## АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК 539.2:535.37

#### ЭСАНОВ ЗАФАР УТКИРОВИЧ

# ВЗАИМОСВЯЗЬ И ВЗАИМООБУСЛОВЛЕННОСТЬ СТРУКТУРНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

#### ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Научный руководитель: Нуритдинов Иззатилло, доктор физико-математических наук, профессор

Ташкент-2019

### оглавление

	Стр
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ,	
СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
І. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И	
РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ	
R <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	17
§1.1. Синтез и физические свойства оксиортосиликатов	17
§1.2. Кристаллическая структура ортосиликатов редкоземельных	
элементов	19
§1.3. Зонная структура кристаллов оксиортосиликатов	23
§1.4. Спектральные характеристики редкоземельных примесей в	
кристаллах R <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	26
§1.5. Радиационно-стимуллированые процессы в иттриевых и	
редкоземельных оксиортосиликатах	29
§1.5.1. Экспериментальные исследования электронных	
возбуждений кристаллов оксиортосиликатов	29
§1.5.2. Радиационные дефекты в кристаллах оксиортосиликатов	
иттрия и редкоземельных элементов	32
§1.6. Применение кристаллов оксиортосиликатов	35
§1.7. Анализ литературного материала о радиационных процессах	
в кристаллах силикатов иттрия и редкоземельных элементов и	
обоснование задач исследования	37
II. ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА	
ЭКПЕРИМЕНТОВ	40
§ 2.1 Выбор объектов для исследования и способ получения	
кристаллов	40
§2.2 Методика экспериментов	40

§2.2	. Облучение кристаллов 41
§2.2	2. Исследование спектров оптического поглощения 41
§2.2	Исследования люминесцентных свойств материалов 42
§2.2	Термо- и фотопреобразование центров окраски облученных
крис	аллов 42
§2.2	Исследование спектрометрические свойства кристаллов 42
III. И	СЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
СТРУКТ	РНЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВУ $_2$ SiO $_5$ И Lu $_2$ SiO $_5$ 46
§ 3.1	Спектры поглощения радиационно-наведенных дефектов
в не	егированных кристаллах Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> и Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 46
§3.2	Ротолюминесценция облученных γ- лучами и нейтронами
неле	ированных кристаллов оксиортосиликатов иттрия и лютеция 54
§3.3	Гаммалюминесцентные свойства кристаллов Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> и
$Lu_2S$	O <sub>5</sub>
Выв	ды по главе 3 64
IV. ВЛИ	ІНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ХАРАКТ	ЕРИСТИКИ ПРИМЕСЕЙ Се В КРИСТАЛЛАХ
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> и	u <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
§4.1	Абсорбционные характеристики термообработанных и
облу	енных образцов
§4.2	Влияние восстановительной термообработки и облучения на
люм	несцентны характеристики кристаллов Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Се и
$Lu_2S$	O <sub>5</sub> :Ce
§4.3	Изменение координации центров Ce <sup>3+</sup> в кристаллах Re <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
при	ейтронном облучении и термообработке 75
Выв	ды по главе 4 80
V. PAДI	АЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ОБЛУЧЕННЫХ
КРИСТА	ІЛАХ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ 81
§5.1	Структурные дефекты в кристаллах Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 81
§5.2	Фото и гаммалюминесценция нейтронно-облученных
-	

образцов кристалла силиката гадолиния	84
§5.3. Спектрометрические исследования кристаллов YSO:Ce <sup>3+</sup> и	
GSO:Ce <sup>3+</sup>	90
Выводы по главе 5	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	96

# СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

ОП- оптическое поглощение;

- ПП полоса поглощения;
- ПДП полоса дополнительного поглощения;
- ФЛ фотолюминесценция;
- СВ спектр возбуждения
- ГЛ- гаммалюминесценция;
- Рад единица измерения поглощенной дозы;
- γ гамма лучи;
- АЛД автолокализованная дырка;
- V<sub>k</sub>- центр двухузельная автолокализованная дырка;
- АЛЭ автолокализованный экситон;
- V<sub>k</sub> + е<sup>-</sup> двухузельный автолокализованный экситон;
- λ длина волны излучения, нм;
- nm (нм) единица измерения расстояния, 1 нм = 10<sup>-9</sup> см;
- I интенсивность;
- I<sub>отн</sub> относительная интенсивность;
- D оптическая плотность;
- ΔD изменение оптической плотности;
- D<sub>γ</sub> доза гамма облучения, рад;
- ФО фотообесцвечивание;
- ТО термообесцвечивание;
- ЦО центр окраски;

#### введение

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время одной из важных проблем современной радиационной физики твердого является разработка новых модифицирование тела И существующих материалов для применения в различных сферах человеческой жизни. Кристаллы оксиортосиликатов иттрия Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и редкоземельных элементов R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (R – Lu, Gd) являются превосходными многофункциональными Активированные оптическими материалами. редкоземельными или переходными элементами кристаллы R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> обладают высоким выходом люминесценции, коротким временим затухания, и применяются как отличный сцинтиллятор для регистрации высокоэнергетических ядерных излучений. Эти кристаллы являются одними из лучших кандидатов для твердотельных лазеров, оптической памяти, люминесцентных материалов для цифровых рентгеновских систем.

В настоящее время во всем мире уделяется большое внимание исследованиям структурных и примесных дефектов в оксидных материалах, в том числе в кристаллах  $R_2SiO_5$ , так как свойства кристаллов сильно зависят от наличия в их объеме структурных дефектов. В этом плане исследование взаимосвязи и взаимообусловленности структурных и примесных центров в кристаллах  $R_2SiO_5$  является актуальной и востребованной.

В Республике уделяется большое внимание разработке фундаментальных основ изготовления различных приборов и оборудований для отраслей экономики, а также проведению фундаментальных исследований на мировом уровне. Направления этих фундаментальных исследований, имеющих большое значение для развития науки нашей страны и её дальнейшего практического применения, отражены в Стратегии<sup>1</sup> действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 г.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, в определенной степени соответствуют задачам, предусмотренным в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 гг.» от 7 февраля 2017 года, Постановлениях Президента Республики Узбекистан №ПП-3682 «О мерах по дальнейшему совершенствованию системы практического внедрения инновационных идей, технологий и проектов» от 27 апреля 2018 года, №ПП-3698 «О дополнительных мерах по совершенствованию механизмов внедрения инноваций в отрасли и сферы экономики» от 7 мая 2018 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование проведено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан II. "Энергетика, энерго- и ресурсосбережение".

Степень изученности проблемы. В настоящее время в мире проводятся многими учеными, в том числе российскими (П.П.Феофилов, Х.С. Богдасаров, А.А.Каминский, Б.В.Щульгин), американскими (C.L.Melcher, J.D.Naud), японскими (H.Suzuki, H. Matsumura, S. Watanabe, O. Nakamura, T. Ito.), (Souriau J.C.), швейцарскими французскими (J. Felsche), украинскими (Н.Н.Заброда, А.Ю.Бояренцев), узбекскими (Ш.А.Вахидов, И.Нуритдинов, Х.Т.Назаров) и другими исследователями широкомасштабные исследования по синтезу и изучению структуры, спектрально-люминесцентных и радиационных характеристик нелегированных активированных И переходными И редкоземельными элементами монокристаллов оксиортосиликатов иттрия и редкоземельных элементов, пригодных для применения в качестве матриц для генерации лазерного излучения, сцинтилляционных материалов с высоким световыходом для рентгеновской томографии, дозиметрии ионизирующих излучений и датчиков для ядерной физики.

В результате этих исследований разработаны методы синтеза крупных монокристаллов оксиортосиликатов иттрия и редкоземельных элементов, что

способствовало достаточно надежно исследовать их спектральнолюминесцентные, лазерные и сцинтилляционные характеристики.

Однако на сегодняшний день имеется очень мало сведений 0 характеристиках собственных дефектов структурных В кристаллах оксиортосиликатов иттрия И редкоземельных элементов, остаются недостаточно выясненными вопросы участия электронных возбуждений в создании структурных дефектов, не установлены закономерности взаимосвязи и взаимообусловленности собственных и примесных дефектных состояний.

Связь темы диссертационного исследования с планами научноисследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики АН РУз по темам: Ф2-ФА-Ф118 «Закономерности радиационно-стимулированных явлений в оксидных и фторидных твердотельных материалах, применяемых в качестве детекторов ионизирующих излучений» (2012-2016), ОТ-Ф2-23 «Особенности генерационных и рекомбинационных процессов в широкозонных оксидных и фторидных твердотельных материалах» (2017-2020).

Целью исследования является установление закономерностей взаимосвязи и взаимообусловленности структурных и примесных дефектных центров в оксидных твердотельных силикатных кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

#### Задачи исследования:

исследовать спектрально-люминесцентные и сцинтилляционные характеристики оксиортосиликатов иттрия, лютеция и гадолиния;

определить закономерности влияния специальных активаторов на спектрально-люминесцентные, радиационные и сцинтилляционные свойства исследуемых материалов;

идентифицировать природу собственных и примесных радиационных дефектов в объектах исследования;

установить закономерности влияния различных видов облучения и окислительно-восстановительной термообработки на спектральнолюминесцентные характеристики кристаллов;

разработать рекомендации по улучшению оптических, люминесцентных и сцинтилляционных характеристик материалов.

Объектами исследования являются нелегированные и легированные примесью церия кристаллы оксиортосиликатов R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (R=Y,Gd,Lu).

Предметом исследования являются радиационно-стимулированные явления в нелегированных и легированных церием монокристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

**Методы исследования:** спектрофотометр, гаммалюминесценция, фотолюминесценция.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработана методика спектрального разделения примесей, находящихся в конфигурационных В различных состояниях структуре кристаллов, экспериментально установлено, что в кристаллах  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> центры Cel обусловлены кислородными шестивершинниками, Се2 центры – кислородными семивершинниками, кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> центры Ce1 обусловлены В Ce2 семивершинниками, центры кислородными кислородными девятивершинниками;

установлено, что при низких дозах гамма (до  $10^6$  Рад) или нейтронного (до флюенсов  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup>) облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки (1 ч. при температуре 700°С) в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се происходит увеличение выхода свечения ионов Ce<sup>3+</sup>, обусловленное возрастанием количества трехвалентных ионов церия, за счет перехода Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup>;

показано, что при высоких дозах облучения гамма лучами (D>10<sup>6</sup> Рад) или флюенсом нейтронов ( $\Phi$ >10<sup>14</sup> н/см<sup>2</sup>), а также при повышении температуры и времени восстановительной термообработки (t>1ч при температурах> 700°С) в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> создаются собственные дефекты, при этом часть

атомов кислорода уходит из окружения катионов Si<sup>4+</sup>, Y<sup>3+</sup>и Lu<sup>3+</sup>, создаются анионные вакансии в кремний-кислородных тетраэдрах, происходят валентноконфигурационные изменения в структуре кристаллов вокруг ионов Y<sup>3+</sup> и Lu<sup>3+</sup>;

определены механизмы валентно-конфигурационных преобразований примесных цериевых центров и идентифицирована природа некоторых структурных дефектов в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

#### Практические результаты исследования заключаются в следующем:

найдены оптимальные условия облучения кристаллов  $Y_2SiO_5$ ,  $Lu_2SiO_5$  и  $Gd_2SiO_5$  гамма - или нейтронным излучениями, а также термообработки в восстановительных средах, при которых выход сцинтилляции кристаллов увеличивается до 10%;

установлены предельные дозы радиационной стойкости сцинтилляторов к воздействию нейтронного облучения: показано, что сцинтилляторы на основе кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се являются радиационно стойкими до флюенса нейтронов 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>, а кристаллы Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се – до флюенса 3x10<sup>16</sup>н/см<sup>2</sup>.

Достоверность результатов исследования подтверждается хорошо апробированных современных абсорбционных, использованием фотоактивационных методов исследования, люминесцентных, термо-И большим объемом экспериментальных результатов с достаточной статистикой полученных результатов с фундаментальными И непротиворечивостью законами и основными концепциями физики конденсированного состояния.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов заключается в идентификации радиационнонаведенных собственных и примесных дефектных центров в кристаллах  $Y_2SiO_5$ ,  $Lu_2SiO_5$  и  $Gd_2SiO_5$ , установлении механизмов образования данных центров, которые расширяют представления о свойствах исследуемых объектов.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов заключается в том, что разработана методика спектрального разделения примесей, находящихся в различных конфигурационных состояниях в структуре кристаллов, определены оптимальные условия повышения выхода сцинтилляции и предельные дозы радиационной стойкости кристаллов к воздействию нейтронного облучения, которые могут быть успешно применены при практическом использовании объектов исследования.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по исследованию взаимосвязи и взаимообусловленности структурных и примесных дефектных центров в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:

разработанная методика спектрального разделения примесей, находящихся различных конфигурационных состояниях в структуре кристаллов, В использована в Самаркандском государственном университете в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф2-27 «Исследование края фундаментального поглощения и квантовых эффектов переключения при терморадиационном воздействии комбинированных полей на фосфатные и силикатные стекла, активированные ионами переходных металлов» (2017-2020) при описании экспериментальных результатов (Письмо Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-1511 от 17 апреля 2019 г.). Использование научных результатов позволило определить конфигурации введенных атомов примесей в кварцевых стеклах;

определенный механизм увеличения выхода свечения ионов Ce<sup>3+</sup>, обусловленный возрастанием количества трехвалентных ионов церия за счет перехода Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup> при низких дозах гамма или нейтронного облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, был использован в Самаркандском государственном университете в рамках фундаментального проекта OT-Ф2-27 «Исследование края фундаментального поглощения и квантовых эффектов переключения при терморадиационном воздействии комбинированных полей на фосфатные и силикатные стекла, активированные ионами переходных металлов» (2017-2020) (Письмо Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-1511 от

17 апреля 2019 г.). Использование научных результатов позволило объяснить механизм увеличения активаторной люминесценции в некоторых силикатных стеклах;

установленные механизмы создания собственных дефектов при высоких дозах облучения гамма лучами или флюенсами нейтронов, а также при повышении температуры и времени восстановительной термической обработки кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> И Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, был использован в Самаркандском В государственном университете в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф2-27 «Исследование края фундаментального поглощения и квантовых эффектов переключения при терморадиационном воздействии комбинированных полей на фосфатные и силикатные стекла, активированные ионами переходных (2017-2020)объяснения особенностей металлов» ДЛЯ структурных радиационных и термических дефектов в фосфатных и силикатных стеклах (Письмо Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-1511 от 17 апреля 2019 г.). Использование научных результатов позволило определить механизм создания некоторых структурных дефектов в стеклах.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были обсуждены на 6 Международных и 6 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных Высщей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из них 2 статьи в зарубежных научных журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 107 страниц.

#### Список опубликованных работ по содержанию диссертации:

1. Нуритдинов И., Сайдахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения γ- лучами на оптические свойства кристаллов силиката гадолиния (GSO) // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2014. -№3 (16). - С.225–230. (01.00.00. №5)

2. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х., Структурные дефекты кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, наведенные нейтронным облучением // Узбекский физический журнал. - Ташкент, 2016. -№4 (18). -С.264–268(01.00.00. №5)

3. Nuritdinov I., Esanov Z.U., and Saidahmedov K.Kh. On the Structure of Luminescenting Centersin Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce Crystals // Physics of Atomic Nuclei. - Springer, 2018. - No 10 (81). -pp. 1426–1431. (№11.Springer, IF:0.524);

4. Ashurov M.Kh., Nuritdinov I., Esanov Z.U., Saidakhmedov K.Kh. Effect of Heat Treatment in a Reducing Atmosphere on Absorption and Luminescence Spectra of  $Y_2SiO_5$ :Ce Crystals // Inorganic Materials. – Moscow, 2019. -No 8 (55). -pp. 815–819. (No. 3. Scopus; IF= 0.771)

5. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Исследование влияния восстановительной термообработкии облучения на световыход кристаллов YSO:Ce<sup>3+</sup> и GSO:Ce<sup>3+</sup> // Вестник молодых ученых. – Ташкент, 2019. -<u>№ 1 (3)</u>. -С. 93-96.

6. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Назаров Х.Т., Исламов А.Х. Дефектообразование в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при γ-облучении // "Ядро физикаси ва ядровий технологиялар" Ўзбекистон ёш физиклари III Республика анжумани, 1-2 декабрь 2010. –Тошкент, 2010. -Б.223-229.

7. Nuritdinov I., Islamov A.Kh., Esanov Z., Saidakhmedov K., Salikhbaev U.S., Melcher S.L. Spectroscopic investigation of two types of  $Ce^{3+}$  centers in crystals  $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$  and  $Gd_2 SiO_5:Ce^{3+}$  // Book of abstracts international conference "Nuclear science and its application", Samarkand, September 25-28 2012. – Tashkent, 2012. – p. 233.

8. Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние предварительного п-γ-облучения на термолюминесцентные свойства кристаллов силиката гадолиния // 9-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 24-27 сентября 2013. -Алматы, 2013. -С. 33

9. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние n-γ – облучения на световыход кристаллов GSO и YSO // Республиканская конференция «Актуальные проблемы теоретической и ядерной физики» 23-34 октября 2015. – Ташкент, 2015. -С.37-38

10. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х. Нейтронно – наведенные дефекты структуры кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Республиканская конференция «Современные проблемы физики полупроводников» (СПФП-2015) 26-28 октября 2015. – Нукус, 2015. - С.91

11. Нуритдинов И., Эсанов З.У. Саидахмедов К.Х. О структуре люминесцирующих центров в кристаллах Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се // Международный научный форум «Ядерная наука и технологии», посвященный 60-летию Института ядерной физики 12-15 сентября 2017. -Алматы, 2017. -С.238

12. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние восстановительной термообработки на спектрально-люминесцентные свойства Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Материалы кристаллов Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики», 13-14 июня 2017. – Ташкент, 2017. - С.119-123.

13. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Взаимопревращение Nd<sup>3+</sup> центров в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при облучении и восстановительной термообработке //Седьмая Международная конференция по физической электронике IPEC-7 18-19 мая 2018. –Ташкент, 2018. -С.47

14. Нуритдинов И., Эсанов З.У. Изменение координации центров Се<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при облучении гамма-лучами и нейтронами // Материалы Научно-практической Республиканской конференции с международным участием «Актуальные проблемы преподавания физики» 10-11 июля 2018. – Наманган, 2018. -С.72-74

15. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Спектрометрические исследования кристаллов GSO: Ce<sup>3+</sup> и YSO: Ce<sup>3+</sup> // "Ядро физикаси ва ядровий

технологиялар" Ўзбекистон ёш физиклари V Республика анжумани. 4-5 декабрь 2018. – Тошкент, 2018. – Б.110-114.

16. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Исследование влияния восстановительной термообработки и облучения на световыход кристаллов YSO:Ce<sup>3+</sup> и GSO:Ce<sup>3+</sup> // II Международный научный форум «Ядерная наука и технологии» 24-27 июня 2019. -Алматы, 2019. - С.95

## І.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

#### § 1.1. Синтез и физические свойства оксиортосиликатов

Иттриевые и редкоземельные силикаты образуются в системе оксидов (R – Y, La,...., Lu), смещенных в различных соотношениях [1-3]. По ряду свойств эти соединения близких друг к другу. Установлено [3; с.548-549, 4-7] возможности существования в данной системе четырех типов соединений - типа оксиортосиликата  $R_2SiO_5$ , ортосиликата  $R_4(SiO_4)$ , пиросиликата  $R_2Si_2O_7$  (Re=La,...,Lu,Y,Sc), а так же кристаллы типа  $7R_2O_3$  9SiO<sub>2</sub> Кроме этих кристаллов получены метасиликаты двухвалентных редкоземельных элементов  $Sm^{2+}$ , Eu<sup>2+</sup> и Yb<sup>2+</sup> [3; c.548-549].

Установлено [1; с.99-197, 8; с.1093–1102], что существует структурные различия среди однотипных силикатах, которые делят ряд силикатов на две подгруппы: к первой подгруппе относятся оксиортосиликаты от Nd до Tb, ко второй — от Ho до Lu, включая Y и Sc. Этот вывод подтверждается результатами исследования ЭПР характеристик этих кристаллов [9; с.233–238].

Первое сообщение о синтезе и изучении структуры редкоземельного ортосиликата состоялся в 1967 году и касался материала  $Y_2SiO_5$  [10; c.397]. В последующие годы появилась работа, связанная с  $Yb_2SiO_5$ . [11; c.985-989] и ряд изоструктурных редкоземельных силикатов от Dy до Lu [12;c.193-197,13;c.22], а также редкоземельных силикатов с большими ионными размерами (от La до Tb) [1; c.99-197].

Большинство кристаллы редкоземельных оксиортосиликатов представляют собой материалы, которые плавятся конгруэнтно, поэтому способы получения расплава могут быть использованы для получения их монокристаллов. Наиболее распространенным является метод Чохральского [14-23]. В литературе также можно найти примеры роста кристаллов R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> по методам Чохральского с использованием двойного тигля [24; c.348-351], зонного плавания [25;c.1781], а также микровытягивания [26;c.1381-1384].

