

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

На правах рукопису

Ширан Наталія Володимирівна

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ  
В ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧАХ  
ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЕННЯ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків – 1997



Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук  
Волошиновський Анатолій Степанович,

доктор фізико-математичних наук  
Галунов Микола Захарович,

доктор фізико-математичних наук  
Салунський Володимир Ігорович

Провідна організація: Харківський державний університет

Захист відбудеться: "25" червня 1997 р. о 14 годині на засіданні  
Спеціалізованої Вченої Ради Д 02.11.01 при Інституті монокристалів  
НАН України (310001, Харків, пр.Леніна 60).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту монокристалів  
НАН України

Автореферат розісланий "21" травня 1997

Вчений секретар  
Спеціалізованої Ради  
кандидат технічних наук

Атрощенко Л.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема створення сучасних приймачів та перетворювачів іонізуючих випромінювань пов'язана із настільки широкою гамою досліджень і розробок нових матеріалів, що поступово виділилась в окремий напрям. При цьому гармонійно співіснують дві гілки, пов'язані з діелектричними та напівпровідниковими матеріалами і спрямовані на специфіку використання того чи іншого матеріалу та оптимізацію застосування сенсорів в сучасних схемах.

На цей час діелектричні кристали використовуються у різноманітних скінтіляційних детектуючих системах, дозиметричних сенсорах, оптичних запам'товуючих середовищах, активних та пасивних лазерних елементах, тощо.

Фізичні властивості, що обумовлюють кожне з перелічених застосувань, є проявом фундаментальних особливостей будови кристалічної та зонної структури матеріалу. Тому дослідження такого роду структур стають основою пошуку нових матеріалів, що повинні мати все більш високу ефективність реєстрації. Відомо, що більшість радіаційно-стимульованих ефектів носить структурно-чутливий характер. Тобто, шляхом спрямованого впливу на структуру діелектрика (легування, термомеханічна, радіаційно-оптична і т.п. обробки) можна суттєво змінювати параметри діелектричних приймачів та перетворювачів іонізуючих випромінювань. Враховуючи прикладну значимість таких знань, більшість робіт було присвячено встановленню зв'язків між параметрами того чи іншого перетворення та зовнішнім впливом (наприклад, режимом термообробки, ступенем та швидкістю деформації, дозою попереднього опромінювання та ін.). З іншого боку, найбільш слухним є пошук взаємозв'язків між радіаційно-стимульованими ефектами та дефектами кристалічної структури. При цьому перший напрям досліджень пов'язаний з розробками технологічних принципів керування параметрами діелектричних приймачів та перетворювачів іонізуючих випромінювань. Другий, якому присвячено цю роботу, – з розробкою фізичних принципів керування тими ж параметрами.

Зміна принципів підходу до зазначеної проблеми є важливою насаперед тому, що тільки розуміння фізичних механізмів вип-



роміювальних процесів у реальних, вміщуючих широку гаму дефектів, кристалах дає якісно нову основу для прогнозування та розробки нового покоління радіаційних сенсорних матеріалів.

Мета роботи полягала в тому, щоб дослідити фізичні механізми, які контролюють радіаційно-стимульовані процеси у широкозонних діелектричних прийमाчах та перетворювачах іонізуючих випромінювань, та на основі розроблених моделей з'ясувати принципи керування їх радіаційно-чутливими параметрами.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі завдання:

- дослідження впливу власних та домішкових дефектів кристалічної структури на особливості механізму впливу радіації на діелектрики;
- вивчення можливостей керування параметрами широкозонних фосфорів та сцинтиляторів за допомогою варіювання складу дефектів у кристалах;
- визначення фізичних принципів створення матеріалів, що запасають енергію;
- визначення шляхів керування радіаційною стійкістю діелектричних матеріалів.

Поставлені завдання носять загальний характер і охоплюють надзвичайно широке коло як об'єктів, так і номенклатуру дефектів і засобів впливу. Тому, коло матеріалів, на яких апробовувався запропонований підхід, було початково обмежено лише широкозонними кристалічними діелектриками із структурами  $AB^{IV}$  та  $ABX_3$ . Вибір об'єктів дозволив простежити усю послідовність досліджень - від фізичних закономірностей і ефектів до керованих параметрів детекторів, елементів та екранів.

У роботі використовувались як традиційні механічні, оптичні, термолюмінесцентні методи, так і сучасні спектрально-кінетичні методи з наносекундним розділенням і зі збудженням пучками електронів сильноточкових прискорювачів та синхротронних імпульсів.

Наукова новизна роботи визначається тим, що:

- вперше в широкому діапазоні температур та методів збудження досліджено спектрально-кінетичні характеристики швидкої ( $\tau \leq 10$  нс) УФ-люмінесценції кристалів CsI. Показано можливості керування параметрами сцинтиляцій за допомогою варіювання складом гомологічних домішок;

- виявлено принципи ві закономірності впливу точкових дефектів і вакансійних кластерів на накопичення центрів забарвлення, запасання енергії та випромінювальну релаксацію електронних збуджень у лужногалогідних (ЛГ) кристалах;
- досліджено механізм післясвічення у швидкодіючих сцинтиляторах. Визначено основні види домішкових та власних дефектів, присутність яких перерозподіляє випромінювальну релаксацію електронних збуджень на користь повільно плинучих процесів;
- вперше виявлено та ситематизовано фізичні основи і методологію розробки нових люмінесцентних перетворювачів випромінювання на основі галогідних перовскітів  $\text{KMgF}_3$ , що є ефективними сцинтиляторами та термолюмінесцентними дозиметрами;
- визначено природу радіаційно-наведених втрат ІЧ-прозорості та променевої міцності лужногалогідних кристалів. Запропоновано шляхи удосконалення структури та параметрів кристалів для силової ІЧ-оптики.

Практична значимість роботи визначається актуальністю досліджуваних об'єктів для науки та техніки. Ефективність використання демонструється прикладними результатами такими, що уперше запропоновані:

- швидкодіючі сцинтилятори на основі чистих ( $\text{CsI}$ ) та змішаних ( $\text{CsI-CsBr}$ ) кристалів;
- засоби зниження післясвітіння, що погіршує властивості швидких сцинтиляторів;
- радіаційно-стійкі матеріали на основі змішаних кристалів для лазерних ( $\text{KCl-KBr}$ ) та сцинтиляційних ( $\text{CsI-CsBr}$ ) застосувань;
- сцинтиляційні матеріали на базі легованих полівалентними катіонами та аніонами ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  та ін.) кристалів  $\text{CsI}$ ;
- сцинтилятори  $\text{KMgF}_3(\text{Ce})$ , що висвічують у близькому ультрафіолеті з наносекундним часом гасіння;
- високоефективні термолюмінесцентні матеріали для X-,  $\gamma$ -, УФ- дозиметрії на основі легованих киснем та європієм  $\text{KMgF}_3$  кристалів;
- "деформаційні" технології керування забарвленістю та запасанням енергії в кристалах з ґратками типів  $\text{NaCl}$  і  $\text{CsCl}$ .

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Механізм впливу власних вакансій та вакансійних кластерів, а також гомологічних аніонних та катіонних домішок на накопичення центрів забарвлення, запасання енергії та люмінесценцію у ЛГ кристалах.
2. Механізм швидких УФ-сцинтиляцій у кристалах CsI та засоби керування спектрально-кінетичними характеристиками за допомогою легування гомологічними аніонами.
3. Природа післясвічення швидкодіючих галоїдних сцинтиляторів та принципи зниження вкладу повільно плинучих процесів варіюванням складу домішкових і власних дефектів структури.
4. Уявлення про основні механізми втрат радіаційної стійкості сцинтиляторів внаслідок погіршення прозорості на довжині хвилі випромінювання та зниження квантової ефективності люмінесценції.
5. Моделі радіаційно-стимульованих втрат ІЧ-прозорості та променевої лазерної міцності  $A^{IV}B^{VII}$ -кристалів та шляхи підвищення радіаційної стійкості матеріалів, що застосовуються як елементи силової лазерної ІЧ-оптики.
6. Закономірності формування випромінювальних переходів та невивипромінювальних втрат в галоїдних перовскітах  $KMgF_3$ , що дозволяють шляхом легування одержати як нові ефективні швидкодіючі сцинтилятори, так і високочутливі термолюмінесцентні дозиметри УФ- та іонізуючої радіації.

