переносом заряда, адекватно описывающая явление образования центров

окраски в кристалле CsI(Tl) под действием видимого света;

7. Изучены спектрально-кинетические закономерности люминесценции ЦО и основных активаторных центров при оптическом возбуждении переходов в примесную подзону проводимости и показано, что инерционный процесс испускания люминесценции лимитируется передачей энергии центрам свечения с донорного  $6^2P_{3/2}$  уровня  $Tl^0$  центра;

8. Получены прямые экспериментальные свидетельства реализации в радиационно - окрашенном кристалле CsI(Tl) эффективного безызлучательного переноса энергии от основных активаторных центров к (i) центрам окраски посредством индуктивно-резонансного механизма.

**Научная и практическая значимость работы.** Полученные в ходе данной работы данные вносят существенный вклад в понимание процессов создания и эволюции первичных радиационных дефектов в кристаллах CsI(Tl) и могут быть использованы для создания новых сцинтилляторов с улучшенными рабочими характеристиками.

**Защищаемые положения:**

1. Первичными радиационными дефектами, создаваемыми в кристалле CsI(Tl) под действием наносекундных импульсных электронных пучков, являются  $Tl^0$  и  $V_k$  центры окраски; активаторная люминесценция в CsI(Tl) возникает в результате туннельных электронных переходов между основными состояниями  $Tl^0$  и  $V_k$  центров без промежуточной стадии образования околопримесных двухгалоидных экситонов в триплетном спиновом состоянии.

2. Форма сцинтилляционного импульса при температурах вблизи комнатной обусловлена преимущественно двумя типами процессов: нарастающая ветвь определяется созданием излучающих комплексов  $[Tl^0V_k]$  двух структурных морфологий в результате захвата  $V_{kA}$  центрами окраски термически высвобожденных с уровней  $Tl^0$  центров электронов (электронно-рекомбинационный механизм испускания люминесценции); длительность затухания на спадающей ветви определяется временем жизни комплексов  $[Tl^0V_k]$  до спонтанной туннельной излучательной аннигиляции.

3. Внутри запрещенной зоны широкощелевых кристаллов CsI с содержанием таллия выше  $4 \cdot 10^{-3}$  вес.% формируется примесная подзона проводимости, обусловленная  $6^2P_{3/2}$  состоянием  $Tl^0$  центров.

4. Люминесценция центров окраски, ответственная за изменение спектра сцинтилляций в радиационно-окрашенных кристаллах CsI(Tl), обусловлена дырочными центрами со структурой в виде комплекса  $[Tl^{2+}v_c^-]$ . Механизмом образования стабильных при комнатной температуре центров окраски под действи-

ем видимого света в кристалле CsI(Tl) является фотоиндуцированный перенос электронов валентной зоны на уровни ионов таллия, локализованных вблизи анионных либо катионных вакансий.

5. В кристалле CsI(Tl) реализуется эффективный безызлучательный процесс переноса энергии от основных активаторных центров к (i) центрам окраски со структурой  $[Tl^{2+}v_c^-]$  посредством индуктивно-резонансного механизма.

**Апробация работы.** Научные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: II, V и VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2005, 2008, 2009); III Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-ем тысячелетии» (Томск, 2006); XII и XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ» (Томск, 2006, 2007); X Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах ФХП-10» (Кемерово, 2007); XI Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2008); IV Уральском семинаре «Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений ТТД-2008» (Екатеринбург, 2008); 7-й Международной конференции “LUMDETR – 2009” (Краков, Польша); 13-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-14 (Астана, Казахстан, 2009).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения, изложенных на 125 страницах машинописного текста и содержит 51 рисунок и 7 таблиц. Список использованной литературы состоит из 135 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены защищаемые положения и апробация работы.

**В первой главе «Оптические свойства кристаллов CsI(Tl)»** проводится обзор литературных данных по абсорбционным и люминесцентным свойствам кристалла CsI(Tl). Рассматриваются предложенные в различное время механизмы формирования сцинтилляций в видимой области спектра, а также модели наводимых в кристалле радиацией центров окраски.

В результате проведенного литературного обзора выявлено, что, несмотря на большое число работ, единого мнения о природе активаторной люминесценции на данный момент не существует. Также неясны механизмы образования устойчивых при комнатной температуре центров окраски, которые могут создаваться не только высокоэнергетическим, но и видимым излучением. Исходя из этого, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

*Во второй главе «Объекты исследования и техника эксперимента»* описаны объекты исследования и использованные в работе методы исследований с описанием экспериментальных установок. Объектами исследования являются монокристалл CsI(Tl) с различным содержанием таллия, выращенные в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины методом вытягивания на затравку в инертной атмосфере. Изучение процессов создания и эволюции дефектов кристаллической структуры, возникающих под действием импульсных электронных (0,25 МэВ, 1...200 А/см<sup>2</sup>, 15 нс) и лазерных (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nd<sup>3+</sup>, 1080 и 540 нм, 30 нс) пучков, проводилось на импульсном оптическом спектрометре в интервалах значений длин волн 240 – 1100 нм, температуры 78 – 350 К с временным разрешением не хуже 7 нс. Источниками оптического излучения в установках для исследования фотостимулированных эффектов накопления центров окраски, возбуждения люминесценции и объемной проводимости использовались горелка ртутной лампы ДРЛ-80, импульсный лазер ЛГИ-21 и дейтериевая лампа ДДС-400, соответственно.

*В третьей главе «Центры окраски и люминесценция в кристаллах CsI(Tl) при импульсном электронном облучении»* приведены результаты комплексного исследования спектрально-кинетических характеристик транзитного оптического поглощения (ТОП) и люминесценции, наводимых в CsI(Tl) импульсным электронным облучением, а также их зависимости от температуры и плотности возбуждения. На основании полученных данных выработаны представления о механизмах формирования сцинтилляций в данном кристалле.

Спектры ТОП (рис. 1 а) хорошо описываются набором полос с параметрами, соответствующими известным для полос поглощения V<sub>к</sub> центров (полосы при 3,0 и 1,9 эВ), Tl<sup>0</sup> центров (полосы при 1,35 и 2,25 эВ), а также полосы с максимумом при 2,5 эВ и полушириной 0,37 эВ. В спектрах ТОП отсутствуют полосы, которые можно отнести к электронному компоненту автолокализованного экситона (АЛЭ). Первичными дефектами, создаваемыми в кристалле CsI(Tl) под действием электронного облучения, являются, таким образом, пары Tl<sup>0</sup> и V<sub>к</sub> центров окраски.

