


На правах рукописи



Шендрик Роман Юрьевич

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание степени кандидата физико-математических
наук**

Иркутск-2011

Работа выполнена в отделе физики твердотельных материалов Учреждения Российской академии наук Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Раджабов Евгений Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор,
Барышников Валентин Иванович
(ФГБОУ ВПО ИрГУПС, г. Иркутск)

доктор физико-математических наук,
профессор,
Мартынович Евгений Федорович
(ИФ ИЛФ СО РАН, г. Иркутск)

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобелева МГУ имени М.В.Ломоносова
(НИИЯФ МГУ, г. Москва)

Защита состоится «12» октября 2011 в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г.Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан « »

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Б.В. Мангазеев

Общая характеристика работы

Объект исследования и актуальность темы. За последние два десятилетия многие материалы, активированные ионами редкоземельных элементов, нашли свое применение в качестве сцинтилляционных детекторов [1]. 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), медицине (PET и SPECT томография), системах безопасности и пр.. Еще одним направлением для применения сцинтилляционных кристаллов, активированных примесями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} , являются гамма-каротажные исследования [2]. 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 в качестве новых материалов для гамма-каротажа могут рассматриваться негигроскопичные кристаллы, активированные ионами церия [2], [3] и празеодима, которые лишены перечисленных выше недостатков [4].

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 [4]. Однако помимо быстрой компоненты наблюдается интенсивная «медленная» компонента, связанная со свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ) [6]. 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 между 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 [7]. 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+} [8].

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 определение возможных механизмов передачи возбуждения от кристаллической решетки к центрам свечения и выяснение возможности практического применения этих кристаллов в качестве сцинтилляторов для гамма-каротажа. 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+} в различных концентрациях (от 0,01 мол.% до 1 мол.%), провести измерение и изучение спектров с временным разрешением, исследовать особенности низкотемпературной термолюминесценции этих кристаллов.

Научная новизна:

- Впервые были 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 К, на ионы Pr^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ при низких температурах.

- В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+} , был обнаружен значительный вклад дырочных V_{kA} и 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 $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$, 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 $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ 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 К, 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. При комнатной температуре наблюдаются два конкурирующих процесса: «быстрый» электрон-дырочный захват – когда ион активатора последовательно

захватывает электрон и «горячую» дырку, и «задержанный» электрон-дырочный захват – когда ион активатора захватывает электрон из зоны проводимости, 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. Спектры при синхротронном возбуждении были получены В. Нагирным. Основные цели и задачи были установлены в процессе обсуждений с научным руководителем Е.А. Раджабовым. Объем и структура работы. Диссертация изложена на 148 страницах, иллюстрирована 46 рисунками и 9 таблицами, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 123 наименования.

Краткое содержание диссертации

Введение содержит общую характеристику работы, обоснование постановки задачи и краткую аннотацию диссертации. В первой главе приведен краткий обзор литературы. В этой главе рассматриваются три стадии сцинтилляционного процесса в неорганических сцинтилляторах: 1) генерационная; 2) миграционная 3) внутрицентровая. Одной из главных проблем в неорганических сцинтилляторах являются сцинтилляционные потери в кристалле при преобразовании энергии частицы ионизирующего излучения, поглощенной сцинтиллятором, в свечение. Эти потери, в основном, происходят на втором, миграционном этапе. Поэтому важным является рассмотрение возможных механизмов передачи возбуждения от первичных электронов и дырок, созданных поглощенными частицами, к центрам люминесценции. Были рассмотрены основные механизмы переноса энергии: последовательный электрон-дырочный захват, экситонный перенос, а также процессы резонансной передачи энергии. Также в этой главе рассматривались основные характеристики сцинтилляторов: световой выход, время затухания свечения, энергетическое разрешение и температурная стабильность светового выхода. Были приведены свойства наиболее используемых

сцинтилляторов, и рассмотрены основные сферы их применения.

Во второй главе описываются характеристики исследуемых кристаллов и основные экспериментальные методики, использованные в данной работе. Проводилось изучение кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных примесями редкоземельных ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} . Кристаллы выращивались из расплава методом Бриджмена-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 [6]. Контроль вхождения примеси редкоземельных ионов в кристалл осуществлялся как оптическими методами (измерение спектров поглощения), так и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Исследования были выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия) Ю. Сокольниковой и А. Осиповой по просьбе автора. Результаты показали, что концентрации ионов Pr^{3+} в кристаллах соответствуют вводимым при росте.

