Учреждение Российской академии наук
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

УДК 535.37

Шендрик Роман Юрьевич

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математический наук

научный руководитель – доктор физико-математических наук
Раджабов Е. А.

Иркутск-2011

Содержание

Введение **5**

Глава I. Сцинтилляционный процесс в неорганических сцинтилляторах и их свойства (литературный обзор) **12**

1.1 Сцинтилляционный процесс 12

1.1.1 Конверсионные процессы 13

1.1.2 Генерация, релаксация и термализация электронно-дырочных пар 17

1.1.3 Образование дефектов и процессы переноса возбуждения 17

1.1.4 Миграционный этап. Перенос энергии от кристаллической решетки к центрам свечения. 21

1.1.5 Люминесценция 32

1.2 Сцинтилляционные материалы. 35

1.2.1 Применение сцинтилляционных материалов. 35

1.2.2 Сцинтилляционные характеристики. 37

Выводы к первой главе 43

Глава II. Экспериментальная методика **44**

2.1 Объекты исследования 44

2.1.1 Определение содержания примеси методом ИСП-МС 44

2.2 Исследование амплитудно-импульсных спектров 45

2.2.1 Амплитудно-импульсные спектры 46

2.3 Спектроскопия с временным разрешением 50

2.4 Температурные зависимости свечения и термолюминесценция. 53

Выводы к второй главе 55

Глава III. Сцинтилляционные свойства и спектроскопия с временным разрешением кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Pr^{3+} и Ce^{3+}. **56**

3.1 Сцинтилляционные свойства кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Ce^{3+} и Pr^{3+}. 56

3.1.1 Температурные зависимости светового выхода. . . . 57
3.1.2 Обсуждение результатов. 62
3.2 Спектроскопия с временным разрешением кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Pr^{3+} и Ce^{3+} 68
3.2.1 CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные Pr^{3+} 68
3.2.1.1 Времена затухания. 75
3.2.2 Кристаллы CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные ионами Ce^{3+}. 77
3.2.3 Обсуждение результатов. 78
3.2.3.1 CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные ионами Pr^{3+}. 78
3.2.3.2 Кристаллы CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные Ce^{3+}. 87
Выводы к третьей главе 91

Глава IV. Механизм последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+} **92**
4.1 Экспериментальные результаты 92
4.2 Обсуждение результатов. 106
Выводы к четвертой главе 122

Заключение **123**

Список иллюстраций **127**

Список таблиц **133**

Библиография **134**

Используемые сокращения

АЛЭ	авто-локализованный экситон
ЩГК	щелочно-галоидные кристаллы
Re	редкоземельные элементы
ТСЛ	термостимулированная люминесценция
ТЛ	термолюминесценция

Введение

Объект исследования и актуальность темы. За последние два десятилетия многие материалы, активированные ионами редкоземельных элементов, нашли свое применение в качестве сцинтилляционных детекторов [1], [2]. На сегодняшний день наиболее перспективными являются кристаллы, активированные ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}. Сцинтилляторы могут использоваться в различных областях человеческой деятельности: в физике высоких энергий (в детекторах на ускорителях), медицина (PET и SPECT томография), системы безопасности и пр.. Еще одним перспективным направлением для применения сцинтилляционных кристаллов, активированных примесями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+}, являются гамма-каротажные исследования [3]. В настоящее время для гамма-каротажа широко применяют детекторы на основе NaI-Tl, однако, у таких материалов есть существенные недостатки, такие как плохая температурная стабильность светового выхода и высокая гигроскопичность. Поэтому сегодня в качестве новых материалов для гамма-каротажа могут рассматриваться негигроскопичные кристаллы, активированные ионами церия [3], [4] и празеодима, которые лишены перечисленных выше недостатков [1].

Исследования кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редкоземельных элементов, проводятся уже более пятидесяти лет, и связаны, например, с применением этих кристаллов в качестве материалов для лазерных сред [5]. Обнаруженное в BaF_2 быстрое свечение ($\tau < 1$ нс) открыло новую сферу применения фторидов в качестве быстрых сцинтилляторов [6]. Однако помимо быстрой компоненты наблюдается интенсивная «медленная» компонента, связанная со свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ) [7]. Одним из возможных способов ее подавления является активация кристаллов фтористого бария ионами редкоземельных элементов. Активаторы – ионы редких земель – характеризуются двумя системами излучательных переходов – разрешенными переходами с d-оболочки на f- оболочку и запрещенными переходами меж-

ду уровнями f-оболочки. Разрешенные переходы имеют время затухания свечения порядка десятков наносекунд, а значения τ для запрещенных переходов располагаются в микро-миллисекундном диапазоне времен. Для практического применения данных кристаллов в качестве быстрых сцинтилляторов важны разрешенные 5d-4f переходы. Активно исследовались сцинтилляционные свойства кристаллов BaF_2, активированных ионами Ce^{3+}. В частности, этот материал рассматривался в качестве потенциального сцинтиллятора для гамма-каротажных исследований [8]. Перспективным является использование в качестве активатора ионов Pr^{3+}, так как в исследуемых материалах наблюдается свечение, связанное с разрешенными d-f излучательными переходами в ионах Pr^{3+} [9].

Существенной проблемой, которая мешает широкому использованию щелочно-земельных фторидов в качестве сцинтилляторов, является низкий световой выход. Причины падения светового выхода после активации ионами редкоземельных элементов на сегодняшний день до конца не изучены. Уменьшение светового выхода связано с механизмом передачи возбуждения от первичных электронов и дырок, образующихся в кристалле при поглощении им кванта высокой энергии, к центрам свечения (редкоземельным ионам). Таким образом, для разработки новых сцинтилляционных материалов необходимо понять механизмы переноса энергии возбуждения от кристаллической решетки к примесным центрам.

Целью данного исследования является выяснение возможности практического применения этих кристаллов в качестве сцинтилляторов для гамма-каротажа, а также определение возможных механизмов передачи возбуждения от кристаллической решетки к центрам свечения. В связи с актуальностью рассмотренных выше проблем была поставлена задача: провести исследования сцинтилляционных свойств кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} с различными концентрациями (от 0,01 мол.% до 1 мол. %), провести измерение и изучение спектров с временным разрешением, изучить особенности низкотемпературной термолюминесценции этих кристаллов.

Научная новизна:

- Были впервые измерены сцинтилляционные свойства кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных различными концентрациями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+}, такие как световой выход, температурная зависимость светового выхода и энергетическое разрешение.
- Впервые с использованием различных спектроскопических методов исследования было проведено сравнение, механизмов переноса возбуждения от кристаллической решетки к ионам активатора в щелочно-земельных фторидах, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}.
- Впервые был обнаружен перенос возбуждения от off-центровых экситонов (свечение в области 5,5-5,7 эВ), которые стабильны при температурах ниже 140 K, на ионы Pr^{3+} в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} при низких температурах.
- В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+}, был обнаружен значительных вклад дырочных V_{kA} центров в процесс переноса возбуждения на активатор.

Практическая значимость работы: Результаты представляют практический интерес в плане разработки детекторов для гамма-каротажа на основе сцинтилляционных кристаллов SrF_2-Pr^{3+}, SrF_2-Ce^{3+} и BaF_2-Pr^{3+}, которые обладают рядом преимуществ перед используемыми на данный момент в этой области сцинтилляторами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Различие в температурной стабильности светового выхода кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}, вызвано отличием в механизмах переноса возбуждения на ионы активатора. В кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}, преобладает экситонный перенос энергии, что приводит к значительному уменьшению светового выхода с увеличением температуры выше комнатной. В кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}, экситоны при комнатной температуре не участвуют в переносе возбуждения на ион активатора,

так как не происходит перекрытия 4f-5d полос поглощения ионов Pr^{3+} и свечения экситонов. Это обуславливает высокую температурную стабильность светового выхода в данных материалах.

2. В кристаллах SrF_2-Pr^{3+} и CaF_2-Pr^{3+} происходит перенос возбуждения от off-центровых экситонов, максимум полосы люминесценции которых находится в области 5,5 – 5,7 эВ, к ионам Pr^{3+}. Данный перенос осуществляется при температурах до 140 K, так как при более высоких температурах происходит термическое тушение этих экситонов.

3. В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+}, доминирующим механизмом переноса энергии на ионы активатора является последовательный захват сначала электрона ионом Pr^{3+} с образованием центра Pr^{2+}, а потом дырки, с образованием центра Pr^{3+*} и последующей излучательной рекомбинацией. Наблюдается два конкурирующих процесса: «быстрый» электрон-дырочный захват – когда ион активатора последовательно захватывает «горячие» электрон и дырку, и «задержанный» электрон-дырочный захват – когда ион активатора захватывает «горячий» электрон, а дырка попадает на активатор через дырочные V_{kA} и V'_{kA} центры. При этом, эффективность второго процесса выше в данных кристаллах.

Апробация работы и публикации: Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международных конференциях «Inorganic scintillators and their application 2007 (SCINT 2007) (Винстон-Салем, США, 2007 г.), SCINT 2009 (Чеджу, Ю. Корея, 2009 г.); Международной конференции Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (Eurodim 2010 г.) (Печ, Венгрия, 2010); Международном симпозиуме «13th conference on Radiation physics and Chemistry of condensed matter" (Томск, Россия, 2006 г.); Международная конференция "14th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials (RPC-14)" (Астана, Казахстан, 2009 г.); Международные симпозиумы XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Иркутск, Россия, 2007 г.) и XIV Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Санкт-Петербург, Россия, 2010); X международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2006» (Иркутск, Россия, 2006 г.); XI международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2008» (Иркутск, Россия, 2008 г.); XII международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2010» (пос. Хужир, Россия, 2010 г.); Всероссийская Байкальская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по наноструктурным материалам (Иркутск, Россия, 2009 г.); Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, Россия, 2009 г.); Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, Россия, 2011 г.). Диссертант принимал участие как исполнитель по следующим грантам и проектам, включающим материалы диссертационной работы:

- Грант РФФИ № 07-02-01057-а по теме: «Процессы преобразования энергии синхротронного и ионизирующего излучения во фторидных кристаллах с примесями, не имеющими собственных полос поглощения»;
- Грант РФФИ № 11-02-00717-а по теме: «Процессы преобразования

энергии синхротронного и ионизирующего излучения в 5d-4f люминесценцию редкоземельных ионов во фторидных кристаллах»;

- Государственный контракт № П1243 на выполнение поисковых научно исследовательских работ для государственных нужд от 7 июня 2010 года.

Результаты по теме диссертации опубликованы в 14 научных публикациях в российских и зарубежных изданиях. В том числе 6 работ в ведущих отечественных и иностранных журналах, рекомендованных ВАК. Личный вклад автора. Интерпретация и формулировка результатов экспериментальных исследований и соответствующих защищаемых положений в существенной мере сделана автором. Объем и структура работы. Диссертация изложена на 147 страницах, иллюстрирована 47 рисунками и 9 таблицами, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 121 наименование.

Краткое содержание диссертации

Введение содержит общую характеристику работы, обоснование постановки задачи и краткую аннотацию диссертации.

В первой главе представлен краткий обзор литературы по сцинтилляционному механизму и сцинтилляционным свойствам неорганических кристаллов.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, которые применялись в данной работе.

В первой части третьей главы представлены результаты исследования сцинтилляционных свойств кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами церия и празеодима. Во второй части третьей главы проводится исследование спектров с временных разрешением, измеренных при импульсном рентгеновском и синхротронном возбуждении.

В четвертой главе представлены результаты исследований кривых термолюминесценции и температурных зависимостей интенсивностей све-

чения в температурном интервале от 80 K до 300 K кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}. Проводится обсуждение механизмов последовательного электрон-дырочного захвата в исследуемых материалах.

В заключении приводятся основные научные выводы, полученные в данной работе.

Глава I
Сцинтилляционный процесс в неорганических сцинтилляторах и их свойства (литературный обзор)

Вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения, называются сцинтилляторами. Со сцинтилляционными материалами были связаны открытия рентгеновских лучей и других типов ионизирующего излучения. На сегодняшний день большой интерес представляет изучение неорганических сцинтилляторов. Перспективным направлением исследования является изучение сцинтилляторов, активированных редкоземельными примесями Pr, Ce и Eu, так как такие сцинтилляторы обладают высоким световым выходом, а материалы, активированные ионами Pr и Ce, имеют малое время затухания свечения [1, 2].

Основной целью при исследовании сцинтилляционных материалов является изучение процессов преобразования энергии ионизирующего излучения, попадающего в сцинтиллятор, в энергию люминесцентного свечения. Такие исследования важны для разработки новых, более эффективных детекторов. В данной главе будут рассмотрены основные процессы, происходящие в сцинтилляторах.

1.1 Сцинтилляционный процесс

Сцинтилляционный процесс начинается в кристалле с момента поглощения частицы ионизирующего излучения. Эта частица вызывает изменения в основной кристаллической решетке и практически не затрагивает примесные центры. Если частица заряжена, то она передает энергию электронам кристалла посредством кулоновского взаимодействия.

Это происходит до того момента, пока частица полностью не потеряет всю свою энергию. В случае поглощения гамма частицы, энергия теряется в процессах рассеяния на электронах, рождении электрона, что приводит к частичному или полному поглощению частицы. Следующим этапом является образование быстрых электронов, которые далее возбуждают решетку с образованием электронов и дырок. Таким образом, возбуждение переносится на центры свечения, а заключительным этапом сцинтилляционного процесса является короткая вспышка света, сцинтилляция.

В сцинтилляционном процессе выделяют три основные стадии [6, 10]. Схематически их можно изобразить представленной диаграммой (рис. 1.1) [11, 12]. Первым этапом сцинтилляционного процесса является конверсионный процесс, в котором энергия падающего излучения или частиц преобразуется в большое количество электрон-дырочных пар. Этот процесс состоит из взаимодействия излучения с веществом кристалла, образования, релаксации и последующей термализации электронов и дырок. Вторым этапом является образование дефектов и процессы переноса энергии от электрон-дырочных пар на центры свечения. Третьим этапом является девозбуждение центра свечения, то есть собственно люминесценция сцинтиллятора. Рассмотрим данные процессы более подробно.

1.1.1 Конверсионные процессы

Начальным этапом в рассмотрении сцинтилляционного процесса является взаимодействие частицы ионизирующего излучения со сцинтиллятором. Происходит процесс поглощения энергии ионизирующей частицы веществом сцинтилляционного материала. Для описания этого процесса воспользуемся следующим выражением [13]:

$$\frac{I}{I_0} = exp(-\mu x), \tag{1.1}$$

где μ является коэффициентом линейного поглощения, а I_0 и I – соответственно число падающих и прошедших через кристалл толщиной x

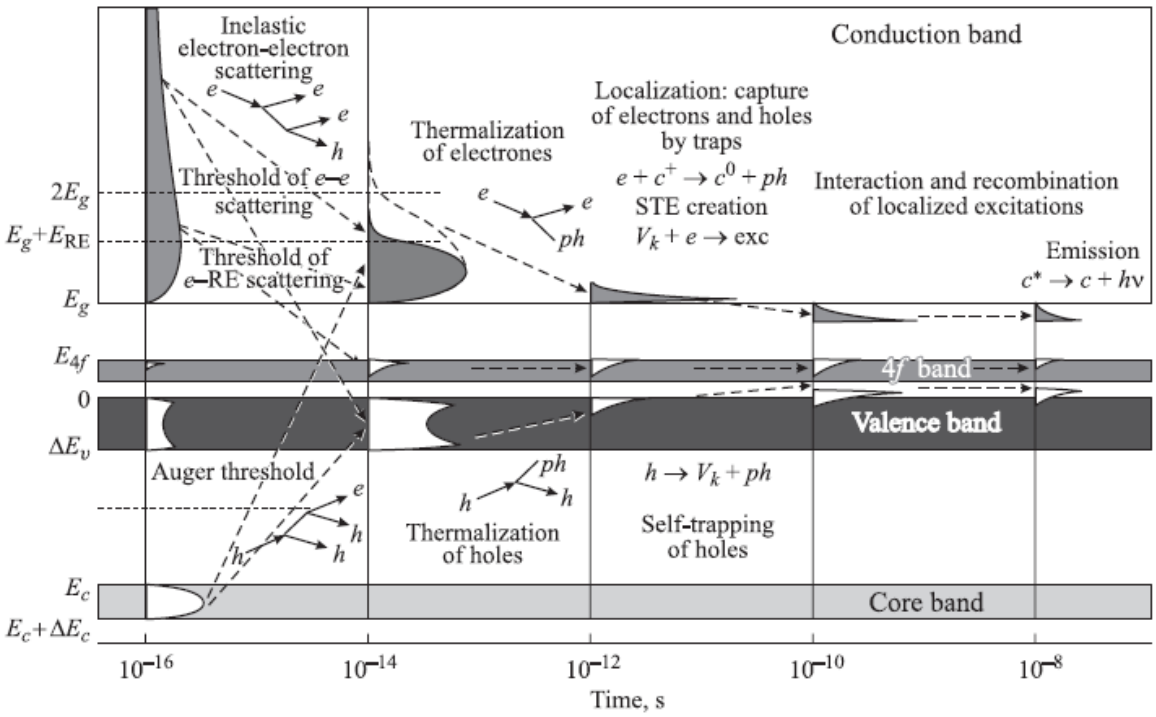

Рис. 1.1. Схематическое представление сцинтилляционного процесса в неорганических материалах [11]

частиц.

Рассмотрим взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Существует три основных механизма взаимодействия при сравнительно низких энергиях частиц, попадающих в сцинтиллятор (< 10 МэВ): фотоэффект, Комптон-эффект и рождение пар. Все эти эффекты приводят к частичному или полному поглощению кванта ионизирующего излучения. В фотоэффекте происходит взаимодействие гамма-кванта в основном с электронами K и L оболочек, небольшой вклад в фотоэффект дают и электроны с M-оболочки, но он крайне мал. Полная энергия передается связанному электрону, и он выбивается из оболочки. Схематически этот процесс изображен на рис. 1.2 [14, 15], где представлен процесс фотоэффекта для кристалла NaI-Tl. Поглощенный гамма-квант взаимодействует с внутренними электронными оболочками атома йода. Наибольший вклад дают электроны с K-оболочки. В результате фотоэффекта электрон вылетает из атома, электроны с более высоких оболочек «занимают»

место вылетевшего электрона, процесс сопровождается рентгеновским излучением.

Для кванта с энергией E, сечение взаимодействия k с атомом, имеющим зарядовое число Z, пропорционально:

$$k = \frac{Z^n}{E^{3,5}}, \tag{1.2}$$

где n лежит в интервале между 4 и 5. Из формулы (1.2) видно, что наиболее эффективно взаимодействие происходит с тяжелыми атомами или в случае малой энергии падающего излучения. Вероятность поглощения увеличивается с уменьшением энергии падающих квантов до тех пор, пока энергии падающего фотона будет недостаточно для того, чтобы возбудить электрон К-оболочки.

При энергиях гамма-кванта выше 100 КэВ доминирующим механизмом взаимодействия становится эффект Комптона. Квант теряет свою энергию, рассеиваясь на электронах внешних атомных оболочек. Сечение комптоновского взаимодействия описывается следующим выражением:

$$k = \frac{Z}{E^{0,5}}. \tag{1.3}$$

В случае, если энергия гамма-кванта в два раза больше энергии покоя электрона 1,02 МэВ, становится возможным рождение электрон-позитронной пары. Вероятность такого взаимодействия крайне мала, и этот механизм становится доминирующим только при больших энергиях фотонов (несколько МэВ). Сечение взаимодействия определяется следующим выражением:

$$k = Z^2 ln(\frac{2E}{m_0 c^2}), \tag{1.4}$$

где $m_0 c^2$ — энергия покоя электрона – 0,511 МэВ.

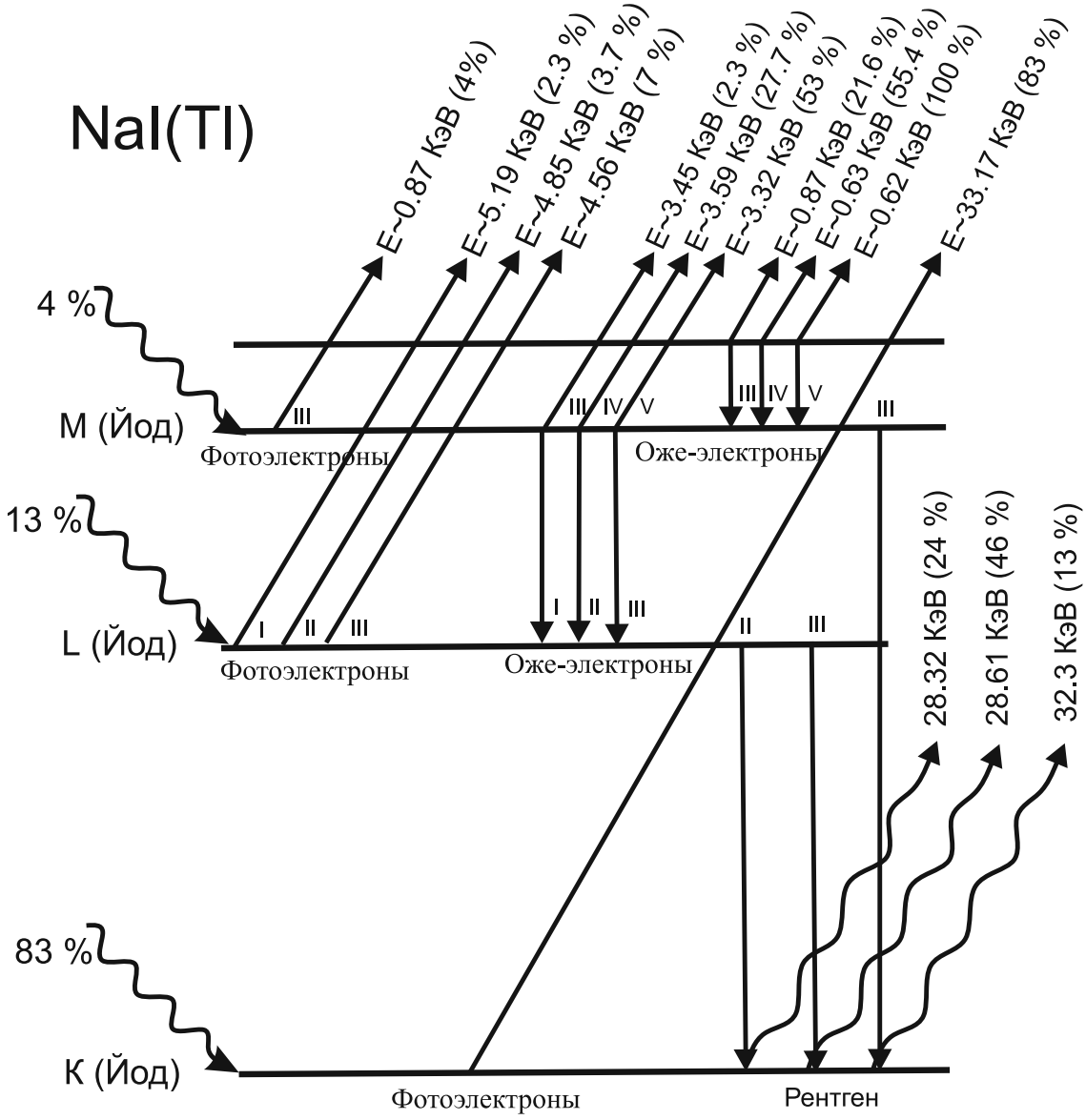

Рис. 1.2. Диаграмма каскадного процесса в кристалле NaI после фотоэлектронного взаимодействия [14, 15]

1.1.2 Генерация, релаксация и термализация электронно-дырочных пар

В результате поглощения кванта ионизирующего излучения в сцинтилляторе образуются первичные электроны и дырки в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Горячие электроны в столкновениях с другими электронами решетки теряют свою энергию, с образованием вторичных электронов и дырок. Этот лавинообразный процесс продолжается до тех пор, пока вторичные электроны и дырки не потеряют свою энергию и не смогут дальше образовывать электроны и дырки (рис. 1.1). Далее избыточная энергия может быть израсходована на процессы термализации и возбуждения оптических фононов. Эти процессы происходят за времена порядка 1 пс. Было предложено несколько моделей потери энергии первичными электронами и дырками: простая феноменологическая модель [16], плазмонная [17] и поляронная [18] модели. Энергия для образования первичного электрона и дырки превышает ширину запрещенной зоны примерно в два-три раза, по разным источникам.

1.1.3 Образование дефектов и процессы переноса возбуждения

Образование дефектов

Взаимодействие излучения с ионными кристаллами приводит к образованию френкелевских дефектов. Этими дефектами являются вакансии и атомы, перешедшие из узла в междоузлие. Электроны и дырки могут быть захвачены образованной вакансией. При этом образуются следующие типы дефектов: электронные центры, дырочные центры и экситоны.

1) Электронные центры

Наиболее распространенными являются F-центры. F-центр представляет собой электрон, захваченный анионной вакансией (рис. 1.3). Некоторые оптические свойства этих центров, в том числе порядок величины энергии электронного перехода с поглощением и силы осциллятора, достаточно хорошо описываются при использовании простейшей водородоподобной

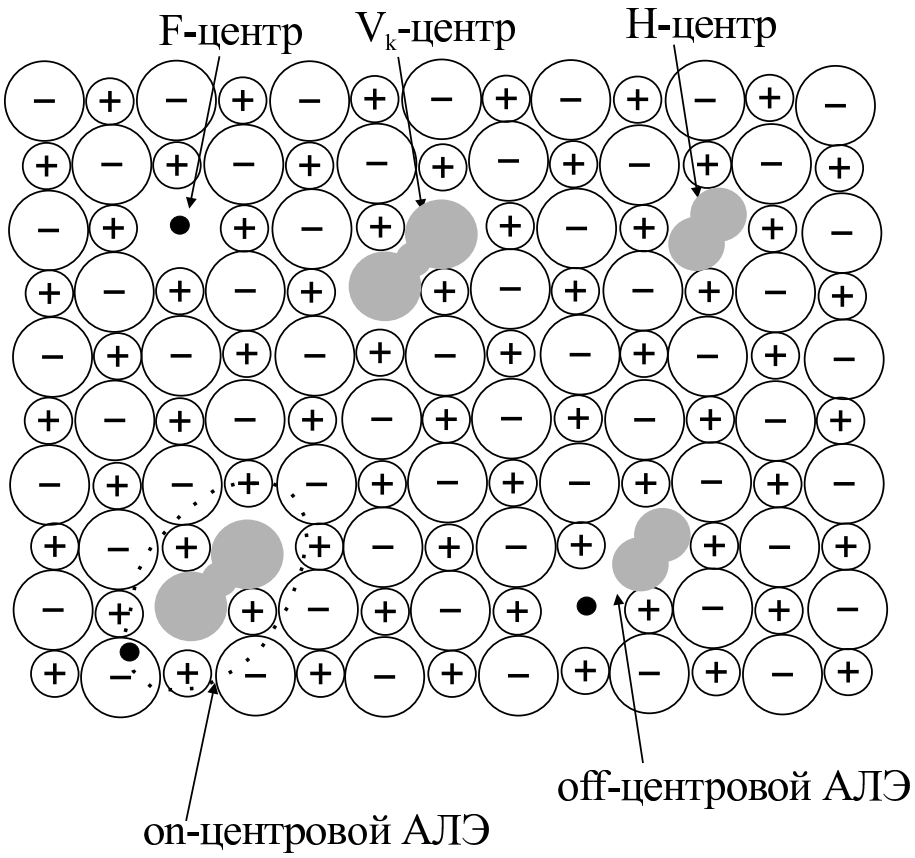

Рис. 1.3. Образование дефектов в твердых телах [28]

модели [19]. В связи с этим, как и атом водорода, F-центр обладает рядом энергетических уровней. Исследования F-центров проводились в работах [19, 20, 21] на щелочно-галоидных кристаллах и в щелочно-земельных фторидах в работах [22, 23, 24, 25, 26]. Спектр поглощения F-центров представляет собой широкую полосу с максимумом для кристалла CaF_2 – 3,3 эВ, для SrF_2 – 2,85 эВ и для BaF_2 – 2,03 эВ [22, 27].

Также существуют более сложные электронные центры. В ЩГК F-центр, захвативший еще один электрон, называется F'-центром. Возможно существование агрегаций F-центров (F_2, F_3) центры, но стабильность таких центров меньше стабильности F-центров.

Электронные центры могут возникать и около примесных дефектов или в процессе дополнительной обработки, образовывая агрегаты с примесными дефектами. В случае расположения дефекта рядом с примесным ионов такой центр носит название F_A-центра. В работах [7, 29, 30, 31, 32, 33, 34]

проводилось изучение этих центров в щелочно-земельных фторидах с примесями различных элементов.

2) Дырочные центры окраски

Центры окраски с избыточным положительным зарядом создаются при воздействии радиации на кристалл. Такие центры обозначаются чаще всего буквой V. Наиболее распространенными являются V_k центры. Эти центры образуются в щелочно-земельных фторидах при низких температурах и при нагревании разрушаются. В щелочно-галоидных кристаллах при образовании V_k центра два галоида X^{2-} объединяются в молекулу типа X_2^-. Схема автолокализации дырки (образования V_k-центра) в щелочно-галоидных кристаллах выглядит следующим образом: 1) при ионизации одного из анионов X^{2-} в узле решетки образуется X^0; 2) за счет наличия ковалентной связи с одним из ближайших анионов образуется молекулярный ион X_2^-, занимающий два ближайших анионных узла решетки, причем ядра двух галоидов сближаются с друг другом [19].

Другой разновидностью дырочных центров, которые образуются совместно с V_k-центрами под действием ионизирующей радиации при низких температурах являются H-центры. Модель H-центра представлена на рисунке 1.3. Она представляет собой молекулярный ион X_2^-, занимающий один анионный узел решетки, тогда как V_k-центр занимает два узла. В таблице 1.1 приведены их основные характеристики H и V_k центров в щелочно-земельных фторидах.

Таблица 1.1. Поглощение V_k и H центров в щелочно-земельных фторидах [35, 36, 37, 38].

	Максимум полосы поглощения	
	V_k центров, эВ	H центров, эВ
CaF_2	3,88 [35, 37]	4,03 [36]
SrF_2	3,8 [35]	4 [36]
BaF_2	3,7 [35, 38]	3,76 [36, 38]

3) Экситоны

До сих пор мы рассматривали только точечные дефекты, состоящие из

вакансий или междоузельных ионов. Другим классом дефектов являются дефекты, образованные экситонами. Экситоны представляют связанные электрон и дырку. Когда электрон локализуется около V_k центра — ($V_k + e^-$), происходит образование автолокализованных on-центровых экситонов.

Однако этот экситон может релаксировать и далее. V_k центр преобразуется в H-центр, и электрон локализуется на месте анионной вакансии, образуя F-центр. Такая F-H пара называется автолокализованным экситоном off-центрового типа (АЛЭ). Оба типа экситонов приведены на рис. 1.3. В кристаллах щелочно-земельных фторидов конфигурация on-центровых экситонов является нестабильной и релаксирует далее в off-центровую конфигурацию [27].

Свечение АЛЭ наблюдается в результате рекомбинации свободного или автолокализованного электрона и автолокализованной дырки. Выделяют две полосы в люминесценции экситонов. Это так называемые σ- и π-поляризованные полосы. σ-Люминесценция наблюдается в основном при низких температурах в области ближнего УФ, что обычно на 1-2 эВ выше, чем π-полосы. Экспериментальные данные по наблюдению экситонов в щелочно-земельных фторидах приведены в таблице 1.2.

Обычно σ-поляризованные переходы имеют короткое время жизни порядка нескольких наносекунд. Это свечение вызвано диполь- и спин-разрешенным переходом из синглетного состояния АЛЭ с симметрией Σ_u на $^1\Sigma_g$ основное состояние [36]. π-Поляризованный переход имеет время жизни порядка сотен наносекунд вплоть до нескольких сотен микросекунд. Свечение этих экситонов связано с конфигурацией типа «H-центр + электрон», возбужденной соседним дефектом, т. е. вакансией от междоузельного галоида. В кристаллах щелочно-земельных фторидов F-центром является анионная вакансия, захватившая электрон, а H центром является междоузельный фтор, связанный ковалентной связью в F^{2-} молекулярный ион, ориентированный вдоль (111). Автолокализованный экситон в этом случае, как было отмечено выше, является парой бли-

жайших F и H центров. Рекомбинационная люминесценция происходит, когда электрон с F-центра рекомбинирует с дыркой H-центра.

Таблица 1.2. Экситоны в щелочно-земельных фторидах [27, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45].

	Триплетный экситон		
	Свечение, эВ	Поглощение, эВ	Время затухания, мкс
CaF_2	4,44 [27, 39] 5,6 [42]	11,18 [27, 41]	5 [27]
SrF_2	4,13 [27, 39] 5,3 [42]	10,6 [27, 41]	2 [27]
BaF_2	4,00 [27, 40]	10,0 [27, 41]	0,6 [27]

	Синглетный экситон	
	Свечение, эВ	Время затухания, нс
CaF_2	3,6 [43, 44, 45]	11 [43, 44, 45]
SrF_2	3,5 [43, 44, 45]	12 [43, 44, 45]
BaF_2	3,4 [43, 44, 45]	10 [43, 44, 45]

1.1.4 Миграционный этап. Перенос энергии от кристаллической решетки к центрам свечения.

Ранние измерения спектров при рентгеновском и радиационном возбуждении показали, что спектральные составы радио- и фотолюминесценции кристаллофосфоров совпадают. На основании этого было предположено, что последней стадией процесса радиолюминесценции являются обычные внутрицентровые переходы, а возбуждение центра осуществляется электрическим полем заряженной частицы, например, быстрым электроном.

Однако энергетический выход радиолюминесценции даже при малых концентрациях активатора на несколько порядков превосходил ожидаемую с точки зрения такого механизма величину.

Таким образом, существует довольно эффективный механизм передачи энергии возбуждения от основного вещества к активатору. Одна из классификаций механизмов приведена в [19]. Выделяется три основных

механизма передачи возбуждения: электронно-дырочный, экситонный и резонансный механизмы.

Электрон-дырочный механизм

Электроны и дырки, созданные в процессе возбуждения, могут взаимодействовать с центрами свечения. В результате этого центр свечения может захватывать сначала электрон, а потом дырку или наоборот. Для материалов, активированных Ce^{3+}, наиболее вероятен захват дырки, с образованием Ce^{4+}, а затем электрона с последующей их рекомбинацией на примесном центре [46]. В принципе, Ce^{3+} может захватить сначала электрон с образованием Ce^{2+} центров, но такие центры не стабильны. Теоретические расчеты энергетических уровней центров Ce^{3+} и Ce^{2+} были проведены в работе [47].

При взаимодействии с центрами свечения электронов и дырок последние могут локализоваться как непосредственно на ионе активатора, так и на соседних ионах.

Характерной чертой электрон-дырочных механизмов рекомбинационной люминесценции активированных ионных кристаллов является их замораживание при температурах ниже 100 К. Это происходит вследствие автолокализации дырок. При низких температурах V_k центры практически неподвижны, что приводит к резкому уменьшению рекомбинационной люминесценции при этих температурах. Однако не все дырки сразу испытывают автолокализацию. В широком интервале температур в ионных кристаллах дырки могут некоторое время перемещаться по кристаллу, оставаясь зонными дырками. Такие нерелаксированные дырки называют еще «горячими» дырками. Именно посредством таких дырок и при низких температурах возможны рекомбинационные процессы при низких температурах.

Для сцинтилляторов, активированных редкоземельными ионами, принято выделять два основных механизма рекомбинационной передачи возбуждения: 1) быстрый перенос энергии свободного электрона и дырки

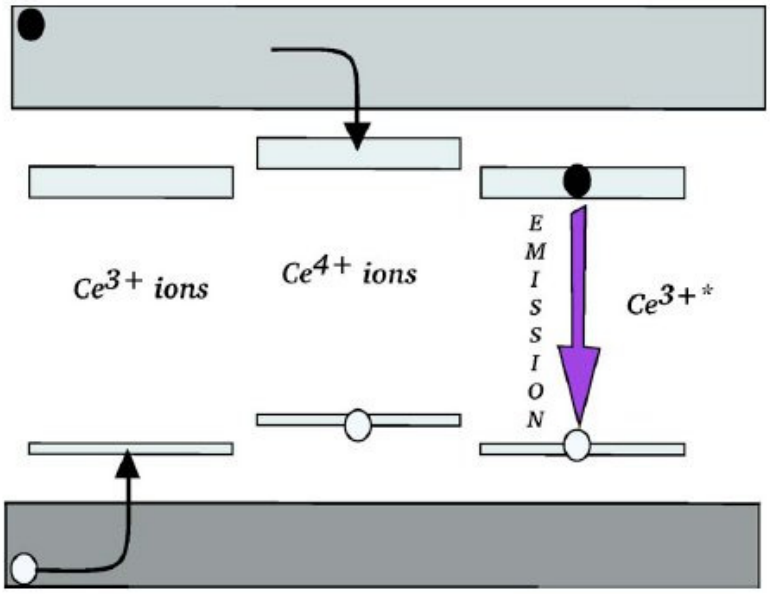

Рис. 1.4. Быстрый перенос энергии на центр свечения [48]

на центр свечения (рис.1.4); 2) медленный перенос энергии, связанный с электронно-дырочной диффузией [48].

Первый механизм наиболее предпочтителен в сцинтилляторах. Дефекты не участвуют в этом механизме. После процесса термализации свободная дырка (реже электрон) захватываются последовательно ионами редкоземельного активатора, что приводит к 4f-5d возбуждению. Этот механизм приводит к 5d-4f люминесценции. Кривая затухания в этом случае будет описываться выражением (1.5).

$$I_I(t) = I_0 exp(\frac{-t}{\tau_{Ce}}), \tag{1.5}$$

где τ_{Ce} – постоянная времени затухания свечения ионов церия.

Во втором механизме большую роль играют автолокализованные дырки (V_k и H центры). При низких температурах эти центры неподвижны, и их миграция на центры свечения возможна при более высоких температурах. Движение V_k центра к примесному центру состоит из нескольких последовательных прыжков. Математически это можно представить как преодоление автолокализованной дыркой некоего барьера с энергией E_a.

Вероятность прыжка в этом случае можно описать следующим выражением:

$$W = W_0 exp(\frac{-E_a}{k_B T}). \tag{1.6}$$

Когда автолокализованная дырка достигает примесного иона, происходит ее захват на примесном центре. Далее происходит захват электрона и последующее 5d-4f свечение редкоземельного иона. Такой процесс протекает дольше по времени, чем быстрый электрон-дырочный захват (характерное время для данного процесса варьируется от сотен пикосекунд до десятков наносекунд в различных кристаллах). Таким образом, в таких кристаллах может наблюдаться разгорание свечения [49]. Этот механизм наблюдался в кристаллах CsI-Tl, CsI-Na, CaF_2-Eu^{2+}.

Экситонный механизм передачи

В некоторых кристаллах при возбуждении в экситонной полосе наблюдается высокий выход активаторной люминесценции. Это является основным свидетельством в пользу экситонного механизма передачи энергии к центрам свечения. Проводились широкие исследования данного механизма в щелочно-галоидных материалах в работах [50, 51, 52]. Установлено, что перенос может осуществляться по кристаллу на расстояния порядка десятков или даже сотен нанометров. В большинстве случаев перенос происходит за счет миграции экситонов по кристаллу с последующим их захватом на центре свечения. Отметим также, что возможен и резонансный механизм передачи возбуждения от экситонов к примесному центру. Этот случай будет рассмотрен ниже. Процесс экситонной передачи энергии представим следующим образом (рис.1.5 и рис.1.6):

$$A + e^0 \longrightarrow Ae^0 \longrightarrow A^* \longrightarrow A + h\nu. \tag{1.7}$$

Здесь A и A^* - центр люминесценции в основном и возбужденном состоянии, а e^0 — экситон. Этап процесса, обозначенный как Ae^0, соот-

ветствует образованию промежуточного околопримесного экситона (возбужденного состояния анионов, окружающих активатор). В работе [48] рассматривается такой перенос на редкоземельный активатор в кристаллах $LaBr_3$-Ce и $LaCl_3$-Ce. В этих кристаллах экситон образуется следующим образом: сначала происходит захват дырки двумя анионами брома с образованием V_k центра, а затем он захватывает электрон с образованием АЛЭ.