Спектральный состав импульсной КЛ в видимой области представлен

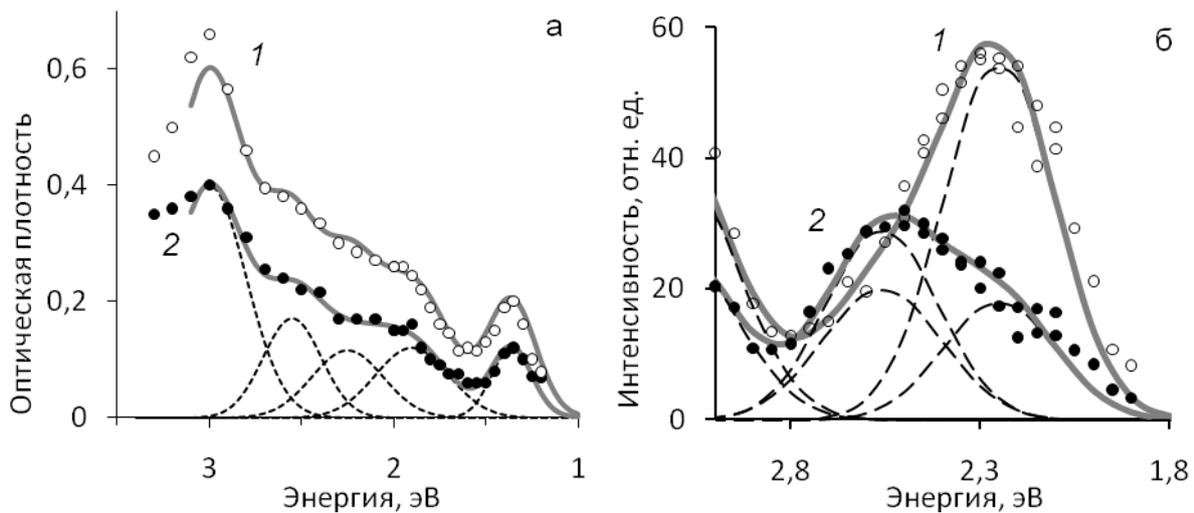


Рис. 1. *a* – спектры оптического поглощения кристалла CsI(Tl), измеренные через 100 нс (кривая 1) и 50 мкс (кривая 2) после импульсного облучения; *б* – спектры катодолуминесценции CsI(Tl) в момент (1) и через 100 нс после (2) импульсного облучения. Измерения при 80 К.

преимущественно полосами при 2,25 и 2,55 эВ (рис. 1 *б*), происхождение которых связывается с излучательной аннигиляцией двухгалоидных околоактивных экситонов двух различных структурных конфигураций. Коротковолновая полоса при 3,1 эВ обусловлена внутрицентровыми излучательными переходами в ионе активатора.

Начальные стадии затухания обоих типов спектров (и ТОП, и КЛ) содержат по две выраженные экспоненциальные стадии с постоянными времени  $\tau_1 = 3$  мкс,  $\tau_2 = 13$  мкс. Этот результат свидетельствует о корреляции между разрушением ЦО, ответственных за наблюдаемое поглощение, и затуханием люминесценции. Установлено также, что значения постоянных времени экспоненциального затухания не зависят от мощности облучения и сделан вывод о мономолекулярной природе релаксационных процессов в микросекундном временном интервале.

Поведение спектров ТОП и КЛ на более поздней стадии затухания в миллисекундном и секундном временных диапазонах при 80 К характеризуется следующими закономерностями. Уменьшение оптической плотности со временем после облучения происходит однородно по всему спектру. Кинетические кривые спада  $D(t)$  не описываются никакой элементарной функцией (рис. 2 *a*), однако их форма хорошо соответствует зависимостям концентрации дефектов от времени, рассчитанным в рамках феноменологической теории многочастичных процессов для случая статической туннельной парной рекомбинации. Затухание люминесценции (рис. 2 *б*) описывается гиперболическим законом с показателями аппроксимации от  $\sim 1$  (1,9 эВ) до  $\sim 2$  (2,6 эВ) и, в отличие от ТОП, происходит неоднородно по спектру: свечение в коротковолновой части спектра

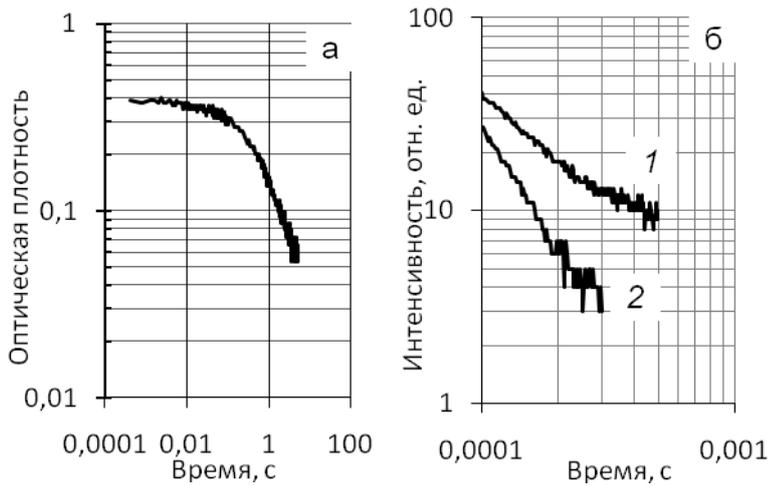


Рис.2. Медленные стадии затухания оптической плотности при 1,4 эВ (а) и люминесценции при 1,9 эВ (1, б) и 2,6 эВ (2, б) после облучения CsI(Tl) при 80 К.

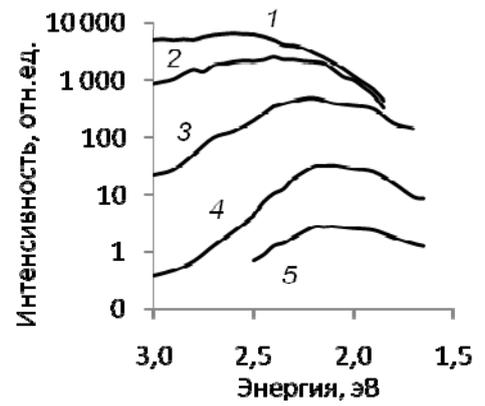


Рис.3. Спектры КЛ CsI(Tl), измеренные с различной временной задержкой относительно импульса облучения при 80 К: 1 –  $10^{-7}$ , 2 –  $10^{-5}$ , 3 –  $10^{-4}$ , 4 –  $10^{-3}$ , 5 –  $10^{-2}$  с.