Апробація роботи. Основні положення та результати роботи докладались і обговорювались на таких нарадах: II Всесоюзна конференція "Оптика лазерів", Л-д, 1979; XXV, XXVII, XXX і XXXI Всесоюзні конференції з люмінесценції: Львів, 1979; Рига, 1980; Рівне, 1984; Таллін, 1987; I Всесоюзна конференція з радіаційної фізики твердого тіла, Звенигород, 1980; Міжнародна конференція "Defects in insulating crystals", Рига, 1980; V, VI і VII Всесоюзні наради з радіаційної фізики й хімії іонних кристалів. Рига, 1983, 1986, 1989; Всесоюзний семінар з агрегатизації дефектів в твердих тілах, Львів, 1984; Прибалтійські семінари з радіаційної фізики твердого тіла: XXIIХ Таллін, 1984; XXIX Рига, 1985; XXX Рига, 1990; Всесоюзні симпозиуми "Люмінесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения": V-Таллін, 1985 р., VI-Львів, 1989; Всесоюзна галузева нарада з оптичних матеріалів для

для ІЧ-лазерів, Миколаїв, 1984; VI Всесоюзна конференція з фізики діелектриків, Томськ, 1988 ; VI Всесоюзна нарада " Фізика, хімія и технология люминофоров ", Ставрополь, 1989; VIII Всесоюзна конференція з фізики вакуумного ультрафіолету (ВУФ-89), Іркутськ, 1989; II Всесоюзна конференція "Фізика діелектриків и полупроводников", м.Ош, 1989; VIII Конференція з радіаційної фізики та хімії неорганічних матеріалів (РФХ-8), Томськ, 1993; Міжнародні симпозиуми "Luminescence detectors and transformers of ionizing radiation": LUMDETR'91, Рига, 1991; LUMDETR'94, Таллін, 1994; Міждержавна конференція "Сцинтилятори-93", Харків, 1993; Міжнародні симпозиуми IEEE Nucl. Sci. Symposiums: С.-Франс., США, 1993; Норфолк, США, 1994; С.-Франс., США, 1995; Анахейм, США, 1996; Міжнародна нарада: Heavy scintillators for scientific and industrial application, ("Crystals-2000"). Шамоні, Франція, 1992; Міжнародні конференції з люмінесценції: (ICL'93) Сторс, США, 1993; (ICL'96) Прага, Чехія, 1996; Міжнародна нарада: MRS, 1994 Spring meeting: Scintillators and Phosphor Materials, С.-Франс., США, 1994; VII Єврофізична конференція: "Defects in insulating materials" (EURODIM'94), Ліон, Франція, 1994; XI Міжнародна конференція з росту кристалів, Гаага, Нідерланди, 1994; Міжнародна нарада "Physical processes in fast scintillators" (PHYSCI'94), Сан-Петербург, Росія, 1994; VIII Міжнародна конференція "Radiation effects in insulators" (REI-8), Катанья, Італія, 1995; Міжнародна конференція "Inorganic scintillators and their applications" (SCINT-95), Дельфт, Нідерланди, 1995; XI Міжнародна конференція "Defects in insulating crystals" (ICDIM'96), Вінстон-Салем, США, 1996.

Публікації. Результати дисертації висвітлені у 95 публікаціях у провідних міжнародних, всесоюзних та вітчизняних наукових журналах, матеріалах міжнародних конференцій. Список 53 основних робіт приведено у кінці реферату.

Особистий внесок дисертанта. Особистий внесок автора у постановку завдання в цілому, проведення досліджень, аналіз експериментальних результатів, формулювання висновків та підсумків є визначальним. Усі результати одержано або самим автором, або за його безпосередньою участю. Результати, що визначають положення, які виносяться на захист, належать особисто авторові.

У працях [6, 8-13, 15, 17, 18, 20, 21, 33, 42] автору належать експериментальні дані про вплив вакансій та вакансійних клас-

терів на специфіку накопичення центрів забарвлення та запасаання енергії в опромінених лужногалоїдних кристалах.

В рамках досліджень [7, 23, 34, 36,45] автором доведено, що перехід до змішаних кристалів приводить до зниження радіаційної забарвлюваності матеріалу.

У працях [14, 19, 24, 31,39] автором досліджувались особливості релаксації електронних збуджень у кристалах, вміщуючих власні та домішкові точкові дефекти.

У публікаціях [5, 16, 25] дисертантові належать результати досліджень оптичних проявів агрегації центрів забарвлення, утворення власних та домішкових колоїдів.

У працях [26-28, 30, 32, 35, 46-49] автором проведено вимірювання спектрально-кінетичних характеристик швидких УФ-сцинтиляцій в чистих та легованих гомологічними домішками кристалах CsI, проаналізовано основні механізми, що контролюють люмінесценцію у широкому діапазоні температур.

У праці [4] авторові належать як основні результати вивчення особливостей післясвітіння в швидких сцинтиляторах на основі галоїдів цезію, так і класифікація основних факторів, що визначають природу цього явища.

У працях [37, 38, 41, 43, 44] дисертантом вивчались люмінесцентні характеристики чистих та легованих рідкоземельними іонами кристалів  $AVX_3$ .

У працях [1, 2, 5, 7, 10, 22] автором визначено кореляцію радіаційно-стимульованих оптичних втрат у середньому ІЧ, видимому та УФ-діапазонах спектру; встановлено механізми зниження прозорості та променевої міцності в опромінених матеріалах для лазерної ІЧ-оптики.

У праці [29] дисертантом проведено увесь спектр оптичних досліджень.

У публікаціях [3, 34, 36, 45, 47, 50-52] авторові належать як результати спектральних досліджень, так і основні гіпотези про природу й фактори деградації квантової ефективності люмінесценції, що призводять до зниження радіаційної міцності сцинтиляційних матеріалів.

У працях [40, 53] дисертантом досліджено особливості запасаання енергії перовскіту  $AVX_3$ . Автор особисто довів можливість використання складнолегованих кристалів  $KMgF_3(Eu,O)$  для дозиметрії гама- та УФ-випромінювань.

Об'єм та структура. У відповідності до поставлених завдань дисертаційну роботу поділено на три частини.

Частина I присвячено опису структурно-чутливих ефектів взаємодії радіації з діелектриками. Цю частину роботи поділено на п'ять глав. У перших двох главах (1.1 та 1.2) описано результати досліджень, що дозволяють визначити вплив окремих вакансій та вакансійних кластерів на накопичення й перетворення центрів забарвлення, запасаєння енергії в опромінених іонних кристалах. Главу 1.3 присвячено вивченню ролі гомологічних домішок у підвищенні радіаційної стійкості кристалів. Вплив власних та домішкових дефектів на випромінювальну здатність кристалів  $A^{IV}B^{VII}$  розглянуто в главі 1.4. Глава 1.5 охоплює питання, пов'язані з розвитком процесу радіолізу у реальних кристалах. Вона завершується описанням феноменологічної моделі накопичення в опромінених кристалах як специфічних радіаційно наведених (електронні та діркові центри забарвлення), так і стійких (дівакансії) дефектів.

Частина II дисертації дає приклади керування параметрами широкозонних фосфорів та сцинтиляторів. У главі 2.1 представлено результати досліджень спектрально-кінетичних характеристик швидкої УФ-люмінесценції в кристалах CsI, в ній висловлено гіпотезу, щодо механізму швидкої люмінесценції. Глава 2.1 демонструє можливість керування як спектральними, так і кінетичними характеристиками УФ-сцинтиляцій за допомогою введення у кристали CsI гомологічних домішок. Стабілізацію екситонів в чистих та легуваних ЛГ кристалах і приклади систем, в яких реалізуються посередні механізми люмінесценції, наведено в главі 2.3. Механізми післясвітіння в сцинтиляторах розглянуто в главі 2.4. Останню главу 2.5 присвячено дослідженню релаксаційних процесів в кристалах із структурою перовскіту  $ABX_3$ . В ній на прикладі монокристалів  $KMgF_3$  показано, як їх легування рідкоземельними іонами дозволяє керувати параметрами світіння і створювати різноманітні сцинтилятори й фосфори.

Інженерію властивостей діелектричних матеріалів для запасаючих середовищ, а також принципи й можливості регулювання радіаційної стійкості лазерних та сцинтиляційних кристалів представлено в частині III. У главі 3.1 наводяться експериментальні дані про радіаційну та проміневу стійкість матеріалів для лазерної ІЧ-оптики. У главі 3.2 описано особливості перетворення

центрів забарвлення в лазерних затворах на основі монокристалів LiF. Основні механізми зниження радіаційної стійкості скінтіляторів на базі  $A^{IV}B^{VII}$ - та  $ABX_3$ -кристалів наводяться у главі 3.3. Главу 3.4 присвячено вивченню природи запасання енергії в опромінених кристалах  $ABX_3$ . В ній описуються можливості використання складнолегованих кристалів  $KMgF_3$  для дозиметрії УФ та іонізуючої радіації.

В цілому текстову частину дисертації викладено на 302 стор., включаючи 118 малюнків, 8 таблиць. Перелік літератури вміщує 341 найменування.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

*Частина I. Структурно-чутливі ефекти взаємодії радіації з діелектриками.* Першу частину присвячено опису радіаційно-стимульованих ефектів в діелектриках  $A^{IV}B^{VII}$ , вміщуючих власні й домішкові дефекти.

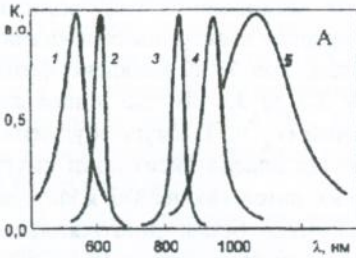
У перших двох главах наводяться дані про вплив окремих вакансій та вакансійних кластерів на особливості накопичення центрів забарвлення (ЦЗ) та на запасання енергії в опромінених кристалах. Використання методів селективного створення певних типів дефектів структури дозволило встановити, що тільки поодинокі вакансії обумовлюють зміну абсорбційних властивостей. Зокрема, збільшення ефективності утворення F- та  $V_2$ -центрів є пропорціональним зростанню концентрації вакансій. Агрегація вакансій та їх перетворення у вакансійні кластери (ВК) не спричиняє зміни абсорбційних характеристик. Захоплення носіїв заряду на ВК приводить до збільшення ефективності запасання енергії під час опромінення кристалів. Це явище найбільш наочно проявляється при вимірюванні термостимульованої люмінесценції (ТСЛ). На прикладі кристалів KCl показано, що ВК, які утворюються в результаті термомеханічних або радіаційно-термічних впливів, визначають появу складних високотемпературних піків ( $T_m = 260-280$  °C) ТСЛ, обумовлюючих різні структури ВК. Показано, що найбільш високотемпературний пік  $T_m = 280$  °C має аномальні параметри (напівширина,  $\sim 7$  °C) та знижену радіаційну стабільність. Його природа пояснюється у рамках уявлень про локальні флуктуаційні перебудови самого дефекту.