Ортосиликаты La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Ce<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> во время плавления разлагаются на составляющие оксиды и соединений системы  $R_2O_3$ :SiO<sub>2</sub> с составом, отличным от 1:1, что делает невозможным получение их монокристаллов с помощью расплава [15; с.308-315]. Однако известны примеры получения ортосиликатов путем роста из раствора [12; с.193-197] и гидротермальным методом [27; с. 1188].

Г. В. Ананьева и др. [14; с.1037-1042] получили ряд редкоземельных ортосиликатов от Gd до Lu и Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> методом Чохральского и сравнили их физические параметры. Эти данные представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

# Некоторые физические параметры редкоземельных ортосиликатов по [14]

	Температура	Плотность	Ионной	Показатель преломления		
R <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	плавления	[г/см <sup>3</sup> ]	радиус РЗЭ			
	[K]		(R), [нм]	ng	n <sub>m</sub>	n <sub>p</sub>
Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2170	6,77	0.004	1,910	1,884	1,871
(GSO)			0,094			
Tb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2180	6,93	0,092	1,912	1,888	1,870
Dy <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2190	6,66	0,091	1,848	1,822	1,820
Ho <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2190	6,80	0,090	1,847	1,818	1,813
Er <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2250	6,96	0,089	1,838	1,812	1,809
Tm <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2230	7,07	0,088	1,836	1,812	1,809
Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2250	7,28	0,087	1,834	1,811	1,805
Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2320	7,41	0.0%6	1,825	1,803	1,797
(LSO)			0,080			
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2200	4,45	0.000	1,811	1,784	1,780
(YSO)			0,090			

Сравнения показывают, что температура плавления ортосиликатов и их плотность возрастают с уменьшением размеров ионов лантана. Аналогичный тип изменений свойств ортосиликатов подтверждается также другими литературными источниками, однако данные о температурах плавления, приведенные разными авторами, несколько отличаются (см. таблица 1.2).

#### Сравнение литературных данных по температурам плавления

Источник	Тем	пература плавления	[°C]
литературы	GSO	YSO	LSO
[6]	1897	1927	2047
[7]	1980	2070	
[8]	1900		
[10]			1980
[11]	1950	1980	2150
[13]			2100

#### отдельных редкоземельных ортосиликатов

## § 1.2. Кристаллическая структура ортосиликатов редкоземельных элементов

Все кристаллы ортосиликатов редкоземельных элементов имеют моноклинную структуру. В зависимости от размера иона редкоземельных элементов они могут кристаллизоваться в двух разных пространственных группах. Соединения, содержащие редкоземельные ионы с большими ионными радиусами (от La до Tb), имеют структуру, принадлежащую к группе P21/c, а когда ионный размер меньше (от Dy до Lu) –кристаллизуются со структурой, принадлежащей группе C2/c [6; с.31-35,18; с.175-180].

Элементарная ячейка ортосиликата в структуре P21/с содержит четыре формальных единицы  $R_2SiO_5$ . Ион  $R^{3+}$  может занимать две неэквивалентные позиции в кристаллической решетке - положение R1 с точечной симметрией  $C_{3v}$ , окруженной 9 ионами кислорода, и позицией R2 с симметрией  $C_s$ , окруженной 7 ионами кислорода. Ионы кремния Si<sup>4+</sup> окружены кислородноионным тетраэдром в положениях O1, O2, O3 и O4. В структуре имеются также ионы кислорода (позиция O5), которые не имеют связи с ионами кремния. Расположение ионов в конкретных кристаллических положениях показано на рисунке 1.1.



Рис. 1.1. Расположение ионов в кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> со структурой P21/с

Каждый из ионов кислорода в положении О5 окружен четырьмя редкоземельными ионами (тетраэдрический O-R<sub>4</sub>). Три из них занимают позиции R2 и однопозицию R1, которое показано на рисунке 1.2. Тетраэдра (O-R<sub>4</sub>) соединены друг с другом и образуют плоскости, параллельные (100). Между ними находятся тетраэдры (SiO<sub>4</sub>), которые обеспечивают баланс заряда и являются связью между плоскостями. Эта конструкция приводит к простому расщеплению кристаллов вдоль плоскости (100). Параметры решеток кристаллов ортосиликатов, принадлежащих пространственной группе P21/c, представлены в таблице 1.3.

Размеры элементарных ячеек увеличиваются с увеличением размера ионов редкоземельных элементов(таблицы 1.1 и 1.3). Угол наклона между осями <100> и <001> увеличивается от 107,3° (для тератиликата Tb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) до 108,2° (для оксиортосиликата лантана La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>).



Рис.1.2. Тетраэдр О-R4 в кристаллах ортосиликата со структурой P21/с

#### Таблица 1.3

Параметры кристаллических решеток и объем элементарных ячеек редкоземельных ортосиликатов, кристаллизующихся

	a[ <mark>Å</mark> ]	b[ <mark>Å</mark> ]	c[Å]	β[ <b>Å</b> ]	v[Å <sup>3</sup> ]
La2[SiO4]O	9,4209	7,3987	7,0287	108,216	465,29
Pr2[SiO4]O	9,2539	7,3018	6,9348	108,159	445,18
Nd2[SiO4]O	9,25011	7,25810	6,8869	108,3011	439,36
Sm2[SiO4]O	9,1619	7,1129	6,8217	107,519	424,47
Eu2[SiO4]O	9,1428	7,0546	6,7906	107,539	417,98
Gd2[SiO4]O	9,1317	7,0456	6,7495	107,527	414,09
Tb2[SiO4]O	9,08322	6,99011	6,71410	107,3121	406,142

в структуре Р21/с, по [13; с.22].

В силикатах со структурой C2/с элементная ячейка состоит из восьми формульных единиц  $R_2SiO_5$ . Ионы  $R^{3+}$  также занимают два положения в кристаллической решетке R1 со симметрией C1 и координационным числом 7 и позицией R2 с той же симметрией, но с координационным числом 6. Ионы Si<sup>4+</sup> окружены кислородным тетраэдром в положениях O1, O2, O3 и O4. Пятый кислород в положении O5 является единственным, не связанным с ионами кремния. Взаимное расположение отдельных элементов кристалла в структуре C2/с показано на рисунке 1.3.

Ион кислорода О5 окружен редкоземельным ионным тетраэдром - двумя ионами из положения R1 и двумя из положения R2 (см. рис. 1.4). Эти тетраэдры

не образуют плоскостей, как это происходит в структуре P21/с, но образуют цепи, движущиеся вдоль оси <001>. Между ними расположены тетраэдры (SiO<sub>4</sub>). Эта структура менее восприимчива к расщеплению - нет четко видимой плоскости расщепления.



Рис. 1.3. Кристаллические положения ионов в кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> со структурой C2/с



Рис. 1.4. Тетраэдр О-R4 в кристаллах ортосиликата со структурой C2/с

Параметры кристаллических решеток ортосиликатов, принадлежащих к пространственной группе С2/с по [13; с.22], представлены в таблице 1.4.

Размеры элементарной ячейки увеличиваются с увеличением размера ионов редкоземельных элементов (таблицы 1.1 и 1.4). Угол наклона осей <100> и <001> для всех кристаллов в группе C2/с приблизительно составляет 122,2 °.

Параметры кристаллических решеток и объем элементарных ячеек

редкоземельных ортосиликатов, кристаллизующихся в структуре С2/с,

	a[ <b>Å</b> ]	b[ <b>Å</b> ]	c[Å]	β[ <b>Å</b> ]	v[Å <sup>3</sup> ]
Dy2[SiO4]O	14,382	10,422	6,741	122,03	856,572
Ho2[SiO4]O	14,352	10,372	6,711	122,23	843,038
Er2[SiO4]O	14,322	10,352	6,691	122,33	836,741
Tm2[SiO4]O	14,3029	10,3139	6,6626	122,219	828,59
Yb2[SiO4]O	14,281	10,281	6,6535	122,21	824,07
Lu2[SiO4]O	14,2549	10,2418	6,6417	122,208	819,310

согласно [13; с.22]

#### § 1.3. Зонная структура кристаллов оксиортосиликатов

Для выдвижения моделей собственных электронных возбуждений в оксиортосиликатах  $R_2SiO_5$  выполнен расчет зонной структуры кристаллов  $Y_2SiO_5$  и  $Lu_2SiO_5$  методом LMTO в приближении LDA теории функционала плотности [4;c.1628-1634]. Результаты расчета представлены на рис. 1.5 и 1.6.



Рис. 1.5. Зонные структуры Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, полученные из LDA-расчетов [4; с.1628-1634]

Позиции ионов иттрия (Y1, Y2), кремния (Si) и кислорода (O1–O5) в решетке  $Y_2SiO_5$ , показанных на рис. 1.3, выбраны так же, как в работе [28; c.1175], посвященной изучению структуры кристалла. Из рис. 1.5 и 1.6 следует, что структура зон является типичной для диэлектриков с относительно большой

шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) и плоским характером потолка валентной зоны. Расчетное значение ШЗЗ составляет 4.8 eV для  $Y_2SiO_5$  и 3.95 eV для  $Lu_2SiO_5$ . В работах [6;c.31-35,29;c.22] боле детально изучены кристаллы оксиорто силиката иттрия  $Y_2SiO_5$ , было показано, что ширина запрещенной зоны соответствует 7,1 эВ. При изучении спектров поглощения данных кристаллов было установлено, что полоса поглощения в области 7эВ обусловлена с образованием свободных экситонов.



Рис. 1.6. Полная и парциальные плотности состояний Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, полученные из LDA-расчетов [4; с.1628-1634]

Экспериментальное значение ШЗЗ, которую приближенно можно оценить по спектрам возбуждения собственной люминесценции, превосходят расчетную на 1–2 eV. Это следствие хорошо известной общей недооценки ширины ШЗЗ диэлектриков в теории LDA.

Расчетная ширина верхней валентной зоны (BB3) в кристалле Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> составляет 6 eV. BB3 носит мультиплетный характер и состоит из двух подзон, разделенных энергетической щелью. Потолок BB3 образован 2р-состояниями кислорода с незначительной добавкой лежащих ниже по энергии 3р-состояний

кремния. Нижняя подзона BB3 сформирована смешанными орбиталями 2рсостояний кислорода и 3s-состояний кремния. 2s-состояния кислорода и 4pсостояния иттрия отстоят от потолка BB3 более чем на 14 eV. Дно зоны проводимости (3П) сформировано главным образом 4d- и 5s-орбиталями иттрия с незначительным вкладом 3s-состояний кремния.

В отличие от кристаллов  $Y_2SiO_5$ , в Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> установлено присутствие в верхной валентной зоне 4f-состояний лютеция, максимум его плотности находитсяна 2.5 eV ниже потолка BB3 [4; с.1628-1634]. Эти состояния доминирует в общей плотности состояний Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в валентной зоны. Расчеты ЧТО потолок BB3 обоих показывают, для кристаллов формируется непосредственно 2р-орбиталями иона кислорода, составляющего окружение шестикоординированного лютеция, но не входящего в кремний- кислородный тетраэдр (О1 на рис. 1.4). Этот вывод является существенным для выдвижения гипотезы о строение автолокализованных экситонов в оксиортосиликатах.

В работах [6;c.31-35,7;c.72] экспериментально изучены спектры поглощения кристаллов оксиортосиликатов иттрия Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и гадолиния Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

В спектре поглощения кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> наблюдается резкое возрастание поглощения при 175 нм (7,1 эВ). В длинноволновой ветви имеется узкая и четко выявленная полоса с максимумом 185 нм (7,0 эВ) (см. рис.1.7).

В спектре Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> также наблюдается резкий рост в области 175 нм, но в отличие от кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, в спектре имеются несколько групп узких линий, характерных для поглощения ионов Gd<sup>3+</sup>, кроме того, как и у Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, обнаруживается узкая полоса в 185 нм (см. рис 1.8) [29;c.22, 30; c.89]. Учитывая сравнительную узость (полуширина ~0,3 эВ) и небольшую энергию связи экситонов в окисных кристаллах (~0,1 эВ), а также большой коэффициент поглощения (0,32x104см-1), полосу 185 нм, авторы [29;c.22, 30;c.89] приписывают к экситонному переходу, за фундаментальный край поглощения принимают значение 7,1 эВ.



Рис. 1.7. Спектр поглощения кристалла Y2SiO5 (по [29; с.22])



Рис.1.8. Спектр поглошения кристалла Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (по [29; с.22])

# § 1.4.Спектральные характеристики редкоземельных примесей в кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Интерес к спектроскопическим исследованиям примесных ионов в кристаллах силикатов иттрия редкоземельных И элементов вызван применением активированных кристаллов в квантовой электронике в качестве лазеров [31;c.270, 32;c.1405, 33;c.K45-K47], В электронно-лучевых, рентгеновских трубках и телевизорах в качестве люминофоров [34; с.152–161], а также в ядерной физики и медицине в качестве сцинтилляционных детекторов [35;c.146-150, 36;c.290-298].

Проведенные в работах [37; с.442] исследования спектров поглощения ионов Nd<sup>3+</sup> в оксиортосиликатах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (где R —редкоземельные ионы от неодима до лютеция, иттрий и скандий) показали, что в этом ряду наблюдается

разделение спектров на две группы. К первой группе относятся спектры всех оксиортосиликатов от неодима до тербия, ко второй — от гольмия до лютеция, включая иттрий и скандий. Этот результат согласуется с отмеченными в разделе 1.1 данной работы рентгеноструктурными данными о существовании у оксиортосиликатов редкоземельных элементов двух структурных групп моноклинной сингонии, в каждой из которых трехвалентные ионы РЗЭ занимают две неэквивалентные позиции.

Характерной особенностью спектров Nd<sup>3+</sup> в кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (где R редкоземельные ионы от неодима до лютеция, иттрий и скандий) является независящее от способа приготовления образца «дублетное» расщепление спектральных линий, обусловленное с наличием двух типов оптических центров (I и II), соответствующих расположению ионов Nd<sup>3+</sup> в различных кристаллографических позициях. Например, в работе [31; с.270], на основе изучения спектров оптического поглощения И люминесценции. нелегированных и активированных ионами Nd<sup>3+</sup> образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> толщиной1 мм определена прозрачности кристаллов в области спектра ~0,18-4,9 µ. Установлено, что ионы Nd<sup>3+</sup> в кристаллах оксиортосиликатов иттрия образуют, как минимум, два разного типа активаторных центров.

«Дублетное» расщепление линий оптических спектров ионов Nd<sup>3+</sup>, обусловленных, например, переходами  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ ,  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{j}$  (j = 9/2, 11/2), отчетливо проявляется в кристаллах Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [32;c.1405, 33;c.K45-K47, 38;c.288-296)]. В кристаллах Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> наблюдаются, в основном, линии одного типа центров, линии второго типа центров имеют значительно более слабую интенсивность и могут быть легко выделены на фоне линий основного типа I. Слабое проявление в спектрах Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> центров II типа можно объяснить их малым числом в структуре кристаллов по сравнению с центрами I типа [38;c.288-296].

В кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> различия в значениях углов и расстояний между ионами R<sup>+</sup> и лигандами кислорода для двух неэквивалентных позиций иона Nd<sup>3+</sup>. Поэтому различие в вероятности заполнения примесных Nd<sup>3+</sup> состояний

нельзя объяснить различием углов и расстояний между ионами  $R^+$  и кислородными лигандами для двух неэквивалентных позиций иона Nd<sup>3+</sup> невозможно. Если за объем примесного центра условно принять объем кристалла, приходящийся на примесный ион и координированные им лиганды, то можно предположить, что эти объемы в различных силикатах (аналогично средним объемам, приходящимся на одну молекулу, и средним расстояниям ион—лиганд) изменяются пропорционально величине ионного радиуса  $R^{3+}$  невелики (см. табл. 1 и 2 в [38;с.288-296]). В таком случае наименьший объем, приходящийся на одну молекулу, приходится для силиката Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, вследствие чего в силикате скандия ионы неодима, имеющие значительно больший ионный радиус в сравнении с ионами скандия, образуют преимущественно один тип центров, а именно тот, для которого объем больше.

Два типа активаторных центров были обнаружены в кристаллах оксиортосиликатов и для других примесей редкоземельных элементов.

В работе [32; с.1405, 38;с.288-296], показано, что примеси Eu<sup>3+</sup> и Nd<sup>3</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> заполняют со сравнимой вероятности две разные положения иттрия, не зависимо от концентрации активаторов. Сравнением спектров ФЛ, а также рентгено- и катодолюминесценций ионов Ce<sup>3+</sup> авторами [40; c.212–214, 41; с.1226-1230, 42; с.146-150] обнаружено некоторые отличия в их спектрах, в зависимости от способа возбуждения. Спектры ФЛ отличались также в зависимости от длины волны возбуждающего света. По мнению авторов, это явление обусловлено наличием в Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, по крайней мере, двух типов активаторного свечения, обладающих разной эффективности возбуждения при способах воздействующих факторов. Это различных предположение подтверждается температурными и концентрационными зависимостями свечения ионов церия, а также отличием времен затухания свечения при различных способах возбуждения люминесценции.

В работах [43-45] установлено, что спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллов YSO:Ce<sup>3+</sup> и LSO:Ce<sup>3+</sup> обусловлены двумя типами активаторных центров Ce<sup>3+</sup> (так называемых Ce1 и Ce2). К центру

Се1 приписываются полосы люминесценции с максимумами 393 и 422 нм, которые возбуждаются на полосах поглощения ионов Се<sup>3+</sup>с максимумами в 210, 262, 294 и 345 нм, в то же время полосу люминесценции с максимумом 462 нм и ее полосу возбуждения 323 и 376 нм – относят к центру Се2.

Suzuki и сотрудники [43; с.263–272] исходя из того, что в структуре кристаллов YSO и LSO ионы редкоземельных элементов занимают два разных кристаллографических независимых положения, отличающиеся ПО координации от окружающих лигандных ионов кислорода, допустили, что Cel и Ce2 центры обусловлены двумя различными типами ионов Ce<sup>3+</sup>, изоморфно замещающих ионы $Y^{3+}$  или Lu<sup>3+</sup>, расположенных в узлах, окруженных с 6- и 7кислородными лигандами. Однако они не уточнили того, какие полосы поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции конкретно связаны с какими ионами Ce<sup>3+</sup>, расположенных в каких окружениях по кислороду. Naud и др. [46; с.1324], исходя из того, что в спектре излучения Cel центра обнаружено спин орбитальное расщепление 4f состояния, в то время как в спектре излучения Ce2 центра такое расщепление отсутствует даже при очень низких температурах, дали другое объяснение, в соответствии с которым два типа спектров связываются с ионами Ce<sup>3+</sup>, замещающими ионы Lu<sup>3+</sup> на кристаллических узлах LSO, а также расположенных на междоузлиях соответственно. Впоследствии Cooke с соавторами [47; с.125-132] на основе исследования поглощения f-d переходов ионов Ce<sup>3+</sup> подтвердил предположение Suzuki о двухтипности узловых Ce<sup>3+</sup> центров и условно предположил, что центры Ce1 и Ce2 обусловлены ионами Ce<sup>3+</sup>, расположенными на местах Lu<sup>3+</sup>, окруженных в шести- и семикоординированных по кислороду узлах. В более поздней работе [48; с.643-650] с применением спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, было показано, что около 95% ионов Ce<sup>3+</sup>в структуре LSO занимают положения Lu1, около 5% ионов Ce<sup>3+</sup>—занимают места Lu2. Это соответствует тому, что Ce1 центры окружены семью лигандами кислорода, а Ce2 центры — с шестью легандами, что противоречит предположению Cook и др [47; с.125-132]. Недавние теоретические расчеты

[49; с.13723–13731] подтвердили выводы работы [48; с.643-650].

В кристаллах  $Gd_2SiO_5$ :Се так же обнаружены два типа цериевых Ce1 и Ce2 центров, обусловленных семи- и двятикоординированными ионами Ce<sup>3+</sup>, люминесцирующих в области 400 и 500 нм [43;c.263–272]. Однако какие центры обусловливают свечений в конкретных областях спектра, еще не установлены.

Вышесказанные показывают, что на сегодня в литературе нет единого мнения о структуре люминесцирующих Ce1 и Ce2 центров в кристаллах  $Y_2SiO_5:Ce$ , Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce. Так же не установлены характер влияния ионизирующих и ядерных излучений на спектральные характеристики активаторных центров, а также механизмы этих явлений.

