АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК: 539.2:535.37

УТЕНИЯЗОВА АЙСАРА БЕГМУРАТОВНА

РАДИАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ MeFX (Me– Sr, Ba; X– Cl, I)

01.04.07- физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискания ученой степени доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Научный руководитель: Нуритдинов Иззатилло, д.ф.-м.н, профессор

оглавление

Список условных обозначений, единиц и терминов	4
Введение	6
I. Физико-химические характеристики и радиационно-	
стимулированные явления кристаллов MeFX	
(обзор литературных данных)	15
§ 1.1. Кристаллическая структура кристаллов класса MeFX	15
§ 1.2. Электронная структура щелочно-земельных дигалоидных	
кристаллов МеХҮ	19
§1.3. Структурные дефекты в кристаллах класса MeFX	24
§ 1.4. Люминесцентные характеристики кристаллов MeFX	29
§1.5. Механизм стимуляции люминесценции в кристаллах MeFX	33
§1.6. Анализ литературных данных и постановка задачи	
исследования	39
II. Объекты исследования и методика экспериментов	42
§ 2.1. Выбор объектов для исследования и способ получения	42
кристаллов	
§ 2.2. Методика эксперимента	44
§ 2.2.1. Облучение кристаллов	44
§ 2.2.2. Исследование спектров оптического поглощения	45
§ 2.2.3. Методики исследования люминесцентных свойств	
исследуемых материалов	45
§ 2.2.4. Термо- и фотопреобразование центров окраски кристаллов	47
III. Радиационные дефекты в нелегированных кристаллах MeFX	50
§ 3.1. Радиационное дефектообразование в нелегированных	
кристаллах BaFI	50
§ 3.2. Термическое преобразование радиационных дефектов в	
ү- облученных кристаллах BaFI	55

§ 3.3. Фотопреобразования радиационных центров в ү- облученных	
кристаллах BaFI	57
§ 3.4. Радиационные дефекты в кристаллах SrFCl	61
Заключение по главе 3	66
IV. Влияние примесей на радиационное дефектообразование	
и их преобразование в кристаллах BaFI	68
§ 4.1. Влияние примесей на накопление радиационных дефектов	69
§ 4.2. Влияние примесей на термическую	
стабильность радиационных дефектов в кристаллах BaFI	75
Заключение по главе IV	79
V. Люминесцентные свойства кристаллов BaFCl и BaFI	82
§ 5.1. Температурная зависимость гамма- и рентгенолюминесценции	
кристаллов BaFI	82
§ 5.2. Влияние вида, дозы облучения и примесей на	
рекомбинационную люминесценцию кристаллов BaFCl и BaFI	88
Заключение по главе V	98
Заключение	101
Список использованной литературы	108

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

- ОП-оптическое поглощение;
- ПП полоса поглощения;
- ПДП полоса дополнительного поглощения;
- ФЛ фотолюминесценция;
- РЛ-рентгенолюминесценция;
- ТЛ термолюминесценция;
- ТСЛ- термостимулированная люминесценция;
- КЛ катодолюминесценция;
- рад единица измерения поглощенной дозы;
- Гр грей, единица измерения поглощенной дозы, 1Гр = 100 рад;
- Р рентген, единица измерения экспозиционной дозы;
- γ гамма лучи;
- АЛД автолокализованная дырка;
- V_k- центр двухузельная автолокализованная дырка;
- АЛЭ автолокализованный экситон;
- V_k.e⁻ двухузельный автолокализованный экситон;
- λ длина волны излучения, нм;
- nm (нм) единица измерения расстояния, 1 нм = 10^{-9} см;
- I интенсивность;
- I_{отн} относительная интенсивность;
- D оптическая плотность;
- ΔD изменение оптической плотности;
- D_γ доза гамма облучения, рад;
- Ме металлический атом;
- Х, Ү галоидные атомы;
- ЩГК щелочно-галоидный кристалл;

 R_F , R_X и $R_{X'}$ – расстояния между катионом металла и анионами F, X и X' соответственно;

 $\Theta_{\rm F}$ и $\Theta_{\rm X}$ – углы между осью *с* кристалла и линиями, соединяющими ионы металла Ме с анионами F и X соответственно;

F- центр – анионная вакансия, захватившая электрон;

F(F⁻), F(Cl⁻), F(l⁻) – F- центры на вакансиях фтора, хлора, йода соответственно;

 $H_F(F_i^{0})$ - центр – молекулярный ион фтора F_2^{-} , расположенный на месте иона фтора F^{-} ,

 H_{Cl} (Cl_i^0)- центр – молекулярный ион хлора Cl_2^- , расположенный на месте иона фтора Cl^- ,

 H_{I} (I_{i}^{0})- центр – молекулярный ион йода I_{2}^{-} , расположенный на месте иона фтора I^{-} ,

F_i⁰, Cl_i⁰, I_i⁰ – междоузельные атомы фтора, хлора и иода соответственно;

I_F-, I_{Cl}⁻, I_I- – междоузельные ионы фтора, хлора и иода соответственно;

α- центр – анионная вакансия;

 $\alpha(F)$, $\alpha(C\Gamma)$, $\alpha(\Gamma)$ -центр – анионная вакансия фтора, хлора и йода соответственно;

Е-энергия, эВ;

Е_д – ширина запрещенной зоны;

Е_а – энергия активации, в электрон-вольтах;

е – электрон;

ФСЛ – фотостимулированная люминесценция;

ФО – фотообесцвечивание;

ТО – термообесцвечивание;

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель;

с-секунда.

V – объем, см³;

V_m – объем металлизации; см³;

Р – давление, Па;

Р_ь – давление металлизации, Па.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время во всем мире разработка фундаментальных основ изготовления различных типов детекторов для регистрации и измерения ядерных и ионизирующих излучений является одной из фундаментальных проблем, решению которой уделяется большое внимание. Среди множества методов детектирования ионизирующего излучения большое развитие получил сцинтилляционный метод регистрации и спектрометрии ионизирующего излучения из-за ряда преимуществ: высокая эффективность регистрации, значительная загрузочная способность и, соответственно, достаточно высокое временное и энергетическое разрешение, а также удобство и простота эксплуатации. В этом направлении достигнут большой прогресс в создании и применении детекторов на основе кристаллов фторидов щелочноземельных элементов, среди которых кристаллы класса MeFX (Me-Sr,Ba; X-Cl,I), активированные различными примесями, занимают особое место.

Активированные кристаллы MeFX, применяемые сегодне в мире в детекторов, запасают часть поглощенной энергии в виде качестве метастабильных центров. В этих материалах изображение, созданное рентгеновским излучением, остается стабильным в темноте длительное время при комнатной температуре, что успешно применяется для создания (imaging plate). B запоминающих рентгеновских экранов медицине применение запоминающих рентгеновских экранов в диагностике приводит к существенному уменьшению лучевой нагрузки на пациента. Несмотря на существенные успехи В направлении рентгеновского хранения И считывания информации, до сих пор механизмы этих процессов не были полностью выявлены, что препятствовало повышению эффективности люминофоров этого класса. Решение этой проблемы непосредственно связано с целенаправленными исследованиями закономерностей протекания

радиационно стимулированных процессов в этом классе материалов, что является одной из актуальных задач физики конденсированного состояния.

В Республике уделяется большое внимание разработке фундаментальных основ изготовления различных типов детекторов для регистрации и измерения ядерных и ионизирующих излучений, а также проведению фундаментальных исследований в этом направлении на мировом уровне. Направления этих фундаментальных исследований, имеющих большое значение для развития науки нашей страны и её дальнейшего Стратегии¹ действий применения. отражены практического В по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, соответствуют задачам, предусмотренным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.» от 2 февраля 2017 года, № УП-4958 «O дальнейшем совершенствовании системы послевузовского образования» от 16 февраля 2017 года, в Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 «O мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 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. Исследования по синтезу кристаллических и электронных структур кристаллов класса MeFX (Ме-

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

Sr,Ba; X-Cl,I), спектроскопическим характеристикам и радиационным процессам в этих материалах, применению их в качестве сцинтилляторов и люминофоров рентгеносохраняющих проведены ведущими учеными научно-исследовательских центров мира, в том числе американскими (R.C.Baetrola, D.J.Singh, A.L.Ruoff), японскими (K.Takahashi, K.Kohida, K.Inabe, S.Nakamura, A.Ohnishi), немецкими (E.Niclas, F.Fischer, S.Assmann, S.Schweizer), французскими (E.Decremps, M.Gauthier). швейцарскими (B.W.Liebich, D.Nucollin), индийскими (K.Somaiah, V.Hari Babu, G.Gundiah, S.V.Upadeo, G.Kalapan), китайскими (M.Z.Su, X.P.Sun. W.Chen). российскими (А.А.Шалаев, Е.А.Раджабов, Р.Шендрик), израильскими (N.Kristianpoller, A.Shmilevich), узбекскими (И.Нуритдинов, Б.Т.Аташов) и другими учеными.

В результате этих исследований установлено, что в структуре этих кристаллов имеется два типа анионных узлов, поэтому при облучении образуются два типа анионных вакансий (α (F⁻)- и α (X⁻)- центры) и два типа F- центров (F(F⁻)- и F(X⁻)- центры). Среди кристаллов MFX характеристики радиационных дефектов относительно подробно изучены в кристаллах BaFCl. Установлено, что явление рентгеновского хранения изображений непосредственно связано с созданием и преобразованием радиационных дефектов. Однако природа дефектов, механизмы явлений радиационного дефектообразования и рентгеновского хранения изображений для других представителей этого класса, особенно для SrFCl и BaFI, считающихся наиболее перспективными для этих целей, изучены недостаточно полно.

MeFX Применение кристаллов класса основывается на люминесцентных свойствах этих материалов, активированных ионами Eu²⁺, Sm²⁺ и Ce³⁺. Несмотря на то, что электронные переходы вышеуказанных кристаллов активаторов для ЭТОГО класса при возбуждении ультрафиолетовым и видимым светом исследованы относительно подробно. механизмы возбуждения рекомбинационной люминесценции, особенно механизмы возбуждения фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) исследованы слабо, а имеющиеся данные являются противоречивыми.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнялась 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 определение закономерностей радиационно-стимулированных явлений в нелегированных и легированных примесями Eu, Ce, W и Tl кристаллах класса MeFX (Me-Sr,Ba; X-Cl,I) при облучении ионизирующими излучениями.

Задачи исследования:

исследовать дозовые зависимости создания радиационно-наведенных центров;

изучить фото- и термическую стабильность радиационных центров;

уточнить механизмы фото-, термо-, рентгено-, гамма- и катодолюминесценции в нелегированных и легированных кристаллах;

идентифицировать природу радиационных дефектов;

установить закономерности преобразования и исчезновения радиационных дефектов при фото- и термических воздействиях;

определить механизмы влияния примесей Eu, Ce, W и Tl на радиационные процессы.

Объектом исследования являются нелегированные и легированные кристаллы MeFX (Me-Sr,Ba; X-Cl,I).

Предметом исследования являются радиационно-стимулированные явления в нелегированных и легированных кристаллах MeFX (Me-Sr,Ba; X-Cl,I).

Методы исследования: для измерния спектров оптического использовались поглощения фотолюминесценции кристаллов И спектрофотометры Specord UV-VIS фирмы «Карл-Цейсс» (Германия), LAMBDA 35 фирмы «Perkin Elmer» (США), MPF-2A фирмы «Хитачи» (Япония); спектры рентгено- и гамма-люминесценции образцов снимались на установке, собранной на базе монохроматра МСД-2; регистрация люминесценции производилась фотоумножителем ФЭУ-39 на выходе; источником рентгеновского излучения являлась установка РУП-120; для снятия гаммалюминесцении использованы гамма лучи источника ⁶⁰Со; измерения спектров катодолюминесценции производились на установке, разработанной на основе электроннолучевой трубки телевизора; для снятия термической люминесценции кристаллов кривых специально сконструирована электрическая печь, снабженная термопарой; кинетика распада послесвечения облученных образцов определялась методом вращательных дисков.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

показано, что полоса люминесценции с максимумом в 300–340 нм в кристаллах BaFI обусловлена свечением автолокализованного экситона (АЛЭ) в виде (V_k+e⁻), определена энергии активации подвижности АЛЭ.

выявлено, что при облучении ионизирующими излучениями кристаллов SrFCl и BaFl создаются радиационные дефекты, процесс накопления которых при наборе доз проходит в два этапа;

идентифицирована природа полос поглощения радиационных структурных дефектов типа $\alpha(F^{-})$ -, $\alpha(X^{-})$ -, $F(F^{-})$ -, $F(X^{-})$ -, F_{i}^{o} -, X_{i}^{o} - центров в кристаллах BaFI и SrFCl, создаваемых в процессе облучения γ - лучами;

установлено, что в кристаллах класса MeFX с увеличением параметра кристаллической решетки уменьшается их радиационная стойкость;

спектроскопическими исследованиями определено, что примеси Eu и Се входят в структуру кристаллов MeFX только в одном структурном положении, при этом ионы Eu входят в двухвалентном, а примеси Ce – в трехвалентном состояниях;

установлено, что введение примеси Tl в структуру кристалла BaFI приводит к возникновению в спектре ОП полос с максимумами 210, 240 и 290 нм, которые обусловлены поглощением ионов Tl²⁺;

определены механизмы рекомбинационной люминесценции собственных структурных дефектов и активаторных центров при возбуждении электромагнитными излучениями (гамма- и рентгеновскими лучами) и заряженными частицами (электронами) для легированнқх кристаллов класса MeFX.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

идентифицирована природа и установлены спектральные области проявления, области температурной стабильности различных радиационнонаведенных структурных дефектов в некоторых кристаллах класса MeFX: SrFCl, BaFCl и BaFI;

выявлены закономерности создания и преобразования радиационных дефектов и протекания радиационно-стимулированных явлений в кристаллах класса MeFX;

определены закономерности влияния легирующих примесей на радиационно-стимулированные процессы, которые позволяют целенаправленно управлять радиационными характеристиками кристаллов.

результатов Достоверность обуславливается исследования корректностью и физической обоснованностью поставленных задач, использованием хорошо апробированных современных абсорбционных, люминесцентных, термо- и фотоактивационных методов исследования радиационных процессов в широкозонных оптических материалах, большим объемом экспериментальных результатов С достаточной статистикой и их согласованностью с фундаментальными законами и 12

основными положениями физики конденсированного состояния, непротиворечивостью полученных результатов и выводов с результатами других авторов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная идентификации значимость результатов заключается В радиационно-наведенных собственных и примесных дефектных центров, обусловленных наличием ионов Eu, Ce, W и Tl в структуре кристаллов класса MeFX, что позволяет сформулировать более полную картину радиационного дефектообразования И закономерностей создания, преобразования и отжига радиационно-стимулированных дефектов в этом классе кристаллов.

Практическое значение результатов заключается в возможности регулирования радиационной стойкостью кристаллов и целенаправленного управления свойствами изделий, разработанных на основе кристаллов класса MeFX.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по исследованию радиационных процессов в кристаллак класса MeFX:

установленный двухэтапный характер накопления радиационных дефектов в кристаллах SrFCl и BaFI при облучении ионизирующими излучениями, где первый этап характеризуется захватом зарядов на дорадиационных дефектах, а на втором этапе дефекты создаются при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов, был использован ОТ-Ф2-081 фундаментального проекта «Изучение В рамках закономерностей дефектообразования в монокристаллическом кремнии с примесно-дефектными ассоциатами процессов И динамических формирования скрытых границ раздела полупроводник- диэлектрик» (2007-2011) при описании теоретических и экспериментальных результатов (Письмо Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-2223 от 6 июня 2018 г.). Применение

результатов позволило определить механизмы дефектообразования в полупроводниковых структурах;

метод определения энергии активации автолокализованных экситонов в кристаллах BaFCl и BaFI был применен в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф2-081 «Изучение закономерностей дефектообразования в монокристаллическом кремнии с примесно-дефектными ассоциатами и динамических процессов формирования скрытых границ раздела полупроводникдиэлектрик» (2007-2011)для вычисления энергии активации отжига радиационных дефектов в кремниевых структурах (Письмо Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-2223 от 6 июня 2018 г.). Применение результатов позволило определить характер превращений радиационных дефектов и изучить фотоэлектрические явления, протекающие под действием радиации, в легированных кристаллах кремния и кремневых диодных структурах.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования докладывались и обсуждались на 3 Международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликованы 13 научных работ, том числе 5 журнальных статей, из них 3 в Международных и 2 республиканских научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 121 страницы.

Список опубликованных работ:

- Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б., Турданов К. Дефектообразование в кристаллах BaFI при γ- облучении // Неорганические материалы. – Москва, 2011. – Т.47, №7. – С. 884–887.
- Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. Спектры поглощения γоблученых кристаллов BaFI при нагревании и фотообесцвечивании // Неорганические материалы. – Москва, 2011. – Т. 47, №9. – С. 1143-1146.
- Аташов Б.Т., Нуритдинов И., Утениязова А.Б., Отениязов Е. Рекомбинационная люминесценция кристаллов BaFCl и BaFI // Вестник Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. – Нукус, 2012. – Т. 226, № 1, – С. 18-22.
- Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. Влияние примесей на радиационное дефектообразование в кристаллах BaFI // Неорганические материалы. – Москва, 2014. – Т. 50, № 5. – С. 568-571.
- Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. О механизмах радиационного возбуждения люминесценции кристаллов BaFCl и BaFI // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2016. №1. С. 20-23.
- Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. Собственное люминесценция кристаллов BaFCl и BaFI // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2016. – Т.18, №1. – С. 39-44.
- Аташов Б.Т., Нуритдинов И., Утениязова А.Б., Турданов К. Радиационное дефектообразование в кристаллах BaFBr // «Ядерная и радиационная физика»: Тез. докл. 6-ой Международной конференции. – Алматы, 2007. – С. 383-384.
- Аташов Б.Т., Нуритдинов И., Турданов К., Утениязова А.Б. Фото и термостабильность радиационных дефектов в кристаллах BaFI // «Ядерная физика и ядерные технологии»: Сборник трудов III

Республиканской конференции молодых физиков Узбекистана. – Ташкент, 2010. - С. 215-222.

- Аташов Б.Т., Утениязова А.Б., Нуритдинов И. Люминесценция кристаллов BaCl и BaFI // «Современные проблемы физики полупроводников»: Материалы Республиканской конференции. – Нукус, 2011. – С. 148-149.
- 10.Atashov B.T., Nuritdinov I., Uteniyazova A.B. Influence of impurities on radiotion defekt formation in BaFI crystals // "Nuclear science and its applications": Book of abstracts of International Conference. – Samarkand, 2012. – P. 236-237.
- 11.Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. О механизмах возбуждения гамма-, рентгено- и катодолюминесценции кристаллов BaFCl и BaFI // «Замоновий физиканинг долзарб муаммолари»: Республика илмий-назарий анжумани материаллари. – Термиз, 2013. – С. 69-71.
- 12.Nuritdinov I., Atashov B.T., Uteniyazova A.B., Saidachmedov K.Kh., Daliev Kh.S. Influence of impurities on formation and annealing of radiation defects in ionic crystals // "New Trends of Development Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements and Prospects": Bool of abstracts of International Simposium. – Tashkent, 2016. – P. 225-227.
- 13.Нуритдинов И., Утениязова А.Б., Аташов Б.Т. Радиационнонаведенные дефекты в кристаллах SrFCl // Препринт. – Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2018. – Р-10-465. – 10 с.

І. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ MeFX

§ 1.1. Кристаллическая структура кристаллов класса MeFX

Фторгалоиды щелочноземельных металлов MeFX (M – Ca, Sr, Ba и X – Cl, Br, I) кристаллизуются в тетрагональной структуре типа PbFCl с пространственной группой *P4/nmm* [1; с.275-282]. Структура и параметры ячейки для кристаллов CaFCl и BaFI были впервые определены в работах [2; с.83-93,3; с.337-338] и уточнены в работах [1; с.275-282,4; с.2786-2787,5; с.4803-4814].

В работе [5; С.4803-4814] были определены кристаллические структуры для кристаллов CaFCl, SrFCl, BaFCl, BaFBr и BaFI. Исследуемые соединения представляют собой смешанные монокристаллы щелочноземельных галогенов слоистого типа. Первые три них ИЗ характеризуются только модификацией щелочноземельного катиона, а три последних – модификацией Х – галогена.

На рис.1.1 представлена элементарная ячейка решеток типа MeFX, где ионы металла M находятся в состоянии 2с (1/4, 1/4, z_M), а ионы галогена X находятся в другом 2с (1/4, 1/4, z_X) состоянии; ионы фтора F находятся в состоянии 2а (3/4, 1/4, 0). Локальная симметрия ионов металла принадлежит 4mm(C_{4v}). В легированных кристаллах ионы активатора заменяют ионы двухвалентного металла; они имеют одинаковую локальную симметрию (C_{4v}). В этом случае не требуются дефекты, компенсирующие заряды.

Координационный многогранник катиона в кристаллах MeFX (Me-Ca, Sr, Ba, X-Cl, Br) показан на рис.1.2. Центральный ион металла координирован с девятью анионами, четырьмя эквивалентными анионами фтора (F), четырьмя эквивалентными анионами галогенида (X), и один анион галогена, обозначенный как X', расположен по оси симметрии *с* и находится несколько дальше в CaFC1, BaFBr и BaFI и несколько ближе в SrFCl, BaFCl. Здесь R_F , R_X и $R_{X'}$ - расстояния между катионом металла и анионами F, X и X' соответственно; $\Theta_{\rm F}$ и $\Theta_{\rm X}$ - углы между осью *с* и линиями, соединяющими металл Ме с анионами F и X соответственно. Соответствующие углы: $\Theta_{\rm F} = 45^{\circ}, 135^{\circ}, 225^{\circ}, 315^{\circ}$ и $\Theta_{\rm X} = 0^{\circ}, 90^{\circ}, 180^{\circ}, 270^{\circ}$ [6,7].



Рис. 1.1. Элементарная ячейка для соединений типа MeFX (Me– Ca, Sr, Ba; X– Cl, Br, I) (по [5; с. 4803–4814])



Рис. 1.2. Координационный многогранник Fu X легандов вокруг центрального атома металла M в MeFX (по [6;c. 15752–15762])

Этот схематический взгляд на структуру не вполне удовлетворительно описывает реальную схему расположения ионов внутри кристалла [5; с.4803-4814].

На рис.1.3 показано графическое представление части кристалла по [5; с.4803-4814], которое более подходит для адекватного обсуждения структурных характеристик этих соединений, где кристаллы представлены как образованные из слоев, состоящих из атомов Ме и F и с двойным слоем ионов X между этими двумя слоями.



Рис. 1.3. Проекция части кристалла MeFX на плоскость (a, c). Атомы, помеченные как Me, F и X, относятся к одной и той же плоскости (плоскости рисунка) [5]

Правдоподобность такой концепции подтверждается тем, что толщина слоя, определяемая произведением 2uc, почти постоянна, независимо от природы X галогена [8; с.124-131]. В этой связи следует отметить, что расстояния Me– F всегда находятся очень близко к значениям, рассчитанным по сумме ионных радиусов R_{Me}^{2+} и R_{F}^{-} . Такая закономерность не выполняется для Me– X расстояний. Исходя из этого, была предположена [9; с.161-168] следующая схема для распределения сил связи в кристаллах: в слоях, состоящих из атомов Me и F, связи сильны, а между ними находится двойной слой X галогенов со сравнительно слабой связью. Такое предположение подтверждается некоторыми экспериментальными результатами, включая, например, значения констант сил взаимодействия между атомами [10; с.1-12], и тот факт, что MeFX монокристаллы очень легко раскалываются вдоль плоскости, перпендикулярной к *C*₄ оси [5; с.4803-4814].

Экспериментальные значения параметров решетки, объема ячейки и межплоскостных расстояний [8; с.124-131,9; с.161-168] для кристаллов соединений MeXY (Me - Ca, Sr, Ba и X,Y - галогены разных сортов) приведены в таблице 1.1. Из таблицы видно, что параметры решетки и, следовательно, объем элементарной ячейки увеличиваются ПО мере атома Ме или Х. увеличения размера металла аниона галогена Отличительной особенностью этих соединений является то, что отношение c/a уменьшается при переходе от CaFCl к BaFCl, тогда как при переходе от BaFCl к BaFI оно увеличивается.