Наличие в кристалле нерелаксированных и релаксированных экситонов приводит к двум разновидностям экситонного механизма передачи энергии к примесным центрам свечения. Первый из них, обусловленный диффузией релаксированных экситонов, эффективен при температурах, превышающих некую критическую температуру, при которой экситоны становятся неподвижными (температура автолокализации). Эффективность второго механизма практически не уменьшается с уменьшением температуры.

Диффузия АЛЭ ранее рассматривалась в работе [53]. АЛЭ движется по решетке посредством последовательных прыжков. Этот процесс зависит от температуры. С увеличением температуры происходит увеличение подвижности АЛЭ.

Выделяется три основных случая переноса энергии от экситонов к примесному иону. Первый случай, когда экситон находится близко к активатору. Тогда время затухания свечения активатора будет определяться временем затухания свечения АЛЭ и экспоненциально зависит от времени и определяется только от величины барьера для переноса энергии от экситона к ближайшему редкоземельному иону, как показано на рисунке 1.6. В предельном случае вклад такого процесса в люминесценцию не отличим от механизма прямой электрон-дырочной передачи возбуждения ((1.5)).

Во втором случае можно рассмотреть миграцию АЛЭ, находящегося на достаточно большом (несколько постоянных решетки) расстоянии от активатора (рис.1.6). В этом случае время затухания будет также

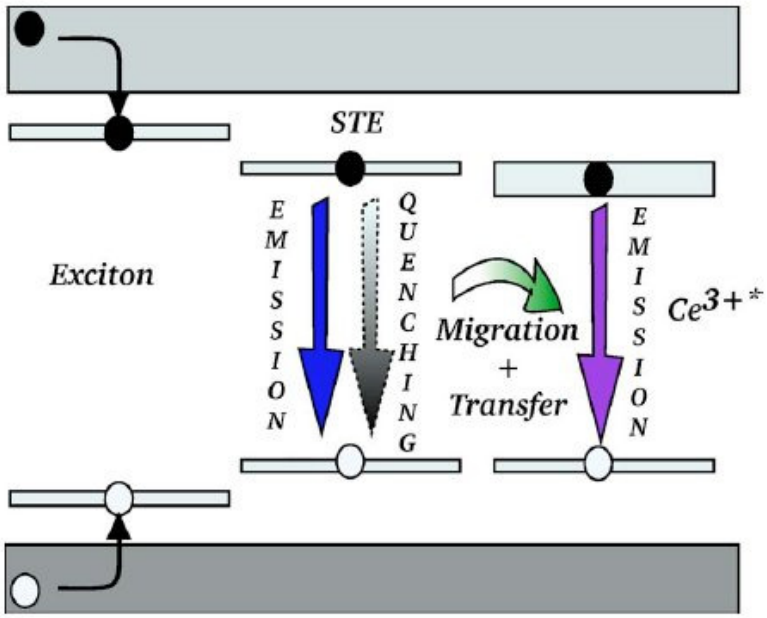

Рис. 1.5. Экситонный перенос энергии на центр свечения [48]

экспоненциально зависеть от времени, однако оно будет несколько дольше, чем в первом случае.

В третьем случае рассматривается ситуация, когда экситон находится на значительном расстоянии от активатора, что может приводить к туннелированию, диффузии или перколяции через кристаллическую решетку с учетом влияния различных дефектов кристаллической решетки. В этом случае время затухания будет определяться следующим законом:

$$I(t) \propto t^{-s}, \tag{1.8}$$

где s изменяется в пределах от 0 до 2 [28].

Резонансный и реабсорбционный механизмы переноса энергии.

В рассмотренных выше механизмах перенос возбуждения происходил посредством подвижных электронов, дырок или экситонов, свойства которых чаще всего определяются параметрами кристаллической решетки и не зависят от типа примесного иона. В данном разделе рассматрива-

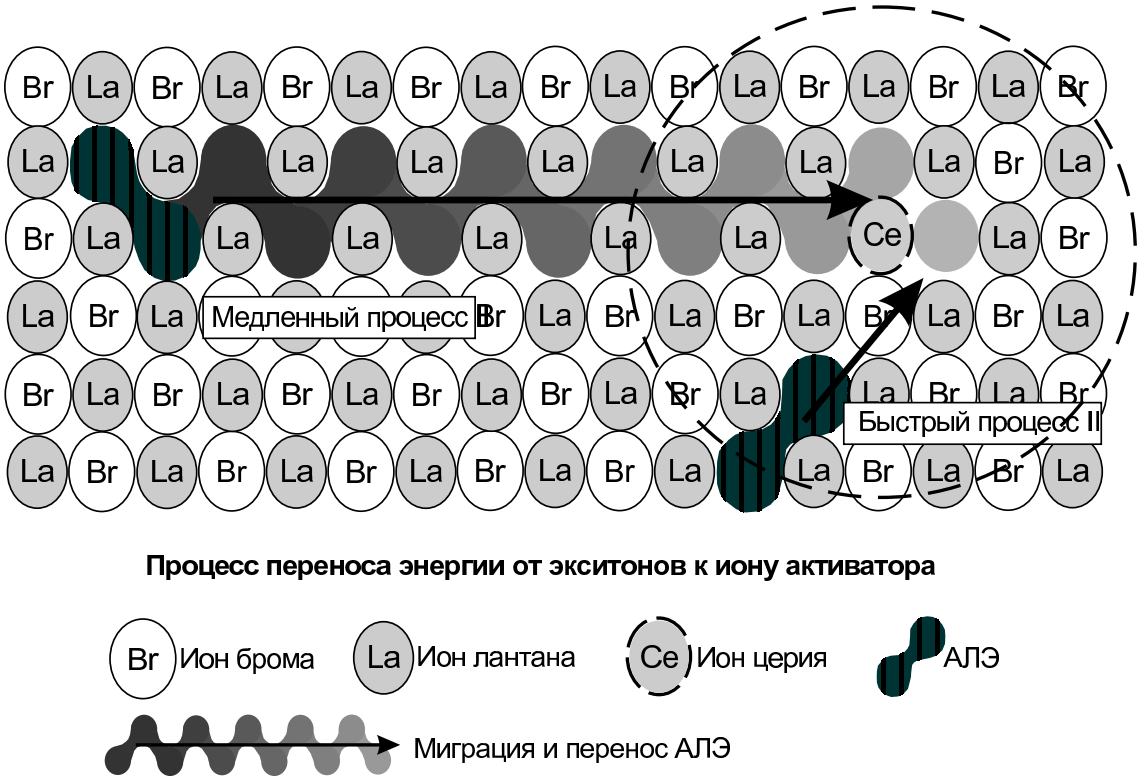

Рис. 1.6. Экситонный перенос энергии на центр свечения. Миграция экситонов [48]

ется резонансный механизм. В этом механизме осуществляется взаимодействие друг с другом двух или более квантовомеханических систем, разности между энергиями возбужденного и основного электронных состояний совпадают. Возможны несколько типов такого взаимодействия. Во-первых, это взаимодействие между примесными центрами в кристалле — перенос энергии между центрами. Свечение, возникающее после резонансного переноса энергии между центрами различного типа, называется сенсибилизированной люминесценцией. Другой возможностью является взаимодействие собственных возбуждений кристаллической решетки (экситоны) и примесными центрами свечения. В этом случае имеет место резонансный механизм переноса вещества от основного вещества к активатору.

Наиболее часто резонансный механизм переноса наблюдается при наличии диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и обменного взаимодействия между системами. Собственный центр возбуждения, с которым

связано поглощение возбуждающей энергии с последующей передачей к центру свечения, называется сенсибилизатором.

Остановимся подробнее на этих механизмах переноса энергии. Будем называть донором (D) тот центр, с которого идет перенос возбуждения на центр свечения — акцептор (A). Можно записать вероятность переноса энергии от донорных центров к акцепторным следующим образом:

$$P_t = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \psi_D \psi_{A^*} \left| H_{int} \right| \psi_{D^*} \psi_A \rangle\right|^2 \int g_D(E) g_A(e) dE, \tag{1.9}$$

где ψ_D и ψ_{D^*} – волновые функции донорного центра в основном и возбужденном состояниях, а ψ_A и ψ_{A^*} – волновые функции акцепторного центра в основном и возбужденном состояниях, соответственно. H_{int} имеет смысл гамильтониана $D-A$ взаимодействия. Интеграл в выражении связан с перекрыванием нормированного спектра поглощения акцептора $g_A(E)$ и спектра свечения донора $g_D(E)$. Наличие этого интеграла в итоговом выражении обусловлено законом сохранения энергии в системе донор-акцептор — наибольшее значение этот интеграл принимает в случае, когда энергетические уровни D и A центров совпадают, в этом случае наблюдается так называемый резонансный переноса энергии (рис.1.7a). Данная теория была впервые предложена в работах Фестера (1948 г.) [55] и Декстера (1953 г.) [56].

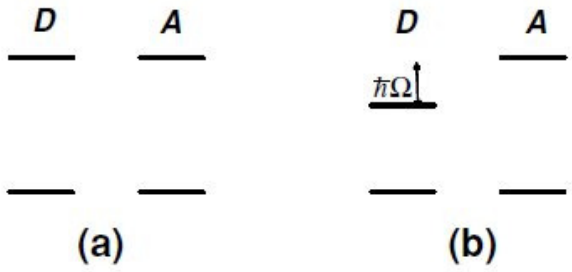

Рис. 1.7. Схема энергетических уровней донорного (D) и акцепторного (A) центров в случае резонансного (a) и сопровождаемого фононами (b) переноса энергии [54].

В случае, когда центры D и A различны, их энергетические уровни не совпадают с друг другом. В этом случае процесс протекает с участием фононов кристаллической решетки с энергией $\hbar\Omega$ (рис. 1.7b).

Гамильтониан H_{int}, который присутствует в уравнении ((1.9)), обуславливает несколько возможных типов взаимодействия между донорными и

акцепторными центрами. Это так называемые мультипольные (электромагнитные) взаимодействия и квантовые обменные взаимодействия. Тип взаимодействия очень сильно зависит от природы центров и расстояния между ними.

Среди электромагнитных мультипольных взаимодействий принято выделять три основных типа -– это диполь-дипольное (d-d) взаимодействие, когда оба центра имеют электрический дипольный характер. Вероятность диполь-дипольного переноса возбуждения пропорциональна $1/R^6$, где R — расстояние между D и A центром. Другим возможным типом является диполь-квадрупольное взаимодействие (d-q), вероятность которого пропорциональна $1/R^8$, такое взаимодействие является гораздо более слабым. Третьим типом является квадруполь-квадрупольное взаимодействие (q-q), которое характеризуется величиной $1/R^{10}$. В общем виде скорость передачи мультипольного взаимодействия для каждого из типов может быть представлена следующим выражением [47, 57, 56]:

$$\omega(r) = \frac{1}{(\tau_D)_0}(\frac{R_0}{r})^s, \tag{1.10}$$

здесь s принимает значения 6, 8 или 10 для d-d, d-q и q-q взаимодействий, соответственно. R_0 — критическое расстояние, на котором вероятность переноса равна вероятности радиационного перехода $(\tau_D)_0$ для донора.

Вероятность переноса может быть представлена следующим выражением:

$$P_t(R) = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + ... \tag{1.11}$$

В этом выражении α_{dd}, α_{dq} и α_{qq} — статистические веса, которые зависят от спектроскопических характеристик D и Aцентров, в том числе их перекрывания [58]. В случае, если электрический дипольный переход разрешен для обоих центров, то есть $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$, он является доминирующим и вносит определяющий вклад в мультипольный механизм переноса. В случае, если дипольное взаимодействие является частично

запрещенным для акцепторных или донорных центров, может происходить d-q или q-q взаимодействия. Такой перенос возможен лишь на очень малых расстояниях ($\propto$10 Å) [54].

Обменное взаимодействие происходит лишь в случае, если имеет место прямое перекрытие электронных состояний донора и акцептора. Такой механизм вносит большой вклад лишь на очень малых расстояниях (соседние ионы в решетке). Вероятность обменного взаимодействия пропорциональна $exp(\frac{-2R}{L})$, в этом выражении L — средние радиусы возмущенного донорного центра и иона акцептора ($L \propto 1$ Å).

Запишем выражение для времени флуоресценции донорного центра:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{(\tau_D)_0} + A_{nr} + P_t, \tag{1.12}$$

здесь $(\tau_D)_0$ – время жизни в излучательном состоянии донорного центра, A_{nr} – скорость безызлучательной рекомбинации вследствие мультифононной релаксации, P_t – скорость переноса энергии. С увеличением концентрации доноров и акцепторов происходит изменение вклада компонентов, что приводит к уменьшению времени затухания свечения.

Форма кривых затухания $I(t)$ донорных центров несет важную информацию о процессах взаимодействия в кристалле. Предполагая, что акцепторы равномерно на различных расстояниях от доноров распределены по кристаллу, для мультипольного взаимодействия выражение для формы кривой затухания имеет следующий вид [59]:

$$I(t) = I(0)exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - \Gamma\left(1-\frac{3}{s}\right)\frac{C}{C_0}\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{3/s}\right], \tag{1.13}$$

здесь s характеризует тип взаимодействия (см. выражение (1.11)), $\Gamma()$ – гамма-функция, C – концентрация акцепторов, при которой вероятность переноса P_t равна вероятности свечения донорного центра (D) ($1/\tau_D$).

Используя выражение (1.13), можно определить роль каждого типа мультипольного взаимодействия в передачи энергии от донорных к акцепторным центрам. Возможен также и механизм передачи возбуждения

между донорными центрами (D-D), который также иногда называют миграцией энергии, так как энергия возбуждения мигрирует между несколькими донорными центрами [54].

Температурная зависимость вероятности резонансной передачи энергии определяется в основном величиной интеграла перекрывания спектра излучения сенсибилизатора и спектра поглощения активатора. Интеграл перекрывания обычно увеличивается с ростом температуры из-за уширения спектров, в связи с этим увеличивается вероятность передачи энергии с увеличением температуры.

В кристаллах может осуществляться и так называемый реабсорбционный механизм передачи энергии. Этот процесс схож с резонансной передачей возбуждения. Его вероятность также определяется величиной интеграла перекрывания одного центра свечения со спектром поглощения другого центра свечения. В данном случае происходит поглощение центрами активатора фотонов, испукаемых сенсибилизатором.

Если сенсибилизатором являются «собственные дефекты» кристаллической решетки, то при помощи этого механизма может осуществляться перенос энергии от основного вещества к примесным центрам. Выяснение роли каждого из этих двух механизмов не при их совместном осуществлении не представляет труда, благодаря большому различию расстояний, на которые переносится энергия в этих двух случаях.

В случае резонансной миграции передача энергии осуществляется на расстояния порядка нескольких десятков постоянной решетки. Изменение контура полосы поглощения может происходить только в том случае, если толщина излучающего слоя становится сравнимой с максимальным расстоянием межцентровой передачи энергии [19].

Реабсорбционная миграция напротив существенно зависит от толщины слоя. Реабсорбцию можно почти полностью исключить, изготовив достаточно тонкий кристалл.

В щелочно-земельных фторидах, активированных Ce^{3+}, перенос возбуждения осуществляется с помощью экситонов. Обнаружены как ре-

зонансный перенос и реабсорбция, так и миграция АЛЭ к примесному центру [38, 47, 57].

Также перенос энергии вследствие диполь-дипольного взаимодействия может сопровождаться длительным (порядка нескольких наносекунд) разгоранием свечения. Это, в частности, наблюдается в различных материалах, активированных Ce^{3+} [49].

1.1.5 Люминесценция

Заключительным этапом в сцинтилляционном процессе является люминесценция примесных центров. В данном случае мы рассмотрим люминесценцию редкоземельных ионов Pr^{3+} и Ce^{3+}. Для сцинтилляторов необходимо, чтобы свечение было как можно более коротким. Поэтому основное внимание мы уделим изучению диполь-разрешенных переходов 4f-5d в редкоземельных ионах.

Рассмотрим подробнее механизм, приводящий к свечению редкоземельного иона. Ион Ce^{3+} имеет один электрон в основном 4f состоянии. Этот электрон сильно связан и локализован, вследствие хорошей экранировки 5s и 5p электронами. Так как Ce^{3+} имеет только один электрон на f-оболочке, то возможны только два электронных терма в данной конфигурации (рис. 1.8) – $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ со спин-орбитальным расщеплением 2200 $см^{-1}$. В свечении наблюдается характерный дублет, лежащий в области ближнего УФ. В этом случае электрон возбуждается в 5d состояние, а затем возвращается назад с излучением фотона. Время жизни в возбужденном состоянии оценивается от 15-30 нс в различных материалах.

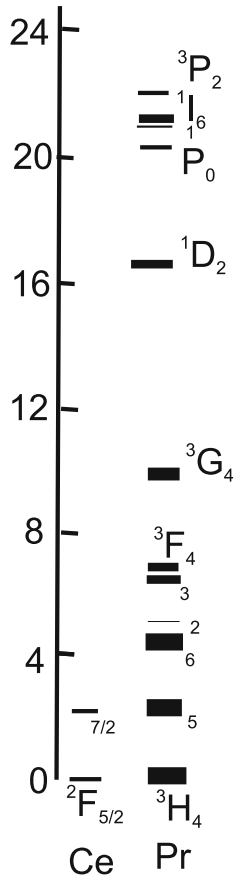

Рис. 1.8. Уровни энергии трехвалентных ионов церия и празеодима [60].

В некоторых материалах возможен термический выход электрона с 5d состояния в зону проводимости. Это

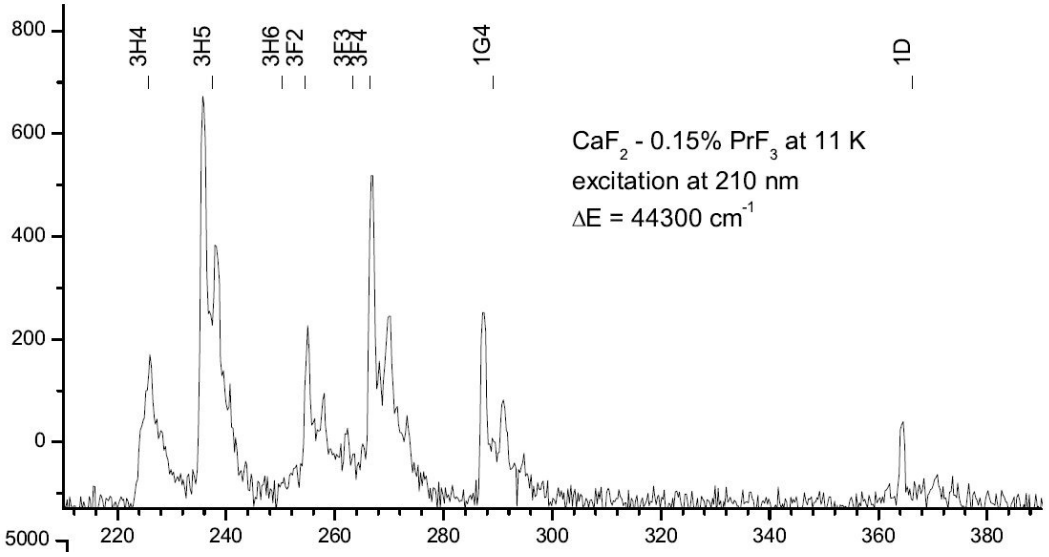

Рис. 1.9. Люминесценция кристаллов CaF_2-Pr^{3+} при синхротронном возбуждении при 6 K [62].

объясняется близостью 5d состояний церия к дну зоны проводимости в некоторых материалах, таких как $LaAlO_3$-Ce^{3+}, в которых люминесценция Ce^{3+} потушена [61].

В кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}, происходят схожие процессы. Основное отличие в том, что Pr^{3+} имеет 2 электрона в основном f состоянии, поэтому f-уровень расщепляется на большее число термов, что проявляется характерными линиями в спектре свечения. На рис.1.9, приведен спектр свечения кристалла CaF_2-Pr^{3+} при синхротронном возбуждении.

5d состояния ионов редкоземельных активаторов (Ce^{3+} и Pr^{3+}) находятся в запрещенной зоне в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, термический выход в зону проводимости в данных материалах невозможен, вследствие удаленности 5d-состояний Ce^{3+} и Pr^{3+} ионов от дна зоны проводимости.

Щелочно-земельные фториды, активированные примесями празеодима и церия, изучаются уже более 60 лет. Одни из первых работ по спектроскопии CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Ce^{3+} и Pr^{3+}, были проведены П. П. Феофиловым 50х годах XX века [63, 64]. В течении последующего десятилетия проводилось изучение спектров поглощения и свечения.

Подробное исследование, в частности, проводилось Э. Лоу в работах [65, 66, 67]. Более новые исследования посвящены использованию их в дозиметрии [68], исследованию каскадных процессов [69, 9]. Спектры, в том числе с временным разрешением, фторидов, активированных Pr^{3+}, измерялись в работах [9, 62].

Данные материалы используются в качестве лазерных сред [70, 71, 72], сцинтилляторов и пр.. Важными преимуществами сцинтилляторов, активированных ионами Pr^{3+}, является малое время затухания свечения церия и празеодима, а также высокий световой выход.

При активации редкоземельными ионами происходит локальная компенсация иона церия или празеодима междоузельным фтором (симметрии C_{4v} и C_{3v}). Также в работе [73] отмечается способность ионов церия к кластеризации, что уменьшает световой выход этих материалов. Концентрационные зависимости интенсивности свечения в данных материалах исследовались в работах [38]. Наибольшая интенсивность наблюдалась в кристаллах, активрованных 0,3 мол.% церия. Для празеодима наблюдается примерно такая же картина [74].

Среди щелочно-земельных фторидов наибольшим световым выходом обладают кристаллы CaF_2-Eu^{2+} [6]. Среди других активаторов активно исследовались кристаллы с церием. Так в работах [8] изучались сцинтилляционные свойства кристаллов BaF_2-Ce, которые обладают высокой плотностью. Проводилось исследование этих материалов в качестве детекторов для гамма-каротажа, однако кристаллы с малой концентрацией активатора демонстрировали серьезное падение светового выхода, а при увеличении концентрации активатора происходило существенное падение светового выхода. В работах [38, 47, 57, 75, 76, 77] проводилось исследование механизмов переноса энергии на активатор (Ce^{3+}) в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2. Было установлено, что преобладает экситонный механизм переноса, обнаружено также эффективное возбуждение свечения активатора кросс-люминесценцией в кристаллах BaF_2-Ce [38, 47, 57]. В кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Pr^{3+}, ситуация менее

ясная. В работе [62] было выяснено, что возможен резонансный перенос энергии возбуждения кросс-люминесценции на центры Pr^{3+} в кристаллах BaF_2-Pr^{3+}.

1.2 Сцинтилляционные материалы.

В данной части первой главы будут рассмотрены более подробно основные свойства сцинтилляторов, сферы их применения и фундаментальные ограничения для сцинтилляционных материалов.

1.2.1 Применение сцинтилляционных материалов.

Выделяется несколько основных сфер использования сцинтилляционных детекторов. Во-первых, сцинтилляторы широко используются в качестве детекторов частиц в физике высоких энергий. На сегодняшний день детекторы на основе сцинтилляторов являются основой калориметров на крупнейших ускорителях [1]. От сцинтиллятора для физики высоких энергий требуется высокая плотность, быстродействие и высокая радиационная стойкость. Одним из распространенных сцинтилляторов в этой области является PWO ($PbWO_4$) [78].

Вторым важным направлением является медицинская интроскопия. Здесь сцинтилляторы используются в качестве детекторов в компьютерных, PET и SPECT томографах. В компьютерной томографии пациент облучается с нескольких направлений рентгеновским излучением. Энергия частиц не превышает 140 КэВ. Поэтому в качестве детекторов вполне подходят неорганические сцинтилляторы. Основные требования, предъявляемые к детекторам, – низкое послесвечение, высокий эффективный атомный номер, высокий световой выход и то, что область свечения детектора должна лежать в области максимальной чувствительности фотодиодных детекторов.

Другой вид томографии – PET и SPECT томография, относится к радионуклидным методам исследования. В данном случае используются

специальные изотопы для того, чтобы получить изображение того или иного органа. Так в SPECT (Single photon emission computed tomography) используются изотопы, излучающие гамма-частицы с энергией от 60 до 511 КэВ. Регистрируя испускаемые изотопами гамма-кванты, можно получить простые проекции, сопоставляя эти проекции от различных направлений, можно восстановить изображение нужного органа. Для детекторов, используемых в этой сфере, важен высокий световой выход, высокая разрешающая способность, быстродействие и хорошая пропорциональность.

В PET (Positron emission tomography) детектируются два кванта с энергией 511 КэВ в результате аннигиляции позитрона. Изображение восстанавливается путем накопления и анализа событий рекомбинации. От сцинтиллятора для этого типа томографии требуется высокая плотность, хороший световой выход и низкая цена.

Еще одно применение сцинтилляторов — геология и геофизика. Сцинтилляторы применяются в качестве детекторов для гамма-каротажных зондов. Основными требованиями, предъявляемыми к сцинтилляторам, являются высокая плотность, температурная стабильность светового выхода, прочность, цена и высокая разрешающая способность [3]. В таблице 1.3 представлены сцинтилляторы, которые широко используются в качестве детекторов для гамма-каротажа.

Также сцинтилляторы находят новые применения в системах безопасности, космических исследованиях [1]. Отметим, что не существует идеального сцинтиллятора, в каждом конкретном случае приходится идти на компромисс, выбирая наиболее подходящий материал для той или иной задачи. Наиболее часто применяемые сцинтилляционные материалы приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.3. Световой выход сцинтилляторов, используемых для гамма-каротажа в сравнении с фторидом бария [1, 3, 5, 6]

	BaF_2 быстр. медл.	GSO:Ce	NaI:Tl	BGO
Световой выход, % NaI-Tl	3 10-16	20	100	13-20
Энергетическое разрешение, % при 662 КэВ	22% 9,2%	9,5%	6,7%	9,3%
Время затухания, нс	<1 630	60	250	300
λ, нм	220 310	480	415	480
Zeff	53	59	51	75
Плотность, г/см^3	4,88	6,71	3,67	7,13

1.2.2 Сцинтилляционные характеристики.

Время затухания или скорость сцинтилляций.

Сцинтилляционный отклик определяется многими факторами, основными из которых являются время передачи возбуждения от первичных электронов и дырок на центр свечения и собственно время жизни центра свечения в возбужденном состоянии. Первый вклад оценить чрезвычайно сложно, и в некоторых случаях он вносит большой вклад в длительность свечения сцинтиллятора. Однако в большинстве своем время переноса энергии возбуждения на центр свечения очень мало (до 1 нс), поэтому время затухания целиком определяется вкладом второго компонента.

Скорость излучательного процесса определяется следующим выражением [6]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \propto \frac{n}{\lambda_{em}^3}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \sum_{i=f} \quad \left|\langle f\,|\mu|\,i\rangle\right|^2, \tag{1.14}$$

где n – показатель преломления, λ_{em} – длина волны свечения, t – время затухания при дипольном переходе из состояния i в состояние f. μ – оператор проекции дипольного момента. Таким образом, $\langle f\,|\mu|\,i\rangle$

Таблица 1.4. Световой выход часто используемых неорганических сцинтилляторов [79]

Сцинтиллятор	ρ г/см^3	Z_{eff}	Световой выход (фотон/МэВ)	Энергетическое разрешение (% при 662 КэВ)	λ нм	τ нс
CsF	4.6	53.2	1,900	19	390	2-4
BaF_2	4.9	52.7	1,430	10	175	0.8
			9,500		220-300	630
CeF_3	6.2	53.3	4,500	-	330	28
$LuF_3:Ce^{3+}$	8.3	66.2	8,000	-	310	28
$LuAlO_3:Ce^{3+}$	8.3	64.9	11,400	23	365	17
$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$	6.7	59.4	10,000	14	430	300
$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$	7.4	66.4	30,000	10	420	40
$Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$	6.2	64.0	26,000	9.5	378	38
$CdWO_4$	7.9	64.2	19,700	6.5	495	10^4
$PbWO_4$	8.3	75.6	140	-	~475	~10
$Bi_4Ge_3O_{12}$	7.1	75.2	8,200	27	505	300
$LaCl_3:Ce^{3+}$	3.9	49.5	49,000	3.3	330	25
$CeCl_3$	3.9	50.4	28,000	-	360	25
$K_2LaCl_5:Ce^{3+}$	2.9	44.1	30,000	5.1	344	1,000
$RbGd_2Cl_7:Ce^{3+}$	3.7	53.9	40,000	5.0	370	90
$LaBr_3:Ce^{3+}$	5.1	46.9	67,000	2.8	358	15
$GdBr_3:Ce^{3+}$	4.6	52.4	44,000	-	350	20
$K_2LaBr_5:Ce^{3+}$	3.9	42.8	40,000	4.9	359	100
$RbGd_2Br_7:Ce^{3+}$	4.8	50.6	56,000	3.8	420	43
$NaI:Tl^+$	3.7	50.8	43,000	6.7	415	230
$CsI:Tl^+$	4.5	54.0	66,000	6.6	560	1,000
$K_2LaI_5:Ce^{3+}$	4.4	52.4	57,000	4.2	401	24
$Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$	7.3	61.1	40,000	-	511	3,000
$ZnS:Ag^+$	4.1	27.4	73,000	-	450	10^5
$CdS:Te^{2+}$	4.8	48.0	17,000	14	640	270-3,000

– матричный элемент оператора проекции дипольного момента имеет большое значение при переходах между состояниями различной четности. В случае, когда активатором является редкоземельный ион, выражение (1.14) преобразуется в [1]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \propto \frac{n}{\lambda_{em}^3}(\frac{n^2+2}{3})^2 \langle f \,|\mu|\, i\rangle \,, \tag{1.15}$$

что соответствует переходу между нижайшим 5d и $4f^n$ состояниями.

Световой выход.

Световой выход сцинтиллятора определяется числом электрон-дырочных пар n_{eh}, которые создаются в ионизационном треке, после попадания частицы высокой энергии E_γ в сцинтиллятор. Это число связано с шириной запрещенной зоны сцинтиллятора E_g следующим выражением:

$$n_{eh} = \frac{E_\gamma}{\beta E_g}. \tag{1.16}$$

Световой выход (LY), который определяется как число испущенных сцинтиллятором фотонов на один поглощенный МэВ энергии равен в таком случае:

$$LY = 10^6 \frac{SQ}{\beta E_g}, \tag{1.17}$$

в этом выражении S – эффективность электрон-дырочного переноса на центр свечения, Q – квантовая эффективность люминесценции оптического центра, β – константа. Отметим, что максимальное значение для Q и S равно единице.

Возможные значения константы β и их обсуждение проводится в статье П.А. Родного [80]. Так для полупроводников с шириной запрещенной зоны от 0,7 эВ (Ge) до 3 эВ (SiC) и широкой валентной зоной, теоретически рассчитанное и экспериментально установленное значе-

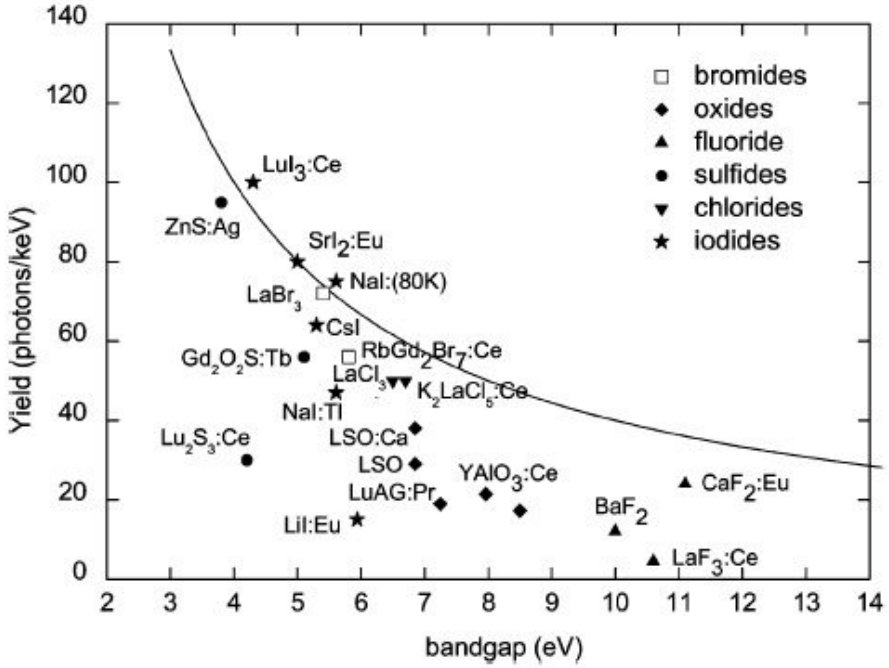

Рис. 1.10. Зависимость абсолютного светового выхода от ширины запрещенной зоны сцинтиллятора [2].

ние β составляет порядка 3 [14]. Для кристаллов с большой шириной запрещенной зоны это значение лежит в пределах между 2 и 3 [2].

Таким образом, важным фактором, который влияет на величину светового выхода сцинтиллятора, является ширина его запрещенной зоны. Наибольшим выходом будут обладать материалы с малой шириной запрещенной зоны. На рис. 1.10 приведена зависимость светового выхода сцинтиллятора от ширины его запрещенной зоны. Сплошной линией показан фундаментальный предел светового выхода для данной ширины запрещенной зоны. Видно, что во многих кристаллах наблюдаемый световой выход существенно меньше максимально возможного (CaF_2-Eu, BaF_2, LuAG-Pr и т.д.), тогда как в некоторых материалах ($LaBr_3$, CsI-Tl, NaI-Tl, LuI_3-Ce) световой выход почти достигает предельного значения. Причина, по видимому кроется в потерях, которые происходят при передаче возбуждения активатору, но детально они до сих пор не изучены. Именно поэтому важным является исследование механизмов переноса энергии в сцинтилляторах.

Энергетическое разрешение.

Экспериментально энергетическое разрешение определяется величиной ширины пика полного поглощения на полувысоте в амплитудно-импульсном спектре (ΔE) конкретного сцинтиллятора (описание методики измерения амплитудно-импульсных спектров приводится в главе 2), отнесенная к положению максимума пика E. Соответственно, чем меньше по величине энергетическое разрешение, тем лучше разрешающая способность сцинтиллятора. Энергетическое разрешение R зависит от следующих факторов [1, 6]:

$$R^2 = (\frac{\Delta E}{E})^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_p^2 + R_M^2, \tag{1.18}$$

R_{np} – вклад непропорционального отклика сцинтиллятора, R_{inh} – фактор, связанный с негомогенностью в кристалле, которая приводит к флуктуациям светового выхода кристалла в различных его областях, R_p – параметр, связанный с эффективностью переноса фотоэлектрона на первый динод в ФЭУ, R_m – разрешающая способность ФЭУ, которая определяется из пуассоновского распределения числа детектируемых фотонов $Ndph$, которое равно числу фотоэлетронов, вылетающих с фотокатода. Предельное энергетическое разрешение сцинтиллятора как раз и будет определяться этой величиной [1, 6]:

$$R_M = 2,35\sqrt{\frac{1 + v(M)}{N_{dph}}}. \tag{1.19}$$

Также на энергетическое разрешение влияет фактор хорошего отражения и попадания в область максимальной чувствительности фотокатода квантов, испускаемых сцинтиллятором.

Температурная стабильность светового выхода.

В большинстве случаев сцинтилляционные детекторы работают при комнатной температуре, однако в некоторых случаях, таких как гамма-

каротажные измерения, космические исследования, требуется работа детекторов в довольно широком интервале температур. Это влияет на требования предъявляемые к сцинтиллятору, а именно, при изменении температуры световой выход детектора может изменяться с температурой, что приводит к нестабильности показаний. Поэтому температурная стабильность светового выхода является важным свойством сцинтилляционного детектора.

В случае прямого возбуждения центра свечения (фотолюминесценция), температурная зависимость квантовой эффективности q определяется изменением вероятности безызлучательного переходов p_{nr} с изменением температуры. Эта вероятность пропорциональна больцмановскому множителю $exp(\frac{-E_q}{k_BT})$, где E_q – энергия активации процесса тушения. Таким образом, температурная зависимость квантовой эффективности фотолюминесценции запишется следующим образом [6]:

$$q(t) = \frac{1}{1 + Cexp(-\frac{E_q}{k_BT})}. \tag{1.20}$$

При низких температурах ($k_BT << E_q$), излучательные переходы играют доминирующую роль, и можно пренебречь безызлучательной рекомбинацией. В щелочно-земельных фторидах, активированных Ce^{3+} и Pr^{3+}, соотношение (1.20) выполняется для широко диапазона температур, поэтому интенсивность фотолюминесценции практически не зависит от температуры. Интенсивности радио- и рентгенолюминесценции имеют очень сильную температурную зависимость в кристаллах BaF_2-Ce^{3+} [5]. Это связано, в первую очередь, с миграционным этапом и механизмом передачи возбуждения от кристаллической решетки к центру свечения. Эти процессы в настоящее время до конца не изучены.

Выводы к первой главе

1. В данной главе были рассмотрены основные стадии сцинтилляционного процесса и основные сцинтилляционные характеристики кристаллов. Сцинтилляторы находят широкое применение в различных отраслях, такие как, от физика высоких энергий, томография, геологические исследования и пр.

2. Процессы переноса возбуждения от кристаллической решетки к примеси активатора оказывают большое влияние на величину светового выхода в неорганических сцинтилляторах. Чем эффективнее механизм переноса возбуждения, тем лучше сцинтилляционные свойства.

3. В щелочно-земельных фторидах, активированными редкоземельными примесями, передача энергии на активатор возможна как путем последовательного захвата электрона и дырки, так и экситонами, и резонансным способом.

4. Механизмы переноса возбуждения от первичных электронов и дырок на активатор различны. Наиболее эффективным является прямой быстрый последовательный захват электрона и дырки.

Глава II
Экспериментальная методика

2.1 Объекты исследования

Кристаллы фторида бария, стронция и кальция выращивались из сырья, полученного на Ангарском Электролизно-Химическом комбинате, с очень низким содержанием посторонних примесей основных металлов (ионы трехвалентных редких земель) и кислорода. Кристаллы выращивались из расплава методом Бриджемена-Стогбаргера в графитовых тиглях в вакууме. В шихту добавлялись, помимо фторидов редкоземельного элемента, около 2% PbF_2 или CdF_2 для предотвращения заражения кристаллов кислородом [7]. Были получены кристаллы фторида кальция, стронция бария с различными концентрациями примесей Ce^{3+} и Pr^{3+} - от – 0,01 мол.% до 10 мол.%.