## § 1.5. Радиационно-стимуллированые процессы в иттриевых и редкоземельных оксиортосиликатах

## § 1.5.1. Экспериментальные исследования электронных возбуждений кристаллов оксиортосиликатов

Впервые свойства автолокализованных экситонов (АЛЭ) И автолокализованных дырок (АЛД) экспериментально исследованы авторами работ [6;с.31-35, 29;с.22, 30;с.89] в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Возбуждением на экситонной полосе поглощения при 185 нм, а также гамма лучами при низких температурах авторами обнаружена широкополосная люминесценция С максимумом 3,6 эВ, которой имеет плато в температурном интервале 77-150 К [29; с.22]. При температурах Т>150 К наблюдается сильное уменьшение интенсивности этого свечения, и при температурах T>220 К интенсивность постоянной. В падает до минимума остается активированных И редкоземельными ионами кристаллах при этом люминесценция примесей увеличивается. В области температур 200-220 К свечение активаторов приобретает свою максимальную интенсивность и при дальнейшем повышении температуры до комнатной она практически не изменяется. В активированных

кристаллах в температурном диапазоне 150-200 К, наряду с уменьшением интенсивности полосы свечения в области 3,6 эВ, происходит смещение ее максимума в длинноволновую сторону до 3,2 эВ [29; с.22]. Интенсивность полосы 3,2 эВ максимальна в интервале 200-220 К и при дальнейшем увеличении температуры образца наблюдается ее уменьшение [6;c.31-35, 29;c.22].

Аналогичные обнаружены полосы люминесценции В спектрах послесвечения (ПС) и фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) упри 77 К образцах, а также в спектральном облученных составе термовысвечивания (ТВ). В ПС, пиках ТВ до 160 К, а также в ФСЛ при 77 К преобладающим является люминесценция в области 3,6 эВ. В спектральном составе ТВ с максимумом при 230 К, наряду с линиями свечения редкоземельных ионов, обнаруживается и полоса 3,2 эВ [6;c.31-35, 29;c.22]. В спектрах более высокотемпературных пиков ΤB указанные полосы отсутствуют. Повышение концентрации РЗЭ в кристаллах приводит к уменьшению интенсивности полосы 3,6 эВ и пика ТВ при 160 К. При этом увеличивается интенсивности свечения редкоземельных активаторов, полосы 3,2 эВ и пика ТВ с максимумом 230 К.

Из приведенных экспериментальных фактов сделан вывод [29; с.22, 30; с.89] о том, что люминесценция в области 3,6 эВ обусловлена АЛЭ, а полоса при 3,2 эВ – экситонами, локализованными около редкоземельных примесей.

Так как свечение АЛЭ обнаруживается в спектрах ТЛ и ФСЛ, ожидалось, что АЛЭ образуется при рекомбинации электронов на АЛД. Поэтому предпринималась попытка [29; с.22, 30; с.89]обнаружить поглощение, обусловленное электронными переходами внутри АЛД. В спектре поглощения образцов, облученных γ-лучами при 77 К, найдена полоса с максимумом около 1,65 эВ, связанная с дырочными центрами

Автолокализованные экситоны были обнаружены и в других силикатах, содержащие РЗЭ. Например, в работе [47;c.125-132] в кристаллах  $Lu_2O_3$ ,  $Lu_2SiO_5$  (LSO) и  $Lu_2SiO_5$ :Ce<sup>3+</sup> (LSO:Ce) исследованиями с применением методов

радио- и термолюминесценции была обнаружена люминесценция в УФ-области спектра с максимумом 256 нм, которая свойственна для всех исследованных кристаллов. Авторы предположили, чтоэто свечение обусловлено АЛЭ, созданными впрямую при облучении рентгеновскими лучами. Уменьшение интенсивности люминесценции с повыщением температуры подчинается закону Мотт-Зейтца, энергия активации уменьшения интенсивност люминесценции для кристаллов Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LSO и LSO: Се имеют значения 24, 38 и 13 МэВ соответственно.

Вторая свойственная полоса для кристаллов LSO и LSO:Се в области 315 нм, а для Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области 368 нм. Кривые тушения показывает, что сперва увеличению, а потом уменьшению интенсивности люминесценции. Сходства максимумов в спектралной области одинаковая, природа спада затухания в этой семейсте кристаллов что указывает на то, природа возникновения люминесценции обуславленна рекомбинацией электронов на автолокализованных дырках.

## § 1.5.2. Радиационные дефекты в кристаллах оксиортосиликатов иттрия и редкоземельных элементов

Радиационная стойкость сцинтилляционных кристаллов актуальна и важна в связи их применением в ядерной физике и физике высоких энергий. В частности, в электромагнитных калориметрах (например, в рамках крупных международных проектов BaBar (SLAC, USA), Belle (KEK, JAPAN), CMS-ECAL (CERN, Switzerland)). [50-52]. Сцинтилляционные кристаллы в калориметрах должны сохранять практический своих основных параметров таких как: световыход(S), энергетическое разрешение (R) течение эксплуатации и не подвергаться к деградации, выдерживая дозовую нагрузку в пределах т.е. (накопленную или поглощенную дозу)  $10^{6}$ - $10^{7}$  рад.

В работе [29; с.22] об этом было отмечено, что после высокодозного гамма- и нейтронного облучения в монокристаллах оксиортосилката (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) и пиросиликатах (Y<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) наблюдалась ряд полос поглощения (ПП), которые

обусловленные структурными дефектами в указанных монокристаллах. Они по природе и механизма образования были идентичными (одинаковые) которые наблюдались в силикатных соединениях более несложной структурой. Это типа  $E^1$ -центр (трехкординированный атом кремния, захвативший электрон  $\equiv$ Si<sup>\*</sup>, ПП 215 и 260 нм), вакансия кислорода (ПП 248 нм) и т. д. Эти радиационные дефекты в основном связаны с кремнекислородным каркасом, то есть SiO<sub>2</sub>. Кроме того, было обнаружено ряд радиационных дефектов, которые были связаны с нарушениями в иттриевых октаэдрах (YO<sub>6</sub>). Это смещенные междоузельные атомы кислорода типа O<sup>0</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> O<sup>2-</sup>.

В работе [53; с.132], была исследована радиационная стойкость высокоинтенсивного сцинтиллятора под действием гамма-лучей источника <sup>60</sup>Со до дозы~ $10^8$  Рад. Не наблюдалась заметного радиационного повреждения <  $10^8$ Рад, от независимо от концентрации Се (в количестве между 0.5÷2.5 мол. %). [54; исследовали работы c.283-294] GSO:Ce Авторы применение сцинтилляционного кристалла в качестве калориметра высокого разрешения в физике высоких энергии. Были измерены основные сцинтилляционные свойства и радиационная стойкость, от концентрации Се. Показано, что между двумя концентрациями 0.5 и 1.5 мол.%, кристаллы являются лучшими в различных аспектах.

В работе [55; с.115-120] было исследовано монокристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> влияние протонного и нейтронного, а также низкоэнергетического гаммаоблучения на сцинтилляционные свойства кристаллов силиката гадолиния. Было показано, что радиационная стойкость  $10^7$  Рад, к протонном на два порядка величины меньше, чем стойкость низкоэнергетическим гамма-лучами. Наблюдается восстановление сцинтилляционных свойств при УФ подсветкой, которые были облучены низкоэнергетическими  $\gamma$ -лучами. В работе [56; с.85-90] было исследовано, эффект радиационной стойкости кристаллов силиката гадолиния легированные с Се между 0.5 и 2.5 мол. %, нелегированные и слегка легированные 0.1 мол. %. После облучения дозой  $10^4$  Рад, в слаболегированном

нелегированном наблюдалось ухудшение И основных параметров сцинтиллятора, по сравнению, чем сильно легированными. В работе [57; с.464-466] исследовали анизотропию сцинтилляционных свойств ряда монокристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, CdWO<sub>4</sub> и PbWO<sub>4</sub> облученные Х-лучами с энергией 30 кэВ и у-облучением в энергетическом диапазоне 0.5÷1 кэВ. Приводятся результаты измерения световыхода для кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, CdWO<sub>5</sub> а также некоторые спектральные характеристики люминесценции и пропускание кристаллов с различными кристаллографическими ориентациями. Зависимость световыхода (S) кристаллографической ориентации для монокристаллов GSO не идентифицируется. При этом авторы необъясняют причину данного случая.

В работе [58-60], были исследованы процессы радиационного дефектообразования в гамма и протоннооблученных кристаллах LSO, YSO и GSO. Исследование спектров поглощения в облученных кристаллах LSO показывают, что центры окраски, созданные после гамма- и протонного облучения, одинаковы [58; с.76-82] и приводит к созданию одинакового набора центров окраски в спектрах поглощения кристаллов LSO с в УФ- диапазоне. Наблюдаются шесть полосы поглощения, обусловленных различными центрам окрасок: один из них связан с F<sup>+</sup>-, а другие – F-центрами. Значительное увеличение в протонооблученных кристаллах LSO концентрации электронных приводит усилению фосфоресценции. уровней К выхода Сравнительные исследования показали, что уровень фосфорисценции В протоннооблученных кристаллах LSO значительно больше, по сравнению с YSO. кристаллами Оцененная суммарная мощность 3,6х10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>. поглощенной дозы в пластинках LSO при флюенсе протонов [58; c.76-82] Оцененное В значение интенсивности паразитного сцинтилляционного излучения составляет не менее 1,3x10<sup>9</sup> фотонов/см<sup>3</sup>. Подобные оценки для кристаллов YSO дают значение в семь раз меньшее. Фосфоресценции и радиолюминесценция, обусловленные радиоизотопами, активированными облучением, непрерывно возбуждает в протонно-облученных детекторах, что дополнительно нагружая их, приводит к уменьшению его

динамического диапазона чувствительности и временное разрешение электромагнитного калориметра на их основе. Расчетами показано, что при величине поглощенной энергии менее 100 МэВ для исследованных образцов происходит существенное ухудшение временного разрешения калориметров. Ионы Gd имеют большое сечение теплового и эпитермального захвата нейтронов, что вызывает сомнение в их применении и в экспериментах НЕР. По этому кристалл YSO является перспективным кандидатом для работы в среде облучения с высокой дозой облучения, например, при высокой температуре LHC.

#### § 1.6. Применение кристаллов оксиортосиликатов

В настоящее время редкоземельные ортосиликаты рассматриваются, главным образом, для использования в качестве сцинтилляционных материалов в позитронно-электронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Работа в этом направлении началась с публикации Такаги и коллег [61; с.43], в которой авторы исследовали люминесцентные свойства монокристалла  $Gd_2SiO_5$  с примесью Се. Несколько лет спустя Мелчер и его коллеги [40; с.212–214] предложили сцинтиллятор  $Lu_2SiO_5$ : Се. Сравнение свойств этих материалов с наиболее популярными сцинтилляторами ПЭТ на рынке -  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO) и NaI: TI - показано в таблице 1.5.

Сцинтилляторы ПЭТ должны в первую очередь характеризоваться высокой плотностью (хорошая способность ингибировать излучение высокой энергии), высокой светоотдачей и коротким временем распада люминесценции (хорошее временное разрешение измерения). Сравнение показывает, что GSO: Се имеет более быстрое время распада импульса, чем BGO, и имеет более высокую плотность и лучшую энергетическую разрешающую способность, чем NaI: Tl. В свою очередь, высокая светоотдача, высокая плотность и быстрое время затухания стали причиной быстрого роста интереса к материалу LSO: Се, стать лучшей альтернативой BGO. Однако большое который может ограничение для широкого использования LSO: Се в ПЭТ-сцинтилляторах - это высокая цена оксида  $Lu_2O_3$ . Кроме того, его энергетическое разрешение хуже,

чем в случае более дешевого GSO:Ce. Известно также, что лютеций содержит около 2,6%, радиоактивный изотоп <sup>176</sup>Lu, который, подвергаясь бета-распаду, вызывает шум в сцинтилляционных устройствах на основе LSO. С этой точки зрения желательно уменьшить концентрацию лютеция. С другой стороны, для сцинтилляционных свойств лучше сохранить структуру C2/c [62; c.1057]. Поэтому для сцинтилляционных приложений были предложены смешанные кристаллы (Lu<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (LGSO) и (Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (LYSO). Они дешевле и имеют гораздо меньше шума, чем LSO, сохраняя при этом удовлетворительные сцинтилляционные свойства [17; c.518-524, 22; c.1256, 63-67].

#### Таблица 1.5

	Йодистый	Германат	Вольфрамат	Силикат	Силикат	Силикат
Сцинтиллятор	натрий	висмута	свинца	лютеция	иттрия	гадолиния
	NaI(Tl)	BGO	PbWO	LSO:Ce	YSO:Ce	GSO:Ce
Плотность, г/см3	3,67	7,13	8,28	7,4	4,53	6,71
Эффективное Z	50,6	74,2	73	65,5	34,2	58,6
Постоянная	230	300	6-30	40	70	60
высвечивания, нс						
Световой выход,	38	6	0.38	29	46	10
фот/кэВ						
Относительный	100	15	1	75	118	25
световой выход, %						
Длина волны, нм	410	480	420	420	420	440
Энергетическое	6,6	10,2	-	10	12,5	8,5
разрешение, %						
Гигроскопичность	Дa	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет

## Сравнение свойства широкоприменяемых сцинтилляторов с сцинтилляторами на основе R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Об изменении спектрометрических свойств сцинтилляторов на основе силикатов иттрия, лютиция и гадолиния под действием облучения в литературе имеются малые сведения. Нам известна работа [14; с.1037-1042], в которой приведены результаты исследования спектрометрических свойств кристаллов силиката иттрия и скандия под воздействием ионизирующего излучения [10;с.397].Было показано, что кристаллы силиката иттрия, скандия весьма эффективны для регистрации различных видов излучений, и обладая кратким
временим релаксации сцинтилляции (~15-60нс), обеспечивают достаточную загрузочною способность сцинтилляционных трактов.

### § 1.7. Анализ литературного материала о радиационных процессах в кристаллах силикатов иттрия и редкоземельных элементов и обоснование задач исследования

Анализ вышеприведенного литературногообзора показывает, что силикаты иттрия и редкоземельных элементов являются многофункциональными кристаллами и широко используюся в качестве детекторов для ядерной физики, лазерных и сцинтилляционных материалов, а также люминофоров для электронно-лучевых и рентгеновских трубок. В связи с этим наиболее подробно исследованы спектрально-люминесцентные характеристики этих кристаллов, активированных различными примесьями.

Так как ЭТИ материалы используются условиях воздействия В высокодозных ядерных и ионизирующих излучений, являются важными установление закономерностей радиационно-стимулированных процессов и спектральных характеристик структурных и примесных дефектных состояний, наводимых радиацией в этих материалах. Среди силикатов иттрия и наиболее подробно элементов изучены радиационные редкоземельных процессы для кристаллов YSO. В частности, для кристаллов YSO и некоторых редкоземельных силикатов определены несколько близких по природы полосы люминесценции В УΦ области спектра, возбуждаемые на полосе фундаментального поглощения кристаллов, которые идентифицируются как свечение АЛЭ в структуры этих материалов. Хотя большинства авторов допускают возможности создания АЛЭ в этих классах кристаллов, однако о спектральных положения свечения АЛЭ разные авторы высказывают различные мнения. Существуют различные мнения И 0 структуре автолокализованных экситонов: одни авторы определяют структуру АЛЭ как локализованных на двух ионах кислорода в регулярных без дефектных состоянии в виде  $O_2^{3-}$ , то другие участках кристаллов в двухузельном

исследователи допускают локализации экситонов около антиузельных дефектов.

Для силикатов иттрия и редкоземельных элементов остается открытим вопросы участия электронных возбуждении в создании структурных дефектов. В большинства работах утверждаясь высокая радиационная стойкость оксидных материалов, в том числе и силикатов иттрия и редкоземельных элементов, отрицается возможность создания радиационных дефектов с участием электронных возбуждений. Кроме кристаллов оксиортосиликатов иттрия, так же остаются не идинтифицированными большинства структурных возникающие под действием дефектов, нейтронов И протонов ДЛЯ редкоземельных силикатов.

Не рассматрываются взаимосвязь и взаимообусловленность собственных и примесных дефектных состояний в кристаллах силикатов.

С учетом вышесказанных целью настоящей работы является установление закономерностей взаимосвязи и взаимообусловленности структурных и примесных дефектных центров в оксидных твердотельных силикатных кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

Для достижения этой цели требовалось решение следующих задач:

1. исследовать спектрально-люминесцентных, радиационнооптических и сцинтилляционных характеристик оксиортосиликатов иттрия, лютеция и гадолиния;

2. определить закономерности влияния специальных активаторов на спектрально-люминесцентные, радиационные и сцинтилляционные свойства исследуемых материалов;

3. идентифицировать природу собственных и примесных радиационных дефектов в объектах исследования;

 установить закономерности влияния различных видов облучения и окислительно-восстановительной термообработки на спектральнолюминесцентные характеристики кристаллов;

5. вырабатывать рекомендации по улучшению оптических, люминесцентных и сцинтилляционных характеристик материалов.

### **II. ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКПЕРИМЕНТОВ**

#### § 2.1 Выбор объектов для исследования и способ получения кристаллов

В качестве объектов исследования выбраны нелегированные и легированные примесью Се кристаллы оксиортосиликатов иттрия  $Y_2SiO_5$ , гадолиния  $Gd_2SiO_5$  и лютеция Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Выбор примеси церия обусловлен широким практическим использованием его в качестве активатора в люминофорах и сцинтилляторах. Кристаллы были выращены в Институте кристаллографии АН РФ (г.Москва, Российская федерация), Государственным оптическом институте (г.Санкт-Петербург, Российская Федерация) и НИИ «Монокристаллы» НАН Украины (г. Харьков) методом Чохральского индукционным нагревом, с использованием иридиевых тиглей в инертной атмосфере. Исходными материалами для роста служили окиси иттрия  $Y_2O_3$ , лютеция Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кремния SiO<sub>2</sub> и церия CeO<sub>2</sub>, чистотой не хуже 99.99%, взвешенные в стехиометрическом соотношении. Получены монокристаллические були размерами ~ 20 мм в диаметре и ~50 мм в длину. Концентрация примесей в кристаллах составляла 0.1-3 ат. %. Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы, вырезанные из були размерами 10x10x(1-2) мм<sup>3</sup>. Выбор примеси Се обусловлены тем, что кристаллы, активированные церием обычно используются как основа для люминофоров и сцинтилляторов.

### § 2.2 Методика экспериментов

Для изучения процессов создания локальных дефектных центров в кристаллах и выяснения роли активаторов в радиационных процессах нами использован комплекс методов исследования: снимались спектры оптического поглощения, фото- (ФЛ) и гаммалюминесценции (ГЛ), кинетики накопления и разрушения собственных и примесных центров под действием радиации (γ-лучами, нейтронами, УФ- и видимым светом) и температуры. Применялись также методы термического (ТО) и фотообесцвечивания (ФО) центров окраски

(ЦО), высокотемпературная обработка (ТО) кристаллов в восстановительных условиях. Вкратце опишем эти экспериментальные методы.

#### § 2.2.1. Облучение кристаллов

Для решения поставленных задач образцы, вырезанные из кристаллов, облучались  $\gamma$  -лучами, а также в реакторе (смешанным потоком  $\gamma$  -лучей и нейтронов различных энергий). Облучение образцов  $\gamma$  -лучами проводилось на источниках <sup>60</sup>Со бассейнового типа при мощностях 300 р/с дозами 10<sup>5</sup>÷10<sup>8</sup> Рад. Кристаллы облучались  $\gamma$ - и УФ - лучами при температурах жидкого азота (77 К), льда и при температуре каналов (30-80°С) в стеклянном или пенопластовом дьюарах. Нейтронное облучение образцов производилось в запаянных кварцевых ампулах в водозащитном канале реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУз при температуре 40°С и мощности потока тепловых нейтронов 1,8х10<sup>13</sup> н/см<sup>2</sup> дозами, 10<sup>15</sup>, 5х10<sup>16</sup>, 10<sup>17</sup> и 10<sup>18</sup> н/см<sup>2</sup>. Выбор таких доз диктовался чувствительностью использованных методик регистрации оптических центров, наводимых нейтронами в кристаллах сложных и тугоплавких окислов.

Перед облучением на реакторе образцы промывались в смеси соляной и серной кислот с хромовыми кварцами, а затем дистиллированной водой, поскольку поверхностные загрязнения облучения после являются Облученные дополнительными источниками активности. кристаллы исследовались после спада радиоактивности до допустимого уровня. Перед исследованием поверхностные загрязнения удалялись чистым ацетоном или спиртом.

#### § 2.2.2. Исследование спектров оптического поглощения

Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы размерами 10x10x(1÷2) мм<sup>3</sup>, вырезанные из були. Спектры оптического поглощения при комнатной температуре снимались на спектрофотометре «Лямбда 35» фирмы Перкин Элмер в диапазоне длин волн 190-1100 нм.

#### §2.2.3. Исследования люминесцентных свойств материалов

Фотолюминесценция (ФЛ) в кристаллах возбуждалась ксеноновой лампой. Спектры возбуждения ФЛ записывались с помощью монохроматора МДР-12, а спектры люминесценции измерялись монохроматором SPM-2.

Гаммалюминесценция (ГЛ) возбуждалась гамма лучами источника <sup>60</sup>Со и регистрировалась монохроматором МДР-12. Люминесценция образцов исследовалась в пределах длин волн 200-800 нм, в температурном диапазоне от 77 до 300 К, с использованием ФЭУ-100. Коррекция на чувствительность ФЭУ не производилась.