Таблица 1.1

	CaFCl	SrFCl	BaFCl	SrFBr	BaFBr	BaFI
a (Å)	3.894	4.126	4.394	4.218	4.508	4.654
c (Å)	6.809	6.958	7.225	7.337	7.441	7.962
c/a	1.7486	1.686	1.644	1.739	1.651	1.711
^{z}M	0.1962	0.2015	0.2049	0.1859	0.1911	0.1704
	0.6432	0.6429	0.6472	0.6479	0.6497	0.6522
$V(Å^3)$	103.3	118.5	139.5	130.5	151.2	172.5

Экспериментальные структурные параметры кристаллов МеХҮ при атмосферном давлении [по 10, 15–17]

Эти изменения отражаются также и на межплоскостных расстояниях: межплоскостное расстояние Me–F увеличивается от CaFCl до BaFCl, тогда как от BaFCl до BaFI оно уменьшается; аналогично межплоскостное расстояние Me–Y уменьшается от CaFCl до BaFCl и увеличивается при переходе от BaFCl к BaFI. Кроме того, разница в электроотрицательности в 20

зависимости от объема ячейки мало изменяется от CaFCl до BaFCl (значения 2.0, 2.0, 2.1), а затем заметно уменьшаются более выраженным образом от BaFCl к BaFl (2.1, 1.9 и 1.6). Такие изменения приводят к различиям в силе связи и, следовательно, электронных свойств между двумя группами соединений. Соединения MeFX подвергаются фазовым переходам под высоким давлением [4; c.2786,11; c.555,12; c.4011,13; c.385,14; c.3197]. Например, показано, что BaFI является моноклинным при давлениях выше 55 ГПа [14; c.3197].

Структурные параметры кристаллов MFX приведены в таблице 1.1.

§ 1.2. Электронная структура кристаллов щелочно-земельных дигалоидов MeXY

В последнее время интенсивно начали проводиться расчеты зонных структур кристаллов MeXY (Me – щелочноземельные элементы, X и Y – галогены разного типа). В работе [18; с. 267-357.] были вычислены электронные структуры и оптические характеристики кристаллов BaFCl, BaFBr и BaFI с использованием метода линеаризованной расширенной плоской волны LAPW (linearized augmented plane wave) [19,20], с применением пакета программ WIEN2k. Полученные зонные структуры показаны на рис.1.4, 1.5 и 1.6 соответственно для кристаллов BaFCl, BaFBr и BaFI.



Рис.1.4. Расчетная зонная структура для кристалла BaFCl [по 21]



Рис.1.5. Расчетная зонная структура для кристалла BaFBr [по 21; с.





Рис.1.6. Расчетная зонная структура для кристалла BaFI [по 21]

Зонные структуры кристаллов BaFCl, BaFBr и BaFI показывают существенное отличие от зонной картины кристалла BaBrI [21; с.1-7], не содержащего ионы фтора. В частности, валентные зоны кристаллов BaFCl, BaFBr и BaFI расщепляются на две разные узкие подзоны: нижние подзоны почти полностью получаются из 2р-состояний атомов фтора, верхние подзоны, простирающиеся до края валентных зон, получаются из р-состояний другого атома галогена (хлора, брома и йода). Такое явление было

отмечено ранее El haj Hassan и сотрудниками для кристалла BaFCl [1; с.275-282], хотя расщепление, полученное в [18; с.467 С.] для BaFCl, несколько больше, чем в [1; с.275-282].

Во всех трех соединениях расстояния от вершины валентных зон до дна зон проводимости, рассчитанные в [18; с.467 С.], близки к 8,5 эВ. Положения верхних подзон следуют закономерности, согласно которой ширины запрещенных зон уменьшаются при увеличении атомных номеров и уменьшении электроотрицательности второго галоидного атома X в кристаллах BaFX.

Причина того, что валентные зоны в кристаллах BaXY (X и Y – ионы галоида разных типов), содержащих ионы фтора, разделены на подзоны, а в дигалоидах, не содержащих ионы фтора, например, в BaBrI, подзоны не разделены, заключается в том, что разница электроотрицательности между фтором (по шкале Полинга, 3.98) и другими галоидами (3,16; 2,96 и 2,66 для Cl, Br и I соответственно в кристаллах BaFCl, BaFBr и BaFI) велика и 2рорбиталь фтора F достаточно сильно сжимается по сравнению с другими галоидами. Это является следствием того, что 2р-орбиталь самая низкая для углового момента, что и отражается в высокой электроотрицательности и малом ионном радиусе фтора [18].

Вычисленные в [21; с.267-272.] значения ширин запрещенных зон составляют 7.10, 6.20 и 4.91 эВ для BaFCl, BaFBr и BaFI соответственно.

В работе [22; с.3532-3535] структура зон для кристаллов CaFCl, SrFCl, BaFCl, BaFBr, BaFI в примитивной тетрагональной элементарной ячейке была вычислена с помощью метода TB–LMTO. Из расчета полной энергии были определены свойства основного состояния этих кристаллов, где рассчитанная постоянная решетки, отношение *с/а* и модуль объемного расширения находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Вычисленные кривые изменения объема кристалла под давлением P–V также очень хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В случае BaFBr и BaFI из-за того, что постоянные решетки велики по сравнению с BaFCl, валентные состояния низки, то есть 2s- состояние фтора значительно ниже других состояний.

Нижняя зона кристалла BaFCl возникает из 2s состояний атомов фтора, которая очень узкая, что указывает на незначительное перекрытие этого состояния с другими соседними состояниями. Выше этой зоны находится зона, возникающая из 5p-состояний бария. Над ними находятся зоны, возникающие из 3s-состояний хлора. Верхние валентные зоны, которые лежат выше этих зон, обусловлены 4p-состояниями хлора и 3p-состояниями фтора, а верхняя часть валентных зон соответствует точке Г, что делает эти соединения диэлектриками с прямыми запрещенными зонами.

Вид верхних зон для других, изученных в [22; с.3532-3535], кристаллах аналогичен структуре зон BaFCl. Однако ширины зон в зависимости от размера атомов и межплоскостных расстояний в соединениях различны.



Рис. 1.7. Зонная структура кристалла BaFCl при металлизации [22]

На рис.1.7. показана зонная структура BaFCl при металлизации в результате сжатия под действием большого давления. Влияние давления на ширину запрещенной зоны оказывается одинаковым для этих соединений. При сжатии с увеличением давления ширина запрещенной зоны в точке Г сначала увеличивается, что аналогично наблюдаемому поведению в случае 24

MgO [23] и других полупроводников А^{II}-В^{IV}[24; с.105-107, 25; с.9113-9118, 26; с.251-254]. При дальнейшем сжатии ширина запрещенной зоны уменьшается, что приводит к перекрытию зон и металлизации при очень высоких давлениях.

Вычисленные в работе [22; с.3532-3535] значения запрещенных зон для всех пяти соединений приведены в таблице 1.2. и сравниваются с экспериментальными значениями. По имеющимися сравнению С экспериментальными значениями расчетные значения запрещенных зон занижены. Это связано с ошибкой, вызванной приближением локальной плотности к обменно-корреляционному потенциалу. Обычно валентные зоны полупроводников очень хорошо описываются в этой схеме, но положения зон проводимости относительно валентных зон неправильно вычисляются в пределах LDA, что приводит к недооценке ширины фундаментальных запрещенных зон в полупроводниках и диэлектриках. Несмотря на то, что в этих расчетах величина запрещенной зоны соединений недооценивается, они хорошо воспроизводят тенденцию к увеличению ширины запрещенной зоны с увеличением размера иона металла или аниона.

Из таблицы 1.2 видно, что за исключением CaFCl величина запрещенной зоны уменьшается с увеличением размера иона металла или аниона галогена, что соответствует тенденции, наблюдаемой в предыдущих расчетах [23–29] на щелочноземельных галогенидах. Аналогичная зависимость наблюдается между размерами ионов металла или галоидного аниона с экспериментально определенными значениями ширин запрещенных зон кристаллов BaXY(см. табл.1.2).

Низкое значение запрещенной зоны для CaFCl может быть связано с тем, что 3d возбужденные состояния Ca очень низки по энергии [30; c.131]. Это подтверждается несколькими расчетами зонной структуры [31; c.776-781,32; c.2109-2112]. Эти расчеты показывают, что электронные состояния Ca очень чувствительны к изменениям кристаллического потенциала, что

приводит к нетривиальным последствиям в физических свойствах соединений Са.

Таблица 1.2

Ширина запрещенной зоны E_g, объем металлизации MeFX V_m и давление металлизации P_m в кристаллах щелочноземельных дигалодов

	CaFCl	SrFCl	BaFCl	BaFBr	BaFI	BaClI	BaBrI
$E_{g}(\Im B),$	6,47 [22]	8,22 [22]	7,07 [22]	6,11[22]	4.91[18]		
Теоретич.			7.10 [18]	6.20[18]	5,10[22]		
$E_{g}(\Im B),$		8,91 [21]	8,78[21]	8,1 [33]	6,8 [34]	6,26 [35]	5,58 [35]
эксперимент.			8,8 [33]	8,3 [20]			
-				8,36 [21]			
V _m /V _o по [22]	0,604	0.677	0,690	0,701	0,677		
Р _m (кбар) п [22]	1096	541	209	402	435		

Даже если величина запрещенной зоны очень мала для CaFCl, тенденция к уменьшению объема металлизации и давления воспроизводится в CaFCl, SrFCl и BaFCl, то есть, когда размер атома металла (Ca, Sr, Ba) возрастает, давление металлизации и объем уменьшаются.

Однако при переходе от BaFCl к BaFI наблюдается обратная тенденция, т.е. при увеличении размера аниона галогена увеличивается объем металлизации и давление. Причиной этого может быть различная тенденция к изменению значений с/а и межплоскостных расстояний, наблюдаемая при переходе от BaFCl до BaFI по сравнению с изменениями этих значений при переходе от CaFCl до BaFCl.

§ 1.3. Структурные дефекты в кристаллах класса MeFX

Как было указано выше, в кристаллической решетке MeFX, анионные фторовые и X узлы имеют тригональную симметрию, где возможно образование F-центров: электронов, захваченных на вакансиях фтора, - $F(F^-)$ - центров, и электронов, захваченных на вакансиях X, – $F(X^-)$ -центров. Эти центры имеют тетрагональную симметрию I_4^Z и A_4^Z с точечной симметрией D_{2d} и C_{4V} соответственно [36; C.453-460, 37; C.961-969,38; C.169-172].

Возбужденные состояния обоих типов F-центров расщепляются на триплетные и дублетные состояния [36; с.453-460, 37; с.961-969,38; с.169-172].

Структурные дефекты кристаллов класса MeFX наиболее подробно изучены для кристаллов BaFCl [36–48].

Nicklaus и Fischer обнаружили несколько полос в спектре поглощения облученных рентгеновскими лучами кристаллов BaFCl [36; с.453-460]. Среди них дублетная полоса в 550 нм при $E\perp C$ и одинарная полоса в 438 нм при E||C ведут себя одинаковым образом. Кроме того, поведение дублетной полосы 440 нм ($E\perp C$) и одинарной полосы 532 нм (E||C) в процессах фото- и термообесвечивания также одинаково. Поэтому указанные полосы авторами были идентифицированы как поглощение различных F -центров.

С учетом того, что подрешетки фтора кристалла BaFCl и кристаллов BaF₂ имеют сходное построение, а также тот факт, что максимум полосы поглощения F -центров кристалла BaF₂ при E⊥C расположен в 611 нм и находится близко к дублетной полосе 550 нм (E⊥C), авторы [36] отнесли дублетную полосу 550 нм (E⊥C) и одинокую полосу в 438 нм (E||C) к F(F⁻)-центрам, а дублетную полосу при 440 нм (E⊥C) и одинарную полосу 532 нм (E||C) – к F(Cl⁻) -центрам в структуре BaFCl.

На основе исследования методами оптического поглощения и ЭПР– спектроскопии Yuste и соавторы [37; с.961-969] пришли к заключению о том, что полосы поглощения в BaFCl при 438 нм и 550 нм связаны с F(Cl⁻)центрами, а поглощение на полосах 532 и 440 нм приписано к F(F⁻)-центрам. Впоследствии авторы [40; с.853-856,41; с.509-512] теоретически, а авторы [38; с.169-172,42; с.287-292,43; с.557-566] экспериментально подтвердили правильность идентификации этих центров, проведенных Yuste и др. в [37; с.961-969].

В [44; с.1-7,45; с.1105-1110] показано, что наличие кислорода в структуре кристаллов BaFCl и BaFBr приведет к образованию

кислородно-вакансионных центров. Показана возможность образования двух типов кислородно-вакансионных центров: центры I типа создаются при замещении фтора кислородом в соседних положениях с вакансиями ионов Cl⁻ и Br⁻; центры II типа обусловлены кислородом, находящимся в регулярной подрешетке хлора или брома.

В [46; с.101-104] показано, что подсветка облученных образцов BaFCl светом в $F(C1^-)$ и $F(F^-)$ -полосах приведет к фоторазрушению F-центров. Процесс фотообесцвечивания идет в две стадии. Самое значительное обесцвечивание происходит при подсветке светом в области 2,4 эВ (515 нм) и 2,9 эВ (426 нм). Показано, что в BaFCl вероятность переноса энергии между возбужденными состояниями $F(C1^-)$ и $F(F^-)$ -центров является большой.

Процессы дефектообразования радиационного И взаимное превращение радиационных дефектов в кристаллах BaFCl наиболее подробно исследованы в работах [47; с.283-288, 48; с.124]. Авторами этих работ показано, что при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов (АЛЭ) в кристаллах BaFCl создаются радиационные дефекты типа $F(F^{-})$ -, $F(Cl^{-})$ -, $\alpha(F^{-})$ -, $\alpha(Cl^{-})$ -, $V(F^{-})$ -, $V(Cl^{-})$ -, $I(F^{-})$ - и $I(Cl^{-})$ -центров. Показано, что F(Cl⁻)-центры характеризуются полосой поглощения 570 нм и полосой люминесценции 770 нм, F(F⁻) -центры – полосой поглощения 450 нм и люминесценции 700 нм, α(F⁻) - и α(Cl⁻) -центры поглощают свет в области 205 нм, V(F⁻)- и V(Cl⁻) -центры имеют поглощение при 335 и 240 нм. Определены термо- и фотостабильность этих центров и вычислены энергии активации некоторых обнаруженных центров. В частности, установлено, что энергия активации V(Cl⁻) -центров (они же являются и Cl⁻ -центрами) 0,71 эВ, энергия активации V(F^-) -центров (они же являются и F_i^- -центрами) 0,88 эВ. Энергия ионизации F -центров и F→α преобразований соответствует значению 0,54 эВ.

Относительно природы радиационных дефектов в кристаллах BaFI в литературе имеется очень мало сведений. Нам известно несколько работ [49; с.1268-1271, 50; с.469-471, 51; с.119-123,52; с.1687-1689] в этом направлении. [49: с.1268-1271] в образцах, синтезированных В работе метолом твердофазной реакции в восстановительной атмосфере, исследованы спектры излучения и возбуждения люминесценции кристаллов BaFI:Eu²⁺. В спектре (ФЛ) фотолюминесценции образцов обнаружена широкополосная люминесценция с максимумом в 405 нм, которая возбуждается на ультрафиолетовой полосе с максимумом при 280н (рис.1.8). Свечение приписывается ионам Eu²⁺. Полоса возбуждения идентифицируется как d-f переход, а люминесценция обуславливается 4f⁶5d¹→4f⁷⁽⁸S_{7/2}) переходами ионов Eu^{2+} .



Рис. 1.8. Возбуждение (2) и излучение (1) спектра люминофора BaFI:Eu²⁺ [по 49]

При подсветке предварительно облученных в течение 20 минут рентгеновским излучением образцов BaFI:Eu²⁺, в спектральной области 400 – 1000 нм, стимулируется люминесценция (ФСЛ), спектр излучения которой точно совпадает со спектром ФЛ. В спектре возбуждения ФСЛ обнаружено пять полос с максимумами при 450, 550, 650, 870 и 970 нм (рис.1.9.), где полосы с

максимумами 450 и 550 нм были приписаны к $F(I^{-})$ - и $F(F^{-})$ - центрам, а остальные полосы были отнесены к F₂, F₃ и F₄-центрам соответственно. Ранее аналогичные полосы были обнаружены в кристаллах BaFCl:Eu²⁺ [50; с.469-471], BaFBr:Eu²⁺ [51] и SrFC1:Eu²⁺ [52; с.1687-1689] и были приписаны к F- и F- агрегатным центрам в этих кристаллах. Аналогичные результаты [49; c.1268-1271], получены авторами В работе которых полосы фотостимуляции люминесценции, обнаруженные в кристаллах BaFI:Eu с максимумами при 450 и 550 нм, приписаны F(I⁻)- и F(F⁻) - центрам соответственно. Из-за того, что спектр ФСЛ на остальных трех полосах идентичен спектрам, стимулируемым на полосах 450 и 550 нм, полосы с максимумами при 650, 870 и 970 нм авторами – [49; С. 1268-1271] приписываются F – агрегатным центрам: полоса 650 нм – F₃ -центру (R -центр), полоса 870 нм – F₂ – центру (М -центр), а полоса 970 нм – F₄ -центру (N -центр).



Рис. 1.9. Спектр фотостимуляции люминофора BaFI:Eu²⁺ после облучения рентгеновскими лучами в течение 20мин (λ_{ΦCЛ}=405нм) [по 49]

В этой же работе в кристаллах BaFI:Eu²⁺ после облучения рентгеновским излучением обнаружены пять пиков термовысвечивания с максимумами в 65, 115, 235, 315 и 420°С соответственно (рис.1.10). Энергетические спектры термостимулированной люминесценции при этих пиках точно соответствуют спектрам ФСЛ фосфоров при комнатной температуре.



Рис. 1.10. Кривая свечения люминофора BaFI:Eu²⁺ после облучения рентгеновскими лучами в течение 20 мин [по 49]

Этот результат, по мнению авторов [49; с.1268-1271], указывает на то, что пики ТВ на рис.1.10. коррелируют с центрами, обнаруженными на рис.1.9. Поэтому пик при 65°C приписывается $F(F^-)$ - центрам, пик при 115°C – $F(I^-)$ – центрам, при 235°C – F_3 –центрам, 315°C – F_4 –центрам, 420°C – F_2 –центрам. Никаких других дополнительных доводов в пользу такой идентификации авторами [49; с.1268-1271] не приводится.

§ 1.4. Люминесцентные характеристики кристаллов MeFX

При возбуждении нелегированных кристаллов BaFCl ионизирующими излучениями [53; с.289-296,55; с.641-642], а также в области собственного поглощения [53; с.289-296], наблюдается широкополосное бесструктурное свечение с максимумом в области 360-390 нм. Аналогичное свечение возникает и в электролюминесценции [55; с.641-642]. Эта полоса несколько сужается при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота, что сопровождается увеличением интенсивности этой полосы. Это свечение не возбуждается в области прозрачности кристалла [53; с.289-296], обусловленности основой что свидетельствует об ЭТОГО свечения кристаллической решетки. В кристаллах, активированных примесями, обнаруживается свечение, характерное для введенных примесей [50; с.469471,55; с.641-642]. Эта же полоса имеется в спектральном составе низкотемпературных пиков ТВ [54; с.1435-1438].

Относительно природы этой полосы высказываются различные мнения. Исходя из того, что при облучении кристаллов при температуре жидкого азота обнаружены ЭПР сигналы от C_2^- -центров, авторы [55; с.641-642] допускают, что это свечение возникает при рекомбинации электронов с локализованными дырками. Допускается, что дырка может быть локализована в виде V_k -центров. В отличие от этого, авторы работы [56; с.265-271, 57; с.783-784] предполагают, что широкая полоса в области 390– 400 нм может быть обусловлена свечением F -центров.

Достаточно детально исследованы термолюминесцентные характеристики нелегированных и легированных различными примесями кристаллов BaFI. В работах [58; с.2454-2458, 59; с.31-36] на кривых ТВ кристаллов, облученных у- и рентгеновскими лучами при комнатной температуре, обнаружен интенсивный пик в температурной области 360–370 К. Довольно часто обнаруживаются пики с максимумами в 320, 330-350, 400-415К. Введение примесей щелочных, переходных и 360-370 и редкоземельных элементов приводит усилению К интенсивностей имеющихся пиков ТВ и возникновению новых, связанных с внедренными примесями [57; с.783-784, 60; с.237-242, 61; с.201-206, 62; с.727-729].

Пики в области 320 и 330–350 К приписываются неконтролируемым примесям, присутствующим в кристаллах. Пик с максимумом в 330–350 К в работе [58; с.2454-2458] связывается с присутствием примеси Na.

На основании сопоставления пиков ТВ и оптического поглощения при термическом отжиге сделано предположение [56; с.265-271, 57; с.783-784, 63; с.737-742] о том, что высокотемпературный пик при 400–415 К связан с электронами, освобождаемыми из $F(F^-)$ -центров, тогда как пик при 360–370 К связывается с $F(I^-)$ -центрами. Однако в работе [64; с.493-500], сопоставляя кривые ТВ кристаллов BaFCl:Cu сразу после облучения, а также после обесцвечивания, в $F(CI^-)$ - и $F(F^-)$ -полосах обнаружено, что во всех трех 34

образцах наблюдаются пики ТВ с максимумами в 370 и 410 К, причем интенсивности этих пиков в образцах, обесцвеченных и в $F(I^{-})$ -полосе, и в F(F⁻) –полосе, почти одинаковы. Из этого факта авторы [64; с.493-500] пришли к заключению о том, что пики 370 и 410 К не связаны с F(I⁻)- или $F(F^{-})$ центрами. Исходя ИЗ того, что В кристаллах фторидов щелочноземельных элементов типа флюорита, в термостимулированных процессах обычно подвижной компонентой являются дырки, авторы [64; с.493-500] предполагают, что за пики ТВ в BaFI ответственны дырочные центры типа X⁻₂, где X-F или I. Допускаются возможности протекания реакций с участием двухгалоидных Х₂" –дырок;

$$TR^{2^{+}} + X_{2}^{-} \rightarrow (TR^{3^{+}})^{*} + 2X^{-} \rightarrow TR^{3^{+}} + 2X^{-} + hv$$

$$F(F^{-}) + X_{2}^{-} \rightarrow (X_{2}^{-} + e)_{i}^{*} \rightarrow 2X^{-} + hv$$

$$(X_{2}^{-} + e)^{*} \rightarrow (TR^{3^{+}})^{*} + 2X^{-} \rightarrow TR^{3^{+}} + 2X^{-} + hv.$$

Здесь X⁻ -ионы I⁻ и F⁻, $(X_2^- + e)_i^*$ - автолокализованный экситон, возмущенный примесями TR- ионов.

Таким образом, авторы [55; с.641-642] предполагают, что некоторые пики ТВ в кристаллах BaFI связаны с подвижностью автолокализованных X₂ -дырок. Из такого допущения следует, что свечение в области 375 нм, обусловлено излучательной обнаруженное авторами, релаксацией автолокализованного экситона. Свечение экситона, локализованного рядом с Dv^{3+} , связывается с 335 ионами полосой HM. Конкретный ВИД автолокализованного экситона, т.е. из каких галоидных ионов этот экситон образован, авторы [55; с.641-642] не уточняют.

Вышеприведенный литературный материал показывает, что характер собственного свечения кристаллов BaFI, а также свечение собственных дефектов структуры этого кристалла до конца еще не выяснены.

В ряде работ исследованы характеристики активаторного свечения в кристаллах BaFI. В [65; с.879-886] исследованы фото- и

рентгенолюминесценция поликристаллических образцов BaFI с различными концентрациями примесей Eu²⁺ и Eu³⁺. Показано, что в спектрах поглощения образцов кроме полос, принадлежащих Eu²⁺, наблюдается полоса переноса заряда Eu³⁺. В спектрах люминесценции, кроме полос Eu²⁺ и линий Eu³⁺, наблюдается полоса, соответствующая переносу заряда с лигандов на ⁷F_j ионов Eu³⁺.