При исследовании кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , использовались следующие экспериментальные методики:

1. Амплитудно-импульсная спектроскопия для измерения светового выхода и энергетического разрешения исследуемых кристаллов.
2. Спектроскопия с временным разрешением при импульсном рентгеновском и синхротронном возбуждении. Возбуждение производилось импульсной рентгеновской трубкой на базе модифицированной установки МИРА-2Д. Длительность возбуждающего импульса составляла 8-10 нс (ширина на полувысоте). Измерения проводились в двух временных окнах: 0-10 нс и 100-200 нс, а также в интегральном по времени режимах при комнатной температуре и 80 К. Эксперименты при синхротронном возбуждении проводились по просьбе автора В. Нагирным на базе станции Superlumi, Hasylab, Desy, г. Гамбург, Германия. Длительность возбуждающего импульса составляла порядка 1 нс. Образец был помещен в гелиевый криостат. Измерения проводились при 11 К в двух временных окнах: коротких времен 1,5-10,5 нс и в окне 114-162 нс. Также снимался интегральный временной спектр.
3. Исследования термолюминесценции проводились от 6,8 К до 300 К.

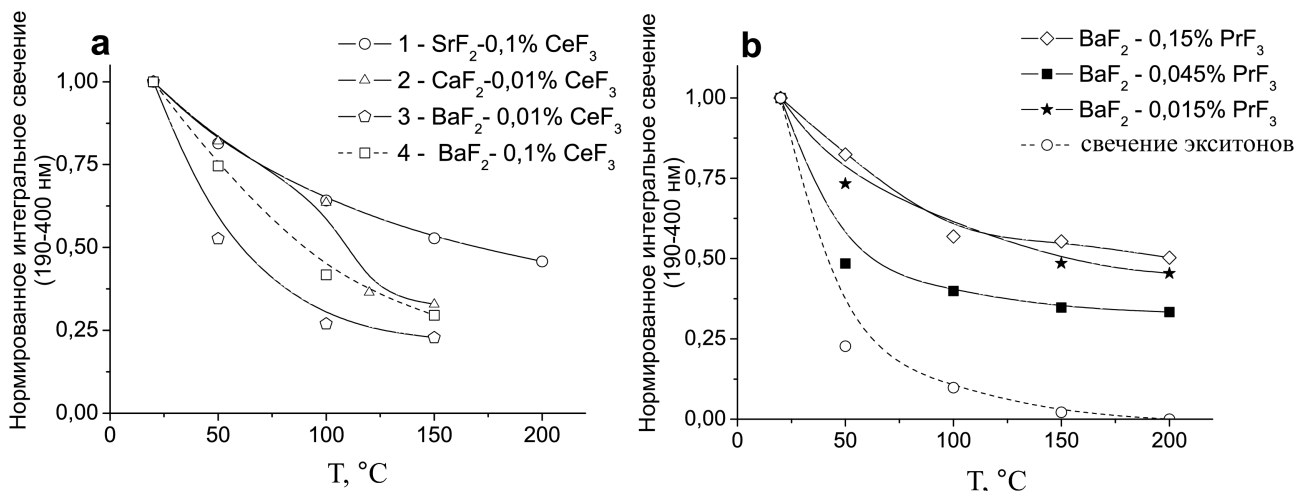


Рис. 1. Температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных Ce^{3+} (a), BaF_2 - Pr^{3+} (в области 190-400 нм), и интегрального светового выхода свечения экситонов (в области 240-400 нм) (b).

Температурные зависимости рентгенолюминесценции измерялись в полосах 5d-4f свечения ионов активатора и в области люминесценции экситонов в интервале температур от 80 К до 500 К.

Первый раздел третьей главы посвящен изучению сцинтилляционных свойств кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами церия и празеодима. Проводились измерения светового выхода и температурных зависимостей светового выхода в области от комнатной температуры до 500 К.

Плотность кристаллов послужила первым критерием при отборе образцов для исследования сцинтилляционных свойств. Наиболее плотными среди исследуемых щелочно-земельных фторидов являются фториды бария (плотность $4,89 \text{ г/см}^3$) и стронция (плотность $4,18 \text{ г/см}^3$). Плотность фторида кальция ($3,18 \text{ г/см}^3$) недостаточна для наблюдения пика полного поглощения от калибровочного источника ^{137}Cs (энергия гамма-квантов 662 КэВ). Световой выход определялся из амплитудно-импульсных спектров кри-

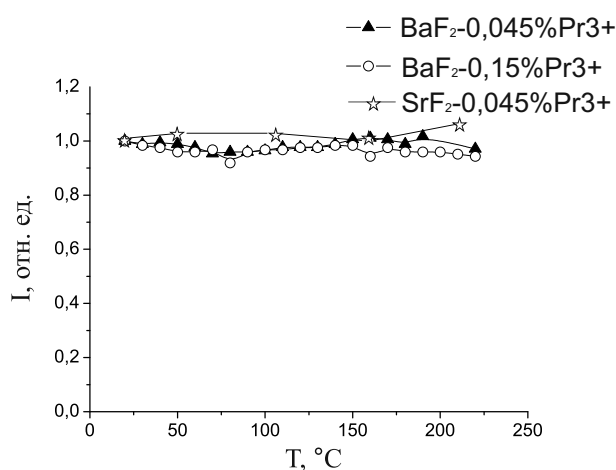


Рис. 2. Температурные зависимости относительного светового выхода 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах SrF_2 - Pr^{3+} и BaF_2 - Pr^{3+} .