Во всех измерениях спектров оптического поглощения и люминесценции ошибка эксперимента не превышала 5 %.

## § 2.2.4. Термо- и фотопреобразование центров окраски облученных кристаллов

В процессе ФО облученных образцов исследовались разрушение и превращение радиационно-наведенных центров. ФО производилось ртутной лампой с избирательной фотоподсветкой в области поглощения ЦО с помощью светофильтров. ТО проводились в температурном интервале 300-1000 К в муфельном печи.

### § 2.2.5. Исследование спектрометрические свойства кристаллов

Измерения интегрального световыхода образцов сцинтилляторов было выполнено на собранной нами установке, где возбуждение сцинтилляции образцов осуществлялось с помощью альфа частиц источника <sup>241</sup>Am с энергией 5.637 МэВ и активностью 3х10<sup>8</sup> Бк. На рис.2.1 представлена функциональная схема измерительной установки.

Источник <sup>241</sup>Am, использованный на установке, представляет собой металлическую пластину размерами 70х35 мм, на которую, на всю площадь с одной стороны нанесен слой <sup>241</sup>Am. Используемый ФЭУ-118 расположен вертикально. Диаметр рабочей площади фотокатода, данного ФЭУ 40 мм, что

обеспечить максимальный сбор интегрального позволяет световыхода Ha исследуемого образца сцинтиллятора. входное окно укладывался исследуемый образец сцинтиллятора таким образом, чтобы обеспечить защиту стекла входного окна ФЭУ от механических нагрузок и повреждений, сверху на данный образец накладывался источник <sup>241</sup>Am, а на него свинцовая защитная крышка массой 0,5 кг таким образом, чтобы обеспечить физический контакт и максимальный световыход. Между источником, образцом и ФЭУ никаких других материалов нет, все они имеют плотное соприкосновение между собой. Импульсы ФЭУ поступали сцинтилляции с выхода на усилитель преобразователь ток-напряжение с функцией интегрирования, а затем на вольтметр типа B7-21A. Высокая цифровой степень интегрирования регистрируемого сигнала обеспечена в данном эксперименте достаточной источника, которая обеспечила нам высокую активностью плотность следования импульсов сцинтилляции, что соответственно отразилось на показаниях вольтметра в колебаниях третьего знака после запятой.



### Рис. 2.1. Схема измерения световыхода сцинтилляции образцов

Степень повреждения сцинтилляторов определялась по величине отношения интегрального значения амплитуды импульсов сцинтиллятора после облучения *I* к интегральному значению амплитуды импульсов сцинтиллятора до облучения *I*<sub>0</sub>.

Эксперименты проводились следующим образом:

После прогрева аппаратуры (не менее 1 часа) делался контрольный замер эталонного образца. Полученное среднее значение *I*<sub>o</sub> использовалось для коррекции последующих измерений. Затем измерялся световыход

сцинтилляции образцов I, облученных различными дозами в гамма - источнике <sup>60</sup> Со ИЯФ АН РУз или на реакторе ВВР-СМ ИЯФ АН РУз. Степень изменения световыход k облученных образцов определялась по величине отношения интегрального значения амплитуды импульсов сцинтилляторов после облучения I к интегральному значению амплитуды импульсов сцинтилляторов до облучения  $I_o$ :

$$k=I/I_o$$
.

Выход свечения нормировался по отношению к эталону.

Измерение сцинтилляционных параметров кристаллов производилась экспериментальной установке, собранной на базе осциллографа Tektronix TDS 3032В (см. рис.2.2). Возбуждение производилось образцовым стандартным  $\gamma$ источником (ОСГИ) <sup>137</sup>Cs активностью 120 кБк или α-источником <sup>241</sup>Am активностью 400 Бк. Для получения оптического контакта поверхность входного окна (ФЭУ) и исследуемые образцы протирались чистым спиртом. Радиоактивные источники располагалась непосредственно над образцом, излучение которых попадало на образец в плотную.  $\alpha$ - или гамма излучение, испущенные из активных источников, попадая на образцы сцинтилляторов, возбуждают в них импульсы сцинтилляции. Импульсы сцинтилляции, попадая на ФЭУ, преобразуются на импульсы тока. После этого по временному спаду импульс тока регистрируются время релаксации импульса сцинтилляции на осциллографе. Световыход образцов измерялись в милливольтах mV.



Рис. 2.2. Блок схема ячейки для измерения спектрометрических свойств кристаллов

## 2.2.6. Методика разделения спектров обработанных и необработанных кристаллов.

многих случаях, когда люминесцирующие ионы в кристаллах Bo располагаются В различных легандных окружениях, под действием определенных внешних факторов (концентрационные изменения, облучение, термическая обработка в различных атмосферах, различные способы синтеза кристаллов и т.д.) происходит преобразование одних центров в другие, при этом наблюдается увеличение количество одних и уменьшение других центров. Это приводит к изменению соотношения интенсивностей поглощения или [68-72]. Обычно люминесценции центров этих для количественного определения таких изменений применяют метод разделения спектров на Гауссовые компоненты [69; с.033519-1], который является достаточно сложной задачей. Многие исследователи для облегчения данной задачи применяют метод нормирования спектров по интенсивности обрабатываемых материалов до и после преобразования [68; с.428–432, 70-72]. При этом считается, что те центры (С1), интенсивности спектров поглощения или люминесценции которых уменьшаются после обработки кристаллов ПО сравнению с необработанными, переходит в новое легандное окружение (С2). При этом интенсивность поглощения или люминесценции центра С2, на которую преобразовался центр С1, увеличивается, а интенсивность самого центра С1 уменьшается. Этот метод оправдывает себя тогда, когда изменения достаточно велики, и контуры полос люминесценций данных центров не перекрываются. В противном случае, особенно тогда, когда максимумы полос люминесценций центров в спектре отличаются не намного, этот метод не дает ожидаемого результата. В качестве примера на рис. 2.3 приведены нормированные низкотемпературные рентгенолюминесценции спектры кристаллов (Lu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се при различных значениях концентрации добавляемого ионов Y по работе [68; c.428–432], откуда видно, что с увеличением концентрации иттрия интенсивность люминесценции Ce<sub>Lu2</sub> - центров увеличивается, однако

из за сильного перекрытия спектров Ce<sub>Lu1</sub> и Ce<sub>Lu2</sub> центров, невозможно точно определить контур спектра люминесценции Ce<sub>Lu2</sub> центров.



Рис.2.3. Нормализованные спектры радиолюминесценции кристаллов (Lu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се при рентгеновском (40 кВ, 15 мА) возбуждении по [68; с. 428–432].

Для разделения спектров таких центров, максимумы полос люминесценций которых расположены близко и интенсивности изменяются незначительно, нами разработана новый метод, в котором спектры исходного и обработанного образцов сперва нормируются по интенсивности, а затем спектр обработанного образца вычитается от спектра исходного образца [85-86]. При этом спектр уменьшающего центра С1 проявляется в отрицательной части шкалы интенсивности, а спектр увеличивающего центра С2 проявляется в положительной части (см. рис. 4.7 на стр. 73). В этом случае спектры С1 и С2 центров не перекрываются, поэтому без труда можно определить контуры спектров люминесценции этих центров и количественно оценить ИХ преобразования после обработки материалов.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НЕЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ Y2SiO5 и Lu2SiO5

### § 3.1. Спектры поглощения радиационно-наведенных дефектов в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Свойства кристаллов во многом определяются наличием в их структуре различных дефектов. В настоящей главе приведены результаты исследований структурных дефектов и их спектральных характеристик, обнаруженных нами в кристаллах  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, под действием восстановительных условий термической обработки, а также облучения ионизирующими и ядерными излучениями. Эти результаты опубликованы в работах [73-76].

Номинально чистые кристаллы YSO и LSO после выращивания были прозрачными в спектральной области 200—1100 нм. При облучении кристаллов у-лучами при 310 К до доз 10<sup>5</sup> Рад в спектре поглощения номинально «чистых» кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в пределах чувствительности наших приборов изменений не наблюдалось. При облучении дозой 10<sup>5</sup> Рад и выше (Т<sub>об</sub>=310 К) наблюдается некоторое увеличение поглощения в коротковолновой области спектра (см.рис.3.1, а). В разностном спектре облученных и необлученных образцов отчетливо выделяются широкая полоса поглощения с максимумом в 230 нм, обусловленный вакансиями кислорода [77; с.408]. Дальнейшее увеличение дозы у-облучения до 10<sup>7</sup> Рад приводит к появлению новых полос поглощения с максимумами при 270 и 300 нм (см.рис.3.1, б). Экспериментальные результаты показали, что при облучении кристаллов  $Y_2SiO_5$  вплоть до дозы  $10^{11}$  Рад в спектре поглощения не наблюдается насыщение указанных полос, т.е. интенсивности полос поглощения растут с увеличением дозы у-облучения. Таким образом, исследование воздействия уоблучения на абсорбционные характеристики кристалла Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при 310 К показало, что оно имеет двухстадийный характер изменения оптического поглощения: на первой стадии, которая обнаруживается при дозах 10<sup>5</sup> Рад,

появляются полосы поглощения кислородных вакансий с максимумом при 230 нм, на второй стадии, начиная с дозы 10<sup>7</sup> Рад, наряду с полосами 230 и 300 нм, в спектре обнаруживается полосы поглощения с максимумами 270 и 300 нм, которые не насыщаются даже при дозах облучения γ- лучами до 10<sup>11</sup> Рад.



Рис. 3.1. Спектры поглощения исходного (1) и гамма облученного дозы 5х10<sup>5</sup> Рад (2) 10<sup>7</sup> Рад (3) 10<sup>8</sup> Рад(4) образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (а), разностные спектры (b) для 2 и 1 (5), 3 и 1(6), а также для 4 и 1 (7)

По нашему мнению, первая стадия создания радиационных дефектов в кристаллах  $Y_2SiO_5$  обусловлена захватом зарядов на до радиационных дефектах структуры, на второй стадии структурные дефекты создаются радиационным способом. Так-как в процессе облучения в кристаллах создаются АЛЭ [6, 29-35], считаем, что радиационное дефектообразование в  $Y_2SiO_5$  происходит при безызлучательным распаде АЛЭ.

При восстановительной термообработке нелегированных кристаллов  $Y_2SiO_5$  в спектре поглощения появляются полосы в областях 230 и 270 нм (рис. 3.2), обусловленные вакансиями кислорода [77; с.408]. С увеличением времени и/или температуры обработки количество вакансий увеличивается, при этом увеличивается и интенсивности поглощения полос 230 и 270 нм (см. рис. 3.2).



## Рис. 3.2. Спектры поглощения исходного (1), термообработанного 4 ч.(2) и 10ч. при температуре 700°С (3) нелегированного кристалла YSO

Для более убедительной идентификации природы создаваемых дефектов при γ-облучении целесообразно исследовать влияния реакторного облучения на спектральные свойства этих кристаллов и сопоставить их с результатами, полученными после γ-облучения, что позволило бы отличить структурные дефекты от примесных.

При воздействии нейтронного облучения на кристаллы  $Y_2SiO_5$ , начиная с флюенса  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup>, независимо от вида и концентрации активаторов или неконтролируемых примесей, облученные образцы приобретают коричневую окраску, одновременно в спектрах поглощения появляются наведенные полосы дополнительного поглощения (ПДП) с максимумами в 230, 300 нм и широкая неэлементарная полоса в области 350–1000 нм (см. рис. 3.3, кривая *a*), причем оптические плотности окраски для различных кристаллов (облученных одинаковой дозой) сравнимы и растут с увеличением интегральной дозы облучения.

Следует отметить, что с течением времени спектры нейтронно-наведенных образцов меняются: интенсивности всех полос уменьшаются (см. рис. 3.3, кривая *b*). При повторном облучении гамма-лучами дозой 5×10<sup>5</sup> Рад спектры восстанавливаются до первоначального состояния после нейтронного облучения. В разностных спектрах кристаллов, зарегистрированных сразу

после нейтронного облучения и через 1 год после облучения, четко выделяются полосы с максимумами в 260-270, 310, 400–450, 550, 600 и 750 нм (см. рис. 3.4).



Рис. 3.3. Спектры поглощения нейтронно-облученного флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> кристалла YSO сразу после облучения (а) и через 1 год после облучения (b)



Рис. 3.4. Разность спектров поглощения кристалла Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, облученного нейтронами флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>, и этого же образца после выдержки в темноте 1 год при комнатной температуре

Для выяснения зарядового состояния нейтронно-наведенных ЦО облученные образцы подвергали отжигу и фотообесцвечиванию. Установлено, что с ростом температуры отжига интенсивности полос падают, причем разные полосы отжигаются при различных температурах. Например, полосы 300, 400–450, 550 и 750 нм исчезают в температурном интервале 450–500°C, при этом еще

полосы 230 270 500°C И HM. Отожженные сохраняются ДО или фотообесцвеченные кристаллы при последующем γ-облучении вновь приобретали такую же окраску, как до отжига или обесцвечивания. Облученные различными дозами нейтронов и отожженные до 500°С кристаллы при последующем изодозном у-облучении приобретали различные плотности окраски: кристаллы, облученные дозой 10<sup>18</sup> н/см<sup>2</sup>, окрашивались больше, нежели кристаллы, облученные дозой 10<sup>17</sup> или 5×10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>.

Эти данные показывают, что отжиг облученных образцов до температуры 500°С или их фотообесцвечивание лишь освобождают от зарядов наведенные дефекты, но не залечивают их. ПДП связаны с заполнением носителями зарядов дефектов, образованных нейтронным облучением. При 450–500°C локализованные заряды могут освобождаться, обусловливая исчезновение окраски, хотя сами нейтронно-наведенные дефекты все еще не залечиваются. Дефекты залечиваются при температурах выше 800°С, о чем свидетельствует отсутствие восстановления при повторном у-облучении нейтронно-наведенных ПДП. На рис. 3.5 приведены спектры поглощения образца Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> сразу после нейтронного облучения флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> и после подсветки светом на полосе 310 нм. Например, подсветкой в области 300 нм все полосы, кроме полосы 230 и 270 нм, обесцвечиваются полностью, а полосы в области 230 и 270 нм незначительно увеличивается. Подсветкой на максимумах различных наведенных полос выяснено, что дефекты, обусловленные полосами поглощения с максимумами 230, 270 и 300 нм захватывают одного типа заряды, а дефекты, обуславливающие полос поглощения с максимумами 550, 650 и 750 нм – другого типа (см. рис. 3.6). Эксперименты показали, что в области 400-450 нм перекрываются полосы, обусловленные обоими типами зарядов.

Исходя из того, что дозовые и температурные зависимости полос 230 и 270 нм очень близки к поведению аналогичных полос в кристаллическом и стеклообразном кварце, а также учитывая то, что во многих силикатных образцах обнаруживаются полосы поглощения с максимумами в 230 и 270 нм, которые относятся к электронным центрам типа *F*-центров и вакансий

кислорода в [SiO<sub>4</sub>] тетраэдре [78-81], нейтронно-наведенные полосы с максимумами 230 и 270 нм и в кристаллах  $Y_2SiO_5$  приписаны нами электронным центрам вакансионного типа. Так как при подсветке полоса 310 нм ведет себя аналогично полосам 230 и 270 нм, она также идентифицирована как электронный центр.



# Рис. 3.5. ПДП нейтронно-облученного дозой 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (1) образца и того же образца, после подсветки на полосе 310 нм (2)

Полосы с максимумами в 550, 650 и 750 нм отнесены нами к дырочным центрам. Причем полоса с максимумом 650 нм, как и в SiO<sub>2</sub> [78; c.244c], отнесена к дырочному центру – немостиковому атому кислорода в [SiO<sub>4</sub>] тетраэдре.

Таким образом, вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что при  $\gamma$ -облучении кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> дозой >10<sup>7</sup> Рад появляются структурные дефекты, которые генерируются при нейтронном облучении кристаллов. Поэтому мы предполагаем, что полоса поглощения при 400 нм имеют дырочный характер, а полоса поглощения при 310 нм имеет электронный характер.



Рис. 3.6. Разность спектров поглощения кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, облученных нейтронами флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>, и того же образца, после подсветке на полосе 310 нм при комнатной температуре

В спектрах поглощения кристаллов  $Lu_2SiO_5$  до облучения в области 200-2600 нм никаких полос не выявлено. При облучении  $\gamma$ - лучами образцов, начиная с дозы 10<sup>5</sup> Рад, в спектре появляются полосы с максимумами при 230, 290 и 380 нм, интенсивности которых растут с увеличением дозы облучения и не выходит на насыщение при дозах 10<sup>9</sup> Рад (см. рис.3.7, кривая2).



Рис. 3.7. Спектры поглощения кристаллов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> исходного (1), гамма облученного дозой 10<sup>8</sup> Рад (2) и нейтронно-облученного флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (3)

Впервые нами при облучении кристаллов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> нейтронами, начиная с флюенсов 10<sup>15</sup> н/см<sup>2</sup> в спектре поглощения обнаружены полосы с максимумами

при 230, 270, 295, 380, 460, 525, 575, 625, 675 и 775 нм (см. рис.3.7, кривая 3), интенсивности которых растут с увеличением дозы нейтронного облучения. Эти полосы более отчетливо проявляются на разности спектров облученных и необлученных образцов (см. рис. 3.8).

Термическим отжигом облученных гамма лучами или нейтронами образцов при 450°С происходит обесцвечивание указанных полос. При повторном гамма-облучении дозой  $5 \times 10^5$  Рад отожженных образцов спектры восстанавливаются до состояния, наблюдаемого после первоначального нейтронного или гамма облучения. При отжиге облученных образцов до температуры 750° С и выше все полосы радиационно-наведенного поглощения исчезают и не восстанавливаются дополнительным  $\gamma$ -облучением, т.е. происходит полное залечивание дефектов. Наведенные поглощением окраска обесцвечивается подсветкой на радиационно-наведенных полосах поглощения.



Рис. 3.8. Разностные спектры поглощения для образцов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: 1 - гамма облученных дозой 10<sup>8</sup> Рад и необлученных; 2 – облученных нейтронами флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> и исходных (2)

Исследованием кинетики обесцвечивания различных полос при подсветки установлены, что полосы поглощения с максимумами 230, 270 и 295 нм связаны с электронными центрами окраски, а полосы 460, 525, 575, 650 и 775 нм – с дырочными.

Максимумы обнаруженных радиационных дефектов В кристаллах оксиортосиликатов иттрия Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и лютеция Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> очень близки, и эти полосы ведут себя одинаково и с дозой облучения, и с температурой отжига, и при подсветке. С учетом того, что кристаллическая структура этих кристаллов идентична, считаем, что обнаруженные радиационные дефекты в этих кристаллах так же должны иметь близких максимумов в спектре. Поэтому радиационно-наведенные полос поглощения 230 и 270 нм в облученных кристаллах Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> относим к электронным центрам типа F-и F<sup>+</sup>- центров, полосы поглощения 650 нм - как немостиковый атом кислорода в кремнийкислородном тетраэдре. Идентификация природы других дефектных центров требует дополнительного исследования.

### 3.2.Фотолюминесценция облученных у- лучами и нейтронами нелегированных кристаллов оксиортосиликатов иттрия и лютеция

В спектре ФЛ необлученных кристаллов  $Y_2SiO_5$  и  $Lu_2SiO_5$  при возбуждении в области прозрачности полосы люминесценции не обнаружены. При комнатной температуре в спектрах ФЛ кристаллов, облученных  $\gamma$ - лучами, начиная с дозы  $5.10^7 - 10^8$  Рад, а также нейтронами, начиная с флюенсов  $10^{15}$ н/см<sup>2</sup>, обнаружена широкополосная люминесценция с максимумом в области 500 нм, возбуждаемая на полосах 245 и 280 нм. Характерные спектры ФЛ и его возбуждения для кристаллов  $Y_2SiO_5$ , облученных различными флюенсами нейтронов, приведены на рис. 3.9. С увеличением дозы  $\gamma$ - облучения интенсивности люминесценции кристаллов  $Y_2SiO_5$  и  $Lu_2SiO_5$  растут до дозы  $10^{11}$  Рад без насыщения, а в нейтронно-облученных кристаллах до флюенсов  $5x10^{16}$  н/см<sup>2</sup> интенсивность ФЛ увеличиваются, а после этого флюенса – уменьшаются.



Рис. 3.9. Спектры ФЛ, возбужденные на полосе 290 (а), и спектры возбуждения полосы фотолюминесценции с максимумом 500 нм (б) в кристалла Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, облученных нейтронами флюенсами 10<sup>15</sup> (1), 5.10<sup>16</sup> (2) и 10<sup>17</sup> (3) н/см<sup>2</sup>

Ранее в работах [6; с.31-35] и [29; с.22] в кристаллах  $Y_2SiO_5$  была обнаружена люминесценция в этой области спектра. Авторами [29; с.22] было показано, что облучение  $\gamma$ -лучами приводит к появлению в спектре люминесценции полос в области 500 нм, которая возбуждается на полосе с максимумом 300 нм. Полоса возбуждения 245 нм в работах [6; с.31-35] и [29; с.22] не была обнаружена. Некоторые отличия в положениях максимумов ФЛ и его возбуждения в работах [6; с.31-35] и [29; с.22] и в наших исследованиях, повидимому, обусловлены использованием различных ФЭУ и не проведением коррекции на чувствительности использованных ФЭУ.