В работе [59; с.31-36] изучены кристаллы BaFCl:Sm, облученные рентгеновскими лучами при комнатной температуре. Показано, что под действием облучения в кристалле BaFI:Sm создаются, в основном, Sm⁴⁺- и F - центры. В результате рекомбинации электронов F- центра с ионами Sm⁴⁺ в термо- и фотостимулированных процессах наблюдается люминесценция ионов Sm³⁺. Показано, что вероятны процессы захвата электронов ионами Sm³⁺ с образованием Sm²⁺-центров.

В [62; с.727-729, 66; с.386-388] показано, что в BaFI:Еu интегральная интенсивность термостимулированной люминесценции, измеренная после облучения гамма-квантами при комнатном температуре, по сравнению с неактивированным BaFI на порядок выше. На кривой термовысвечивания, кроме широкого пика с максимумом при 400 К, выделено четыре 435, дополнительных пика при 480, 510 И 580 К. В спектре термолюминесценции присутствует полоса с максимумом около 390 нм, связываемая с излучением ионов Eu²⁺.

c.265-271, В [56; 57; c.783-784] работах исследована термолюминесценция, возбужденная гамма-лучами в кристаллах BaFCl с примесями редкоземельных ионов. В беспримесном BaFCl имеются четыре пика свечения при 345, 365, 375 и 415 К. Спектры излучения ТЛ во всех пиках содержали только одну полосу с максимумом при 390-400 нм. Интенсивность термолюминесценции значительно увеличивается, когда кристаллы BaFCl активируют ионами гадолиния. При добавлении гадолиния обнаружен дополнительный пик ТВ при 455-360 К, полосы оптического поглощения при 660 нм, и полосы свечения при 315 и 450 нм. Полоса 34

свечения при 315 нм соответствует излучению примеси гадолиния. Это полоса свечения присутствует во всех пиках ТВ. На кривых ТВ кристаллов BaFCl-Tb наблюдаются четыре дополнительных пика с максимумами при 470, 505, 570, 655 K, а спектры ТЛ содержат полосы свечения с максимумами при 420, 435, 490 и 545 нм. На кривых ТВ кристаллов BaFCl-Eu появляются пять дополнительных пиков при 400, 435, 485, 510 и 580 К. Сравнивая их с неактивированными кристаллами, можно отметить следующие различия:

1. Величина полной интенсивности света в пиках ТВ активированных кристаллов выше на порядок.

2. Положения кривых ТВ смещаются в низкотемпературную сторону в зависимости от времени облучения. Сложную кривую ТВ можно разложить на пять пиков свечения с применением техники дифракционного отжига.

3. Спектры излучения всех пиков ТВ содержат одну интенсивную широкую полосу свечения при 390–400 нм.

Широкая полоса свечения ТЛ может быть вызвана перекрытием полосы свечения F -центра с полосой свечения ионов европия.

В работе [67; C.10049-10057] показано, что кристаллы MeFX (Me– Ba, Sr, Ca; X– Br, C1), активированные Pb^{2+} , при низких температурах имеют УФ полосу излучения, а при высоких температурах – излучение от синего до желтоватого. Это связывается с существованием двух различных возбужденных состояний ионов Pb^{2+} и, вероятно, с переносом заряда.

В [68; C.215-217] исследована люминесценция BaFCl при ИХ возбуждении излучением азотного лазера. Помимо хорошо известного экспоненциального характера затухания люминесценции, имеется неэкспоненциальное затухание послесвечения, связанное с туннельным способом коротковременной эксимероподобной формирования молекулярной связи между пространственно разделенными точечными дефектами в процессе возбуждения.

§ 1.5. Механизм стимуляции люминесценции в кристаллах MeFX

При рентгеновском облучении генерируются электроны и дырки, которые могут свободно перемещаться в решетке люминофора. Когда значительная часть этих носителей захватывается дефектами решетки и когда эти ловушки стабильны при комнатной температуре, люминофор способен рентгеновское изображение. Обычно захваченный хранить электрон фотовозбуждается и рекомбинирует с захваченной дыркой. Энергия рекомбинации передаётся на примесный люминесцентный центр В кристаллической решетке люминофора - активатору. Когда активатор возвращается в основное состояние, в процессе ФСЛ излучается фотон.

Кристаллы BaFX:Eu²⁺ (X– Cl, Br, I) на сегодняшний день являются наиболее привлекательным классом люминесцирующих материалов для рентгеновского хранения изображения, и широко используются в цифровой радиографии [69–76]. Детальные механизмы рентгеновского хранения изображения BaFX:Eu²⁺ широко обсуждались в литературе [69–80], однако, вопросы, касающиеся механизмов формированиия электронно-дырочных ловушек в кристаллах и процессов электронно-дырочной рекомбинации при оптической стимуляции, по-прежнему являются предметом споров.

С самого начала утверждалось, что рентгеновские лучи генерируют F центры в качестве электронных ловушек. F-центр – это электрон, захваченный в анионной вакансии. В кристаллах MeXY со структурой матлокита места расположения Me^{2+} по переменно пересекаются двумя Y-слоями и одним X-слоем (рис.1.3). Следовательно, в качестве электронных ловушек создаются F (X⁻) и F (Y⁻) -центры.

Обычно считается, что в процессах ФСЛ F-центры действуют как электронные ловушки [81; с.1034-1086, 82; 83; с.3-27, 84; с. 296-315], однако имеются некоторые аргументы в пользу образования дырочных ловушек, которые освобождаются при ФСЛ. Например, Takahashi и др. [75; с.1492-1494, 76; с.626-632, 77; с.6837-6842] предположили, что при рентгеновском
облучении дырка соединяется с активаторами Eu²⁺, образуя Eu³⁺. Однако von Seggern и др. [83; с.3-27, 85; с.277-290] и Meijerink с соавторами [86,87] не смогли наблюдать уменьшения или увеличения люминесценции Eu²⁺ или Eu³⁺ в зависимости от рентгеновского облучения. На основе измерений ЭПР, Hangleiter и др [75; с.1492-1494] также утверждали, что при рентгеновском облучении не образуются ионы Eu³⁺, а вместо этого происходит пространственная корреляция изолированных F -центров и дырочных центров; агрегатизация Eu²⁺ с F –центрами и дырочными центрами. Однако отмечалось, что концентрация агрегатов Eu²⁺ с F –центрами и дырочными центрами.

Ниже будут обсуждены различные механизмы, предлагаемые для объяснения хранения и испускания энергии в кристаллах BaXY:Eu²⁺.

В [88; с.119-121] показано, что в кристалле BaFBr:Eu²⁺ генерируются и вносят свой вклад в ФСЛ оба типа F -центров. Однако F(F) -центры генерируются только при температурах выше 200 К, причина которых пока еще не понята [89]. Для практической стимуляции Не-Ne лазерами (633 нм) или диодными лазерами (650-680 нм) вклад F (F⁻) -центров в ФСЛ пренебрежимо мал [71; с.254-268]. Тем не менее, спектр стимуляции BaFBr: Eu²⁺ имеет две полосы стимуляции. Причина в том, что центр имеет тетрагональную симметрию в BaFCl и BaFBr. Для кристаллов BaFBr поглощение F(Br⁻)-центра при E⊥с имеет максимум около 590 нм, а при E//с около 500 нм [90; С.323-324]. Коэффициент поглощения обусловлен параллельной перпендикулярной статистическим распределением И ориентации оптической оси кристалла по электрическому вектору стимулирующего света. Аналогичное явление было наблюдено и для кристаллов BaFCl [36; с.453-460].

Первый механизм для процесса ФСЛ был предложен Takahashi [73; с.266-268, 75; с.1492-1494]. Он основан на предположении о том, что вакансии ионов брома присутствуют в исходной решетке. При облучении рентгеновскими лучами в кристалле генерируются свободные электроны и

свободные дырки. Электроны захватываются в вакансиях брома, что приводит к созданию $F(Br^{-})$ - центров, а дырки захватываются ионами Eu^{2+} , в результате они окисляются до состояния Eu^{3+} (уравнение (1.1)). Takahashi утверждает, что при фотостимулировании $F(Br^{-})$ -центров электроны F-центра возбуждаются в зоне проводимости и рекомбинируют с дырками на ионах Eu^{3+} . Рекомбинация приводит к возбужденному состоянию иона Eu^{2+} (состояние $4f^65d^1$), который релаксирует, излучая характерную люминесценцию при 390 нм.

$$V_{Br-} \xrightarrow{\text{pentren}} F(Br^{-})$$

$$Eu^{2+} \xrightarrow{\text{pentren}} Eu^{3+}$$
(1.1)

Альтернативный механизм, предложенный ранее для щелочных галогенидов [91; с.491-551], был принят von Seggern и др. для BaFBr:Eu²⁺ [80; с.1723-1733]. Согласно этой модели рентгеновские лучи генерируют экситоны, которые при распаде могут вытеснять ионы Br⁻ из их положения в решетке, оставляя за собой электроны, т. е. образуя F(Br⁻) центры. Затем атом Br соединяется с Br⁻ ионом в соседнем положении решетки. Создается так называемый H -центр: отрицательно заряженная молекула галогенида, которая занимает одно положение галоида в решетке (уравнение (1.2)). В этой модели нет необходимости предполагать, что анионные вакансии присутствуют в исходном материале. При фотостимуляции высвобожденный из F -центра электрон может рекомбинировать с захваченной дыркой H - центра. Энергия рекомбинации передается для возбуждения активатора Eu²⁺, приводя к ФСЛ.

$$hv \xrightarrow{\text{pentren}} (e^{-/h}) \text{ exciton}$$

$$(e^{-/h}) \text{ exciton} \longrightarrow F(Br^{-}) + H(Br_{2}^{-})$$

$$(1.2)$$

Однако, ни одна из научных групп, которая исследовала механизм ФСЛ в BaFBr: Eu²⁺, не увидела увеличения концентрации Eu³⁺ или H- центры после рентгеновского облучения.

Отсутствие экспериментальной поддержки описанных выше моделей привело к выдвижению Spaeth и др. [77; с.6837-6846, 92; с.267-269, 93; с.1172-1174, 94; с.3571–3574, 95; с.9327-9338] третьего предположения о механизме создания дефектных центров. Эта модель предполагает, что вакансии брома присутствуют в исходной решетке.

Порошки BaFBr, полученные путем прокаливания стехиометрических соотношений BaF₂ и BaBr₂ или монокристаллов, выращенных из расплава таких смесей, загрязнены кислородом, вероятно, из-за гигроскопичности BaBr₂. Spaeth и др. экспериментально показали, что кислород, включеный во фторидную подрешетку, заменяя ионы фтора (F^-), образует O_F^2 -центры. Для компенсации заряда необходима анионная вакансия. Этой анионной вакансией является вакансия Br⁻ [89,92,93].

Выше 120 К ${O_F}^{2-}$ центр может рекомбинировать с V_k центром с образованием нового дырочного центра O_F^{-} .

$$O_{F}^{2-} + V_{Br-} \xrightarrow{\text{Pehtreh}} V_{k}(Br^{-}) + F(Br^{-}) + O_{F}^{2-}$$

$$O_{F}^{2-} + V_{k} \xrightarrow{\text{pehtreh}} F(Br^{-}) + O_{F}^{-}$$
(1.3.)

Spaeth и др. [92,93] экспериментально доказали, что рентгеновское облучение монокристаллов BaFBr приводит к образованию парных F (Br⁻) и V_k центров.

$$V_{Br} \xrightarrow{\text{pentren}} F(Br) + V_k(Br^2) \qquad (1.4.)$$

Предполагается, что электрон захватывается анионной вакансией и дырки локализуются в двух смежных ионах Br, расположенных в решетке. В результате оба иона Br смещаются друг к другу в междоузельном пространстве, образуя Br2– гантель, которая называется Vk- центром (рис. 1.11). Рекомбинация электрона F(Br-)- центра с Vk- центром при фотостимулировании высвобождает энергию, которая возбуждает свечение активатора Eu2+. Хотя дырка еще спектроскопически не была идентифицирована, эта модель не противоречит эксперименту.



Рис. 1.11. Модель ячейки решеток BaFBr с центром V_K (Br₂) (по [81])

После возбуждения электрона F-центра окружение F-центра подвергается решеточной релаксации из-за разного распределения заряда в основном и возбужденном состояниях [19; с.1405-1412, 96; с.9240-9247, 97; с.399-417]. Энергия электрона в возбужденном состоянии (ВС) очень близка к энергии межзонных переходов. Для выхода электрона из возбужденного состояния F-центра в зону проводимости требуется тепловая энергия, равная 35 мэВ [96; с.9240-9247]. Следовательно, вероятность такого выхода электрона в зону проводимости определяется решеточной температурой.

Альтернативно этому, электрон может туннелировать к дырочному центру. Этот процесс не имеет нулевой вероятности. В случае если ни один из вышеперечисленных процессов не происходит в течение собственного времени жизни ВС, электрон попадает в основное состояние и испускает инфракрасное излучение с энергией 0,9 эВ. Перенос электрона через зону проводимости можно рассматривать как процесс переноса заряда, тогда туннелирование следует рассматривать как единственно возможный процесс. Распад ФСЛ при непрерывной стимуляции является независимым от температуры [98; с.491-493]. Если процесс обусловлен ФСЛ, для этого необходимо использовать в расчетах наличие электронов в зоне проводимости. Однако такая же эффективная ФСЛ была обнаружена и при более низкой температуре, что невозможно объяснить моделью, связанной с переносом электронов через зону проводимости.

Чтобы перенести энергию рекомбинации на активатор Eu^{2+} , электронные и дырочные ловушки должны пространственно коррелировать с ним. Для эффективной ФСЛ электронные и дырочные ловушки должны пространственно коррелировать друг с другом (вероятность туннелирования) и с активатором Eu^{2+} (передача энергии). Следовательно, для эффективного ФСЛ требуются тройные дефектные агрегаты. Внутри такого тройного агрегата расстояния между отдельными дефектными центрами должны быть в пределах нескольких постоянных решетки [98; с.491-493].

Концентрация электронно-дырочных пар, возникающая в результате воздействия медицинской дозы рентгеновского излучения, чрезвычайно низка, то есть $<10^{13}$ на см³. Концентрация центров F/V_k будет еще ниже, значительная поскольку часть пар электронно-дырочных пар будет рекомбинировать, прежде чем попасть в ловушку. Концентрация активатора примерно на четыре порядка выше, т. е. 10^{17} на см³, но она все еще очень мала. Эти низкие концентрации делают маловероятным, что центр F(Br⁻)/V_k будет создан вблизи Eu^{2+} . Тем не менее, при 1,5 К все еще наблюдается эффективная ФСЛ. При этой температуре подвижность F- и V_k- центров практически равна нулю. Измеренная ФСЛ при 1,5 К указывает на то, что тройные агрегаты формируются при таких низких температурах. Экспериментально была найдена пространственная корреляция между F / V_kцентрами и Eu²⁺ [77; с.6837-6846, 94; с.3571-3574, 99; с.8919-8932]. Хотя это не было строго доказано, можно предположить, что распад экситонов,

вызывающий образование центров $F/V_{k,}$, преимущественно происходит в окрестности активаторного Eu^{2+} узла. Первоначально центры $F(Br^{-})/V_k$ пространственно коррелированы, но при комнатной температуре они из-за диффузии могут отходить друг от друга, так как центр V_k подвижен выше 120 K, а $F(Br^{-})$ центр - выше 200 K [94; с.3571-3574, 95; с.9327-9338].

При более высоких температурах образование тройных агрегатов предполагает динамическое равновесие. Вследствие подвижности дефектов некоторые агрегаты будут разрушены, а другие будут сформированы.

§ 1.6 Анализ литературных данных и постановка задачи исследования

На основе вышеизложенного анализа литературных данных следует заключить, что кристаллы класса MeFX (Me-Sr,Ba; X- Clo ,I) широко используются В качестве сцинтилляторов И рентгеносохраняющих люминофоров[69-80]. Установлено [37; с.961-969, 47; с.283-288, 56; с.265-271], что в этих материалах, из-за наличия двух типов анионных узлов, образуются два типа анионных вакансий: α(F⁻)- и α(X⁻)- центры (вакансии фтора и X соответственно), а также два типа F- центров: F(F)- и F(X)центры (электроны, захваченные на вакансиях фтора и Х соответственно). Предполагается создание более сложных радиационных вакансионных дефектов типа М-, N- и R- центров [49; с.1268-1271, 50; с.469-471, 51; с.119-123, 52; с.1687-1689]. Среди кристаллов класса MeFX характеристики радиационных дефектов наиболее подробно изучены в BaFCl. Несмотря на то, что явление рентгеновского сохранения изображения непосредственно связано с созданием и преобразованием радиационных дефектов, механизмы этих явлений, а также характеристики дефектных состояний для других представителей этого класса, особенно для кристаллов SrFCl и BaFI, считающихся наиболее перспективными для этих целей, изучены недостаточно полно, а имеющиеся данные являются противоречивыми.

Применение кристаллов класса MeFX основывается на люминесцентных свойствах этих материалов, активированных ионами Eu²⁺, 42

Sm²⁺ и Ce³⁺. В связи с этим наиболее подробно исследованы электронные переходы вышеуказанных активаторов в этих матрицах при возбуждении ультрафиолетовым и видимым светом, а также ионизирующими излучениями [56; C.265-271, 57; C.783-784, 59; C.31-36, 65; C.879-886]. Однако механизмы возбуждения радиолюминесценции исследованы слабо.

Известно, что применение кристаллов в запоминающих рентгеновских экранах основывается на явлении фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) и поэтому большое внимание исследователей уделяется изучению механизмов фотостимуляции в этих материалов. Несмотря на то, что на сегодняшний день предложены несколько механизмов ФСЛ [69–80], ни один из них не может полностью объяснить все наблюдаемые экспериментальные данные.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является исследование закономерностей радиационно-стимулированных явлений, а также изучение механизмов создания, накопления и преобразования собственных и примесных радиационных дефектов в нелегированных и легированных примесями Eu, Ce, W и Tl кристаллах MeFX (Me–Sr,Ba; X–Cl,I) при облучении ионизирующими излучениями.

Для этого необходимо было решать следующие задачи:

- исследовать дозовые зависимости создания радиационно-наведенных центров;
- изучить термическую и фото- стабильность радиационных центров;
- уточнить механизмы фото-, термо-, рентгено-, гамма- и катодолюминесценции в нелегированных и легированных кристаллах;
- идентифицировать природу радиационных дефектов;
- установить закономерности преобразования и залечивания радиационных дефектов при термических и фото- воздействиях;
- определить механизмы влияния примесей Eu, Ce, W и Tl на радиационные процессы.

II. ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКПЕРИМЕНТОВ

§ 2.1 Выбор объектов для исследования и способ получения кристаллов

Объектами исследования являлись нелегированные и легированные примесями Eu, Ce, W и Tl кристаллы MeFX (Me-Sr, Ba; X-Cl, I), широко применяемые в качестве люминофоров для рентгеновских экранов. Выбор этих примесей обусловлен тем, что примеси Еи и Се являются основными люминесцирующими активаторами в кристаллах MeFX, используемых в качестве люминофоров. Примесь W в различных кристаллах может находиться от одной до шестивалентных состояниях и поэтому она вводилась в кристалл в качестве поливалентного состояния. Выбор активатора Tl обусловлен тем, что данная примесь является одним ИЗ основных люминесцирующих активаторов в щелочно-галоидных кристаллах, широко применяемых в качестве люминофоров: было интересно узнать их влияние на радиационные характеристики кристаллов класса MeFX.

Общей проблемой при получении люминофоров является обеспечение их фазовой однородности, чистоты и устойчивости в растворах пленкообразующих веществ, применяемых при изготовлении рентгеновских экранов. Немаловажное значение имеет равномерное распределение примесей в люминофоре.

Обычно для синтеза люминофоров MeFX используют в основном твердофазную реакцию MeF₂ с MeX₂ в гетерофазной системе [53; с.289-296]. Известно, что при твердофазном синтезе требуется высокая температура и поэтому синтез не всегда доводится до конца, а процесс осложняется побочными явлениями. При этом неблагоприятное влияние может оказать избыток MeF₂, образующийся в качестве побочного продукта и являющийся одной из причин длительного послесвечения люминофора [53; с.289-296,100; с.17-18]. Поэтому оптимизация люминофоров требует проведения термической обработки шихты в две или три стадии [101; с. 323-376]. Эта

процедура не всегда эффективна и ухудшает другие свойства люминофора, например, выход свечения и дефектность материала [102; с.72-78].

кристаллов При синтезе ИЗ расплава обнаруживается другой недостаток. Во-первых, люминофор при этом люминесцирует неоднородно, что связанно с неравномерным вхождением примеси, и, во-вторых, кристаллы имеют сравнительно высокую концентрацию собственных дефектов, что приводит к длительному послесвечению [103; с. 42]. В этом отношении определенные преимущества имеют кристаллы, выращенные гидротермальным методом, при этом рост кристаллов осуществляется при температурах. Когда кристаллы относительно низких выращивают гидротермальном способом, во-первых, получаются монокристаллические образцы с малым количеством собственных дефектов, во-вторых, примеси вводятся в виде галогенидов (например, в виде иодидов европия) непосредственно в процессе синтеза и поэтому нет необходимости дополнительного прокаливания в различных средах, в-третьих, при этом получаются однофазные кристаллы, связанные с исключением из процесса улетучивающихся фаз [48; с. 72-82].

Исследованные были нами кристаллы синтезированы гидротермальным способом ВНИИСиМС (г. Александров). В Монокристаллы выращивались в автоклавах объемом 1л. Оптимальными условиями синтеза были следующие: растворитель – 20 % -ный раствор KOH; в качестве шихты использованы BaF_2 (или SrF_2) и $BaCl_2$ (или BaI_2) марки «Ч»; давление в автоклаве – 30 МПа; температура растворения 290°С; температура кристаллизации - 210°С.

Синтезированы кристаллы нелегированные и легированные переходными элементами W с незаполненной 5d- оболочкой, двухвалентным (Eu²⁺) и трехвалентным (Ce³⁺), редкоземельными элементами с незаполненными 4f-оболочками и ртутоподобным элементом Tl.

§ 2.2. Методика экспериментов

Для получения полного представления закономерностях 0 радиационного дефектообразования и выяснения роли различных примесей в этих процессах был использован комплекс методов исследования абсорбционных и люминесцентных характеристик, кинетики накопления и разрушения собственных и примесных центров под действием у-лучей, УФи видимого света. Изучены процессы термического- и фото-преобразования дефектных радиационно-наведенных центров, сняты кривые термовысвечивания (ТВ), спектральный состав термолюминесценции (ТЛ), (ФЛ), (РЛ), фотолюминесценции рентгенолюминесценции катодолюминесценции гаммалюминесценции (ГЛ), (КЛ), произведено термическое обесцвечивание (TO) и фотообесцвечивание (ФО) наведенных радиацией полос дополнительного поглощения в исследованных образцах.

§ 2.2.1. Облучение кристаллов

Исследуемые образцы облучались γ - лучами с интегральными дозами от 10⁵ рад до 10¹⁰ рад на гамма-установке бассейнового типа ИЯФ АН РУз при мощности дозы 200–1200Р/с. В качестве источника γ - лучей использовался изотоп ⁶⁰Со со средней энергией гамма-квантов $E_{\gamma} \approx 1,25$ МэВ. Образцы облучались при температуре жидкого азота (77К) и температурах каналов (30–80°С). Для предотвращения воздействия дневного света на образцы, их оборачивали в алюминиевую фольгу. При низкотемпературных облучениях образцы находились в стеклянных сосудах Дьюара или пенопластовых стаканах.

Для облучения кристаллов электронами применялась установка, созданная на базе электроннолучевой трубки телевизора (напряжение на трубке до 30 кВ, ток в трубке до 3 мА). Спектры измерялись при комнатной температуре.

§ 2.2.2. Исследование спектров оптического поглощения

Для измерения спектров оптического поглощения образцы были изготовлены в виде плоскопараллельных пластинок толщиной 0,4–2,5 мм из выращенных кристаллов путем скалывания по плоскости спайности перпендикулярно кристаллографической оси *с*.

Спектры оптического поглощения снимались при комнатной температуре на спектрофотометре Specord UV-VIS фирмы «Карл-Цейсс» (Германия) в диапазоне 200–900 нм.