затухает быстрее, чем в длинноволновой (рис. 2 б). Это приводит к плавному смещению со временем максимума спектра в низкоэнергетическую область (рис. 3), что также является типичным признаком туннельной люминесценции (т.н. « $t$ -сдвиг» спектра). Подтверждением правильности предположения о туннельной природе рекомбинационных процессов является установление нами факта отсутствия влияния температуры на ход кинетических кривых экспоненциального затухания ТОП и КЛ в широком температурном интервале 78 – 170 К (рис. 5).

В целом, совокупность представленных результатов, прямо показывающих, что спектральный состав наводимого электронным облучением оптического поглощения обусловлен  $Tl^0$  и  $V_k$  центрами окраски, разрушение которых сопровождается испусканием люминесценции в полосах при 2,25 и 2,55 эВ, фактически однозначно исключает возможность описания люминесцентного процесса в терминах модели излучательной аннигиляции двухгалоидных окололаллиевых экситонов и позволяет сделать вывод о том, что явления затухания ТОП и КЛ связаны с туннельными излучательными переходами электрона  $Tl^0$  центра в основное состояние  $V_k$  центра аналогично тому, как это происходит в донорно-акцепторных парах в полупроводниках. Согласно модели межпримесной излучательной рекомбинации F.E.Williams, энергия фотонов  $\hbar\omega$  и вероятность (частота)  $p = 1/\tau$  излучательных переходов тем выше, чем меньше расстояние  $r$  между рекомбинирующими партнерами в донорно-акцепторных парах:

$$\hbar\omega = E_g - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (1)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_D$  и  $E_A$  – уровни нейтральных донора и акцептора;  $q$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – относительная статическая диэлектрическая проницаемость среды.

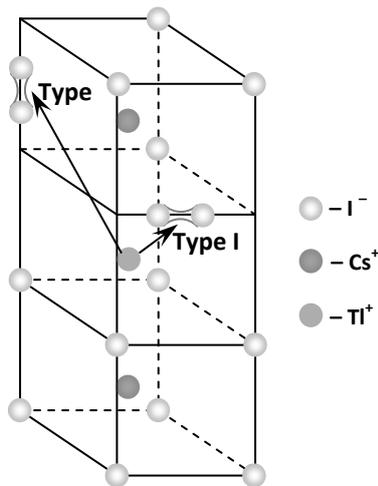


Рис. 4. Модель двух типов близких пар  $[Tl^0 V_k]$  в решетке CsI.

Вероятность излучательного перехода  $D - A$  определяется перекрытием волновых функций электрона и дырки и экспоненциально убывает с увеличением расстояния:

$$p = \tau^{-1} \sim e^{-r/a_B}, \quad (2)$$

где  $a_B$  – боровский радиус носителя заряда.

Согласно (1) и (2), наименьшее время рекомбинации и, соответственно, наибольшую энергию фотонов следует ожидать в случае расположения рекомбинирующих партнеров в соседних узлах кристаллической решетки. В простой кубической решетке кристалла CsI(Tl) такому расположению соответствует один из двух типов геометрической конфигурации комплексов  $[Tl^0 V_k]$ , вид которых показан на рис. 4. В комплексе типа I расстояние между  $Tl^0$  и  $V_k$  центром составляет величину  $r_I = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ , а в комплексе типа II –  $r_{II} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$  ( $a$  – постоянная решетки).

Дискретностью значений  $r_I$  и  $r_{II}$  и обусловлено, по нашему мнению, происхождение двух полос экспоненциально затухающей люминесценции. В соответствии с (1) и (2), полосу при 2,55 эВ с  $\tau = 3$  мкс представляется логичным связать с излучательной рекомбинацией в комплексах  $[Tl^0 V_k]$  типа I, а полосу при 2,25 эВ с  $\tau = 14$  мкс – в комплексах типа II.

При взаимодействии компонентов пар, находящихся на большем взаимном удалении, существенную роль начинает, по-видимому, играть экранировка со стороны разделяющих их ионов, дискретность решетки перестает проявляться и наблюдается лишь плавное «красное» смещение максимума спектра.

Существенное влияние температуры на кинетические характеристики КЛ сказывается при ее увеличении выше 170 К (Рис. 5, 6). С ростом  $T$  в области 170 – 300 К наблюдается резкое сокращение длительности затухания и возникновение инерционной стадии разгорания при временах намного превышающих длительность импульса возбуждения (рис. 6). Ранее возникновение этой стадии связывалось с образованием околоталлиевых экситонов в результате прыжковой диффузии  $V_k$  к  $Tl^0$  центрам, однако проведенные нами эксперименты по варьированию в широких пределах плотности импульсного электронного пучка позволили однозначно установить, что ответственный за стадию нарастания

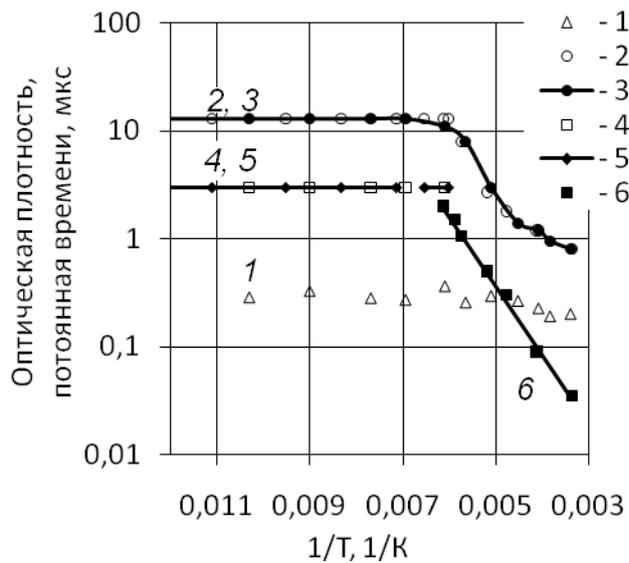


Рис. 5. Температурные зависимости амплитудных значений (1) и постоянных времени спада оптической плотности при 1,4 эВ (2,4); постоянных времени затухания (3,5) и стадии нарастания (6) люминесценции при 2,25 эВ.