Через некоторое время непрерывного возбуждения (значение которого зависит от дозы облучения образцов) свечение 500 нм полностью исчезает. Интенсивность свечения уменьшается при нагреве образцов и полностью исчезает при отжиге облученных образцов до температуры 500°С. Повторное облучение дозой 5х10<sup>5</sup> Рад интенсивность свечения восстанавливается, что свидетельствует о том, что при отжиге до 500°С центры, обуславливающие этого свечения, не разрушаются, а только опустошаются от зарядов. После отжига образцов до температуры 800°С полоса люминесценции 500 нм

повторным облучением до 5х10<sup>5</sup> Рад не восстанавливается, то есть при этих температурах центры полностью отжигаются.

При охлаждении облученных образцов до температуры кипения жидкого азота ФЛ на полосе 500 нм, возбуждаемая на полосе возбуждения 280 нм, исчезает, в спектре возникает новая полоса в области 440 нм, которая возбуждается так же на полосе возбуждения 280 нм. Однако, эта новая полоса люминесценции не возбуждается на полосе 245 нм. В отличие от этого, при низкотемпературном возбуждении на полосе 245 нм нами в спектре обнаружена ФЛ 500 нм, которая авторами работ [6; с.31-35] и [29; с.22] не была наблюдена.

Приведенные нами сопоставление спектров возбуждения люминесценции и полос нейтронно-наведенного поглощения показало, что радиационнонаведенная люминесценция в облученных образцах возбуждается на собственных электронных центрах окраски кристаллов – в области поглощения F<sup>+</sup>- (полоса 230 нм) и/или F- центров (полоса 270 нм).

Исследованием изменения интенсивности ФЛ в области 500 нм в зависимости продолжительности времени возбуждения на ОТ полосе возбуждения (300 нм) авторы работы [6; с.31-35] сделали заключение о том, что люминесценция в области 500 нм имеет рекомбинационный характер. Они предполагали, что при подсветки на полосе поглощения 270 нм (на полосе возбуждения 280 нм) электроны освобождаются из электронных центров и рекомбенируются на дырочных центрах. Для объяснения данного явления авторы [6; с.31-35] предложили следующую схему (см. рис. 3.10). При возбуждении кристаллов в области 300 нм (280 нм) электроны центра свечения 500 нм из основного состояния А переходит к возбужденному состоянию В. Предполагали, что возбужденное состояние В лежит настолько близко к зоне проводимости С, что при комнатной температуре электроны, находящиеся в возбужденном состоянии В термически перебрасываются в зону проводимости (переход  $B \to C$ ) (см. рис. 3.10). Освобожденные электроны, двигаясь по зоне проводимости С, встречаются с дырочными центрами и рекомбинируют, с

испусканием люминесценции на полосе 520 нм (переход  $E \rightarrow K$ ). При низких температурах (77 K) термическая энергия уже не достаточна для перевода электронов в зону проводимости по каналу  $B \rightarrow C$  и они возвращаются на основное состояние A через промежуточный уровень  $\mathcal{A}$ . Переход  $B \rightarrow \mathcal{A}$  является безызлучательным. Однако при переходе  $\mathcal{A} \rightarrow A$  испускается люминесценция 440 нм. По мнению авторов [29; c.22] свечение 440 нм является внутрицентровым. О природе данного центра в работе [29; c.22] ничего определенного не была сказана. Так же не была идентифицирована природа полосы  $\Phi \Lambda$  с максимумом 560 нм.



## Рис. 3.10. Зонная схема для объяснения возбуждения свечений 520 и 440 нм в облученных образцах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [по 29; с.22]

Так как и полоса люминесценции 500 нм, и полоса свечения 440 нм возбуждаются в области поглощения собственных электронных F- и F<sup>+</sup>центров, нам представляется, что оби эти полосы ФЛ обусловлены собственными электронными центрами. Так как полоса 500 нм возбуждается на полосе 245 нм (переход  $L \rightarrow E$ ), которая обусловлена поглощением F<sup>+</sup>- центров, считаем, что свечение обусловлено F<sup>+</sup>- центрами (см. рис. 3.11). Из-затого, что полоса ФЛ 440 нм возбуждается на полосе поглощения F- центров (поглощение 270 нм и возбуждение 280 нм), ее идентифицируем как свечение F- центров. Когда F- центры при комнатной температуре возбуждаются на полосе 280 нм (переходы  $A \rightarrow B$ ), электроны, находящиеся в состоянии *B*, термически перебрасываются в зону проводимости *C*. При этом F- центры преобразуются в  $F^+$ - центры (переход  $B \rightarrow E$ ). Электроны вновь образованных  $F^+$ - центров, находящиеся в возбужденном состоянии *E*, безызлучательно релаксируют на состояние *K* (переход  $E \rightarrow K$ ), затем излучательно переходят на основное состояние  $F^+$ - центров (состояние *L*), с испусканием люминесценции в области 500 нм. По этой причине свечение  $F^+$ - центров возбужденся и на полосе возбуждения F- центров.



## Рис. 3.11. Зонная схема для объяснения люминесценций 440 и 500 нм в облученных образцах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> иLu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Когда F- центры возбуждаются при температуре кипения жидкого азота, энергия тепловых колебаний kT недостаточна для перебрасывания электронов из возбужденного состояния *B* в зону проводимости *C*. При этом электроны из состояния B безызлучательно переходят в состояние *D*, а затем излучательно релаксируют в основное состояние *A*, испусканием излучения 440 нм (см. рис.3.11).

Свечение F<sup>+</sup>- центров может возбуждаться и рекомбинационным способом, при возбуждении на F- центрах. При комнатной температуре свободные электроны, образованные в процессе ионизации F- центров при переходе  $B \rightarrow C$ , двигаясь по зоне проводимости *C*, могут встречаться с кислородными вакансиями  $V_o$ , созданными в кристалле при облучении  $\gamma$ - лучами или нейтронами (см. рис.3.11). При этом электроны захватываются на возбужденных состояниях M вакансий кислорода  $V_o$  (переход  $C \rightarrow M$ ). При этом кислородные вакансии преобразовываются в F<sup>+</sup>- центры (переход  $M \rightarrow E$ ), которые при релаксации излучает люминесценцию на полосе 500 нм.

Таким образом, свечение  $F^+$ - центров в кристаллах  $Y_2SiO_5$  иLu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> могут возбуждаться как внутрицентровым механизмом (при преобразовании Fцентров в  $F^+$ - центры), так и рекомбинационным механизмом (при захвате вакансиями кислорода  $V_o$  свободных электронов).

Дополнительно к вышесказанным, в спектрах облученных образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при температуре 77 К обнаруживается еще одна полоса ФЛ в области 550 нм, возбуждаемая на полосе 415 нм, которая не уменьшает свою интенсивность в зависимости от продолжительности возбуждения. Данная полоса свечения не возбуждается при комнатной температуре. Эта полоса ФЛ впервые была обнаружена в работе [29; с.22]. Природа данного центра авторами [29; с.22] не была идентифицирована, только утверждалось о том, что она является собственной, так как наблюдается во всех исследованных кристаллах независимо наличия активатора или неконтролируемых OT примесей. Предполагалось внутрицентровой характер свечения и предложена схема конфигурационных кривых для объяснения температурного тушения свечения данного центра.

Необлученные кристаллы Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>,также как и кристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, не фотолюминесцируют. После гамма-облучения дозой  $10^7$  Рад, а также при нейтронного облучения флюенсами  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup> в спектре ФЛ обнаруживается полоса люминесценции с максимумом в области 500 нм, которая, так же как кристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, возбуждается на полосах F<sup>+</sup> (240 нм) и F- центров (285 нм), что свидетельствует о том, что в структуре кристаллов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> образуются аналогичные дефектные центры, характеризуемые близкими спектральными характеристиками, которые обусловлены близостью структур этих двух кристаллов.

Выше нами было показано, что в спектрах поглощения нейтроннооблученных кристаллов  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в области 400-450 нм перекрываются полосы поглощения и электронных, и дырочных дефектных центров (см. раздел 3.1). С учетом того, что в этой области спектра многих оксидных кристаллов находятся поглощение дырочных дефектов типа V<sup>-</sup>- центров (ионы O<sup>-</sup> расположенных рядом с катионными примесями меньшей валентности или катионными вакансиями) [82;c.393-397, 83;c.84-91], полосу возбуждения 420 нм и полосу ФЛ, возбуждаемую на этой полосе приписываем дефектным центрам O<sup>-</sup>, расположенным рядом с катионными вакансиями.

#### 3.3. Гаммалюминесцентные свойства кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> иLu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

В процессе исследования ГЛ необлученных кристаллов  $Y_2SiO_5$  при температуре кипения жидкого азота(T=77 K) в спектре ГЛ обнаружена широкая полоса с максимумом 340 нм (рис.3.12), которую авторы[6; с.31-35]связывают со свечением АЛЭ. Наши измерения показали, что с повышением температуры до 100 К интенсивность этой полосы практически не изменяется. При дальнейшем нагреве наблюдается ее спад (см. рис.3.13). Облучение кристаллов  $Y_2SiO_5$  до доз 10<sup>8</sup> Рад в спектре ГЛ никаких изменений не наблюдается.



Рис. 3.12. ГЛ кристалла YSO при 77 К (1) и 300 К (2)



Рис. 3.13. Температурные зависимости интенсивности ГЛ для нелегированных кристаллов YSO на максимумах свечения в области 340 нм

При нейтронном облучении, с увеличением флюенса нейтронов, интенсивность полосы ГЛ с максимумом 340 нм при 77 К уменьшается и максимум люминесценции смещается в длинноволновую сторону и при флюенсах 10<sup>18</sup> н/см<sup>2</sup> ее максимум находится в~360 нм (см. рис.3.14).



Рис. 3.14. Спектры гаммалюминесценция исходного (1) облученных нейтронами флюенсами10<sup>15</sup>(2) и 5х10<sup>16</sup>(3) н/см<sup>2</sup> образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>при 77 К

Аналогичные явления обнаруживаются и в кристаллов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5.</sub> При температуре 77 К в спектре ГЛ нейтронно-облученных кристаллов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

наблюдается полоса свечения с максимумом 360 нм (см. рис. 3.15), идентифицируемая как свечение АЛЭ [47; с.125-132].Интенсивность свечения уменьшается и максимум полосы смещается в длинноволновую сторону с увеличением флюенса нейтронов (см. рис.3.16).



Рис. 3.15. Спектры гаммалюминесценции образцов LSO при температурах 77 К (1) и 300 К (2)



Рис. 3.16. Спектры гаммалюминесценции исходного (1) и нейтроннооблученного флюенсом 10<sup>17</sup>н/см<sup>2</sup>(2) образцов LSO при 77 К

По нашему мнению, уменьшение интенсивности ГЛ АЛЭ в облученных образцах обусловлено тем, что наличие собственных дефектов в кристалле создают внутренние деформационные поля, которые приводят к диссоциации или схлопыванию компонентов экситонов [29; с.22], что уменьшает количество

автолокализованных экситонов, и следовательно, вероятность их излучательного распада: чем больше количество структурных дефектов, тем меньше интенсивность свечения АЛЭ. Поэтому, когда образцы облучаются нейтронами, вероятность излучательного распада АЛЭ уменьшается пропорционально дозе облучения.

С другой стороны, при наличии структурных дефектов увеличивается вероятность локализации экситонов около этих дефектов. Изменение силы кристаллического поля вокруг дефектов приводит к изменению энергетического состояния экситонов. Исходя из этого смещение максимума свечения АЛЭ в облученных образцах объясняем локализацией АЛЭ рядом с нейтронно-наведенными дефектами структуры.

В спектрах ГЛ облученных образцов наряду с полосой АЛЭ нами обнаружены дополнительные полосы с максимумами 500 и 560 нм (см. рис.3.14), связанных люминесценцией F<sup>+</sup>-и V- центров. По видимому свечение этих центров обусловлены передачей энергии АЛЭ на эти центры. Так как с увеличением температуры подвижность АЛЭ увеличивается, это приводит к увеличению вероятности встречи АЛЭ со структурными дефектами и увеличению передачи энергии экситонов к дефектным центрам. Это приводит к увеличению интенсивности люминесценции F<sup>+</sup>-и V- центров с увеличением температуры.

#### Выводы по главе 3

1. Установлено, что при облучении гамма лучами в нелегированных кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>uLu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> происходит подпороговое радиационное дефектообразование, обусловленное безызлучательным распадом автолокализованных экситонов.

 Идентифицирована природа некоторых структурных дефектов в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>uLu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Установлено, что полосы поглощения с максимумами 240, 270 нм обусловлены F<sup>+</sup>- иF- центрами соответственно, полоса с максимумом 650 нм – немостиковыми атомами кислорода.

3. Определена, что полосы люминесценции с максимумом 440, 500 и 560 нм обусловлены F-, F<sup>+</sup>- и V- центрами соответственно. Построены схемы возбуждения этих центров. Показано, что свечение F<sup>+</sup>- центров в кристаллах  $Y_2SiO_5$  иLu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> могут возбуждаться как внутрицентровым механизмом (при преобразовании F- центров в F<sup>+</sup>- центры), так и рекомбинационным (при захвате вакансиями кислорода  $V_o$  свободных электронов).

4. Обнаружено смещение максимума свечения АЛЭ в облученных образцах в длинноволновую сторону, которое объясняется локализацией АЛЭ рядом с нейтронно-наведенными дефектами структуры.

### **IV. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ** ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСЕЙ Се В КРИСТАЛЛАХ Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Как было отмечено, спектральные свойства кристаллов сильно зависят от наличия в объеме структурных дефектов. Однако работы, посвященные дефектов исследованиям влияния структурных на спектральные для кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>ограничены. В настоящем характеристики разделе мы с помощью облучения гамма лучами, нейтронами, а также восстановительной термообработки исследовали создание и преобразование структурных дефектов, а также их влияние на спектральные свойства Ce активаторов В кристаллах оксиортосиликатов иттрия И лютеция. Полученные результаты опубликованы в работах [76,84-89].

### §4.1. Абсорбционные характеристики термообработанных и облученных образцов

На кривых 1 рис.4.1 и 4.2 приведены спектры оптического поглощения (ОП) кристаллов $Y_2SiO_5$ :Се и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се, где наблюдаются полосы поглощения (ПП) в УФ-области спектра с максимумами в областях 220, 264, 298 и 355 нм, обусловленные 4f-5d переходами Ce<sup>3+</sup>. После восстановительной термообработки образцов в спектрах ОП происходят некоторые изменения. В образцах, обработанных при 700°C 1 час, наблюдается увеличение поглощения в области ниже 400 нм, а в разностном спектре термообработанного при 700°C и исходного образцов появляются новые полосы в области 230 и 270 нм. При этом увеличиваются интенсивности имеющихся ПП с максимумами в 220, 260, 290 и 360 нм (см. рис.4.1 и 4.2, кривые 2).

Повышение времени термообработки до 4 часов приводит к дальнейшему увеличению интенсивностей полос 230 и 270 нм, однако, интенсивности полос с максимумами 220, 260, 290 и 360 нм несколько уменьшаются и появляются новые полосы в областях 320 и 375 нм (см. рис.4.1a и b кривые 3, 4 и 5). С увеличением времени или температуры термической обработки, наблюдаемые эффекты усиливаются. На разностном спектре исходных и термообработанных

(или облученных) образцов хорошо видны появляющиеся новые полосы с максимумами 230, 270, 323 и 375 нм и уменьшение интенсивности имеющихся полос с максимумами 260, 290 и 360 нм (см. рис.4.1 а и b, кривые 5).



Рис. 4.1. Спектры ОП исходного необработанного (1), термообработанного при 700°С в течении 1ч.(2), 4ч. (3) и 7 ч.(4) в восстановительной среде кристаллах YSO:Се (а) и LSO:Се (b) разность спектров 3 и4(5)

При облучении  $\gamma$ -лучами при 310 К до доз 10<sup>5</sup> Рад в спектре поглощения в пределах чувствительности наших приборов изменений не наблюдалось. С повышением дозы  $\gamma$ -облучения (>10<sup>5</sup> Рад) в спектре наблюдается некоторое увеличение интенсивности ПП ионов Ce<sup>3+</sup> и начинают появляться полосы с максимумами при 230, 270 и 290 нм. Увеличение интенсивности полос 230, 270 и 290 нм растут с увеличением дозы облучения и не выходит на насыщение при дозах 10<sup>11</sup> Рад (см. рис.4.2).

В отличие от этого, увеличение интенсивности поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> продолжается до дозы 10<sup>6</sup> Рад, после чего их интенсивности падают с повышением дозы γ- облучения.

Аналогичные изменения в спектрах поглощения наблюдаются и в нейтроннооблученных кристаллах: В СП облученных флюенсом  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup> и больше образцов, также как и в спектрах отожженных в восстановительных условиях и  $\gamma$ - облученных образцов, увеличиваются интенсивности ПП с максимумами при 230, 270, 320 и 370 нм (см. рис.4.3 и 4.4). Этот процесс четко наблюдается в разностных спектрах исходного и нейтронно-облученных образов (см.рис.4.3 и 4.4, вставка).



Рис.4.2. Спектры поглощения исходного (1) и гамма облученного дозами  $5x10^5$  Рад (2)  $10^7$  Рад  $5x10^7$  Рад (3)  $10^8$  Рад(4) образцов  $Y_2SiO_5:Ce^{3+}(a)$  и  $L_2SiO_5:Ce^{3+}(b)$ , на вставке приведены разности спектров 2 и 1(5), 3 и 1(6)

и 4 и 1(7)



Рис.4.3. Спектры поглощения исходного (1) и нейтронного облученного флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (2) образцов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, на вставке разность спектров 1 и 2 (3)



Рис. 4.4. Спектры поглощения исходного (1) облученных нейтронами флюенсами10<sup>15</sup>(2), 5х10<sup>16</sup>(3),10<sup>17</sup>(4) и10<sup>17</sup>(5) н/см<sup>2</sup> (3) образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> (a) и разность спектров 4 и 3 (б)

Вышеприведенные результаты показывают, что при термической обработке образцов YSO:Ce<sup>3+</sup> и LSO:Ce<sup>3+</sup>, а также при их облучении гамма лучами и нейтронами сначала увеличивается концентрация ионов Ce<sup>3+</sup>, с увеличением времени обработки или дозы облучения, наоборот, происходит уменьшение поглощения ионов трехвалентного церия. Однако полосы поглощения 230 нм (F<sup>+</sup>- центров), 270 нм (F- центров), 320 и 370 нм увеличиваются с повышением доз облучений и времени обработки.

## § 4.2. Влияние восстановительной термообработки и облучения на люминесцентны характеристики кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се

При возбуждении исходных образцов на ПП ионов Се<sup>3+</sup>возбуждаются полосы фотолюминесценции (ФЛ) с максимумами 393 и 422 нм (см. рис.4.5, кривая 5). Спектр возбуждения (СВ) ФЛ при 422 нм содержит полосы с максимумами220, 260, 293 и 348 нм (см. рис.4.5, кривая 1), которые в точности совпадают с поглощением ионов Се<sup>3+</sup>. Кроме того, при возбуждении в области 380 нм (на длинноволновом хвосте полосы поглощения в области 360 нм) обнаруживается смещение максимума ФЛ к 435 нм и уширение полосы люминесценции в длинноволновую сторону (см. рис.4.6, кривая 2). При снятии спектра возбуждения ФЛ в области хвоста - при 500 нм - наблюдаются полосы

с максимумами 320 и 375 нм (см. рис.4.6, кривая 4). Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [36; с.290-298,42; с.146–150].

В образцах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се, термообработанных при 700°С 1 час, а также облученных  $\gamma$ - лучами дозой 10<sup>6</sup> рад, а также нейтронами флюенсом 10<sup>14</sup> н/см<sup>2</sup>, когда наблюдается увеличение интенсивности имеющихся в исходных образцах ПП с максимумами в 220, 260, 290 и 360 нм (см. рис.4.1а, кривые 2), увеличивается и интенсивность ФЛ ионов Ce<sup>3+</sup> с максимумами 393 и 422 нм (см. рис. 4.4, кривые 2 и 6). При повышении времени термообработки, когда происходит уменьшение интенсивности полос поглощений с максимумами 220, 260, 290 и 360 нм и появление новых полос в областях 320 и 375 нм, происходит общее уменьшение интенсивности люминесценции при возбуждении на полосах 260, 290 и 360 нм (см. рис 4.5 и 4.6, кривые 3,4,7,8).