Разом з тим на прикладі кристалів KCl, KI, CsI та ін. встановлено, що наявність власних дефектів вакансійного типу впливає також на випромінювальні канали розпаду електронних збуджень (гл.1.3). У хлоридах калію, наприклад, при 77 К виявлено фотолюмінесценцію з максимумами при 3.5 та 3.8 еВ, що відповідає релаксації екситонів довкола дівакансій ( $v_a^+v_c^-$ ). Смуга збудження цього світіння (7,15 еВ) є зсунутою від власно екситонної смуги поглинання. У кристалах, вміщуючих лише вакансійні кластери, інтенсивність цих смуг падає, і виникає більш довгохвильове світіння (2.95 еВ та 3.15 еВ). В йодидах лужних металів (KI, CsI) в області світіння  $\pi$ -екситону з'являються додаткові смуги люмінесценції з малими термінами життя, також чутливі до типу вакансійного дефекту.

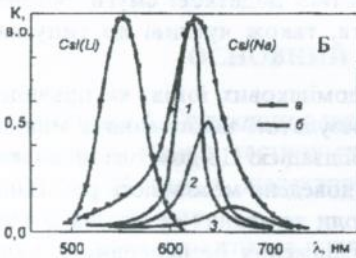
Введення у кристали  $A^{I}B^{VII}$  домішкових іонів, як правило, знижує їх радіаційну тримкість у результаті захоплення домішковою пасткою носіїв заряду або стабілізацією ЦЗ довкола іновалентних домішкових іонів. У главі 1.4 доведено можливість реалізації зворотних, сприятливих ситуацій, коли легування кристалів дозволяє знизити їх забарвленість. Дослідження безперервного ряду твердих розчинів KCl-KBr показало, що з підвищенням концентрації  $Br^-$  ефективність утворення й накопичення F- та V-центрів зменшується. Фізичний чинник цього явища полягає в тому, що радіус розльоту первинних F-H пар у нерегулярній ґратці зменшується за рахунок зниження рухомості діркового компоненту. В результаті частка генетичних пар (таких, що анігілюють) зростає, зменшуючи число стабільних ЦЗ, які залишаються. Аналогічні закономірності спостерігались і для інших  $A^{I}B^{VII}$ -кристалів, легованих гомологічними аніонними домішками.

Таким чином, перехід від чистих до змішаних кристалів є одним із засобів варіювання радіаційної тримкості діелектриків.

У випадку легування кристалів гомологічними катіонами (глава 1.5) ситуація має інший вигляд. Треба мати на увазі, що із-за різниці у іонних радіусах катіонів у  $A^{I}B^{VII}$ -сполуках має місце лише обмежений ряд твердих розчинів. У таких кристалах спостерігається радіаційно-стимульований розпад твердого розчину. Реакція:  $Me^+ + e^- \rightarrow Me^0$ -приводить до утворення атомів лужного металу, що агрегують впритул до появи металічних колоїдальних часток. На мал.1А показано розрахункові смуги поглинання таких часток для кристалів CsI. Моделювання процесу розпаду



Мал. 1А. Розраховані положення смуг поглинання колоїдів лужних металів у кристали CsI: Li(1), Na(2), K(3), Rb(4), Cs(5).

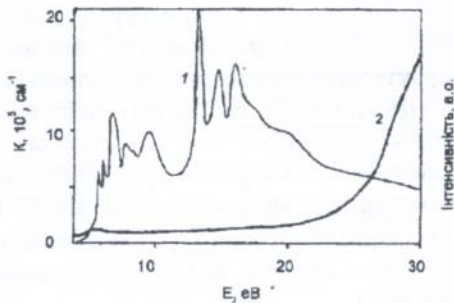


Мал. 1Б. Спектри поглинання електролітично- забарвлених кристалів CsI(Na) та CsI(Li): а-експеримент, б-розрахунок для колоїдів з радіусами R, нм: 10 (1), 15 (2), 25 (3).

твердого розчину шляхом електролітичного забарвлення легованих лужними металами кристалів CsI підтверджує слушність розрахунків (мал. 1Б) і вказує на утворення колоїдів з розмірами 10-25 нм. Вказане явище спостерігається навіть при малих концентраціях домішок, наприклад,  $10^{-4}\%$  Na в CsI(Na), що майже у сто разів нижче оптимальних для таких сцинтиляторів. У підсумку першої частини роботи наводиться модель накопичення ЦЗ, що враховує наявність у кристалі дорадіаційних дефектів структури. Вона дозволяє описувати як "звичайні", так і особливі стани матеріалу. Наприклад, аномальну поведінку кінетики накопичення F- та V-центрів і дівакансій в деформованих або термічно-оброблених кристалах.

*Частина II. Керування параметрами широкозонних фосфорів і сцинтиляторів.* Першу главу цієї частини роботи (2.1) присвячено опису комплексу досліджень спектрально-кінетичних характеристик швидкої УФ-люмінесценції кристалів CsI в інтервалі температур 77-600 К. Дослідження проводились при рентгенівському,  $\gamma$ -, синхротронному збудженні та збудженні електронами сильнопоточкового прискорювача (350 кеВ,  $I=10 \text{ A/cm}^2$ ,  $t=5 \text{ нс}$ ). В цілому при-

рода світіння має складний характер, який залежить в найбільшій мірі від температури. Аналіз експериментальних даних дозволив виділити чотири компоненти світіння: надшвидкий ( $\tau \leq 1$ нс), швидкі з максимумами випромінювання при 300 та 360 нм ( $1$ нс $<\tau<6$  нс), котрі разгоряються, починаючи з  $T \sim 100$  К, а також зв'язаний із релаксацією  $\pi$ -екситону. Перший та останній компоненти при 300 К практично загашені. Виявилось також, що кінетика затухання сцинтиляційного імпульсу носить не експоненціальний характер при будь-яких умовах експерименту. Однак, найбільш важливим є експериментально встановлений факт відсутності фотозбудження УФ-світіння впритул до енергій 25 еВ (мал.2), тобто до значень  $E > 3E_g$ , де  $E_g$  - ширина забороненої зони. Не виявлено



Мал.2. Спектри поглинання (1) та збудження УФ-люмінесценції (2) кристала CsI. 300 К.

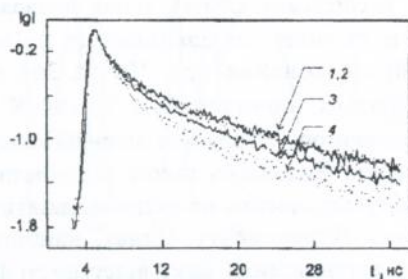
також УФ-світіння й у піках термостимульованої люмінесценції.

Для опису природи швидкої власної УФ-люмінесценції запропоновано механізм рекомбінації електронів та дірок, скорельованих після поглинання фотону та/або розпаду первинних збуджень (якщо енергія падаючого фотону є достатньою для утворення одночасно декількох збуджень). Оцінка ефективного радіусу захвату екситону зарядженою парою дефектів

$$R \approx (2R_y R_e R_d / \epsilon k T)^{1/3} \approx 0.8 \text{ нм,}$$

де  $R_e = 0.1$  нм - відстань між компонентами екситону,  $R_d \approx 0.5$  нм - відстань між компонентами пари дефектів,  $\epsilon \sim 5$ ,  $T=300$  К, показує, що довкола пари дефектів дійсно може виникати область, з якої екситони не можуть вийти дифузним шляхом. Релаксація такого кластера й обумовлює швидку УФ-люмінесценцію.

Виявлено ефект впливу густини збудження на характеристики швидкого світіння. Однак саме явище є характерним також у ви-



Мал.3. Кінетика випромінювання кристалів CsI-CsBr з різним вмістом Br<sup>-</sup>: 0 (1), 0.5 (2), 8 (3), 12 (4).

спектрально-кінетичних характеристик швидкої УФ-люмінесценції твердих розчинів CsI(K), CsI(Rb), CsI(Cl) та CsI(Br). Найбільший інтерес уявляє остання система у зв'язку з тим, що дозволяє досліджувати стабільні змішані кристали CsI<sub>x</sub>-CsBr<sub>1-x</sub>. Для них спостерігався неперервний зсув максимуму випромінювання від 305 нм (x=1) до 284 нм (x→0). При цьому зі зростом x зсув має лінійний характер. Більш суттєво легування впливає на кінетику релаксації швидкої УФ-люмінесценції (мал.3).