§ 2.2.3. Исследования люминесцентных свойств материалов

Спектры фотолюминесценции, спектры возбуждения ΦЛ И спектральный состав термолюминесценции (ТЛ) кристаллов при комнатной температуре в спектральном диапазоне 200-800 нм исследовались на спектрофотометре MPF-2A фирмы «Хитачи» (Япония). Источником возбуждения ФЛ служила ксеноновая лампа. Спектральные составы ТЛ регистрировались в температурном интервале 77÷300К.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись при температурах 77-480К на установке, блок-схема которой приведена рис.2.1. Рентгеновские лучи от источника рентгеновских лучей РУП-120 (120 кВ, 5 мА) падали на образец, возбуждаемая люминесценция от образца попадала через коллиматор на монохроматор МСД-2 (диапазон измерения 200-800 нм), на выходе которого стоит ФЭУ-39, через который регистрировалось излучение. Спектры РЛ записывались на двухкоординатном потенциометре типа Н 307/1.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) были измерены на установке, созданной на основе электроннолучевой трубки телевизора, где на трубку подавалось напряжение до 30 кВ, ток в трубке составлял до 3 мА. Спектры измерялись при комнатной температуре.

Спектры гаммалюминесценции (ГЛ) кристаллов снимались при температурах 77÷300К на установке, основным элементом которой являлся

монохроматор МСД-1 и ФЭУ-39. В качестве светопровода использована алюминиевая трубка, имеющая высокий коэффициент отражения (90 %). Держатель для образца прикреплялся к концу светопровода, к которому



Рис.2.1. Блок-схема установки для измерения рентгенолюминесценции образцов

прикладывалась термопара для низкотемпературных измерений. Вся эта система при низкотемпературных исследованиях помещалась в сосуд Дьюара и охлаждалась до температуры жидкого азота. Температурные зависимости ГЛ снимались в режиме нагревания.

Кривые термовысвечивания (ТВ) образцов измерялись в диапазоне температур 77÷500К при постоянной скорости нагрева 0,1 град×с⁻¹ (6 град/мин). Регистрация свечения производилась фотоумножителем ФЭУ-39, сигнал с которого записывался на двухкоординатный самописец типа H-307/1.

§ 2.2.4. Термо- и фото- преобразование центров окраски облученных кристаллов

Термоактивационная спектроскопия является ОДНИМ ИЗ самых эффективных методов исследования таких активационных процессов в твердых телах, как диффузия, рекомбинация и агрегатизация дефектов [104,105]. Сущность метода заключается в исследовании активационных характеристик облученных образцов в режиме нагревания. В процессе облучения при сравнительно низких температурах дефекты в твердых телах переходят из стабильного состояния в метастабильное. После прекращения облучения кристалла при низкой температуре под влиянием различных физических воздействий (называемых девозбуждающими факторами), например, температуры, света и т.д. система может переходить из того метастабильного состояния, которое создавалось облучением, в другое, т.е. система релаксирует в сторону снижения энергии. Во время перехода системы из созданного облучением местабильного состояния в другое состояние изменяются различные свойства, как оптические, так И электрические и магнитные: интенсивность люминесценции, оптическое поглощение, парамагнитное поглощение, электропроводность, электронная эмиссия, диэлектрическая постоянная и т.д. [104; с.200-246].

Использование способа растущего ПО определенному закону девозбуждающего фактора (например, температуры или света), характер которого девозбуждающего фактора, зависит ОТ типа позволяет поддерживать «скорость релаксации» во время сложного релаксационного процесса примерно постоянной. Применение такого режима позволяет выделить элементарные стадии релаксационных процессов, которые для твердых тел могут иметь сложный, многоступенчатый характер.

Обычно определенная стадия сложного релаксационного процесса сопровождается освобождением зарядов (электронов, дырок) или структурных дефектов из одного определенного сорта ловушек и перехода

их в другие, более стабильные состояния. Этот процесс может быть энергией активации. охарактеризован Если релаксационный процесс сложный, он может быть охарактеризован набором энергии активации термоактивационным спектром исследуемого процесса [106; с.128-130]. Нагревая определенной температуры кристалл до можно выделить состояния, соответствующие ЭТИМ активационным характеристикам. Поэтому метод термического обесцвечивания широко применяется при исследовании центров окраски в облученных твердых телах. Суть этого метода заключается в том, что различные дефектные центры твердых тел, как правило, будут локализованы различным образом и для релаксации этих центров требуются различные энергии, т.е. эти центры будет иметь различные энергии активации. При нагревании облученного образца в зависимости от энергии активации постепенно освобождаются из своих состояний сначала те дефекты, которые слабо удерживаются В метастабильных состояниях, а затем дефекты, удерживаемые все большими и большими энергиями. Поэтому в спектре поглощения постепенно исчезают (или появляются) сначала одни полосы, а затем другие. Анализируя кинетику термического обесцвечивания, можно определить энергию активации тех или иных процессов, знак (электронный или дырочный) элементарных партнеров рекомбинационных сталий релаксационных процессов, В процессах и т.п. Поэтому нами для идентификации природы радиационных дефектов был использован метод термического обесцвечивания центров окраски.

Способ термического обесцвечивания радиационных центров окраски представляет собой сложный процесс, где невозможно разделить процессы, имеющие близкие энергии активации (т.е. близкие температурные стабильности). Как правило, дефекты, имеющие близкие энергии активации, обладают отличающимися областями поглощения света. Поэтому на практике для селективного изменения дефектного состояния облученных материалов метод термического обесцвечивания дополняется исследованием 50

фотостимулированных изменений центров окраски. При этом с помощью избирательной подсветки на максимумах поглощения фотоактивных центров из них освобождаются электроны или дырки. В последствии освобожденные электроны рекомбинируют в дырочных центрах (при этом уменьшается число дырочных центров) или же захватываются на других электронных ловушках (при этом количество таких электронных центров увеличивается). Аналогичный процесс фотоосвобождении происходит при дырок: освобождаемые свободные дырки рекомбинируют на электронных центрах (число электронных центров уменьшается) или захватываются предшественниками других дырочных центров (число этих дырочных центров увеличивается). Поэтому, зная знак хотя бы одного фотоактивного центра, становится возможной идентификация знака других центров окраски. По этой причине мы в процессе фотообесцвечивания (ФО) облученных образцов исследовали исчезновение или превращение радиационнонаведенных центров окраски в исследуемых объектах. ФО производилось ртутной лампой с избирательной фотоподсветкой светом в области поглощения ЦО с помощью светофильтров УФС-1, СС-9, ЖС-12, ОС-11, КС-13 или же использовалось монохроматическое излучение, соответствующее обесцвечиваемых полос поглощения, максимумам выделенное через монохроматор МСД-1.

Термообесцвечивание γ- облученных образцов производилось в специальной печи со ступенчатым нагревом через каждые пятьдесят градусов. В необходимых случаях (например, при исследовании центров, имеющих близкие значения энергии активации) отжиг проводился через 10 градусов. Образцы могли нагреваться до 725К. При этом определенная фиксированная температура сохранялась в течение 10 минут, затем она спадала до комнатной температуры и снимались спектры дополнительного поглощения.

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

III. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ MeFX

Надежность рентгенолюминофоров зависит от исходной дефектности, кристаллов, эффективности примесного состава создания, a также стабильности (термической и световой) радиационных дефектов в них. Такие характеристики кристаллов BaFCl и BaFBr изучены достаточно подробно в [47; с.283-288, 73; с.266-268, 108; с.1159-1169,1 09; с.882-889], в то же время опубликовано очень мало аналогичных сведений для кристаллов BaFI. Поэтому нами было изучено радиационное дефектообразование в кристаллах ВаFI при облучении различными дозами у- излучения, путем исследования дозовой зависимости оптического поглощения (ОП), термического и фотопреобразования радиационных дефектов. Результаты данной главы опубликованы в работах [110; с.215-222, 111; с.884-886, 112; с.1143-1146, 113].

§ 3.1. Радиационное дефектообразование в нелегированных кристаллах BaFI

В спектре ОП номинально чистых кристаллов BaFI толщиной 1,5 мм, измеренных при 300 К (комнатная температура), имеется УФ полоса поглощения с максимумом около 205 нм (рис.3.1, кривая 1). При облучении γ - лучами до дозы 5×10⁵ рад интенсивность этой полосы начинает уменьшаться и достигает своего наименьшего значения при дозе 5×10⁶ рад. Начиная с дозы 5×10⁶ рад наблюдается рост интенсивности ПП при 205 нм, которая не насыщается до дозы 10⁸ рад (рис. 3.1, кривая 2).

В спектре кристаллов, облученных дозой 5×10^5 рад, появляются полосы дополнительного поглощения (ПДП) с максимумами при 470 и 495 нм (рис. 3.1, кривые 2, 3 и 4), которые в дальнейшем ведут себя одинаково при наборе дозы облучения, поэтому их обозначим как «группа полос в области 480 нм». Дозовая зависимость этой группы имеет двухстадийный характер: до дозы 5×10^6 рад их интенсивность растет медленно, выше этой 52

дозы растет быстрее. Именно с тех доз, когда происходит вторая стадия увеличения интенсивности группы ПП в области 480 нм (с дозы 5×10^6 рад), в спектре ОП появляется новая ПДП с максимумом при 270 нм. Интенсивность ПДП при 270 нм, а также группы полос в области 480 нм растет, не достигая насыщения до дозы 10^8 рад (рис. 3.2, кривые 2 и 3).



Рис.3.1. Спектры оптического поглощения исходного(1) и облученного дозами гамма- излучения 10⁶ рад(2), 10⁷ рад(3), и 10⁸ рад(4) кристалла BaFI [111]

Начиная с дозы 5×10^7 рад, в спектре ОП кристаллов появляются две новые ПДП с максимумами при 370 и 610 нм, интенсивности которых также растут, не достигая насыщения до дозы 10^8 рад (рис. 3.2, кривые 4 и 5).

Таким образом, исследование ОП кристаллов BaFI при гаммаоблучении показало, что в облученных образцах создаётся два типа центров окраски: первый тип центров окраски с дублетными ПДП при 470 и 495 нм, наблюдаемыми при гамма-облучении дозой 5×10^5 рад, и ПДП при 270 нм, наблюдаемая во второй стадии роста интенсивности полос при 470 и 495 нм; и второй тип центров окраски с ПДП при 370 и 610 нм, наблюдаемыми, начиная с дозы 5×10^7 рад. Кроме того, имеется дорадиационная полоса с максимумом при 205 нм, которая при относительно низких дозах (5×10^5 - 10^{6} рад) уменьшается в интенсивности, а затем в интервале доз $5 \times 10^{6} - 10^{8}$ рад увеличивается (рис. 3.2, кривая 1).



Рис. 3.2. Дозовые зависимости изменения оптической плотности в максимумах полос поглощения при: 205нм (1), 480 нм (2), 270 нм (3), 370 нм (4) и 610 нм (5) в кристаллах BaFI [111]

Двухстадийный вид кинетики накопления радиационных центров, аналогичных обнаруженному нами в кристаллах BaFI в дозовой зависимости группы полос в области 480 нм, характерен для многих ионных кристаллов [104; с. 202-264], в том числе, изоструктурных кристаллов BaFI - кристаллов BaFC1 [47; с.283-288]. Первая стадия роста концентрации радиационных дефектов в таких процессах обусловлена захватом зарядов на имеющихся дорадиационных центрах, а вторая стадия – радиационным созданием дефектов [47; с.283-288,104; 202-264]. Вероятно, что аналогичная ситуация имеет место и в кристаллах BaFI.

Прежде чем идентифицировать природу центров окраски в кристаллах ВаFI в сравнении с кристаллами BaFCl, остановимся на отличии размеров ионов I⁻, Cl⁻ и F⁻. Как отмечено, кристаллы BaFX (X=Cl, Br, I) кристаллизуются по цепочке FBaXXBaF. Ионный радиус F⁻ - 1,36Å, Cl⁻ -1,81Å и I⁻ - 2,16Å [114; с.109]. Ионный радиус I⁻ на 58% больше ионного радиуса F⁻. А разница между ионными радиусами и Г⁻ и Cl⁻ составляет 0,35Å, т.е. ионный радиус I больше, чем у Cl на 13%. Отсюда следует, что ионы Г делают структуру BaFI более рыхлой, чем структуру BaFCl. Наличие разницы в размерах I⁻ и Cl⁻ надо учитывать при сравнительном рассмотрении природы центров окраски, возникающих при γ-облучении в кристаллах BaFI и BaFCl.

В кристаллах BaFCl при облучении у- лучами обнаружены два типа Fцентров: F(F)-электроны, захваченные на вакансиях фтора, и F(Cl)электроны, захваченные на вакансиях хлора. Полосы ОП этих центров расположены при 450 и 570 нм соответственно [47; с.283-288]. Дозовые поведения указанных ПП аналогичны поведению ПП при 480 и 610 нм, обнаруженных нами в кристаллах BaFI. Исходя из того, что при замене Cl⁻ на I⁻ параметр решетки BaFI увеличивается по сравнению с BaFCl, а также из того, что согласно правилу Мольво-Айви при увеличении параметра решетки в ионных кристаллах положения максимумов поглощения F- центров смещаются в длинноволновую сторону [115], группа ПП в области 480 нм в поглощению F(F)-(вакансий BaFI приписывается центров фтора, захвативших электроны), а ПП при 610 нм соотносятся с поглощением F(I⁻)центров (вакансий йода, захвативших электроны).

Как указано выше, в дозовой зависимости полос поглощения F(F)центров наблюдаются две стадии увеличения интенсивности. На первой. медленной стадии увеличения интенсивности этой полосы наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 205 нм. На второй стадии увеличивается интенсивность F(F)- полосы и полосы при 205 нм. Если принять во внимание тот факт, что на первой стадии двухстадийных процессов накопления радиационных дефектов происходит захват зарядов на дорадиационных центрах, то первую стадию накопления F(F)- центров в дозовой зависимости можно объяснить захватом электронов на вакансиях фтора, т.е. на $\alpha(F)$ - центрах:

$$\alpha(\mathbf{F}) + \mathbf{e} \to \mathbf{F}(\mathbf{F}). \tag{3.1}$$

Начиная с дозы 5×10^6 рад, происходит вторая – резкая стадия увеличения F(F⁻)- центров. При этом наряду с поглощением группы полос в области 480 нм начинает увеличиваться интенсивность ПП при 205 нм и появляется еще одна ПП с максимумом около 270 нм. Естественно допустить, что эти полосы обусловлены уже радиационно-наведенными дефектами структуры кристалла BaFI. Известно [104; 246 C.], что радиационное создание α - или F- центров в галоидных соединениях сопровождается образованием междоузельных ионов (X_i⁻) или атомов (X_i⁰) галоида (I или V- центров, соответственно):



где R – нормальная бездефектная решетка кристалла. Можно полагать, что при дозах гамма-облучения $D_{\gamma} > 5 \times 10^6$ рад в кристаллах BaFI происходит образование F(F⁻)-V(F⁻)-, α (F⁻)-I(F⁻)-, F(I⁻)-V(I⁻)-, α (I⁻)-I(I⁻)- пар. Если учесть, что полоса поглощения при 205 нм обусловлена анионными вакансиями, то естественно приписать ПП при 270 нм к V(F⁻)- центрам (междоузельным атомам фтора F_i⁰), (т.к. эти ПП почти одинаково растут с F(F⁻)- центрами, см. на рис. 3.2, кривые 2 и 3).

Начиная с дозы $5*10^7$ рад, в спектре ОП облученных образцов BaFI появляются ПДП с максимумами при 370 и 610 нм, дозовые поведения которых одинаковы в интервале доз $10^7 - 10^8$ рад (рис. 3.2, кривые 4 и 5). С учетом того, что ПП при 610 нм обусловлена F(Г)- центрами, полосу с максимумом при 370 нм можно приписать к V(Г)- центрам.

Из результатов экспериментов можно сделать следующие выводы относительно природы ПДП в спектрах ОП облученных кристаллов BaFI [111]: ПП при 205 нм относится к $\alpha(F)$ - центрам; полоса при 270 нм – к F_i^0 -

центрам; полоса 370 нм – к I_i⁰- центрам; группа полос при 480 нм – к F(F⁻)центрам; полоса 610 нм – к F(I⁻)- центру.

§ 3.2. Термическое преобразование радиационных дефектов в γ-облученных нелегированных кристаллах BaFI

Способность хранения информации люминофорами сильно зависит от термической стабильности радиационно-наведенных центров окраски, на которых осуществляется запись информации [116; с. 385–388], так как при нагреве облученных образцов происходит отжиг радиационных дефектов. Кроме того, при термическом нагреве могут преобразовываться различные центры Поэтому исследование процессов друг В друга. термостимулированного преобразования радиационных центров В кристаллах BaFI является важным. В данном разделе приводятся результаты наших исследований термостимулированных процессов в облученных нелегированных кристаллах BaFI [110; сю215-222,111; с. 884-886].

рис.3.3 Ha приведены температурные зависимости изменения оптической плотности на отдельных ПП предварительно у-облученного дозой 10⁸ рад кристалла BaFI. В процессе нагревания с шагом 50 градусов (от 300К) интенсивность полос при 370 и 610 нм начинает уменьшаться (рис.3.3, 5 1). Температурные кривые И зависимости изменения интенсивностей этих ПП имеют две стадии: первая стадия – от комнатной температуры до 350К; вторая стадия – в интервале 350÷550К завершается полным обесцвечиванием этих полос. При этом происходит увеличение интенсивности ПП при 230 нм, которая продолжается до ~350К, при дальнейшем нагреве происходит отжиг этой полосы, которая полностью обесцвечивается при температуре ~575К.

В процессе нагрева облученного образца до 325÷335К происходит уменьшение интенсивностей ПП при 270 и 480 нм. Начало отжига этих полос происходит несколько позже, чем полос при 370 и 610 нм. Температурная зависимость интенсивности ПП при 270 и 480 нм также имеет две стадии: первая стадия происходит в интервале ~325÷475К, вторая стадия – при ~475÷575К. Термический обесцвечивание ПП при 370 и 610 нм сопровождается увеличением интенсивности полосы при 205 нм, начиная с ~450К, происходит уменьшение интенсивности полосы при 205 нм, и при температуре 575К она полностью обесцвечивается.



Рис. 3.3. Температурные зависимости изменения интенсивности наведенных полос поглощения кристалла BaFI, γ- облученного дозой 10⁸ рад: для полос 610нм (1); 480нм (2); 230нм (3); 205нм (4); 370нм (5); 270нм (6).[112]

При нагреве облученных образцов, начиная с 304 К, из F(Г)- центров освобождаются электроны, которые рекомбинируют с I_i^o- центрами:

$$F(I^{-}) \to \alpha (I^{-}) + e^{-}, \qquad (3.3)$$

$$I_i^o + e^- \rightarrow I_i^-$$
 (3.4)

При этом уменьшается количество F(Г)- центров (полоса при 610 нм) и I_i^{o} - центров (полоса при 370 нм), увеличивается количество $\alpha(\Gamma)$ - центров (полоса при 230 нм).

Начиная с 335 К, освобождаются электроны из F(F)- центров, которые рекомбинируют с F_i^{o} - центрами:

$$F(F^{-}) \to \alpha(F^{-}) + e^{-}, \qquad (3.5)$$

$$F_i^{o} + e^{-} \rightarrow F_i^{-}, \qquad (3.6)$$

что приводит к уменьшению количества F(F)- центров (дублет при 480 нм), F_i^{o} - центров (полоса при 270 нм) и увеличению числа $\alpha(F)$ - центров (полоса при 205 нм). При более высоких температурах, когда междоузельным атомам передается достаточное количество энергии, они начинают мигрировать по кристаллу и при встрече с дефектами вакансионного типа рекомбинируют с ними, образуя бездефектную регулярную решетку R:

$$X_i^{o} + F(X) \rightarrow R; \quad X_i^{-} + \alpha(X) \rightarrow R,$$

$$(3.7)$$

При нагреве облученных образцов, начиная с ~425К, происходит уменьшение количества $\alpha(\Gamma)$ - центров (полоса при 230 нм), что связано с отжигом $\alpha(\Gamma)$ - центров, обусловленных миграцией междоузельных I_i^- -ионов и рекомбинацией их с $\alpha(\Gamma)$ - центрами:

$$\alpha(\Gamma) + I_i \to R. \tag{3.8}$$

Начиная с температуры ~450К, происходит уменьшение интенсивности ОП при 205нм, обусловленное $\alpha(F^{-})$ -центрами, что соответствует второй стадии уменьшения количества F_i^{o} - центров (полоса при 270 нм). Уменьшение интенсивности ПП, связанной с $\alpha(F^{-})$ -центрами, можно объяснить реакцией:

$$F_i^- + \alpha(F^-) \to R, \tag{3.9}$$

а уменьшение интенсивности ПП при 270 нм – с помощью реакции:

$$F_i^{o} + F(F) \to R. \tag{3.10}$$

§ 3.3. Фотопреобразования радиационных центров в γ- облученных кристаллах BaFI

В предыдущем разделе приведены результаты термического преобразования радиационных центров, создаваемых при облучении кристаллов BaFI у- лучами. Предполагалось, что при нагреве облученных образцов происходит освобождение электронов (дырок) из одних центров и центрах, приводит к рекомбинации ИХ перезахват на других что противоположных центров или преобразованию центров с одинаковыми зарядами.

Термическое обесцвечивание центров окраски является сложным процессом, где имеется несколько центров. Если их энергии активации близки друг другу, то они могут участвовать в процессах одновременно и, следовательно, усложнять общую картину преобразования спектра. Поэтому более надежного исследования природы электронно-дырочных для процессов дефектами, между различными применяют метод [105; фотопреобразования фотоактивных центров c.675-686], где избирательной подсветкой в областях максимумов поглощения электронных (дырочных) центров освобождают электроны (дырки), которые могут рекомбинировать на противоположно заряженных дырочных (электронных) центрах, или же перезахватываться на центрах с одинаковым знаком зарядов. В результате в спектрах поглощения уменьшается интенсивность тех полос, для которых осуществляется подсветка, а также снижается интенсивность ПП, противоположно заряженных по отношению к освобождаемому заряду же полос поглощения центров, центров; интенсивность В которых происходит перезахват освобождаемых центров, наоборот, увеличивается.

Для получения наиболее точной идентификации природы радиационных центров в кристаллах BaFI нами был применен метод фотообесцвечивания. Для фотопреобразования спектров у- облученных дозой 10^{8} кристаллов рад В максимумах наведенных полос поглощения 60

применялась подсветка через набор различных светофильтров, а также с помощью монохроматических лучей различных длин волн на выходе монохраматора. Ниже приведены результаты этих экспериментов и их обсуждение [112; с.1143-1146].

При подсветке на ПП при 610 нм происходит сильное уменьшение интенсивности этой полосы, которое сопровождается уменьшением интенсивности полос при 370 и 480 нм. Одновременно происходит значительное увеличение интенсивности полосы при 205 нм и некоторое увеличение интенсивности полосы при 230 нм. Тридцатиминутная подсветка облученного образца приводит к полному обесцвечиванию полосы при 610 нм (рис.3.4).



Рис. 3.4. Изменения нормированных интенсивностей полос поглощения γ - облученного дозой 10⁸ рад кристалла BaFI под действием света с λ>620 нм: для полос 205 нм(1); 230 нм(2); 270 нм(3); 480 нм(4); 370 нм(5) и 610 нм(6) [112]

При λ>480нм воздействии гамма-облученного света И С 610 фотообесцвеченного на полосе при HM образца происходит обесцвечивание полосы при 480 нм, появление ранее обесцвеченной ПП при 610 нм, некоторое увеличение интенсивности полосы при 205 нм и уменьшение интенсивности полос при 270 и 370 нм (рис.3.5).



Рис.3.5. Изменения нормированных интенсивностей полос поглощения γ - облученного дозой 10⁸ рад и фотообесцвеченного на полосе 610 нм кристалла BaFI под действием света λ>420 нм: для полос 610 нм(1); 205нм(2); 230 нм(3); 270 нм(4); 370 нм(5) и 480 нм(6) [112]

Изложенные выше предположения о природе радиационных центров в BaFI удовлетворительно объясняют и процессы фотостимулированных преобразований радиационных дефектов.