сталлов SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} или ионами Pr^{3+} . Сравнение амплитуд в спектрах проводилось с кристаллом $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (далее BGO), который был предоставлен Институтом неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск. Результаты измерения относительного светового выхода приведены Таблице 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+} [7].

В ходе экспериментального исследования температурных зависимостей светового выхода в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} или Pr^{3+} , (диапазон температур от комнатной до $200\text{ }^\circ\text{C}$) было установлено, что с увеличением температуры происходит уменьшение светового выхода (рис. 1). В кристаллах, активированных ионами Pr^{3+} (рис. 1b), уменьшение светового выхода меньше, чем в образцах с примесью ионов Ce^{3+} (рис. 1a).

Изучение температурных зависимостей 5d-4f люминесценции при рентгеновском возбуждении показало, что свечение ионов Pr^{3+} в исследуемых кристаллах практически не зависит от температуры в области от комнатной до $200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.2), в отличие от свечения ионов Ce^{3+} , интенсивность 5d-4f свечения которых падает в два раза при нагревании от комнатной

Таблица 1. Относительный световой выход кристаллов SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} , Ce^{3+} в сравнении с кристаллом $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (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. | $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ | | 4,18 |
| | 0,045 мол.% | 1,3 | |
| | 0,1 мол.% | 0,7 | |
| 5. | $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ | | 4,89 |
| | 0,045 мол.% | 0,9 | |
| | 0,1 мол.% | 0,5 | |
| 6. | $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ | | 4,18 |
| | 0,05 мол.% | 1,2 | |
| | 0,1 мол.% | 0,8 | |
| 7. | $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ | | 4,89 |
| | 0,1 мол.% | 0,8 | |
| | 0,3 мол.% | 0,5 | |

температуры до 200 °С.

Различие в температурных зависимостях свечения кристаллов с примесями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} связано с различием в механизмах передачи возбуждения от кристаллической решетки к иону активатора. В дальнейшем эти механизмы будут описаны подробнее. Также полученные результаты позволяют утверждать, что кристаллы SrF_2 и BaF_2 , активированные малыми концентрациями (до 0,1 мол.%) ионов Pr^{3+} , являются подходящими сцинтилляторами для гамма-каротажных детекторов.

Во второй части третьей главы проводилось исследование спектров с временным разрешением при рентгеновском и синхротронном возбуждении кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} . Спектры $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ при рентгеновском возбуждении представлены на рисунке 3. Во временном окне 0-10 нс наблюдается сложный спектр, связанный с 5d-4f переходами в ионе Pr^{3+} (рис. 3, кривые 1). Во втором временном окне в спектре наблюдалась широкая полоса в области 280-300 нм во всех исследуемых кристаллах (рис. 3, кривые 2). Подобные полосы относятся к свечению автолокализованных экситонов (АЛЭ).

В кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$, во втором временном окне, можно также обнаружить и другие пики очень слабой интенсивности в диапазоне 4–5 эВ (рис. 3b, кривая 2).