## Рис. 4.5. СВ полосы ФЛ с максимумом 420 нм (1-4) и спектры ФЛ (5-8), возбужденные на полосе 350 нм исходного необработанного (1,5) и термообработанного в восстановительных условиях при температуре 700°С 1час (2,6), 4 часа (3,7) и 10 часов при 800°С (4,8) образцов YSO:Ce<sup>3+</sup>

На разности нормированных спектров люминесценции необработанных и термообработанных образцов при возбуждении на полосе 320 нм наблюдается уменьшение интенсивности свечения в области 400 нм и увеличение на полосе с максимумом 460 нм (см. рис.4.7). Аналогичные изменения обнаружены в облученных образцах YSO:Ce<sup>3+</sup>, а также термообработанных и облученных образцах LSO:Ce<sup>3+</sup>. В качестве примерна рис. 4.8 и 4.9 приведены

соответствующие спектры ФЛ для нейтронно-облученного кристалла YSO:Ce<sup>3+</sup>и термообработанного кристалла LSO:Ce<sup>3+</sup>, которые показывают, что при термической обработке и облучении гамма лучами и нейтронами в кристаллах YSO:Ce<sup>3+</sup> и LSO:Ce<sup>3+</sup> происходит одинаковые структурные изменения, приводящие к уменьшению одних видов цериевых центров и увеличению других видов.



Рис.4.6. СВ полосы ФЛ в области 500 нм (1-4) и спектры ФЛ (5-8), возбужденные на полосе 320 нм для исходного (1,5) и термообработанного в восстановительных условиях при температуре 700°С 1час (2,6), 4 часа (3,7) и10 часов при 800°С (4,8) образцов YSO:Се<sup>3+</sup>



Рис.4.7. Нормированные спектры фотолюминесценции необработанного (1) и термообработанного 10 ч. при 800°С (2) образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>. На вставке приведен разность спектров ФЛ термообработанных

и исходных образцов



Рис.4.8. Спектры ФЛ, возбужденные на полосах 350 (а) и 320 нм (б), а также спектры возбуждения свечения при 420 нм (а) и 500 нм (б) исходного (1), облученных нейтронами флюенсами10<sup>15</sup>(2), 5х10<sup>16</sup>(3), и 10<sup>17</sup>(4) н/см<sup>2</sup> образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>

Известно, что спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллов обусловлены двумя типами активаторных Ce<sup>3+</sup>- (так называемых Ce1- и Ce2-) центров. Центру Ce1 приписываются полосы люминесценции с максимумами 393 и 422 нм, которые возбуждаются на полосах 260, 290 и 360 нм, в то же время полосу люминесценции с максимумом 460 нм и ее полосу возбуждения 320 и 375 нм – относят к центру Ce2. [43;c.263–272, 91;c.35-39]. В работе [49; c.13723–13731] с применением спектроскопии электронного парамагнитного резонанса было показано, что в кристаллах Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, структурно очень близких к Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, около 95% ионов Ce<sup>3+</sup> занимают положения Lu1, около 5% ионов Ce<sup>3+</sup>- занимают места Lu2, и, что Ce1 центры окружены с семью легандами кислорода, а Ce2 центры – шестью легандами. Недавние теоретические расчеты [48; c.643-650] подтвердили выводы работы [49;c.13723–13731].


Рис.4.9. Спектры ФЛ, возбужденные на полосах 350 (а) и 320 нм (б), а также спектры возбуждения свечения при 420 нм (а) и 500 нм (б) исходного (1) и термообработанного в восстановительных условиях при температуре 700°C 1час (2), 4 часа (3) и 10 часов при 800°C (4) кристалла LSO:Ce<sup>3+</sup>

Вышеприведенные экспериментальные результаты свидетельствуют об уменьшении количества Ce1- и увеличении числа Ce2- центров при облучении восстановительной термической обработке кристаллов  $Y_2SiO_5:Ce$ И И Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се. Такие изменения более отчетливо наблюдаются в спектрах ГЛ термообработанных облученных исходных, И различными флюенсами нейтронов кристаллов YSO:Ce<sup>3</sup> и LSO:Ce<sup>3+</sup> при температуре 77 К (см. рис. 4.10 77K В ΓЛ исходных образцов 4.11). При спектрах обнаружены И малоинтенсивная полоса с максимумом в 335 нм, обусловленная АЛЭ, а также интенсивные полосы свечения с максимумами 410 и 445 нм, обусловленных Се1и Се2 центрами соответственно.С увеличением флюенса нейтронов или времени термообработки общая интенсивность ГЛ уменьшается, максимум свечения АЛЭ смешается в длинноволновую сторону, а соотношение Ce1 и Ce2 центров меняются в пользу Се2 центров.



Рис.4.10. Спектры гаммалюминесценция исходного (1) и облученных нейтронами флюенсами10<sup>15</sup>(2), 5х10<sup>16</sup>(3),10<sup>17</sup>(4) и10<sup>17</sup>(5) н/см<sup>2</sup> образцовY<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> при 77 К (а) и 300 К (б)

При температуре 300К максимум широкой полосы ГЛ находится в области 430 нм, который обусловлен перекрыванием полос Ce1 и Ce2 центров. С увеличением флюенса нейтронов максимумом полосы смещается в длинноволновую сторону и находится в  $\lambda \approx 460$  нм в образцах, облученных флюенсом  $10^{17}$ н/см<sup>2</sup>.



Рис.4.11. Спектры гаммалюминесценция исходного (1) термообработанного 10 ч. при 800°С (2) и нейтронного облучения 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (3) образцов Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>при 77 K (а) и 300 K (б)

На рис. 4.12 показано изменение интенсивности ГЛ центров Ce1 и Ce2 при нормировании спектров в нейтронно-облученных кристаллах YSO:Ce<sup>3+</sup>, что

однозначно показывает уменьшения концентрации Ce1 центров и увеличения числа Ce2 центров при облучении нейтронами.



Рис.4.12. Зависимости изменения нормированных интенсивностей ГЛ Се1 и Се2 центров кристалловYSO:Се<sup>3+</sup>от флюенса нейтронов

# §4.3. Изменение координации центров Ce<sup>3+</sup> в кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при нейтронном облучении и термообработке

Хотя Се1- иСе2спектральные положения центров определены различными авторами, конкретная структура данных центров до сих пор надежно не установлении. Так же не установлены механизмы изменения этих центров при облучении и термообработке. В настоявшем разделе обсуждаем преобразования. Сперва механизмы ЭТОГО рассматриваем процессы, протекающие в кристаллах при восстановительной термической обработке.

При высокотемпературном отжиге оксидных кристаллов в восстановительных условиях ионы кислорода могут диффундировать из кристалла на его поверхность, образуя в объеме кристалла анионные вакансии [92; с.126-130]. Для кислорода выгодно оставлять свои электроны в этих вакансиях, при этом образуются F- или F<sup>+</sup>- центры:

$$O^{2-} + t \rightarrow [V_0 + 2e^-] + O^0 \uparrow = F + O^0 \uparrow;$$
  
$$O^{2-} + V_0 + t \rightarrow 2[V_0 + e^-] + O^0 \uparrow = 2F^+ + O^0 \uparrow.$$

Кроме того, в легированных активаторами переменной валентности образцах электроны могут так же захватываться на активаторах, уменьшая их валентность [93; с.186-194]. В соответствующих условиях выращивания образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се часть активаторов церия может находиться в состоянии  $Ce^{4+}$ [94;c.225-230]. Электроны, оставленные кислородом при восстановительной термообработке, могут захватываться этих на четырехвалентных ионах церия, переводя их в трехвалентное состояние:

$$O^{2-} + 2Ce^{4+} + t \rightarrow O^{\circ} \uparrow + 2Ce^{3+}$$
.

Действительно, при восстановительной термообработке и специально нелегированных, и активированных церием кристаллов YSO в спектре поглощения появляются полосы в областях 230 и 270 нм (см. рис. 3.2 и 4.1), обусловленные вакансиями кислорода [77; с.408]. С увеличением времени и/или температуры обработки количество вакансий увеличивается, при этом увеличивается интенсивность поглощения в 230 и 270 нм.

Интересное явление наблюдается в области поглощения ионов Ce<sup>3+</sup>. В начале термообработки, при температуре 700°C примерно до 1 часа, происходит рост интенсивности поглощения в областях 260, 290 и 360 нм, что свидетельствует об увеличении количества трехвалентных ионов церия в положениях Ce1 при высокотемпературной восстановительной термообработке кристаллов, за счет перехода Ce<sup>4+</sup> $\rightarrow$ Ce<sup>3+</sup> (см. рис.4.1). При дальнейшем повышении времени и/или температуры восстановительной термообработки, с одной стороны, наблюдается уменьшение поглощения на полосах 220, 260 и 290 нм, с другой стороны, сложные изменения на полосе 360 нм: уменьшение интенсивности поглощения в области 340-350 нм и увеличение поглощения в области 365-380 нм (см. рис. 4.1). При этом происходит проявление полос поглощения с максимумами в областях 320 и 380 нм (см. рис.4.1, кривая 5), на которых возбуждается люминесценция Ce2 центров. Чем больше время и/или температура обработки, тем больше интенсивность полос 320 и 380 нм, и тем больше уменьшение коротковолновой части полосы 360 нм.

Как отмечалось выше, после термообработки при 700°C сначала происходит увеличение интенсивности люминесценции ионов Ce<sup>3+</sup>, а с увеличением времени термообработки происходит уменьшение интенсивности люминесценции и перераспределение интенсивностей свечения Ce1 и Ce2 центров в пользу Ce2. Эти изменения особенно отчетливо наблюдаются на разностном спектре нормированных по интенсивности ФЛ исходного и термообработанного образцов, возбужденных на полосе 320 нм (см. рис. 4.7).

Вышеуказанные экспериментальные данные показывают, что высокотемпературная восстановительная термообработка кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се приводит к локальным изменениям структуры в окрестности ионов церия (иттрия или лютеция). Ниже привидены наши рассуждения по механизму данного явления.

В структуре  $Y_2SiO_5$  и Lu  $_2SiO_5$  шестикоординированные по кислороду ионы иттрия (лютеция) образуют иттрий (лютеций)-кислородные шестивершинники, которые соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами только через общие вершины, тогда как семикоординированные по кислороду ионы иттрия образуют иттрий (лютеций)-кислородные семивершинники, которые с одним из кремний-кислородных тетраэдров соединяются через общие ребра [1;с.99-197,15;с.308-315], где примесные ионы Ce<sup>3+</sup> заменяют ионов Y<sup>3+</sup> (Lu<sup>3+</sup>) в этих кристаллографических состояниях (см. рис.4.13, левая сторона). Согласно третьему правилу Полинга, из-за близкого расположения катионов смежных полиэдров и сильного появления Кулоновского отталкивания, наличие общих ребер координационными полиэдрами понижает устойчивость между структуры кристаллов [77; с.408]. Поэтому семивершинники являются неустойчивыми участками  $Y_2SiO_5$  $(Lu_2SiO_5),$ относительно И при восстановительной термообработке предпочтительно уходят слабосвязанные ионы кислорода именно из семивершинников, которые имеют общие ребра с кремне-кислородными тетраэдрами. При этом семивершинники превращаются в шестивершинники, удаляется неустойчивая связь через общие ребра, однако в соседнем кремнекислородном тетраэдре создаются кислородные вакансии (см.

рис.4.13, правая сторона). С увеличением времени и/или температуры восстановительной обработки все больше семивершинников переходит в шестивершинники, в том числе и в тех местах, где локализованы ионы Ce<sup>3+</sup>, что приводит к уменьшению поглощения и люминесценции Ce1-центров и увеличению поглощения и люминесценции Ce2- центров.



Рис.4.13. Локальное изменение структуры кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в процессе термической обработки и облучения

Когда примесный катион находится в кристаллической решетке, его взаимодействие с другими ионами решетки определяется при рассмотрении локальной системы, в центре которого находиться примесный ион. При этом примеси считают, как свободный ион и учитывается его электронная структура. При этом в первый очередь учитывается электростатические взаимодействия всех электронов друг с другом  $V_{ee}$  и электронов с ядром примесного иона H<sub>0</sub>. Затем необходимо учитывать взаимодействие примесного иона с другими ионами кристалла  $V_{\kappa p}$ , окружающими данный ион. В первом приближении взаимодействие  $V_{\kappa p}$  можно описать как штарковское расщепление уровней примеси в кристаллическом поле, т.е. в среднем электростатическом поле окружающих ионов. Такая модель описывает свойства взаимодействий, вытекающее из симметрии рассматриваемой локальной системы. При этом необходимо учесть еще и спин-орбитального взаимодействия  $V_{so}$  системы. В ионном кристалле Гамильтониана центрального примесного иона можно написать следующим виде [95; с.128]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{\kappa p} + \mathbf{V}_{so}.$$

При этом электроны центрального катиона взаимодействуют электронами соседних анионов, окружающих примесный катион. При изменении локальной симметрии примеси в кристаллической решётке H<sub>0</sub>, V<sub>ee</sub> и V<sub>so</sub>изменяются незначительно, и задача сводится к описанию штарковского расщепления уровней примесного иона в кристаллическом поле заданной симметрии.

Так как при восстановительной термической обработке кристаллов  $Y_2SiO_5$ (Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) изменяется число легандов, это приводит и к изменению симметрия кристалла и сила кристаллического поля, что обуславливает сильного изменения штарковского расщепления электронных уровней, связанных f*d*переходами ионов Ce<sup>3+</sup>, которые отражается на спектрах поглощения и люминесценции примеси в кристалле.

При уходе ионы кислорода оставляют электроны на своих вакансиях в кремний-кислородных тетраэдрах, при этом создаются  $F^+$ - или F- центры, которые поглощают свет в области 230 и 270 нм соответственно. Если же электроны захватываются ионами Ce<sup>4+</sup>, имеющимися в кристалле, то они переходят в состояние Ce<sup>3+</sup> и увеличивается интенсивность поглощения и люминесценции ионов Ce<sup>3+</sup> в области 340-400 нм.

Таким образом, термической обработкой кристаллов  $Y_2SiO_5:Ce(Lu_2SiO_5:Ce)$  в восстановительных условиях можно достичь улучшения выхода люминесценции. Наши исследования показали, что при термической обработке кристаллов при температурах 700°C в течении 1ч. выход свечения ионов Ce<sup>3+</sup> увеличивается на ~5-8 %.

Таким образом, экспериментально показано, что при долговременной высокотемпературной восстановительной термообработке кристаллов  $Y_2SiO_5(Lu_2SiO_5)$  часть ионов кислорода покидают кристалл. Атомы кислорода уходят из иттрий (лютиций)-кислородных семивершинников из тех мест, где он соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами через общие ребра. При этом семивершинники превращаются в шестивершинники, создаются вакансии кислорода в кремний-кислородных тетраэдрах, а в кристаллах  $Y_2SiO_5(Lu_2SiO_5)$ Ce1поглощение люминесценция центров уменьшается И

ПО кислороду ИОНОВ Се<sup>3+</sup>) и увеличивается (семикоординированных поглощение и люминесценция Се2- центров (шестикоординированных по кислороду ионов Ce<sup>3+</sup>). Таким образом экспериментально доказывается положение о том, что полосы поглощения с максимумами в 260, 290 и 360 нм и полосы фотолюминесценции с максимумами 393 и 422 нм в кристаллах  $Y_2SiO_5(Lu_2SiO_5)$  относятся к ионам Ce<sup>3+</sup> в семерном окружении по кислороду -320 375 Ce1 центрам, a полосы поглощения В И HM И полоса фотолюминесценции с максимумом 460 нм относятся к ионам Ce<sup>3+</sup> в шестерном окружении по кислороду – Се2 центрам.

#### Выводы по главе 4

1. Установлено, что при низких дозах гамма (до  $10^6$  Рад) или нейтронного (до флюенсов  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup>) облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки (1 ч. при температуре 700°С) происходит увеличение выхода свечения сцинтилляторов, которые обусловлены увеличением количества трехвалентных ионов церия, за счет перехода Ce<sup>4+</sup> $\rightarrow$ Ce<sup>3+</sup>.

2. Показано, что при высоких дозах облучения гамма лучами (D>10<sup>6</sup>Paд) или флюенсом нейтронов ( $\Phi$ >10<sup>14</sup> н/см<sup>2</sup>), а также при повышении времени восстановительной термообработки (t>1ч при температуре 700°C) в кристаллах создаются собственные дефекты. При этом часть атомов кислорода уходят из иттрий-кислородных семивершинников кристаллов YSO и LSOи семивершинники превращаются в шестивершинники (в кристаллах GSO кислород уходит из гадолиний-кислородных девятивершинников и часть девятивершинники при этом постепенно превращаются в семивершинники), создаются вакансии кислорода в кремний-кислородных тетраэдрах, что приводит к уменьшению поглощения и люминесценции Ce1- центров и увеличению поглощения и люминесценции Ce2- центров в кристаллах.

 Экспериментально доказано, что в кристаллах YSO и LSO центры Ce1 обусловлены кислородными шестивершинниками, а Ce2 центры – кислородными семивершинниками.

### **V. РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ОБЛУЧЕННЫХ** КРИСТАЛЛАХ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ

Как было отмечено выше, структура кристаллов  $Gd_2SiO_5$  сильно отличается от структуры кристаллов  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. В отличие от кристаллов  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, в структуре которых ионы Ce<sup>3+</sup> находятся в шести- и семикоординированных по кислороду кристаллографических позициях, в кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> примеси церия находятся семи- и девятикоординированных состояниях. Поэтому спектральные характеристики и механизмы радиационностимулированных явлений в Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> несколько отличаются от таковых в  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. В настоящей главе приводятся результаты исследования радиационных процессов, протекающих в кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, при облучении гамма лучами и нейтронами. Эти результаты опубликованы в работах [84,96-100].

#### §5.1. Структурные дефекты в кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

В УФ области спектра нелегированного кристалла $Gd_2SiO_5$ (GSO)имеются линии поглощения при 313, 308 и 302 нм (см. рис.5.1, кривая 1), которые приписываются переходам из основного состояния  ${}^8S_{7/2}$ в три возбужденных состояний  ${}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$  и  ${}^6P_{3/2}$  трехвалентных ионов гадолиния. Группа линий поглощения при 275 нм обусловлена переходами из основного состояния  ${}^8S_{7/2}$  в  ${}^6I_j$  мультиплеты (J = 7/2, 9/2, 17/2, 11/2, 15/2 и 13/2). Возбуждение в состоянии  ${}^6D_{9/2}$  из основного состояния  ${}^8S_{7/2}$  наблюдается при 254 нм, и наблюдаются возбуждения в другие  ${}^6D_j$ -мультиплеты (J = 1/2, 7/2, 3/2 и 5/2) при 247 нм. Небольшой пик при 203 нм обусловлен поглощением мультиплетов  ${}^6G_j$  (J = 7/2, 9/2, 11/2 и 5/2) [101; с.510-521]. Исходные нелегированные кристаллы

оксиортосиликата гадолиния прозрачны в видимой области спектра, начиная с длины волны λ > 330 нм (см. рис.5.1).



Рис. 5.1. Спектры поглощения исходного (1) и гамма облученного дозой 10<sup>8</sup>Рад (2) нелегированного кристалла Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. На вставке (3) разность спектров 2 и 1

При облучении гамма лучами дозой больше  $10^6$  Рад и нейтронами флюенсами больше  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup> наблюдается перераспределение интенсивности отдельных линий поглощения ионов Gd<sup>3+</sup>, особенно в области поглощения 275 нм, и некоторый подъем спектра в УФ области (см. рис. 5.1 и 5.2). В разностных спектрах поглощения облученных и исходных образцов явно видно увеличение интенсивности одних линий и уменьшение других линий ионов Gd<sup>3+</sup>, а также создаются полосы дополнительного поглощения с максимумами в областях 360, 400, 450, 550 и 750 нм (см. рис.5.2, кривая 3). Интенсивности этих полос увеличиваются с увеличением дозы облучения, в том числе и дозы гамма облучения, и не наблюдается их насыщение, что свидетельствует о создании структурных дефектов в кристаллах  $Gd_2SiO_5$  не только при облучении нейтронами, а также под действием гамма лучей. Это явление показывает, что в кристаллах  $Gd_2SiO_5$ происходит подпороговое дефектообразование. С учетом того, что при возбуждении ионизирующими излучениями кристаллов  $Gd_2SiO_5$  создаются АЛЭ, считаем, что радиационные дефекты при облучении гаммалучами создаются при безызлучательном распаде АЛЭ.



Рис. 5.2. Спектры поглощения исходного (1), гамма облученного дозой 10<sup>8</sup> Рад (2)и нейтронно-облученного флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (3) кристалла Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Учитывая наличие подобных изолированных кремний-кислородных тетраэдров в структуре всех кристаллов оксиортосиликатов  $R_2SiO_5$ , а также изза аналогии полученных в  $Gd_2SiO_5$  результатов с результатами исследования поглощении облученных кристаллов  $Y_2SiO_5$  и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, полосы с максимумами 240 и 270 нм в облученных кристаллах  $Gd_2SiO_5$  нами идентифицированы как поглощение F<sup>+</sup>- и F- центров соответственно. Полосы с максимумами в 400, 450, 550 и 750 нм идентифицированы как поглощение дырочных V- подобных центров.