При подсветке на $F(\Gamma)$ – полосе (610 нм) происходит освобождение электронов от $F(\Gamma)$ - центров и их рекомбинация на F_i^{o} - и I_i^{o} - центрах:

$$F(\Gamma) \to \alpha(\Gamma) + e^{-}, \qquad (3.11)$$

$$F_i^{o} + e^{-} \rightarrow F_i^{-}, \qquad (3.12)$$

$$I_i^o + e^- \to I_i^-. \tag{3.13}$$

При подсветке в области поглощения F(F⁻)- центров (~450÷500 нм) также происходит обесцвечивание центров окраски. Однако скорость обесцвечивания при этом ниже, чем при подсветке в области поглощения

 $F(\Gamma)$ - полосы: если для полного обесцвечивания $F(\Gamma)$ - центра при комнатной температуре было достаточно 30 минутной подсветки в полосе при 620 нм, то для полного обесцвечивания F(F)- центра требуется более 180 мин.

С обесцвечиванием дублетной полосы при подсветке на длине волны в 480 нм одновременно уменьшается интенсивность полосы поглощения при 370 нм и увеличиваются интенсивность полос при 205 и 610 нм. Данный процесс можно объяснить следующим образом. При удалении электронов из F(F)- центров они преобразуются в $\alpha(F)$ - центры (полоса 205 нм):

$$F(F^{-}) \rightarrow \alpha(F^{-}) + e^{-}. \tag{3.14}$$

Освобожденные электроны захватываются на междоузельных атомах F_i^{o} - и свободных $\alpha(I)$ - центрах, созданных предыдущей подсветкой на полосе F(I)- центра:

$$F_i^{o} + e^{-} \rightarrow F_i^{-}, \qquad (3.15)$$

$$\alpha(\Gamma) + e^{-} \to F(\Gamma). \tag{3.16}$$

Таким образом, с применением методов исследования дозовых и температурных зависимостей отдельных полос поглощения, а также метода фотопреобразования центров окраски при избирательной подсветке на максимумах их поглощения установлено, что полоса при 205 нм в γ -облученном кристалле BaFI обусловлена поглощением $\alpha(F^{-})$ - центров, ПП и при 230 нм – $\alpha(\Gamma)$ - центров, ПП при 270 нм – F_i^{0} - центров, ПП при 370 нм – I_i^{0} - центров, дублетная полоса с максимумами в 470 и 495 нм – $F(F^{-})$ - центров и полоса при 610 нм – поглощением $F(\Gamma)$ - центров. Проведенная идентификация радиационно-наведенных структурных дефектов удовлетворительно объясняет процессы, происходящие при облучении, термическом отжиге и фотоподсветке γ - облученных кристаллов BaFI.

§ 3.4. Радиационно-стимулированные дефекты в кристаллах SrFCl

В спектре ОП исходных кристаллов SrFCl ультрафиолетовой области имеется полоса поглощения с максимумом около 208 нм (рис.3.6, кривая 1). При облучении γ - лучами до дозы 5×10^8 рад в спектре ОП никаких изменений не обнаружено. Начиная с дозы более 10^9 рад, наблюдается рост интенсивности полосы при 208 нм, при этом в спектре появляются полосы дополнительного поглощения (ПДП) с максимумами при 265, 330, 370, 450 нм (рис.3.6, кривая 2). Полосы при 265 и 370 нм, а также полосы при 330 и 450 нм в дальнейшем ведут себя одинаково при различных дозах облучения и отжига. Интенсивности этих полос растут, не достигая насыщения до дозы 10^{10} рад (рис.3.6, кривая 2). Начиная с дозы 10^{10} рад, в спектре ОП кристаллов появляются новые ПДП с максимумами в 610 и 750 нм (рис. 3.6, кривая 3).



Рис. 3.6. Спектры поглощения γ- облученного кристалла SrFCI: 1 – исходного и облученного дозой 10⁵, 10⁶, 10⁷, 10⁸ и 5×10⁸ рад; 2 – облученного дозой 10⁹ Рад; 3 - облученного дозой 10¹⁰ рад [113]

Нагрев облученных образцов сопровождается отжигом центров окраски. Характер изменения интенсивностей полос при 330 и 450 нм одинаков и имеет две стадии, что хорошо наблюдается на рис.3.7(кривые 1 и 2). Первая стадия отжига начинается от комнатной температуры и продолжается до 360K, а вторая стадия отжига происходит в интервале 360÷510K, что завершается полным обесцвечиванием этих полос. На первой стадии уменьшения интенсивностей указанных полос наблюдается сильное 64

увеличение интенсивности полосы при 208 нм и некоторое увеличение интенсивности полосы при 370 нм, которое продолжается до температуры нагрева 380–390К (рис.3.7, кривые 4 и 5).



Рис. 3.7. Температурные зависимости изменения интенсивностей полос поглощения 450 нм (1), 330 нм (2), 265 нм (3), 370 нм (4) и 208 нм (5), γ- облученного кристалла SrFCl [113]

Начало отжига ПДП при 265 нм происходит несколько позже, чем отжига полос при 330 и 450 нм. Температурная зависимость изменения интенсивности ПП также имеет две стадии (рис.3.7, кривая 3): если первая стадия отжига полосы происходит в температурном интервале ~340÷390 К, то вторая стадия осуществляется в интервале ~390÷540 К. На второй стадии отжига полосы при 265 нм наблюдается отжиг полос при 208 и 370 нм. Если при температуре ~540 К интенсивность полосы при 370 нм полностью отжигается (рис.3.7, кривая 4), то интенсивность полосы при 208 нм уменьшается до исходного необлученного состояния, и при дальнейшем нагреве ее интенсивность не изменяется (рис.3.7, кривая 4).

Природа обнаруженных полос поглощения неизвестна. Однако исходя из того, что кристаллы BaFCl и SrFCl являются изоструктурными [117; с. 1817-1823], при замене Ba на Sr параметр решетки SrFCl уменьшается по

сравнению с BaFCl, что согласно правилу Мольво-Айви положения максимумов поглощения F-центров смещаются в коротковолновую сторону при уменьшении параметра решетки в ионных кристаллах [115; с. 8–10]. Также учитывая, что в кристаллах BaFCl при гамма-облучении обнаружены два типа F- центров: F(F)- электроны, захваченные на вакансиях фтора (полоса поглощения при 450 нм), и F(Cl⁻)- центры – электроны, захваченные на вакансиях хлора (полоса поглощения при 570 нм) [47; с.283-288], полоса с максимумом в 370 нм в SrFCl может быть отнесена к поглощению F(F⁻)центров, а полоса в 450 нм – к поглощению F(Cl⁻)- центров. С учетом того, что F(F)- центры начинают увеличиваться с увеличением интенсивности полос при 208 и 265 нм, а также того факта, что полоса при 265 нм с F(F)центрами отжигается одновременно (когда увеличивается интенсивность полосы при 208 нм) мы считаем, что полоса при 208 нм обусловлена α(F⁻)- центрами (вакансиями фтора), а полоса при 265 нм - V(F⁻)- центрами (межузельными атомами фтора F_i^{0}).

В отличие от BaFCl, в кристаллах SrFCl не наблюдается этапа, когда F(F)- центры создаются при захвате электронов на дорадиационных $\alpha(F)$ - центрах:

$$\alpha(\mathbf{F}^{-}) + \mathbf{e}^{-} \to \mathbf{F}(\mathbf{F}^{-}). \tag{3.17}$$

Для реализации этого процесса необходим захват дырочного партнера, образованного при облучении, на каких-то дырочных центрах захвата. Повидимому, в кристаллах SrFCl отсутствуют такие дырочные центры захвата. При больших дозах облучения происходит радиационное создание $F(X^{-})$ - $H(X^{-})$ [$F(X^{-})$ – $V(X^{-})$] и $\alpha(X^{-})$ - $I(X^{-})$ пар [104; 264 С.]:

Здесь R – нормальная бездефектная решетка кристалла, X – ионы галоида. Можно полагать, что при дозах облучении $D_{\gamma} > 10^9$ рад в кристаллах SrFCl происходит образование F(F⁻)–V(F⁻)- и α (F⁻)–I(F⁻)-пар. Если учесть, что полоса поглощения 208 нм обусловлена вакансиями фтора, то естественно приписать полосу при 265 нм к V(F⁻)- центрам (межузельным атомам фтора F_i⁰), так как эти полосы параллельно увеличиваются с F(F⁻)- центрами и отжигаются при одинаковых температурах. Аналогичным образом можно идентифицировать ПП при 330 и 450 нм как V(Cl⁻)- и F(Cl⁻)- центры.

Возможно, что полосы поглощения 610 и 750 нм связаны с более сложными радиационными центрами типа M(F⁻)- и M(Cl⁻)- центрами.

Анализ полученных результатов показывает, что среди кристаллов класса MeFX самыми стойкими к воздействию радиации является кристаллы SrFCl, где радиационные дефекты создаются, начиная с дозы γ - облучения больше, чем 5×10⁸ рад. Следующим по стойкости является кристалл BaFCl, где радиационное создание дефектов происходит при дозах 10⁷ рад. Этот ряд заключают кристаллы BaFI, где создание радиационных дефектов начинается с дозы 5×10⁶ рад. Этот ряд соответствует увеличению параметров элементарной ячейки кристаллов (табл. 3.1). Таким образом, установлено, что радиационная стойкость кристаллов уменьшается с увеличением параметра кристаллической ячейки кристаллов класса MeFX. Результаты данного параграфа опубликованы в работе [113; с. 1-10].

Таблица 3.1

создания дефектов в кристаллах класса MeFX			
Кристалл, MeFX	Параметры элементарной решетки		Доза начала второго этапа создания радиационных
	a, Å	c, Å	– дефектов, Рад
SrFCl	4.126	6.958	>5.10 ⁸
BaFCl	4.394	7.225	>10 ⁷ [48]
BaFI	4.654	7.962	>5.10 ⁶

Параметры кристаллической решетки и доза радиационного создания дефектов в кристаллах класса MeFX

Выводы по главе 3

1. Установлено что в исследованных нами кристаллах MeFX (BaFI и SrFCl) под действием облучения происходит радиационное дефектообразование. При этом в структуре кристаллов создаются два типа αцентров, два типа F- центров, два типа H-центров и два типа I- центров. Это обусловлено наличием в структуре кристаллов данного класса двух типов анионных узлов, отличающихся друг от друга.

Процесс накопления радиационных дефектов при наборе ДОЗ обуславливается в кристаллах двумя этапами. Первый этап характеризуется захватом зарядов на дорадиационных дефектах, т.е. электроны захватываются на ростовых анионных вакансиях (на α- центрах), преобразуя F- центры. Дырочный партнер на этом этапе нами не установлен, ИХ В однако исходя из того факта, что только наличия α- центров не достаточно для их преобразования в F- центры в SrFCl, сделан предположение о том, что в кристаллах BaFCl и BaFI в отличие от SrFCl имеются некоторые дефектные состояния, и при облучении кристаллов на таких центрах захватываются дырки.

На втором этапе радиационные дефектные центры создаются при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов. При этом наряду с F- и α- центрами, создаются их генетически связанные пары – H- и I- центры.

2. Установлено, что полоса 205 нм в γ – облученном кристалле *BaFI* обусловлена поглощением $\alpha(F^{-})$ - центров, ПП при 230 нм – $\alpha(\Gamma)$ - центров, ПП при 270 нм – F_i^{0} - центров, ПП при 370 нм – I_i^{0} - центров, дублетная полоса с максимумами окола 470 и 495 нм – $F(F^{-})$ - центров и полоса 610 нм – поглощением $F(\Gamma)$ - центров. Проведенная идентификация радиационно-наведенных структурных дефектов удовлетворительно объясняет процессы, происходящие при облучении, термическом отжиге и фотоподсветке γ - облученных кристаллов BaFI.

3. Идентифицирована природа обнаруженных радиационнонаведенных полос поглощения в кристаллах SrFCl. Установлено, что полоса поглощения при 208 нм в облученных кристаллах SrFCl обусловлена α(F⁻)центрами (вакансиями фтора), ПП при 265 нм – F_i^o -центрами (межузельными атомами фтора), ПП при 330 нм – Cl_i^o - центрами (межузельными атомами полоса в области 370нм – поглощенем F(F)- центров (вакансия хлора), фтора, захватившие электроны), а полоса 450 нм – поглощением F(Cl⁻)захватившие центров (вакансия хлора, электроны). Природа полос при 610 и 750 нм поглощения с максимумами еще не установлена, возможно, что они связаны с более сложными радиационными центрами типа M(F⁻)- и M(Cl⁻)- центры (междоузельными дивакансиями фтора и хлора, захвативших электрон соответственно).

4. Установлено, что радиационная стойкость кристаллов уменьшается с увеличением параметра кристаллической ячейки кристаллов класса MeFX. Среди кристаллов класса MeFX самыми стойкими к воздействию радиации являются кристаллы SrFCl, где радиационные дефекты создаются, начиная с дозы γ - облучения больше, чем 5×10⁸ рад. Следующим по стойкости является кристалл BaFCl, где радиационное создание дефектов наблюдается при дозах 10⁷ рад. Создание радиационных дефектов в кристаллах BaFI начинается с дозы 5×10⁶ рад.

IV. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ И ИХ ОТЖИГ В КРИСТАЛЛАХ BaFI

Известно [104; с. 252-264], что наличие примесей существенным образом может изменить различные свойства кристаллов, в том числе и их радиационные характеристики. Поэтому требуется подробное исследование влияния примесей на свойства кристаллов, применяемых в различных отраслях.

Как уже было отмечено, кристаллы BaFX (где X=Cl, Br и I) являются эффективных люминесцирующих одними ИЗ материалов лля рентгенометрии, рентгеновской диагностики, сцинтилляционных датчиков и т.д. В этих системах наличие примесей может существенным образом изменить радиационного дефектообразования, процессы что сильно сказывается спектрально-люминесцентных характеристиках на люминофоров [101; с.376, 102; с.72-78, 107; с.59-70]. Среди кристаллов BaFX влияние примесей на радиационно-стимулированные процессы наиболее подробно исследованы в кристаллах BaFCl [48; с.100-124., 54; с.1435-1438, 55; c.641-642, 57; c.783-784, 60; c.237-242, 61; c.201-206, 62; c.727-729]. Отмечается, что введение примесей приводит к созданию новых центров захвата, которые проявляются в виде дополнительных пиков ТВ [48; с.100-124,57; с.783-784, 60; с.237-242, 61; с.201-206, 62; с.727-729] и ПДП [54; с.1435-1438, 55; с.641-642]. Примеси также приводят к изменению термической и фото- стабильности центров окраски кристаллов BaFCl [36; с.453-460, 46; с.101-104]. В этом плане наиболее систематические исследования проведены в кристаллах BaFCl, легированных различными концентрациями примеси Mn [48; с.100-124].

В кристаллах BaFI такие процессы почти не исследованы. Имеющиеся данные относятся, в основном, к люминесцентным характеристикам примеси Eu [49–54]. Поэтому в настоящей работе нами были исследованы процессы 70

создания, термической и фотостабилизации радиационных дефектов в кристаллах BaFI, легированных примесями Tl, Eu и W, которые опубликованы в работах [118; с.658-671, 119; с.225-227].

§ 4.1. Влияние примесей на накопление радиационных дефектов в кристаллах BaFI

Спектры поглощения необлученных (кривые 1) и γ - облученных кристаллов BaFI, активированных примесями Eu (кривые 2), показаны на рис. 4.1. Видно, что в спектре необлученного образца в спектральной области 200-800 нм, как и в нелегированных образцах, кроме малоинтенсивной ПП с максимумом при 205 нм, никакие другие полосы не обнаружены.

При облучении γ - лучами, начиная с дозы 5×10^5 рад, интенсивность этой полосы начинает уменьшаться. С дозы 5×10^6 рад наблюдается рост



Рис. 4.1. Спектры оптического поглощения необлученного (1) и γоблученного дозой 4,8× 10⁸ рад (2) кристала BaFI:Eu [118]

интенсивность полосы при 205 нм, которая, как и в необлученном образце, не насыщается до дозы 10^8 рад (рис. 4.2).

В спектре кристаллов BaFI:Eu, облученных дозой 10⁵–5×10⁵ рад, появляются полосы дополнительного поглощения (ПДП) с максимумом при

480 нм (рис. 4.1, кривая 2). Как и в нелегированных образцах, дозовая зависимость этой полосы имеет двухстадийный характер: до дозы 5×10^6 рад их интенсивность медленно растет, с дозы 5×10^6 рад и выше происходит резкое увеличение ее интенсивности.



Рис. 4.2. Дозные зависимости радиационно-наведенных полос поглощений кристалла BaFI:Eu, при 205(1), 230(2), 270(3), 370(4), 480(5), 610 нм (6) [118]

Начиная с дозы 5×10^6 рад, когда происходит вторая стадия увеличения интенсивности группы полос в области 480 нм, появляется полоса с максимумом при 270 нм. Интенсивность полосы при 270 нм, а также группы полос в области 480 нм растут, не достигая насыщения до дозы 10^8 рад (рис. 4.2).

Начиная с дозы 5×10^7 рад, в спектре поглощения кристаллов BaFI:Eu появляются полосы с максимумами при 370 и 610 нм, интенсивности которых также растут, не достигая насыщения до дозы 10^8 Рад (рис. 4.2).

Спектр поглощения необлученных кристаллов *BaFI:W* совпадает со спектром поглощения необлученных нелегированных образцов. В спектрах облученных образцов, так же как в нелегированных и легированных с Еи
образцов, обнаруживаются полосы с максимумами при 205, 230, 270, 370, 480 и 610 нм (рис.4.3). Каких либо новых полос поглощений не обнаружено.



Рис. 4.3. Спектры оптического поглощения необлученного (1) и γ- облученного дозой 4,8×10⁸ рад (2) кристаллов BaFI:W [118]

Так же не отличается общее поведение отдельных полос поглощение в дозовой зависимости облученных образцов (рис.4.4).

Таким образом, установлено, что и в спектрах оптического поглощения γ - облученных и нелегированных кристаллов *BaFI* и кристаллов *BaFI*, легированных примесями Eu и W, наводятся полосы с максимумами при 205, 230, 270, 370, 480 и 610 нм, которые обусловлены поглощением $\alpha(F^{-})$ -, $\alpha(\Gamma)$ -, F_{i}^{o} -, I_{i}^{o} -, $F(F^{-})$ -, $F(\Gamma)$ - центров. Все это говорит о том, что примеси Eu и W в кристаллах *BaFI* под действием γ - облучения не изменяют свои зарядовые состояния и непосредственно не участвуют в радиационном дефектообразовании.

Другая картина наблюдается в кристаллах BaFI, активированных примесями ионов Tl²⁺: в спектре поглощения исходных необлученных образцов обнаружены полосы поглощения максимумами в областях 210, 240 и 290 нм

(рис.4.5, кривая 1). Полоса в области 210 нм не элементарная, по-видимому, она состоит из суперпозиции двух полос с максимумами в 205 и 210 нм.



Рис. 4.4. Дозовые зависимости радиационно-наведенных полос поглощений кристалла BaFI:W при при 205(1), 230(2), 270(3), 370(4), 480(5), 610нм(6) [118]



Рис. 4.5. Спектры оптического поглощения необлученного (1) и γоблученного дозой 4,8×10⁸ рад (4) кристалла BaFI:Tl [118]

Как уже было сказано, полоса с максимумом в 205 нм наблюдается и в нелегированных, и в легированных другими примесями образцах и

обусловлена $\alpha(F)$ - центрами. Так как в кристаллах ВаFI примеси Tl^{2+} занимают места двухвалентных ионов Ba²⁺, обнаруженные новые полосы с максимумами в 210, 240 и 290 нм в спектре необлученных образцов можно отнести к ионам Tl^{2+} . При облучении γ - лучами до дозы 5×10^6 рад происходит увеличение интенсивности полосы при 210 нм, некоторое увеличение интенсивности полосы при 290 нм и уменьшение интенсивности полосы при 210 нм смещается к 208нм, а максимум полосы при 290 нм - к 270 нм, других полос не обнаруживается.

В отличие от чистых и легированных Eu и W образцов, в спектрах облученных кристаллов BaFI:Tl до дозы 10^7 рад не наблюдаются полосы с максимумами при 480 нм, хотя полоса при 270 нм, возникающая в других образцах вместе с полосой при 480 нм, появляется уже с дозы 5×10^5 рад. Она начинает появляться с дозы облучения 10^7 рад, одновременно с ПП при 390 и 610 нм. Дозовые зависимости обнаруженных полос в BaFI:Tl приведены на рис. 4.6.



Рис 4.6. Дозовые зависимости полос поглощения γ- облученных кристаллов BaFI:Tl, при 210(1), 242(2), 270(3), 390(4), 480(5), 610нм(6) [118]

По-видимому, полосы поглощения при 270, 370, 480 и 610 нм, обнаруженные в облученных образцах, обусловлены F_i^0 -, I_i^0 -, F(F)- и F(I)центрами соответственно. Поведение дозовых зависимостей этих ПП хорошо согласуется с таковым аналогичных ПП в нелегированных и легированных Еи и W образцах. Однако интенсивность полосы при 480 нм в ~ 9 раз, а интенсивность полосы при 610 нм – в ~ 4 раза слабее по сравнению с нелегированными образцами при облучении дозой 10⁸ рад. Создается впечатление, что в кристаллах *BaFI:Tl* радиационные дефекты образуются чем в нелегированных. Это ложное впечатление, поскольку реже. интенсивность поглощения на полосе при 270 нм, обусловленная F_i^oцентрами (они же V(F⁻)- центры), сравнима по интенсивности в этих двух образцах. Это говорит о том, что, как и в нелегированных образцах, в кристаллах *BaFI:Tl* также происходит образование сравнимого количества $\alpha(F^{-})$ -I(F^{-}) пар. Однако в кристалле происходит какой-то процесс. приводящий к уменьшению проявления F(F)- центров.

Предполагается, что полосы при 208 и 390 нм в кристаллах *BaF1:T1*, обусловлены ионами TI⁺. Допускаем, что при низких дозах облучения (до дозы 5×10^6 рад), когда в нелегированных образцах происходит захват электронов на дорадиационных $\alpha(F^{-})$ - центрах и образование F(F⁻)- центров, в кристаллах *BaF1:T1* происходит захват электронов TI²⁺ ионами, что приводит к увеличению полосы поглощения при 208 нм, обусловленной ионами TI⁺ (рис. 4.6). В кристаллах *BaF1:T1* идет конкуренция за захват электронов между $\alpha(F^{-})$ - центрами и TI²⁺ ионами. Из-за того, что сечение захвата электронов на TI²⁺ ионах существенно больше, чем сечения $\alpha(F^{-})$ - центров, электроны в основном захватываются на TI²⁺ ионах. По этой причине не происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения при 205 нм и увеличение полосы F(F⁻)- центров. Наблюдается рост полосы в районе 210 нм (рис.4.6).

При больших дозах облучения (D>10⁷ рад), в результате безызлучательного распада электронных возбуждений, как в 76

нелегированных, так и в легированных образцах происходит радиационное создание $\alpha(F^{-})$ -I(F^{-})- пар. Опять же из-за большого сечения захвата для электронов на ионах Tl^{2+} происходит сильное увеличение количества ионов Tl^{+} и незначительное число электронов захватывается на $\alpha(F^{-})$ - центрах с образованием $F(F^{-})$ - центров. В результате наблюдается меньшее по сравнению с нелегированными образцами количество $F(F^{-})$ - центров в кристаллах, легированных ионами Tl. Дырки же в обоих образцах с одинаковой вероятностью захватываются на $I(F^{-})$ - центров, которые поглощают свет в области полосы при 270 нм. Поэтому в обоих образцах наблюдается сравнимая интенсивность на полосе при 270 нм.

Предполагая, что полосы поглощения ионов Tl²⁺ в кристаллах BaFI:Tl находятся в области 210, 240 и 290 нм, а поглощение ионов Tl⁺ - в области 208 и 390 нм, можно удовлетворительно объяснить дозовые зависимости всех наблюдаемых изменений в облученных кристаллах.