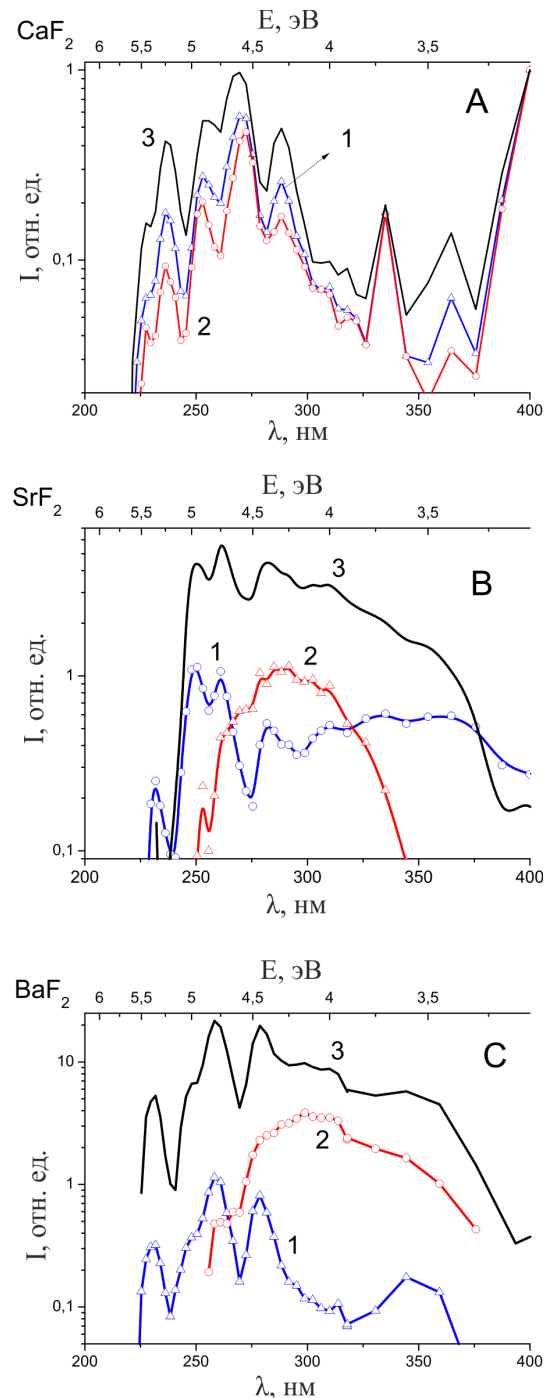


Рис. 3. Спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении при 80 К в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-1 мол.}\% \text{Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{-1 мол.}\% \text{Pr}^{3+}$, $\text{BaF}_2\text{-1 мол.}\% \text{Pr}^{3+}$ (1 — временное окно 0-12 нс, 2 — 100-200 нс, 3 — интегральное по времени).

В кристалле $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ во втором временном окне такая структура является доминирующей (рис. 3а, кривая 2). В работе установлено, что интенсивность этих полос увеличивается с концентрацией Pr^{3+} . Наблюдаемые полосы очень хорошо соотносятся с полосами 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} , например, видно хорошее соответствие структуре в первом временном окне на рис. 3а, кривая 1. Спектры люминесценции в кристаллах, измеренные в первом временном окне при комнатной температуре, полностью совпадают со спектрами, измеренными при температуре 80 К, за исключением потушенной полосы синглетных экситонов в $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$.

При синхротронном возбуждении в низкоэнергетической полосе 4f-5d поглощения иона Pr^{3+} (5,9 эВ в $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и 7,75 эВ в $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$) спектры, измеренные в первом временном окне, совпадают со спектрами, измеренными при возбуждении импульсным рентгеновским излучением.

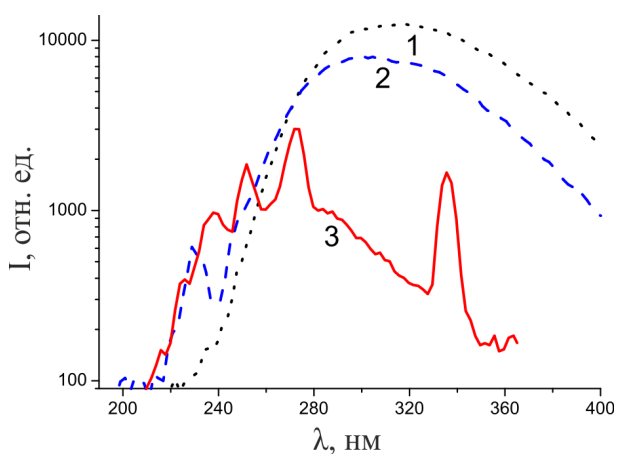


Рис. 4. Спектры с временным разрешением, измеренные во временном окне 114-162 нс в кристаллах BaF_2 (кривая 1), SrF_2 (кривая 2) и CaF_2 , активированных 0,1 мол.% Pr^{3+} , при возбуждении 9,93 эВ в BaF_2 и 10,33 эВ в SrF_2 и CaF_2 .

Спектры, измеренные во втором временном окне, изменяются при возбуждении в области межзонных переходов (9,9 – 10 эВ). Широкие бесструктурные полосы свечения экситонов появляются в спектрах свечения $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 4 (кривые 1 и 2)). Довольно необычно появление в спектрах свечения $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ ярко выраженных полос, соответствующих 5d-4f свечению ионов Pr^{3+} (рис. 4, кривые 2 и 3). Наличие медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} при прямом экситонном возбуждении (область 9,9 – 10,3 эВ) указывает на то, что при низкой температуре в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ возбужде-

ние ионов Pr^{3+} происходит вследствие экситонного переноса энергии на активатор. Перенос возбуждения автолокализованными экситонами в данном случае невозможен, так как 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} находится в более высокоэнергетической области, чем свечение АЛЭ.

При 80 К полоса свечения экситонов в области 300 нм изменяется. Регистрируется дополнительная полоса в спектре свечения экситонов, смещенная относительно свечения АЛЭ на 1 эВ в область высоких энергий.