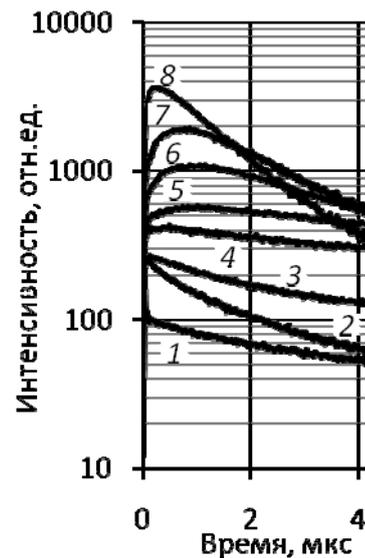


Рис. 6. Осциллограммы вспышек КЛ кристалла CsI:  $4 \cdot 10^{-2}$  вес.% Tl при 2,25 эВ при различных значениях температуры: 1 – 78; 2 – 120; 3 – 155; 4 – 167; 5 – 171; 6 – 189; 7 – 199; 8 – 250 К.

процесс имеет мономолекулярную природу и не связан, следовательно, с рекомбинационной сборкой комплексов  $[Tl^0V_k]$  в результате прыжковой диффузии  $V_k$  к одиночным  $Tl^0$  центрам. Единственным альтернативным механизмом сборки таких комплексов является захват термически освобожденных с одиночных  $Tl^0$  центров электронов на комплексы  $[Tl^+V_k]$  ( $V_{kA}$  центры). В таком представлении время экспоненциального нарастания  $I(t)$  имеет смысл времени жизни электрона на  $P$ -уровне  $Tl^0$  центра до его термического освобождения. Время жизни ( $\tau_{rise}$ ) связано с температурой следующим образом:

$$\tau_{rise} = \frac{1}{p} = (\omega \cdot e^{-E_a/kT})^{-1}, \quad (3)$$

Здесь  $p$  – вероятность термической ионизации  $Tl^0$  центра,  $\omega$  – частотный фактор;  $E_a$  – энергия термической активации процесса. Найденное из наклона зависимости 6 на рис. 5 значение энергии термической активации  $E_a = 0,13 \pm 0,01$  эВ имеет простой физический смысл энергетического зазора между основным  $6^2P_{1/2}$  состоянием  $Tl^0$  центра и дном зоны проводимости, роль которой в кристаллах с высоким содержанием активатора выполняет, по нашим представлениям, примесная подзона таллия.

**В четвертой главе «Фотоиндуцированные процессы с переносом заряда в кристалле CsI(Tl)»** приводятся экспериментальные результаты исследования высоковозбужденных состояний короткоживущих центров окраски методом двухкаскадного возбуждения, а также сравнительных исследований спектров

возбуждения фотопроводимости в кристаллах с различным содержанием активатора.

При двухкаскадном возбуждении облучение кристалла лазерным импульсом (1080 нм), который приходится на длинноволновый край полосы поглощения при 1,35 эВ, обусловленной, возбуждением переходов из основного  $6^2P_{1/2}$  в возбужденное  $6^2P_{3/2}$  состояние  $Tl^0$  центра, приводит к уменьшению оптической плотности в полосе поглощения  $Tl^0$  центров (рис. 7 а). Процесс разрушения центров после лазерного воздействия описывается такой же временной зависимостью, что и после облучения первым, электронным, импульсом, и содержит экспоненциальные компоненты с  $\tau = 3$  и 13 мкс. Эти компоненты обусловлены спонтанной излучательной аннигиляцией комплексов  $[Tl^0V_k]$  двух структурных морфологий. Так как к моменту действия лазерного импульса большая часть таких комплексов уже разрушена, и в кристалле содержатся преимущественно

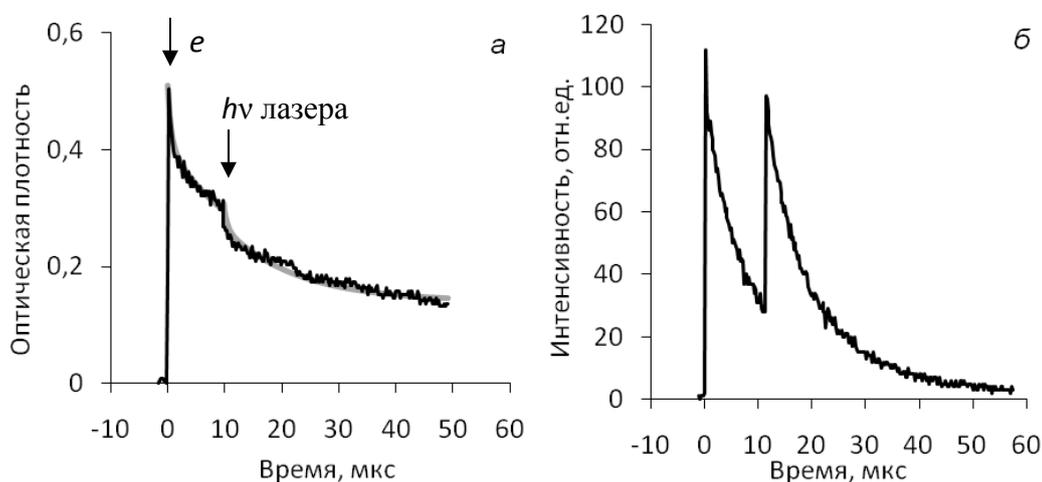


Рис. 7. Кинетические кривые оптической плотности при 1,6 эВ (а) и люминесценции при 2,25 эВ (б) CsI(Tl) при последовательном возбуждении электронным пучком и лазерным излучением 1080 нм при 80 К.

изолированные друг от друга  $Tl^0$  и  $V_k$  центры, то возникновение этих компонент следует считать обусловленным фотоиндуцированным переносом электронов от изолированных  $Tl^0$  центров на  $V_{kA}$  центры с образованием комплексов  $[Tl^0V_k]$ .

К такому же выводу приводят и результаты люминесцентных измерений при каскадном возбуждении (рис. 7 б). Крутой фронт нарастания импульса говорит о существовании малоинерционного механизма образования связок  $[Tl^0V_k]$  под действием низкоэнергетического лазерного излучения.

Прямая экспериментальная проверка гипотезы о существовании примесной подзоны проводимости внутри запрещенной зоны кристаллов CsI(Tl) была сделана на основе сравнительных исследований спектров возбуждения фотопроводимости в кристаллах с различным содержанием активатора. Измерения

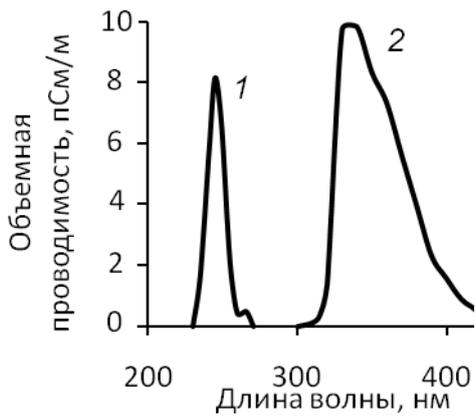


Рис. 8. Спектры возбуждения объемной фотопроводимости кристаллов CsI с содержанием Tl 0,00015 вес. % (1) и 0,05 вес. % (2).  $T_{изм} = 295$  К.