Перехід від чистих до змішаних кристалів приводить до зменшення радіусу розльоту комплементарних генетичних пар внаслідок стопорювання діркового компоненту іонами гомологічних аніонів. Величина зони нестійкості для такої пари дефектів у ЛГК складає:

$$R \approx \left( \frac{e_p e_v a}{\pi \epsilon E_m} \right)^{1/2},$$

де  $e_p, e_v$  - заряди компонентів пари первинних радіаційних дефектів,  $a$  - параметр кристалічної ґратки,  $\epsilon$  - діелектрична константа,  $E_m$  - енергія міграції рухливого діркового компоненту пари. Оцінка  $R$  для CsI дає величину 3 нм. Це означає (як видно з мал.3), що для того, щоб ефект був значним, необхідно працювати з концентраціями домішки не меншими, ніж 5-8 %, чого вдається дістатися тільки легуванням аніонними гомологами Br<sup>-</sup> та Cl<sup>-</sup>.

падку слабких інтенсивностей збудження, коли відсутнє перекриття збуджених областей, утворених різними фотонами.

Найбільш ефективним засобом впливу на кластери швидких дефектів є варіювання параметрами кристалічної ґратки за допомогою введення точкових дефектів.

Наступну главу 2.2 присвячено вивченню

Встановлено, що ефект швидкої УФ-люмінесценції є характерним і для інших йодидів лужних металів.

Дослідження особливостей стабілізації екситонів вже існуючими в кристалі домішковими дефектами описано у главі 2.3. В ній головну увагу приділено ролі полівалентних домішок (двовалентних лужноземельних іонів  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  та іонів Bi, Sb, існуючих, у залежності від термообробки, і в дво-, і в тривалентному станах), на особливості випромінювальної релаксації екситонів. В усіх випадках діє механізм посередньої люмінесценції, аналогічний відомому для сцинтилятора CsI(Na). Різниця в умовах релаксації збуджень довкола комплексів типу:  $Me^{2+}v_c^-$  та  $Me^{3+}v_c^-v_c^-$  полягає в тому, що в першому випадку випромінювання відбувається в синій області спектру, а в другому – в синьо-зеленій. Характеристики люмінесценції таких кристалів наведено в таблиці. Параметри

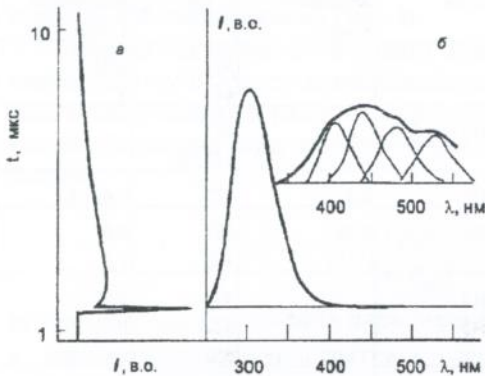
Таблиця. Параметри випромінювальної релаксації чистих та легованих кристалів CsI

Кристал	Люмінесценція				
	фотозбудження			γ-збудження	
	збудження λ, нм	світіння λ, нм	час випромінювання τ, мкс	світіння λ, нм	час випромінювання τ, мкс
CsI				307 440	0.01 3
CsI, ε=14 %	242	430,460,530		307 440,530	
CsI(Na)	238	425	0.4	425	0.6; 1.8
CsI(Ca)	240	415	0.55	307 420	0.01 1.0
CsI(Sb)	241	415		307	0.01
	262	545		420 550	0.98; 2.7 1.6; 4.8
CsI(Bi)	240	420		307	0.01
	262	550		420 550	1 3

світіння кристалів CsI(Ba) східні з такими у деформованому CsI. Особливості механізму люмінесценції є такими, що в усіх випадках терміни релаксації лежать у мікросекундному діапазоні, тобто по суті є післясвітінням по відношенню до швидких УФ-сцинтиляцій. Треба відзначити принципову різницю поведінки кристалів CsI, легованих домішками Ba та Ca. В останньому випадку світловий вихід сцинтиляцій досягає 50 % по відношенню до такого в NaI(Tl).

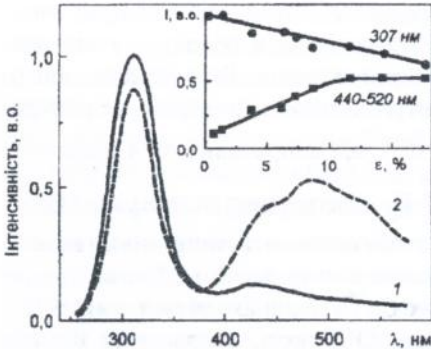
Очевидно, що будь-яке повільне світіння є шкідливим для швидких сцинтиляційних матеріалів. Тому в роботі особливу увагу приділено вивченню механізмів, що призводять до наявності довготривалих складових люмінесценції, та можливості усунення обумовлюючих її факторів (глава 2.4).

На мал.4 наведено характерну форму сцинтиляційного імпульсу та спектральний склад випромінювання в швидкому (УФ) і в повільному компонентах. Пунктиром виділено смуги люмінесценції, що відповідні основним факторам. Їх можна розподілити на чотири групи. Перша з них, пов'язана з центрами типу  $O^{2-}$ , дає світіння в області 480-700 нм з найбільшими термінами релаксації:  $\tau$  до 25 мкс. Випромінювання з максимумом при 410 нм ( $\tau \sim 1.4-2.0$  мкс) є характерним для присутності у кристалі іонів  $CO_3^{2-}$  навіть у



Мал. 4. Форма сцинтиляційного імпульсу (а) та спектри швидкого УФ-світіння й післясвітіння (б) кристалів CsI. 300 К.

слідових кількостях. Люмінесценція в області 430 нм є результатом переходів у  $O^{2-}v_a^+$  центрах,  $\tau \sim 2-8$  мкс. Четвертий механізм повільної люмінесценції пов'язаний з наявністю в кристалах вакансійних дефектів. Інтенсивність світіння (див. мал.5) значно підвищується в результаті деформації або механічної обробки поверхні. Природньо, що в ході старіння зразків (тобто з мірою повер-



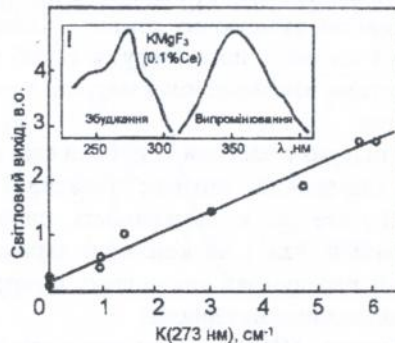
Мал. 5. Спектри  $\gamma$ -люмінесценції вихідного (1) та деформованого (2) кристала CsI.  $\epsilon=8.5\%$ , 300 К. На вставці: залежність інтенсивностей УФ-світіння та післясвітіння від ступеню деформації.

нення концентрації вакансій до рівноважної) цей вид післясвітіння безперервно зменшується.

Наявність перелічених вище центрів не тільки обумовлює виникнення повільного післясвітіння, але й, як видно з мал.5, зменшує світловий вихід швидких УФ-сцинтиляцій внаслідок локалізації на таких центрах частки електронних збуджень.

Пошук нових швидкодіючих люмінесцентних перетворювачів іонізуючих випромінювань проводився не тільки на базі  $A^{IV}B^{VII}$ -матеріалів, але й кристалів типу  $ABX_3$ . Фторидні перовскіти, як правило, мають остовно-валентну люмінесценцію, що характеризується надшвидкими термінами релаксації ( $\tau \leq 1$  нс). Однак, подібні переходи приводять до випромінювання в ВУФ-діапазоні ( $<200$  нм), незручному для реєструючих пристроїв.

Главу 2.5 присвячено опису досліджень релаксацийних процесів у легованих кристалах  $KMgF_3$ . Вивчалися кристали, леговані іонами рідкоземельних металів. З точки зору сцинтиляційних властивостей найбільший інтерес, як з'ясувалось, має кристал  $KMgF_3(Ce)$ . На мал.6 показані його спектри фотозбудження



Мал. 6. Залежність світлового виходу  $KMgF_3(Ce)$  від вмісту Ce (по смузі поглинання 273 нм). На вставці: спектри збудження та люмінесценції.

та люмінесценції. Введення домішки  $\text{Ce}^{3+}$  приводить до зсуву максимуму випромінювання з ВУФ-діапазону в область чутливості стандартних фотоелектронних помножувачів. Встановлено, що в кристалах існують три типи центрів світіння. По-перше, це центри типу  $\text{Ce}_{\text{K}^+}^{3+} \text{v}_c^-$  ( $\text{Ce}^{3+}$  іон у вузлі  $\text{K}^+$ ), що випромінюють в діапазоні 290-325 нм. По-друге, це  $\text{Ce}_{\text{Mg}^{2+}\text{F}_i^-}^{3+}$  центри (заступлення по  $\text{Mg}^{2+}$ -вузлу кристалічної ґратки), що обумовлюють випромінювання з максимумом 360 нм та поглинання з максимумом 273 нм. Третій тип центрів - це  $\text{Ce}^{3+}\text{O}^{2-}$ , в яких  $\text{Ce}^{3+}$ -іон знаходиться у вузлі  $\text{K}^+$  поруч з характерною домішкою -  $\text{O}^{2-}$ -іоном, що заступає іон  $\text{F}^-$ . Для таких центрів є характерною люмінесценція в області при 410-460 нм з великими значеннями  $\tau$ .