Концентрация примеси редкоземельных элементов контролировалась оптическими методами по спектрам поглощения, возбуждения и свечения (полосы поглощения 5,4 эВ в кристалле CaF_2-Pr^{3+}, 5,7 эВ нм в SrF_2-Pr^{3+} и 5,85 эВ BaF_2-Pr^{3+}) и флуоресценции. Для измерения спектров поглощения использовался спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 950. Измерение спектров возбуждения и свечения в области 200–900 нм осуществлялось на спектрофотометре Perkin-Elmer LS-55. Дополнительный контроль проводился методами атомно-эмиссионного анализа для кристаллов, активированных Ce^{3+} [38], и методом масс-спектрометрии (ИСП-МС) для кристаллов, активированных Pr^{3+}. Методика определения содержания примеси методом ИСП-МС описана ниже.

2.1.1 Определение содержания примеси методом ИСП-МС

Определение содержания празеодима в пробах фторидов стронция, кальция и бария методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной

плазмой (ИСП-МС) выполнено на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия).

Концентрация элемента рассчитывалась по градуировочным зависимостям, полученным с помощью водных растворов сравнения CLMS-1 (Spex, США). В качестве внутреннего стандарта использован Rh, концентрация которого в растворах составляла 2 ppb. Для снижения солевого уровня анализируемые растворы при измерении разбавляли в 200000 и 500000 раз.

Результаты масс-спектрометрического исследования методом ИСП-МС приведены в таблице 2.1. В столбце «конц. ионов Pr^{3+}» – результат измерения концентрации ионов активатора методом ИСП-МС, в столбце «введенная конц.» – вводимая в кристалл при выращивании концентрация PrF_3. Можно сделать вывод о том, что ионы Pr^{3+} хорошо «входят» в кристаллы щелочно-земельные фторидов. Далее мы будем употреблять в тексте введенные при выращивании в кристалл концентрации ионов активатора.

Таблица 2.1. Результаты исследования кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+}, методом ИСП-МС в сравнении с введенной в кристалл концентрацией PrF_3

Кристалл	Конц. ионов Pr^{3+} (ИСП-МС), %	Введенная конц., мол. %
CaF_2	0,01	0,03
	0,2	0,1
	0,7	1
SrF_2	0,042	0,045
	0,06	0,15
	0,3	0,3
	1	1
BaF_2	0,01	0,015

2.2 Исследование амплитудно-импульсных спектров

Для исследования сцинтилляционных характеристик выращенных кристаллов проводилось измерение их амплитудно-импульсных спектров. В

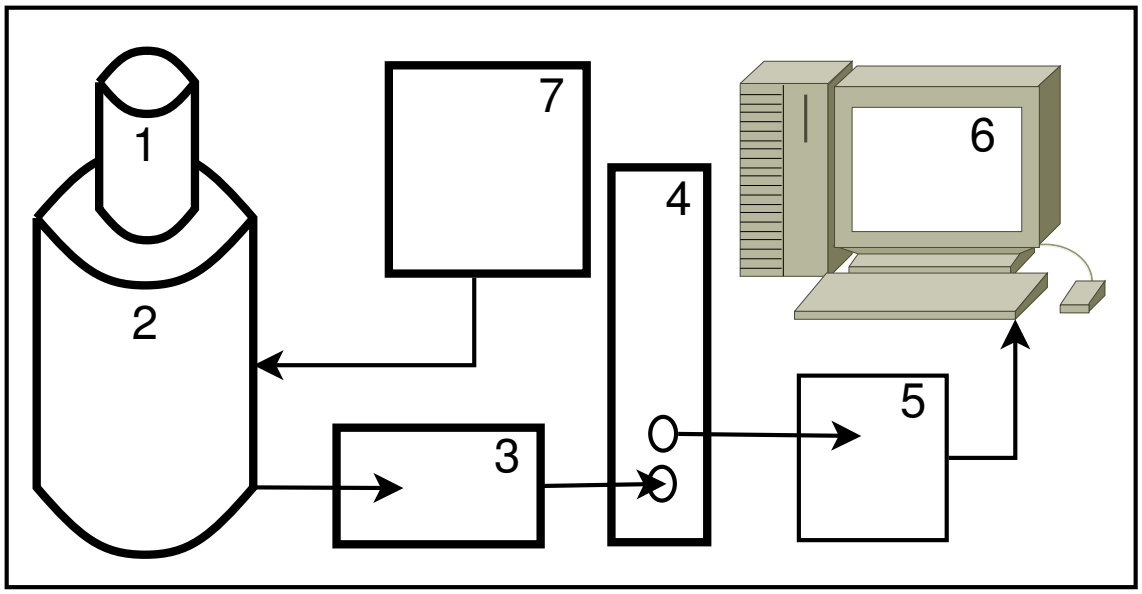

Рис. 2.1. Установка для измерения амплитудно-импульсных спектров (1 – сцинтиллятор; 2 – ФЭУ-39А, 3 – предусилитель, 4 – спектрометрический усилитель Ortec 570, 5-высокоточный АЦП «Аспект» АЦП-8К-В2, 6 – персональный компьютер; 7 – блок питания ФЭУ).

качестве калибровочных источников были использованы известные источники гамма-излучения на основе изотопов ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{226}Ra. Измерения спектров проводились на установке, ее схема приведена на рис. 2.1.

Для регистрации сигнала со сцинтиллятора был выбран ФЭУ-39А с сурьмяно-цезиевым фотокатодом №12 (S20 в международной классификации) и кварцевым окном (160-600 нм). Спектральная характеристика фотокатода приведена на рис 2.2.

2.2.1 Амплитудно-импульсные спектры

Остановимся подробнее на понятии амплитудно-импульсного спектра, так как оно является важным для дальнейшей интерпретации результатов. Каждый импульс, регистрируемый детектором, несет важную информацию о взаимодействии ионизирующего излучения со сцинтиллятором. Если мы рассмотрим большое число таких импульсов, то их амплитуды не будут одинаковы. Разница может объясняться как различной энергией поглощенных сцинтиллятором частиц, так и флуктуацией в собственном

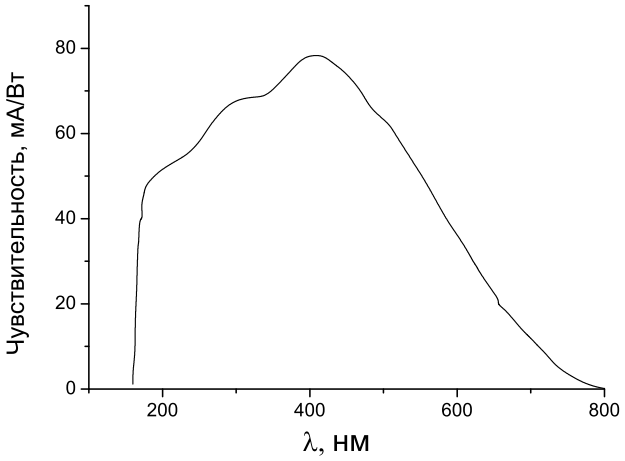

Рис. 2.2. Спектральная чувствительность фотокатода S20 [81].

отклике детектора на попадание в него частиц одной энергии. Распределение амплитуд импульсов является фундаментальным свойством сигнала, выходящего с детектора. Его можно использовать как для получения информации о частицах, которые попадают в сцинтиллятор, так и о свойствах сцинтиллятора.

Рассмотрим характерные особенности амплитудно-импульсного спектра сцинтиллятора (рис. 2.3).

Параметром, характеризующим излучение в таком спектрометре, будет энергия частицы E, параметром, характеризующим сигнал – амплитуда импульса . Аппаратная форма линии спектрометра будет представлять собой спектр амплитуд импульсов, получающийся при исследовании моноэнергетического излучения. В общем случае этот спектр является непрерывным распределением с некоторым количеством пиков – более или менее узких колоколобразных распределений. Именно по параметрам таких пиков восстанавливается характеристика излучения.

В конце амплитудно-импульсного спектра ($E = E_\gamma, A = A_0$) присутствует пик, соответствующий полному поглощению энергии детектором.

Неполное поглощение энергии может привести к общему смещению пика полного поглощения в область меньших амплитуд, увеличению ши-

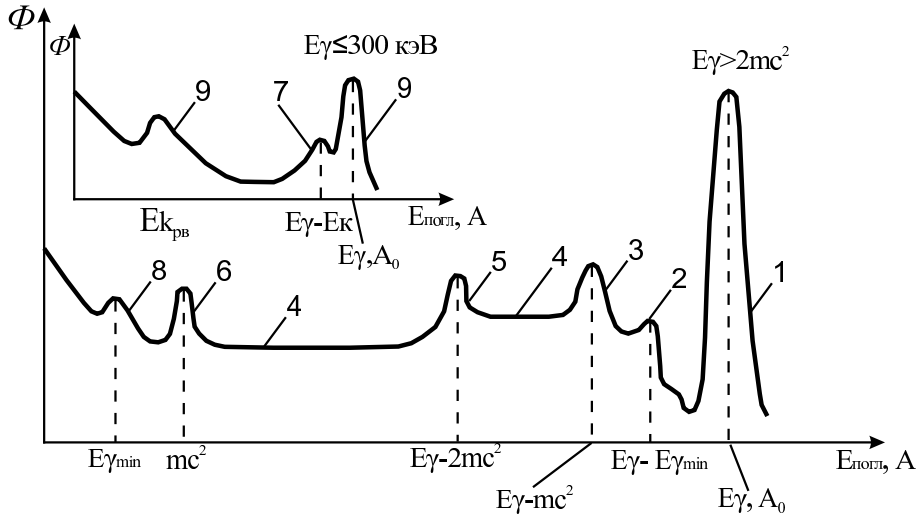

Рис. 2.3. Амплитудно-импульсные спектры спектрометров гамма-излучения с кристаллами NaI(Tl) и Ge(Li): 1 – пик полного поглощения, 2 – комптоновский пик, 3 – пик одиночного вылета, 4 – комптоновский континуум, 5 – пик двойного вылета, 6 – пик аннигиляционного излучения, 7 – пик утечки характеристического излучения из сцинтиллятора, 8 – пик обратного рассеяния, 9 – пик характеристического излучения защиты [82].

рины пика, его асимметрии, образованию непрерывного распределения и дополнительных пиков в области меньших амплитуд. Неполное поглощение энергии излучения в детекторе связано обычно с потерями энергии на пути к детектору или утечкой части энергии из чувствительного объема детектора: энергия частицы полностью не поглощается в детекторе, и частица вылетает из него, унося часть энергии.

Рассмотрим подробнее процессы, приводящие к образованию дополнительных пиков на кривой амплитудно-импульсного спектра ($E < E_\gamma$).

В области, соответствующей поглощенной энергии E=200-250 КэВ, наблюдается пик обратного рассеяния. Его образуют γ-кванты, рассеянные на пути к детектору на большие углы и попавшие затем на чувствительный объем детектора. При углах рассеяния больше 150° энергия рассеянных квантов практически не зависит от угла рассеяния и близка:

$$E'_{\gamma min} = \frac{mc^2}{mc^2/E_\gamma + 2}. \qquad (2.1)$$

В области, соответствующей $E_\gamma - E^*_K$, регистрируется пик утечки. Его

образование характерно при изучении γ-квантов низких энергий, когда основным видом взаимодействия излучения с веществом является фотоэффект, причем из-за большого сечения фотоэффекта, он происходит в основном у поверхности детектора. Фотоэффект сопровождается образованием электронов и рентгеновских квантов, и поскольку они образуются у поверхности детектора, то вероятность их утечки из чувствительного объема детектора высока. Утечка электронов приводит к поднятию левого крыла пика. Утечка рентгеновских квантов – к образованию пика утечки.

Комптоновское рассеяние гамма-квантов также приводит к утечке энергии:

$$E = E_{\gamma}^{'} = \frac{mc^2}{mc^2/E_{\gamma} + (1 - cos\theta)}. \tag{2.2}$$

При этом минимальной энергия кванта $E_{\gamma min}^{'}$ будет в случае обратного рассеяния, то есть при $\sigma = \pi$. При $E_{\gamma} >> mc^2$ $E_{\gamma min}^{'} = mc^2/2$=250 КэВ. Амплитуды сигналов при этом имеют непрерывное распределение, соответствующее поглощению энергии электронов в области 0 – $(E_{\gamma} - E_{\gamma min}^{'})$, – комптоновский континуум. Распределение является почти равномерным с подъемом вблизи $E_{\gamma} - E_{\gamma min}^{'}$, который называется комптоновским пиком.

При поглощении гамма-квантов высокой энергии может образоваться электрон-позитронная пара (см. глава 1, раздел 1.1). Если пара образовалась не у поверхности детектора, то ее кинетическая энергия полностью поглощается в чувствительном объеме детектора, после чего происходит аннигиляция позитрона с образованием, чаще всего двух квантов с энергией mc^2 каждый. Возможны следующие ситуации:

- оба кванта вылетают из детектора и в распределении образуется пик $(E_{\gamma} - 2mc^2)$ – пик двойного вылета.;
- один квант вылетает, второй поглощается детектором, с образованием пика одиночно вылета с энергией $(E_{\gamma} - mc^2)$.
- оба кванта рассеиваются и образуется комптоновское распределение в области от $(E_{\gamma} - 2mc^2)$ до $(E_{\gamma} - mc^2/3)$.

Попадание в чувствительный объем детектора и поглощение в нем вторичного излучения, образовавшегося при взаимодействии первичного излучения с материалами, окружающими детектор, может также привести к появлению дополнительных пиков.

2.3 Спектроскопия с временным разрешением

Измерение спектров с временным разрешением проводилось при возбуждении импульсным рентгеновским и синхротронным излучением. Схема установки для измерения спектров с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении приведена на рис. 2.4.

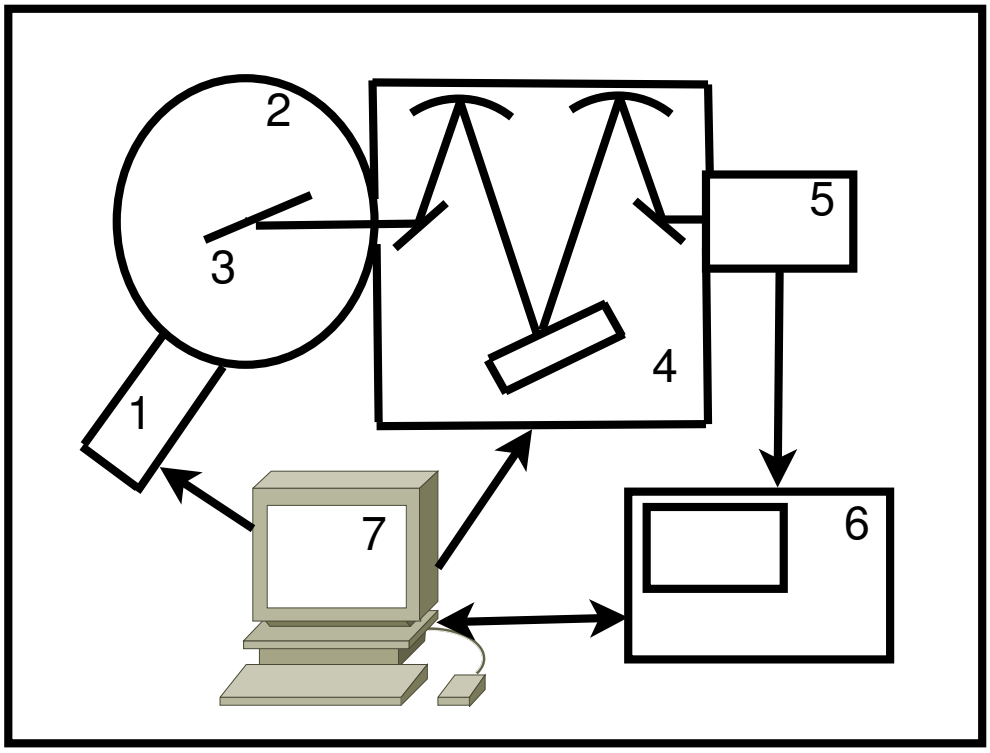

Рис. 2.4. Схема установки для измерения спектров с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении: 1 – импульсная рентгеновская трубка на основе Мира-2Д, 2 – вакуумированный криостат, 3 – образец, 4 – монохроматор МДР-2, 5 – фотомодуль Hamamatsu H-6780-04, 6 – осциллограф Rigol DS1202CA, 7 – персональный компьютер.

Возбуждение производилось импульсной рентгеновской установкой на базе модифицированной установки МИРА-2Д. Длительность возбуж-

дающего импульса составляла 8-10 нс (ширина на полувысоте). На рис. 2.5 приведена форма импульса, измеренная с помощью кристалла BaF_2, который обладает коротким свечением в области 220 нм, вызванным остовно-валентными переходами, так называемая кросс-люминесценция [6]. Длительность кросс-люминесценции составляет порядка 0,6-0,8 нс, поэтому ее можно использовать для оценки длительности возбуждающего импульса.

Регистрация осуществлялась монохроматором МДР-2 (решетка 1200 штр/мм), фотомодулем Hamamatsu H6780-04 и осциллографом Rigol DS1202CA при комнатной и температуре жидкого азота. Измерения проводились в двух временных окнах: 0-10 нс и 100-200 нс, а также в интегральном по времени режимах. Ширина щели монохроматора варьировалась от 1 до 4 мм. Регистрация спектров велась в диапазоне от 3,5 до 6 эВ. Управление записью спектров производилось посредством модулей КАМАК и персонального компьютера, регистрация спектров также осуществлялась с помощью ПК.

Малые времена затухания вычислялись с помощью метода конволюции по стандартному алгоритму [83], [84]. В данном случае под конволюцией понимается математический алгоритм, который широко используется при обработке различных сигналов [83]. В основе этого алгоритма лежит следующая процедура. Нам необходимо найти решение уравнение конволюции в следующей форме:

$$f * g = h. \tag{2.3}$$

Обычно h, это некоторый записанный сигнал, а f – сигнал, который нужно получить, но этот сигнал свернут с некоторым другим сигналом g. Обычно в роли g выступает аппаратная функция измеряющего устройства. Зная уравнение или форму кривой g, мы можем получить необходимый нам сигнал f. В данном случае f – истинная кривая затухания, h – измеряемая кривая затухания, g – форма возбуждающего импульса (рис. 2.5).

Эксперименты при синхротронном возбуждении проведены В. Нагирным по просьбе автора на базе станции Superlumi, Hasylab, Desy, г. Гамбург, Германия. Схема станции приведена в работе [85]. Длительность возбуждающего импульса составляла порядка 1 нс. Образец был помещен в гелиевый криостат. Измерения проводились при 11 K в двух временных окнах: коротких времен 1,5-10,5 нс и в окне 114-162 нс. Также снимался интегральный временной спектр. Для регистрации использовался монохроматор ВМ-50 с ФЭУ Hamamatsu R2059. Также проводилось измерение спектров с помощью CCD камеры. Более подробное описание установки дается в работе Циммерера [86, 87].

Кривые затухания свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2 измерялись при возбуждении импульсным рентгеновским и синхротронным излучением.

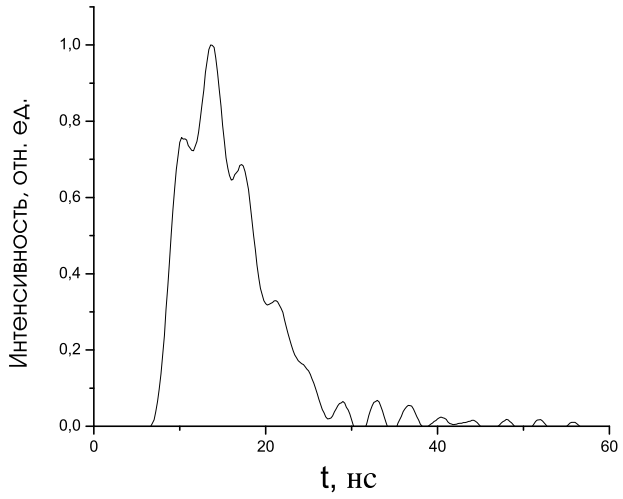

Рис. 2.5. Форма импульса возбуждения установки Мира-2Д.

2.4 Температурные зависимости свечения и термолюминесценция.

В работе измерялись температурные зависимости интенсивности свечения и светового выхода рентгенолюминесценции в интервале температур от 80 K до 480 K. Рентгенолюминесценция возбуждалась рентгеновской трубкой БХВ-12 с палладиевым анодом в режиме 6 мА при 25 кВ. Излучение проходило через алюминиевое окно толщиной 0,2 мм в вакуумированный криостат, где находился образец. Регистрация свечения осуществлялась с помощью вакуумного монохроматора ВМ-4 и солнечно-слепого ФЭУ-142, работающего в режиме счета фотонов. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары хромель-алюмель, свободный конец которой находился в жидком азоте. Результаты выводились на компьютер.

Температурные зависимости относительного светового выхода в кристаллах фторида кальция, стронция и бария, активированных церием и празеодимом, измерялись при различных температурах (от комнатной до 480 K) в максимуме полосы 5d-4f свечения редкоземельного активатора и были нормированы световой выход при комнатной температуре. Интегральный световой выход измерялся в исследуемых кристаллах при температурах от комнатной до 480 K в интервале длин волн от 200-400 нм и был нормирован на интегральный световой выход при комнатной температуре. Чтобы избежать влияния термолюминесценции на исследуемые процессы, измерения светового выхода и интегрального светового выхода проводились при охлаждении кристалла от высокой до комнатной температур.

Температурные зависимости 5d-4f люминесценции от комнатной до низких температур измерялись в вакууме. Осуществлялось охлаждение от комнатной температуры до 80 K. Измерение велось в максимуме полосы 5d-4f люминесценции редкоземельного активатора и в максимуме полосы свечения экситонов (300 нм). Также изучалась низкотемпературная термолюминесценция кристаллов, активированных Pr^{3+} и Ce^{3+}.

Производилось облучение образцов при температуре 80 K в течении 10 мин с последующим линейным нагревом со скоростью 10 K/мин до комнатной температуры.

Исследовалась термолюминесценция при рентгеновском возбуждении при температуре 6,5 K. Для этого использовался гелиевый криостат замкнутого цикла. Линейный нагрев и контроль температуры производился с помощью контроллера LakeShore. Измерения в этом случае проводились в интервале температур от 6,5 K до 120 K.

Для расчета энергии активации пиков ТСЛ использовался метод подгонки расчетных зависимостей [88]. Для расчета кривых ТСЛ способом подгонки расчетных зависимостей мы используем нормированное обобщенное выражение для интенсивности ТСЛ ((2.4)) [88]:

$$I(T) = \exp\frac{-E}{k_B T} - \int B \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \qquad (2.4)$$

в этом выражении B – эффективный частотный фактор, а E – энергия активации пика ТСЛ. Производился подбор параметров B и E в выражении (2.4) до совпадения кривой $I(T)$ с экспериментально измеренной кривой ТСЛ.

Выводы к второй главе

1. В главе были рассмотрены следующие экспериментальные методики: измерения амплитудно-импульсных спектров, спектров с временным разрешением и термолюминесцентного анализа.
2. В исследуемых кристаллах количество введенной примеси соответствует концентрации примеси в кристалле, что свидетельствует о полном вхождении введенных примесей ионов редкоземельных элементов в кристаллы щелочно-земельных фторидов.

Глава III
Сцинтилляционные свойства и спектроскопия с временным разрешением кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Pr^{3+} и Ce^{3+}.

3.1 Сцинтилляционные свойства кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Ce^{3+} и Pr^{3+}.

Как ранее отмечалось в первой главе, наиболее перспективными активаторами для современных сцинтилляторов являются редкоземельные ионы Pr^{3+} и Ce^{3+}. В данной работе была поставлена задача исследовать влияние этих активаторов на сцинтилляционные свойства исследуемых кристаллов. Проводились исследования амплитудно-импульсных спектров беспримесных кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, а также кристаллов, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} в различных концентрациях. Практическая задача данных исследований – установить пригодность щелочноземельных фторидов в качестве сцинтиллятора в гама-каротажных детекторах.

Напомним, что наиболее важными характеристиками сцинтиллятора для гамма-каротажа являются его устойчивость к внешним механическим воздействиям, хороший световой выход, температурная стабильность светового выхода и достаточно высокая плотность [3]. Необходимость выполнения последнего пункта обусловлена тем, что в исследуемых породах преобладают изотопы ^{137}Cs,^{226}Ra,^{232}Th,^{40}K, испускающие фотоны в достаточно широком диапазоне энергий – от десятков КэВ до нескольких МэВ.

Плотность кристаллов послужила первым критерием при отборе образ-

цов для исследования сцинтилляционных свойств. Наиболее плотными среди исследуемых щелочно-земельных фторидов являются фториды бария (плотность 4,89 г/см^3) и стронция (плотность 4,18 /см^3). Плотность фторида кальция (3,18 г/см^3) недостаточна для наблюдения пика полного поглощения от калибровочного источника ^{137}Cs (662 КэВ) [89].

На рис. 3.1 представлены амплитудно-импульсные спектры образцов, обладающих наибольшим световым выходом. Сравнение проводится с кристаллом $Bi_3Ge_4O_{12}$ (далее BGO), который был предоставлен Институтом неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск. Результаты исследований также приведены в таблице 3.1.

При измерении амплитудно-импульсных спектров было отмечено значительное падение светового выхода с увеличением концентрации примеси активатора. Так, в кристаллах, активированных 1 мол.% Pr^{3+} или Ce^{3+}, наблюдалось десятикратное падение светового выхода относительно беспримесного образца как в кристаллах фтористого стронция, так и в кристаллах фтористого бария. Ранее это наблюдалось Ч. Мелчером при исследовании фторида бария, активированного Ce^{3+} [8].

Наибольший световой выход наблюдался в кристаллах, активированных малыми концентрациями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} – от 0,04 мол.% до 0,1 мол.%. Данные результаты коррелируют с исследованиями светового выхода кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных примесями Ce^{3+} и Pr^{3+}, при рентгеновском и ламповом возбуждении [69].

3.1.1 Температурные зависимости светового выхода.

Важным свойством сцинтилляторов для гамма-каротажа является температурная стабильность светового выхода. Нами исследовались зависимости светового выхода в широком интервале температур (от комнатной до 200 °C). Спектры свечения кристаллов, измеренные при различных температурах, представлены на рис. 3.2, 3.3, 3.4 и 3.5. На рис. 3.2 и 3.3 показаны спектры кристаллов, активированных Ce^{3+}. Свечение церия представляет собой две узкие полосы в области 320-335 нм в кристал-

Таблица 3.1. Относительный световой выход кристаллов SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}, Ce^{3+} в сравнении с кристаллом $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)

	Кристалл	Световой выход	Плотность г/см^3
1.	«чистый» BaF_2	1	4,89
2.	BGO	0,9	7,13
3.	«чистый» SrF_2	1,2	4,18
4.	SrF_2-Pr^{3+}		4,18
	0,045 мол%	1,3	
	0,1 мол.%	0,7	
5.	BaF_2-Pr^{3+}		4,89
	0,045 мол.%	0,9	
	0,1 мол.%	0,5	
6.	SrF_2-Ce^{3+}		4,18
	0,05 мол.%	1,2	
	0,1 мол.%	0,8	
7.	BaF_2-Ce^{3+}		4,89
	0,1 мол.%	0,8	
	0,3 мол.%	0,5	

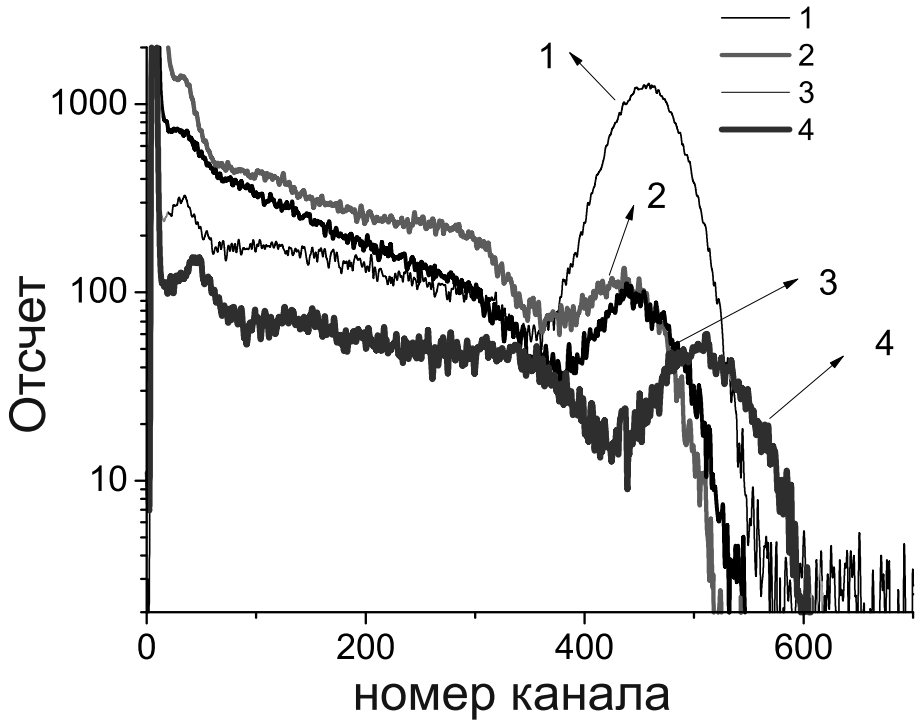

Рис. 3.1. Амплитудно-импульсные спектры (^{137}Cs) BGO (кривая 1), BaF_2-0,1 мол.% Ce^{3+} (кривая 2); BaF_2-0,045 мол.% Pr^{3+} (кривая 3); «чистый» BaF_2 (кривая 4).

лах SrF_2-Ce^{3+} (рис. 3.2), 330-345 нм в кристаллах CaF_2-Ce^{3+} и 300-330 нм (рис. 3.2) в BaF_2-Ce^{3+} (рис. 3.3). Широкая полоса в области 270 нм связана со свечением экситонов в данных кристаллах.

При нагревании образцов положение полос свечения церия не изменяется. С увеличением температуры наблюдается только уменьшение интенсивности свечения и небольшое уширение при температурах 100-200 °С. Интенсивность экситонного свечения также существенно уменьшается и практически не регистрируется при температурах 100-200 °С в кристаллах SrF_2-Ce^{3+} (рис. 3.2) и BaF_2-Ce^{3+} (рис. 3.3), и 120 °С и выше в кристаллах CaF_2-Ce^{3+} (рис. 3.2). Уменьшение интенсивности этого свечения связано с термическим разрушением экситонов [27].

Спектры свечения кристаллов фтористого бария и фтористого стронция, активированных Pr^{3+}, приведены на рис. 3.4 и 3.5. Интенсивность полос люминесценции ионов Pr^{3+} практически не уменьшается с увеличением температуры. Уменьшение интенсивности полос в области 260-290 нм связано с тем, что происходит термическое тушение экситонов, и их вклад в общую интенсивность свечения уменьшается.

Температурные зависимости интегрального свечения представлены на рисунках 3.6 и 3.7.

На рис. 3.6а представлены температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах, активированных Ce^{3+}. Уменьшение светового выхода в кристаллах SrF_2-Ce^{3+} при температуре 200 °С относительно комнатной температуры составило почти 50%. В кристаллах CaF_2-Ce^{3+} и BaF_2-Ce^{3+} уменьшение светового выхода было больше и составляло около 70%. Наиболее заметное падение интегрального светового выхода наблюдалось в кристаллах BaF_2-0,01 мол.% Ce^{3+} и составляло 75%.

На рис. 3.6б и 3.7 представлены температурные зависимости светового выхода кристаллов, активированных ионами Pr^{3+}. Уменьшение светового выхода в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} составило от 40 до 50% в зависимости от концентрации активатора, в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} - 10-50%.

Также измерялись температурные зависимости относительного све-

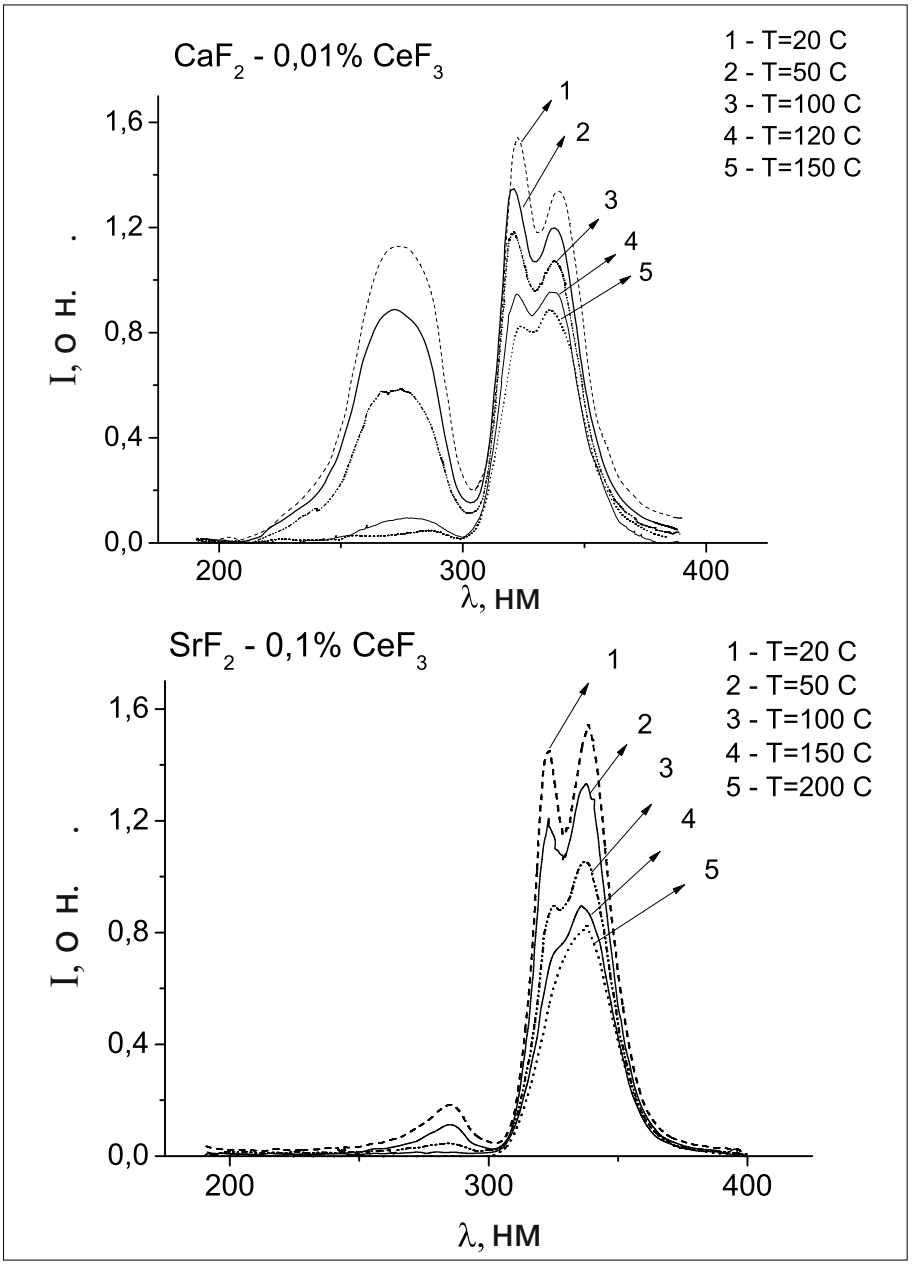

Рис. 3.2. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов CaF_2 и SrF_2, активированных 0,1 мол.% Ce^{3+}, измеренные при различных температурах.

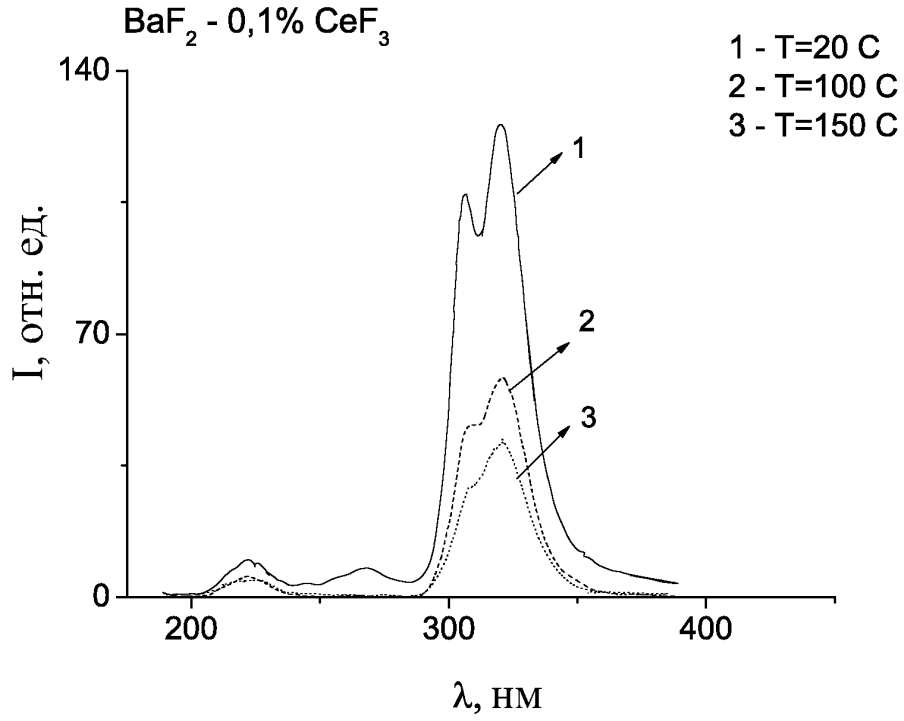

Рис. 3.3. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов BaF_2, активированных 0,1 мол.% Ce^{3+}, измеренные при различных температурах.

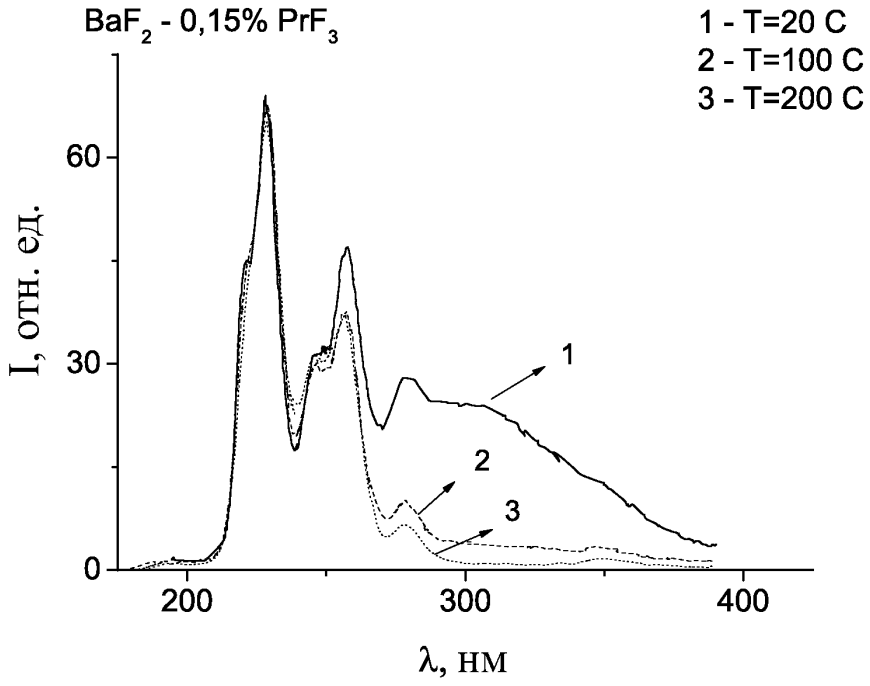

Рис. 3.4. Спектр рентгенолюминесценции кристалла BaF_2-0,15 мол.% PrF_3 при различных температурах(1 – 20 °C; 2 – 100 °C; 3 – 200 °C).