Таблица 2. Значения R_C в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+} .

| Концентрация активатора мол. % | $R_c, \text{ \AA}$ | |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ | $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ |
| 0,01 | 5,4 | 6,2 |
| 0,05 | 5,9 | 6,2 |
| 0,1 | 5,2 | 5,4 |

Это свечение связано с люминесценцией экситонов off-центрового типа в данных кристаллах. Наблюдение и теоретические расчеты таких центров проводились в работе [9]. В исследуемых кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ имеет место перекрытие спектров свечения off-центровых экситонов со спектрами поглощения ионов Pr^{3+} (низкоэнергетическая полоса поглощения, связанная с 4f-5d переходами). Поэтому существует возможность резонансной передачи возбуждения от таких off-центровых экситонов к ионам Pr^{3+} . В случае диполь-дипольного взаимодействия энергия донорных центров (мы будем обозначать величины, связанные с такими центрами, индексом D) энергия передается к акцепторному центру А. Для оценки использовалась формула для критического расстояния диполь-дипольного переноса возбуждения [10] (1):

$$R_c^6 = \frac{B}{n^4 N_A} \int_0^{\infty} \frac{f_D(E) \mu_A(E)}{E^4} dE \quad (1)$$

Донорными центрами (D) являются экситоны off-центрового типа, а акцепторами (A) ионы Pr^{3+} , N_a – концентрация акцепторов в см^{-3} , n – коэффициент преломления кристалла, $B = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi}$ – константа. Интеграл в выражении (1) имеет смысл интеграла перекрытия нормированного коэффициента поглощения акцепторных центров $\mu_A(E)$ и спектра свечения донорных центров $f_D(E)$, где интенсивность нормирована как $\int_0^{\infty} f_D(E) dE = 1$. В таблице 2 приведены данные для расстояния диполь-дипольного взаимодействия донорного и акцепторного центра, рассчитанные из перекрытия спектров свечения экситонов при 80 К и 4f-5d поглощения ионов Pr^{3+} . Взаимодействие происходит на дистанциях порядка одной постоянной решетки. Величина R_C характеризует критическое расстояние, на котором вероятность переноса энергии от донора к акцептору равна вероятности излучательной рекомбинации на донорных центрах. Из таблицы 2 видно,

что это расстояние почти в два раза меньше среднего расстояния порядка 10 \AA между ионами Pr^{3+} , при котором происходит тушение свечения АЛЭ (полоса свечения с максимумом в области $4,3 \text{ эВ}$), что практически исключает резонансный механизм передачи возбуждения от таких экситонов к ионам празеодима. Как было отмечено выше, в работе [9] обнаружено, что высокоэнергетическая полоса в свечении экситонов (максимум при $5,5\text{--}5,7 \text{ эВ}$) появляется в кристаллах CaF_2 и SrF_2 при низких температурах. Эту полосу авторы связывают со свечением экситонов off-центральной конфигурации. Такое свечение наблюдается как в «чистых» кристаллах, так и в кристаллах с различными примесями. Наиболее отчетливо данное свечение регистрировалось в кристаллах, где свечение АЛЭ уже потушено. Концентрационное тушение таких экситонов наблюдается при более высоких концентрациях, чем тушение АЛЭ, следовательно среднее расстояние между ионами Pr^{3+} , при котором свечение экситонов такой конфигурации уже потушено, меньше и составляет порядка 7 \AA . Это довольно близко к рассчитанному критическому расстоянию для диполь-дипольного взаимодействия в данных кристаллах (см. таблицу 2). Поэтому резонансный перенос энергии от off-центральных экситонов с максимумом свечения в области $5,5\text{--}5,7 \text{ эВ}$ имеет место в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$. Наличие такого механизма передачи энергии приводит к появлению «медленного» компонента в свечении ионов Pr^{3+} в данных кристаллах (см. таблицу 3) при 80 К . Отсутствие медленной компоненты в $5d\text{-}4f$ свечении при комнатной температуре объясняется тем, что уже при температурах порядка 140 К свечение этих off-центральных экситонов термически потушено [9].

Таким образом, при низких температурах (порядка 80 К) одним из механизмов передачи возбуждения ионам Pr^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ является экситонный механизм передачи, что объясняет наличие медленной компоненты в $5d\text{-}4f$ свечении ионов Pr^{3+} в этих кристаллах.