Показано, що другий тип центрів -  $\text{Ce}_{\text{Mg}^{2+}\text{F}_i^-}^{3+}$  дозволяє не тільки зсунути випромінювання в більш довгохвильову область спектру, але й обумовлює малі терміни затухання сцинтиляційного імпульсу (27 нс). Підвищення концентрації таких центрів приводить до зростання світлового виходу швидких сцинтиляцій (див. мал.6), що й дозволяє створювати на базі кристалів  $\text{KMgF}_3(\text{Ce})$  сцинтилятори.

Слід зазначити, що для перовскітоподібних матриць є характерними ті ж самі проблеми, що й для кристалів з ґраткою  $\text{CsCl}$ . А саме, поява повільного післясвітіння у випадку присутності в кристалах кисень-вміщуючих домішок. Одним з каналів проникнення в кристал кисню є його дифузія вглиб через поверхню, збагачену продуктами взаємодії іонів матриці з компонентами повітряної атмосфери.

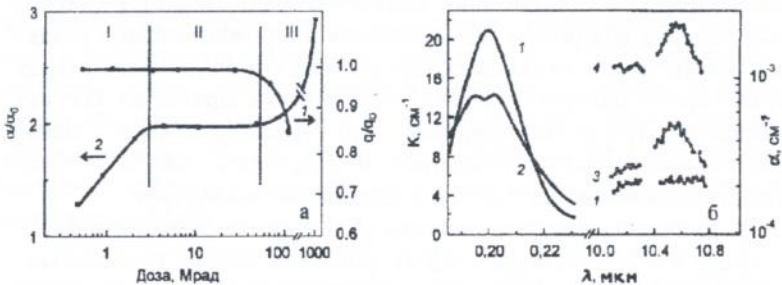
У підсумку частини II роботи слід підкреслити, що, незважаючи на так званий "intrinsic" (власний) характер швидкої люмінесценції, все ж є можливості спрямованого впливу як на спектральні, так і на кінетичні характеристики сцинтиляцій. Це створює передумови для пошуку й розробки нових швидкодіючих сцинтиляційних матеріалів.

### Частина III. Радіаційна стійкість діелектричних матеріалів.

Практичне використання будь-яких матеріалів, що є перетворювачами іонізуючих випромінювань, виділяє питання про їх радіаційну стабільність та поведінку в полях радіації. Фізичні аспекти цієї проблеми освітлено в частині III дисертації.

У главі 3.1 описано механізми, що контролюють радіаційну стійкість матеріалів для лазерної ІЧ-оптики. Перед усім мова йде про матеріали для силової оптики  $\text{CO}_2$ -лазерів. Досліджено радіаційно-наведене поглинання в області генерації  $\text{CO}_2$ -лазерів (10.6 мкм) та втрати променевої стійкості хлоридів та йодидів лужних металів. Встановлено (мал.7 а), що підвищення коефіцієнту поглинання при 10.6 мкм ( $\alpha$ ) відбувається в три стадії. Перша з них відповідає малим дозам  $\gamma$ - опромінення і обумовлена виникненням водневих центрів. Вони виявляються як у вигляді смуг поглинання в УФ-діапазоні (мал.7 б), так і коливальних смуг поглинання  $\text{H}_{1x}^-$  центрів безпосередньо на довжині хвилі генерації  $\text{CO}_2$ -лазера. Повний розпад  $\text{OH}^-$ -іонів приводить до насичення поглинання на другій стадії залежності  $\alpha(D)$ . Третя стадія зростання  $\alpha$  пов'язана з агрегатизацією електронних центрів забарвлення та утворенням спочатку квазіколоїдальних, а потім колоїдних часток лужного металу.

На відміну від ІЧ - прозорості, лазерна (променева) стійкість галоїдних монокристалів є нечутливою до дії іонізуючої радіації впритул до доз, відповідних третій стадії забарвлювання (див. мал.7 а,1). В основі механізму падіння променевої стійкості матеріалів лежить утворення все тих же колоїдів, що є локальними центрами руйнації кристалів. Необхідно зазначити, що аналогічний ефект спостерігався й в опроміненні кристалічних елементах для пасивних лазерних затворів на основі  $\text{LiF}$  з  $\text{F}_2^-$ -центрами за-



Мал. 7а. Залежність відносних величин порогів пробою  $q$  (1) і коефіцієнтів поглинання  $\alpha$  (2) від дози опромінення кристалів  $\text{KCl}$ .  $\lambda = 10.6$  мкм.

Мал. 7б. Спектри оптичного поглинання кристалів  $\text{KCl}$  в УФ- та ІЧ-діапазонах: вихідний (1);  $\gamma$ -опромінені: 12 Мрад (2), 3 Мрад (3), 120 Мрад (4).

барвлення (гл.3.2). Агрегація ЦЗ з утворенням квазіколоїдальних центрів визначає перехід до стану матеріалу, коли зростання пасивних втрат починає переважати підвищення активних лазерних центрів.

Описані у першій частині роботи механізми зниження радіаційної забарвленості  $A^{1-VII}$ -кристалів виявляються такими, що можуть бути пристосованими для вдосконалення властивостей лазерних ІЧ-матеріалів. Дійсно, перехід від чистих кристалів КСІ до змішаних КСІ-КВг приводить до зниження ефективності утворення стабільних F-центрів, в результаті чого агрегація останніх та виникнення квазіколоїдальних часток відбувається при значно більших дозах радіації. Показано, що з мірою підвищення вмісту  $Vg^-$ -іонів в кристалах КСІ зростання коефіцієнту поглинання  $\alpha$  (10.6 мкм) з дозою неперервно уповільнюється.

Наступна глава 3.3 описує різні механізми зниження радіаційної стійкості сцинтиляторів. Традиційно вважалося, що основні втрати сцинтиляційної ефективності є пов'язаними з утворенням під дією опромінення ЦЗ, поглинаючих в області довжин хвиль випромінювання сцинтилятора. Основний результат цього дослідження – це доказ наявності ще одного каналу втрат, а саме, зменшення квантової ефективності власне люмінесценції.

За допомогою модельних експериментів з радіаційним та електролітичним забарвленням монокристалів CsI доведено, що діркові  $V_2$  і  $V_3$ -центри наводять смуги поглинання в УФ-діапазоні (270-350 нм). Саме у цьому діапазоні лежать смуги збудження люмінесценції в традиційних сцинтиляторах CsI(Na) і CsI(Tl). Тому частина збудження, що відповідає випромінювальній релаксації в екситонних механізмах передавання енергії, не доходить до активаторних центрів, оскільки абсорбується дірковими ЦЗ, що виникають. При цьому природньо, що втрати зростають з підвищенням концентрації V-центрів. В результаті квантова ефективність люмінесценції з дозою опромінення знижується.

У швидкодіючих сцинтиляторах CsI картина дещо інша. Власне, число УФ-сцинтиляцій з мірою зростання дози не зменшується. Однак встановлено, що в результаті радіаційно-стимульованих твердотільних реакцій за участю кисень-вміщуючих домішок, починаючи з  $D=10^4$  рад рівень післясвітіння підвищується. При цьому підсилюється ефект, проілюстрований мал.5, коли частина

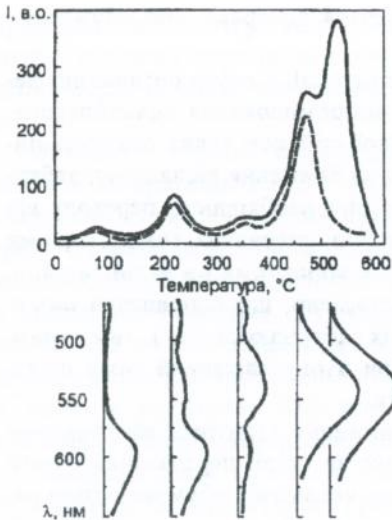
електронних збуджень перехоплюється центрами, що обумовлюють повільне післясвітіння.

Як вже відзначалося, для чистого CsI V-смуги поглинання лежать в діапазоні довжин хвиль випромінювання сцинтилятора. Тому шляхи підвищення радіаційної стійкості таких сцинтиляційних матеріалів повинні спиратися на зниження радіаційної забарвленості. Описані вище уявлення про необхідність переходу від чистих кристалів до змішаних (тобто, легованих гомологічними аніонними домішками) виявляються корисними і в даній ситуації. В дисертації експериментально доведено, що підвищення вмісту  $\text{Br}^-$ -іонів у кристалах CsI знижує їх забарвленість і, тим самим, підвищує радіаційну стійкість. При цьому світловий вихід швидких УФ-сцинтиляцій не змінюється.

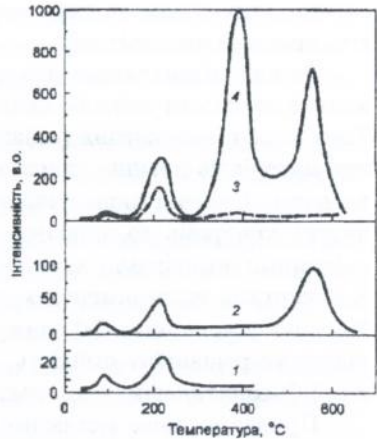
Приведені вище механізми зниження квантової ефективності люмінесценції пов'язані з втратами на стадії передавання енергії до центрів світіння. Ще одна група механізмів обумовлюється радіаційно-стимульованими перетвореннями центрів люмінесценції. Характерним прикладом дії такого роду механізмів є розпад твердого розчину активатора. Такий ефект (див. мал.1) розглянуто для сцинтиляційних кристалів CsI(Na). Захоплення іонами  $\text{Na}^+$  електронів, їх перехід в атомарний стан ( $\text{Na}^0$ ) та наступна агрегація в колоїдальні частки призводить до зменшення числа активаторних центрів. В результаті знижується, як така, ефективність активаторної люмінесценції.