поглощения  $Tl^+$  центров и является прямым доказательством существования в кристаллах CsI(Tl) примесной подзоны проводимости.

Приведенные выше результаты, демонстрирующие пространственный перенос электронов при оптическом возбуждении переходов  $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$  в  $Tl^0$  центрах при 80 К, позволяют считать ответственным за проводящее состояние кристалла именно возбужденный  $6^2P_{3/2}$  уровень  $Tl^0$  центра.

В пятой главе «Образование центров окраски в CsI(Tl)» представлены результаты сравнительного изучения оптико-абсорбционных характеристик центров окраски, создаваемых в кристалле CsI(Tl) высокодозным  $\gamma$ -облучением и фотонами с энергией значительно меньшей ширины запрещенной зоны кристалла.

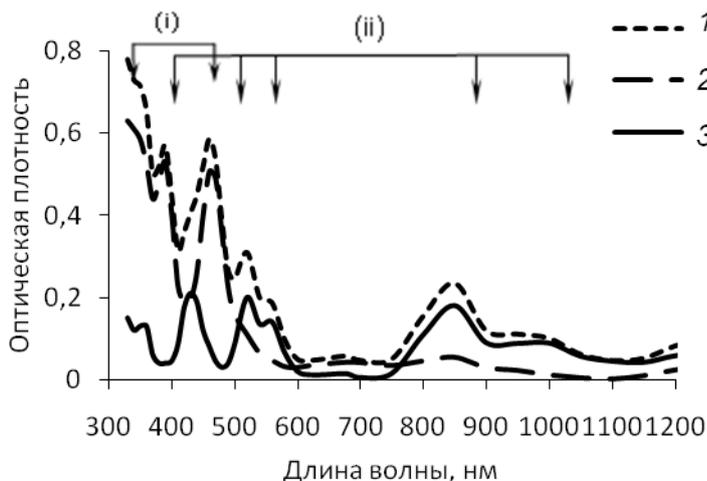


Рис. 9. Спектры оптического поглощения кристаллов CsI(Tl):  $\gamma$ -облученного (1), обесцвеченного светом 436 нм (2) и отожженного при 450 К (3).

тока проводились по нашей просьбе коллегами из Института сцинтилляционных материалов НАН Украины (г. Харьков).

В кристаллах с низким (0,00015 вес. %) содержанием таллия проводимость возникает под действием света из области края фундаментального поглощения CsI (2 на рис. 8). В кристаллах с высоким (0,05 вес. %) содержанием таллия максимум спектра возбуждения проводимости приходится на 330 нм (1 на рис. 8), что соответствует длинноволновому краю А-полосы

В спектре наведенного  $\gamma$ -радиацией ( $^{60}Co$ ,  $1 \cdot 10^6$  Гр) оптического поглощения образца CsI(Tl), измеренного при 295 К, наблюдаются полосы ЦО двух типов, обозначаемых (i) и (ii) (рис. 9, 1.). Центры (ii) типа фотонеустойчивы и могут быть полностью разрушены светом из области полосы поглощения этих центров при 436 нм (2 на рис. 9). Термически неустойчивые (i) центры разрушаются

при отжиге при 450 К (3 на рис. 9). В спектрах термически обесцвеченных кристаллах, по сравнению с необлученными, наблюдается сдвиг края спектра поглощения в длинноволновую сторону. Этот эффект связывается нами с влиянием кулоновского поля наведенных  $\gamma$ -облучением собственных дефектов, таких как анионные и катионные вакансии, на уровни валентных электронов и уровни Р-состояния  $Tl^+$  центров. Действительно, при создании вакансии в ближайшем окружении  $Tl^+$  центра следует ожидать понижения уровня  $P(Tl^+)$  в связке  $(Tl^+v_a^+)$  и повышения уровней энергии валентных электронов в связках  $(Tl^+v_c^-)$ . В обоих случаях ожидается возникновение разрешенных переходов с поглощением фотонов в более длинноволновой области по сравнению с необлученным кристаллом (см. рис. 10).

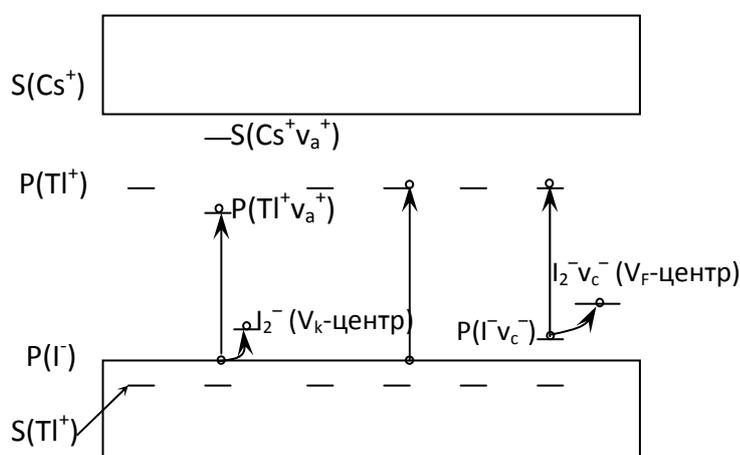


Рис. 10. Зонная диаграмма кристалла CsI(Tl), содержащего одиночные вакансии анионов ( $v_a^+$ ) и катионов ( $v_c^-$ ). Стрелками показаны разрешенные электронные переходы с поглощением фотонов из ближней УФ области.

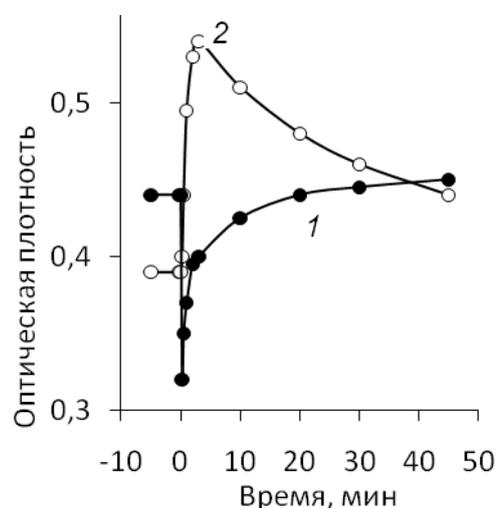


Рис. 11. Кривые изменения оптической плотности после УФ облучения (365,4 нм) в течение минуты:

- 1 – при 2,69 эВ (центры (i)),
- 2 – при 2,88 эВ (центры (ii)).