§ 4.2. Влияние примесей на термическую стабильность радиационных дефектов в кристаллах BaFI

В настоящем разделе исследованы термоиндуциронные изменения радиационных центров окраски в облученных легированных примесями Eu, W и Tl кристаллов BaFI с помощью анализа спектров ОП облученных и отожженных образцов в сравнении с таковыми, полученными в нелегированных образцах [119; C.225-227,122; C.236-237].

На рис. 4.7 приведены температурные зависимости изменения оптической плотности поглощения на отдельных полосах предварительно γ -облученного дозой 10⁸ рад кристалла BaFI:Eu. В процессе нагревания, как и в нелегированных образцах, начиная с 30⁰С интенсивность полос при 370 и 610 нм значительно уменьшаются (рис. 4.7, кривые 5 и 1), температурные зависимости изменения интенсивностей которых имеют так же две стадии: первая стадия – от комнатной температуры до 75°С; вторая стадия – в

интервале 75÷275°С завершается полным обесцвечиванием этих полос. С уменьшением интенсивности этих полос происходит увеличение интенсивности полосы при 230 нм.



Рис. 4.7. Температурные зависимости изменения нормированной интенсивности наведенных полос поглощения кристалла BaFI:Eu, γ-облученного дозой 10⁸ рад, при 205(1), 230(2), 270(3), 370(4), 480(5), 610нм(6)

Рост интенсивности полосы при 230 нм продолжается до ~ 150° С, выше этой температуре происходит отжиг данной полосы. Она полностью отжигается при температуре ~ 300° С.

При температуре ~ $50 \div 60^{\circ}$ С начинает уменьшаться интенсивность полос при 270 и 480 нм. Температурный ход уменьшения интенсивности полосы при 270 нм также имеет две стадии. Первая стадия охватывает температурный интервал ~ $50 \div 200 \div 250^{\circ}$ С, что сопровождается отжигом полосы при 480 нм и увеличением интенсивности полосы при 205 нм. Вторая стадия происходит в температурном интервале ~ $200 \div 300^{\circ}$ С. Начиная с ~ 175° С, происходит уменьшение интенсивности полосы при 205 нм, и при

температуре 300[°]С она полностью обесцвечивается вместе с полосой при 270 нм. Процесс термического преобразования радиационно-наведенных полос небольшими поглощения с изменениями полностью совпадает С температурным поведением аналогичных полос. наблюдаемых В нелегированных образцах (сравни рис.4.3 и рис.4.7).

Аналогичные температурные зависимости соответствующих полос обнаружены и в кристаллах BaFI:W (рис.4.8).



Рис. 4.8. Температурные зависимости изменения нормированной интенсивности наведенных полос поглощения кристалла BaFI:W, γ-облученного дозой 10⁸ рад, при 205(1), 230(2), 270(3), 370(4), 480(5), 610нм(6)

Видно, что температурные зависимости отдельных полос и их корреляции практически совпадают таковыми обнаруженных С для полос. В нелегированном образце. Это свидетельствует об одинаковых термостимулированных процессах, происходящих нелегированном В кристалле и легированных примесями Eu и W образцах.

Несколько иная картина наблюдается для температурной зависимости некоторых гамма-наведенных полос поглощений в кристаллах BaFI:Tl (рис.

4.9). Следует отметить, что температурное поведение полос поглощения с максимумами в 480 и 610 нм полностью совпадают с поведением таких полос, наблюдаемых во всех других исследованных кристаллах. Хотя двухстадийное уменьшение интенсивности поглощения и температурные области этих стадий для полосы при 270 нм также совпадают с поведением аналогичных полос в других исследованных образцах, в кристаллах BaFI:Tl полный отжиг этой полосы не происходит. Это обусловлено тем, что наведенная полоса при 270 нм сильно перекрывается примесной полосой поглощения (Tl²⁺) при 290 нм в необлученном образце. Во время отжига восстанавливается интенсивность ПП при 290 нм, поглощение же в области 270 нм остается приблизительно постоянным, хотя F_i^0 - центры при температурах 300 ⁰С полностью отжигаются.



Рис. 4.9. Температурные зависимости изменения нормированной интенсивности наведенных полос поглощения кристалла BaFI:Tl,
 γ-облученного дозой 10⁸ рад: для полос 610нм (1); 480нм (2); 230нм (3); 205нм (4); 370нм (5); 270нм (6),215нм(7)

Поведение полосы при 205 нм можно объяснить сильным перекрытием с интенсивной полосой поглощения ионов Tl²⁺ в области 210 нм и полосой поглощения ионов Tl⁺ при 208нм. 80 По-видимому, температурное изменение поглощения в области 390 нм объясняется перекрыванием 370нм-полосы поглощения I_i⁰- центров и термическим восстановлением интенсивности поглощения полосы ионов TI⁺ при 390 нм.

Уменьшение поглощения в области 240 нм в температурном интервале $60 \div 250^{\circ}$ С, по-видимому, объясняется отжигом F_i° - центров, поглощающих свет в области 230 нм.

Дефектные центры Tl²⁺ полностью восстанавливаются при температурах выше 250÷300°С, о чем свидетельствует увеличение интенсивности поглощения в областях 210 и 240 нм при таких температурах.

Таким образом, установлено, что примеси Eu и W в кристаллах BaFI не изменяют свои валентные состояния в процессе облучения ионизирующими излучениями и не принимают участие в радиационном дефектообразовании. В отличие от них, под действием облучения примеси Tl^{2+} , захватывая электроны, переходят в состояние Tl^+ . При этом, конкурируя с $\alpha(F^-)$ - центрами за захват электронов, они приводят к подавлению процесса превращения $\alpha(F^-)$ - центров в $F(F^-)$ - центры.

Выводы по главе 4

1. Легирование кристаллов MeFX примесями Eu и W не приводит к значителным изменениям спектров ОП до и после облучения различными дозами γ - лучей по сравнению с нелегированными кристаллами. В спектрах оптического поглощения облученных нелегированных и легированных примесями Eu и W кристаллов BaFI наводятся одинаковые полосы поглощения с максимумами при 205, 230, 270, 370, 480 и 610 нм сравнимой интенсивности, обусловленные поглощением $\alpha(F)$ -, $\alpha(\Gamma)$ -, F_i^{o} -, I_i^{o} -, F(F)-, $F(\Gamma)$ - центров. Это свидительствует о том, что при облучении γ -лучами примеси Eu и W не изменяют свои зарядовые состояния и непосредственно не участвуют в радиационном дефектообразовании в кристаллах BaFI. Эти примеси также не влияют на термическую стабильность радиационных дефектов.

2. Введение примеси таллия в структуру кристалла BaFI приводит к возникновению в спектре OII полос с максимумами при 210, 240 и 290 нм, которые обусловлены поглощением ионов Tl²⁺. Под действием облучения ионы Tl²⁺, захватывая электроны, переходят в состояние Tl⁺, обуславливая появление в спектре полос при 208 и 270 нм. При низких дозах облучения (до дозы 5×10^6 рад), когда в нелегированных образцах из-за захвата электронов на дорадиационных $\alpha(F^{-})$ - центрах происходит образование F(F⁻)- центров, в кристаллах BaFI:Tl происходит захват электронов ионами Tl²⁺, что приводит к увеличению полосы поглощения при 208 нм, обусловленное ионами Tl⁺ (рис.4.6). В кристалле BaFI:Tl идет конкуренция за захват электронов между $\alpha(F^{-})$ - центрами и ионами Tl²⁺. Из-за того, что сечение захвата электронов на ионах Tl²⁺ существенно больше, чем сечение $\alpha(F^{-})$ - центров, электроны, в основном, захватываются Tl²⁺ ионами. По этой причине не происходит уменьшения интенсивности полосы поглощения при 205 нм и увеличения полосы F(F⁻)- центров. Наблюдается рост полосы в районе 208 нм.

При облучении кристаллов большими дозами (D>10⁷ рад) гамма лучей, в результате безызлучательного распада электронных возбуждений и в нелегированных, и в легированных образцах происходит радиационное создание α(F⁻) - I(F⁻) пар. При одинаковых дозах (10⁸ рад) γ- облучения введение примеси Tl²⁺ в структуру кристалла BaFI приводит к уменьшению интенсивности поглощения F(F⁻)- центров в 9 раз, а интенсивности поглощения F(I⁻)- центров в 4 раза по сравнению с поглощением этих центров в нелегированных кристаллах. Однако при таком поглощении F_i^oобразцах создаются приблизительно обоих одинаковые центров В концентрации F_i^o- центров. Данный результат объясняется большим сечением захвата для электронов на ионах Tl²⁺. Основное количество электронов захватывается на этих ионах, переводя их в состояние Tl⁺, а незначительное число электронов захватывается на α(F)- центрах с 82

образованием F(F)- центров. В результате в кристаллах, легированных ионами Tl, наблюдается меньшее по сравнению с нелегированными образцами количество F(F)- центров. В обоих образцах дырки с одинаковой вероятностью захватываются на I(F)- центрах с образованием F_i^0 - центров, которые поглощают свет в области полосы 270 нм. Поэтому в обоих образцах наблюдается сравнимая интенсивность полосы при 270 нм.

Введение примеси Tl²⁺ в концентрациях 1,5 ат.% и больше существенно влияет также на термическую стабильность радиационных дефектных центров, что объясняется захватом зарядов в основном на примесных центрах и отличием по сравнению с собственными радиационными центрами энергий освобождения зарядов из этих центров.

V. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ВаFCI и ВаFI

Так как кристаллы BaFX (X=Cl, Br, I) являются одними из наиболее эффективных рентгенолюминофоров, представляет большой интерес исследование их люминесцентных характеристик.

Люминесцентные свойства кристаллов этого класса наиболее подробно исследованы в нелегированных и легированных различными примесями кристаллах BaFCl [48; с.100-124, 53; с.289-296,75; с.1492-1494, 107; с.59-70, 123–131; с.757-761,], затем в кристаллах BaFBr [75; с.1492-1494,77; с.6837-6846, 121; с.542-546,123; с.409-414, 131; с.757-761, 132; с.4769-4780, 133; с.323-338]. На сегодняшний день кристаллы BaFI мало исследованы. Нам известны несколько работ [48; с.100-124,77; с.6837-6846, 120; с.1575-1578, 131; с.757-761,133; с.323-338 и др.], где приводятся некоторые сведения о люминесцентных свойствах кристаллов BaFI.

Несмотря на то, что применение люминофоров и сцинтилляторов основывается на рекомбинационном возбуждении люминесценции, механизмы данного явления для кристаллов BaFX (X=Cl, Br,I) изучены довольно слабо. Поэтому в данном разделе специально исследуются люминесцентные свойства кристаллов BaFI в сравнении с кристаллами BaFCl. При этом особое внимание будет уделяться механизмам возбуждения рекомбинационной люминесценции при воздействии разных видов ионизирующих излучений. Основное содержание данной главы опубликовано в работах [134; с.148-149, 135; с.18-22, 136; с.69-71, 137; с.39-44].

§ 5.1 Температурная зависимость гамма- и рентгенолюминесценции кристаллов BaFCl и BaFI

При комнатной температуре в спектрах РЛ, ГЛ, КЛ и ТЛ кристаллов BaFCl и BaFI наблюдаются широкие полосы свечения с максимумом в 365 и 325 нм. Наряду с ними обнаружены малоинтенсивные полосы с максимумами при 225, 650–700 и 760 нм, а также ступеньки в 320, 420 и 480 нм (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Спектры РЛ нелегированных кристаллов BaFCl (1) и BaFI (2) при 300 К [137]

Спектры, полученные в BaFI в рекомбинационных процессах, напоминают спектры в нелегированном кристалле BaFCl, обнаруженные в работе [48; с.96-124]. Отличие заключается в некотором смещении максимумов в коротковолновую сторону соответствующих полос.

При охлаждении кристаллов до температуры жидкого азота интенсивность полосы при 365 нм вплоть до ~200 К для кристаллов BaFCl и полосы при 325 нм вплоть до ~150 К для BaFI остается постоянной, а интенсивность всех остальных полос люминесценции сильно уменьшаются (рис. 5.2, кривая 2), полуширины полос несколько сужаются. При 77 К максимум полос сдвигается в коротковолновую сторону.



Рис. 5.2. Температурные зависимости интенсивности РЛ для нелегированных кристаллов BaFCl (1,2) и BaFI (1',2') на максимумах свечения в области 360–365 нм (1), 300–340 нм (1'), 700–770 нм (2) и 640–700 нм (2') [137]

Температурная зависимость I(T) интенсивности свечения полос при 365 и 325 нм в интервале 150 ÷ 450К имеет вид, характерный для внутрицентровых описываемый формулой Мотта [138; 252 C.]:

$$I = \frac{I_0}{1 + a \exp\left(\frac{-E_T}{kT}\right)} \quad , \tag{5.1}$$

где I_o - интенсивность свечения в отсутствии температурного тушения, I - интенсивность в интервале 150÷300К при фиксированной температуре, $E_{\rm T}$ - энергия активации тушения, *a* - коэффициент пропорциональности. После преобразования этого уравнения построены зависимости

$$\lg\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) \sim \frac{1}{T} \tag{5.2}$$

(рис. 5.3) и вычислены энергии активации процессов тушения E_т=0.24 эВ для BaFCl и E_т=0.20 эВ для BaFI. Полосы с максимумами при 365 и 325 нм наблюдаются при фотовозбуждении в области фундаментального поглощения нелегированных кристаллов.



Рис. 5.3. Температурные зависимости интенсивностей ГЛ и РЛ на полосах 360–365 нм для кристалла BaFCl (1) и 300–340 нм для кристалла BaFI (2) [137]

Наиболее эффективное возбуждение свечения происходит на экситонных полосах (рис.5.4), однако это свечение не возбуждается в области прозрачности кристаллов.

В зависимости от наличия собственных дефектов структуры интенсивности свечений с максимумами при 360–365 и 300–340 нм сильно изменяются. При дозах γ - облучения $D_{\gamma} > 5 \times 10^6$ рад, когда наблюдается эффективное создание радиационных дефектов типа F- и V-центров (рис.5.5) (см на [47,111]), РЛ и ГЛ сильно уменьшаются.



Рис.5.4. Спектры фундаментального поглощения кристаллов BaFX (по [139]). Стрелками показаны максимумы экситонных полос кристаллов



Рис. 5.5. Дозовая зависимость интенсивности РЛ нелегированного кристалла BaFI при комнатной температуре на полосе ГЛ 340 нм [137]

Интенсивности этих полос не коррелируют с концентрацией определенных примесей в структуре BaFX. Совокупность вышесказанных фактов свидетельствует о том, что полосы люминесценции в областях 360-

365 нм для BaFCl и 300–340 нм для BaFI связаны с собственными свечениями основ кристаллов BaFCl и BaFI и не обусловлены собственными дефектами структуры или примесями.

В кривых ТВ нелегированных кристаллов BaFI и BaFCl содержатся пики с максимумом в области 180 и 235 К соответственно (рис. 5.6), спектральные составы которых состоят из полос люминесценций при 300–340 и 360–365 нм соответственно.



Рис. 5.6. Кривые ТВ нелегированного кристалла BaFI [137]

Энергии активации для этих пиков, вычисленные с применением метода Лущика $E_a=2kT^2/8$, равны $E_a=0,24$ и 0,20 эВ, которые соответствуют энергиям активации тушения полос люминесценции при 365 и 325 нм, определенной по формуле Мотта. Интенсивность пиков ТВ уменьшается с увеличением количества структурных радиационных дефектов, создаваемых при больших дозах γ - облучения.

В щелочно-галоидных кристаллах [138; с. 150-252], в кристаллах щелочно-земельных фторидов [140; с.69-97] и для оксидных материалов [141; с.31-35, 142; с.652-655, 143; с.1109-1113] обнаружена собственная рекомбинационная люминесценция кристаллических основ с подобной

температурной зависимостью. В этих матрицах свечение возбуждается при электронов с V_к-центрами, т.е. рекомбинации автолокализованными дырками. Рекомбинация проходит через образование автолокализованного экситона, при излучательной аннигиляции которого испускается свечение с подобными характеристиками. Такая рекомбинация может произойти в любом месте решетки. Несмотря на подвижность V_к –центров при температурах выше критической Т>T_{кр} (Т_{кр} – критическая температура), вид зависимости люминесценции ОТ температуры будет аналогичным температурной зависимости для внутрицентровых процессов, которая описывается формулой Мотта [138; 252 С.].

Совокупность всех этих факторов для рекомбинационной люминесценции кристаллов BaFCl и BaFI сведительствует о том, что свечение с максимумом в 360–365 нм в спектрах ГЛ, РЛ и ТЛ кристаллов BaFCl и 300–340 нм в BaFI соответственно обусловлено излучательным распадом автолокализованных экситонов типа ($V_k + e^{-1}$).

§ 5.2. Влияние вида, дозы облучения и примесей на рекомбинационную люминесценцию кристаллов BaFCl и BaFI

В данном разделе рассматривается влияние примесей Eu, Ce, Tl и W, а также дозы облучения различных видов ионизирующего излучения (гамма-, рентгеновских- и катодных лучей) на характеристики рекомбинационной люминесценции кристаллов BaFI, результаты которых опубликованы в работах [136; с.69-71, 144; с.20-23]. Для этой цели исследовались изменения интенсивностей ФЛ, ГЛ, РЛ и КЛ в необлученных и предварительно облученных различными дозами γ- лучей образцов BaFI, легированных примесями Eu, Ce, Tl и W при комнатной температуре. Ранее в работе [48; с.100-134] подобные исследования проводились для кристаллов BaFCl.

При введении в структуру кристаллов MeFX примесей Eu²⁺ наблюдаются активаторные ФЛ, РЛ и ГЛ, которые состоят из одной элементарной симметричной полосы. В спектрах кристаллов BaFCl 90

обнаруживается свечение с максимумом в ~ 395 нм и полушириной 20 нм, а в случае кристаллов BaFI - наблюдается свечение с максимумом в ~ 390 нм и полушириной 20 нм. Люминесценция обусловлена $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ переходами ионов Eu^{2+} [49; C.1268-1271]. На рис. 5.7 показаны спектры возбуждения свечения и ФЛ для кристалла BaFI:Eu при комнатной температуре. Спектр возбуждения состоит из широкой полосы без явно выраженных максимумов в диапазоне между 260 и 370 нм, также обусловленных поглощением ионов Eu^{2+} .



Рис. 5.7. Спектры возбуждения свечения (1) и ФЛ (2) кристалла BAFI:Eu²⁺ при комнатной темепературе [144]

При введении в кристаллы ионов Ce³⁺ в спектре люминесценции обнаруживаются дублетные полосы с максимумами в 310 и 325 нм в кристаллах BaFCl, и с максимумами при 305 и 320 нм в кристаллах BaFI, обусловленные 5d \rightarrow 4f(²F_{7/2})- и 5d \rightarrow 4f(²F_{5/2})- переходами ионов Ce³⁺. Полуширина полос в обоих кристаллах составляет ~ 55 нм (на кривой 1 рис. 5.8 показан спектр ГЛ для кристалла BaFI:Ce³⁺). Положения максимумов и полуширина полос не изменяются при изменении концентрации примеси Eu²⁺ и Ce³⁺, а также дозы облучения кристаллов.



Рис.5.8. Спектры ГЛ кристаллов BaFI легированных 5ат.% примесями Eu (1) и 3 ат.% Се (2) при комнатной температуре [144]

Наличие только одной полосы свечения в случае кристаллов, активированных ионами европия, и одной дублетной полосы в случае активации ионами церия свидетельствует о наличии только одного кристаллографического состояния активаторов в решетке кристаллов MeFX. С увеличением концентрации примесей Eu^{2+} и Ce³⁺ интенсивность активаторных полос увеличивается, интенсивности всех остальных полос, наблюдаемых в нелегированных образцах, уменьшаются (рис.5.9).

Примеси W и Tl обуславливают появление в спектре ФЛ полос с максимумами при 480 и 380 нм, соответственно (рис. 5.10), природа которых до конца еще не установлена. Они могут быть обусловлены самими легирующими примесями или же структурными дефектами, обусловленными введением в структуру кристалла этих примесей.

На рис.5.9. и 5.11 приведены зависимости интенсивности ГЛ от дозы предварительного γ- облучения на максимуме полосы люминесценции нелегированного и легированного Eu²⁺ кристалла BaFI. Видно, что с увеличением дозы облучения интенсивность ГЛ в обоих образцах уменьшается. Процесс имеет двухстадийный характер. Первая стадия

наблюдается до дозы облучения 5×10⁶ рад, где происходит медленное уменьшение интенсивности излучения от дозы облучения.



Рис. 5.9. Спектры ГЛ при температуре ~330К кристаллов номинально чистого (а) и легированного Еu концентрацией 1% (б) и 5% (в) кристаллов BaFI [144]



Рис. 5.10. Спектры ГЛ кристаллов BaFI легированных примесями W(1) и Tl (2) при комнатной температуре [144]



Рис. 5.11. Дозовая зависимость интенсивности ГЛ на максимуме полосы 340 нм кристалла BaFI:Eu [137]

При дозах >5×10⁶ рад наступает вторая стадия, где происходит резкое уменьшение интенсивности излучения (рис.3.2, 4.2 и 4.4). Аналогичная зависимость ранее была обнаружена и для кристаллов BaFCl [48; с.96-124].

Было показано, что первая стадия создания радиационных дефектов обусловлена медленным накоплением центров окраски на дорадиационных дефектах, а вторая (резкая) стадия – радиационным созданием структурных дефектов кристаллической решетки. Поэтому полагаем, что первая стадия процесса тушения люминесценции в облученных образцах обусловлена реабсорбцией гаммалюминесценции на центрах окраски, создаваемых на дорадиационных дефектах структуры. На вторую стадию тушения свечения ΓЛ реабсорбция накладывается не только люминесценции автолокализованного экситона на радиационных центрах окраски, но и структурные дефекты, создаваемые в кристалле при распаде АЛЭ. Если в структуре кристалла создаются дефекты, то подвижные дырки или экситоны дефектах, могут захватываться на этих И вероятность создания автолокализованных экситонов в этом случае уменьшается [138; с.200-252].

По своему характеру процесс уменьшения интенсивности ГЛ происходит обратно процессу двухстадийного повышения концентрации радиационных дефектов в кристаллах при облучении γ- лучами (см. рис.5.11)

С другой стороны, при больших количествах структурных дефектов кристаллического флуктуации потенциала поля создают внутренние деформационные поля. Если поля вызывают силы, действующие независимо на электрон и дырку и направленные в противоположные стороны, то они приводят к их диссоциации. Если же силы, действующие на электроны и дырки, направлены в одну сторону, то они не разрушая экситоны, заставляют их двигаться в область с минимальной шириной зоны [145; с.250-284], где рекомбинируют безызлучательно. В обоих ОНИ случаях свечение автолокализованных экситонов уменьшается с увеличением количества дефектов в кристалле. Исходя из этого, вторую стадию уменьшения интенсивности ГЛ в дозовой зависимости можно объяснить рассеянием энергии автолокализованных экситонов на структурных дефектах. создаваемых облучением, или же безызлучательным распадом экситонов около радиационных дефектов.

Дозовая зависимость изменения интенсивности катодолюминесценции нелегированного и легированных примесью Eu кристаллов BaFI от времени облучения электронами показано на рис.5.12. Так как дозы облучения в этом случае небольшие (<10⁶ рад), процесс уменьшения интенсивности КЛ образцов можно объяснить только реабсорбцией центров окраски свечения автолокализованных экситонов.