У заключній главі 3.4, на прикладі кристалів  $\text{KMgF}_3$ , описано радіаційні властивості  $\text{ABX}_3$  матеріалів. Одна з інших, мета роботи, заради якої проводились дослідження перовскітних галоїдів, була в узагальненні результатів, одержаних для  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ -матеріалів, на більш широке коло діелектриків. Тому, у доповнення до опису загальних закономірностей та підходів до випромінювальних характеристик матеріалів, вивчались особливості накопичення радіаційних дефектів і запасаання енергії під впливом опромінення в кристалах  $\text{KMgF}_3$ .

В роботі одержані дані про особливості утворення  $\text{F}_1$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2^+$  центрів забарвлення та специфіку їх зникнення з мірою перевищення лімітів термічної стабільності ЦЗ. Встановлено кореляцію між еволюцією ЦЗ та піками ТСЛ в кристалах  $\text{KMgF}_3$ . Разом з тим виявилось, що найбільш високотемпературні піки ТСЛ у кристалах виникають при температурах, коли елементарні центри забар-



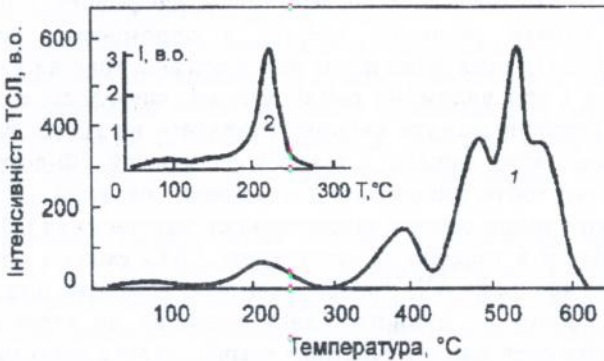
Мал. 8. Криві ТСЛ і спектри термолюмінесценції кристалів  $\text{KMgF}_3$ : вихідного (1) та збагаченого киснем (2).  $X$ ,  $3 \cdot 10^4$  рад,  $20^\circ\text{C}$ .



Мал. 9. Криві ТСЛ кристалів  $\text{KMgF}_3$ , опромінених ультрафіолетом: чистого (1), збагаченого киснем (2); легованих 1 ат.%Eu шляхом введення  $\text{EuF}_3$  (3) та  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (4).  $254 \text{ нм}$ ,  $10^{-5} \text{ Вт/см}^2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 10 хв.

влення вже не спостерігаються (мал.8). Спектральний склад люмінесценції в високотемпературних піках ( $468$  та  $568^\circ\text{C}$ ) відповідає переходам в іонах кисню. Підвищення концентрації кисню в  $\text{KMgF}_3$ , (наприклад, внаслідок високотемпературного відпалу в атмосфері повітря) приводить до підсилення інтенсивності останнього піка. Аналіз структури пастки показав, що вона пов'язана з присутністю іонів кисню.

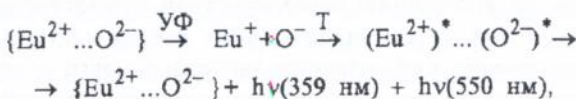
Для підвищення ефективності випромінювального визволення енергії, що запасена при опроміненні, є необхідним введення у кристали додаткових центрів люмінесценції. Експерименти з кристалами  $\text{KMgF}_3$ , легованими іонами рідкоземельних елементів, показали, що оптимальним вибором є домішка  $\text{Eu}$ . Спектр люмінесценції  $\text{KMgF}_3(\text{Eu})$  складається з вузької смуги люмінесценції  $359 \text{ нм}$ , що збуджується фотонами в діапазоні  $240\text{-}320 \text{ нм}$ . Легування здійснювалося за допомогою введення в  $\text{KMgF}_3$  домішок  $\text{EuF}_3$  або  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Виявлено (мал. 9), що наявність  $\text{Eu}^{2+}$ - центрів світіння значно підвищує інтенсивність ТСЛ. При цьому найкращі резуль-



Мал. 10. Криві ТСЛ  $\gamma$ -опромінених зразків  $\text{KMgF}_3(\text{Eu},\text{O})$  - (1) і  $\text{LiF}(\text{Mg},\text{Ti})$  - (2).  $\gamma$ - $^{241}\text{Am}$ , 60 кЕв, 3 рад, 20°C.

тати, тобто максимальний вихід у випромінювальному каналі релаксації енергії, що запасена, досягається у випадку введення в кристали іонів кисню та іонів Європію одночасно. Встановлено оптимальні умови такого змішаного легування. На мал.10 показано криві ТСЛ кристала  $\text{KMgF}_3(\text{Eu},\text{O})$  та відомого в термолюмінесцентній дозиметрії матеріала  $\text{LiF}(\text{Ti},\text{Mg})$ , т.з. ТЛД-100, опромінених та виміряних в однакових умовах. Видно, що кристали  $\text{KMgF}_3(\text{Eu},\text{O})$  мають ефективність ТСЛ майже на два порядки більш високу, ніж традиційний дозиметр ТЛД-100. Це дозволяє розглядати зазначену матрицю як перспективну для створення нових дозиметричних матеріалів.

Додатково слід відзначити, що, не дивлячись на широку заборонену зону ( $E_g=11.8$  еВ), леговані кристали  $\text{KMgF}_3$  виявились чутливими ще й до низькоенергетичного УФ-випромінювання (240-320нм) (див. мал.9). Це означає, що перенесення носіїв заряду до  $\text{Eu}^{2+}$ -центрів світіння здійснюється не через зону провідності, а шляхом тунелювання. Одним з основних механізмів висвітлювання запасеної енергії може бути така послідовність твердотільних перетворень:



що супроводжуються випромінюванням фотонів у видимому діапазоні довжин хвиль. Встановлено також, що федінгу, тобто спонтанної втрати запасеної енергії, в опромінених кристалах  $\text{KMgF}_3(\text{Eu}, \text{O})$ , практично немає при зберіганні кристалів як у темряві, так і при видимому світлі. Взагалі, виявилось, що такого роду матеріали можуть використовуватись не тільки для дозиметрії іонізуючої радіації, а також у селективній УФ-дозиметрії в активному, тобто шкідливому для людини, діапазоні.

Таким чином основні закономірності накопичення ЦЗ та запасеної енергії в галоїдах із структурою  $\text{ABX}_3$  схожі з описаними вище для кристалів  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ . Підсумовуючи, необхідно підкреслити, що (на відміну від лужногалоїдних кристалів, де, якщо матеріал має високу ефективність запасіння енергії, то він є неякісним сцинтилятором, і навпаки) перовскіти на основі  $\text{KMgF}_3$  мають рідкісні властивості, бо на їх основі можливе створення гами матеріалів, придатних як для сцинтиляційних, так і для дозиметричних застосувань.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Здійснено комплекс досліджень радіаційно-стимульованих процесів у діелектриках типів  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$  та  $\text{ABX}_3$ . Отримані результати визначають наукову базу для пошуку нових матеріалів та удосконалення параметрів вже відомих люмінесцентних приймачів та перетворювачів іонізуючого випромінення. Найбільш вагомими висновками можуть бути сформульовані так:

1. На основі абсорбційних та люмінесцентних досліджень  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$  кристалів із збитковою концентрацією точкових дефектів встановлено, що вакансії вносять найбільш вагомий вклад в збільшення радіаційної забарвленості діелектриків. Локалізація електронних збуджень поблизу від вакансійних центрів є причиною появи додаткових смуг екситоноподібної люмінесценції.
2. Доведено, що агрегати вакансій (вакансійні кластери) не впливають на абсорбційні характеристики лужногалоїдних кристалів. У той же час захоплення такими кластерами носіїв заряду підвищує ефективність запасаєння енергії та виявляється основою виникнення високотемпературних піків термостиму-

- льованої люмінесценції. Аномалії параметрів цих піків обумовлені локальними перебудовами структури пасток.
3. Встановлено, що легування кристалів  $A^{I}B^{VII}$  гомологічними аніонами ускладнює формування стабільних центрів забарвлення. Механізм виявленого ефекту ґрунтується на уявленнях щодо зменшення областей розбігу первинних F-H пар в нерегулярній ґратці змішаних кристалів. Одержані данні про природу радіаційного та механічного зміцнення змішаних кристалів.
  4. Розраховані зміни спектрів оптичного поглинання кристалів CsI, що містять колоїдні частки лужних металів: Li, Na, K, Rb, Cs. Моделювання процесу радіаційного розпаду твердих розчинів методом електролітичного забарвлення легуваних гомологічними катіонами кристалів CsI показало збіг розрахункових та експериментальних даних.
  5. Запропонована феноменологічна модель накопичення центрів забарвлення, що враховує виникнення стабільних центрів забарвлення не тільки у регулярних вузлах кристалічної ґратки, а також і на вакансійних дефектах. Описування враховує також зародження нових дівакансій внаслідок рекомбінації F- та  $V_2$ -центрів забарвлення.
  6. На основі комплексного аналізу спектрально-кінетичних характеристик швидкої УФ-люмінесценції CsI у діапазоні температур 77-550 К при збудженні рентгенівським, синхротронним,  $\gamma$ -випромінюванням, а також електронами сильноточкового прискорювача, запропоновано механізм явища. Механізм опирається на найбільш важливий експериментальний факт – відсутність фотозбудження УФ-свічення впритул до енергії  $\sim 25$  eV, що набагато перевищує енергію забороненої зони.
  7. Показано, що легування кристалів CsI гомологічними аніонними домішками дозволяє варіювати як спектральним, так і кінетичними характеристиками швидкої УФ-люмінесценції. Встановлено, що перехід від чистих до змішаних кристалів CsI-CsBr приводить до прискорення висвітлювання сцинтиляційного імпульсу. Ефект посилюється із зростанням температури та вмісту гомологічних аніонів. Досліджені особливості збудження швидкої УФ-люмінесценції у кристалах CsI(Rb).