Обесцвеченные высокотемпературным отжигом образцы при длительном хранении на свету вновь приобретали окраску, сопоставимую по интенсивности с наведенной  $\gamma$ -радиацией. Изучение динамики накопления ЦО в режиме импульсно-периодического воздействия излучения ближнего УФ-диапазона показало, что кинетические кривые изменения оптической плотности (рис. 11) имеют две стадии. Первая стадия быстрого роста является общей для обоих типов центров. На протяжении медленной (многие десятки минут) стадии происходит уменьшение избыточного по отношению к исходному числу (ii) центров при синхронном нарастании числа (i) центров.

Инверсный ход зависимостей 1 и 2 на рис. 11 является серьезным аргументом в пользу заключения о том, что центры типов (i) и (ii) несут электриче-

ские заряды противоположного знака. Структура (ii) центра в настоящее время представляется в виде комплекса  $\text{Tl}^0\text{V}_a^+$ , в котором избыточный отрицательный заряд  $\text{Tl}^0$  центра компенсируется анионной вакансией.

Природа ЦО (i) типа до настоящего времени не установлена, хотя именно эти центры являются ответственными за изменение сцинтилляционных характеристик радиационно-облученных кристаллов  $\text{CsI}(\text{Tl})$ .

Учитывая полученные данные, показывающие, что ЦО (i) и (ii) имеют противоположные знаки, структуру центров типа (i) логично представить в виде антиморфного по отношению к (ii) центру комплекса  $\text{Tl}^{2+}\text{V}_c^-$ , в котором избыточный по отношению к решетке заряд  $\text{Tl}^{2+}$  центров стабилизируется отрицательно заряженными катионными вакансиями. Этот комплекс ориентирован в решетке по оси  $\text{C}_4$ , что хорошо согласуется с литературными данными.

*В шестой главе «Люминесценция ЦО в сильнооблученных кристаллах  $\text{CsI}(\text{Tl})$ »* приведены результаты исследования закономерностей люминесценции ЦО при электронном и импульсном оптическом возбуждении. Предложен механизм, позволяющий объяснить явление возбуждения люминесценции светом ближнего УФ диапазона.

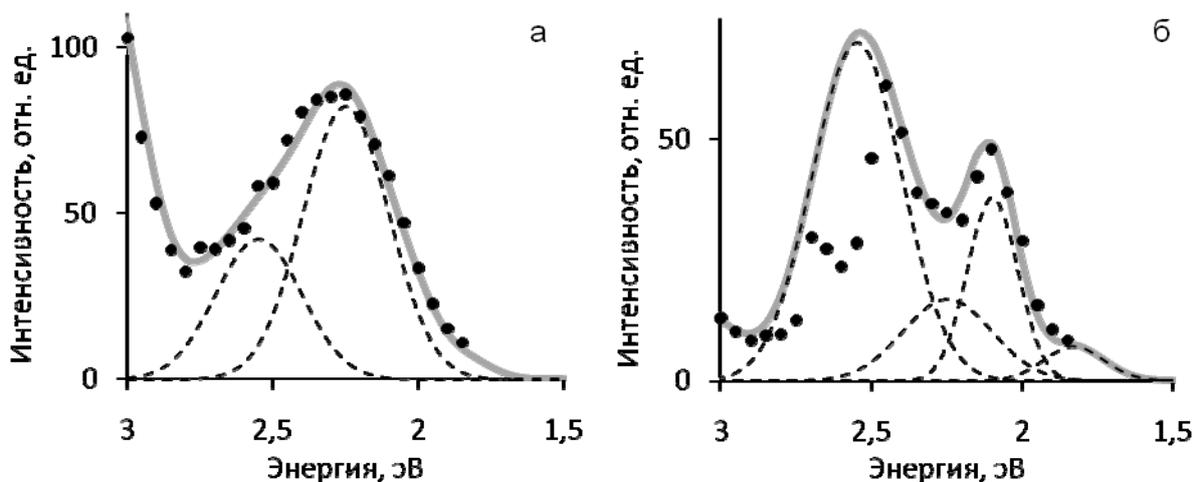


Рис. 12. Спектры КЛ, измеренные в момент окончания импульса облучения при 80 К: *а* – необлученный образец, *б* – окрашенный  $\gamma$ -облучением.

Сопоставление спектров КЛ в исходном не облучавшемся и  $\gamma$ -окрашенном образцах (*а* и *б* на рис. 12) позволяет выявить следующие изменения, вызванные центрами окраски:

- в спектре катодолюминесценции окрашенных кристаллов появляется новая полоса с максимумом при 2,1 эВ и полушириной 0,2 эВ. Полоса с такими параметрами наблюдалась ранее в спектрах фотолюминесценции окрашенных кристаллов и считается обусловленной центрами окраски (i) типа;
- профиль спектра эмиссии окрашенного кристалла искажен глубоким уз-

ким провалом в области 2,59 эВ, соответствующей максимуму одной из полос поглощения (i) центров.

Окрашивание кристалла приводит к сокращению длительности люминесценции, особенно на начальных стадиях. Значения постоянных времени затухания свечения в полосах 2,25 и 2,55 эВ сокращаются с 13 и 3,6 мкс до 10 и 3,0 мкс, соответственно. Кривая затухания катодолюминесценции при 2,1 эВ (рис. 13), хорошо описывается тремя экспонентами с постоянными времени 1,0, 3,0 и 10,0 мкс. Сокращение времени затухания свечения комплексов  $[Ti^0V_k]$  в

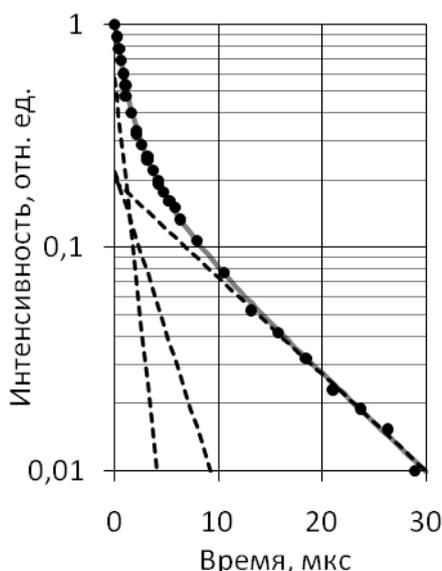


Рис. 13. Кинетика затухания катодолюминесценции  $\gamma$ -облученного кристалла при 2,1 эВ (80 К).