Все вышеприведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в структуре нелегированных кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в процессе облучения гамма лучами или нейтронами образуются кислородные вакансии в кремний-кислородном тетраэдре.

В спектрах исходных кристаллов  $Gd_2SiO_5$ : *Се*, кроме линий поглощений ионов  $Gd^{3+}$ , обнаружены полосы поглощения с максимумами в областях 220, 255, 275 и 340 нм (см. рис.5.3 а), обусловленных *f*-*d* переходами ионов  $Ce^{3+}$ . После гамма- или нейтронного облучения происходит увеличение поглощения

в УФ области спектра (см. рис.5.3 а, кривая 2). Однако, на фоне изменения спектров ионов  $Gd^{3+}$ и  $Ce^{3+}$ , не удалось обнаружить полосы поглощения структурных дефектов в УФ области. В отличие от этого, в видимой области спектра, в области 400-1000 нм, обнаружена широкая неэлементарная полоса поглощения (см. рис.5.4 б, кривая 2), где, по-видимому, перекрываются несколько полос поглощения дырочных (по-видимому, V- подобных) центров.



Рис.5.3. Спектры поглощения исходного (1) и облученного нейтронами флюенсом 10<sup>18</sup> н/см<sup>2</sup> (2) кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce

## § 5.2. Фото и гаммалюминесценция нейтронно-облученных кристаллов оксиортосиликата гадолиния.

При возбуждении кристаллов GSO:Ce<sup>3+</sup> на полосах поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> возбуждается ФЛ. Спектры возбуждения ФЛ соответствуют спектру поглощения ионов Ce<sup>3+</sup>: в спектрах ФЛ наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 425 нм, которая возбуждается в полосе 350 нм (см. рис.5.4), и полоса свечения с максимумом 460 нм, возбуждаемая в полосе 380 нм (см. рис.5.5). В спектрах возбуждения обоих полос ФЛ наблюдаются полосы возбуждения с максимумами в областях 220, 255, 275 и 340 нм. Кроме этого в спектре возбуждения люминесценции на хвосте полосы 425 нм (на длине волны 500 нм) наблюдается изгиб (структура) в области 380 нм (см. рис. 5.5).



Рис. 5.4. Спектр ФЛ исходного кристалла Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, возбуждаемый светом на длине волны 350 нм (1) и спектр возбуждения люминесценции на длине волны 425 нм (2)



Рис. 5.5. Спектр ФЛ исходного кристалла Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, возбуждаемый светом на длине волны 380 нм (1) и спектр возбуждения люминесценции на длине волны 500 нм (2)

При облучении кристаллов нейтронами происходит уменьшение интенсивности ФЛ, при этом на полосе возбуждения люминесценции на длине волны 500 нм вклад полосы в области 380 нм увеличивается (см. рис.5.6). На разностях нормированных спектров возбуждения люминесценции на длине волны ФЛ 500 нм облученных и исходных образцов происходит уменьшение интенсивностей полос 220, 255, 285 и 345 нм и увеличение интенсивности полос 300 и 375 нм с увеличением флюенса нейтронов (см. рис. 5.7).Эти данные хорошо совпадают результатами работ [101; с.510-521,102; с.12–18], где Авторы также обнаружили полосу ФЛ с максимумом в 425 нм, которая возбуждается

при 284 и 345 нм, а также полосу 470 нм, возбуждаемая на полосах 300 и 378 нм. Первая полоса ФЛ авторами приписывается Ce1 центру, обусловленной девяти координированным по кислороду центрами Ce<sup>3+</sup>, а вторая полоса ФЛ – Ce2 центру, связанный с семикоординированным по кислороду центрам Ce<sup>3+</sup>.



Рис. 5.6. Спектры возбуждения люминесценции исходных (1) и облученных нейтронами с флюенсами 10<sup>15</sup> (2), 10<sup>16</sup> (3) и 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (4) кристаллов GSO:Ce<sup>3+</sup> на длине волны ФЛ 500 нм (б)



Рис.5.7. Разности нормированных спектров возбуждения фотолюминесценции на длине волне 500 нм кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>:

- 1- облученного флюенсом 10<sup>15</sup> н/см<sup>2</sup> и исходного;
- 2 облученного флюенсом 10<sup>16</sup> н/см<sup>2</sup> и исходного;
- 3 облученного флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> и исходного

Аналогичные изменения наблюдаются и в спектрах ГЛ кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, облученных нейтронами. В спектре исходных необлученных образцов при комнатной температуре обнаружена полоса люминесценции с максимумом в 440 нм (см. рис.5.8 b, кривая 1). При понижении температуры интенсивность свечения уменьшается, и в спектре явно выделяются максимумы в областях 440 и 465 нм (см. рис.5.8 a, кривая 1), обусловленных Ce1 и Ce2 центрами соответственно. Некоторые смещение максимумов в спектрах ГЛ по сравнению с ФЛ обусловлено суперпозицией этих двух полос. Кроме вышеуказанных полос обнаруживается еще одна малоинтенсивная полоса с максимумом в 350 нм, приписываемая свечению АЛЭ в Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce.



Рис. 5.8. Спектры гаммалюминесценции исходного (1) и нейтроннооблученного флюенсом 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (2) образцов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> при температурах 77 К (а) и 300 К (б)

При нагреве образцов, начиная с ~100 К, интенсивность свечения Се1 рис.5.9), а центров увеличивается (см. интенсивность свечения АЛЭ уменьшается, чего можно объяснить с подвижностью АЛЭ связанной с ней АЛЭ увеличением вероятности энергии возбуждения передачи для люминесценции ионов Се<sup>3+</sup>.



# Рис. 5.9. Температурная зависимость интенсивности ГЛ для кристаллов GSO:Се на максимуме свечения в области 440 нм.

При облучении кристаллов нейтронами происходит общее уменьшение  $Ce^{3+}$ . интенсивности люминесценции ИОНОВ При ЭТОМ происходит перераспределение интенсивностей Ce1 и Ce2 центров в спектрах ГЛ: вклад свечения Се2 центров в спектрах облученных образцов, так же в спектрах ФЛ, увеличивается (см. рис.5.8 а и б, кривые 2). С увеличением флюенса нейтронов интенсивности ГЛ уменьшаются, а при флюенсе 10<sup>18</sup> н/см<sup>2</sup> образы теряют свою сцинтилляционную свойству. Эти результаты показывают, что при нейтронном облучении кристаллов происходит увеличение количества Се2 центров и уменьшение числа Cel центров из-за преобразования Ce2 центров в Cel центры.

Для объяснения обнаруженного преобразования цериевых центров предлагается следующий механизм. В структуре кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се трехвалентные ионы церия занимают два типа центров, отличающихся по числу окружающего примеси ионами кислорода: Ce1 центрыобусловлены девяти координированными по кислороду ионами Ce<sup>3+</sup>, а Ce2 центры - семи координированными по кислороду. Эти центры соединяются между собой через общие кремний-кислородными тетраэдрами (см. рис. 4.9, левая сторона). Семивершинники соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами только через общие вершины, тогда как девятикоординированные

по кислороду ионы церия образуют церий-кислородные девятивершинники, которые с тремя кремний-кислородными тетраэдрами соединяются через общие ребра (см. рис.4.9, левая сторона) [13; с.193-197]. Как отмечалось в главе 3, изблизкого расположения катионов смежных полиэдров и за vсиления кулоновского отталкивания, наличие общих ребер между координационными полиэдрами понижает устойчивость структуры кристаллов (третье правило Полинга). Поэтому девятивершинники являются относительно неустойчивыми участками кристаллов  $Gd_2SiO_5$ , и при облучении нейтронами предпочтительно выбиваются слабосвязанные ионы кислорода именно из девятивершинников, которые имеют общие ребра с кремний-кислородными тетраэдрами. При этом девятивершинники превращаются в восьмивершинники, удаляется один из неустойчивых связей через общие ребра, однако В соседнем кремнекислородном тетраэдре создаются кислородные вакансии (см. рис.4.9, средняя часть). При повторном попадании нейтронов на этот полиэдр выбивается еще один слабосвязанный через общее ребро кислород, и восьмивершинник превращается в семивершинник (см. рис.9.4, праваясторона). С увеличением дозы облучения все больше девятивершинников переходит в семивершинники, что приводит к уменьшению поглощения и люминесценции Ce1-центров и увеличению поглощения и люминесценции Ce2- центров.



Рис. 5.10. Схема преобразования Ce1 центров в Ce2 в кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

### § 5.3. Спектрометрические исследования кристаллов YSO:Ce<sup>3+</sup> и GSO:Ce<sup>3+</sup>

Как отмечалось выше, кристаллы силикатов иттрия и гадолиния используется как сцинтилляционный материал для регистрации ядерных или ионизирующих излучений. Как показывает обзор литературного материала, в данное время сравнительно мало изученными остаются процессы, приводящие к ухудшению сцинтилляционных характеристик кристаллов в процессе и после облучения ионизирующими. Известно, ЧТО воздействие радиации на спектроскопические характеристики сцинтилляторов обусловлены образованием центров окраски, структурных дефектов, которые приводят излучательные центры в неактивное состояние, тем самым уменьшают концентрацию центров люминесценции. Эти дефекты, являясь центрами прилипания, увеличивают время жизни носителей в зоне и могут привести к нежелательному увеличению времени испускания световых импульсов. Кроме того, эти дефекты могут оказаться ЦО, поглощающими люминесценцию и уменьшающими энергетический выход излучения. В связи с этим в настоящем параграфе была изучена некоторые спектрометрические характеристики кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, активированных примесью церия, подвергнутых воздействию различных доз гамма-излучения источника <sup>60</sup>Со и реакторного n-γ излучения с разными флюенсами нейтронов.

В таблице 1.7 приведены изменение световыхода для кристаллов YSO и GSO, облученных гамма-лучами. Видно, что в интервале доз  $10^5$ -2x $10^6$  Рад происходит увеличение световыхода сцинтилляторов, связанного увеличением Ce<sup>3+</sup> центров за счет радиационно-индуцированного перехода Ce<sup>4+</sup> $\rightarrow$ Ce<sup>3+</sup>. Максимальное относительное изменение световыхода соответствует для образцов, облученных дозой1x $10^6$  Рад, и не превышает 9%.

#### Таблица 1.7

#### Относительное изменение световыхода (S) кристаллов Y2SiO5:Се и

Доза ү-облучения, Рад	S, 100%	
	YSO	GSO
$1.5 \times 10^2$	100	100
1x10 <sup>3</sup>	100	98
3x10 <sup>3</sup>	99	99
1x10 <sup>4</sup>	100	100
3x10 <sup>4</sup>	100	100
1x10 <sup>5</sup>	103	100
1x10 <sup>6</sup>	106	109
5x10 <sup>6</sup>	103	105

#### Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Сеот дозы ү-облучения

На рис. 5.11 а и б показаны импульсы сцинтилляции кристаллов GSO и YSO до и после облучения нейтронами, откуда видно, что с повышением флюенса нейтронов время жизни сцинтилляции этих кристаллов увеличивается, что, в частности, приводит к ухудшению чувствительности сцинтилляторов на основе этих материалов.



Рис. 5.11. Импульсы сцинтилляции кристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (a) и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (b) до (1) и после облучения нейтронами флюенсами 10<sup>15</sup> (2), 10<sup>16</sup> и 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup> (3).

На рис.5.12. приведены зависимости световыхода от флюенса нейтронов для кристаллов YSO и GSO. При облучении кристаллов нейтронами, начиная с флюенсов 10<sup>13</sup> н/см<sup>-2</sup> происходит некоторое увеличение световыхода. Максимальное увеличение выхода наблюдается при флюенсе 10<sup>14</sup> н/см<sup>2</sup>,

которое так же, как в случае облучения гамма-лучами, обусловлено увеличеним количества  $Ce^{3+}$  центров, связанногорадиационно-индуцированным переходом  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ . Начиная с флюенсов  $\Phi > 10^{14}$ н/см<sup>2</sup> происходит уменьшение выхода сцинтилляции.

Согласно классическому определению Биркса сцинтиллятор считается устойчивым к излучению вплоть до дозы D, когда относительная амплитуда сцинтилляционных импульсов  $I_D/I_0 \ge 1/2$ ,где  $I_0$  - амплитуда сцинтилляционного сигнала до облучения,  $I_D$  - амплитуда сигнала после облучения дозой D [103; с. 55-205].Если придерживаться к такому определению, то кристаллы YSO являются радиационно-стойкими до флюенсов нейтронов  $10^{17}$  н/см<sup>2</sup>, так как при воздействии такого флюенса выход сцинтилляторов YSO составляет не менее 65% выхода необлученного кристалла (см. рис. 5.12, а). При этом в кристаллах GSO выход сцинтилляции при флюенсов  $3x10^{16}$  н/см<sup>2</sup> уменьшается на 50% (см. рис. 5.12, б).

Таким образом, кристаллы YSO являются более радиационно стойкими сцинтилляторами. Эксперименты показали, что абсорбционные и спектрометрические свойства облученных кристаллов не восстанавливаются при длительном хранении их в темноте, при температуре~300К.





для кристаллов YSO(а) и GSO(b)

По нашему предположению возможны две причины ухудшения спектрометрических параметров облученных кристаллов:

1. Преобразованием Се1 центров в Се2 центры;

2. Поглощением энергии возбуждения центров сцинтилляции центрами окрасок, создаваемых в структуре кристаллов при облучении.

#### Вывод по главе 5

1. При облучении гамма лучами кристаллов Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> происходит дефектообразование, обусловленное безызлучательным распадом АЛЭ.

2. Показано, что полосы поглощения с максимумами 240 и 270 нм в облученных кристаллах  $Gd_2SiO_5$  обусловлены  $F^+$ - и F- центрами соответственно, а полосы поглощения с максимумами 400, 450, 550 и 750 нм - поглощением дырочных V- подобных центров.

3. При низких дозах облучения гамма-лучами (до  $10^6$  Paд) и флюенсами нейтронов выход сцинтилляции кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Се увеличивается в связи с увеличением Ce<sup>3+</sup> центров за счет радиационноиндуцированного перехода Ce<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  Ce<sup>3+</sup>.

4. При облучении кристаллов большими дозами гамма-излучения и нейтронов происходит увеличение количества Ce2 центров и уменьшение числа Ce1 центров из-за преобразования Ce2 центров в Ce1 центры.

5. Предполагается, что преобразование Ce2 центров в Ce1 центры при облучении кристалловGd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> большими дозами гамма-излучения и флюенса нейтрона обусловлено превращением части цериевых девитивершинников в семивершинники при выбивании ионов кислорода из девятивершинников и превращением их в семивершинники, а также поглощением энергию, передаваемой для возбуждения свечения центров сцинтилляции, центрами окрасок, создаваемых в структуре кристаллов при облучении.

6. Сцинтилляторы на основе кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се являются радиационно стойкими на воздействие нейтронов до флюенса до 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>, а кристаллы Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се – до флюенса 3.10<sup>16</sup>н/см<sup>2</sup>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования, проведенного по теме диссертации доктора философии (PhD) «Взаимосвязь и взаимообусловленность структурных и примесных дефектных центров в некоторых силикатных кристаллах», сделаны следующие выводы:

1. Разработана методика спектрального разделения примесей, находящихся в структуре кристаллов в различных конфигурационных состояниях.

2. Установлено, что при облучении ионизирующими излучениями в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> происходит подпороговое радиационное дефектообразование, обусловленное безызлучательным распадом автолокализованных экситонов.

3. Идентифицирована природа некоторых структурных дефектов,  $Y_2SiO_5$ , Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> создающихся В кристаллах И при высокотемпературной термической обработке, а также облучении гаммалучами и нейтронами: показано, что полосы поглощения 240, 270 нм и полосы люминесценции 500 и 440 нм обусловлены соответственно F<sup>+</sup>- и F- центрами.

4. Установлено, что при низких дозах гамма- (до 10<sup>6</sup> Рад) или нейтронного (до флюенсов  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup>) облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки (1 ч. при температуре 700°С) кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се и Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се происходит увеличение выхода свечения ионов Ce<sup>3+</sup>, обусловленное ростом количества трехвалентных ионов церия за счет перехода Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup>.

5. Показано, что при высоких дозах облучения гамма лучами (D>10<sup>6</sup> Рад) или флюенсом нейтронов ( $\Phi$ >10<sup>14</sup> н/см<sup>2</sup>), а также при повышении температуры и времени восстановительной термообработки (t>1ч при температурах > 700°C) в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> создаются собственные дефекты. При этом часть атомов кислорода уходит из окружении катионов Si<sup>4+</sup>,Y<sup>3+</sup>и Lu<sup>3+</sup>, создаются анионные вакансии в кремний-кислородных тетраэдрах, происходят валентно-конфигурационные изменения в структуре кристаллов вокруг ионов Y<sup>3+</sup> и Lu<sup>3+</sup>.

6. Экспериментально установлено, что в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> центры Ce1 обусловлены кислородными шестивершинниками, Ce2 центры – кислородными семивершинниками, а в кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> центры Ce1 обусловлены кислородными семивершинниками, Ce2 центры – кислородными девятивершинниками.

7. Показано, что сцинтилляторы на основе кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се являются радиационно стойкими к воздействию нейтронов до флюенса 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>, а сцинтилляторы Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се – до флюенса 3x10<sup>16</sup>н/см<sup>2</sup>.

### СПИСОКИСПОЛЬЗОВАННОЙЛИТЕРАТУРЫ:

1. Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates // Structure and Bonding, Springer-Verlag. 1973. V.13 P.99-197.

 Максимов Б.А., Илюхин В.В., Харитонов Ю.А., Белов Н.В.
 Кристаллическая структура Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // ДАН СССР. 1968.Т. 183, №5. С.1072-1075.

3. Баталиева П.Г., Пятенко Ю.А. Об атомной структуре кристаллов Y<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] // ЖСХ.1967. №8. С.548-549.

Иванов В.Ю., Щлыгин Е.С., Пустоваров В.А., Мазуренко В.В., Щульгин
 Б.В.: Собственная люминесценция редкоземельных оксиортосиликатов // ФТТ.
 2008. Т.50. вып.9. С.1628-1634.

5. Leonyuk N.I., Belokoneva E.L., Bocelli G., Righi L., Shvanskii E.V., Henrykhson R.V., Kulman N.V., Kozhbaxteeva D.E. Crystal Growth and Structural Refinements of the Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and LaBSiO<sub>5</sub> Single Crystals // Crystal Research and Technology 1999. V.34, pp.1175-1182

6. Vakhidov Sh.A., Ibragimova I.M., Nuritdinov I., Rakov A.F., Ikramov G.I.
Selftrapped particles in complece oxside crystals // Physica status solidi (b) 1981. v.
106, № 1, pp. 31-35.

7. Икрамов Г.И., Салохитдинов А.Н., Яркулов У.Я., Исаев И.Х., Нуритдинов И. Физико–химические исследования кислород- содержащих материалов // Ташкент. "Фан". 1972, 72 с.

8. Becerro I. and EscuderoA. Revision of the crystallographic data of polymorphic Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> compounds // Phase Transitions: A Multinational Journal.2004.V.77. №12.pp.1093–1102.

9. KurkinI. N., Chernov K.P. EPR and spin-lattice relaxation of rare earth activated centres in  $Y_2SiO_5$  single crystals // Physica. 1980. V.101B pp.233–238. Michel C., Buisson G., Bertrant E.F. Structure de  $Y_2SiO_5$  // Comptes Rendus. 1967. V.264B pp.397

10. Смолин Ю.И. Кристаллическая структура оксиортосиликата иттербия Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 985-989.

11. Buisson G., Michel C. Serie isomorphe d'orthosilicates ( $T_2SiO_5$ ) et d'orthogermanates ( $T_2GeO_5$ ) de terres rares // Materials Research Bulletin. 1968. V.3 pp.193-197

12. Smolin Yu., Tkachew S. Determination of the structure of gadolinium oxyorthosilicate // Krystalografiya. 1969. V.14. pp.22

13. Anan'eva G.V., Korovkin A.M., Merkulyaeva T.I., Morozova A.M., Petrov M.V., Savinova I.R., Startsev V.R. and Feofilov P.P.Monocrystal growth of lanthanide oxyortho-silicates and their structural and optical characteristics // Neorg.Mat. 1981.V.17. pp.1037-1042

14. Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W.Czochralski growth of rare earth orthosilicates (Ln<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) // Journal of Crystal Growth. 1986. V.79. pp.308-315

15. Zavartsev Y.D., Koutovoi S.A., Zagumennyi A.I.Czochralski growth and characterisation of large  $Ce^{3+}:Lu_2SiO_5$  single crystals co-doped with  $Mg^{2+}$  or  $Ca^{2+}$  or  $Tb^{3+}$  for scintillators //Journal of Crystal Growth. 2005. V.275 pp.2167-2171.