Отсутствие медленной компоненты в люминесценции $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ при возбуждении синхротронным излучением в области непосредственно образования экситонов ($9,93 \text{ эВ}$) (рис. 4с, кривая 1 и таблица 3) показывает невозможность переноса энергии от экситонов к ионам Pr^{3+} в данных кристаллах. При рентгеновском возбуждении регистрируется интенсивная $5d\text{-}4f$ люминесценция (рис. 3с, кривые 1), время затухания которой составляет 20 нс (таблица 3). Таким образом, в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ реализуется быстрый механизм передачи энергии к центрам свечения. Такой механизм получил название последовательного захвата и рекомбинации носителей

Таблица 3. Времена затухания 5d-4f свечения в кристаллах CaF₂, SrF₂ и BaF₂, активированных 0,15 мол. % ионов Pr³⁺

| | Рентг. возбуждение (80 К) | Рентг. возбуждение (RT) | Синхр. возбуждение (11 К) ^a |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| BaF ₂ | 4-5 нс (>0,3% Pr ³⁺) | 7-8 нс (>0,1% Pr ³⁺) | – |
| | 21-22 нс | 28 нс | 21 нс |
| SrF ₂ | 8 нс (>0,3% Pr ³⁺) | 10 нс (>0,1% Pr ³⁺) | 8 |
| | 24 нс | 32 нс | 24 нс |
| | 300 нс | | |
| CaF ₂ | 32 нс | 40 нс | 25 нс |
| | 250 нс | | |

^aВозбуждение проводилось квантами с энергией 5,9 эВ в CaF₂-Pr³⁺, 6,53 эВ в SrF₂-Pr³⁺ и 5,77 эВ в BaF₂-Pr³⁺.

заряда. Он 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 Pr⁴⁺ (или Pr²⁺), потом этот центр захватывает свободный электрон (или дырку), что приводит к появлению возбужденного центра (Pr³⁺)^{*}, который путем излучательной рекомбинации возвращается в основное состояние. Подобный механизм, наряду с экситонным, имеет место и в кристаллах SrF₂-Pr³⁺ и CaF₂-Pr³⁺ при 80 К, а также является основным при более высоких температурах (времена затухания 24–32 нс (таблица 3), когда свечение off-центровых экситонов, участвующих в переносе возбуждения, уже потушено. Подтверждением этого служит отсутствие медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr³⁺ (250 нс в CaF₂-Pr³⁺ и 300 нс в SrF₂-Pr³⁺, таблица 3) при комнатной температуре и температурная стабильность светового выхода кристаллов, активированных ионами Pr³⁺, при комнатной и более высоких температурах (рис. 2). В кристаллах CaF₂-Ce³⁺, SrF₂-Ce³⁺ и BaF₂-Ce³⁺ была обнаружена медленная компонента в 5d-4f свечении ионов Ce³⁺ как при комнатной температуре, так и при 80 К. Наличие медленной компоненты указывает на то, что в исследуемых кристаллах перенос возбуждения осуществляется АЛЭ (свечение в области 4,2 эВ). Этот механизм передачи возбуждения является основным в данных кристаллах, так как имеет место сильное перекрытие полос поглощения, связанных с 4f-5d переходами, и полосы свечения АЛЭ. Таким образом, в данных кристаллах реализуется резонансная передача энергии от АЛЭ к ионам Ce³⁺. В данной работе мы рассчитали расстояние для диполь-дипольного взаимодействия в исследуемых кристаллах по формуле (1). Рассчитанные расстояния диполь-дипольного взаимодействия (12,5 Å в CaF₂-Ce³⁺; 15,3 Å в SrF₂-Ce³⁺ и

18 Å в $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$) имеют значения близкие к среднему расстоянию между ионами церия, при котором происходит тушение свечения экситонов (12,7 Å – $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$; 13,5 Å – $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$; 14,5 Å – $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$). Следовательно, можно говорить о большой эффективности резонансной передачи энергии от автолокализованных экситонов к ионам Ce^{3+} .

В четвертой главе обсуждается механизм последовательного электрон-дырочного захвата в исследуемых кристаллах. В данной главе приведены результаты исследования кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в области 80 – 300 К и температурных зависимостей интенсивности люминесценции, измеренной в полосах, соответствующих 5d-4f переходам (рис. 5, 6, 7) и свечению экситонов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} . Обнаружено несколько пиков в кривых термолюминесценции (ТСЛ) в области 100 – 240 К при измерении в коротковолновой полосе 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 5, сплошная линия), в $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 6, сплошная линия) и 240 нм в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 7, сплошная линия).

Пики ТСЛ в полосе 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в области 80 – 260 К в исследуемых кристаллах (рис.5, 6, 7) совпадают по положению и энергии активации с пиками ТСЛ, обнаруженными в более ранних работах [11, 12] в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редких земель. Эти максимумы связаны с освобождением дырок из дырочных центров захвата. 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. Эти центры представляют собой дырку, автолокализованную вблизи иона редкой земли. Дырочная природа таких центров подтверждается и ЭПР исследованиями [12]. Таким образом, пики ТСЛ, которые появляются в результате облучения кристаллов при 80 К, связаны с дырочными центрами.