8. Виявлено і класифіковано основні фактори, що визначають природу виникнення повільних компонентів люмінесценції (післясвічення) у швидких сцинтиляторах на базі CsI. Показано, що визначну роль відіграють оптичні переходи в іонах кисню у кристалічній ґратці. Встановлено, що післясвітіння, обумовлене випромінювальною релаксацією екситонів, поблизу від збиткових вакансій, поступово зменшується з поверненням до рівноважної концентрації вакансій.
9. Одержано данні відносно характеристик сцинтиляцій в йодідах цезію, легованих полівалентними іонами Ca, Ba, Sb, Bi. В усіх типах кристалів здійснюється механізм непрямой екситонної люмінесценції, аналогічний відомому у сцинтиляторах CsI(Na). Час висвітлення сцинтиляційного імпульсу відповідає мікросекундному діапазону. Виявлено співвідношення висвітлювальних переходів у двох- та тривалентних станах іонів Sb і Bi та можливості їх змінення в залежності від умов термічної обробки кристалів.
10. Розроблено новий швидкий сцинтиляційний матеріал  $KMgF_3(Se)$ . Кристали висвітлюють в області спектру (360 нм), придатній для реєстрації за допомогою фотоелектронних помножувачів. Час гасіння люмінесценції складає  $\sim 27$  нс. Досліджено природу центрів свічення. Встановлено механізми передавання енергії до таких центрів.
11. Запропоновано фізичний механізм радіаційно-наведеного зниження ІЧ-прозорості матеріалів для лазерної ІЧ-оптики. Визначена стабільність змінення механізмів втрат із підвищенням дози іонізуючого опромінення. Показано, що змішані кристали у полях радіації мають підвищену променеву стійкість. Виявлено особливості радіаційної корозії поверхні ЛГ кристалів, що обумовлюють додаткове зростання втрат ІЧ-прозорості.
12. Досліджено специфіку агрегації та взаємних перетворень центрів забарвлення у пасивних лазерних затворах на основі  $\gamma$ -опроміненних кристалів LiF. Показано, що променева міцність матеріалу обмежується утворенням квазіколоїдних часток лужного металу.
13. Запроваджено комплексні дослідження механізмів втрат радіаційної стійкості сцинтиляційних кристалів із структурами типів  $A^{IV}B^{VII}$  і  $ABX_3$ . Доведено, що поряд з традиційним механізмом зниження сцинтиляційної ефективності, обумовле-

ним зменшенням прозорості в області емісії фотонів, є й інший канал радіаційно-стимульованих втрат: зниження квантової ефективності люмінесценції в опромінених кристалах. Встановлено механізми таких втрат: по-перше, – реабсорбція частини збудження активаторного світіння дірковими центрами забарвлення, по-друге, – радіаційно-стимульований розпад твердого розчину активатора в легованих сцинтиляторах.

14. Виявлено, що кристал  $\text{KMgF}_3$  є високоефективним запам'ятовуючим матеріалом. Основна частина енергії іонізуючого опромінення запасасться на стабільних пастках і висвітлюється у надвисокотемпературних піках (468 і 568 °C). Визначено природу центрів захоплення. Показано, що збагачення кристалу домішкою кисню сприяє поліпшенню умов запасання енергії. Підібрані умови легування  $\text{KMgF}_3$  домішками Європію та Кисню, що забезпечують оптимальне співвідношення між центрами захвату та світіння. Виявлено, що ефективність реєстрації іонізуючих та УФ-випромінень складнолегованими кристалами на основі  $\text{KMgF}_3$  значно перевищує аналогічний параметр існуючих термолюмінесцентних дозиметрів.

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ПО МАТЕРІАЛАХ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гектин А.В., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. Влияние  $\gamma$ -облучения на коэффициент поглощения щелочногалоидных монокристаллов на длине волны излучения  $\text{CO}_2$ -лазера // Квант. электроника.-1981.-т.8, N 10.-с.2237-2239.
2. Гектин А.В., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. Влияние радиационных дефектов на прозрачность щелочногалоидных монокристаллов в среднем ИК-диапазоне // Вопр. атомн. науки и техн., сер. физ. рад. поврежд. и рад. материаловед.-1982. -в.3(22). -с.58-60.
3. Панова А.Н., Ширан Н.В., Шахова К.В., Науменко Н.М., Захарин Я.А. Сцинтилляционный кристалл на основе цезия иодистого. Авт. свид. N 196187, 1967. БИ СССР.-1983.-N45.
4. Ширан Н.В. О природе центров свечения в монокристаллах иодистого цезия, активированного натрием // в сб. Научно-техн. прогресс в хим. и газ. промышл. -Харьков. -1970. -с.106-108.

5. Гектин А.В., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. Влияние металлических включений на прозрачность кристаллов КСl в ИК-диапазоне // О.и С. -1984. -т.56, N 3, -с.544-545.
6. Гектин А.В., Птицын Г.В., Розенберг Г.Х., Ширан Н.В. Оптическое поглощение кристаллов NaCl в области V-полос при изотермическом отжиге // О.и С.-1984. - т.57, N4. -с.750-752.
7. Буравлева М.Г., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. Оптические и механические свойства  $\gamma$ -облученных твердых растворов KCl-KBr // УФЖ. -1984.-т.29, N 11.-с.1710-1713.
8. Гектин А.В., Птицын Г.В., Розенберг Г.Х., Ширан Н.В. Междоузельные дислокационные петли в кристаллах NaCl // УФЖ. - 1984.- т.29, N 8.- с.1208-1212.
9. Гектин А.В., Красовицкая И.М., Ширан Н.В. Образование вакансий при пластической деформации KCl // ФТТ.-1984. - т.26, N 8. - с.2515-2517.
10. Гектин А.В., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. О природе поглощения в области излучения CO<sub>2</sub>-лазера и лазерного разрушения кристаллов KCl на первой стадии радиационного окрашивания // ЖПС.- 1985.- т.42, N4.- с.648-649.
11. Гектин А.В., Ширан Н.В. Роль дислокаций и точечных дефектов в накоплении и взаимном превращении V-центров в KCl // УФЖ. -1985.- т.30, N 5.- с.775-779.
12. Гектин А.В., Забара А.С., Ширан Н.В. Дислокационные эффекты в термостимулированной люминесценции щелочногалоидных кристаллов // ФТТ.-1985.- т.27, N 11.- с.3267-3269.
13. Гектин А.В., Серебрянный В.Я., Ширан Н.В. Изменение концентрации точечных дефектов при аннигиляции дислокационных диполей // УФЖ. -1986. -т.31, N3. - с.412-415.
14. Гектин А.В., Смушкова В.И., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. Особенности агрегатизации примеси в кристаллах KCl-Eu // УФЖ. -1986. -т.31, N 8. -с.1232-1234.
15. Гектин А.В., Чаркина Т.А., Ширан Н.В. Особенности радиационного окрашивания щелочногалоидных кристаллов при повторном облучении // в сб. Иссл. в области рад. материаловед. орг. и неорг. веществ. - Ленинград: изд. ЛТИ. - 1986.- с.54-57.
16. Серебрянный В.Я., Гектин А.В., Ширан Н.В. Модель накопления центров окраски в ионных кристаллах // УФЖ. - 1988. - т.33, N 4. -с.590-592.