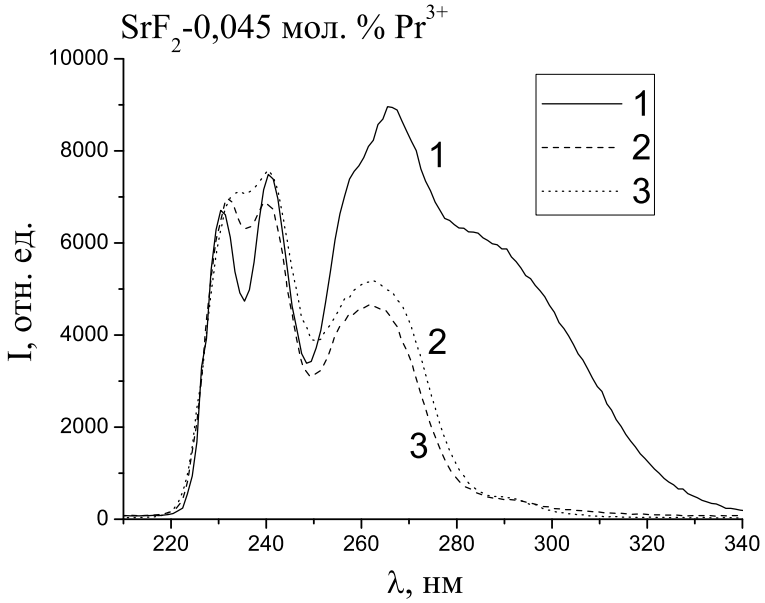

Рис. 3.5. Спектр рентгенолюминесценции кристалла SrF_2-0,045 мол.% PrF_3 при различных температурах (1 – 20 °C; 2 – 100 °C; 3 – 200 °C).

тового выхода в максимуме полосы свечения ионов Ce^{3+} в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2. Результаты представлены на рис. 3.8. Наибольшее уменьшение светового выхода наблюдалось в кристаллах BaF_2-Ce^{3+} и составляло 60-80%. Уменьшение светового выхода в кристаллах SrF_2-Ce^{3+} составило 20-30%. В кристаллах фторида кальция, активированных ионами Ce^{3+}, наблюдался рост интенсивности, связанный с разрушением термолюминесцентных центров при температурах выше 80 °C [90]. Это подтверждается тем, что в температурной зависимости интегрального свечения рост не наблюдался.

На рис. 3.9 представлены температурные зависимости относительного светового выхода в максимуме полосы свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах SrF_2 и BaF_2. Световой выход практически не зависит от температуры.

3.1.2 Обсуждение результатов.

На рис. 3.6 показана термическое тушение полной люминесценции в области 190-400 нм и тушение свечения экситонов в области 240-400

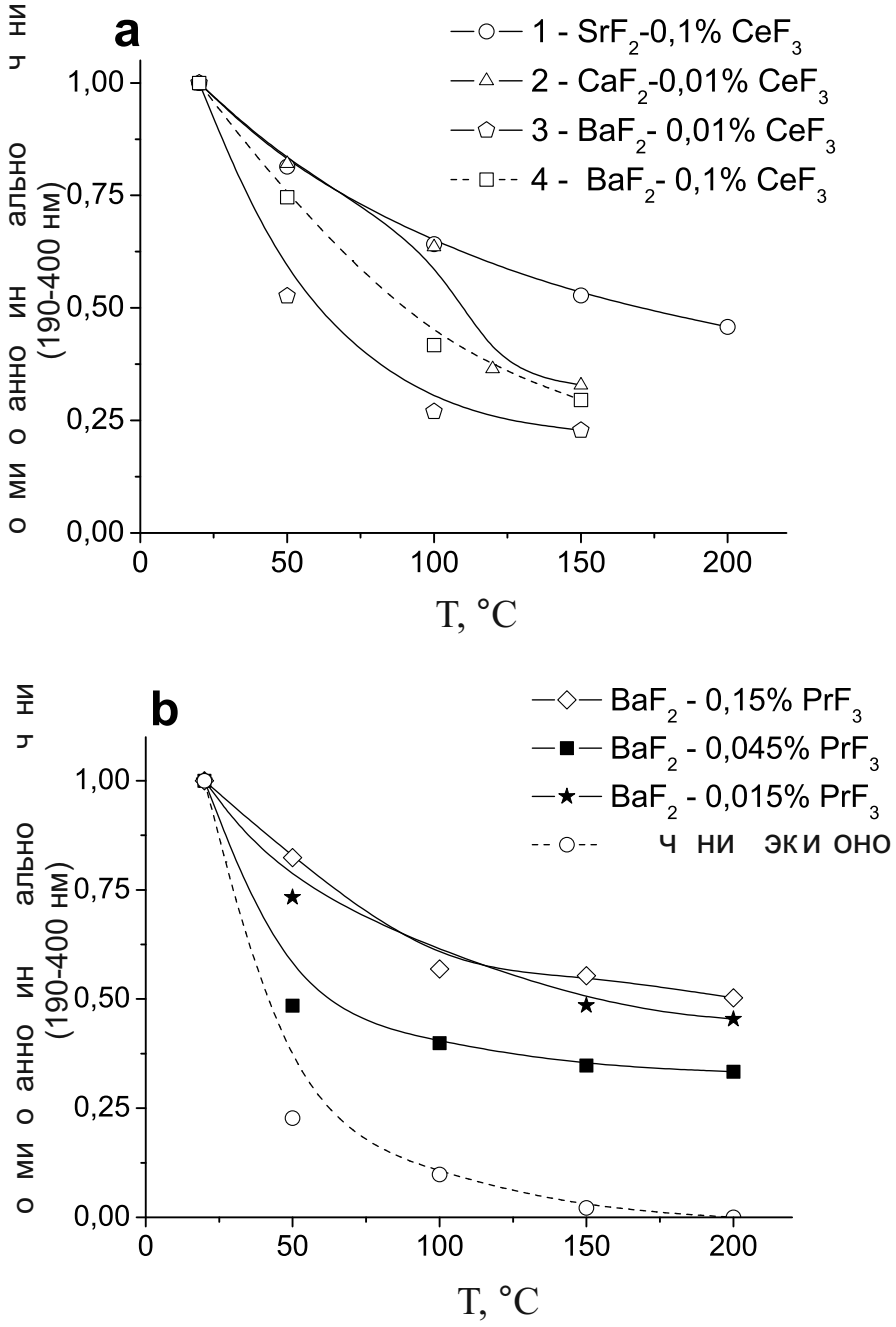

Рис. 3.6. Температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Ce^{3+} (a), BaF_2-Pr^{3+} (в области 190-400 нм), и интегрального светового выхода свечения экситонов (в области 240-400 нм) (b).

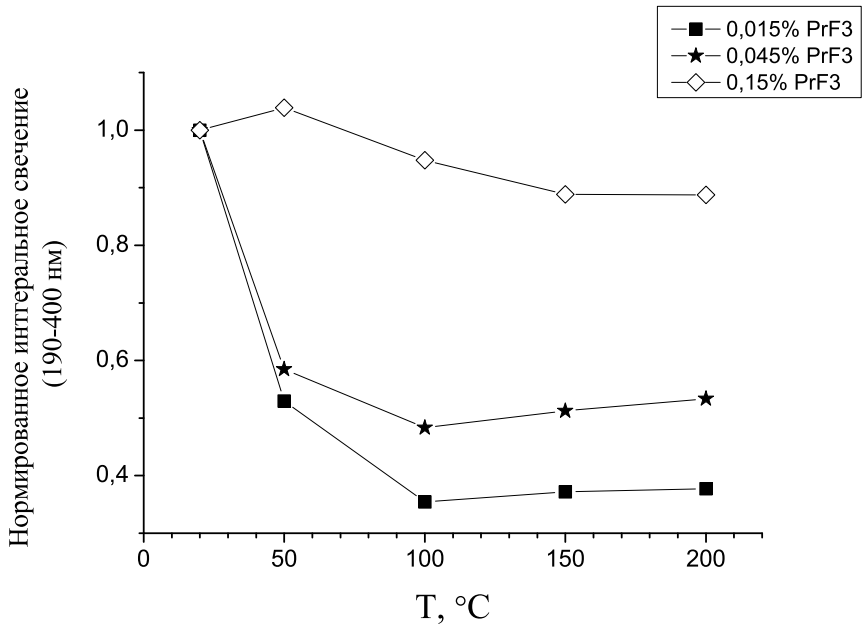

Рис. 3.7. Температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} (190-400 нм).

нм. В спектре рентгенолюминесценции фторидов, активированных редкоземельными примесями, наблюдается довольно интенсивное свечение экситонов, которое тушится с увеличением концентрации активатора [8, 74]. Как показано на рис. 3.6b, интенсивность свечения экситонов также значительно уменьшается с увеличением температуры, поэтому для увеличения температурной стабильности сцинтиллятора необходимо уменьшить вклад экситонов в световой выход. Наиболее простым способом является значительное увеличение концентрации активатора. Так в кристаллах с концентрациями редкоземельных ионов более 1 мол.%, свечение экситонов почти полностью потушено [36, 8]. Однако недостатком такого метода является значительное падение светового выхода в таких образцах. Для BaF_2-Ce^{3+} это наблюдалось в работе [8]. Мы также наблюдали такой эффект в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} (см. таблицу 3.1). Это связано как с явлением кластеризации в кристаллах [91] с большой концентрацией примесных ионов, так и с реабсорбцией, которая значительно снижает световой выход сцинтиллятора.

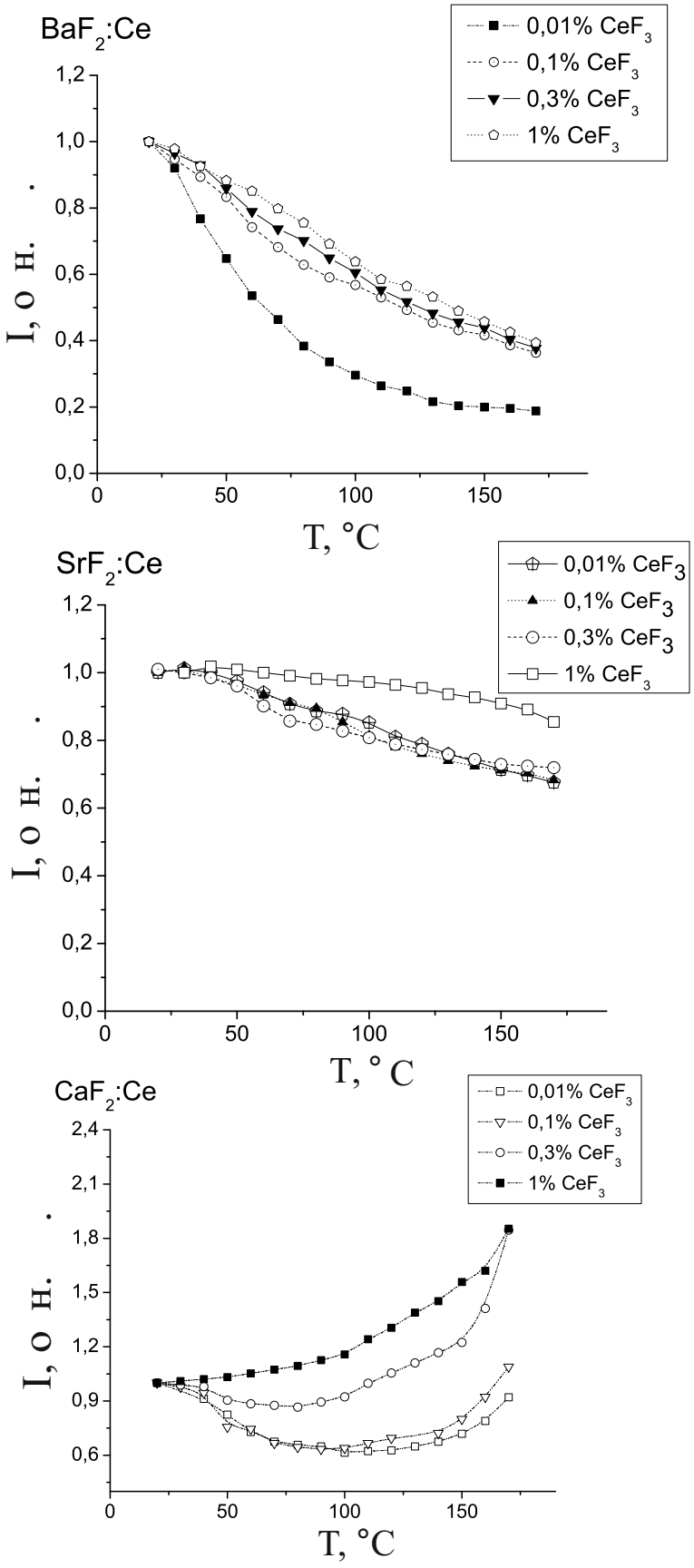

Рис. 3.8. Температурные зависимости относительного светового выхода в максимуме полосы свечения ионов Ce^{3+} в CaF_2, SrF_2 и BaF_2 с различными концентрациями активатора.

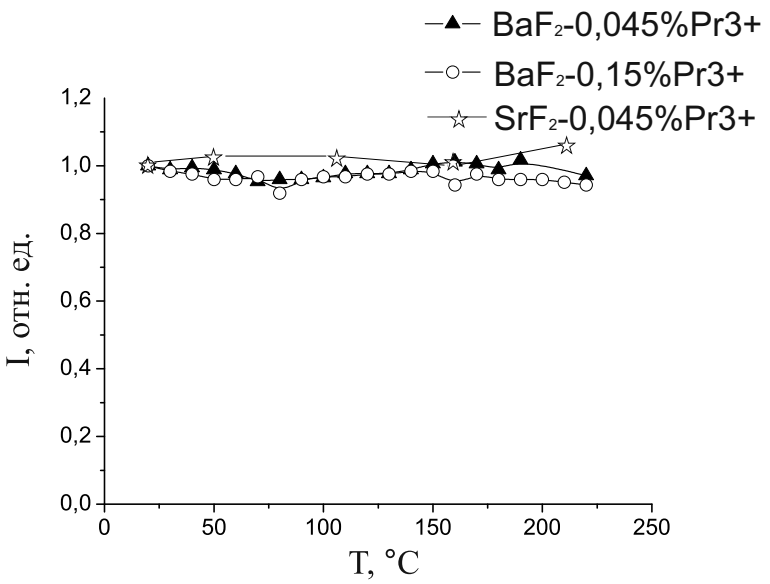

Рис. 3.9. Температурные зависимости относительного светового выхода в максимуме полосы свечения ионов активатора в кристалле BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2- 0,045 мол. % Pr^{3+}.

Как видно из рис. 3.2 – 3.6, форма и положение полос 5d-4f люминесценции не изменяется. Таким образом, измерение светового выхода в максимуме полосы 5d-4f люминесценции активатора может дать нам информацию о собственном тушении свечения редкоземельных ионов без учета экситонной составляющей. На рис. 3.6 – 3.9 проводится сравнение температурной зависимости интенсивности 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} и Ce^{3+}. Свечение ионов церия значительно тушится с увеличением температуры. Свечение ионов Pr^{3+} практически не зависит от температуры. Уменьшение интегрального светового выхода кристаллов, активированных ионами Pr^{3+}, с температурой обусловлено только тушением экситонной составляющей, это видно из спектров рентгенолюминесценции при различных температурах (рис. 3.4 и 3.5), в которых полосы, связанные с 5d-4f свечением ионов Pr^{3+}, почти не изменяются с температурой, а экситонное свечение в области 270 – 290 °C значительно уменьшается.

Различие в температурной зависимости люминесценции ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} свидетельствует, в первую очередь, о различном механизме переноса возбуждения от кристаллической решетки к редкоземельному активатору. Для установления механизма переноса возбуждения требуются дальней-

шие исследования методами спектроскопии с временным разрешением и изучение температурных зависимостей свечения в области 80-300 K. Результаты этих экспериментов будут приведены далее в этой и четвертой главах.

В данном разделе мы изучили сцинтилляционные свойства кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных примесями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+}. Были измерены и проанализированы такие свойства данных кристаллов как световой выход и температурная стабильность светового выхода. Установлено, что кристаллы, активированные малыми концентрациями Pr^{3+}, демонстрируют высокую температурную стабильность светового выхода, который в данных образцах сравним и даже несколько превосходит световой выход в кристаллах BGO. Таким образом, кристаллы SrF_2 и BaF_2, активированные ионами Pr^{3+} с концентрациями до 0,15 мол.%, являются подходящими в качестве сцинтилляторов для гамма-каротажных исследований.

Кристаллы, активированные ионами Ce^{3+}, демонстрируют высокую температурную стабильность только при концентрациях активатора 1 и более мол.%. При таких концентрациях уже наблюдается концентрационное тушение люминесценции, и, как следствие, значительное падение светового выхода.

Различие сцинтилляционных свойств кристаллов, содержащих ионы Ce^{3+} и Pr^{3+}, связано с различными механизмами передачи возбуждения от кристаллической решетки к ионам активатора. Так значительное тушение 5d-4f свечения ионов Ce^{3+} указывает на то, что энергия от первичных электронов и дырок передается на ионы активатора преимущественно экситонами. В кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}, световой выход 5d-4f люминесценции напротив не зависит от температуры, что указывает на неэкситонный механизм передачи энергии.

3.2 Спектроскопия с временным разрешением кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Pr^{3+} и Ce^{3+}

Для более детального изучения механизмов передачи энергии в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных трехвалентными редкоземельными ионами, мы измеряли спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении. Спектры с временным разрешением при синхротронном возбуждении были измерены по просьбе автора В. Нагирным. Исследования спектров с временным разрешением позволяет разделить по временным характеристикам процессы происходящие в кристалле.

3.2.1 CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные Pr^{3+}

Нами изучались спектры с временным разрешением кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2 с различной концентрацией ионов Pr^{3+}. Исследования проводились при рентгеновском и синхротронном возбуждении. Методика эксперимента была описана в главе II.

Спектры с временным разрешением при рентгеновском возбуждении представлены на рисунках 3.10 и 3.11. Положение полос в сложном спектре, измеренном в первом временном окне (0—12 нс) и интегральном по времени режиме (кривые 1 и 3 соответственно), совпадают со спектральными линиями соответствующими 5d-4f переходам в ионе Pr^{3+}, измеренными в этих же временных окнах при возбуждении синхротронным излучением, а также при оптическом возбуждении в этих же кристаллах [69, 62].

Широкая полоса в области 3,5 эВ в SrF_2-Pr^{3+}, наблюдаемая в первом временном окне и интегральном режиме (рис. 3.10b, кривая 1), относится к свечению синглетных экситонов [43, 45]. Эта полоса наблюдается только при низкой температуре. При температурах выше 120 K свечение синглетных экситонов полностью потушено.

Во втором временном окне (100—200 нс) мы наблюдали широкий пик

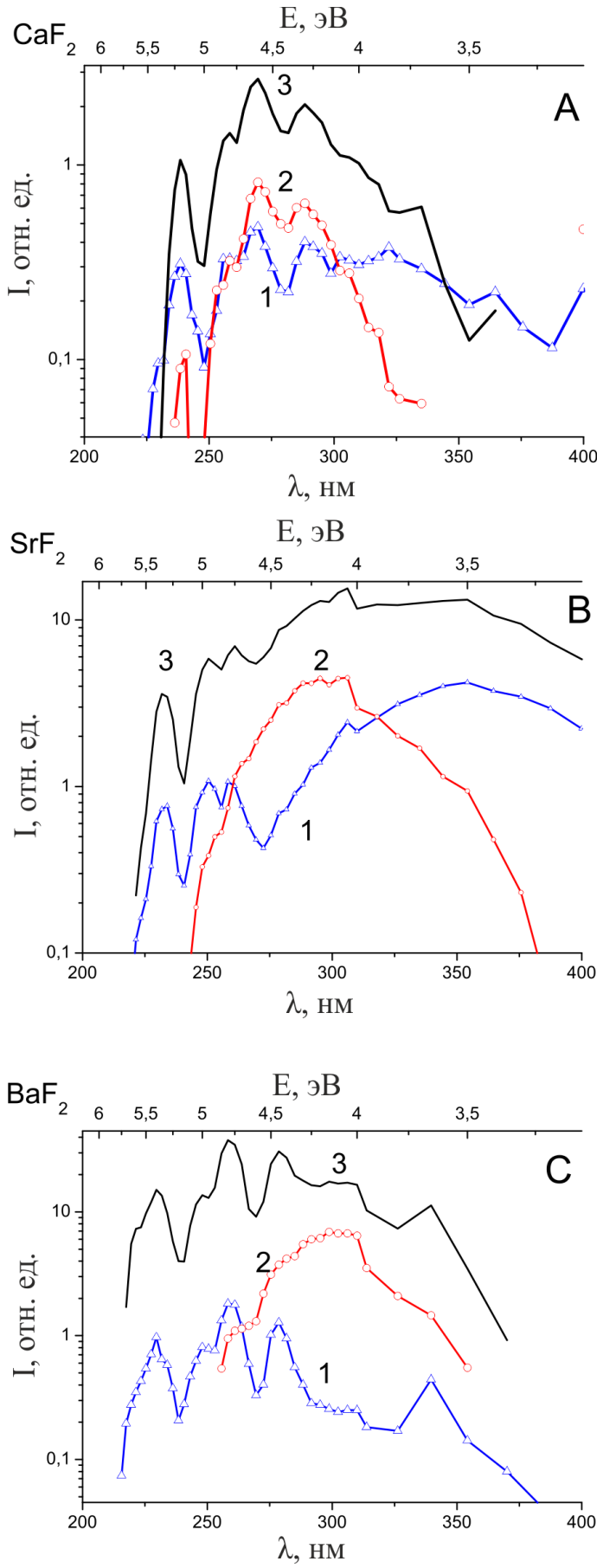

Рис. 3.10. Спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении при 80 K в кристаллах CaF_2-0,1 мол.% Pr^{3+}, SrF_2-0,1мол.%Pr^{3+}, BaF_2-0,1мол.%Pr^{3+} (1 — временное окно 0-12 нс, 2 — 100-200 нс, 3 - интегральное по времени).

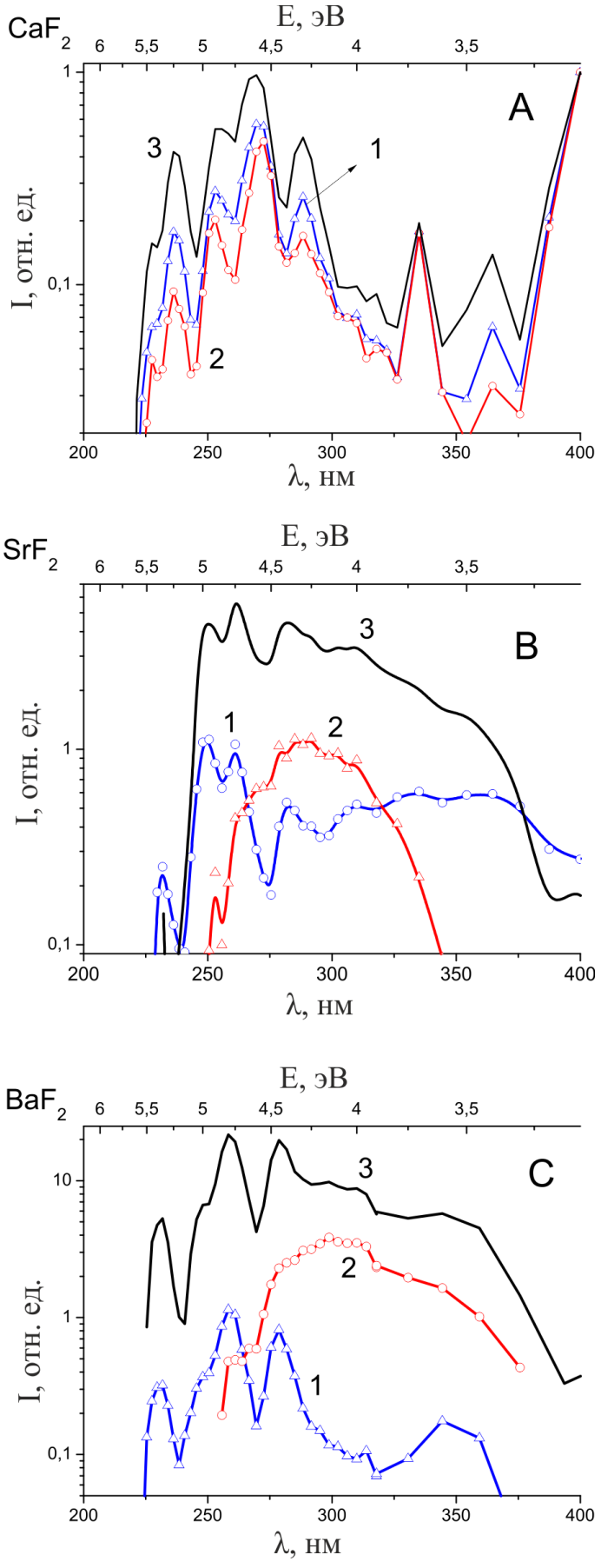

Рис. 3.11. Спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении при 80 K в кристаллах CaF_2-1 мол.% Pr^{3+}, SrF_2-1мол.%Pr^{3+}, BaF_2-1мол.%Pr^{3+} (1 — временное окно 0-12 нс, 2 — 100-200 нс, 3 - интегральное по времени).

в области 300 нм во всех исследуемых кристаллах (рис. 3.10, кривые 2). Интенсивность этого свечения была максимальной в беспримесных образцах, а с увеличением концентрации активатора она уменьшалась. Так в кристаллах с концентрацией ионов празеодима равной 1 мол.% это свечение практически не наблюдается (рис. 3.11, кривые 2). Его время затухания составляет порядка 600 нс в кристалле BaF_2-Pr^{3+} и более 1 мкс в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} и CaF_2-Pr^{3+}. Подобные полосы были отнесены к свечению АЛЭ в беспримесных кристаллах щелочно-земельных фторидов в работе [35]. В спектре свечения кристаллов SrF_2-Pr^{3+} во втором временном окне можно также обнаружить и другие пики очень слабой интенсивности в диапазоне 4-5 эВ (рис. 3.11b, кривая 2). В спектре кристаллов CaF_2-Pr^{3+} во втором временном окне такая структура является доминирующей (рис. 3.10a и 3.11a, кривые 2), при этом, интенсивность полос увеличивается с концентрацией ионов Pr^{3+}. Это видно из сравнения спектров кристаллов с концентрациями активатора, отличающимися в 10 раз (рис. 3.10a и рис. 3.11a, кривые 2). Наблюдаемые полосы очень хорошо соотносятся с полосами 5d-4f свечения ионов Pr^{3+}, например, видно хорошее соответствие структуре в первом временном окне на рис. 3.11a.

Спектры люминесценции, измеренные в первом временном окне при комнатной температуре, полностью совпадают со спектрами, измеренными при температуре 80 K, за исключением потушенной полосы синглетных экситонов в SrF_2-Pr^{3+}.

Чтобы определить, какие процессы переноса энергии от кристаллической решетки на центры Pr^{3+} происходят в кристаллах, и, в частности, прояснить природу появления медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}, В. Нагирным, по просьбе автора, были измерены спектры возбуждения и свечения кристаллов при синхротронном возбуждении.

Возбуждение производилось при измерении в полосах 5d-4f люминесценции (переход 5d – $^3H_4$: 226 нм в CaF_2-Pr^{3+}; 223 нм в SrF_2-Pr^{3+}; 220

нм в BaF_2-Pr^{3+}) и свечения АЛЭ (300 нм). Спектры приведены на рис. 3.12.

В спектрах возбуждения при измерении в полосе 5d-4f свечения (рис. 3.12) в кристаллах CaF_2 и SrF_2 наблюдается резкий спад в области энергий образования АЛЭ (рис. 3.12). Достаточно интенсивные бесструктурные максимумы в области межзонных переходов проявляются в этих кристаллах (10,3 эВ). В кристалле BaF_2-Pr^{3+} полосы в области межзонных переходов (9,9 эВ) имеют существенно меньшую интенсивность. Однако в BaF_2-Pr^{3+} наблюдается отчетливая полоса в области около 19,5 эВ, которая отсутствует в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}. Интенсивность этой полосы меньше, чем полос в области прямого 5d-4f возбуждения (рис. 3.12).

Также проводились измерения спектров поглощения в данных кристаллах. Результаты представлены на рис. 3.13 (кривая 2). Полосы поглощения в области 5,7 – 6 эВ связаны с $4f --> 5d$ переходами в кристаллах CaF_2-Pr^{3+}, SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+}.

Измерение спектров люминесценции проводилось как при возбуждении в низкоэнергетической полосе 5d-4f возбуждения иона Pr^{3+} (5,9 эВ в CaF_2-Pr^{3+} и 7,75 эВ в BaF_2-Pr^{3+}) (рис. 3.14), так и в области прямого экситонного возбуждения (рис. 3.15) (9,93 эВ в BaF_2-Pr^{3+} и 10,33 эВ в CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}). Спектры, измеренные в первом временном окне, при возбуждении в низкоэнергетических полосах поглощения Pr^{3+}, совпадают со спектрами, измеренными при возбуждении импульсным рентгеновским излучением (рис. 3.10, 3.11 и рис. 3.14). Во втором временном окне (114-162 нс) наблюдался очень слабый сигнал, и только в CaF_2-Pr^{3+} можно обнаружить слабое 5d-4f свечение (рис. 3.14, кривая 2).

Спектры, измеренные во втором временном окне, изменяются при возбуждении в полосе люминесценции экситонов (рис. 3.15). Широкие бесструктурные полосы свечения АЛЭ появляются в спектрах свечения SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+} (рис. 3.15, кривые 1 и 2). Их положение совпадает с полосами свечения АЛЭ, наблюдаемыми при рентгеновском возбуждении

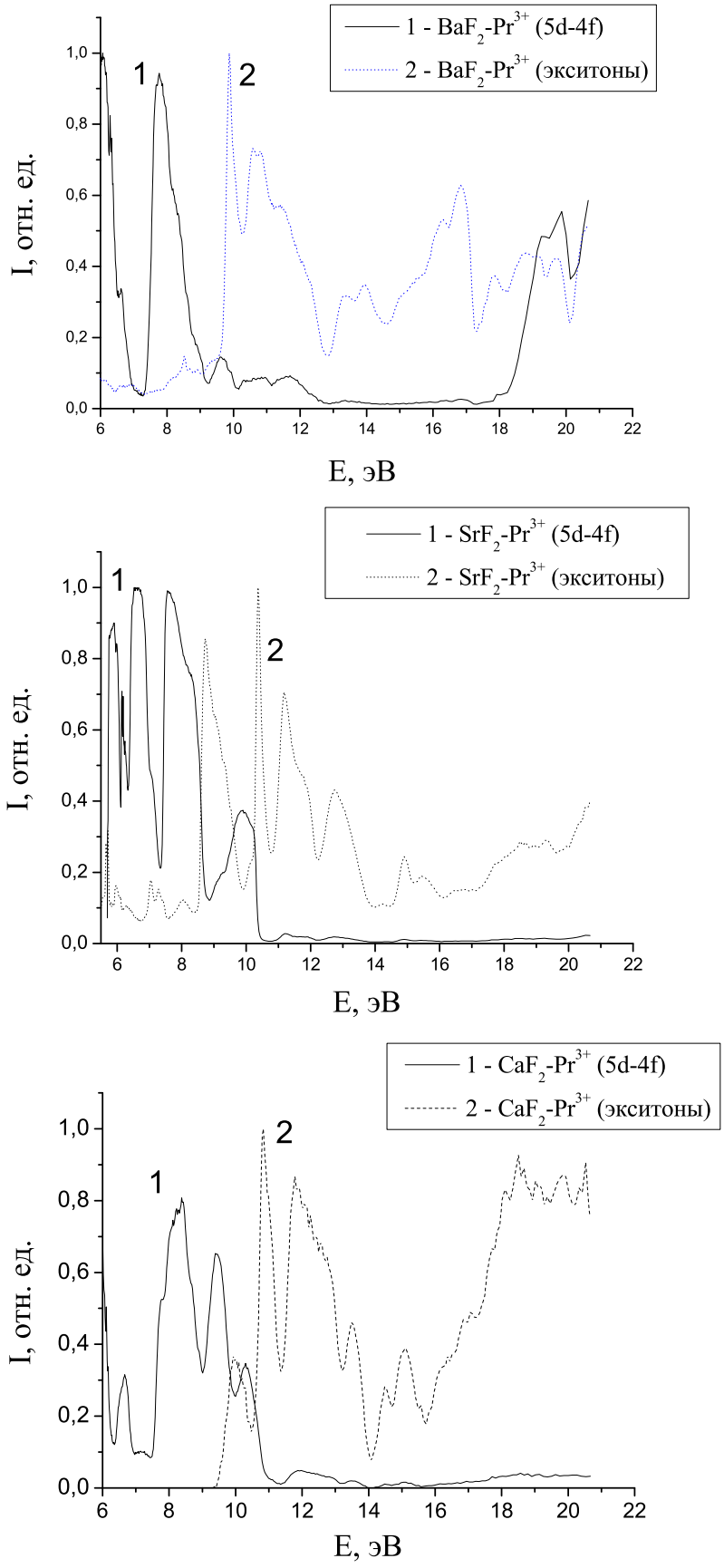

Рис. 3.12. Спектры возбуждения 5d-4f (5d — $^3H_4$) (кривые 1) и свечения экситонов (кривые 2) в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных 0,15 мол.% Pr^{3+}.

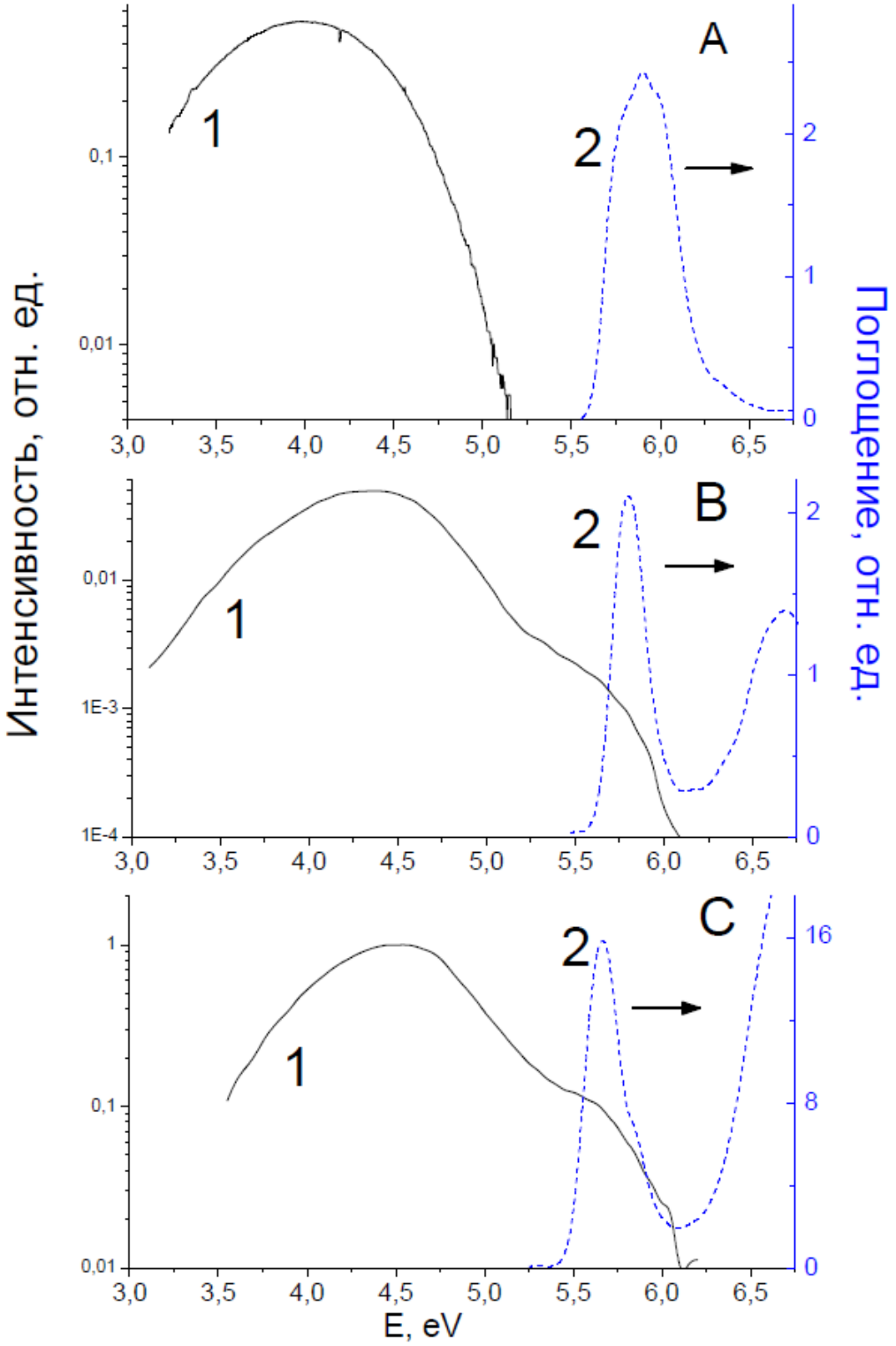

Рис. 3.13. Спектры свечения экситонов при 80 K (кривые 1) в кристаллах BaF_2 (A), SrF_2 (B) и CaF_2 (C) в сравнении с низкоэнергетической полосой 4f-5d поглощения ионов Pr^{3+} (кривые 2) в кристаллах BaF_2-0,045 мол.% Pr^{3+}, SrF_2-0,045 мол.% Pr^{3+} и CaF_2-0,03 мол.% Pr^{3+}.

(рис. 3.10, кривые 2). Довольно неожиданно появление в спектрах свечения CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} (рис. 3.15, кривые 2 и 3) ярко выраженных полос, соответствующих 5d-4f свечению ионов Pr^{3+}.

3.2.1.1 Времена затухания.

Времена затухания люминесценции ионов Pr^{3+} измерялись при 300 K и 80 K при импульсном рентгеновском и синхротронном возбуждении (при 11 K). Основные результаты приведены в таблице 3.2.

При возбуждении синхротронным излучением доминирующими являются компоненты с временами затухания свечения 25, 24 и 21 нс в кристаллах CaF_2-Pr^{3+}, SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+}, соответственно. Две «быстрых» компоненты были обнаружены при рентгеновском возбуждении в кристаллах SrF_2 и BaF_2, активированных Pr^{3+}. Их времена затухания составили 4-5 нс в BaF_2-Pr^{3+} и 8 нс в SrF_2-Pr^{3+}, в дальнейшем такие компоненты мы будем называть «быстрыми». Время затухания более медленных компонент (21 нс в BaF_2-Pr^{3+} и 24 нс в SrF_2-Pr^{3+}) соответствует обычному времени затухания свечения ионов Pr^{3+} в других фторидах [2, 92], и в дальнейшем мы будем называть их «нормальными» компонентами затухания свечения для одиночного иона Pr^{3+}. При комнатной температуре в образцах наблюдалась очень слабая медленная компонента, ее изучение будет проводится в четвертой главе.

Интенсивность быстрой компоненты возрастает с увеличением концентрации ионов Pr^{3+} (>0,3 мол. %). Более интенсивное свечение наблюдается в полосах с более высокой энергией (переходы 5d-$^3H_4$ и 5d-$^3H_5$). При комнатной температуре интенсивность «быстрого» компонента выше, чем при низких температурах, поэтому при комнатной температуре «быстрое» свечение наблюдается даже в кристаллах с меньшей чем 0,3 мол. % концентрацией ионов Pr^{3+}.