окрашенном кристалле, а также присутствие в кинетике затухания люминесценции (i) центров временных компонентов, типичных для люминесценции  $Ti^+$  центров, свидетельствуют о возможности безызлучательной передачи энергии центрам окраски от возбужденных активаторных  $Ti^+$  центров.

Возникновение провала в спектре на рис. 12 б, как показали расчеты, не связано с реабсорбцией люминесценции  $Ti^+$  центров центрами окраски (i) типа. Кроме того, контур провала соответствует именно спектру возбуждения люминесценции в полосе 2,1 эВ, а не спектру поглощения облученного кристалла. Поэтому мы считаем, что причиной обсуждаемых эффектов

является передача энергии от комплексов  $[Ti^0V_k]$  к ЦО (i) типа по более эффективному, чем перепоглощение, резонансному механизму. Как показали выполненные оценки, в использованных нами мощностных режимах возбуждения среднее расстояние между активаторным центром в возбужденном состоянии (донор) и центром окраски (акцептор) составляет величину около 100 – 200 нм, что соответствует выполнению условия реализации индуктивно-резонансного механизма передачи энергии.

При изучении характеристик люминесценции, возбуждаемой импульсами лазерного излучения (337 нм, 15 нс), наблюдались закономерности, которые можно обобщить следующим образом (см. рис. 14):

- Заселение излучательных состояний ЦО после окончания импульса возбуждения обусловлено реализацией двух процессов: атермического и термически активированного с энергией активации 0,035 эВ при не зависящем от температуры характеристическом времени затухания люминесценции ЦО.

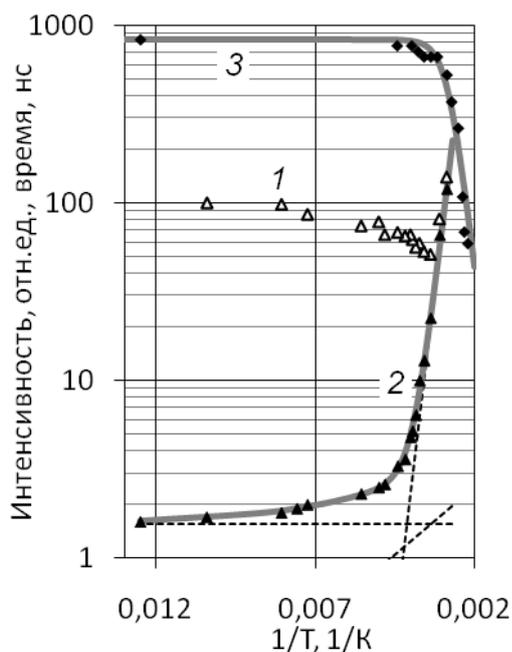


Рис. 14. Температурные зависимости амплитудных значений интенсивности люминесценции неокрашенного кристалла при 2,25 эВ (1) и через 100 нс после окончания импульса облучения 337 нм (2), 3 – температурная зависимость постоянной времени затухания люминесценции.

- Увеличение интенсивности люминесценции  $\text{Tl}^+$  центров с ростом  $T$  характеризуется энергией термической активации 0,35 эВ и сопровождается пропорциональным сокращением постоянной времени затухания (зависимости 2, 3 на рис. 14).

Собственные времена жизни  $\text{Tl}^{2+} \nu_c^-$  и  $\text{Tl}^+$  центров в излучательных состояниях составляют величину около 10 нс, поэтому происхождение медленно затухающего компонента и синхронный характер затухания свечения центров обоих типов следует связать с существованием некоторого общего для них канала медленного заселения излучательных состояний центров путем передачи энергии с некоторого высоковозбужденного донорного уровня. Этот уровень способен создаваться фотонами с энергией из области А-полосы поглощения  $\text{Tl}^+$  центров и имеет представленную кривой 3 на рис. 14 температурную зависимость времени жизни. Учитывая, что облучение  $\text{CsI}(\text{Tl})$  светом

ближнего УФ диапазона сопровождается явлениями переноса заряда и, в частности, созданием  $\text{Tl}^0$  центров, а также тот факт, что люминесценция основных активаторных центров может возникать при оптическом возбуждении частично разрешенных переходов  $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$  в  $\text{Tl}^0$  центре, для описания наблюдаемых закономерностей нами привлекаются процессы с участием основного и возбужденного состояний  $\text{Tl}^0$  центра и возникновение медленно затухающей ( $\tau = 0,9$  мкс) стадии в кинетике люминесценции связывается нами с частично разрешенными излучательными переходами  $X \rightarrow \Phi$  в  $\text{Tl}^0$  центре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований с использованием методов импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением впервые изучены закономерности создания и эволюции первичных радиационных дефектов при облучении кристаллов  $\text{CsI}(\text{Tl})$  импульсными пучками ускоренных электронов и лазерного излучения, а также накопления ЦО под действием оптического излучения ближнего УФ диапазона,

влияние наводимых облучением ЦО на люминесцентные свойства CsI(Tl).

**Основные результаты и выводы работы** заключаются в следующем:

1. При исследовании спектрально-кинетических характеристик короткоживущих центров окраски и люминесценции, наводимых в активированных таллием кристаллах иодистого цезия при облучении импульсными электронными пучками, установлено, что первичными радиационными дефектами в кристалле CsI(Tl) являются  $Tl^0$  и  $V_k$  центры окраски.

2. На основе сопоставительного анализа кинетики затухания катодолюминесценции и переходного оптического поглощения в широком температурном интервале 78 – 300 К установлено, что активаторная люминесценция в CsI(Tl) возникает в результате туннельных электронных переходов между основными состояниями  $Tl^0$  и  $V_k$  центров. Длительность экспоненциального затухания люминесценции определяется временем жизни комплексов  $[Tl^0V_k]$  двух структурных морфологий до спонтанной излучательной аннигиляции, без промежуточной стадии образования пертурбированных ионами  $Tl^+$  экситонов  $(I_2^-e^-)^*$  в триплетном спиновом состоянии.

3. При исследованиями влияния температуры и плотности импульсного пучка электронов на характеристики люминесценции установлено, что возникновение инерционной стадии разгорания при  $T > 170$  К не связано с созданием околопримесных двухгалоидных экситонов в результате прыжковой миграции  $V_k$  к  $Tl^0$  центрам (дырочно-рекомбинационный механизм), как это считалось ранее, а обусловлено образованием комплексов  $[Tl^0V_k]$  в результате захвата термически высвобожденных в 6Р (Tl) подзону проводимости электронов  $Tl^0$  центров на комплексы  $[Tl^+V_k]$  (электронно-рекомбинационный механизм).