17. Гектин А.В., Ширан Н.В. Преобразование энергетических ловушек в кристалле КСl при пластической деформации // ФТТ.-1986.- т.28, N12. с.3750-3752.
18. Гектин А.В., Смушкова В.И., Ширан Н.В. Роль вакансионных кластеров в термостимулированной люминесценции щелочногалоидных кристаллов // О.и С.-1987.-т.63, N2. - с.314-317.
19. Гектин А.В., Дзенис Я.Я., Ширан Н.В. Роль дефектов в люминесценции кристаллов КСl // О.и С.- 1988.- т.65, N4. - с.921-924.
20. Гектин А.В., Красовицкая И.М., Серебрянный В.Я., Ширан Н.В. Вакансионные кластеры в пластически деформированных кристаллах // ФТТ.-1988.- т.30, N4 .- с.964-969.
21. Гектин А.В., Ширан Н.В. Центры захвата вакансионного типа в щелочногалоидных кристаллах // ФТТ. - 1988.- т.30, N5. -с.1507-1509.
22. Гектин А.В., Перепечай М.П., Ширан Н.В. Лазерная спектроскопия  $\gamma$ -облученных кристаллов КСl в области 10-10.8 мкм // ЖПС.- 1988.- т.48, N 5. - с.814-816.
23. Гектин А.В., Гладких М.В., Ширан Н.В. Центры окраски и механическое упрочнение кристаллов LiF // УФЖ. - 1988. -т.33, N 7. -с.1099-1101.
24. Гаврилов В.В., Гектин А.В., Ширан Н.В. Излучательная релаксация экситонов вблизи точечных дефектов в кристаллах KI // О. и С.- 1989.- т.66, N2.- с.322-325.
25. Гектин А.В., Чаркина Т.А., Ширан Н.В., Серебрянный В.Я. Оптическое поглощение коллоидов в легированных кристаллах CsI // О.и С.- 1989.- т.67, N5.- с.1075-1077.
26. Гаврилов В.В., Гектин А.В., Ширан Н.В., Чаркина Т.А. Быстрая ультрафиолетовая люминесценция кристаллов CsI // О.и С. -1989.- т.66, N5.- с.961-962.
27. Гаврилов В.В., Гектин А.В., Ширан Н.В. Высокотемпературная экситоноподобная люминесценции кристаллов CsI // Письма в ЖЭТФ .- 1989.т.15, N8.- с.27-29.
28. Ширан Н.В. Ультрафиолетовая люминесценции смешанных щелочногалоидных кристаллов // Материалы II Всес. конф. "Физика диэлектриков и полупроводников". -г. Ош: изд. ГПИ Кирг. ССР. - 1989. ч.I. - с.48-51.
29. Гектин А.В., Дудчик Ю.И., Ширан Н.В., Шкадаревич А.П. Особенности преобразования центров окраски в пассивных лазерных затворах на основе LiF при термическом отжиге // О.и С.- 1990.- т.68, N1.-с.101-104.

30. Gektin A.V., Gorelov A.I., Rykalin V.I., Selivanov V.I., Shiran N.N., Vasilchenko V.G. CsI - based scintillators in  $\gamma$ -detection system // NIM.-1990.- v.294A, N3.- p.591-594.
31. Гектин А.В., Ширан Н.В., Чаркина Т.А., Серебрянный В.Я. Кудин А.М.. Роль вакансионных дефектов в люминесценции кристаллов CsI // О.и С.- 1992.- т.72, N5.- с.1061-1063.
32. Belsky A.N., Vasil'ev A.N., Mikhailin V.V., Gektin A.V., Shiran N.N., Rogalev A.L., Zinin E.I. Time-resolved XEOL spectroscopy of new scintillators based on CsI // Rev.Sci.Instrum. - 1992.-v.63(1). - p.806-809.
33. Gektin A.V., Serebryanny V.Ya., Shiran N.V. Point defect interaction and vacancy cluster formation in alkali halide crystals // Phys. Stat. Sol. -1992.- v.134A. - p.351-358.
34. Gektin A.V., Shiran N.V., Shlyakhturov V.V., Charkina T.A., Vasetsky S.I., Mitichkin A.I.. Radiation stability and afterglow problem for fast CsI scintillators // in Heavy scintillators for scientific and industr. appl. // Proc. "Crystal 2000" Int. Workshop. -Chamonix, France. -1992.- p.493-498.
35. Gektin A.V., Shiran N.V., Belskiy A.N., Vasil'ev A.N. Fast UV scintillations in CsI crystals // Nucl. Tracks Radiat. Meas. -1993.-v.21, N 1.- p.11-13.
36. Shiran N.V., Charkina T.A., Vasetsky S.I., Goriletsky V.I., Shlyakhturov V.V., Mitichkin A.I.. Radiation damage and afterglow of fast CsI type scintillators // Nucl. Tracks Radiat. Meas. -1993.-v.21, N1.-p.107-108.
37. Shiran N.V., Komar' V.K., Shlyakhturov V.V., Gektin A.V., Ivanov N.P., Kornienko V.A., Krasovitskaya I.M., Nesterenko Ya.A. Radiation effects in pure and Re doped KMgF<sub>3</sub> crystals // Rad. Eff. and Defects in Solids.-1995.-v.136, N1-4.- p.197-200.
38. Gektin A.V., Komar V.K., Shiran N.V., Krasovitskaya I.M., Ivanov N.P., Nesterenko Yu.A., Shlyakhturov V.V., Kornienko V.A. Radiation damage of pure and doped KMgF<sub>3</sub> crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci.- 1995.- v.42, N4. - p.311-314.
39. Gektin A.V., Shiran N.V., Krasovitskaya I.M., Shlyakhturov V.V. The effect of bi- and trivalent cation impurities on luminescence of CsI // IEEE Trans. Nucl. Sci.- 1995.- v.42, N4. - p.285-287.
40. Shiran N.V., Gektin A.V., Komar V.K., Krasovitskaya I.M., Shlyakhturov V.V. Thermoluminescence of KMgF<sub>3</sub>(RE) crystals // Radiat. Meas. -1995.-v.24, N 4. -p.435-437.

41. Gektin A.V., Komar' V.K., Shlyakhturov V.V., Shiran N.V. Pure and Ce-doped  $\text{KMgF}_3$  scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. Symp. Abstr. -S.Fr., USA. -1995. -NSS36-10.
42. Gektin A.V., Serebryanny V.Ya., Shiran N.V. Point defect interaction in alkali halide crystals // Rad. Eff. and Defects in Solids -1995. -v.134. -p.411-415.
43. Komar' V.K., Ivanov N.P., Nesterenko Yu.A., Gektin A.V., Shiran N.V. Growth and study of properties of pure and RE-doped  $\text{KMgF}_3$  crystals // J. Crystal Growth. - 1996. -v.166.- p.419-422.
44. Shiran N.V., Komar' V.K., Gektin A.V., Krasovitskaya I.M., Vinograd E.L. Energy transfer in RE-doped fluoroperovskites // Proc. Int. Conf. Inorg. Scintillators and Appl. (SCINT'95). - Delft, Netherlands.- 1996. -p.352-354.
45. Gektin A.V., Shiran N.V., Shlyakhturov V.V., Belsky A.N. Development of fast scintillators on the basis of CsI doped homological impurities // Proc. Int. Conf. Inorg. Scintillators and Appl. (SCINT'95). - Delft, Netherlands.- 1996.- p.415-418.
46. Gektin A.V., Shiran N.V., Makhov V.N., et al. Relaxation of electronic excitation in wide bandgap insulators // Proc. Int. Conf. Inorg. Scintillators and Appl. (SCINT'95).- Delft, Netherlands. -1996.- p.118-126.
47. Gektin A.V., Shiran N.V., Shlyakhturov V.V. Combined detectors on the CsI crystals // Funct. mater. -1996. -v.3, N 1. -p.117-119.
48. Becker J., Bouttet D., Shiran N.V., Belsky A.N., Gektin A.V., Zimmerer G. Time resolved luminescence spectroscopy of wide bandgap insulators // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. -1996. -v.79. -p.99-102.
49. Shiran N.V. Fast UV-scintillators in mixed CsI-CsBr single crystals // Funct. mater. -1996. -v.3, N 4. -p.571-573.
50. Shiran N.V. Energy storage in  $\gamma$ -irradiated CsI crystals // Funct. mater. -1997. -v.4, N 1. -p.35-37.
51. Shiran N.V. Luminescence excitation spectra of mixed CsI-based crystals // Funct. mater. -1997. -v.4, N1. -p.38-40.
52. Shiran N.V. Electron color centers in pure and doped CsI crystals // Funct. mater. -1997. -v.4, N 1. -p.41-43.
53. Shiran N.V. Thermostimulated luminescence of UV exposed  $\text{KMgF}_3(\text{Eu})$  // Funct. mater. -1997. -v.4, N2.

**Shiran N.V. Radiation-induced processes in dielectric transformers of ionizing radiation.**

Thesis on search of the scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 - the physics of semiconductors and insulators. Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 1997.

53 scientific publications containing studies of radiation-induced processes in wide-gap dielectrics of  $A^I B^{VII}$  and  $ABX_3$  structure used as ionizing radiation detectors and transformes are defended. Physical processes controlling spectral and kinetic characteristics of halide scintillators and phosphors have been ascertained. The nature of radiation damage has been determined for laser and scintillation materials. Regularities defining the color centers accumulation and energy storage in dielectric radiation transformers have been established. Principles of search for new materials suitable to be used in ionizing and UV radiation thermostimulated dosimetry have been developed.

**Ширан Н.В. Радиационно-стимулированные процессы в диэлектрических преобразователях ионизирующего излучения.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 1997.

Защищаются 53 научные работы, которые содержат результаты исследований радиационно-стимулированных преобразований диэлектрических детекторов и преобразователей ионизирующих излучений со структурой  $A^I B^{VII}$  и  $ABX_3$ . Установлены физические процессы, контролирующие спектрально-кинетические характеристики галоидных сцинтилляторов и фосфоров. Определена природа радиационной нестабильности лазерных и сцинтилляционных материалов. Выявлены закономерности накопления центров окраски и запасаения энергии в облученных диэлектрических преобразователях излучений. Разработаны принципы поиска новых материалов для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующей и УФ-радиации.

**Ключові слова:** радіаційна стійкість,  $A^I B^{VII}$  - кристали, перовскіти, сцинтилятори, дозиметри, центри забарвлення.

Підписано до друку "19" травня 1997 р. Формат 60×84 1/16

Тираж 100 прим.

Ротапринт Інституту монокристалів НАН України  
310001, Харків, пр.Леніна, 60.



As 31.002

100180

AB 37.852