В кристаллах CaF_2-Pr^{3+} наблюдаются две компоненты: интенсивная 32 нс и более медленная 250 нс. Очень слабое длительное свечение (>300 нс) обнаружено и в кристаллах SrF_2-Pr^{3+}.

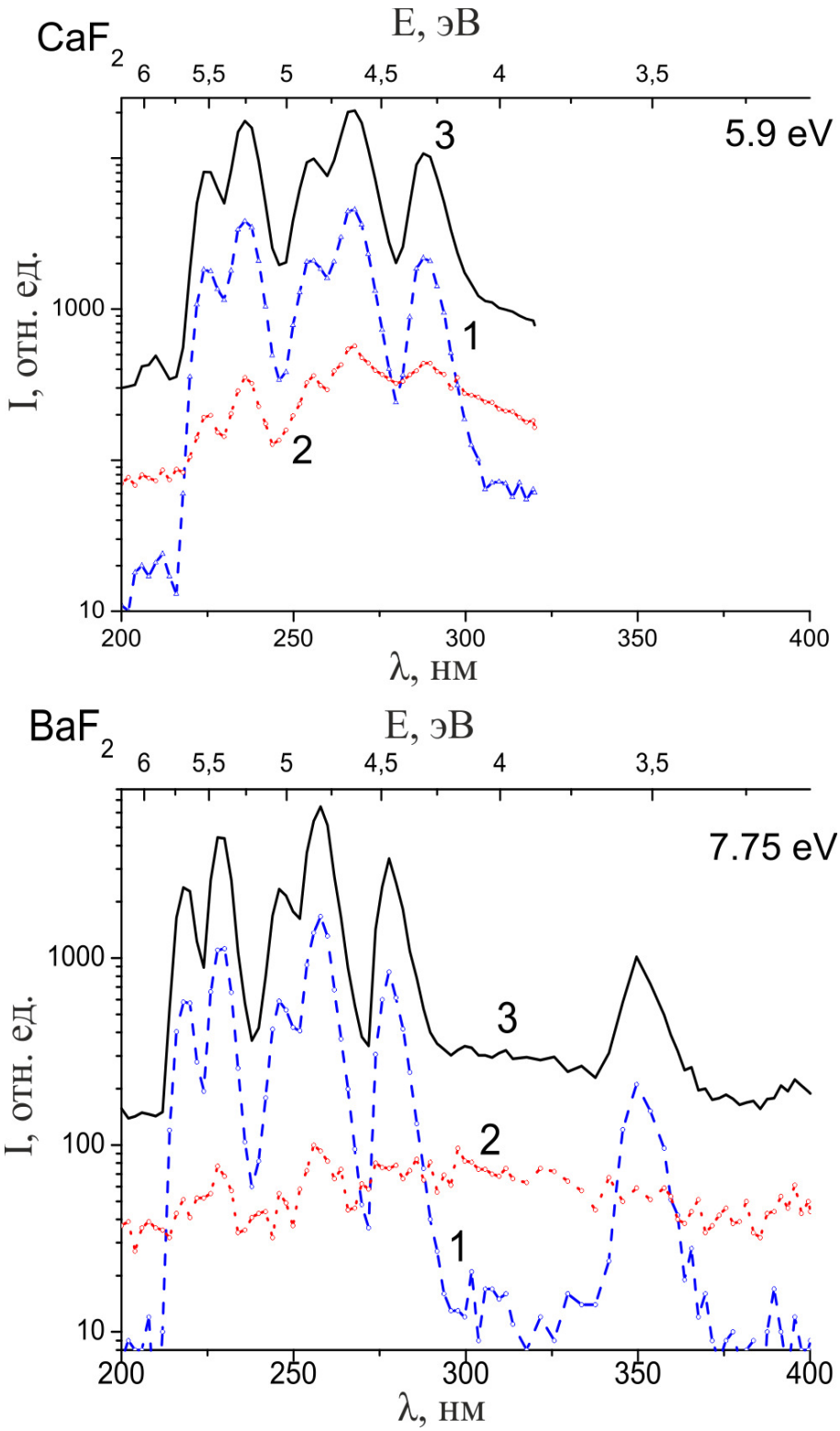

Рис. 3.14. Спектры с временным разрешением при синхротронном возбуждении кристаллов CaF_2 – 0,1 мол.% Pr^{3+} и BaF_2-0,1 мол.% Pr^{3+} (1 – временное окно 1,5-10,5 нс, 2 – 114-162 нс, 3 – время-интегрированное), измеренные при 11 K.

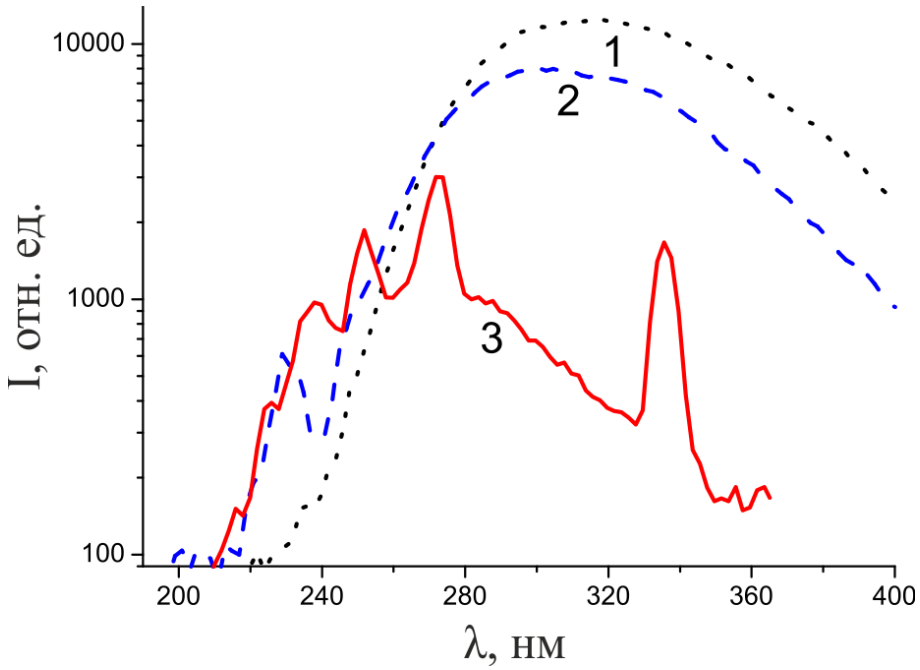

Рис. 3.15. Спектры с временным разрешением измеренные во временном окне 114-162 нс в кристаллах BaF_2 (кривая 1), SrF_2 (кривая 2) и CaF_2, активированные 0,1 мол.% Pr^{3+}, возбуждаемые в полосах возбуждения АЛЭ (9,93 эВ для BaF_2 и 10,33 эВ для SrF_2 и CaF_2).

Также в кристалле SrF_2-Pr^{3+} наблюдается разгорание люминесценции 4 нс в полосе свечения Pr^{3+} (230 нм) при возбуждении в области межзонных переходов (9,92 эВ) (рис. 3.16).

3.2.2 Кристаллы CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные ионами Ce^{3+}.

В работе исследовались кристаллы щелочно-земельных фторидов, активированные ионами Ce^{3+}. Возбуждение производилось импульсным рентгеновским излучением при комнатной температуре и 80 К. Методика эксперимента не отличалась от описанной выше для измерения параметров кристаллов, активированных ионами Pr^{3+}.

Спектры с временным разрешением представлены на рис. 3.17. Положение полос в области 3,5 – 4 эВ, измеренных в обоих временных окнах (рис. 3.17), совпадают со спектральными линиями, измеренными при оптическом возбуждении в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Ce^{3+} [38], а также при рентгеновском возбужде-

Таблица 3.2. Времена затухания 5d-4f свечения в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных 0,15 мол. % ионов Pr^{3+}

	Рентг. возбуждение (80 K)	Рентг. возбуждение (RT)	Синхр. [a] возбуждение (11 K)
BaF_2	4-5 нс (>0,3% Pr^{3+}) 21-22 нс	7-8 нс (>0,1% Pr^{3+}) 28 нс	– 21 нс
SrF_2	8 нс (>0,3% Pr^{3+}) 24 нс 300 нс	10 нс (>0,1% Pr^{3+}) 32 нс	8 24 нс
CaF_2	32 нс 250 нс	40 нс	25 нс

[a] Возбуждение проводилось квантами с энергией 5,9 эВ в CaF_2-Pr^{3+}, 6,53 эВ в SrF_2-Pr^{3+} и 5,77 эВ в BaF_2-Pr^{3+}.

нии (глава 3, раздел 1, рис. 3.2). Поэтому можно говорить о том, что эти полосы относятся к 5d-4f свечению ионов Ce^{3+}.

Также мы исследовали времена затухания 5d-4f свечения ионов Ce^{3+}. Во всех исследуемых кристаллах мы наблюдали две компоненты в свечении ионов Ce^{3+}: быструю (30 нс — BaF_2-Ce^{3+}; 32 нс – SrF_2-Ce^{3+}; 38 нс – CaF_2-Ce^{3+}) и медленную порядка нескольких микросекунд.

3.2.3 Обсуждение результатов.

3.2.3.1 CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные ионами Pr^{3+}.

Наличие медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} при прямом экситонном возбуждении (область 9,9 – 10,3 эВ) (рис. 3.15, кривые 2 и 3) указывает на то, что при низкой температуре в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} и CaF_2-Pr^{3+} возбуждение ионов Pr^{3+} происходит вследствие экситонного переноса энергии на активатор. Экситоны, свечение которых находится в области 300 нм [35], могут являться участниками такого процесса. Как будет показано ниже, в кристаллах, активированных Ce^{3+}, реализуется такой же механизм.

В материалах с ионами Pr^{3+} экситонный перенос возбуждения наблюдался в ортоалюминате лютеция [93]. Однако в данном случае такой

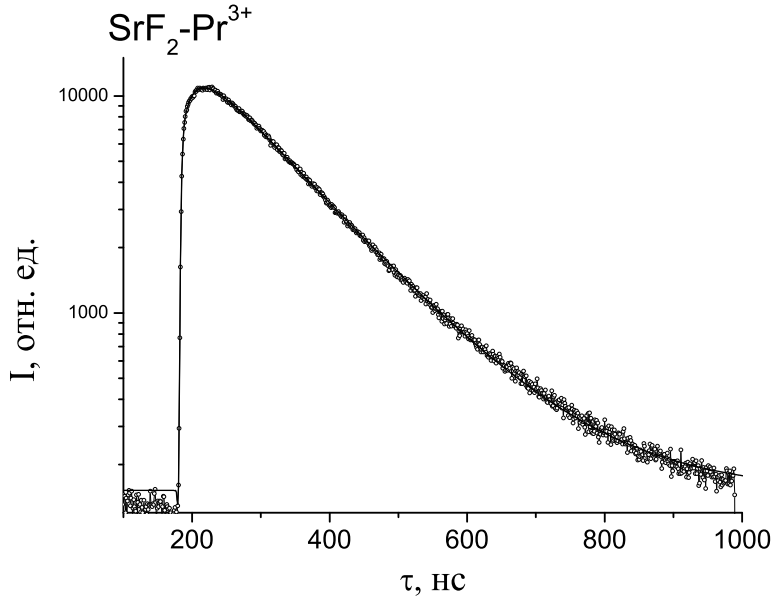

Рис. 3.16. Кривая затухания 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} (λ=230 нм) при возбуждении в области 9,92 эВ в в кристалле SrF_2-Pr^{3+} (11 K).

механизм невозможен. Во-первых, как в кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}, так и в кристаллах $LuAlO_3$-Pr^{3+}, медленная компонента регистрировалась не только при 80 K, но и при комнатной температурах, так как при таких температурах свечение АЛЭ еще не потушено. Во-вторых, 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} находится в более высокоэнергетической области, чем свечение АЛЭ.

При 80 K полоса свечения экситонов в области 300 нм изменяется, но регистрируется дополнительная полоса в спектре свечения, смещенная относительно свечения АЛЭ на 1 эВ в область высоких энергий. Это свечение связано с люминесценцией off-центровых экситонов в данных кристаллах.

Наблюдение и теоретические расчеты таких центров проводились в работе [42]. В беспримесных кристаллах эти полосы имеют очень малую интенсивность по сравнению со свечением АЛЭ. В активированных кристаллах данное свечение регистрируется более отчетливо, что вызвано тушением основного свечения экситонов. При комнатной температуре свечение таких off-центровых экситонов уже потушено [42].

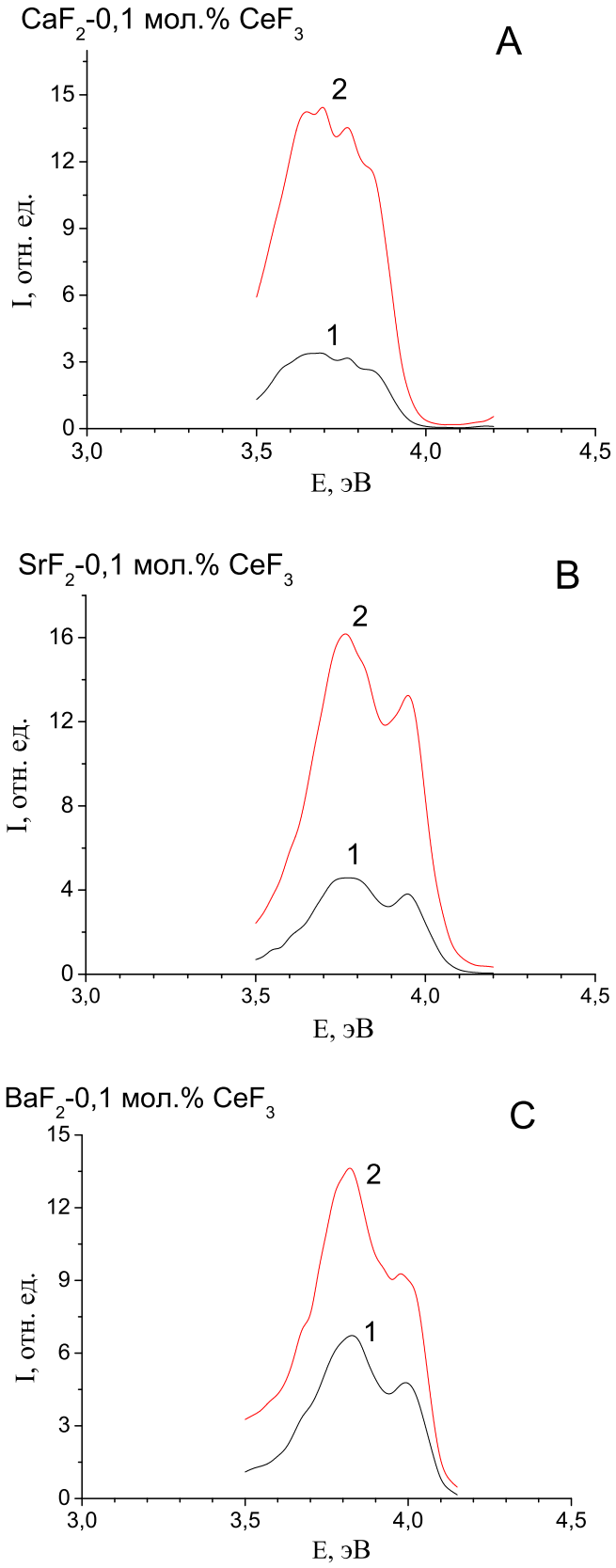

Рис. 3.17. Спектры с временным разрешением кристаллов CaF_2-0,1 мол.% CeF_3 (A), SrF_2-0,1 мол.% CeF_3 (B) и BaF_2-0,1 мол.% CeF_3 (C) при импульсном рентгеновском возбуждении (1 – временное окно 0-30 нс; 2 – 200-600 нс).

На рис. 3.13 представлено наложение спектра свечения экситонов при 80 K в кристаллах CaF_2 и SrF_2 на спектр 4f-5d поглощения ионов Pr^{3+} в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}. Видно, что происходит перекрывание спектров свечения экситонов, точнее его высокоэнергетической части, с 4f-5d полосой поглощения ионов Pr^{3+}. Можно оценить влияние диполь-дипольного переноса энергии от off-центровых экситонов на ионы Pr^{3+}.

Подробный анализ диполь-дипольных переходов и обобщение для мультипольных переходов проводилось в работе [58].

В случае диполь-дипольного взаимодействия энергия донорных центров (мы будем обозначать величины, связанные с такими центрами, индексом D) передается к акцепторному центру A со скоростью равной:

$$\omega_{dd}(r) = \frac{1/\tau_{D,r}}{(R_C/r)^6}, \tag{3.1}$$

где $\tau_{D,r}$ – время излучательного перехода в дононгом центре, а R_C – предельное расстояние для диполь-дипольного переноса энергии. Это расстояние выражается следующим образом:

$$R_c^6 = \frac{B}{n^4 N_A} \int\limits_0^\infty \frac{f_D(E)\mu_A(E)}{E^4} dE, \tag{3.2}$$

и определяет расстояние, на котором вероятность излучательного переноса от донора равна вероятности переноса на акцептор, то есть имеет место резонансная передача возбуждения от донора к акцептору. В данном случае донором выступает экситон off-центрового типа, а в роли акцептора выступает ион Pr^{3+}. В этом выражении N_A — концентрация акцепторов, выраженная в $см^{-3}$, n – коэффициент преломления кристалла, $B = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi}$ – константа, равная $3{,}7 \cdot 10^{-20}$ ($эВ^4 \cdot см^4$). Интеграл в выражении (3.2) имеет смысл интеграла перекрытия нормированного коэффициента поглощения акцепторных центров $\mu_A(E)$ и спектра свечения донорных центров $f_D(E)$, где интенсивность нормирована как $\int\limits_0^\infty f_D(E)dE = 1$.

Вычисление расстояния диполь-дипольного взаимодействия между

Таблица 3.3. Значения R_C в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}.

Концентрация активатора мол.%	R_c, Å	
	CaF_2-Pr^{3+}	SrF_2-Pr^{3+}
0,01	5,4	6,2
0,05	5,9	6,2
0,1	5,2	5,4

центрами D и A основано на следующих соображениях: 1) все центры распределены случайно и равномерно по кристаллической решетке; 2) центры неподвижны; 3) концентрация акцепторных центров не велика, так как в случае большой концентрации акцепторных центров невозможно точно определить коэффициент поглощения. Можно считать, что в исследуемых кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}, вышеперечисленные условия соблюдены в образцах с концентрацией активатора до 0,1 мол.%.

В таблице 3.3. приводятся расчетные данные для критического расстояния диполь-дипольного переноса энергии R_C в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}, рассчитанные из перекрытия спектров свечения экситонов и 4f-5d поглощения ионов Pr^{3+} (рис. 3.13). Видно, что расстояние диполь-дипольного взаимодействия имеет величину порядка одной постоянной решетки (5,46 Å в CaF_2 и 5,88 Å в SrF_2).

В кристаллах BaF_2-Pr^{3+} мы не обнаружили перекрытия спектров свечения экситонов и поглощения ионов Pr^{3+} (рис. 3.13).

С другой стороны стороны, в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} наблюдается полное тушение свечения экситонов при концентрациях активатора порядка 1 мол.%. Считая, что ионы Pr^{3+} распределены равномерно по кристаллической решетке, и что экситоны передают полностью свою энергию ионам Pr^{3+}, можно оценить максимальный радиус возможной резонансной передачи возбуждения. Такой радиус равен половине расстояния между соседними ионами Pr^{3+}.

Пусть один центр занимает объем в решетке, равный объему сферы

радиусом R, тогда

$$N\frac{4\pi R^3}{3} = 1, \tag{3.3}$$

где N – концентрация ионов активатора в единице объема кристалла. Тогда наименьшее расстояние между двумя случайно распределенными в кристалле ионами, D_{random}, легко получается из следующего выражения:

$$D_{random} = 2R = 2(\frac{3}{4\pi N})^{1/3}. \tag{3.4}$$

В случае концентрации ионов Pr^{3+} равной 1 мол.%, радиус для резонансного взаимодействия равен 9,9 Å в кристалле CaF_2-Pr^{3+} и 10,5 Å в кристалле SrF_2-Pr^{3+}.

Другой способ оценки максимального расстояния для резонансной передачи был предложен Блассе в работе [94]. Для оценки используется следующее выражение:

$$R \approx 2(\frac{3V}{4\pi x_C N})^{1/3}, \tag{3.5}$$

в этом выражении x_c – концентрация акцептора, при которой интенсивность свечения донора падает в 2 раза, N – число катионов в элементарной ячейке, а V – ее объем. Из этой оценки вытекает, что критический радиус резонансной передачи в CaF_2-Pr^{3+} составляет 10 Å, а в SrF_2 – Pr^{3+} – 10,7 Å. Это хорошо согласуется с данной нами грубой оценкой.

Таким образом, расстояние диполь-дипольного взаимодействия в данных кристаллах почти в два раза меньше максимального радиуса резонансной передачи возбуждения, поэтому экситоны, максимум полосы люминесценции которых лежит в области 270 – 290 нм, не вносят вклад в возбуждение ионов Pr^{3+}.

В работе [42] обнаружено, что высокоэнергетическая полоса в свечении экситонов (максимум при 5,6-5,7 эВ) появляется в кристаллах CaF_2 и SrF_2 при низких температурах. Эту полосу авторы связывают со свечением off-центровых экситонов. Такое свечение наблюдается как в

«чистых» кристаллах, так и в кристаллах с различными примесями. Наиболее отчетливо данное свечение наблюдается в кристаллах, где свечение АЛЭ (свечение в области 4,4 эВ) потушено. Концентрационное тушение этих off-центровых экситонов наблюдается при более высоких концентрациях, чем тушение АЛЭ. Поэтому значение максимального радиуса для резонансной передачи возбуждения составляет порядка 6 – 7 Å, что близко к рассчитанным радиусам диполь-дипольного взаимодействия (см. таблица 3.3).

Интенсивность свечения данных экситонов уменьшается в два раза при температурах порядка 120 K и практически не регистрируется при температуре 140 K (рис. 3.18).

В кристаллах SrF_2 и CaF_2 с малой концентрацией ионов празеодима помимо резонансной передачи возбуждения существуют и другие механизмы передачи энергии от off-центровых экситонов к ионам активатора: реабсорбционный, вследствие перекрытия полос свечения и поглощения, и миграционный, когда экситон мигрирует к иону активатора (см. главу I). Наличие разгорания свечения (характерное время разгорания 4 нс) в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} (рис. 3.16) при возбуждении в области переходов зона-зона также может быть следствием прыжкового механизма передачи энергии от экситона off-центровой конфигурации к примесному иону Pr^{3+}.

Дополнительным подтверждением передачи возбуждения от экситонов к ионам Pr^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2, активированных Pr^{3+}, может служить наличие в спектрах возбуждения 5d-4f свечения полос в области переходов зона-зона в этих кристаллах (рис. 3.12) (10,3 эВ).

Таким образом, при низких температурах (80 K) одним из механизмов передачи возбуждения ионам Pr^{3+} в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} является экситонный механизм передачи. Что объясняет наличие медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} в этих материалах при низких температурах.

Отсутствие медленной компоненты в люминесценции кристаллов BaF_2-Pr^{3+} при возбуждении синхротронным излучением в области непосред-

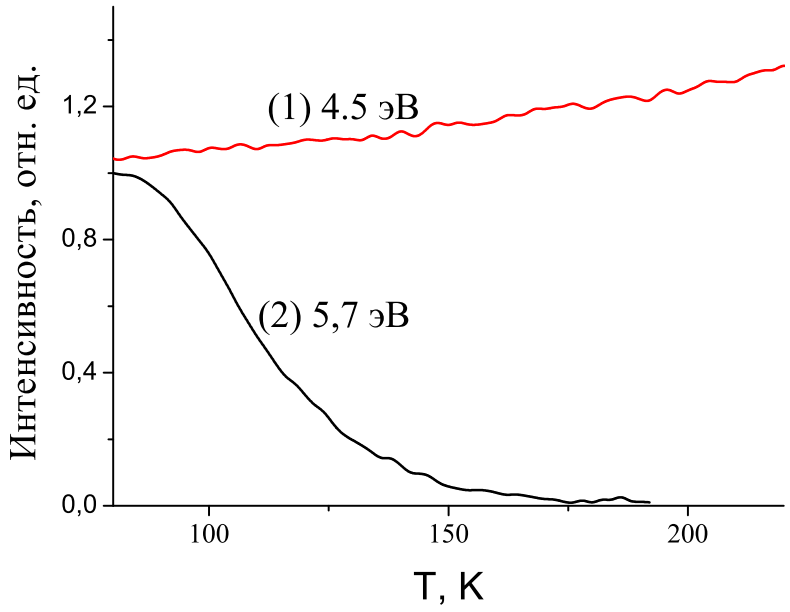

Рис. 3.18. Температурная зависимость интенсивности свечения off -центровых экситонов (полосы люминесценции с максимумами при 4,5 эВ (1) и 5,7 эВ (2)).

ственного образования экситонов (9,93 эВ) (рис. 3.16, кривая 1) также показывает невозможность переноса энергии от экситонов к ионам Pr^{3+} в данных образцах.

При рентгеновском возбуждении регистрируется интенсивная 5d-4f люминесценция (рис. 3.10c и 3.11c, кривые 1). Таким образом, в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} реализуется быстрый механизм передачи энергии к центрам свечения. В работах по исследованию BaF_2-Pr^{3+} [95] и LuAG-Pr^{3+} [96] такой механизм получил название последовательного захвата и рекомбинации носителей заряда. Данный механизм основан на передаче энергии от первичной электрон-дырочной пары к иону активатора. Это происходит следующим образом: сначала на активаторе локализуется свободная дырка (или электрон) с образованием центра Pr^{4+} (или Pr^{2+}), потом этот центр захватывает свободный электрон (или дырку), что приводит к появлению возбужденного центра Pr^{3+*}, который путем излучательной рекомбинации возвращается в основное состояние. В работе [96] отмечается, что аналогично кристаллам, активированным Ce^{3+}, более вероятен

захват сначала дырки, с образованием Pr^{4+}, а потом уже электрона, так как центры Pr^{2+} нестабильны.

Подобный механизм, наряду с экситонным, имеет место и в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} и CaF_2-Pr^{3+} при 80 K, а также является основным при более высоких температурах, когда свечение off-центровых экситонов, участвующих в переносе возбуждения, уже потушено. Подтверждением этого служит отсутствие медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} при комнатной температуре и температурная стабильность светового выхода кристаллов, активированных Pr^{3+}, при комнатной и более высоких температурах (см. глава III, раздел 3.1, рис. 3.9).

Однако нельзя исключать из рассмотрения и другие механизмы передачи возбуждения. К примеру, в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} был обнаружен механизм резонансной передачи от кросс-люминесценции к ионам Pr^{3+} [9, 62]. Это подтверждается наличием перекрытия между кросс-люминесценцией и низкоэнергетической полосой поглощения Pr^{3+}, а также наличием в спектре возбуждения (рис. 3.12) 5d-4f переходов в Pr^{3+} полосы в области 19 эВ, что довольно близко к энергиям возбуждения остовно-валентных переходов в BaF_2 [6].

Чтобы детальнее изучить другие механизмы переноса возбуждения, необходимо провести исследование температурных зависимостей 5d-4f люминесценции ионов Pr^{3+} при температурах ниже комнатной. Результаты исследований будут представлены в четвертой главе данной работы.

В кривых затухания 5d-4f люминесценции ионов Pr^{3+} (таблица 3.2) помимо основной компоненты 20-30 нс, которая характерна для свечения Pr^{3+} в данных материалах [2], в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+} мы обнаружили более быстрые компоненты 8 нс и 4 нс соответственно. Наличие быстрого компонента может быть связано с наличием агрегатов Pr^{3+} в данных кристаллах.

Высокая способность SrF_2-Pr^{3+} к образованию агрегатов обнаружена в работе [73]. Быстрые компоненты в свечении ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} были обнаружены и в работах [97, 98, 99]. Авторы исследовали твердые растворы

$M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ и $M_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba), с большой концентрацией ионов активатора. Время затухания быстрых компонент составляло порядка 4 нс. Авторы считают, что такое быстрое свечение связано с переносом возбуждения между активаторными центрами, подобно тому, как это происходит в кристаллах, активированных Ce^{3+}, где наблюдается перенос возбуждения между «нормальными» Ce^{3+} и «возбужденными» Ce^{3+}_{pert} ионами [100]. В таких кристаллах образование «возбужденных» ионов Ce^{3+} связано с находящейся вблизи Ce^{3+} посторонней примесью (например кислорода) [101, 102].

3.2.3.2 Кристаллы CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированные Ce^{3+}.

В данной работе проводилось исследование спектров с временным разрешением кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Ce^{3+}, при различных температурах.

В исследуемых образцах при импульсном рентгеновском возбуждении было обнаружено присутствие интенсивной медленной компоненты в 5d-4f свечении Ce^{3+} (рис. 3.17).

Результаты наших измерений совпадают с более ранними исследованиями кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами церия [38, 47, 57, 76, 91, 103].

В этих работах при возбуждении в области межзонных переходов регистрируется две компоненты в свечении ионов Ce^{3+}. Их наличие обусловлено экситонным механизмом передачи возбуждения к ионам активатора. Перенос возбуждения осуществляется в основном АЛЭ. Экспериментальные свидетельства были получены в работах [38, 47, 57, 75, 76, 91]. Экситонный перенос возбуждения к центрам Ce^{3+} осуществляется как резонансным способом, вследствие сильного перекрытия полос 4f-5d поглощения Ce^{3+} и свечения АЛЭ (рис. 3.17), так и посредством прыжковой диффузии АЛЭ к ионам церия.

При рентгеновском возбуждении картина не меняется, поэтому можно заключить, что в кристаллах щелочно-земельных фторидов основным

Таблица 3.4. Значения R_C в кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}.

Концентрация активатора мол.%	R_c, Å		
	CaF_2-Ce^{3+}	SrF_2-Ce^{3+}	BaF_2-Ce^{3+}
0,01	12,5	15,4	18,1
0,1	12,7	15,8	18,1

механизмом переноса возбуждения является резонансный экситонный перенос. Этим объясняется и сильная зависимость светового выхода кристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Ce^{3+}, от температуры при нагревании образцов выше комнатной температуры (глава 3, раздел 3.1, рис. 3.8). Как показано в разделе 3.1 третьей главы, значительное тушение 5d-4f свечения ионов Ce^{3+} наблюдается уже при температуре 80-100 ^{o}C (рис. 3.5a и рис. 3.7) – область, где происходит термическое разрушение экситонов (рис. 3.5b).

Другой возможный механизм — последовательный захват дырки и электрона, в данных кристаллах также возможен.

Так как имеет место сильное перекрытие полосы поглощения Ce^{3+} и свечения АЛЭ, то возможно вычислить радиус диполь-дипольного взаимодействия в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных церием в различных концентрациях. Для расчетов мы также будем пользоваться выражением (3.2), которое приводилось выше. Результаты представлены в таблице 3.4.

Интенсивность свечения экситонов в исследуемых кристаллах уменьшается в e раз при концентрациях ионов церия 0,3 мол.%. Оценим критическое расстояние для резонансной передачи в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Ce^{3+}, также как это было сделано нами для кристаллов, активированных Pr^{3+} (выражение (3.4)). Для кристаллов CaF_2-Ce^{3+} такое расстояние равно 12,7 Å, для SrF_2-Ce^{3+} – 13,5 Å, для BaF_2-Ce^{3+} – 14,5 Å. Эти значения очень близки к рассчитанным радиусам диполь-дипольного взаимодействия (таблица 3.4), что также позволяет говорить о большой эффективности резонансной экситонной передачи воз-

буждения в этих кристаллах. Таким образом, при малых концентрациях активатора (до 0,3 мол.%) возбуждение передается от экситонов к ионам церия не только резонансным способом, но и посредством реабсорбции и миграции экситонов, а при концентрациях больше 0,3 мол. % преобладает механизм резонансной передачи возбуждения.

Таким образом, в кристаллах фторидов кальция, стронция и бария, активированных ионами церия, реализуется два механизма передачи: быстрый, путем последовательного захвата электрона и дырки, и медленный – экситонный. Такие механизмы передачи наблюдаются как при комнатной температуре, так и при 80 К. Для оценки вкладов этих механизмов можно использовать температурные зависимости светового выхода 5d-4f свечения церия (рис 3.8). Действительно, при температурах выше 100 °С можно считать, что экситоны термически разрушены, таким образом резонансная передача возбуждения от экситонов к ионам активатора невозможна уже при температурах выше 100 °С. То есть реализуются другие механизмы передачи возбуждения, в частности последовательный захват электрона и дырки. Из рис. 3.8 видно, что в кристаллах BaF_2-Ce^{3+} вклад экситонного механизма передачи возбуждения составляет от 60 – 80 % в зависимости от концентрации активатора, а в SrF_2-Ce^{3+} и CaF_2-Ce^{3+} этот вклад имеет значение близкое к 40 %. Вышеприведенная оценка, разумеется, является неточной, но может быть использована в качестве первого приближения для расчета доли экситонного механизма в переносе возбуждения на ионы Ce^{3+}.

Полученные выводы совпадают с результатами других исследователей. В работах [47, 57], авторы отмечают возможность резонансной передачи возбуждения от кросс-люминесценции к центрам Ce^{3+} в кристаллах BaF_2, так как наблюдается перекрытие 5d-4f полос поглощения и низкоэнергетических полос кросс-люминесценции.

В этом разделе нами изучались спектры с временным разрешением в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}. Из спектров были получены важные данные о процессах переноса воз-

буждения в данных материалах. Мы наблюдали существенное различие в поведении 5d-4f свечения в образцах, активированных ионами Ce^{3+} и ионами Pr^{3+}: в кристаллах с церием в 5d-4f свечении наблюдалась медленная компонента; а в кристаллах, которые были активированы ионами Pr^{3+}, в 5d-4f свечении регистрировалась только быстрая компонента, и лишь при низких температурах мы регистрировали медленную компоненту в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}. Наличие этой компоненты обусловлено переносом возбуждения off-центровыми экситонами, которые стабильны лишь при низкой температуре. Природа такого типа экситонов до конца не изучена. Стоит отметить, что вклад такого механизма переноса энергии в общее свечение ионов Pr^{3+} невелик, и основным механизмом является последовательный электрон-дырочный захват.

В кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}, возбуждение переносится на центры свечения двумя способами: последовательный электрон-дырочный захват и перенос энергии АЛЭ. Из расчетов расстояния для диполь-дипольного взаимодействия мы можем заключить, что резонансная передача возбуждения АЛЭ дает большой вклад в перенос энергии от кристаллической решетки к ионам активатора, в образцах, с примесью ионов церия.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в следующих работах [33, 44, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110].

Выводы к третьей главе

1. Кристаллы щелочно-земельных фторидов, активированные ионами Pr^{3+} или Ce^{3+}, демонстрируют значительное падение светового выхода при значениях концентрации ионов активатора превышающих 0,3 мол.%.

2. Наибольший световой выход наблюдался в кристаллах SrF_2, активированных 0,05 мол.% Ce3+ и 0,05 и 0,1 мол.% Pr^{3+}, а также в кристалле BaF_2, активированном 0,05 мол.% Pr^{3+}.

3. Кристаллы, активированные ионами Pr^{3+}, показывают стабильность светового выхода в широком интервале температур и являются потенциальными сцинтилляторами для гамма-каротажных детекторов.

4. Механизмы передачи возбуждения от кристаллической решетки к примесным ионам различны в кристаллах, активированных церием и празеодимом. Если в кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}, основным является экситонный механизм передачи возбуждения, то в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+} доминирует механизм последовательного электрон-дырочного захвата.

5. При низких температурах (80 К и ниже) в кристаллах CaF_2 и SrF_2, активированных Pr^{3+}, наблюдается резонансная передача энергии от off-центровых экситонов на ионы активатора. Рассчитаны радиусы диполь-дипольного взаимодействия таких экситонов с ионами Pr^{3+} в данных кристаллах.

6. В кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}, были рассчитаны радиусы диполь-диполь взаимодействия между АЛЭ и центрами Ce^{3+}. Расчеты позволяют сделать вывод о возможности резонансной передачи возбуждения от АЛЭ к ионам активатора.

Глава IV
Механизм последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}

В этой главе будут представлены результаты исследования температурных зависимостей рентгенолюминесценции, а также термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}.

Стоит пояснить, почему эти результаты вынесены в отдельную главу и отделены от измерений температурных зависимостей в высокотемпературной области. Измерения при температурах выше комнатной, приведенные в первой части третьей главы, имели своей целью дополнить сцинтилляционные характеристики исследуемых материалов (их температурную стабильность), и по ним нельзя сделать однозначных выводов о механизмах переноса энергии в сцинтилляторах. Исследования же температурных зависимостей и термолюминесценции в области низких температур, в которой происходят процессы автолокализации дырочных центров, локализация электронов и дырок на околоактиваторных ловушках, дают информацию о процессах передачи возбуждения от кристаллической решетки на центры свечения. Основным механизмом, который обсуждается в этой главе, является последовательный электрон-дырочный захват.

4.1 Экспериментальные результаты

При облучении кристаллов при температуре 80 K и последующем линейном нагреве со скоростью 10 K/мин в исследуемых кристаллах

наблюдались максимумы термолюминесценции. Измерение термолюминесценции проводилось как в полосах 5d-4f люминесценции ионов Pr^{3+} (рис. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, сплошные линии), так и в области 290 нм – свечение АЛЭ (рис. 4.5 сплошные линии).

Рассмотрим термолюминесценцию в полосе 5d-4f свечения в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} (рис. 4.1). Наблюдается ряд максимумов при температурах 109, 143 и 195 К и интенсивный пик при комнатной температуре (рис. 4.1). Энергии активации пиков, рассчитанные методом подгонки теоретической кривой (см. вторую главу), имеют следующие значения:

для пика при температуре 109 К, энергия активации E = 0,22±0,02 эВ, частотный фактор $S = 2 \cdot 10^9$ $с^{-1}$; пик при 145 К – E = 0,37±0,03 эВ, $S = 4 \cdot 10^{11}$ $с^{-1}$; пик при 195 К – E = 0,49±0,03 эВ, $S = 3 \cdot 10^{11}$ $с^{-1}$.

Данные значения энергий активации совпадают с результатами, полученными ранее другими исследователями [111, 112, 75].

В кристаллах SrF_2-Pr^{3+} наблюдались схожие с измеренными в BaF_2-Pr^{3+} кривые ТСЛ. Максимумы основных пиков находятся при температурах 151 и 243 К. Также был обнаружен интенсивный пик при комнатной температуре (рис. 4.2). При концентрациях ионов Pr^{3+} 1 мол. % и выше интенсивность первого пика ТСЛ в области 132 К сильно уменьшается (рис. 4.2). Пики ТСЛ имеют следующие параметры:

при 151 К – E = 0.35±0,03 эВ, $S = 7 \cdot 10^{11}$ $с^{-1}$; при 243 К – E = 0,63±0,03 эВ, $S = 6 \cdot 10^{11}$ $с^{-1}$.

Наблюдается значительное смещение первого пика ТСЛ и появление пологого подъема низкотемпературной его части с увеличением концентрации активатора, второй пик ТСЛ практически не смещается.

В CaF_2, активированных ионами Pr^{3+}, максимумы пиков ТСЛ находятся при 155 К и 245 К (рис. 4.3). Основные параметры пиков ТСЛ следующие:

пик при 155 К – E = 0,37±0,02 эВ, $S = 1 \cdot 10^{11}$ $с^{-1}$; пик при 245 К – E = 0,61±0,02 эВ, $S = 1{,}2 \cdot 10^{11}$ $с^{-1}$.