Рис. 5.12. Зависимости интенсивностей КЛ нелегированного (1) и легированного примесью Eu (2) кристаллов BaFI от времени облучения электронами (ток в трубке 3 мА)

Как уже было отмечено, в спектрах ГЛ, РЛ и КЛ кристаллов BaFCl и BaFI обнаруживаются широкие полосы свечения с максимумами при 365 и 325 нм соответственно (рис. 5.13 и 5.14, кривые 1), обусловленные автолокализованными экситонами в виде (V_k+e⁻) [135]. Наблюдаются некоторые отличия в спектрах КЛ легированных образцов по сравнению с спектрами ΓЛ РЛ. При наличии люминесцирующих примесей И интенсивности свечения АЛЭ в кристаллах уменьшаются, а при достижении определенных концентраций примеси свечение исчезает полностью, и в спектрах появляются сравнительно интенсивные полосы люминесценции, например, обусловленные примесями Eu²⁺ (полосы с максимумами в 380 и 395 нм в кристаллах BaFCl и BaFI соответственно) и Ce³⁺ (полосы около 330 нм), возбуждаемые посредством передачи энергии подвижных автолокализованных экситонов этим примесям [135; с.18-22] (см. на рис. 5.8 и 5.10). В отличие от этого, в спектрах КЛ легированных образцов, где в 96

спектрах ГЛ и РЛ наблюдается слабое свечение АЛЭ и в основном обнаруживается люминесценция активаторов, интенсивности активаторных люминесценций сильно подавляются и обнаруживается довольно интенсивное свечение АЛЭ (рис. 5.13 и 5.14, кривые 2-5).



Рис.5.13. Спектры рентгенолюминесценции (1,2,3) и катодолюминесценции (4,5) нелегированного (1) и легированного Ce³⁺ (2,4) и Eu²⁺ (3,5) кристаллов BaFCl при комнатной температуре [144].



Рис.5.14. Спектры рентгенолюминесценции (1,2) и катодолюминесценции (3) нелегированного (1) и легированного Eu²⁺ (2,3) кристаллов BaFI при комнатной температуре [144]

Наблюдаемое явление обусловлено различным механизмом взаимодействия электромагнитных излучений (рентгеновских и гамма лучей) и заряженных частиц (электронов) с веществом.

При облучении образцов электронами происходит в основном ионизация атомов и возбуждение связанных электронов вещества, в процессе которых происходят потери энергии падающих электронов. В результате кулоновского взаимодействия с электронами атомов вещества уменьшается энергия падающих электронов и после прохождении расстояния R_p, (проекционным) пробегом, называемого продольным электроны Ha практике более удобной величиной останавливаются. является максимальный пробег R_{max}. R_{max} является такой толщиной вещества, при прохождении через которую падающие электроны полностью теряют свою энергию [146; с. 506-576, 147; с.104-116]. Обычно для кэВных электронов, которые применялись в наших экспериментах, в различных веществах R_{max} составляет порядка нескольких микрон.

Можно показать, что интенсивность катодолюминесценции определяется выражением:

$$I_{nOЛH} = \tau_{u3Л}^{-1} N_{6036}, \qquad (5.3)$$

где $\tau_{e_{\xi}e_{\ell}}^{-1}$ - скорость излучательного перехода центра из возбужденного состояния в основное. Если в объеме *V* имеются два разных центра свечения, которые взаимно не взаимодействуют, интенсивность люминесценции определяется по выражению:

$$I = \tau_{1_{u33}}^{-1} N_{1_{603}} + \tau_{2_{u33}}^{-1} N_{2_{603}}, \qquad (5.4)$$

где $\tau_{1\dot{e}c\ddot{e}}^{-1}$ и $\tau_{2\dot{e}c\ddot{e}}^{-1}$ – скорость излучательного перехода первого и второго центров, а $N_{1 603}$ и $N_{2 603}$ - количество возбужденных центров первого и второго типов соответственно.

В случае катодолюминесценции электроны взаимодействуют с атомами вещества в тонком приповерхностном объеме $V=SR_{max}$, где число N_{16036} собственных возбужденных атомов вещества на несколько порядков больше, по сравнению с числом N_{26036} возбужденных активаторных атомов, т.е. $N_{16036} >> N_{26036}$, уравнение (5.4) можно написать как

$$I = \tau_{1_{U3\pi}}^{-1} N_{1_{6036}} \tag{5.5}$$

Из (3) видно, что при небольшой концентрации активаторов в спектре КЛ в основном происходит свечение собственных центров свечения (т.е. свечение АЛЭ), что и наблюдается в наших экспериментах (см. рис.5.13, кривые 4 и 5; рис.5.14, кривая 3).

Хотя гамма кванты в веществе, так же как и заряженные частицы, поглощаются в основном за счет электромагнитных взаимодействий, механизм этого поглощения существенно иной. Это обусловлено двумя причинами [146; 672 С.]: во-первых, гамма кванты не имеют электрического заряда и не подвержены влиянию дальнодействующих кулоновских сил. Поэтому они при прохождении через вещество сравнительно редко сталкиваются с электронами и ядрами, но зато при столкновениях, как правило, редко отклоняются от своего пути, т.е. практически не выбывают из пучка. Во-вторых, они обладают нулевой массой покоя и, следовательно, не могут иметь скорость, отличную от скорости света. Поэтому они в среде не могут замедляться. Они либо поглощаются, либо рассеиваются. По этим двум причинам для гамма-квантов не существует таких понятий как пробег и потеря энергии на единицу длины. Их энергия в веществе не изменяется, однако интенсивность гамма квантов ослабляется. Если среда однородна, то для потока гамма квантов справедливо выражение:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \tag{5.6}$$

где I_0 – начальная интенсивность потока гамма квантов, I - интенсивность потока после прохождения через вещество толщиной x и μ -коэффициент поглощения гамма квантов в веществе.

Хотя ионизационная способность гамма квантов при прохождении через вещество примерно такая же, как и у заряженных частиц, их проникающая способность очень велика. Поэтому, если при облучении заряженными частицами ионизуется тонкий приповерхностный слой вещества, то при облучении гамма квантами – вся толщина вещества [146; 672 С.]. Поэтому при ГЛ и РЛ весь объем облучаемого вещества возбуждается равномерно и соотношение количества возбужденных собственных центров свечения на количество возбужденных активаторных центров сохраняется примерно одинаково. По этой причине при определенных значениях концентрации активаторных атомов в спектрах ГЛ и РЛ наблюдается только активаторное свечение (см. рис. 5.13 кривые 2 и 3; рис.5.14, кривая 2).

Вывод по главе 5

1. На основе исследований различных характеристик рекомбинационной люминесценции кристаллов установлено, что полосы свечения с максимумом в 300–340 нм для кристаллов BaFI и 360–365 нм для кристаллов BaFCl обусловлены свечением АЛЭ в виде (V_k +e⁻). Определены энергии активации подвижности АЛЭ, которые соответствуют энергиям активации процессов тушения свечения АЛЭ: E_T =0.24 эB для BaFCl и E_T =0.20 эB для BaFI.

При дозах γ - облучения $D_{\gamma} > 5.10^6 - 10^7$ рад, когда наблюдается эффективное создание радиационных дефектов типа F- и V-центров в кристаллах BaFCl и BaFl, интенсивность свечения и АЛЭ и введенных активаторов сильно уменьшается. Это свидетельствует о том, что активаторное свечение в кристаллах возбуждается путем передачи энергии

АЛЭ к активаторным ионам. Тот факт, что дозовая зависимость изменения интенсивностей свечения АЛЭ и активаторов обратно пропорциональна дозовой зависимости изменения количества структурных дефектов в кристаллах, указывает на безызлучательный распад АЛЭ на структурные дефекты.

2. При введении в структуру кристаллов MeFX примесей Eu активаторная люминесценция состоит из одной элементарной симметричной полосы, а в случае введения примеси Ce в спектре люминесценции обнаруживается дублетная полоса. Положения максимумов и полуширины полос не изменяются при изменении концентрации примесей и дозы облучения кристаллов. Наличие только одной полосы свечения в случае кристаллов, активированных ионами европия, и одной дублетной полосы в случае активации ионами церия свидетельствует о наличии только одного типа кристаллографического состояния активаторов в решетке кристаллов MeFX.

3. Установлено двухстадийное уменьшение интенсивности ГЛ и РЛ собственного и активаторного свечений кристаллов MeFX в процессе набора дозы облучения. Кинетика изменения интенсивности излучения от дозы облучения протекает обратно процессу накопления радиационных дефектов: при увеличении количества радиационных дефектов уменьшается интенсивность люминесценции. Исходя из того, что первая стадия создания радиационных дефектов обусловлена медленным накоплением центров окраски на дорадиационных дефектах, а вторая стадия - радиационным созданием структурных дефектов в кристаллической решетке, выдвигается предположение, что первая стадия процесса тушения люминесценции обусловлена реабсорбцией ГЛ или РЛ на центрах окраски, создаваемых на дорадиационных дефектах структуры, а на второй стадии тушения свечения, реабсорбцией с центрах образованных наряду на окраски, на дорадиационных дефектах, уменьшение передаваемой накладывается энергии АЛЭ на люминесцентные центры.

4. Обнаружено, что механизмы возбуждения рекомбинационной люминесценции при возбуждении электромагнитными излучениями (гаммаи рентгеновскими излучениями) и заряженными частицами (электронами) отличаются. Предложены механизмы для объяснения этих явлений.

В случае катодолюминесценции электроны взаимодействуют с атомами вещества в тонком приповерхностном объеме $V=SR_{max}$, где число N_{16036} собственных возбужденных атомов вещества на несколько порядков больше по сравнению с числом N_{26036} возбужденных активаторных атомов, т.е. $N_{16036} >> N_{26036}$. Поэтому при небольшой концентрации активаторов в спектре КЛ в основном происходит свечение собственных центров свечения.

При прохождении гамма излучения через вещество весь объем облучаемого вещества возбуждается, и соотношение количества возбужденных собственных центров свечения на количество возбужденных активаторных центров сохраняется примерно одинаковым. По этой причине в спектрах люминесценции наблюдается как свечение собственных центров, так и активаторных центров.

Из-за того, что с увеличением концентрации активатора вероятность передачи энергии основы увеличивается, при определенных значениях концентрации активатора в спектрах ГЛ и РЛ наблюдается только активаторное свечение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые доказано, что рекомбинационная люминесценция с максимумом в 300-340 нм, возбуждаемая в кристаллах BaFI, обусловлена свечением АЛЭ в виде (V_k+e⁻), определена энергии активации подвижности АЛЭ как E_т=0.20 эВ.

2. Для кристаллов SrFCl и BaFI впервые показано, что радиационные дефекты создаются в процессе безызлучательного распада АЛЭ. В этом процессе в структуре кристаллов создаются два типа α- центров, два типа F- центров, два типа Н-центров и два типа I- центров, которые обусловлены наличием В структуре кристаллов двух типов анионных узлов, отличающихся друг от друга. Доказано, что процесс накопления радиационных дефектов с увеличением дозы облучения обуславливается этапами: первый этап характеризуется захватом зарядов двумя на дорадиационных дефектах, т.е. электроны захватываются на ростовых анионных вакансиях (на α- центрах), преобразуя их в F- центры; на втором этапе радиационные дефектные центры создаются при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов. На втором этапе наряду с F- и αцентрами создаются их пары – Н- и I- центры соответственно.

3. Впервые установлено, что полоса 205 нм, создаваемая в γ облученных кристаллах BaFI, обусловлена поглощением $\alpha(\Gamma)$ - центров (вакансиями ионов фтора), ПП 230 нм – поглощением $\alpha(\Gamma)$ - центров (вакансиями ионов йода), ПП 270 нм – поглощением F_i^{o} - центров (межузельных атомов фтора), ПП 370 нм – поглощением I_i^{o} - центров (межузельных атомов фтора), дублетная полоса с максимумами в 470 и 495 нм – поглощением $F(\Gamma)$ - центров (вакансями фтора, захватившими электроны) и полоса 610 нм – поглощением $F(\Gamma)$ - центров (вакансями йода, захватившими электроны).

4. Впервые идентифицированы природа радиационно-наведенных полос поглощения в кристаллах SrFCl. Установлено, что ПП 208 нм в

облученных кристаллах SrFCl обусловлена $\alpha(F^{-})$ - центрами, ПП 265 нм – F_i° - центрами, ПП 330 нм – Cl_i° - центрами, ПП 370нм – $F(F^{-})$ - центрами, ПП 450нм – $F(Cl^{-})$ - центрами.

5. Показано, что радиационная стойкость кристаллов уменьшается с увеличением параметра кристаллической ячейки кристаллов класса MeFX. Среди кристаллов класса MeFX самым стойким к воздействию радиации является кристалл SrFCl, где радиационные дефекты создаются, начиная с дозы γ - облучения больше, чем 5×10^8 рад. Следующим по стойкости является кристалл BaFCl, где радиационное создание дефектов наблюдается при дозах 10^7 рад. Создание радиационных дефектов в кристаллах BaFI начинается с дозы 5×10^6 рад.

6. Спектроскопическими исследованиями доказано, что ионы Eu в структуру кристаллов MeFX входят в двухвалентном, а ионы Ce – в трехвалентном состояниях. Наличие только одной полосы люминесценции в кристаллах, активированных европием, наличие только одной дублетной полосы люминесценции в кристаллах, легированных примесями церия, показывает, что в кристаллах MeFX для активаторов имеется только одно кристаллографическое состояние

7. Показано, что легирование кристаллов MeFX примесями Eu и W не приводит к значителным изменениям спектров ОП по сравнению с нелегированными кристаллами ни до и ни после облучения различными дозами у- лучей. В спектрах оптического поглощения облученных нелегированных и легированных примесями Еu и W кристаллов BaFI наводятся одинаковые полосы поглощения с максимумами при 205, 230, 270, 370, 480 и 610 нм сравнимой интенсивности, обусловленными поглощением $\alpha(F^{-})$ -, $\alpha(I^{-})$ -, F_{i}^{o} -, I_{i}^{o} -, $F(F^{-})$ -, $F(I^{-})$ - центров, что свидительствует, о том что при облучении у- лучами примеси Eu и W не изменяют свои зарядовые состояния и непосредственно не участвуют в радиационном дефектообразовании в кристаллах BaFI. Эти примеси также не влияют на термическую и фотостабильность радиационных дефектов. 104

8. Впервые показано, что при введении в кристаллы BaFI примеси Tl в спектрах ОП образуются ПП с максимумами в 210, 240 и 290 нм, обусловленными поглощением ионов Tl^{2+} . Установлено, что под действием облучения ионы Tl^{2+} , захватывая электроны, переходят в состояние Tl^{+} , что приводит к созданию в спектре ПП с максимумами 208 и 390 нм.

9. В отличие от ГЛ и РЛ, в спектрах КЛ кристаллов BaFCl и BaFI интенсивности активаторного излучения уменьшаются сильно И наблюдается интенсивная люминесценция АЛЭ, которая довольно объясняется следующим образом: В случае катодолюминесценции электроны взаимодействуют атомами вещества С В тонком приповерхностном объеме V, где число собственных атомов вещества на больше, чем число активаторных атомов. При несколько порядков облучении у- лучами возбуждается весь объем облучаемого вещества и соотношение количества возбужденных собственных центров свечения на количество возбужденных активаторных центров сохраняется примерно одинаковым во всем объеме. По этой причине в спектрах ГЛ и РЛ наблюдаются и свечение собственных центров, и активаторных центров. Из-за того, что с увеличением концентрации активатора вероятность передачи энергии ОТ основы К активаторам увеличивается, при определенных значениях концентрации активатора в спектрах ГЛ и РЛ наблюдается только активаторное свечение.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Beck H.P. A study on mixed halide compounds MFX (M = Ca, Sr, Eu, Ba; X = Cl, Br, I) // J.Sol. St. Chem. – Elsevier, 1976. – Vol. 17, N 3. – P. 275–282.

 Frevel L.K., Rinn H.W., Anderson H.C. Tabulated Diffraction Data for Tetragonal Isomorphs // Ind.Eng.Chem. – American Chemical Society, 1946. – N 18. – P. 83–93.

3. Nicklaus E, Fischer F. A modified kyropoulos method for growing BaFCl single crystals // J. C'st. Growth. – Elsevier, 1972. – N 12. – P. 337–338.

4. Sauvage M. Refinement of the structures of SrFCl and BaFCl // Acta Cryst. – International Union of Crystallography, 1974. – B 30. – P. 2786–2787.

5. Nicollin D. and Bill H. Experimental contribution to the study of S-state ions in ionic single crystals // J. Phys. C: Solid State Phys. – Physical Society, 1978. – Vol. 11. – P.4803–4814.

 Shen Y. R. and Holzapfel W. B. Effect of pressure on energy levels of Sm²⁺ in BaFCl and SrFCl // Phys. Rev. B 51. – American Physical Society, 1995. – Vol. 51, N 22, – P. 15752–15762.

7. Prodipta Pal. Photophysical properties of samarium (II) doped in inorganic crystals: effect of chemical environment, external pressure and temperature // These de doctorat: Univ. Geneve, 2012, N 4486. – P. 5-38.

 8. Flahaut J. Les Structures Type PbFCl (EO₁) et Type Anti-Fe₂As (C38) des Composes Ternaires a Deux Anions MXY.// J. Solid.St. Chem. – Elsevier, 1974 – N 9. – P. 124 –131.

Rulmont A. Spectres infrarouges et Raman des fluorohaloghmres de plomb
 PbFX (X = Cl, Br, I) // Spectrochim. Acta. – Elsevier, 1974. – N 30 A. – P.
 161–168.

10.Mittal R., Chaplot1 S.L., Sen A., Achary S.N., Tyagi A.K. Lattice dynamics and inelastic neutron scattering studies of MFX .MÄBa, Sr, Pb; XÄCl, Br, I. Physical Review. B 67. – American Physical Society, 2003. – Vol.67, N 13. – P. 134303 (1-12).
106

11. Subramanian N., Chandra Shekar N.V., Sahu P.Ch., Yousuf Mohammad, and Govinda Rajan K.. Crystal structure of the high-pressure phase of BaFCl // Phys. Rev. – American Physical Society, 1998. – V. 58, No. 2. – R555–R558.

12. Decremps F., Fischer M., Polian A., and Itie J. P. Ionic layered PbFCl-type compounds under high pressure // Phys. Rev. B. – American Physical Society, 1999. – V.59, No 6. – P. 4011-4022.

Sundarakannan B., Ravindran T.R., Kesavamoorthy R., Satyanarayana S.V.M.
 High pressure Raman spectroscopic study of BaFCl // Sol. St. Commun – Elsevier,
 2002. – V. 124, No 10–11. – P. 385–389.

14.Shen Y.R., Englisch U., Chudinovskikh L., Porsch F., Haberkorn R., Beck H.P. and Holzapfel W.B. A structural study on the PbFCl-type compounds MFCl (M=Ba, Sr and Ca) and BaFBr under high pressure // J. Phys.: Condensed Matter. – IOP Publishing, 1994. – Vol. 6, N 17. – P. 3197–3206.

15. Decremps F., Gauthier M., Chervin J.C., Fischer M., Polian A. Unexpected value of transition pressure in the ionic layered BaFI compound observed by Raman scattering // Phys. Rev. B 66. – American Physical Society, 2002. – Vol.66, N 2. – P. 024115 (1-5).

16.Liebich B.W., Nicollin D. Refinement of the PbFCl types BaFI, BaFBr and CaFCl // Acta Cryst. – International Union of Crystallography, 1977. – B33. – P. 2790–2794.

Pasero M., Perchiazzi N. Crystal Structure Refinement of Matlockite // Miner.
 Mag. – Mineralogical Society (GB), 1996. – V. 60, No 5. – P. 833–836.

18.Wyckoff R.W.G. Crystal Structure. – New York: Interscience Publishers, 1963.– 467 P.

19. Von Seggern H., Voigt T., Knüpfer W., Lange G. Physical model of photostimulated luminescence of x-ray irradiated BaFBr: Eu^{2+} // Journal of Applied Physics – American Physical Society, 1988 – Vol. 64, N 3. – P. 1405–1412.

20.Crawford M.K., Brixner L.H., and Somaiah K. X-ray excited luminescence spectroscopy of barium fluorohalides // J. Appl. Phys. – American Physical Society, 1989. – N 66. – P. 3758–3762.

21. Yedukondalu N., Ramesh Babu K., Bheemalingam Ch., Singh David J., Vaitheeswaran G., and Kanchana V. Electronic structure, optical properties, and bonding in alkaline-earth halofluoride scintillators: BaClF, BaBrF, and BalF // Physical review B 83. – American Physical Society, 2011. - P.165117(1-7).

22. Kalpana G., Palanivel B., ShameemBanu I. B., and Rajagopalan M. Structural and electronic properties of alkaline-earth fluorohalides under pressure // Phys. Rev. B. – American Physical Society, 1997. – V. 56, No 7, –I. – P.3532–3535.

23.Kalpana G., Palanivel B., and Rajagopalan M. Electronic and structural properties of alkaline-earth oxides under high pressure // Phys. Rev. B52. – American Physical Society, 1995. - N52. - P.4-7.

24. K.J.Chang, S.Froyen, and M.L.Cohen. Pressure coefficients of band gaps in semiconductors.// Solid State Commun.V. 50, No 2, 1984, pp. 105–107

25.Ves S., Schwarz U., Christensen N. E., Syassen K., and Cardona M. Cubic ZnS under pressure: Optical-absorption edge, phase transition, and calculated equation of state // Phys. Rev. B – American Physical Society, 1990. – Vol. 42, N 14. – P. 9113–9118.

26.Mang A., Reimann K., and Rubennacke St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling and exciton binding energies in ZnO under hydro static pressure // Solid State Commun. – Elsevier, 1995. – Vol.94. – P. 251–254.

27.Nicklaus E. Optical properties of some alkaline earth halides // Phys. Status Solidi – Wiley-VCH Verlag, 1979. – Vol. 53, N 1. – P. 217–224.

28. Ching W.Y., FanqiGan, and Ming-Zhu Huang. Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators // Phys. Rev. B 52. – American Physical Society, 1995. – P. 1596–1611.
29. Kalpana G., Palanivel B., and Rajagopalan M. Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe // Phys. Rev. B - American Physical Society, 1994. – V. 50. – P. 12318–12325.

30. Moore C., Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.No. 467 (U.S. GPO, Washington, D.C., 1949).- P. 131.

31.Vasvari B. Energy Band and Fermi Surface of Divalent Metals under Pressure // Rev. Mod. Phys. – American Physical Society, 1968. – V. 40, N 776 – P. 776–781.

32. McCaffrey J.W., Papaconstantopoulos D.A., and Andersen J.R. Band structure and pressure-induced electronic transitions in calcium // Sol. St. Commun. – Elsevier, 1970. – V. 8, N 24. – P. 2109–2112.

33.Ohnishi A., Kan'no K., Iwabuchi Y., Mori N. Luminescence for Self–Trapped Excitons in BaFCl–BaFBr Solid Solutions //J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 79. – Elsevier, 1996. – P. 159–162.

34. Ohnishi A., Kan'no K. Luminescence from self-trapped excitons in BaFI and $BaFBr_{1-x}I_x$ crystals // Phys. Stat. Sol (b). – Wiley-VCH, 2008. – 245, No 12. – P. 2815–2820.

35. Shendrik R., Shalaev A.A., Myasnikova A.S., Bogdanov A., Kaneva E., Rusakov A., Vasilkovskiy A..Optical and structural properties of Eu²⁺ doped BaBrI and BaClI crystals // Journal of Luminescence. – Elsevier, 2017. – Vol. 192. – P. 653–660.

36. Nicklaus E., Fischer F. F–centres of two types in BaFCl crystals // Phys. Stat. Sol.(b). – John Wiley and Sons (USA), 1972. – V.52. – P. 453–460.

37. Yuste M, Taurel K., Rahmani M., Lemonyne I.D. Optical absorption and ESR study of F centres in BaFCl and SrFCl crystals // J.Phys. Chem. Solids. – Elsevier, 1976. – V. 37. – P. 961–969.

38. Niklas J.R., Heder G., Yuste M., Spaeth I.J.M. Identification of two types of F centres in BaCIF by ENDOR // Solid. Stat. Commun. – Elsevier, 1978. – V. 26. – P.169–172.

39. Fong F.K., Yocom P.N. Crystal growth and color centers of alkaline-earth halides // J. Chemical Physics. – American Institute of Physics, 1964. – V. 41. – P.1383–1388.

40.Lefrant S., Harker I.H. A theoretical study of F centres in BaCIF and SrClF // Solid State Commun. – Elsevier, 1976. – V. 19. – P.853–856.

41. Baetzold R.C., Leung C.H., Song K.S. Extended-ion treatment of F– centers in BaFCl and SrFCl // Solid State Commun. – Elsevier, 1988. – V. 66.– P.509–512.