16. Qin L., Li H., Lu S., Ding D., Ren G.Growth and characteristics of LYSO  $(Lu2_{(1-x-y)}Y_{2x}SiO_5:Ce_y)$  scintillation crystals // Journal of Crystal Growth. 2005 V.281. pp. 518-524

17. Jie M., Zhao G., Zeng X., Su L., Pang H., He X., Xu J.Crystal growth and optical properties of Gd<sub>1.99-x</sub>Y<sub>x</sub>Ce<sub>0.01</sub>SiO<sub>5</sub> single crystals // Journal of Crystal Growth. 2005. V.277. pp.175-180

18. Ren G., Qin L., Li H., Lu S. Investigation on defects in Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce crystals grown by Czochralski method // Cryst. Res. Technol. 2006. V.41. pp.163

19. Zong Y., Zhao G., Yan C., Xu X, Su L., Xu J.. Growth and Spectral Properties of Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Crystal Codoped with Er and Yb // Journal of Crystal Growth. 2006. V.294. pp.416

20. Yan C., Zhao G., Su L., Xu X., Zhang L. Xu J. Growth and spectroscopic characteristics of Yb: GSO single crystal // Journal of Physics: Condensed Matter. 2006. V.18. pp.1325

21. Sidletskiy O., Bondar V., Grynyov B., Kurtsev D., Baumer V., Belikov K., Shtitelman Z., Tkachenko S., Zelenskaya O., Starzhinsky N., Tarasov V. Growth of LGSO: Ce crystals by the Czochralski method // Crystallography Reports. 2009. V.54. pp.1256

22. SidletskiyO., BondarV., GrinyovB., KurtsevD., BaumerV., BelikovK., KatrunovK., StarzhinskyN., TarasenkoO., TarasovV., ZelenskayaO. Impact of Lu/Gd ratio and activator concentration on structure and scintillation properties of LGSO:Ce crystals // Journal of Crystal Growth. 2010. V.312. pp.601-606

23. Matsumura H., Watanabe S., Nakamura O., Ito T.Crystal growth of lutetium oxyorthosilicate (LSO) by melt-supply double crucible Czochralski (DC-CZ) method // Journal of Crystal Growth. 2007. V.308. pp.348-351

24. Cooke D.W., Muenchausen R.E., McClellan K.J., Bennett B.L. Spectral emission of rare-earth doped Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> single crystals // Optical Materials. 2005. V.27 pp.1781

25. Novoselov A., Ogino H., Yoshikawa A., Nikl M., Pejchal J., Beitlerova A., Fukuda T.. Crystal growth, optical and luminescence properties of Pr-doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> single crystals // Optical Materials. 2007. V.29. pp.1381-1384

26. Maksimov B.A., Kharitonov Yu.A., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Crystal Structure of the Y-Oxysilicate Y[SiO<sub>4</sub>]O // Soviet Physics- Dokl. 1969. V.13 pp.1188

27. Leonyuk N.L., Belokoneva E.L., Bocelli G., Righi L., V.Shvanskii E., Henrykhson R.V., Kulman N.V., Kozhbaxteeva D.E.Crystal growth and structural refinement of the  $Y_2SiO_5$ ,  $Y_2Si_2O_7$  and LaBSiO<sub>5</sub> single crystals // Crystal Research and Technology 1999. V.34. pp.1175.

28. Нуритдинов И. Электронные возбуждения и радиационностимулированные явления в двойных окисных кристаллах системы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Автореферат дисс. к.ф.м.н. Ташкент,1981. 22с.

29. Вахидов Ш.А., Есемуратов Б., Ибрагимова Э.М., Нуритдинов И. Оприроде свечения кристаллов Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, YAlO<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Изн. AH УзССР, сер.физ.-мат. 1979. №3. С.89

30. Kaminskii A.A., Bagayev S.N., Ueda K., Dong J., Eichler H.J. New passively Q-switched LD-pumped self-Raman laser with single-step cascade

SE $\rightarrow$ SRS wavelength conversion on the base of monoclinic Nd<sup>3+:</sup>Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal // Laser Physics Letters. 2010. V.7. pp.270.

31. Beach R., Shinn M.D., Davis L., Solarz R.W., and Krupke W.F. Optical absorption and stimulated emission of neodymium in yttrium orthosilicate // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1990. V.26. pp.1405.

32. ArsenevP.A., RaiskayaL.N., SviridovayaR.K.Spectral properties of neodymium ions in the lattice of  $Y_2SiO_5$ crystals // Physica status solidi A. 1972. V.13. pp.K45-K47.

33. Parganiha Y., Kaur J., Dubey V., Chandrakar D.Synthesis, characterization, thermoluminescence and optical studies of  $Eu^{3+}$  doped  $Y_2SiO_5$  phosphor // Superlattices Microstruct. 2015. V.77. pp.152–161.

34. Drozdowski W., Wojtowicz A. J., Wisniewski D., Szupryczynski P., Janus S., Lefaucheur J. L., Gou Z. VUV spectroscopy and low temperature thermoluminescence of LSO:Ce and YSO:Ce // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V.380 P.146-150.

35. Tsuchida N., Ikeda M., Kamae T., Kokubun M. Temperature dependence of gamma-ray excited scintillation time profile and light yield of GSO, YSO, YAP and BGO // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1997. V.385 pp.290-298.

36. Anan'eva G. V., Karapetyan V. E., Korovkin A. M., Merkylyaeva T. I., Peschanskaya I. A., Savinova I. R., Feofilov P. P.Structural characteristics and physical properties of diortho(pyro)silicate crystals of lanthanides yttrium and scandium grown by the Czochralski technique // Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy, 1982.vol. 3, pp. 349.

37. Ткачук А.М., Пржевусский А.К., Морозова Л.Г., ПолетимоваА.В., Петров М.В., Коровкин А.М. Оптические центры Nd<sup>3+</sup> в кристаллах силикатов лютеция, иттрия и скандия, их вынужденное излучение.// Оптика и спектроскопия. 1986. Т.60. №.2. с.288-296

38. Ghosh P.P., Sadhu S. and Patra A. Preparation and photoluminescence properties of  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  nanocrystals // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V.8. pp.3342–3348.

39. Melcher C.L. and Schweitzer J.S. A promising new scintillator: Ceriumdoped lutetium oxyorthosilicate // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 1992. vol. A314, №. 1, pp. 212–214.

40. Coetsee E., Swart H.C., Terblans J.J. Cathodoluminescence Degradation of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce Thin Films // Journal of Vacuum Science and Technology A. 2007.Vol.25. №4. pp.1226-1230.

41. Drozdowski W., Wojtowicz A.J., Wisniewski D., Szupryczynski P., Janus S., Lefaucheur J.L., and Gou Z. VUV spectroscopy and low temperature thermoluminescence of LSO:Ce and YSO:Ce // Journal of Alloys and Compounds. 2004. vol.380. №.1-2. pp.146–150.

42. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.C. UV- and gammaray excited luminescense of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates // Nuclear Instruments and Methods in Physics. 1992. V. 320. P. 263–272.

43. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.C. Light emission mechanism of Lu<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O:Ce // IEEE Transactions on Nuclear Science.1993. V. 40. № 4. P. 380–383.

44. Liu B., Shi Ch., Yin M., Fu Y., Zhang G., Ren G. Luminescence and energy transfer processes in Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> scintillator // Journal of Luminescence. 2006. V.117. P. 129–134.

45. Naud J.D., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.C.The role of cerium sites in the scintillation mechanism of LSO // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1996. V. 43. P.1324.

46. Cooke D.W., Bennett B.L., Muenchausen R.E., Lee J.-K. and Nastasi M.A. Intrinsic ultraviolet luminescence from Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> // Journal of Luminescence. 2004. V.106, I.2. pp. 125-132.

47. Pidol L., Guillot-Noël O., Kahn-Harari A., Viana B., Pelenc D., Gourier D. EPR study of  $Ce^{3+}$  ions in lutetium silicate scintillators  $Lu_2Si_2O_7$  and  $Lu_2SiO_5$  // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. P. 643-650.

48. Ning L., Lin L., Li L., Wu Ch., Duan Ch., Zhang Y. Electronic properties and  $4f \rightarrow 5d$  transitions in Ce-doped Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: a theoretical investigation // Journal of Materials Chemistry.2012. V. 22. P. 13723–13731.

49. The CERN Large Hadron Collider: Accelerator and Experiments // CERN.Geneva. 2009. Vol. 1-2,

50. CMS Collaboration, Technical Proposal for the Upgrade of the CMS Detector Through 2020, CERN-LHCC-2011-006, CMS-UG-TP-1, LHCC-P-004 // CERN, Geneva, 2011.

51. Quittnat M. for the CMS Collaboration, "FLUKA studies of hadronirradiated scintillating crystals for calorimetry at the High-Luminosity LHC" // Journal of Physics Conference Series 587(1):012059. 2015.

52. Kozma P. and KozmaP.Radiation sensitivity of GSO and LSO scintillation detectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics. A. 2005. V.539. pp.132.

53. Tanaka M, Hara K, Kim S, Kondo K, Tarono H, Kobayashi M, Ishibashi H, Kurashige K, Susa K. Applications of cerium-doped gadolinium silicate Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> sintillator to calorimeters in high-radiation environment // Nuclear Instruments and Methods in Physics. A. 1998. V.404 (2,3). pp.283-294.

54. Kobayashi M, Ieiri M, Kondo K, Tsukuba M and at all. Radiation hardness of cerium-doped gadolinium silicate Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce aganist high energy protons fast and thermal neutrons // Nuclear Instruments and Methods in Physics. A. 1993. V.330 (1-2). pp.115-120.

55. Kobayashi M, Ishii M. Effect of cerium-doped on the radiation hardness gadolinium silicate Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Nuclear Instruments and Methods in Physics. B. 1993. V.82. p85-90.

56. Бурачас С.Ф, Бондарь И.А, Мартынов В.П, Катрунов К.А, Зеленская О.В. Наличие преимущественного направления выхода света из оксидных кристаллических сцинтилляторов // Атомная энергия. 1995. Т.79. С.464-466.

57. Auffray E., Barysevich A., Fedorov A., Korjik M., Koschan M., Lucchini M., Mechinski V., Melcher C.L., and Voitovich A. Radiation damage of LSO crystals under - and 24 GeV protons irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics. A. 2013. v.721. pp.76–82.

58. Auffray E., Fedorov A., Korjik M., Lucchini M., Mechinski V., Naumenko N., and Voitovich A. Radiation Damage of Oxy-Orthosilicate Scintillation Crystals Under Gamma and High Energy Proton Irradiation // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2014. v.61. №1. pp.495-500.

59. Auffray E., Borisevitch A., Gektin A., Gerasymov Ia., Korjik M., Kozlov D., Kurtsev D., Mechinsky V., Sidletskiy O., Zoueyski R. Radiation damage effects in  $Y_2SiO_5$ :Ce scintillation crystals under  $\gamma$ -quanta and 24 GeV protons // Nuclear Instruments and Methods in Physics. A. 2015. V.783. pp.117–120

60. TakagiK., FukazawaT. Cerium-activated Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> single crystal scintillator // Applied Physics Letters.1983. V.42 pp.43

61. Shimizu S., Kurashige K., Usui T., Shimura N., Ishibashi H., Sumiya K., Susa K. US Patent №. US007282718B2, Oct.16,2007

62. LiuB., ShiC. Development of medical scintillator // Chinese Science Bulletin. 2002. V.47. pp.1057

63. Szupryczynski P., Melcher C.L., Spurrier M.A., Maskarinec M.P., Carey A.A., Wojtowicz J., Drozdowski W., Wisniewski D., Nutt R. Thermoluminescence and Scintillation Properties of Rare Earth Oxyorthosilicate Scintillators //IEEE Transactions on Nuclear Science. 2004. V.51. pp.1103

64. Usui T., Shimizu S., Shimura N., Kurashige K., Kurata Y., Sumiya K., Senguttuvan N., Gunji A., Kamada M., Ishibashi H. Lu<sub>0.4</sub>Gd<sub>1.6</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (LGSO) single crystals and their improved scintillation properties // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2007. V.54 pp.19-22

65. Korzhik M., Fedorov A., Annenkov A., Borissevitch A., Dossovitski A., Missevitch O., Lecoq P. Development of scintillation materials for PET scanners // IEEE Transactions on Nuclear Science. A. 2007. V.571. pp.122-125 66. Mao R., Zhang L., Zhu R.Y. Optical and scintillation properties of inorganic scintillators in high energy physics //IEEE Transactions on Nuclear Science. 2008. V.55. pp.1759

67. Erdei G., Berze N., Péter Á., Játékos B., and Lőrincz E.Refractive index measurement of cerium-doped  $Lu_xY_{2-x}SiO_5$  single crystal // Optical Materials. 2012. V.34. pp.781.

68. Jary V., Nikla M., Ren G., Horodysky P., Pazzi G.P., Kucerkova R. Influence of yttrium content on the CeLu1 and CeLu2 luminescence characteristics in  $(Lu_{1-x}Yx)_2SiO_5$ :Ce single crystals // Optical Materials. 2011. V.34. P. 428–432.

69. Feng H., Jary V., Mihokova E., Ding D., Nikl M., Ren G., Li H., Pan S., Beitlerova A., Kucerkova R. Temperature dependence of luminescence characteristics of  $Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO_5:Ce^{3+}$  scintillator grown by the Czochralski method // J. Appl. Phys. 2010, V.108, 033519-1–033519-6.

70. Peng-Peng Dai, Cong Li, Xin-Tong Zhang, Jun Xu, Xi Chen, Xiu-Li Wang, Yan Jia, Xiaojun Wang and Yi-Chun Liu. A single Eu<sup>2+-</sup>activated high-colorrendering oxychloride white-light phosphor for white-light-emitting diodes // Light: Science & Applications (2016) 5. <u>www.nature.com/lsa</u>.

71. Ruzicka J., Niznansky D., Nikl M., Kucerkova R., Cannas C. Sol-gel synthesis of cerium-doped yttrium silicates and their luminescent properties // J.Mater.Res. 2010, Vol.25, No2, P.229-234.

72. Ogorodnikov I.N. and Pustovarov V.A. Luminescence of impurity-bound excitons in Li6GdB3O9:Ce<sup>3+</sup> single crystals //J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 405902 (8pp).

73. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х. Структурные дефекты кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, наведенные нейтронным облучением // Узбекский физический журнал. 2016, Vol.18 (№4) C.264-268

74. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Назаров Х.Т., Исламов А.Х. Дефектообразование в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при γ-облучении // "Ядро физикаси ва ядровий технологиялар" Ўзбекистон ёш физиклари ШРеспублика анжумани. Тошкент 2010. 223-229 бетлар 75. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х. Нейтронно – наведенные дефекты структуры кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Республиканская конференция «Современные проблемы физики полупроводников» (СПФП-2015). 26-28 октября Нукус 2015. с.90

76. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние восстановительной термообработки на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов //  $Y_2SiO_5$ Материалы Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики». 13-14 июня Ташкент 2017. c.119-123.

77. Wells A. Structural inorganic chemistry: in 3 volumes, v.1, Translated from English // Moscow."Mir". 1987. P.408

78. Силин А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub> // Рига. Зинатне. 1985. 244с.

79. Islamov A.K., Ibragimova E.M., Nuritdinov I. Radiation-optical characteristics of quartz glass and sapphire.//Nuclear Instruments and Methods in Physics. 2007. V.362 pp.222

80. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X. and Xu J. Effect of  $\gamma$ -irradiation on spectral properties of undoped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystals // Crystal Research and Technology. 2006. V.41. pp.255–258

81. Nuritdinov I., Masharipov K.Y., and Doniev M.O. Formation of radiationinduced defects in silica glasses at high irradiation temperatures // Glass Physics and Chemistry 2003. V.29. pp.11–15

82. Islamov A.Kh., Salikhbaev U.S., Ibragimova E.M., Nuritdinov I., Fayzullaev B.S., Vukolov K.Yu., Orlovskiy I. Efficiency of generation of optical centers in KS-4V and KU-1 quartz glasses at neutron and gamma irradiation // Journal of Nuclear Materials 2013. V.443 I.1-3. pp.393-397

83. Вахидов Ш.А., Есемуратов Б.,Ибрагимова Э.М., Раков А.Ф. О собственных и примесных дефектных центрах в кристаллах граната и

ортоалюмината. В кн.: Радиационно стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах // Ташкент. ФАН. 1978. с.80-87

84. Нуритдинов И., Сайдахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения γ- лучами на оптические свойства кристаллов силиката гадолиния (GSO) // Узбекский физический журнал. 2014. т.16, №3, с.225-230

85. Nuritdinov I., Esanov Z.U. and Saidahmedov K.Kh. On the Structure of Luminescenting Centersin Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce Crystals // Physics of Atomic Nuclei. 2018. V.81. №.10. pp.1426–1431.

86. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние восстановительной термообработки на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Неорганические материалы, 2019, том 55, № 8, с. 953–958

87. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Взаимопревращение Nd<sup>3+</sup> центров в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при облучении и восстановительной термообработке // Седьмая Международная конференция по физической электронике IPEC-7.18-19 мая 2018. Ташкент. с.47

88. Nuritdinov I., Islamov A.Kh., Esanov Z., Saidakhmedov K., Salikhbaev U.S., Melcher S.L. Spectroscopic investigation of two types of  $Ce^{3+}$  centers in crystals  $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$  and  $Gd_2 SiO_5:Ce^{3+}$  // Book of abstracts international conference "Nuclear science and its application". September 25-28 2012. Samarkand. pp. 233.

89. Нуритдинов И., Эсанов З.У. Саидахмедов К.Х. О структуре люминесцирующих центров в кристаллах Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Се // Международный научный форум «Ядерная наука и технологии», посвященный 60-летию Института ядерной физики 12-15 сентября 2017. Алматы (Казахстан). с.238

90. Нуритдинов И., Эсанов З.У. Изменение координации центров Се<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> при облучении гамма-лучами и нейтронами // Материалы Научно-практической Республиканской конференции с международным участием «Актуальные проблемы преподавания физики» 10-11 июля 2018 Наманган с.72-74

91. Galunov N.Z., Gerasymov Ia.V., Gorbacheva T.E., Grinyov B.V., Karavaeva N.L., Khabuseva S.U., Krech A.V., Levchuk L.G. Composite scintillators base don single crystal grains Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (YSO) and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (YAG) // Problems of atomic science and technology. 2017. V.3. pp.35-39

92. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J. Effect of annealing and gamma irradiation on undoped and  $Eu^{3+}$  - doped  $Y_2SiO_5$  single crystals // Journal of Crystal Growth 2006. V.286. pp.126-130.

93. Вахидов Ш.А., Нуритдинов И., Икрамов Г.И. Каталитическая роль поверхности при взаимодействии объемных точечных дефектов окисных кристаллов с кислородом из газовой фазы при высоких температурах // В кн.: «Радиационные эффекты в многофазных гетерогенных диэлектриках» Ташкент. «Фан». 1988. с.186-194.

94. Nuritdinov I., SaidakhmedovK. Kh., Esanov Z.U. Effect of heattreatmentandγ-irradiationonopticalpropertiesofgadoliniumsilicatecrystals (GSO). // Uzbek Journal of Physics. 2014. V.16 P.225-230.

95. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие. Екатеринбург // Изд-во Урал. ун-та, 2017. 128

96. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Исследование влияния восстановительной термообработки и облучения на световыход кристаллов YSO:Ce<sup>3+</sup> И GSO:Ce<sup>3+</sup> // Вестник молодых ученых. 2019. № 1 (3). С. 93-96.

97. Нуритдинов И., Эсанов З.У. Саидахмедов К.Х. Исследование влияния восстановительной термообработки и облучения на световыход кристаллов YSO:Ce<sup>3+</sup> и GSO:Ce<sup>3+</sup> // II Международный научный форум «Ядерная наука и технологии» 24-27 июня 2019. Алматы (Казахстан). Р.95

98. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Спектрометрические исследования кристаллов GSO: Ce<sup>3+</sup> и YSO: Ce<sup>3+</sup> // " Ядро физикаси ва ядровий технологиялар" Ўзбекистон ёш физиклари VРеспублика анжумани. Тошкент 2018. 110-114 бетлар.

99. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние n-γ – облучения на световыход кристаллов GSO и YSO // Республиканская конференция «Актуальные проблемы теоретической и ядерной физики». 23-34 октября 2015 Ташкент.

100. Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние предварительного п-γ-облучения на термолюминесцентные свойства кристаллов силиката гадолиния // 9-я международная конференция ядерная и радиационная физика. 24-27 сентября 2013 Алматы (Казахстан). с. 33

101. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Peterson C.A., Schweitzer J.S. The role of gadolinium in the scintillation processes of cerium-doped gadolinium oxyorthosilicate // Nuclear Instruments and Methods A. 1994. V.346. pp.510-521;

102. Shinde S., Ghosh M., Singh S.G., Sen Sh., Gadkari S.C., Gupta S.K. Structural and optical properties of Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> prepared from hydrothermally synthesized powder // Journal of Alloys and Compounds 2014. V.592. pp.12–18.

103. BirksJ.B. The theory and practice of scintillation counting // Oxford, London: "Pergamon Press Ltd". 1967, 662 p