Также исследовалась ТСЛ после облучения образцов при температуре

6,8 K. Проводился линейный нагрев со скоростью 5 K/мин до температуры 100 K. На рис. 4.4 представлен наблюдаемый пик ТСЛ в области 78 K, энергия активации пика E составляет 0,14±0,02 эВ, частотный фактор S – 10^8 $с^{-1}$.

Рассмотрим результаты исследования пиков ТСЛ в полосе свечения АЛЭ (290 нм). В кристаллах BaF_2-Pr^{3+} наблюдалось несколько максимумов ТСЛ в области 80 – 200 K (рис 4.5). Параметры пиков ТСЛ следующие:

пик при 109 K – E = 0,21±0,01 эВ, S = $1{\cdot}10^8$ $с^{-1}$; пик при 155 K – E = 0,25±0,01 эВ, S = $6{,}5{\cdot}10^8$ $с^{-1}$; пик при 155 K – E = 0,3±0,02 эВ, S = $3{\cdot}10^9$ $с^{-1}$; пик при 155 K – E = 0,48±0,02 эВ, S = $5{\cdot}10^{11}$ $с^{-1}$.

Отметим, что кривые ТСЛ в исследуемых кристаллах при измерении в полосе свечения АЛЭ хорошо согласуются с кривыми ТСЛ в «чистом» BaF_2 [35].

В SrF_2-Pr^{3+} наблюдались пики ТСЛ при 108 K (E=0,2±0,02 эВ, S=$3 \cdot 10^8$ $с^{-1}$) и при 130 K. В кристаллах CaF_2-Pr^{3+} наблюдались пики ТСЛ при 78 K с энергией активации 0,14±0,02 эВ и частотным фактором $2 \cdot 10^8$ $с^{-1}$, и при 108 K с энергией активации $0,19 \pm 0,02$ эВ и частотным фактором 10^8 $с^{-1}$, а также плато при 140-160 K и пик ТСЛ при 170 K.

Также проводилось измерение температурных зависимостей 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} и люминесценции АЛЭ. Измерения производилось при охлаждении образцов от комнатной температуры до 80 K. Спектры рентгенолюминесценции приведены для кристаллов BaF_2-Pr^{3+} и CaF_2-Pr^{3+} – на рис. 4.6. Наблюдается падение интенсивности 5d-4f свечения и рост интенсивности свечения АЛЭ. Температурные зависимости 5d-4f свечения приведены на рисунках 4.1, 4.2, 4.3, черные круги. Во всех исследуемых кристаллах наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции с температурой, начиная с некоторого значения температуры.

В кристаллах BaF_2-Pr^{3+} с малой концентрацией ионов активатора (до 0,1 мол. %) регистрировалось плавное падение интенсивности от 260 K

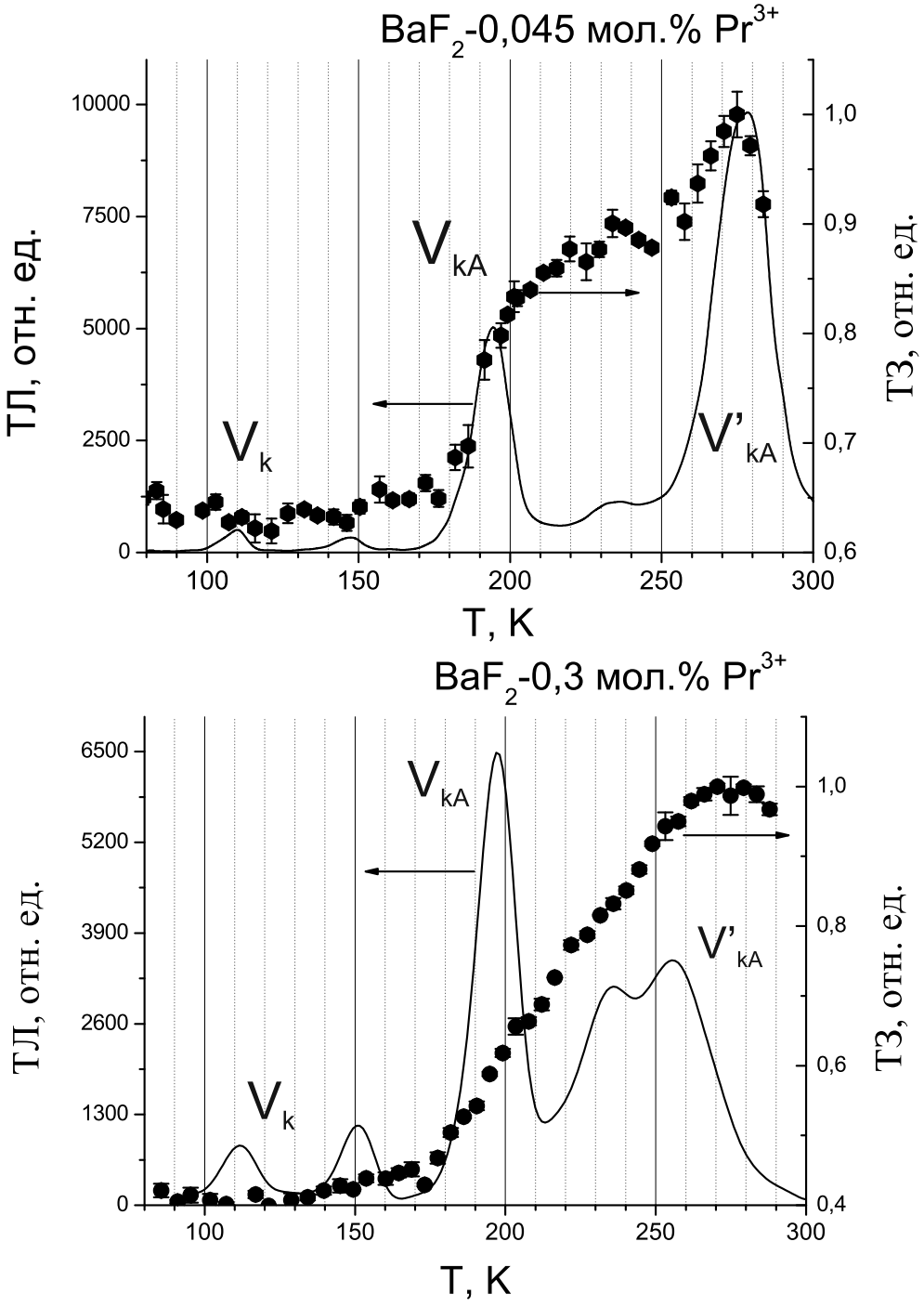

Рис. 4.1. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные круги) в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} в полосе 229 нм.

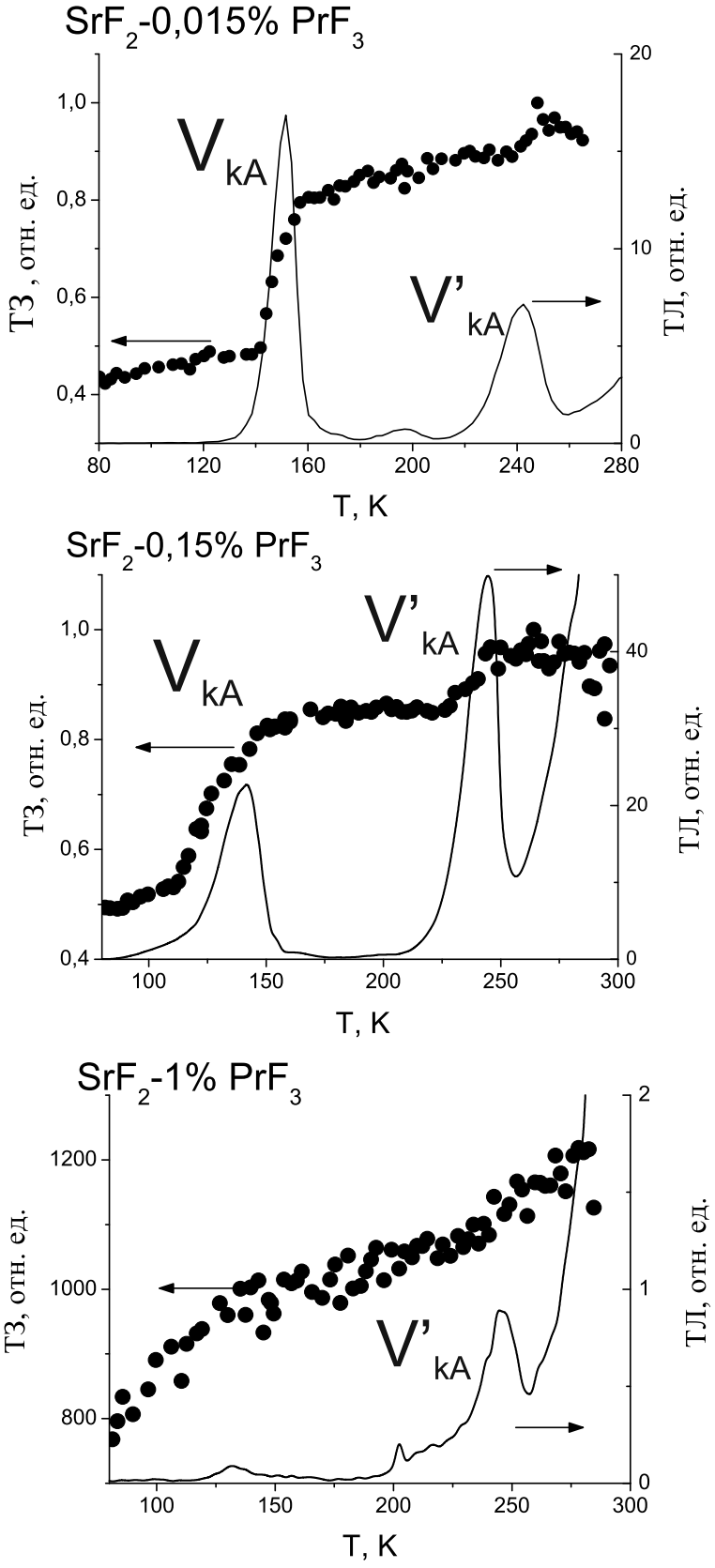

Рис. 4.2. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные круги) в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} в полосе 233 нм.

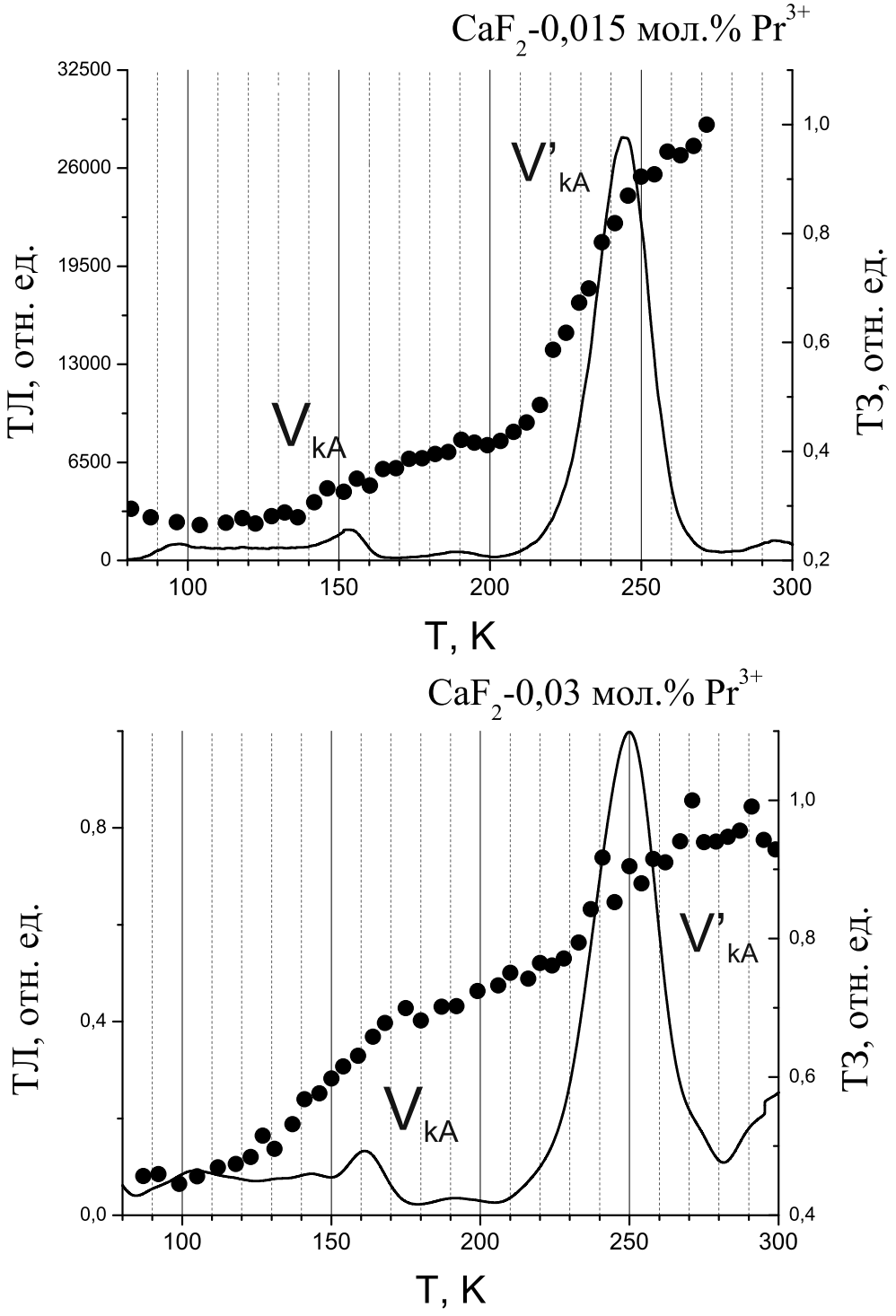

Рис. 4.3. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные круги) в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} в полосе 236 нм.

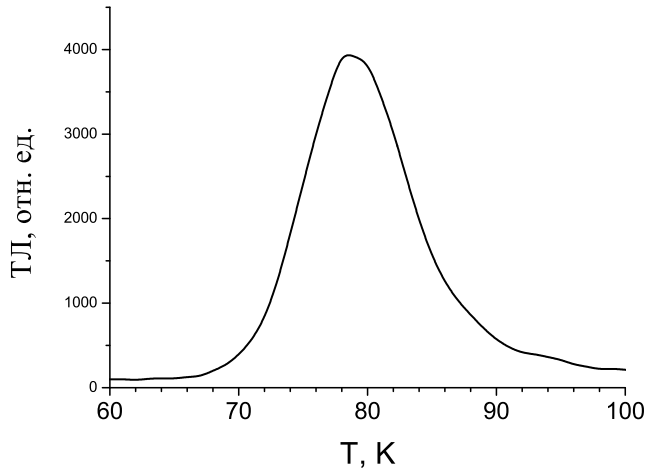

Рис. 4.4. Термолюминесценция в кристалле CaF_2- 0,1 мол.% Pr^{3+} в полосе 236 нм. Облучение производилось при температуре 6,9 К.

до 200 К (рис 4.1), при 200 К наблюдалось резкое падение интенсивности. Суммарное уменьшение интенсивности свечения составляло порядка 38% (рис. 4.1). В кристаллах с большей концентрацией наблюдалось падение интенсивности свечения от 260 К до 170 К. Суммарное падение интенсивности составляло порядка 60 % (рис. 4.1).

В SrF_2-Pr^{3+} резкое падение интенсивности наблюдалось при температуре 150 К в образце с концентрацией ионов активатора 0,015 мол.%. С увеличением концентрации положение спада интенсивности свечения смещалось в область низких температур (140 К – SrF_2: 0,15 мол. % Pr^{3+} и 100 К – SrF_2: 1 мол. % Pr^{3+}). Суммарное падение интенсивности составляло 65% в кристалле с концентрацией ионов Pr^{3+} 0,015 мол.%; 50 % при концентрации активатора 0,15 мол. % и 35 % при концентрации 1 мол.% (рис. 4.2).

В CaF_2-Pr^{3+} падение интенсивности 5d-4f свечения начиналось от температуры 250 К. На кривой спада интенсивности можно выделить два участка: от 250 до 180 К и от 180 К до 140-150 К. В кристаллах с малой концентрацией активатора (0,01 мол.%) на первом участке происходит резкий спад интенсивности свечения, а на втором резкий спад сменяется плавным падением (рис. 4.3). Суммарное падение интенсивности в этом

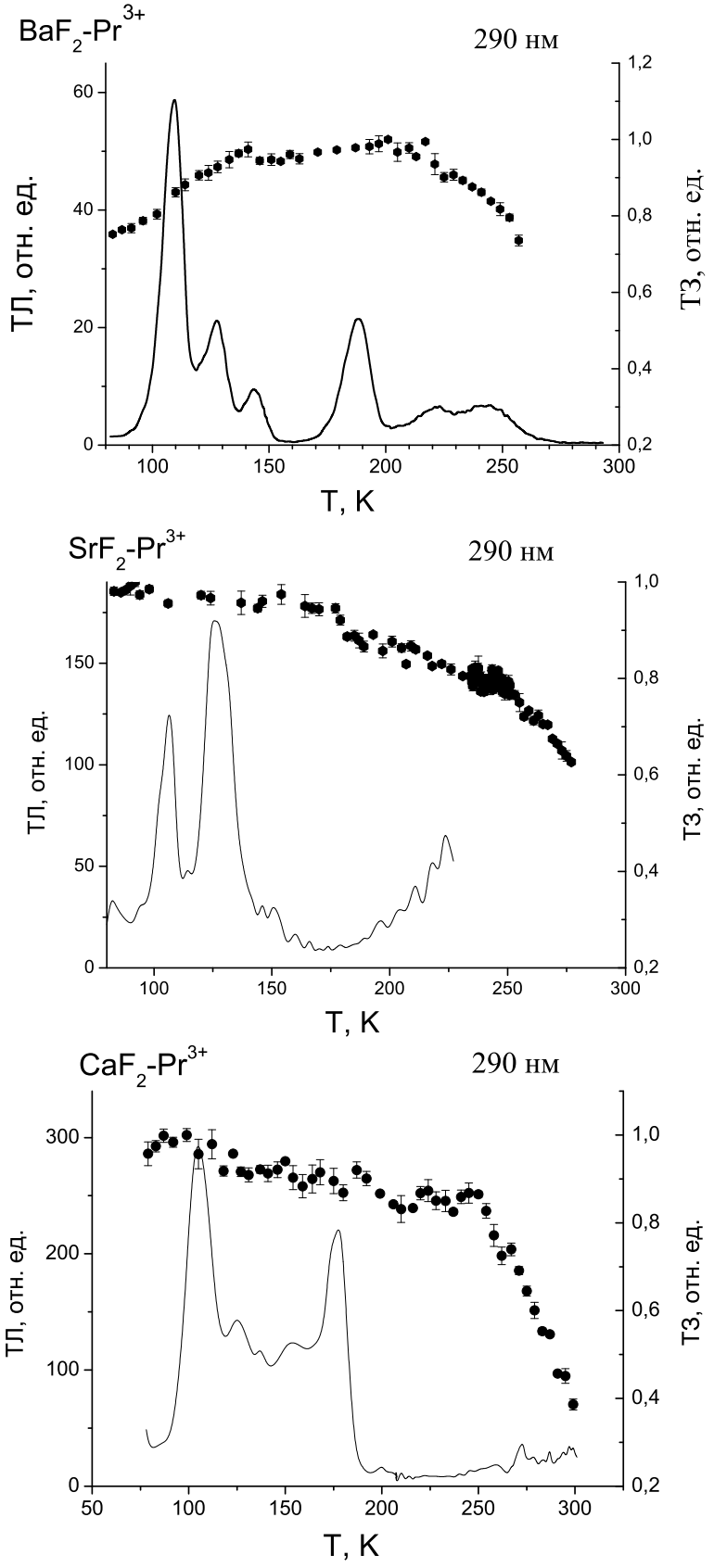

Рис. 4.5. Термолюминесценция (сплошная линия) и температурная зависимость интенсивности свечения (черные круги) в кристаллах BaF_2–0,15 мол.% Pr^{3+}, SrF_2- 0,15 мол.% Pr^{3+} и CaF_2- 0,1 мол.% Pr^{3+} в полосе 290 нм (люминесценция АЛЭ).

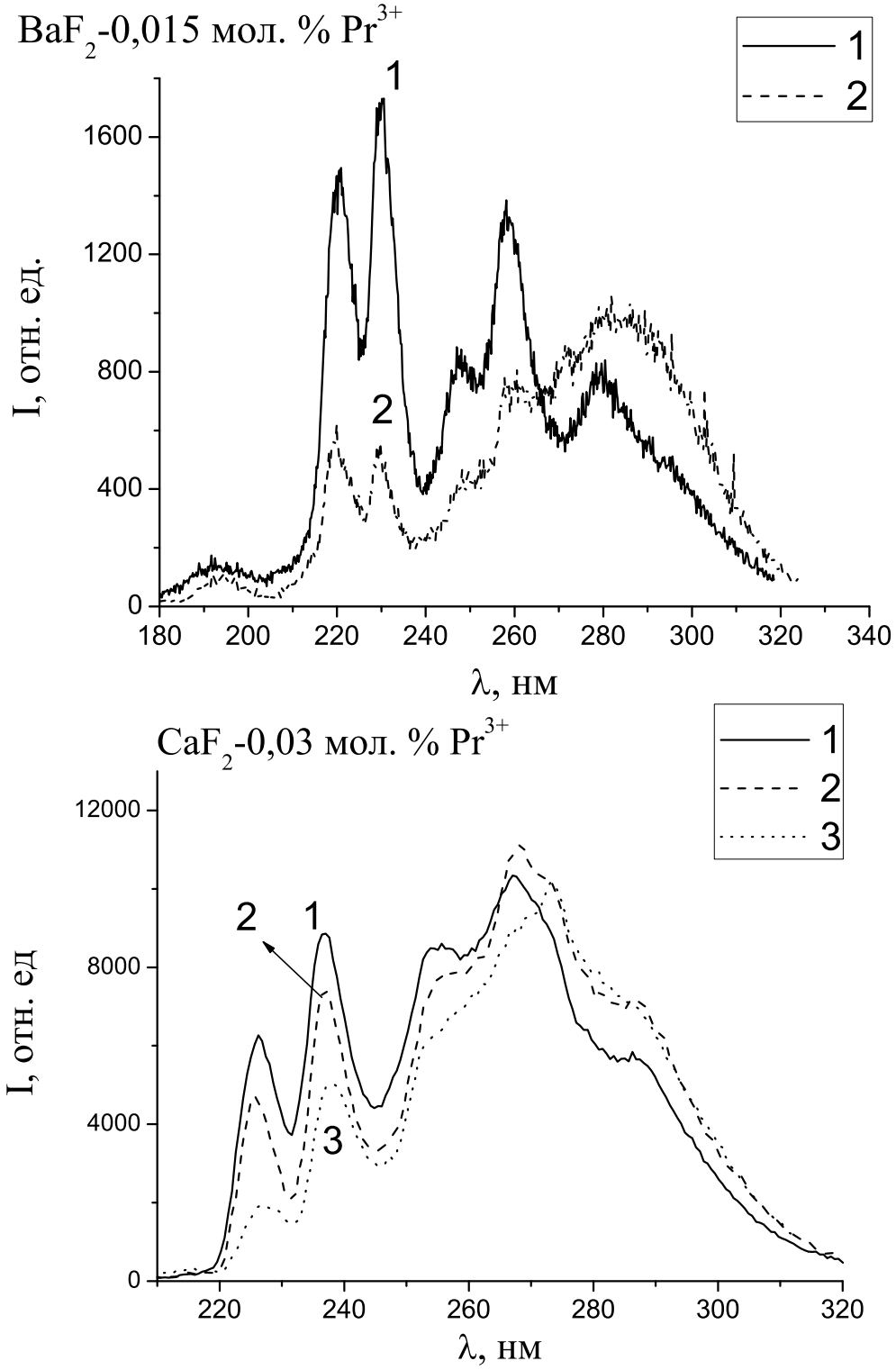

Рис. 4.6. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов BaF_2-Pr^{3+}, измеренные при различных температурах (1 – комнатная температура; 2 – 80 K), и CaF_2-Pr^{3+}, измеренные при 1 – комнатной температуре; 2 – 200 K; 3 – 80 K.

кристалле составляло 75 %. С увеличением концентрации ионов Pr^{3+} в кристалле температурная зависимость изменяется. Так в образце с концентрацией 0,03 мол.% Pr^{3+} по-прежнему выделяется два участка при температурах 250 – 180 K и 180 – 140 K. Однако падение интенсивности уже не такое резкое. Суммарное уменьшение интенсивности свечения в таком образце составляло 50 %.

Температурная зависимость люминесценции АЛЭ (290 нм) мало различается во всех исследуемых кристаллах (CaF_2-Pr^{3+}, SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+}) (рис. 4.5). Наблюдается небольшой рост интенсивности с уменьшением температуры. Такая зависимость свечения экситонов наблюдалась и в беспримесных кристаллах в работе [35].

На рис. 4.7 приведена концентрационная зависимость интенсивности 5d-4f свечения в исследуемых образцах при 80 K, отнесенная к интенсивности свечения при комнатной температуре и нормированная на световой выход 5d-4f свечения при 80 K. Из рис. 4.7 видно, что происходит увеличение интенсивности рентгенолюминесценции с увеличением концентрации активатора.

Дополнительно проводились исследования медленных компонент (десятки микросекунд) 5d-4f свечения ионов Pr^{3+}, которые были обнаружены в исследуемых кристаллах при импульсном рентгеновском возбуждении в области околокомнатных температур. Измерение времени затухания в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} производилось на длине волны 233 нм, спектр с временным разрешением такой компоненты полностью повторяет спектр 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в исследуемых кристаллах. Было обнаружено, что длительность такого свечения очень сильно зависит от температуры. На рис. 4.9 представлены температурные зависимости времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах BaF_2 с различными концентрациями ионов Pr^{3+}. В этих кристаллах в свечении была обнаружена одна медленная компонента с интенсивностью на несколько порядков меньше интенсивности быстрого 5d-4f свечения иона активатора.

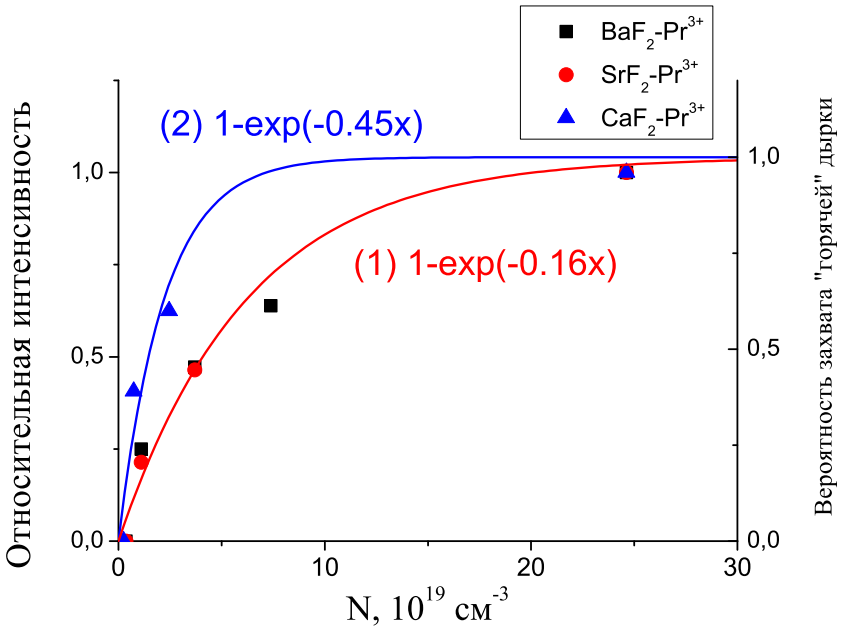

Рис. 4.7. Сравнение концентрационных зависимостей нормированного на разность максимальной и минимальной интенсивности 5d-4f свечения (точки) и вероятностей захвата «горячей» дырки, рассчитанной по формуле ((4.6)) в кристаллах CaF_2-Pr^{3+}, SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+}.

В кристаллах SrF_2-Pr^{3+} также при околокомнатных температурах обнаружено медленное 5d-4f свечение очень малой интенсивности. В этих кристаллах выделяется несколько компонент с различными временами затухания. Также как в кристалле BaF_2-Pr^{3+}, спектр с временным разрешением этих компонент полностью повторяет спектр 5d-4f свечения ионов Pr^{3+}. Измерение кривых затухания проводилось на длине волны порядка 235 нм. В кристаллах с малой концентрацией ионов активатора (сотые доли мол. %) нам удалось выделить 3 медленных компоненты, в кристаллах с большей концентрацией активатора (выше 0,1 мол. %) отчетливо выделяется две компоненты. Температурные зависимости времен затухания такого свечения приведены на рис. 4.10. По наклону температурной зависимости были рассчитаны энергии активации. Их значения приведены на рисунках.

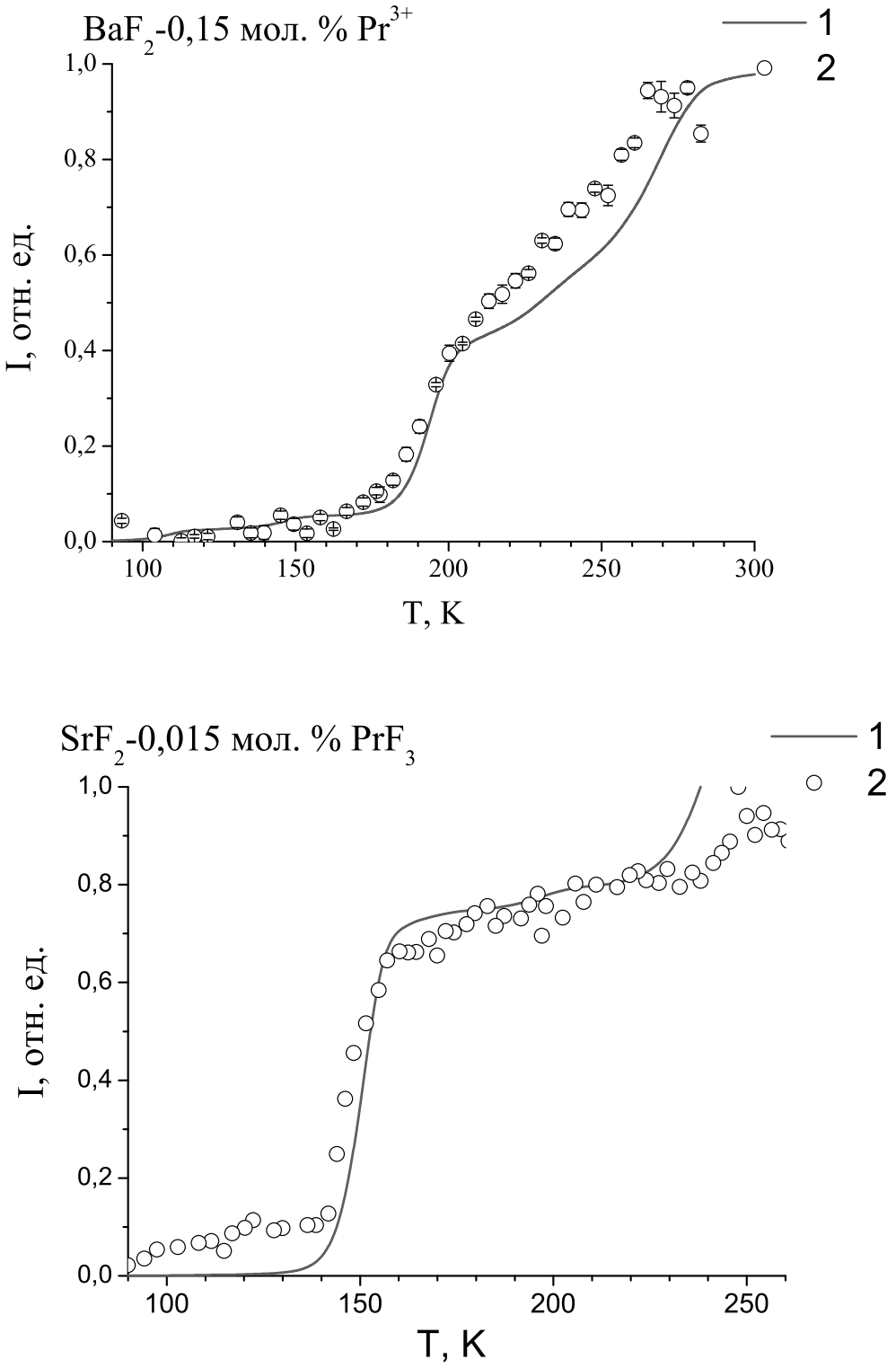

Рис. 4.8. Интенсивность 5d-4f свечения кристаллов BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на разность максимальной и минимальной интенсивности (2), и интегральная кривая ТСЛ (1).

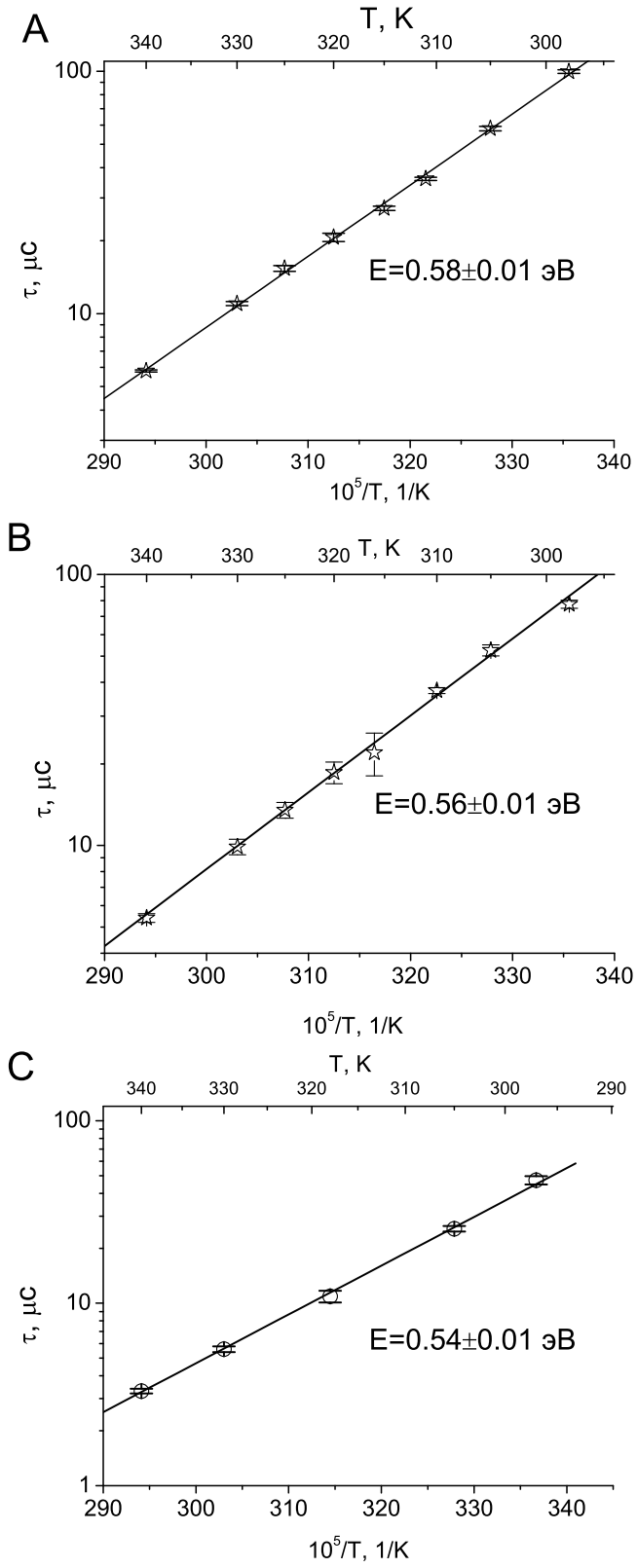

Рис. 4.9. Температурная зависимость времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах BaF_2, активированных 0,015 мол. % (A), 0,15 мол. % (B) ионов Pr^{3+} и 0,3 мол. % (C) ионов Pr^{3+}

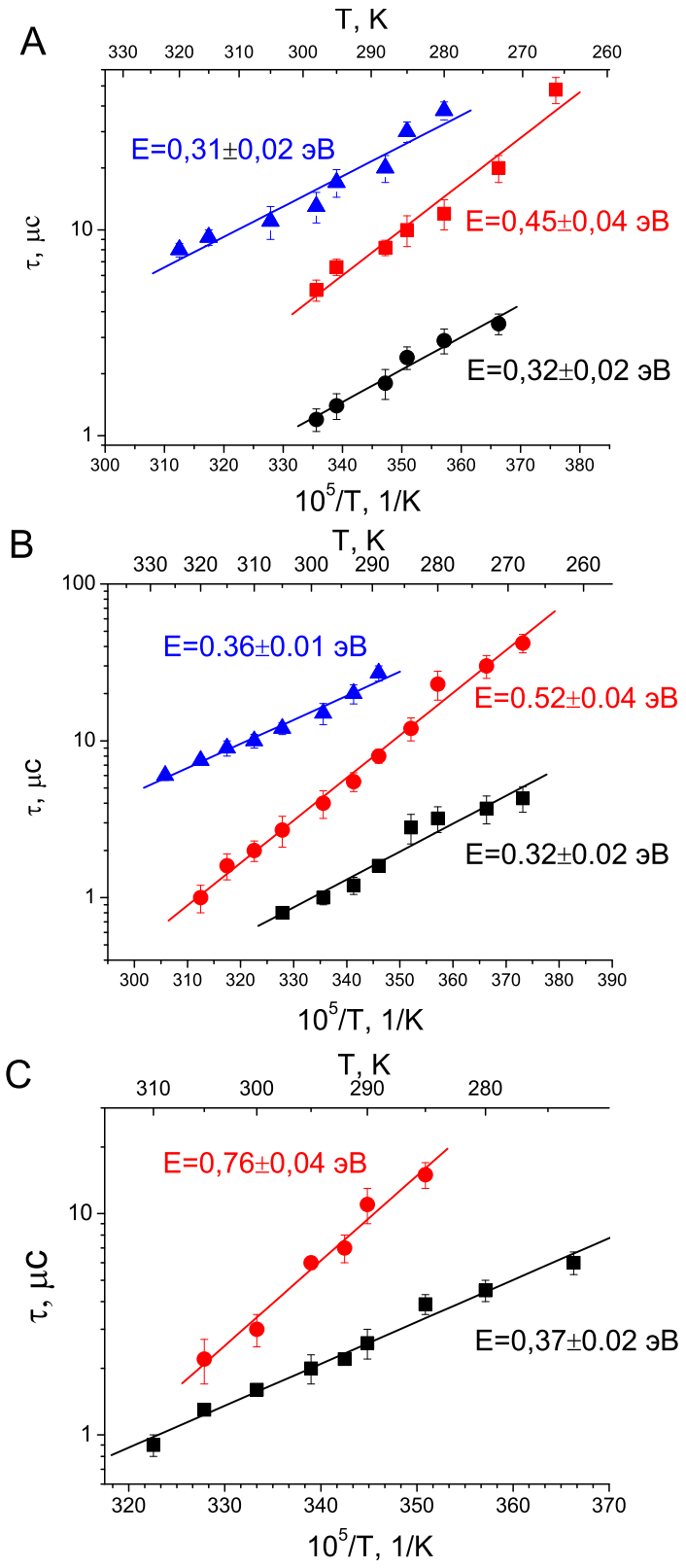

Рис. 4.10. Температурная зависимость времен затухания медленных компонент 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах SrF_2, активированных 0,015 мол. % (A), 0,045 мол. % (B) ионов Pr^{3+} и 0,3 мол. % (C) ионов Pr^{3+}

4.2 Обсуждение результатов.