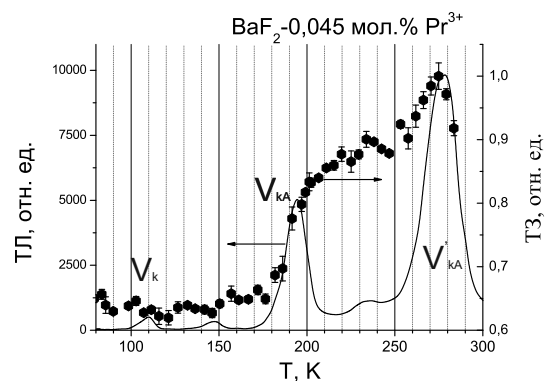


Рис. 5. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные точки) в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-0,045}$ мол.% Pr^{3+} в полосе 229 нм.

То, что в спектре ТСЛ наблюдается не только экситонная составляющая, но и 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} , указывает на то, что рекомбинация освободившейся дырки и электрона происходит непосредственно на ионе Pr^{3+} . Самое простое, 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 [11] 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 $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в области 180 – 210 К (рис. 5); в $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в области 125 – 150 К (рис. 6); в $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в области 220 – 240 К (рис. 7). В диссертации приводится сравнение интегральной кривой ТСЛ и нормированной на разность температурной зависимости рентгенолюминесценции. Наблюдается 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. 5, 6, 7), принимают участие в рекомбинационном процессе 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 Pr^{4+} , а потом электрона с образованием Pr^{3+*} и последующей рекомбинацией. Во втором механизме происходит последовательный захват сначала электрона, а потом дырки.

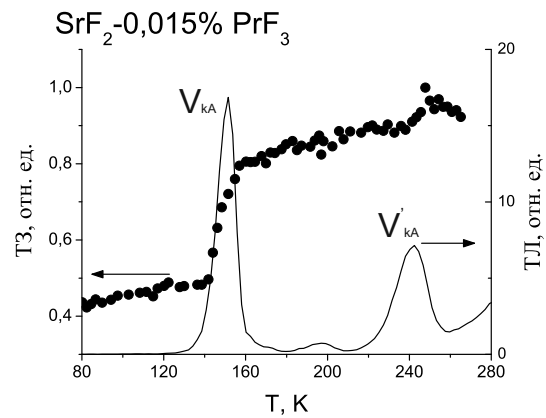


Рис. 6. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные точки) в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-0,015}$ мол.% Pr^{3+} в полосе 229 нм.

Если реализуется первая возможность, то падение интенсивности рентгенолюминесценции с температурой связано с тем, что происходит локализация электронов в неких электронных ловушках. В данном случае спад интенсивности рентгенолюминесценции должен находиться в области пика ТСЛ, связанного с разрушением электронных ловушек. Однако наблюдается связь спада рентгенолюминесценции и пика ТСЛ, связанного с разрушением дырочных центров. То есть на ионе активатора локализуется не дырка, а электрон, в свою очередь, дырка захватывается ионом активатора уже вследствие разрушения дырочных центров. Таким образом, можно утверждать, 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 [11].

Еще одним подтверждением того, что в данных кристаллах реализуется вышеописанный механизм, может являться величина энергии активации E_f в области температур, где наблюдается резкое падение интенсивности рентгенолюминесценции. Грубая оценка может быть произведена, используя простое соотношение (2):

$$I = A \exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Значения энергии активации составляли порядка 0,2 – 0,3 эВ, что близко к энергии активации движения дырочных V_{kA} центров, следовательно, это является еще одним доказательством того, что исследуемых кристаллах реализуется второй механизм передачи возбуждения (последовательный захват сначала электрона, а потом дырки ионом активатора).

Возможны два механизма последовательного электрон-дырочного захвата. В первом механизме сначала происходит захват электрона на

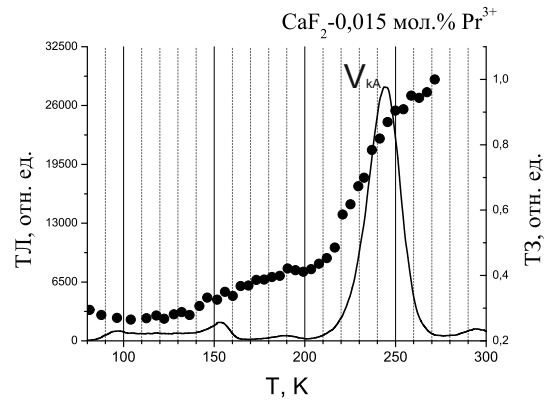


Рис. 7. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные точки) в кристаллах $\text{CaF}_2-0,015$ мол.% Pr^{3+} в полосе 229 нм.

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 происходит так называемый «быстрый» последовательный захват электрона и дырки. В другом случае «горячая» дырка сначала автолокализуется, с образованием V_{kA} и V'_{kA} центров, и лишь потом, вследствие разрушения этих центров, она попадает на ион Pr^{2+} . Такой 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 и объясняет появление спада интенсивности рентгенолюминесценции в области пиков ТСЛ.