42. Bauer R., Niklas J.R., Spaeth J.M. Triple resonance investigation of F–centres in BaFCl // Radiation Effects. – Taylor & Francis, 1983. – Vol. 72. – P. 287–292.

43. Bauer R.V., Niklas J.R., Spaeth I.J.M. Two types of F centres in alkaline earth fluoro-halides // Phys. Stat. Sol. (b). – John Wiley and Sons (USA), 1983. –V. I, N 18. – P. 557–566.

44. Radzhabov E., Otrjshok V. Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals.//J. Phys. and Chem Solids. – Elsevier, 1995. – V.56, N.1. – P. 1-7.

45. Islam M.S., Baetzold R.C. A computer simulation study of oxygen defect centers in BaFBr and BaFCl // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – Elsevier, 1992. – Vol.53, N 8. – P.1105–1110.

46. Inabe K., Nakamura S., Takeuchi N. Optical bleaching of F-centers in BaFCl crystals ofter X-irradiation ar room temperature // Phys. Status. Solidi. B. 1988. –V.149. –N2. –P. K101–K104.

47. Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Ким Ген Чан. Радиационное дефектообразование в кристаллах BaFCl // Узбекский физический журнал. – Ташкент: АН РУз, 1999. – Т.1, № 4. – С. 283–288.

48. Аташов Б.Т. Исследование радиационно-оптических и люминесцентновременных характеристик моно- и дигалоидных галогенидов бария. Диссерт. ... канд. физ.-мат наук, Ташкент, 1999, – 124 с. 49. Chen W., Su M. New color centers and luminescence of BaF1:Eu²⁺.// Chinese Science Bulletin. - 1997 - v.42. - pp. 1268–1271.

50. Mian Zeng Su., Wei Chen., Wei Zhao. New colour centers and photostimulated luminescence (PSL) of BaFCl $:Eu^{2+}//$ Bulleten of Electrochemistry. - Central Electrochemical Research Institute (India), 1991. – V. 7, N 10. – P. 469–471. 51. Chen W., Su M.Z. New color centers and photostimulated luminescence of BaFBr: $Eu^{2+}//$ Chinese Journal of Luminescence. – Chinese, 1993. – V. 14, N 2. –

P. 119-123.

52. Chen W., Song I.Q., Lin J.H. et al. New color centers and recombination luminescence of SrFCI: Eu^{2+} crystals // Chinese Science Bulletin. – Elsevier on behalf of Science in China Press, 1996. – V.41, N 20. – P. 1687-1689.

53. Гурвич А.М., Гутан В.Б., Илиьина М.А., Кавторова В.П., Катомина Р.В., Мягкова М.Г., Савихина Т.Н. Люминесценция кристаллофосфоров на основе смешанных галогенидов бария и сронция, активированных европием // Оптика и спектроскопия. – МАИК «Наука/Интерпериодика», 1982. – Т.52, Вып. 2. – С. 289–296.

54. Yuste M., Taurel L., Rahmani M. ESR and optical study of $[C_2]$ centre in BaFCl crystal // Solid State. Commun. – Elsevier, 1975. – V.17. – P. 1435–1438.

55. Somaiah K., Paracchini C. Electro-luminescence in BaFCl single crystals // J. of Materials science letters. – Springer, 1987. – V.6. – P. 641–642.

56. Somaiah K. Hari Baby V. Two types of F–centres and thermoluminescence in BaFCl crystals // Phys. Stat. Sol. (a). – John Wiley and Sons, 1984. – V. 85. – P. 265–271.

57. Somaiah K., Nambi K.S.V., Hari Babu .V. New front in raie earth science and applications // China. Beijing. 1985. –V.II. – P. 783–784.

58. Somaiah K., V.Hari Babu. Glow curves and the emission of flux-grown BaFCI:Na crystals // Mater. Sci. – Springer, 1984. – V.19. – P. 2454–2458.

59. Biao Ye, Mianzeng Su. Photo and thermostimulated luminescence of BaFCI:Sm crystals // J. Chin. – Rare Earth Soc., 1990. – V. 8, – N 1. – P.31–36.

60. Somaiah K., Hari Babu. V. Thermo-luminescence of thallium-doped BaFCl // Phys.Stat. Sol. (a). – John Wiley and Sons, 1983. – V.79. – P. 237–242.

61. Somaiah K., Hari Babu. V. Glow curves and the emission of flux grown BaFCI:Gd crystals // Phys.Stat. Sol. (a). – John Wiley and Sons, 1984. – V.82. – P. 201–206.

62. Somaiah K., Hari Babu V. Glow cyrves and the emission of BaFCl: Eu^{2+} // Crystal Res.and.Tech. – Wiley-VCH Verlag, 1984. – V.5., N 19 – P.727–729.

63. Somaiah K., Veeresham P., Prassd K.L.N., Hari Babu V. Thermoluminescence and optical absorption of BaFCl crystals // Phys. Stat. Sol. (a). – John Wiley and Sons, 1979. – V.56. – P.737–742.

64. Inabe K., Utsui Y., Takeuchi N. Thermoluminessence of BaFCI:Dy and BaFCI:Cu X-irradiated at room temperature // Phys. Stat. Sol. (b). – John Wiley and Sons, 1986. – V. 138. – P. 493–500.

65. Su Mian-Zeng., Sun Xiao-Ping. Luminescence of and possible electron transfer and transitions in BaFCI:Eu crystals // Mater. Res. Bull. – Elsevier, 1987. – V.22, N 7. – P.879–886.

66. Somaiah K., Nambi K.S.V. Mechanism of thermoluminescence in europiumdoped barium fluorochloride // J. Mater.Sci. Lett. – Springer, 1987. – V.6., N4. – P. 386–388.

67. Folkerts H.F., VanDijken A., Blasse G. Two types of luminescence from Pb^{2+} in alkaline–earth fluorolralides with the PbFCl structure // J. of Phys: Condens Matter. – IOP Publishing (UK), 1995. – V.7, N 50. – P. 10049-10057.

68. Полугрудов В.В. Люминесценция центров O²–вакансия в BaFBr и BaFCl / Ж. прикладной спектроскопии. – Минск, 1995. – Т.62, №3. – С. 215–217.
69. Schweizer S. Physics and Current Understanding of X-Ray Storage Phosphors // Phys. Status Solidi A. – John Wiley and Sons, 2001. – Vol.187, N 2. – P. 335–393.

70. Spaeth J.M., Hangleiter T., Koschnick F.K., Pawlik Th. X-ray storage phosphors // J. Radiation Effects and Defects in Solids. – Taylor & Francis, 1995. – Vol. 135, N 1-4. – P. 1-10.

71.Seggern H.von. Photostimulable X-ray storage phosphors: a review of present understanding //Braz. J. Phys. – Sociedade Brasileira de Física, Springer Verlag, 1999. – Vol. 29, N 2. – P. 254–268.

72. Spaeth J.M. Recent developments in X-ray storage phosphor materials // Radiat. Meas. – Elsevier, 2001. – V. 33, No 5. – P. 527-532.

73. Takahashi K., Kohda K., J. Miyahara, Kanemitsu Y., Amitani K., Shionoya S. Mechanism of photostimulated luminescence in BaFX:Eu²⁺ (X=Cl,Br) phosphors.// J.Lumin. – Elsevier, 1984. – Iss. 31–32. – P. 266–268 (Part 1).

74. Takahashi K. Progress in science and technology on photostimulable BaFX:Eu²⁺ (X=Cl, Br, I) and imaging plates // J. Lumin. – Elsevier, 2002. – Vol. 100, Iss. 1-4. – P. 307-315.

75. Takahashi K., Miyahara J., Shibahara Y.. Photostimulated luminescence (PSL) and color centers in BaFX: $Eu^{2+}(X = Cl, Br, I)$ phosphors // J. Electrochem. Soc. - Electrochemical Society, 1985. – N 132. – P. 1492–1494.

76. Meijerink A., Blasse G. Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of some new x-ray storage phosphors // J. Phys. D: Appl. Phys. – IOP Publishing, 1991. – N 24. – P. 626–632.

77. T. Hangleiter, F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, R.H.D. Nuttall, R.S. Eachus. Temperature dependence of the photostimulated luminescence of X-irradiate BaFBr: Eu^{2+} // J. Phys.:Condens. Matter. – IOP Publishing, 1990. N 2. – P. 6837–6846.

78. Eachus R.S., Nuttall R.H.D., Olm M.T., McDugle W.G., Koschnick F.K., Hangleiter T., Spaeth J.M. Oxygen defects in BaFBr and BaFCl // Phys. Rev. B 52.
– American Physical Society, 1995. – P. 3941-3950.

79. H.H. Ru. ter, H. von Seggern, R. Reininger, V. Saile. Creation of photostimulable centers in BaFBr: Eu^{2+} single crystals by vacuum ultraviolet

radiation // Phys. Rev. Lett. - American Physical Society, 1990. - N 65. - P. 2438-2441.

80. Schweizer S., Spaeth J.M. New oxygen hole centres in the x-ray storage phosphor BaFBr.// J. Phys.: Condens. Matter. – IOP Publishing (UK), 1999. – Vol. 11 – P. 1723-1733.

81. Leblans Paul, Vandenbroucke Dirk and Willems Peter. Storage Phosphors for Medical Imaging // Materials. – MDPI, 2011. – Vol. 4. – P. 1034-1086.

82. US Patent 3,859,527. Apparatus and method for producing images corresponding to patterns of high energy radiation / Luckey, G.W. // 1975.

83. Lakshmanan A.R. Radiation induced defects and photostimulated luminescence process in BaFBr:Eu²⁺ // Phys. Stat. Sol. (a). – Wiley-VCH, 1996. – Vol. 153. – P. 3–27.

84. Yen W.M.; Weber M.J. Inorganic Phosphors, Compositions, Preparation and Optical Properties. – CRC Press: Boca Raton, USA, 2004. – 496 P.

85. Stevels A.L.N., Pingault F. BaFCl:Eu²⁺, a new phosphor for X-ray intensifying screens // Philips Res. Repts. – 1975. – N 30. – P. 277–290.

86. US Patent 4,239,968. Method and apparatus for recording and reproducing a radiation image / Kotera N., Eguchi S., Miyahara J., Matsumoto H., Kato H. // 1980.

87. Sonoda M.; Takano M.; Miyahara J.; Kato H. Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence // Radiology. – Radiological Society of North America (USA), 1983. – N 148. - P. 833-838.

88. Hangleiter Th.; Koschnick F.-K.; Spaeth J.-M.; Eachus, R.S. Photo-stimulated emission of X-irradiated BaFBr:Eu²⁺ // Radiat. Eff. Defects Solids. – Taylor & Francis, 1991. N 615. – P. 119–121.

89.Koschnick F.K. Magnetische Resonanzuntersuchungen am Röntgenspeicherleuchtst off BaFBr:Eu / PhD Thesis. Universität Paderborn: Paderborn, Germany, 1991. 90. Ye, B.; Lin, J.-H.; Su, M.-Z. Two types of F-centers in BaFBr // J. Luminesc. – Elsevier, 1988. N 40–41. – P. 323–324.

91. Itoh N. Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides // Adv. Phys. - Taylor & Francis (GB), 1982. N 31. – P. 491–551.

92. Eachus, R.S.; Koschnick, F.K.; Spaeth, J.-M.; Nuttall, R.H.D. The roles of oxygen impurities and defect aggregation in the performance of the storage phosphor BaFBr:Eu²⁺ // International Conference on Defects in Insulating Materials: Proceedings. – SchlossNordkirchen, Germany, 16–22 August 1992. – Kanert O., J.Spaeth, M. Eds. – World Scientific: Singapore, 1992. – P. 267–269.

93. Eachus, R.S.; Nuttall, R.H.D.; McDugle, W.G.; Koschnick, F.K.; Spaeth, J.M. The structure and mechanism of formation of O_F^- , O_{Cl}^- and $(O_2^-)_{Cl}$ centers in X and UV-irradiated BaFCl. nternational Conference on Defects in Insulating Materials: Proceedings. – SchlossNordkirchen, Germany, 16–22 August 1992. – Kanert O., J.Spaeth, M. Eds. – World Scientific: Singapore, 1992. – P. 1172–1174. 94. Koschnick, F.K.; Spaeth, J.M.; Eachus, R.S.; McDugle, W.G.; Nuttall, R.H.D. Experimental evidence for the aggregation of photostimulable centers in BaFBr:Eu²⁺ single crystals by cross relaxation spectroscopy // Phys. Rev. Lett. – American Physical Society, 1991. N 67. – P. 3571–3574.

95. Eachus, R.S.; McDugle, W.G.; Nuttall, R.H.D.; Ohm, M.T.; Koschnik, F.K.; Hangleiter, T.; Spaeth, J.M. Radiation-produced electron and hole centres in oxygen-containing BaFBr: I EPR and ODEPR studies // J. Phys. Condens. Matter. – IOP Publishing, UK, 1991. – N 3. – P. 9327–9338.

96. Thoms M.; von Seggern, H.; Winnacker, A. Spatial correlation and photostimulability of defect centers in the X-ray storage phosphor BaFBr: Eu^{2+} // Phys. Rev. B Condens. Matter – American Physical Society, 1991. – N 44. – P. 9240–9247.

97. Seggern H. von. X–ray storage phosphors: Physical mechanisms and applications // Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. - Taylor & Francis, UK, 1989. – N 18. – P. 399–417.

98.Leeuw D.M. de, Kovats T., Herko S.P. Kinetics of Photostimulated Luminescence in BaFBr:Eu // Journal of The Electrochemical Society. - Electrochemical Society, 1987. N 134. – P. 491–493.

99. Koschnick, F.K.; Spaeth, J.M.; Eachus, R.S. Study of spatial correlations between radiation-induced defects and the activator Eu^{2+} in the X-ray storage phosphor BaFBr: Eu^{2+} with optical detection of electron paramagnetic resonance // Journal of Physics: Condensed Matter. – Bristol, UK,1992. - N 4. - P. 8919-8932.

100. Faretti A. Preparation of BaFCl phospors // Research Diclosure. – Europe,
1978. – N 165. – P. 17-18.

 Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – Москва, 1982. – С. 376.

102. Гурвич А.М., Головкова С.И., Ильина М.А., Мягкова М.Г., Бендерский Л.А., Бляхман Э.А. Физико-химическая природа и процессы образования современных рентгенолюминофоров // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. – Новосибрск: Наука, Сибирское отделение, 1985. – С. 72–78.

103. Синицын Б.В., Уваров Т.В. Фториды щелочно-земельных элементов. –
 Москва: Гередмет, 1973. – 52 С.

104. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – Москва: Наука, 1989. – 264 С.

105. Dieke G.H., Crosswhite H.M. The spekra of the doubly and triply ionized rare earths // Applied Optics. – Optical Society of America, 1963. – Vol. 2, N 2. – P. 675-686.

106. Голач В.В., Лисицын В.М. Энергия образования дефектов по Френкелю в MgF₂// Известия вузов. Физика. – Томск, 1976. №5. – С. 128–130.

107. Гурвич А.М. Проблемы редкоземельных люминофоров. Спектроскопия кристаллов // Сборник научных трудов. – Ленинград, 1985. – С. 59–70.

108. Radzhabov E., Kurobori T. Photoionization processes in barium fluorohalide crystals doped with Eu^{2+} // Journal of Physics: Condensed Matter. – IOP Publishing Bristol, UK, 2001. – Vol. 13, N 5. – P. 1159-1169.

109. Mahn G.D. Exciton in Degenerate Semiconductors // Physical Review. – America, 1967. – Vol. 153, N 3. – P. 882-889.

110. Аташов Б. Т., Нуритдинов И., Утениязова А.Б., Турданов К. Фото и термостабильность радиационных дефектов в кристаллах BaFI //«Ядерная физика и ядерные технологии»: Труды III Республиканской конференции молодых физиков Узбекистана. – Ташкент, 2010. – С. 215-222.

111. Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б., Турданов К.
Дефектообразование в кристаллах BaFI под действием γ-облучения //
Неорганические материалы. – Москва, 2011. – Т. 47, № 7. – С. 884–886.

112. Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. Спектры поглощения гамма-облученных кристаллов BaFI при нагревании и фотообесцвечивании // Неорганические материалы. – Москва, 2011. – Т. 47, № 9. – С. 1143–1146.

113. Нуритдинов И., Утениязова А.Б., Аташов Б.Т. Радиационнонаведенные дефекты в кристаллах SrFCl // Препринт Института ядерной физики АН РУз – Ташкент, 2018. – Р – 8 – 01. – 10 с.

114. Дей М.К., Селбин Дж. Теоретическая неорганическая химия. – Москва: Мир, 1971. – С. 109.

115. Стоуанхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. – Том 2. – Москва: Мир, 1978. – С. 8–10.

116. Nanto H., Araki T., Daimon M., Kusano E., Kinbara A., Kawabata K. and Nakano Y. Optically Stimulated Luminescence in an Imaging Plate Using BaFI:Eu // Radiation Protection Dosimetry. – Oxford University Press, 2002. – V.100, N 1-4. – P. 385–388.

117. Mutha Reddy M., Somaiah K. and Hari Babu V. Thermoluminescence of SrFCl crystals // Journal of Physics C: Solid State Physics. – Great Britain, 1980. – Vol. 13. – P. 1817-1823. 118. Нуритдинов И., Аташов Б. Т., Утениязова А. Б. Влияние примесей на радиационное дефектообразование в кристаллах BaFI // Неорганические материалы. – Москва, 2014. – Т. 50, № 5. – С. 568–571.

119. Nuritdinov I., Uteniyazova A.B., Atashov B.T., Saidakhmedov K.Kh., Daliev Kh.S. Influence of impurities on formation and annealing of radiation defects ionic crystals // "New Trends of Development Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements and Prosoects": Book of Simposium Proceedings. –Tashkent (Uzbekistan). – P. 225–227.

120. Gundiah G., Bourret-Courchesne E., Bizarri G., Hanrahan S.M., Chaudhary A., Canning A., Moses W.W., Derenzo S.E. Scintillation properties of Eu²⁺-activated barium fluoriodide // Nuclear Science Symposium Conference Record: Book of Proceedings. – Orlando (USA), 2009. – P. 1575-1578.

121. Шалаев А., Раджабов У.А. Фотостимулированная люминесценция в кристаллах BaFBr:Eu²⁺ при активировании щелочными металлами // XII International Conference "Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials Proceedings": Book of Proceedings. – Tomsk, 2003. – P. 542-546.

122. Atashov B.T.,Nuritdinov I., Uteniyazova A.B. Influence of impurities on radiotion defekt formation in BaFI crystals // International Conference "Nuclear science and its applications": Book of Abstracts. – Samarkand, 2012. – P. 236-237 123. Radzhabov E.A. Configurations of self-trapped excitons in barium fluorohalides // Third International Conference on Excitons Processes in Condensed Matter: Proceedings. – New Jersey, Pentagon,1998. – V. 98, N 25. – PP. 409-414.

124. Нуритдинов И., Есемуратов Б., Аташов Б.Т. Исследование люминесцентно-временных характеристик кристаллов BaF₂ и BaFCl // IV Международная школа- симпозиум «Физика и химия тверердого тела»: Сборник тезисов докладов. – Благовещенск, 1994. – С. 12.

125. Нуритдинов И., Аташов Б.Т. Люминесценция кристаллов BaFCl // Международная конфуренция «Современное проблемы физики

полупроводков и диэлектриков» : Сборник тезисов докладов. – Ташкент, 1995. – С. 107.

126. Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Ким Ген Чан. BaFCl – перспективный рентгенолюминофор и материал для детектирования ионизирующих излучений // Атомная энергия. – Москва, 1998. – Т.85, Вып.3. – С.248-252.

127. Вахидов Ш.А., Нуритдинов И., Аташов Б.Т. Гидротермальные кристаллы BaF₂ и BaFCl – перспективные люминофоры для детектирования ионизирующих издучений // International conference "Spase Research, Technology and Conversion": Proceedings. – Tashkent, 1999. – P. 80-82.

128. Nuritdinov I., Atashov B.T. Recombination iuminescence of BaFCl crystals // Internationnal conferens. "Modern problems of nuclear physics": Book of abstracts. – Bukhara, 1999. – P. 328-329.

129. Chen Wie, Kristapoller N., Shmilevich A. et all. X-Ray Storage Luminescence of BaFCl:Eu²⁺ Single Crystals // Journal of Physical Chemistry B. – American Chemical Society, 2005. – Vol. 109, – P. 11505-11511.

130. Radzhabov E.A. and Egranov A.V. Exciton emission in BaFBr and BaFCl crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. – IOP Publishing, Bristol (UK), 1994, – V.6, N 29. – P. 5639-5645.

131. Su Mianzeng, Lin Jianhua. Luminescence of MFX:Eu2+ (M=Ca, Sr, Ba; X=Cl,Br,I) // New front in rare earth science and applications. – Elsevier: China, Beijing, 1985. – V. II. – P. 757-761.

132. Subramanian N., Kesavamoorthy R., Govinda Rajan K., Mohammad Yousuf, Santanu Bera and Narasimhan S.V. X-ray excited optical luminescence, photoluminescence, photostimulated luminescence and x-ray photoemission spectroscopy studies on BaFBr:Eu // Journal of Physics: Condensed Matter. – IOP Publishing, Bristol (UK), 1997. – V.9, N 22, – P. 4769-4780.

133. Govinda Rajan K., and Jestin Lenus A. X-ray excited optical luminescence studies on the system BaXY (X,Y=F, Cl, Br, I) // Proceeding of Indian Academy of Sciences, – Springer (Bangalore), 2005. – Vol. 65, N 2, –P. 323-338.

119

134. Аташов Б.Т., Нуритдинов И., Утениязова А.Б. Люминесценция кристаллов BaCl и BaFI // Республиканской конференции «Современные проблемы физики полупроводников»: Сборник тезисов. – Нукус, 2011. – С. 148-149.

135. Аташов Б.Т., Утениязова А.Б., Нуритдинов И., Отениязов Е. Рекомбинационная люминесценция кристаллов BaFCl и BaFI // Вестник, Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. – Нукус, 2012. . – №1 (226). – С. 18-22.

136. Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. О механизмах возбуждения гамма-, рентгено- и катодолюминесценции кристаллов BaFCl и BaFI // «Замонавий физиканинг долзарб муаммолари»: Республика илмийназарий анжумани материаллари. – Термез, 2013. – С. 69-71.

137. Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. Собственная люминесценция кристаллов BaFCl и BaFI // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2016. – Т.18, №1. – С. 39-44.

Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногаллоидных кристаллов. –Рига: Зинатне, 1979. – 252 С.

139. Radzhabov E.A. // Third International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter: Proceedings. – Pentagon (New Jersey, USA), 1998. – V. 98, N
25. – Р. 409-414. (название)

140. Beaumont J.A., Hayes W., Summers G.P., Twiddel J.W. An inversigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides // Proceeding of the Royal Society A. – London, 1970. – A. 315, – P. 69 – 97.

141. Vakhidov Sh.A., Ibragimova E.M., Nuritdinov I., Rakov A.F., Ikramov G.I.
Self-trapped paticles in complex oxide crystals.// Physica status solidi (b). –United Kingdom, 1981. – Vol.106, N 1. – P. 31-35.

142. Кузнецов А.И., Арамов В.Н., Розе Н.С., Савихина Е.И. Автолокализованные экситоны в Y₂O₃ // Письма в журнал технической физики. – Санкт-Петербург, 1978. – Том 28, №10. – С. 652-655.

143. Трухин А.Н., Плаудес А.Э. Исследование особенностей люминесценции SiO₂ // Физика твердого тела. – Санкт-Петербург,1979. – Том 21, №4. – С. 1109-1113.

144. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Аташов Б.Т., Утениязова А.Б. О механизмах радиационного возбуждения люминесценции кристаллов BaFCl и BaFI // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2016. – № 1. – С. 20-23.

145. Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристалло-фосфоров. – Москва: Наука, 1964. – 284 С.

146. Широков Ю.М., Юдин Н.П. Ядерная физика. – Москва: Наука, 1972. – 672 С.

147. Войцеховский А.В., Коханенко А.И. Радиационное дефектообразование в КРТ при облучении высокоэнергетическими электронами // Известия Томского политехнического университета.– Томск, 2000. – Т.303, Вып. 2. – С.104-116.