Пики ТСЛ в полосе 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в области 80 – 260 К в исследуемых кристаллах совпадают по положению и энергии активации с пиками ТСЛ, обнаруженными в более ранних работах [36, 37, 111, 112, 113] в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редких земель. Эти пики связаны с освобождением дырок из дырочных центров захвата. При этом низкотемпературные пики ТСЛ в области 80 – 110 К связаны с V_k центрами, то есть с автолокализованными дырками, а более высокотемпературные пики относятся к разрушению так называемых V_{kA} и V'_{kA} центров, такой центр, по-видимому, представляет собой дырку, автолокализованную вблизи иона редкой земли. Схожие центры наблюдались в работах [37, 114, 115] в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных различными редкоземельными ионами. Дырочная природа таких центров подтверждается и ЭПР исследованиями [37]. Таким образом, пики ТСЛ, которые появляются в результате облучения кристаллов при 80 К, связаны с дырочными центрами.

В спектре ТСЛ наблюдается не только экситонная составляющая, но и 5d-4f свечение ионов Pr^{3+}. Это указывает на то, что рекомбинация освободившейся дырки и электрона происходит непосредственно на ионе Pr^{3+}. Самым простым, в этом случае, было бы считать, что электрон до рекомбинации локализуется на ионе празеодима, то есть образуются центры Pr^{2+}. Наличие двухвалентных ионов празеодима и ионов редких земель в кристаллах CaF_2 было обнаружено в работе [111] при температуре 80 К. Для наведения таких центров, авторы производили рентгеновское облучение кристаллов при низкой температуре.

При охлаждении от комнатной температуры во всех кристаллах наблюдается падение интенсивности рентгенолюминесценции в области пиков ТСЛ: в BaF_2-Pr^{3+} в области 180 – 210 К; в SrF_2-Pr^{3+} в области 125 – 150 К; в CaF_2-Pr^{3+} в области 220 – 240 К. На рис. 4.8 приведено сравнение интегральной кривой ТСЛ и нормированной на разность температурной

зависимости рентгенолюминесценции: $I(T) = \frac{I-I_{max}}{I_{max}-I_{min}}$, где $I(T)$ – интенсивность рентгенолюминесценции при температуре T, а I_{min} и I_{max} минимальное и максимальное значения интенсивности, соответственно. Из рисунков видно хорошее согласие между интегральной кривой ТСЛ и температурной зависимостью рентгенолюминесценции. Следовательно, имеется связь между кривой ТСЛ и температурной зависимостью рентгенолюминесценции. Интегральная кривая ТСЛ показывает значения запасенной светосуммы к данной температуре; если наблюдается корреляция между интегральной кривой ТСЛ и рентгенолюминесценцией, то можно сделать вывод о том, что ловушки, связанные с пиками ТСЛ (рис. 4.1, 4.2, 4.3), принимают участие в процессе свечения при рентгеновском возбуждении.

Имеется две возможности переноса возбуждения на ион Pr^{3+}. Оба механизма связаны с последовательным захватом дырки и электрона. В первом механизме реализуется последовательных захват сначала дырки с образованием центра P^{4+}, а потом электрона с образованием Pr^{3+*} и последующей рекомбинацией. Во втором механизме происходит последовательный захват сначала ЭЛЕКТРОНА, а потом дырки.

В случае, если реализуется первый способ, падение интенсивности рентгенолюминесценции с температурой связано с тем, что происходит локализация электронов в неких электронных ловушках. В данном случае спад интенсивности рентгенолюминесценции должен находится в области пика ТСЛ, связанного с разрушением электронных ловушек. Такой механизм, по-видимому, реализуется в гранатах, силикатах и ортоалюминатах, где при низких температурах наблюдаются пики ТСЛ, связанные с электронными ловушками [116, 117].

Однако в нашем случае наблюдается связь спада рентгенолюминесценции и пика ТСЛ, относящегося к разрушению дырочных центров. То есть на ионе активатора локализуется не дырка, а электрон, в свою очередь, дырка захватывается ионом активатора уже вследствие разрушения дырочных центров. То есть, можно говорить о том, что в кристаллах

щелочно-земельных фторидов, реализуется второй механизм, то есть механизм последовательного захвата ионом редкой земли сначала электрона, а потом дырки. Косвенным подтверждением такого механизма является и обнаружение двухвалентных ионов празеодима в данных кристаллах при низкой температуре [111].

Еще одним доказательством может являться величина энергии активации E_f спада кривой рентгенолюминесценции (рис. 4.1, 4.2, 4.3, черные круги), оцененная в области температур, где наблюдается резкое падение интенсивности рентгенолюминесценции. Грубая оценка может быть произведена, используя простое соотношение (4.1):

$$I = A \exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right). \tag{4.1}$$

Значения энергии активации составляли порядка 0,2 – 0,3 эВ, что близко к энергии активации движения дырочных центров, следовательно, это является еще одним подтверждением того, что в нашем случае реализуется второй механизм передачи возбуждения (последовательный захват сначала электрона, а потом дырки ионом активатора).

Итак, возможны два механизма последовательного электрон-дырочного захвата. В первом механизме сначала происходит захват «горячего» электрона на ионе празеодима с образованием центров Pr^{2+}, далее «горячая» дырка может последовательно быть захвачена ионом Pr^{2+}, с образованием возмущенного иона Pr^{3+*} и последующей рекомбинацией. То есть имеет место так называемый «быстрый» последовательный захват электрона и дырки.

В другом случае «горячая» дырка автолокализуется, с образованием V_k, V_{kA} и V'_{kA} центров, и лишь потом, вследствие разрушения этих центров, она попадает на ион Pr^{2+}. Этот процесс называется «задержанным» последовательным захватом электрона и дырки. Он дает значительный вклад в процесс переноса энергии при температурах выше температур разрушения дырочных центров в исследуемых кристаллах.

Наличие такого механизма приводит к появлению медленной компо-

ненты длительностью десятки микросекунд в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} в исследуемых кристаллах. Действительно, энергетический барьер для захвата дырки данным центром существенно меньше, чем глубина этой ловушки. Если интенсивность люминесценции растет с температурой, то при более низких температурах в некотором диапазоне происходит наиболее эффективный и быстрый захват дырок в ловушки, что вызывает общее уменьшение интенсивности люминесценции. Это также означает, что при достаточно высоких температурах, сечение захвата таких ловушек практически не зависит от температуры, и рост интенсивности свечения в основном определяется вкладом таких ловушек.

Время жизни дырки в ловушке определяется следующим образом:

$$\tau = \frac{1}{S} \exp \frac{E}{k_B T}, \tag{4.2}$$

где S – частотный фактор, E – глубина ловушки, T – температура, а k_B – постоянная Больцмана. При достаточно низкой температуре время жизни дырки в ловушке существенно дольше, чем время регистрации спектра рентгенолюминесценции*. С увеличением температуры время жизни дырки в ловушке уменьшается, и при комнатных температурах составляет порядка десятков микросекунд. После термического освобождения происходит захват дырки ионом активатора.

*Заметим, что выражение (4.2) легко получается кинетических уравнений. Предположим, что имеются только центры рекомбинации (в данном случае это ионы Pr^{3+}) и дырочные центры захвата. Параметры этих ловушек: их глубину, – можно определить, исследуя кривые ТСЛ. Для простоты ограничимся рассмотрением только одного типа дырочных ловушек в нашем кристалле. Попадание частицы высокой энергии в кристалл, приводит к образованию в нем электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Электрон может быть, к примеру, захвачен ионом Pr^{3+}, с образованием центра Pr^{2+}. Далее происходит захват дырки. Дырка может быть захвачена центром Pr^{2+}, с образованием центра (Pr^{3+*}), или дырочной ловушкой. Таким образом, в кристалле находятся центры ($Pr^{3+}*$), некоторое количество дырок в ловушках и центры Pr^{2+}. Такая система соответствует кинетике первого порядка, и описывается следующими уравнениями [19]:

$$\frac{dn_{Pr}^{2+}}{dt} = \frac{dn}{dt} = -np, \tag{4.3}$$

$$\frac{dn_{Pr}^{3+*}}{dt} = np - \frac{n_{Pr}^{3+*}}{\tau_{rad}}. \tag{4.4}$$

В этих уравнениях n_{Pr}^{2+} – концентрация центров Pr, захвативших дырку, n – концентрация дырочных центров, n_{Pr}^{3+*} – концентрация возбужденных ионов Pr. Тогда из выражений (4.3) и (4.4) несложно получить выражение (4.2).

Следовательно, в области комнатных температур должна наблюдаться медленная компонента в 5d-4f свечении иона активатора, связанная с тем, что дырка не сразу попадает на центр свечения, а сначала некоторое время находится в дырочном центре захвата (в нашем случае это V_{kA} и V'_{kA} центры). На рис. 4.9 и 4.10 представлены зависимости времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} от температуры. Наблюдалась сильная температурная зависимость медленных компонент.

Энергия активации, оцененная с помощью выражения (4.2), дает значения энергии активации равные для кристаллов SrF_2-Pr^{3+} с малыми концентрациями активатора (до 0,1 мол. %) 0,31; 0,36 и 0,45 эВ. Две компоненты с близкими энергиями активации (рис. **??**, круги и треугольники) можно связать с центрами V_{kA}, которые в кристаллах с малой концентрацией могут находится на разных расстояниях от ионов активатора, что и обуславливает появление нескольких компонент с разными временами затухания свечения. Энергии активации, вычисленные из температурной зависимости времени затухания свечения, имеют значения близкие к энергии активации V_{kA} центров, вычисленной по кривым ТСЛ (рис. **??**, пик ТСЛ при 151 К, энергия активации E=0,35±0,03 эВ). Третья компонента (энергия активации от 0,52 эВ) связана с центрами V'_{kA} (рис. **??**, пик ТСЛ при 195 К, E=0,49±0,03 эВ).

В кристаллах BaF_2-Pr^{3+} наличие температурной зависимости времени затухания медленного 5d-4f свечения (рис. 4.9) связано с тем, что дырка не сразу захватывается ионов активатора, а сначала локализуется на V_{kA} центре. Значения энергии активации, вычисленной из температурных зависимостей времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} (рис. 4.9, E=0,48 эВ), очень близки к значению энергии активации пика ТСЛ, связанного с V_{kA} центрами в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} (рис. **??**, пик ТСЛ при 194 К, E=0,49±0,03 эВ). Таким образом, обнаруженная температурная зависимость медленных компонент в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} свидетельствует в пользу предложенного выше механизма последовательного электрон-дырочного захвата.

При низких температурах имеет место только «быстрый» последовательный захват «горячего» электрона и «горячей» дырки. Значит по величине спада интенсивности рентгенолюминесценции, можно оценить вклад «быстрого» и «задержанного» механизма в перенос энергии на ионы Pr^{3+}. Видно, что в кристаллах с малой концентрацией активатора, вклад «задержанного» механизма существенно больше, чем «быстрого» механизма передачи энергии. С увеличением концентрации активатора вклад «быстрого» механизма передачи возбуждения растет. Это связано с увеличением вероятности захвата «горячей» дырки ионом активатора. На рис. 4.7 показаны концентрационные зависимости нормированного 5d-4f свечения при 80 К. При этой температуре перенос энергии осуществляется только в «быстрой» передаче возбуждения.

Подробная модель этого процесса была приведена для кристаллов ЩГК в работе [51]. Согласно этой модели, обобщенной на кристаллы щелочно-земельных фторидов, активированных редкими землями, образовавшаяся при облучении зонная дырка проходит до автолокализации некоторое расстояние в решетке. При столкновении с активатором (Pr^{2+}) в процессе релаксации такая дырка может захватиться на активатор с образованием (Pr^{3+*}) центра. Для вероятности захвата «горячей» дырки активатором имеют место следующие выражения [118]:

$$P = 1 - \exp(-R\sigma n), \tag{4.5}$$

$$P = \frac{R\sigma n}{1 + R\sigma n}. \tag{4.6}$$

где R – среднее расстояние, проходимое горячей дыркой до автолокализации; σ – эффективное сечение захвата дырки активатором; n – концентрация ионов активатора. Выражение (4.5) получено в предположении, что все дырки в чистом кристалле проходят до автолокализации одинаковое расстояние R. В более сложной ситуации, когда расстояния распределены по закону $exp(-x/R)$, где R – среднее расстояние пробега, то зависимость P от n имеет вид (4.6). Полученные выражения спра-

ведливы при условии, что сечение захвата «горячей» дырки активатором слабо зависит от ее энергии. Величина $R\sigma$ является объемом цилиндра, высота которого равна пути, проходимым дыркой до автолокализации в беспримесном кристалле, а основание – сечение захвата дырки активатором. Для оценки предположим, что оно не зависит от концентрации. В этом случае зависимости вероятности захвата «горячей» дырки ионом празеодима представлена на рис. 4.7. Видно, что кривая, описанная уравнением (4.6), имеет хорошее согласие с экспериментальными данными для концентрационной зависимости относительной интенсивности 5d-4f рентгенолюминесценции ионов Pr^{3+}, что может свидетельствовать о возможности механизма последовательного захвата электрона и «горячей» дырки ионом Pr^{3+}: происходит захват «горячих» электронов центрами Pr^{3+} с образованием центров Pr^{2+}, которые в свою очередь захватывают «горячие» дырки, с образованием центра $(Pr^{3+})^*$ с последующим излучательным переходом в основное состояние.

Резкое падение интенсивности рентгенолюминесценции в полосе 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} с уменьшением температуры в исследуемых кристаллах может быть объяснено с помощью «модели ловушек одного типа» (single-trap model). Ранее такая модель была использована для объяснения температурных зависимостей рентгено- и радиолюминесценции в кристаллах $YAlO_3$-Ce, $LuAlO_3$-Ce, BaF_2-Ce и $Lu_3Al_5O_{12}$-Pr в работах [75, 113, 116, 117].

В данной модели мы будем рассматривать центры рекомбинации (ионы Pr^{3+}) и дырочные ловушки вблизи таких центров рекомбинации. Как было отмечено выше, основным механизмом передачи энергии от решетки к иону активатора является «быстрый» электрон-дырочный захват с последующей рекомбинацией на центре свечения. Этот механизм, в частности, объясняет наличие «нормального» 5d-4f свечения в исследуемых кристаллах (20 – 28 нс). Однако кроме такого способа передачи возбуждения существует еще другой механизм, более медленный – «задержанный» захват. Этот механизм обусловлен участием неких ловушек,

которые захватывают носители заряда. Эти ловушки должны быть локализованы непосредственно вблизи ионов активатора, чтобы не оказывать заметного влияния на кривые затухания люминесценции. Падение интенсивности рентгенолюминесценции происходит в области пика ТСЛ, связанного с разрушением дырочных центров. Таким образом, логично предположить, что центры захвата, которые участвуют в процессе задержанном электрон-дырочном переносе энергии, являются дырочными ловушками.Время жизни дырки в ловушке определяется соотношением (4.2).

Таким образом, захваченные в ловушки дырки, не участвуют в процессе люминесценции. При более высоких температурах время жизни дырки в ловушке становится меньше, что приводит к увеличению вклада дырок из ловушек в процессы люминесценции, и, следовательно, к увеличению интенсивности свечения с увеличением температуры. При дальнейшем увеличении температуры происходит разрушение дырочных центров, поэтому интенсивность рентгенолюминесценции практически не зависит от температуры. Глубина ловушки и частотный фактор могут быть оценены по кривым ТСЛ. В нашем случае время жизни дырки в ловушке при комнатной температуре должно составлять порядка десятка микросекунд в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+}, и порядка нескольких десятков микросекунд во фториде кальция.

Интенсивность свечения в «модели ловушек одного типа» будет определяться выражением:

$$I = I_0\{a + b\frac{p\tau_{rad}}{p\tau_{rad} - 1} \times [1 + \frac{1}{p}\tau_{rad}[e^{-\xi p} - 1]]\}, \tag{4.7}$$

это выражение можно переписать следующим образом:

$$I = I_0\{a + b\frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad} - \tau} \times [1 + \frac{\tau}{\tau_{rad}}[e^{-\xi p} - 1]]\}. \tag{4.8}$$

В выражении (4.8) I_0 – интенсивность свечения в кристалле без ловушек или, когда дырочные ловушки не влияют на свечение; a и

b относительный вклад непосредственного захвата дырки и электрона на центре рекомбинации и ловушек в люминесценцию, соответственно $(a+b=1)$. τ_{rad} – время излучательной рекомбинации на центре свечения. В случае, когда центрами свечения выступают ионы Pr^{3+}, это время составляет от 20 – 26 нс (см. третью главу, раздел 2). ξ– параметр, характеризующий отклик измерительной системы (порядка 4 с).

Выражение (4.7) можно получить, решая систему уравнений (4.3) и (4.4):

$$I(t) = \frac{n_{Pr}^{3+*}}{\tau_{rad}} = \frac{n_{Pr,0}^{3+*}}{\tau_{rad}} e^{-t/\tau_{rad}} + n_0 \frac{1}{\tau_{rad} - \tau} \times [e^{\frac{-t}{\tau_{rad}}} - e^{\frac{-t}{\tau}}]. \qquad (4.9)$$

Введем параметры a и b следующим образом. Пусть a – заселенность дырками центров Pr^{2+}, а b – ловушек. Тогда a и b можно выразить через $n_{Pr,0}^{3+*}$ (начальная концентрация возбужденных ионов Pr^{3+}) и n_0 (начальная концентрация заполненных ловушек):

$$a = \frac{n_{Pr,0}^{3+*}}{n_{Pr,0}^{3+*} + n_0} b = \frac{n_0}{n_{Pr,0}^{3+*} + n_0}. \qquad (4.10)$$

Затем, подставляя (4.10) в (4.9), получим:

$$I(t) = I_0 \frac{a}{\tau_{rad}} e^{-t/\tau_{rad}} + \frac{b}{\tau_{rad} - \tau} \times [e^{\frac{-t}{\tau_{rad}}} - \exp \frac{-t}{\tau}]. \qquad (4.11)$$

Интегрируя это выражение по времени, с учетом вклада измерительной аппаратуры, получаем выражение (4.8).

Вернемся к выражению (4.7). Дырки a – это дырки, которые захвачены центрами Pr^{2+} и участвуют в рекомбинациях, приводящих к 5d-4f свечению. Согласно представленной выше модели, остальные дырки должны быть локализованы в ловушках, таким образом $b = 1 - a$. Следовательно, aI_0 – интенсивность свечения при температурах, когда среднее время жизни дырок в ловушках τ (4.2) очень большое, и вклад дырочных центров bI_0 в свечение невелик. При более высоких температурах, когда время жизни дырки в ловушке уменьшается, вклад компоненты bI_0 увеличивается. При высоких температурах, когда τ мало, суммарная

интенсивность равна $(a+b)I_0 = I_0$.

На рисунках 4.11, 4.12 и 4.13 показаны результаты такого расчета. I_0 в данном случае равно единице, что соответствует нормировке кривой на максимальную интенсивность. Параметры S и E можно получить из исследования кривых ТСЛ.

В кристалле с малой концентрацией активатора, как видно из рис. 4.1, доминирует один тип дырочных центров захвата (интенсивность пика ТСЛ, поэтому «модель одного типа ловушек», описанная выше (выражения (4.2), (4.8)), вполне применима в данном случае.

Для расчетов воспользуемся формулами (4.2), (4.8). Постоянная времени 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} равна для кристаллов BaF_2-Pr^{3+} τ_{rad}=20 нс, глубина дырочной ловушки E=0,49±0,03 эВ, а частотный фактор равен $3 \cdot 10^{11-1}$.

Сравнение расчетной кривой и экспериментальных точек приведено на рис. 4.11. Видно очень хорошее согласие расчетной кривой и экспериментальных данных. Таким образом, можно утверждать, что резкий спад интенсивности свечения в области 190 K в BaF_2-Pr^{3+} связан с захватом дырок дырочными ловушками.

В кристаллах с большей концентрацией ионов Pr^{3+} спад интенсивности свечения в области 190 K становится менее резким. Это связано с тем, что в процессе захвата дырок начинают принимать участие не один тип ловушек. Таким образом, используемая модель не дает корректного описания в данном случае, так как процессы, происходящие в кристалле BaF_2-Pr^{3+}, плохо описываются кинетикой первого порядка (4.3) и (4.4).

Модель одного типа ловушек применима для кристаллов SrF_2-0,015 мол.% Pr^{3+}, где доминируют ловушки, которым соответствует максимум кривой ТСЛ при температурах 150 K (рис. 4.2).

Используя выражение (4.8), можно рассчитать зависимость интенсивности свечения от температуры в рамках «модели одного типа ловушек». В данном случае τ_{rad}=24 нс (см. глава 3, часть 3.3), глубина ловушки E=0,39±0,02 эВ, частотный фактор $S=7 \cdot 10^{11}$ c^{-1}. Результаты расчетов

приведены на рис. 4.13. Резкий спад интенсивности рентгенолюминесценции, как и в случае с кристаллом BaF_2-Pr^{3+}, обусловлен автолокализацией дырок в ловушках.

С увеличением концентрации ионов Pr^{3+} происходит увеличение вклада других центров захвата, при этом, «модель одного типа ловушек» ((4.8)) уже не дает адекватного описания процессов, происходящих в кристалле (рис. 4.12).

Результаты апроксимации кривой интенсивности свечения с помощью данной модели для кристалла CaF_2-Pr^{3+} приведены на рис. 4.13. В нем наблюдается картина похожая на то, что выше приводилось для фторидов стронция и бария.

В данной главе были проанализированы результаты исследования кривых термолюминесценции и температурные зависимости интенсивности 5d-4f люминесценции. Было установлено, что основным механизмом передачи возбуждения от кристаллической решетки к активатору в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}, является последовательный захват электрона и дырки активаторным центром. Несмотря на быструю рекомбинацию электрон-дырочных пар, которая и обуславливает рентгенолюминесценцию и сцинтилляции в данных кристаллах, большой вклад в процесс свечения вносят дырочные V_{kA} центры, которые стабильны при температурах от 80 до 220 K, то есть помимо быстрого последовательного электрон-дырочного захвата большой вклад вносит «задержанный» последователь захват электрона и дырки. Он приводит к резкому уменьшению интенсивности 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в области 180 – 220 K в кристаллах BaF_2-Pr^{3+}, 140 – 150 K в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} и 220 K в кристаллах CaF_2-Pr^{3+}. Участие в «задержанном» механизме передачи возбуждения V_{kA} центров вызывает ухудшение сцинтилляционных свойств данных кристаллов.

Описанные выше механизмы изображены на следующей схеме рис. 4.14. Представлена запрещенная зона кристалла CaF_2, активированного ионами Pr^{3+}. Уровни f и d находятся в запрещенной зоне кристалла.

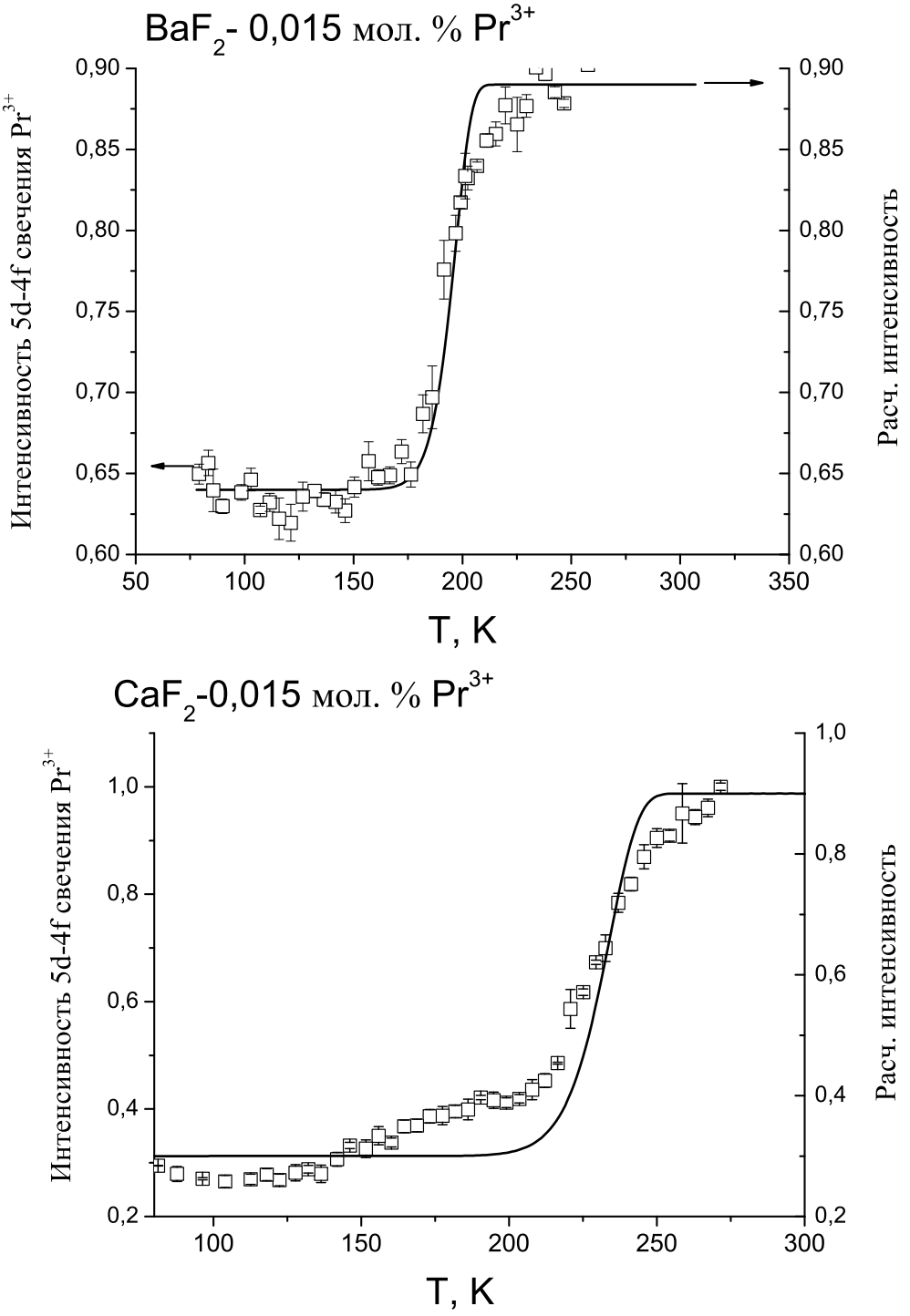

Рис. 4.11. Интенсивность свечения кристаллов BaF_2-0,015 мол. % Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа» (см. выражение (4.8)).

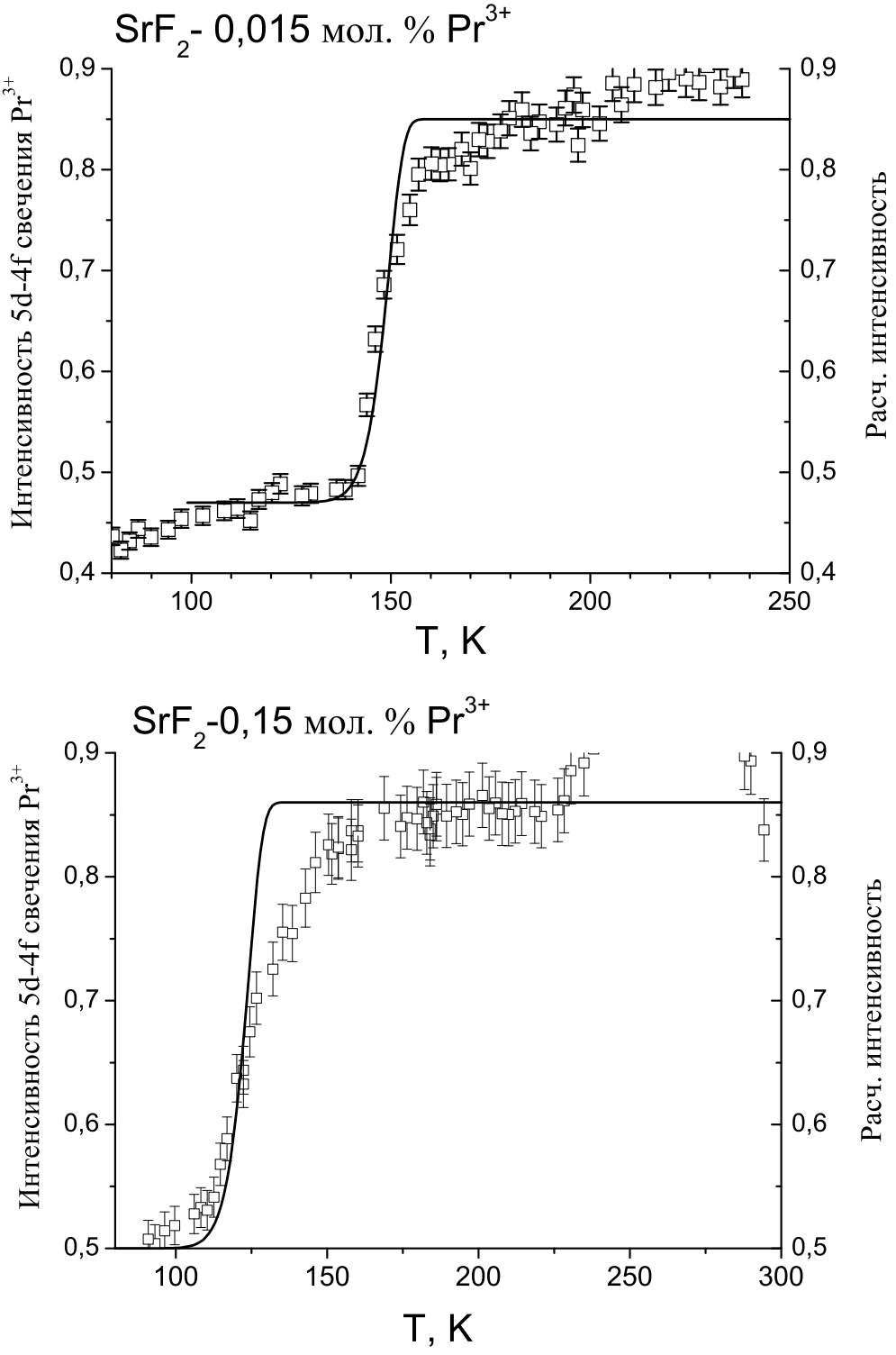

Рис. 4.12. Интенсивность свечения кристаллов SrF_2-0,015 мол. % Pr^{3+} и SrF_2-0,15 мол. % Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа» (см. выражение (4.8)).

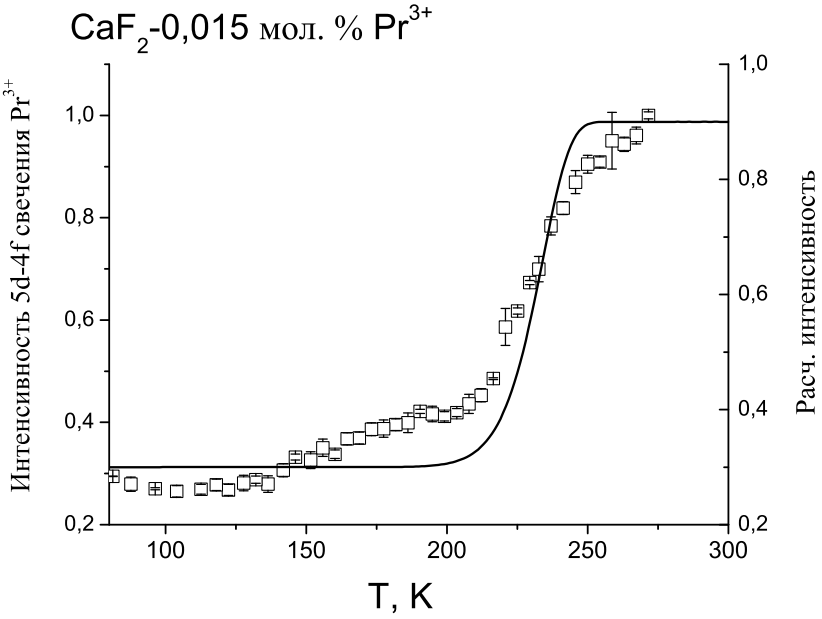

Рис. 4.13. Интенсивность свечения кристаллов CaF_2-0,015 мол. % Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа» (см. выражение (4.8)).

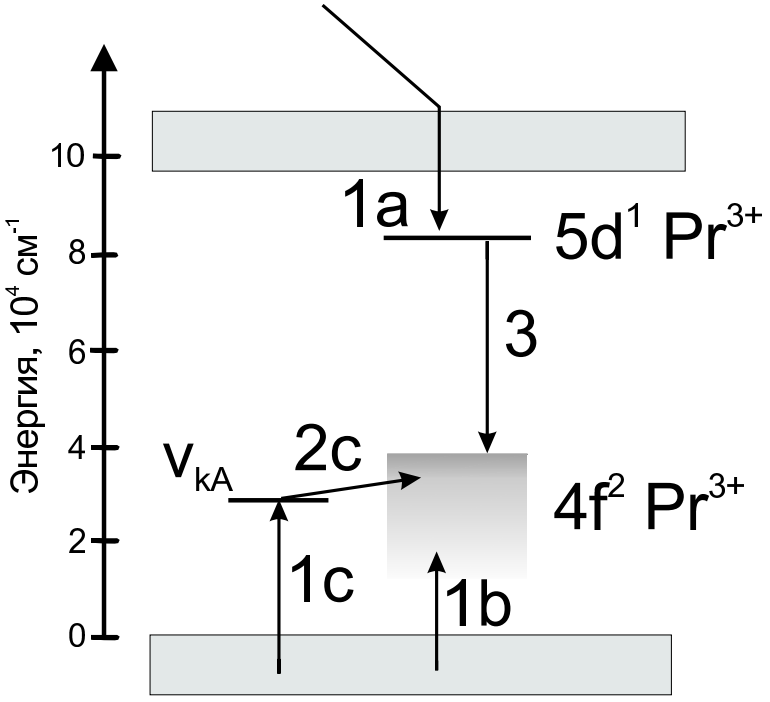

Рис. 4.14. Процессы последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах CaF_2-Pr^{3+}

Сначала происходит захват горячего электрона ионом Pr^{3+} (рис. 4.14, 1a) с образованием центра Pr^{2+}. Далее ион Pr^{2+} может захватить «горячую» дырку (рис. 4.14, 1b) с последующей излучательной рекомбинацией (рис. 4.14, 3). Это, в частности, происходит при низких температурах. Также этот процесс зависит от концентрации ионов активатора в кристалле, так как с увеличением концентрации происходит увеличение вероятности захвата «горячей» дырки редкоземельным ионом. Такой механизм получил название «быстрый» последовательный электрон-дырочный захват.

При более высоких температурах, в частности при комнатной, важную роль в процессе передачи возбуждения на ион активатора начинают играть дырочные ловушки. Как было установлено выше, это V_{kA} и V'_{kA} центры. В этом случае сначала происходит захват «горячего» электрона ионом Pr^{3+} (рис. 4.14, 1a) с образованием Pr^{2+}, а захват «горячей» дырки идет не ионом активатора, а дырочным центром, на рисунке это V_{kA} центр (рис. 4.14, 1c). Далее идет освобождение дырки из этого центра и ее захват ионом активатора Pr^{2+} (рис. 4.14, 2c) с последующей излучательной рекомбинацией (рис. 4.14, 3). Такой механизм получил название «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата.

К сожалению, наличие «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах щелочно-земельных фторидов является крайне нежелательным фактором при использовании данных материалов в качестве сцинтилляторов. Такой механизм присутствует во многих сцинтилляционных материалах, в частности, как было отмечено выше, в оксидах,ортоалюминатах и силикатах. Но принципиальным моментом является природа ловушек, которые «задерживают» носители заряда на пути к редкоземельному иону. В оксидных и силикатных кристаллах – это электронные ловушки [113, 116, 117]. Соответственно, введением дополнительных примесей можно понизить их концентрацию и добиться увеличения вклада «быстрого» механизма передачи возбуждения [119]. В кристаллах щелочно-земельных фторидов в роли «задерживающих» ловушек выступают дырочные V_{kA} и V'_{kA} центры, которые образуются

в кристаллах при введении редкоземельной примеси. Таким образом, наличие «задержанного» переноса возбуждения является фундаментальным ограничением для сцинтилляторов на основе щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редкоземельных элементов.

Анализ экспериментальных результатов был проведен и в рамках «модели ловушек одного типа», которая основана на простейших кинетических уравнениях для кинетики первого порядка. Эта модель хорошо описывает экспериментальные результаты в кристаллах с малой концентрацией активатора (до 0,1 мол.%), где доминируют дырочные ловушки одного типа. С увеличением концентрации ионов Pr^{3+} захват дырок происходит несколькими типами ловушек, что наблюдается на кривых ТСЛ. При таких концентрациях описанная выше «модели ловушек одного типа» уже не дает хорошего согласия с экспериментальными данными. Исследуя кривые ТСЛ, мы установили параметры центров захвата носителей заряда, которые вносят вклад в свечение ионов Pr^{3+}.

Результаты, приведенные в данной главе, были опубликованы в следующих работах [120, 121].

Выводы к четвертой главе

1. В кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}, преобладающим механизмом переноса возбуждения от кристаллической решетки к центру свечения является механизм последовательного захвата электрона и дырки центром Pr^{3+}.

2. Наличие пика термолюминесценции, связанного с разрушением дырочных центров, в области уменьшения интенсивности 5d-4f свечения в исследуемых кристаллах позволяет заключить, что большой вклад в 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} вносят дырочные центры захвата. Этим обусловлено резкое падение интенсивности свечения в исследуемых кристаллах при охлаждении от комнатной до температуры 80 K.

3. При температурах 80 K возможен механизм захвата центрами Pr^{2+} «горячих» дырок с образованием (Pr^{3+*}) и последующей излучательной рекомбинацией.

4. Значительный вклад в перенос энергии на ионы празеодима вносит механизм «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата. В этом механизме участвуют дырочные ловушки (V_{kA} и V'_{kA} центры). Наличие данного механизма делает объясняет наличие в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} при околокомнатных температурах медленной компоненты длительностью десятки микросекунд.

5. Участие дырочных ловушек в переносе возбуждения от первичных носителей заряда к ионам активатора является причиной довольно низкого светового выхода и энергетического разрешения сцинтилляторов на основе щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+}, в сравнении, к примеру, с ортоалюминатами.

Заключение

В данной работе проводилось исследование кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+} и Ce^{3+}. Изучались сцинтилляционные свойства таких материалов, в частности, для применения их в качестве сцинтилляторов для гамма-каротажных детекторов. Вторая часть работы была посвящена изучению причин различия в свойствах кристаллов, активированных ионами церия и празеодима. Было выяснено, что причина разницы в свойствах лежит в том, что механизмы передачи возбуждения от первичных электронов и дырок, которые создаются в результате поглощения кристаллом частицы высокой энергии, отличаются в кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}, от механизмов в кристаллах с примесью Pr^{3+}.

Установлено, что в щелочно-земельных фторидов с церием основным механизмом передачи энергии является экситонный перенос возбуждения на центры свечения. Тогда как в кристаллах с празеодимом основным механизмом является последовательный электрон-дырочный захват. И лишь при низких температурах нами был обнаружен перенос возбуждения off-центровыми экситонами, полоса свечения которых смещена в сторону более высоких энергий относительно обычных экситонов в данных кристаллах, на ионы Pr^{3+}.