4. Выполненными впервые исследованиями спектров возбуждения объемной проводимости кристаллов CsI(Tl) установлен факт возникновения внутреннего фотоэффекта под действием фотонов из области 2,9 – 4,0 эВ и получены тем самым прямые экспериментальные свидетельства существования в этих кристаллах примесной подзоны проводимости.

5. Условием формирования примесной подзоны проводимости является взаимное перекрытие волновых функций 6Р состояния таллия. Показано, что соответствующее выполнению этого условия критическое значение расстояния между ионами примеси находится внутри диапазона (6 – 38) нм.

6. При изучении влияния  $\gamma$ -облучения и высокотемпературного отжига на спектры оптического поглощения кристаллов CsI(Tl) обнаружен эффект «длинноволнового смещения» края поглощения  $Tl^+$  центров. Этот эффект связывается с влиянием анионных и катионных вакансий, наведенных облучением, на энер-

гетические уровни ионов ближайшего окружения. Предложена схема электронных переходов, впервые позволяющая объяснить возможность окрашивания кристаллов CsI(Tl) под действием дневного света.

7. При изучении динамики накопления ЦО под действием УФ излучения получены результаты, прямо свидетельствующие о том, что ЦО типа (i) и (ii) имеют электрические заряды противоположного знака по отношению к решетке. Предложена модель (i) центров в виде комплекса  $(\text{Tl}^{2+} \text{v}_c^-)$ , в котором избыточный положительный заряд иона  $\text{Tl}^{2+}$  компенсируется отрицательным зарядом катионной вакансии.

8. Получены экспериментальные свидетельства реализации в окрашенном кристалле CsI(Tl) эффективного безызлучательного переноса энергии от основных активаторных центров к (i) центрам окраски посредством индуктивно-резонансного механизма, а именно: возникновение провала в спектре излучения основных активаторных центров при 80 К, сокращение времен жизни комплексов  $\text{Tl}^0 \text{V}_k$  типа I и II, появление интенсивной полосы свечения (i)-центров, в кинетике затухания которой содержатся те же временные стадии, что и в затухании люминесценции основных активаторных центров.

9. Предложена модель процессов, адекватно описывающая набор данных, полученных при изучении спектрально-кинетических характеристик импульсной фотолюминесценции ЦО, предполагающая, что свечение ЦО обусловлено передачей энергии с общего для них донорного уровня Ф состояния  $6^2\text{P}_{1/2}$   $\text{Tl}^0$  центра, а свечение основных активаторных центров – передачей энергии с уровня X состояния  $6^2\text{P}_{3/2}$   $\text{Tl}^0$  центра.

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мелешко А.А., Яковлев В.Ю. Импульсная катодолюминесценция монокристаллов CsI(Tl) // Материалы II Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 16-20 мая 2005. – С. 60 – 62.

2. Мелешко А.А., Яковлев В.Ю. Фотолюминесценция в кристаллах CsI(Tl) // Материалы III Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии». – Томск, 2006. – С. 86 – 88.

3. Яковлев В.Ю., Мелешко А.А. Свойства радиационных центров окраски в кристаллах CsI(Tl) // Материалы XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ». – г. Томск, 27 – 31 марта 2006 г. – Т. 1. – С. 121–123.

4. Мелешко А.А., Трефилова Л.Н., Яковлев В.Ю. Центры окраски в сильно-облученных кристаллах CsI(Tl) // Материалы XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ». – Томск, 26-30 марта 2007. – Т. 2. – С. 153 – 155.
5. L.Trefilova, B.Grinyov, V.Alekseev, I.Golub, V. Yakovlev, Meleshko A.A. Peculiarity of energy transfer in irradiated CsI(Tl) crystal // Известия вузов. Физика. – 2006. – № 10. Приложение. – С. 141–144.
6. L.Trefilova, B.Grinyov, V.Alekseev, I.Golub, V. Yakovlev, Meleshko A.A. The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation // Radiation Measurements. – 2007. – №42. – С. 839–842.
7. Мелешко А.А., Трефилова Л.Н., Яковлев В.Ю. Центры окраски и люминесценция в сильнооблученных кристаллах CsI(Tl) // Материалы Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)». – Кемерово, 10-12 октября 2007 г. – Т. 1. – С. 99 – 102.
8. Alekseev V., Golub I., Grinberg M., Grinyov B., Korniylo A., Meleshko A.A., Trefilova L., Yakovlev V. Resonant interaction of defects in irradiated CsI(Tl) crystals // Optical Materials. – 2008. – №30. – С. 711–713.
9. Yakovlev V., Meleshko A.A., Trefilova L. Color centers in heavily irradiated CsI(Tl) crystals // Journal of Luminescence. – 2008. – №128. – С. 1447–1453.
10. Мелешко А.А., Яковлев В.Ю. Импульсная фотолюминесценция  $\gamma$ -окрашенных кристаллов CsI(Tl) // Материалы V Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 20-23 мая 2008. – С. 62 – 64.
11. Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V., Mitichkin A., Yakovlev V.Yu., Meleshko A. Photo- and radiation-stimulated processes in CsI(Tl) crystals // IEEE Transactions on Nuclear Science, 2008. Т. 55. – №3 – С. 1–7.
12. Мелешко А.А., Трефилова Л.Н., Яковлев В.Ю. Время-разрешенная оптическая спектроскопия кристаллов CsI(Tl) // Тезисы докладов IV Уральского семинара «Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений (ТТД-2008)». Екатеринбург, 13-14 ноября 2008 г.: УГТУ-УПИ, 2008. – С. 89–90.
13. Yakovlev V., Trefilova L., Meleshko A.A. Time-resolved optical spectroscopy of CsI(Tl) crystals by pulsed electron beam irradiation // Journal of Luminescence. – 2009. – №129. – С. 790–796.
14. Яковлев В.Ю., Трефилова Л.Н., Мелешко А.А., Ганжа Ю.С. Природа процессов люминесценции в CsI(Tl) при возбуждении импульсным электронным пучком // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 8/2. – С. 235 – 238.

15.Гринев Б., Трефилова Л., Кудин А., Алексеев В, Овчаренко Н., Шпилинская А., Яковлев В., Мелешко А. Роль активатора в образовании радиационных дефектов, ответственных за послесвечение CsI(Tl) // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 8/2. – С. 34 – 37.