Наличие экситонного переноса возбуждения при комнатной температуре в кристаллах, активированных ионами церия, приводит к появлению медленной компоненты в свечении иона редкой земли, также происходит ухудшение температурной стабильности светового выхода, что является нежелательным для сцинтилляционного кристалла. Поэтому кристаллы, активированные ионами празеодима видятся нам более перспективными для применения в качестве сцинтилляторов.

Дальнейшая часть работы была посвящена более детальному изучению механизма последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах, активированных ионами празеодима. К сожалению, было обнаружено, что

в кристаллах щелочно-земельных фторидов «быстрый» захват «горячих» носителей заряда – электронов и дырок, имеет малую эффективность. Доминирующим является механизм, когда активатор захватывает сначала «горячий» электрон, а дырка локализуется в дырочной ловушке вблизи активатора (V_{kA} или V'_{kA} центре), и лишь потом рекомбинирует на ионе активаторе (центре свечения). Такой механизм носит название «задержанного» электрон-дырочного переноса возбуждения и является нежелательным в сцинтилляторе. Более половины всех дырок попадает на ионы редкой земли, побывав предварительно в ловушках. С увеличением концентрации активатора в кристаллах доля «горячих» дырок в передаче возбуждения увеличивается. Но, вследствие концентрационного тушения, световой выход таких кристаллов почти на порядок меньше, чем в кристаллах с малой концентрацией ионов активатора.

Важным результатом, полученным в данной работе, является уточнение механизма последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Установлено, что сначала происходит локализация электрона на ионе редкой земли, и лишь потом происходит захват дырки с последующей излучательной рекомбинацией.

В дальнейшем планируется продолжить исследования, проводимые в работе. Исходя из полученных результатов, можно ожидать, что в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных другими трехвалентными редкоземельными ионами, например Nd^{3+}, механизм переноса энергии на ионы редкой земли близок к тому, который наблюдался в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}. Если такой механизм действительно реализуется, то интересным будет поиск и изучение свойств двухвалентных ионов празеодима и других редких земель, которые должны существовать при низких температурах. Еще одной перспективой является сравнение механизмов переноса возбуждения в кристаллах щелочно-земельных фторидов с кристаллами бромидов и хлоридов, которые обладают наилучшими на сегодняшний день сцинтилляционными характеристиками.

По результатам работы можно сделать следующие **выводы:**

1. Показано, что температурная стабильность светового выхода в кристаллах щелочно-земельных фторидов при температурах выше комнатной определяется механизмом передачи возбуждения от кристаллической решетки, возникающего в результате поглощения частицы высокой энергии кристаллом, к ионам активатора. В материалах, активированных ионами Ce^{3+}, вследствие наличия экситонного механизма передачи возбуждения, наблюдается значительное уменьшение светового выхода с увеличением температуры, в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}, световой выход 5d-4f свечения не зависит от температуры, из-за отсутствия экситонной передачи возбуждения при данных температурах.

2. Исследование светового выхода и температурных зависимостей светового выхода позволяет сделать заключение о возможности использования кристаллов BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} в качестве сцинтилляторов для гамма-каротажных детекторов.

3. Изучение спектров с временным разрешением, измеренных при синхротронном и рентгеновском возбуждении, показывает, что основным механизмом переноса возбуждения от кристаллической решетки к ионам празеодима является последовательный электрон-дырочный захват, экситонный механизм не наблюдается вплоть до низких температур. Это связано с тем, что не происходит перекрытия полосы свечения экситонов с полосами поглощения Pr^{3+}.

4. При температурах ниже 140 K в кристаллах CaF_2 и SrF_2, активированных ионами Pr^{3+}, наблюдается перенос возбуждения от экситонов off-центровой конфигурации (полоса свечения в области 5,6 – 5,7 эВ) на ионы Pr^{3+}. При более высоких температурах такой перенос не наблюдается вследствие тушения этого типа экситонов.

5. Наличие пика термолюминесценции, связанного с разрушением дырочных центров, в области уменьшения интенсивности 5d-4f свечения

в исследуемых кристаллах позволяет заключить, что большой вклад в 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} вносят дырочные центры захвата. Этим обусловлено резкое падение интенсивности свечения в исследуемых кристаллах при охлаждении от комнатной до температуры 80 K.

6. В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редких земель, эффективность захвата «горячей» дырки ионом активатора крайне мала. Дырка попадает на ион редкой земли через дырочные ловушки (V_{kA} центры). Такой механизм «задержанного» электрон-дырочного захвата является доминирующим в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}.

7. Установлено, что в передача возбуждения на ионы празеодима в исследуемых кристаллах осуществляется путем последовательного захвата сначала электрона ионом активатора, а уже потом дырки с последующей рекомбинацией.

Список иллюстраций

1.1 Схематическое представление сцинтилляционного процесса в неорганических материалах [11] 14
1.2 Диаграмма каскадного процесса в кристалле NaI после фотоэлектронного взаимодействия [14, 15] 16
1.3 Образование дефектов в твердых телах [28] 18
1.4 Быстрый перенос энергии на центр свечения [48] 23
1.5 Экситонный перенос энергии на центр свечения [48] . . . 26
1.6 Экситонный перенос энергии на центр свечения. Миграция экситонов [48] 27
1.7 Схема энергетических уровней донорного (D) и акцепторного (A) центров в случае резонансного (a) и сопровождаемого фононами (b) переноса энергии [54]. 28
1.8 Уровни энергии трехвалентных ионов церия и празеодима [60]. 32
1.9 Люминесценция кристаллов CaF_2-Pr^{3+} при синхротронном возбуждении при 6 K [62]. 33
1.10 Зависимость абсолютного светового выхода от ширины запрещенной зоны сцинтиллятора [2]. 40

2.1 Установка для измерения амплитудно-импульсных спектров (1 – сцинтиллятор; 2 – ФЭУ-39А, 3 – предусилитель, 4 – спектрометрический усилитель Ortec 570, 5- высокоточный АЦП «Аспект» АЦП-8К-В2, 6 – персональный компьютер; 7 – блок питания ФЭУ). 46
2.2 Спектральная чувствительность фотокатода S20 [81]. . . . 47

2.3 Амплитудно-импульсные спектры спектрометров гамма-излучения с кристаллами NaI(Tl) и Ge(Li): 1 – пик полного поглощения, 2 – комптоновский пик, 3 – пик одиночного вылета, 4 – комптоновский континуум, 5 – пик двойного вылета, 6 – пик аннигиляционного излучения, 7 – пик утечки характеристического излучения из сцинтиллятора, 8 – пик обратного рассеяния, 9 – пик характеристического излучения защиты [82]. 48
2.4 Схема установки для измерения спектров с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении: 1 – импульсная рентгеновская трубка на основе Мира-2Д, 2 – вакуумированный криостат, 3 – образец, 4 – монохроматор МДР-2, 5 – фотомодуль Hamamatsu H-6780-04, 6 – осциллограф Rigol DS1202CA, 7 – персональный компьютер. 50
2.5 Форма импульса возбуждения установки Мира-2Д. 52

3.1 Амплитудно-импульсные спектры (^{137}Cs) BGO (кривая 1), BaF_2-0,1 мол.% Ce^{3+} (кривая 2); BaF_2-0,045 мол.% Pr^{3+} (кривая 3); «чистый» BaF_2 (кривая 4). 58
3.2 Спектры рентгенолюминесценции кристаллов CaF_2 и SrF_2, активированных 0,1 мол.% Ce^{3+}, измеренные при различных температурах. 60
3.3 Спектры рентгенолюминесценции кристаллов BaF_2, активированных 0,1 мол.% Ce^{3+}, измеренные при различных температурах. 61
3.4 Спектр рентгенолюминесценции кристалла BaF_2-0,15 мол.% PrF_3 при различных температурах(1 – 20 °C; 2 – 100 °C; 3 – 200 °C). 61
3.5 Спектр рентгенолюминесценции кристалла SrF_2-0,045 мол.% PrF_3 при различных температурах (1 – 20 °C; 2 – 100 °C; 3 – 200 °C). 62

3.6 Температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных Ce^{3+} (a), BaF_2-Pr^{3+} (в области 190-400 нм), и интегрального светового выхода свечения экситонов (в области 240-400 нм) (b). 63
3.7 Температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} (190-400 нм). 64
3.8 Температурные зависимости относительного светового выхода в максимуме полосы свечения ионов Ce^{3+} в CaF_2, SrF_2 и BaF_2 с различными концентрациями активатора. 65
3.9 Температурные зависимости относительного светового выхода в максимуме полосы свечения ионов активатора в кристалле BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2- 0,045 мол. % Pr^{3+}. 66
3.10 Спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении при 80 K в кристаллах CaF_2-0,1 мол.% Pr^{3+}, SrF_2-0,1мол.%Pr^{3+}, BaF_2-0,1мол.%Pr^{3+} (1 — временное окно 0-12 нс, 2 — 100-200 нс, 3 - интегральное по времени). 69
3.11 Спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении при 80 K в кристаллах CaF_2-1 мол.% Pr^{3+}, SrF_2-1мол.%Pr^{3+}, BaF_2-1мол.%Pr^{3+} (1 — временное окно 0-12 нс, 2 — 100-200 нс, 3 - интегральное по времени). 70
3.12 Спектры возбуждения 5d-4f (5d — $^3H_4$) (кривые 1) и свечения экситонов (кривые 2) в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных 0,15 мол.% Pr^{3+}. 73
3.13 Спектры свечения экситонов при 80 K (кривые 1) в кристаллах BaF_2 (A), SrF_2 (B) и CaF_2 (C) в сравнении с низкоэнергетической полосой 4f-5d поглощения ионов Pr^{3+} (кривые 2) в кристаллах BaF_2-0,045 мол.% Pr^{3+}, SrF_2-0,045 мол.% Pr^{3+} и CaF_2-0,03 мол.% Pr^{3+}. 74

3.14 Спектры с временным разрешением при синхротронном возбуждении кристаллов CaF_2 – 0,1 мол.% Pr^{3+} и BaF_2-0,1 мол.% Pr^{3+} (1 – временное окно 1,5-10,5 нс, 2 – 114-162 нс, 3 – время-интегрированное), измеренные при 11 K. . . 76
3.15 Спектры с временным разрешением измеренные во временном окне 114-162 нс в кристаллах BaF_2 (кривая 1), SrF_2 (кривая 2) и CaF_2, активированные 0,1 мол.% Pr^{3+}, возбуждаемые в полосах возбуждения АЛЭ (9,93 эВ для BaF_2 и 10,33 эВ для SrF_2 и CaF_2). 77
3.16 Кривая затухания 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} (λ=230 нм) при возбуждении в области 9,92 эВ в в кристалле SrF_2-Pr^{3+} (11 K). 79
3.17 Спектры с временным разрешением кристаллов CaF_2-0,1 мол.% CeF_3 (A), SrF_2-0,1 мол.% CeF_3 (B) и BaF_2-0,1 мол.% CeF_3 (C) при импульсном рентгеновском возбуждении (1 – временное окно 0-30 нс; 2 – 200-600 нс). 80
3.18 Температурная зависимость интенсивности свечения off -центровых экситонов (полосы люминесценции с максимумами при 4,5 эВ (1) и 5,7 эВ (2)). 85

4.1 Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные круги) в кристаллах BaF_2-Pr^{3+} в полосе 229 нм. 95
4.2 Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные круги) в кристаллах SrF_2-Pr^{3+} в полосе 233 нм. 96
4.3 Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные круги) в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} в полосе 236 нм. 97

4.4 Термолюминесценция в кристалле CaF_2- 0,1 мол.% Pr^{3+} в полосе 236 нм. Облучение производилось при температуре 6,9 К. 98
4.5 Термолюминесценция (сплошная линия) и температурная зависимость интенсивности свечения (черные круги) в кристаллах BaF_2–0,15 мол.% Pr^{3+}, SrF_2- 0,15 мол.% Pr^{3+} и CaF_2- 0,1 мол.% Pr^{3+} в полосе 290 нм (люминесценция АЛЭ). 99
4.6 Спектры рентгенолюминесценции кристаллов BaF_2-Pr^{3+}, измеренные при различных температурах (1 – комнатная температура; 2 – 80 К), и CaF_2-Pr^{3+}, измеренные при 1 – комнатной температуре; 2 – 200 К; 3 – 80 К. 100
4.7 Сравнение концентрационных зависимостей нормированного на разность максимальной и минимальной интенсивности 5d-4f свечения (точки) и вероятностей захвата «горячей» дырки, рассчитанной по формуле ((4.6)) в кристаллах CaF_2-Pr^{3+}, SrF_2-Pr^{3+} и BaF_2-Pr^{3+}. 102
4.8 Интенсивность 5d-4f свечения кристаллов BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на разность максимальной и минимальной интенсивности (2), и интегральная кривая ТСЛ (1). 103
4.9 Температурная зависимость времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах BaF_2, активированных 0,015 мол. % (A), 0,15 мол. % (B) ионов Pr^{3+} и 0,3 мол. % (C) ионов Pr^{3+} 104
4.10 Температурная зависимость времен затухания медленных компонент 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах SrF_2, активированных 0,015 мол. % (A), 0,045 мол. % (B) ионов Pr^{3+} и 0,3 мол. % (C) ионов Pr^{3+} 105

4.11 Интенсивность свечения кристаллов BaF_2-0,015 мол. % Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа» (см. выражение (4.8)). . . . 117
4.12 Интенсивность свечения кристаллов SrF_2-0,015 мол. % Pr^{3+} и SrF_2-0,15 мол. % Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа» (см. выражение (4.8)). 118
4.13 Интенсивность свечения кристаллов CaF_2-0,015 мол. % Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа» (см. выражение (4.8)). . . . 119
4.14 Процессы последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах CaF_2-Pr^{3+} 119

Список таблиц

1.1 Поглощение V_k и H центров в щелочно-земельных фторидах [35, 36, 37, 38]. 19

1.2 Экситоны в щелочно-земельных фторидах [27, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. 21

1.3 Световой выход сцинтилляторов, используемых для гамма-каротажа в сравнении с фторидом бария [1, 3, 5, 6] 37

1.4 Световой выход часто используемых неорганических сцинтилляторов [79] 38

2.1 Результаты исследования кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+}, методом ИСП-МС в сравнении с введенной в кристалл концентрацией PrF_3 . 45

3.1 Относительный световой выход кристаллов SrF_2 и BaF_2, активированных ионами Pr^{3+}, Ce^{3+} в сравнении с кристаллом $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) 58

3.2 Времена затухания 5d-4f свечения в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2, активированных 0,15 мол. % ионов Pr^{3+} 78

3.3 Значения R_C в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+}. 82

3.4 Значения R_C в кристаллах, активированных ионами Ce^{3+}. 88

Список цитируемой литературы

1. Lecoq, P. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Korzhik M. Annenkov, A. Gektin, C. Pedrini. — Springer, 2006.

2. Dorenbos, P. Fundamental limitations in the performance of Ce^{3+} and Pr^{3+} and Eu^{2+} activated scintillators / P. Dorenbos // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — Pp. 1162–1167.

3. Ellis, D.V. Well Logging for Earth Scientists and 2nd ed. / D.V. Ellis, J.M. Singer. — Springer and Berlin, 2007.

4. Baberdin, A. $(Lu-Y)AlO_3 : Ce$ Scintillator for Well Logging / A. Baberdin, A. Korzhik M. Ligoun V. Missevitch O. Kazak V. Vinokurov A. Dutova, A. Fedorov, S. Zagumenov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 55, no. 3. — Pp. 1170 –1173.

5. Melcher, C.L. Perspectives on the future development of new scintillators / C.L. Melcher // Nucl.Instrum.Meth.A. — 2005. — Vol. 537. — P. 6.

6. Rodnyi, P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi. — CRC Press and New York, 1997.

7. Radzhabov, E. Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals / E. Radzhabov, A. Egranov A. Istomin, A. Nepomnyashikh, V. Ivashechkin // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A. — 2005. — Vol. 537. — Pp. 71–75.

8. Melcher, C.L. Applicability of barium fluoride and cadmium tungstate scintillators for well logging / C.L. Melcher, R.A. Manente, J.S. Schweitzer // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 1989. — Vol. 36. — Pp. 1188–1192.

9. Rodnyi, P.A. Variation of 5d-level position and emission properties of $BaF_2 : Pr$ crystals / P.A. Rodnyi, C.W.E. Stryganyuk, G.B. van Eijk, A.S. Voloshinovskii // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 195112.

10. Lempicki, A. Fundamental limits of scintillator performance / A. Lempicki, A.J. Wojtowicz, E. Berman // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers and Detectors and Associated Equipment. — 1993. — Vol. 333. — Pp. 304–311.

11. Vasil'ev, A.N. Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering and track effects and complicated electronic structure / A.N. Vasil'ev // Proc.of the 5th Int.Conf.on Inorganic Scintillators and Their Applications. — 1995. — P. 43.

12. Pedrini, C. Scintillation mechanisms and limiting factors on each step of relaxation of electronic excitations / C. Pedrini // Физика твердого тела. — 2005. — Vol. 47. — Pp. 1359–1363.

13. Knoll, G.G. Radiation detection and measurments and 3rd ed. / G.G. Knoll. — Wiley, 2000.

14. Rooney, B.D. Calculating nonproportionality of scintillator photon response using measured electron response data / B.D Rooney, J.D. Valentine // IEEE Nuclear Science Symposium and Conference Record. — 1996. — Vol. 2. — Pp. 734–738.

15. Rooney, B.D. Scintillator light yield nonproportionality: calculating photon response using measured electron response / B.D Rooney, J.D. Valentine // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 1997. — Vol. 44. — Pp. 509–516.

16. A.Klein, Claude. Band gap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors / Claude A.Klein // J.Appl.Phys. — 1968. — Vol. 39. — Pp. 2029–2038.

17. van Roosbroeck, W. Theory of the Yield and Fano Factor of ElectronHole Pairs Generated in Semiconductors by High-Energy Particles / W. van Roosbroeck // Phys.Rev. — 1965. — Vol. 139. — P. A1702–A1716.

18. Rothwarf, A. Plasmon theory of electronhole pair production: efficiency of cathode ray phosphors / A. Rothwarf // J.Appl.Phys. — 1973. — Vol. 44. — Pp. 752–757.

19. Парфианович И.А. Саломатов, В.Н. Люминесценция кристаллов / В.Н. Парфианович, И.А. Саломатов. — Издательство ИГУ, Иркутск, 1988.

20. Lynch, D.W. Study of the F' center in several alkali halides. / D.W. Lynch, D.A. Robinson // Phys.Rev. — 1968. — Vol. 174. — P. 1050.

21. Zhang, C.G. Two-electron defect systems in ionic crystals: application to F' centres in alkali halides. / C.G. Zhang, C.H. Leung, K.S. Song // J.Phys.: Condens.Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 7715.

22. Cavenett, B.C. Magneto Optical Properties of F Centres in Alkaline Earth Fluorides / B.C. Cavenett, I.C. Hayes, W. Hunter, A.M. Stoneham // Proceedings of the royal society A. — 1969. — Vol. 309. — Pp. 53–68.

23. den Hartog, H.W. Color centers in the alkaline earth fluorides at high temperatures / H.W. den Hartog, J. Klooster // physica status solidi (a). — 1972. — Vol. 13. — Pp. K21–K25.

24. Bennett, H.S. F Center in Ionic Crystals / H.S. Bennett // Physical Review. — 1969. — Vol. 184. — Pp. 918–935.

25. Messner. Color Centers in Alkaline Earth Fluorides / Messner // Physical Review. — 1960. — Vol. 120. — Pp. 1162–1166.

26. O'Connor, J.R. Color Centers in Alkaline Earth Fluorides / J.R. O'Connor, J.H. Chen // Physical Review. — 1963. — Vol. 130. — Pp. 1790–1791.

27. Song, K.S. Self-trapped excitons / K.S. Song, R.T. Williams. — Springer and Berlin and New-York, 1997.

28. Birowosuto, M.D. Novel gamma-ray and thermal-neutron scintillators: Search for high-light-yield and fast-response materials: Ph.D. thesis / Delft. — 2007.

29. Radzhabov, E. Optical Properties of Oxygen-Vacancy Centers in Fluorite / E. Radzhabov, P. Figura // physica status solidi (b). — 1986. — Vol. 136. — Pp. K55–K59.

30. Radzhabov, E. $F_H(O^{2-})$ Centers in Calcium Fluoride Crystals / E. Radzhabov // physica status solidi (b). — 1993. — Vol. 180. — Pp. 513–520.

31. Radzhabov, E. Time-resolved luminescence of oxygenvacancy centres in alkaline-earth fluoride and barium fluorohalide crystals / E. Radzhabov // J.Phys.: Condens.Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 9807.

32. Pologrudov, V.V. Interaction of spatially separated oxygen–vacancy centers in CaF_2 crystals due to an excitation-induced short-time molecular bond / V.V. Pologrudov, E.E. Penzina, K.K. Kheder // physica status solidi b. — 2007. — Vol. 244. — Pp. 2072–2080.

33. Pologrudov, V.V. Transfer and rapping of electrons in the crystals $CaF_2 - O^{2-}$ and $CaF_2 - Eu$ by the low-energy impurity excitation / V.V. Pologrudov, R.Y. Shendrik // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 55. — Pp. 1111–1113.

34. Egranov, A.V. Radiation defects in CaF_2 and SrF_2 crystals doped with cadmium or zinc / A.V. Egranov, V.F. Semenova M.A. Radzhabov, E.A. Ivashechkin, I.E. Vasil'eva // J.Phys.: Condens.Matter. — 2008. — Vol. 20. — P. 465213.

35. Beaumont, J.H. / J.H. Beaumont, W. Hayes // Proceedings of the royal society A. — 1969. — Vol. 309. — Pp. 41–52.

36. Hayes, W. H centres in alkaline-earth fluorides / W. Hayes, R.F. Lambourn, J.P. Stott // J.phys.C. — 1974. — Vol. 7. — Pp. 2429–2433.

37. Hayes, W. Cryslals with Fluorite Structure / W. Hayes. — Clarendon and Oxford, 1974.

38. Radzhabov, E. Creation of trapped electrons and holes in alkaline-earth fluoride crystals doped by rareearth ions / E. Radzhabov // J.Phys.: Condens.Matter. — 2001. — Vol. 13. — P. 10955.

39. Williams, R.T. Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals / R.T. Williams, M.N. Kabler // Physical review B. — 1976. — Vol. 14. — Pp. 725–740.

40. Rubloff, G.W. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals / G.W. Rubloff // Physical review B. — 1972. — Vol. 5. — Pp. 662–684.

41. Poole, R.T. Electronic structure of the alkaline-earth fluorides studied by photoelectron spectroscopy / R.T. Poole, R.C.G. Jenkin J.G. Szajman, J. Leckey, J. Liesegang // Physical review B. — 1975. — Vol. 12. — Pp. 5872–5887.

42. Mysovsky, A. The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in CaF_2 and SrF_2 Crystals: An Ab Initio Study / A. Mysovsky, E. Radzhabov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — Pp. 1200–1203.

43. Becker, J. Coexistence of Triplet and Singlet Exciton Emission in Alkaline Earth Fluoride Crystals / J. Becker, V.N. Makhov V.N. Kirm, M. Kolobanov, et al. // The Electrochemical Society Proceedings Ser and Pennington and NJ. — 1998. — Pp. 415–419.

44. Раджабов, Е.А. Синглетные экситоны в кристаллах щелочно-земельных фторидов / Е.А. Раджабов, А.С. Мысовский, Р. Шендрик // Тезисы лекций и докладов XII Международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике (ЛЛФ-2010). — 2010. — С. 186–187.

45. Ershov, N.N. Spectral-kinetic study of the intrinsic-luminescence characteristics of fluoritetype crystals / N.N Ershov, N.G Zakharov, P.A. Rodnyi // Opt.Spectrosc. — 1982. — Vol. 53. — P. 51.

46. Dorenbos, P. Scintillation mechanisms in Ce^{3+} doped halide scintillators / P. Dorenbos // physica status solidi (a). — 2005. — Vol. 202. — Pp. 195–200.

47. Visser, R. Ce^{n+} energy levels in alkaline-earth fluorides and cerium-electron, cerium-hole interactions / R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk // J.Phys.: Condens Matter. — 1993. — Vol. 5. — Pp. 5887–5910.

48. van Loef, E.V.D. Properties and mechanism of scintillation in $LuCl_3 : Ce^{3+}$ and $LuBr_3 : Ce^{3+}$ crystals / E.V.D. van Loef, C.W.E. Kramerb K.W. Dorenbos, P. van Eijk, H.U. Gudel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. — 2003. — Vol. 496. — Pp. 138–145.

49. Weber, M.J. Measurements of ultrafast scintillation rise times: Evidence of energy transfer mechanisms / M.J. Weber, S.E. Derenzo, W.W. Moses // J. Lumin. — 2003. — Vol. 1. — Pp. 830–832.

50. Vale, G. Energy transfer from colour centres to the dopant in alkali halides / G. Vale // J.of Lum. — 2003. — Vol. 72-74. — Pp. 726–728.

51. Алукер, Э.Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов / Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. — Рига, 1979.

52. Nouailhat, A. Exciton defect interaction in alkali-halides / A. Nouailhat, E. Mercier, G. Guillot // J. de. Physique. — 1976. — Vol. 37. — Pp. 492–494.

53. van Loef, E.V.D. Halide Scintillators: Ph.D. thesis / Delft and Netherlands. — 2003.

54. Sole, J.G. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids / J.G. Sole, L.E. Bausa, D. Jaque. — Wiley, 2005.

55. Foster, T. / T. Foster // Ann.Phys.(Leipzig). — 1948. — Vol. 2. — P. 55.

56. Dexter, D.L. / D.L. Dexter // J.Chem.Phys. — 1953. — Vol. 21. — P. 836.

57. Visser, R. Energy transfer in fluoride scintillators: Ph.D. thesis / Delft and Netherland s. — 1993.

58. Henderson, B. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids / B. Henderson, , G.F. Imbusch. — Clarendon Press and Oxford, 1989.

59. Inokuti, M / M Inokuti, Hirayama // J.Chem.Phys. — 1965. — Vol. 43. — P. 1978.

60. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия / Ельяшевич. — ГИФМЛ Москва, 1962.

61. van der Kolk, E. Luminescence quenching by photoionization and electron transport in a $LaAlO_3 : Ce^{3+}$ crystal / E. van der Kolk, A.J.J. van Eijk C.W.E. de Haas, J.T.M. Bos, P. Dorenbos // J.OF APPLIED PHYSICS. — 2007. — Vol. 101. — P. 083703.

62. Radzhabov, E. Excitation of Pr^{3+} ions in alkaline-earth fluorides / E. Radzhabov, V. Nagirnyi // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. — 2010. — Vol. 15. — P. 012029.

63. Феофилов, П.П. Поглощение и свечение двухвалентныхионов редких земель в кристалле природного и искусственного флюорита / П.П. Феофилов // Оптика и спектроскопия. — 1956. — Vol. 1. — Pp. 992–999.

64. Степанов, И.В. О двух типах спектров люминесценции редких земель в кристаллах искусственного флюорита / И.В Степанов, П.П. Феофилов // Доклады АН СССР. — 1956. — Т. 108. — С. 615–618.

65. Loh, E. Ultraviolet Absorption Spectra of Ce^{3+} in Alkaline-Earth Fluorides / E. Loh // Physical Review. — 1967. — Vol. 154. — Pp. 270–276.

66. Loh, E. Ultraviolet Absorption Spectra of Pr^{3+} Ion in Alkaline-Earth Fluorides / E. Loh // Physical Review. — 1967. — Vol. 158. — Pp. 273–279.

67. Loh, E. Wavelength- and temperature-modulated ultraviolet absorption of Pr^{3+} in alkaline-earth fluorides / E Loh, L. Blazeyg, K.W. Nosenzo, E. Reguzzonill // J.Phys.C: Solid State Phys. — 1974. — Vol. 12. — Pp. 3879–3889.

68. Kristianpoller, N. Optical and dosimetric properties of variously doped SrF_2 crystals / N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen // Radiation Measurements. — 2004. — Vol. 38. — Pp. 719–722.

69. Radzhabov, E. Photon cascade emission of ion in alkaline earth fluorides / E. Radzhabov // J.Lumin. — 2009. — Vol. 129. — P. 1581.

70. Xu, Bin. Visible laser operation of $Pr3+$doped fluoride crystals pumped by a 469 nm blue laser / Bin Xu, Camy P. Doualan J.L. Cai Zh., Richard Moncorge // Optics Express. — 2011. — Vol. 19. — Pp. 1191–1197.

71. T.Whitley. High output power from an efficient praseodymium-doped fluoride fiber amplifier / T.Whitley // IEEE Photon.Technol.Lett. — 1993. — Vol. 5. — P. 401.

72. Tropper, A.C. Analysis of blue and red laser performance of the infrared-pumped praseodymium-doped fluoride fiber laser / A.C. Tropper // J.Opt.Soc.Am.B. — 1994. — Vol. 11. — P. 886.

73. van Pieterson, L. / L. van Pieterson, P.S. Dullens, R.P. Peijzel, A. Meijerink // J.Chem Phys. — 2001. — Vol. 115. — P. 9393.

74. Раджабов, Е.А. Сравнение активаторов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов / Е.А. Раджабов, А.И. Непомнящих // Известия вузов, физика. — 2009. — Т. 8. — С. 172–178.

75. Wojtowicz, A.J. Radiative recombination in $Ce-$ and $Pr-$ and and $Tb-$doped barium fluoride / A.J. Wojtowicz, P. Szupryczynski, W. Drozdowski // J.Alloys Compounds. — 2000. — Vol. 300-301. — Pp. 199–206.

76. Janus, S. Scintillation light yield of $BaF_2 : Ce$ / S. Janus, A.J. Wojtowicz // Opt.Mater. — 2009. — Vol. 31. — Pp. 523–526.

77. Pologrudov, V.V. Kinetics decay and electron phototransfer in cerium-doped fluorite / V.V. Pologrudov, E.E. Penzina, E.V. Malchukova // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. — 2002. — Vol. 486. — Pp. 443–447.

78. Britwich, G. Scintillation and Kinetic Parameters of $PbW0_4$ Scintillators / G. Britwich, Yu. Kuptsov S. Martynov V. Nagornaya L. Burachas, S. Vostretsov, et al. // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 1997. — Vol. 44. — Pp. 534–537.

79. van Eijk, C.W.E. / C.W.E. van Eijk, A. Bessiere, P. Dorenbos // Nucl.Instrum.Methods Phys.Res. — 2004. — Vol. A529. — P. 260.

80. Rodnyi, P.A. Energy loss in inorganic scintillators / P.A. Rodnyi, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk // Phys.Stat.Sol.(b). — 1995. — Vol. 187. — Pp. 15–29.

81. Flyckt, S-O. Photomultipliers tubes. Principles and applications / S-O Flyckt, C. Marmonier. — Photonis, France, 2002.

82. Волков Н.Г. Христофоров, В.А. Ушакова Н.П. Методы ядерной спектрометрии / В.А. Ушакова Н.П. Волков, Н.Г. Христофоров. — Энергоатомиздат, 1990.

83. Lakowicz, J.R. Topics in Fluorescence Spectroscopy / J.R. Lakowicz. — Kluwer academic publishers and New York, 2002.

84. Raad, Muhammad W. A novel approach for pileup detection in gammaray spectroscopy using deconvolution / Muhammad W Raad, James Noras Mohamed Deriche, Muhammad Shafiq // Meas.Sci.Technol. — 2008. — Vol. 19. — P. 065601.

85. Нейчева, С.В. Преобразование энергии в широкозонных кристаллах $LiCaAlF_6$ и $LiSrAlF_6$: Ph.D. thesis / Харьков. — 2009.

86. Zimmerer, G. / G. Zimmerer // Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. — 2008. — Vol. A308. — P. 178.

87. `http://hasylab.desy.de/`.

88. Chen, R. Analysis of thermally stimulated processes / R. Chen, Y. Kirsh. — Pergamon press, 1981.

89. Menefee, J. Calcium Fluoride as an X-Ray and Charged Particle Detector / J. Menefee, C.F. Swinehart, E.W. O'Dell // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 1966. — Vol. 13. — P. 720.

90. Kristianpoller, N. Defects induced in fluorides and oxides by VUV radiation / N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen // phys. stat. sol. (c). — 2005. — Vol. 2. — Pp. 409–412.

91. Yoshikawa, A. Single crystal growth and luminescence properties of $CeF_3 - BaF_2$ solid solution grown by the micro-pulling down method / A. Yoshikawa, K. Kamada K. Saito F. Pejchal J. Solovieva N. Kim, K.J. Aoki, M. Nikl // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 55. — Pp. 1484–1487.

92. P.A. Rodnyi, A.S. Voloshinovskii, , G.B. Stryganyuk // Optics and Spectroscopy. — 2006. — Vol. 100. — P. 712.

93. Dujardin, C. / C. Dujardin, C. Pedrini // J.Phys.: Condens.Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 5229.

94. Blasse, G. / G. Blasse // Philips Res. Repts. — 1969. — Vol. 24. — P. 131.

95. Drozdowski, W. / W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz // J.Phys.: Condens.Matter. — 2000. — Vol. 300-301. — P. 261.

96. Kamada, K. / K. Kamada, T. Yanagida, K. Tsutsumi // IEEE Trans.Nuc.Sci. — 2009. — Vol. 55. — P. 570.

97. Gektin, A.V. Luminescence of Heavily Ce-Doped Alkaline-Earth Fluorides / A.V. Gektin, Nesterkina V. Boyarintseva Y. Baumer V. Stryganyuk G. Shimamura K. Shiran, N., E.; Villora // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2009. — Vol. 56. — Pp. 1002–1005.

98. Boyarintseva, Y. Radiation stability of $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ $(M = Ca, Sr, Ba)$ crystals / Y. Boyarintseva, Gektin A. Nesterkina V. Shimamura K. Shiran, N., E. Villora // Radiat. Meas. — 2010. — Vol. 45. — P. 340.

99. Shiran, N. Peculiarities of cascade photon emission and energy storage in $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}(M = Ca, Sr, Ba, x = 0.35)$ crystals / N. Shiran, Nesterkina V. Boyarintseva Y. Baumer V. Stryganyuk G. Gektin, A., et al // J. Lumin. — 2010. — Vol. 130. — Pp. 2277–2280.

100. E. Auffray, S. Baccaro, T. Beckers et al. // NIM. — 1996. — Vol. A383. — P. 367.

101. Wojtowicz, A.J. Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of $Ce_xLa_1 - xF_3$ / A.J Wojtowicz, Berman E. Balcerzyk, M., A. Lempicki // Phys.Rev.B. — 1994. — Vol. 49. — P. 14880.

102. Nikl, M. Decay kinetics of $Ce3+$ ions under y and KrF excimar laser excitation in CeF_3 single crystals / M. Nikl, Dusek M. Lecoq P. Mares, J.A, et al. // J.Phys.:Condens.Matter. — 1995. — Vol. 7. — P. 6355.

103. Wojtowicz, A.J. Cerium compounds as scintillators / A.J. Wojtowicz, et al. // IEEE Nuclear Science Symp.and Medical Imaging Conf.Record. — 1991. — Vol. 1. — Pp. 153–157.

104. Shendrik, R. Применение сцинтиллятора $BaF_2 - Pr^{3+}$ для гамма-каротажа / R. Shendrik, E. Radzhabov // Известия ВУЗов. Физика. — 2009. — Т. 8. — С. 563–565.

105. Shendrik, R. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in Pr^{3+} doped alkali-earth fluorides / R. Shendrik, E. Radzhabov, V. Nagirnyi // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. — 2010. — Vol. 15. — P. 012083.

106. Р.Ю, Шендрик. Низкотемпературная термолюминесценция в кристаллах фторида кальция, активированных европием и кислородом / Шендрик Р.Ю, В.В. Пологрудов // Известия ВУЗов. Физика. — 2009. — Т. 12. — С. 325–329.

107. Shendrik, R. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in Pr^{3+} doped alkali-earth fluorides / R. Shendrik, E. Radzhabov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — Pp. 1295–1299.

108. Пологрудов, В.В. Фосфоресценция фторида кальция с примесями кислорода и двухвалентного европия, возбуждаемая в длинноволновой полосе поглощения активатора / В.В. Пологрудов, Шендрик Р.Ю, Редина А.П. // Известия ВУЗов. Физика. — 2009. — Т. 12. — С. 255–258.

109. Пологрудов, В. В. Фосфоресценция фторида кальция с примесями кислорода и двухвалентного европия, возбуждаемая в длинноволновой полосе поглощения активатора. / В. В. Пологрудов, Р.Ю. Шендрик, А.П. Редина // Известия вузов, физика. — 2009. — Т. 12/3. — С. 255–258.

110. Шендрик., Р. Ю. Монокристаллические и нанокристаллические сцинтилляторы. / Р. Ю. Шендрик., Е. А. Раджабов // Тезисы Всероссийской Байкальской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по наноструктурным материалам. — 2009. — С. 27–28.

111. Merz, J.L. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride. *I* / J.L. Merz, P.S. Pershan // Phys.Rev. — 1967. — Vol. 162. — Pp. 217–235.

112. Merz, J.L. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in CaF_2.II.Thermoluminescent Spectra / J.L. Merz, P.S. Pershan // Phys.Rev. — 1967. — Vol. 162. — Pp. 235–247.

113. Wojtowicz, A.J. Electron traps and scintillation mechanism in $YAlO : Ce$ and $LuAlO : Ce$ scintillators / A.J. Wojtowicz, J. Glodo, Drozdowski et al. // J.Lumin. — 1998. — Vol. 79. — Pp. 275–291.

114. Radzhabov, E.A. Slow components of the emission decay in fluoride crystals doped with Ce^{3+} / E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh // Russian Physics Journal. — 2000. — Vol. 43. — Pp. 205–210.

115. M., Maghrabi. Thermoluminescence spectra of rare earth doped Ca, Sr and Ba fluorides / Maghrabi M., Townsend P.D. // J.Phys: Condens. Matter. — 2001. — Vol. 13. — Pp. 5817–5831.

116. Drozdowski, W. Effect of Electron Traps on Scintillation of Praseodymium Activated $Lu_3Al_5O_{12}$ / W. Drozdowski, R. Dorenbos, P. Drozdowska, et al // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2009. — Vol. 56. — Pp. 320–328.

117. Drozdowski, W. Scintillation properties of $LuAP$ and $LuYAP$ crystals activated with cerium and molybdenum / W. Drozdowski, Lukasiewicz T. Wojtowicz, A.J., J. Kisielewski // Nucl.Instrum.Methods Phys.Res.A. — 2006. — Vol. 562. — Pp. 254–261.

118. Алукер, Э.Д. Быстропротекающие радиационно стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах / Э.Д. Алукер, Р.Г. Гаврилов В.В., Дейч, Чернов С.А. — Рига, Зинатне, 1987.

119. Spurrier, M.A. Effects of Ca^{2+} Co-Doping on the Scintillation Properties of LSO:Ce / M.A. Spurrier, A.A. Szupryczynski, P. Kan Yang Carey, C.L. Melcher // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 55, no. 3. — Pp. 1178 –1182.

120. Shendrik, R. 5d-4f EMISSION AND SCINTILLATION PROPERTIES OF SrF_2-Pr^{3+} AND SrF_2-Ce^{3+} CRYSTALS / R. Shendrik,

E. Radzhabov. // Abstracts of XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. — 2010. — Pp. We–O–23.

121. Shendrik, R. Y. Thermoluminescence and Temperature Dependence of 5d-4f Emission of Alkali-earth Fluorides Doped with Pr^{3+} and Ce^{3+} / R. Y. Shendrik, E. Radzhabov // Abstracts of ICL 2011. — 2011. — P. WP128.