Наличие такого механизма приводит к появлению медленной компоненты длительностью десятки микросекунд в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} в исследуемых кристаллах. Время жизни дырки в ловушке конечно и описывается следующим соотношением:

$$\tau = \frac{1}{S} \exp \frac{E}{k_B T}, \quad (3)$$

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. На рис. 8 и 9 представлены зависимости времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} от температуры. Наблюдалась сильная температурная зависимость медленных компонент. В таблице 3 эти результаты не отражены вследствие того, что интенсивность длительных ком-

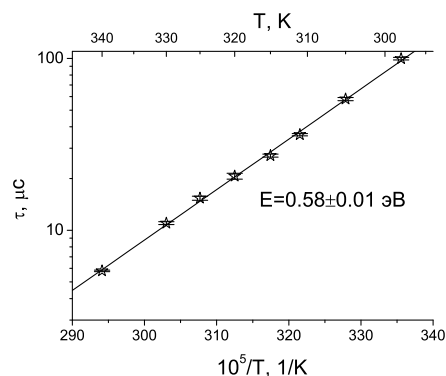


Рис. 8. Температурная зависимость времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах BaF_2 , активированных 0,045 мол. % ионов Pr^{3+} . На графике приведено значение энергии активации, рассчитанное по температурной зависимости времени затухания (см. формулу (3)).

понт очень мала по сравнению с «быстрым» свечением празеодима. Энергии активации, оцененные с помощью выражения (3), имеют значения равные для кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ с малыми концентрациями активатора (до 0,1 мол. %) 0,31 эВ; 0,36 эВ и 0,45 эВ. Две компоненты с близкими энергиями активации (рис. 9, квадраты и треугольники) можно связать с центрами V_{kA} , которые в кристаллах могут находиться 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. 6, пик ТСЛ при 151 К, энергия активации $E=0,35\pm 0,03$ эВ). Третья компонента (энергия активации – 0,52 эВ, рис. 9, круги) связана с центрами V'_{kA} (рис. 6, пик ТСЛ при 195 К, $E=0,49\pm 0,03$ эВ).

В кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ наличие температурной зависимости времени затухания медленного 5d-4f свечения (рис. 8) связано с тем, что дырка не сразу захватывается ионом активатора, а сначала локализуется на V_{kA} центре. Значение энергии активации, вычисленной из температурных зависимостей времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} (рис. 8, $E=0,48$ эВ), очень близко к значению энергии активации пика ТСЛ, связанного с V_{kA} центрами в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 5, пик ТСЛ при 194 К, $E=0,49\pm 0,03$ 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.

Описанные выше процессы изображены на следующей схеме (рис. 10). Представлена запрещенная зона кристалла CaF_2 , активированного ионами Pr^{3+} . Уровни f и d находятся в запрещенной зоне кристалла. Сначала происходит захват электрона ионом Pr^{3+} (рис. 10, 1a) с образованием центра Pr^{2+} . Далее ион Pr^{2+} может захватить «горячую» дырку (рис. 10, 1b) с

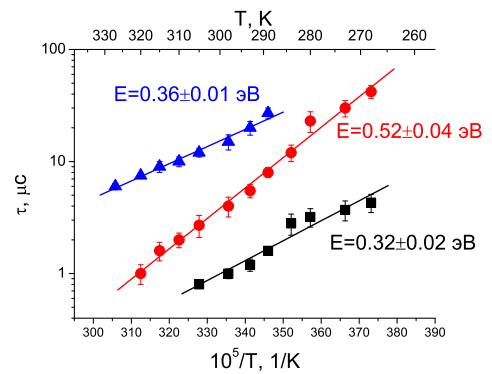


Рис. 9. Температурная зависимость времени затухания медленных компонент 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах SrF_2 , активированных 0,045 мол. % ионов Pr^{3+} . На графике приведены значения энергий активации, рассчитанные по температурной зависимости времени затухания (см. формулу (3)).

последующей излучательной рекомбинацией (рис. 10, 3). Это, в частности, происходит при низких температурах. Данный 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 температуре, 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 электрона ионом Pr^{3+} (рис. 10, 1a) с образованием Pr^{2+} , а «горячая» дырка захватывается не ионом активатора, а дырочным центром, на рисунке это V_{kA} центр (рис. 10, 1c). Далее идет освобождение дырки из этого центра и ее захват ионом активатора Pr^{2+} (рис. 10, 2c) с последующей излучательной рекомбинацией (рис. 10, 3). Этот 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. Данный механизм присутствует во многих сцинтилляционных материалах, в частности, как было отмечено выше, в оксидах и ортоалюминатах. Но принципиальным моментом является природа ловушек, которые «задерживают» носители заряда на пути к редкоземельному иону. В случае электронных ловушек введением дополнительных примесей можно понизить их концентрацию и добиться увеличения вклада «быстрого» механизма передачи возбуждения. 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,

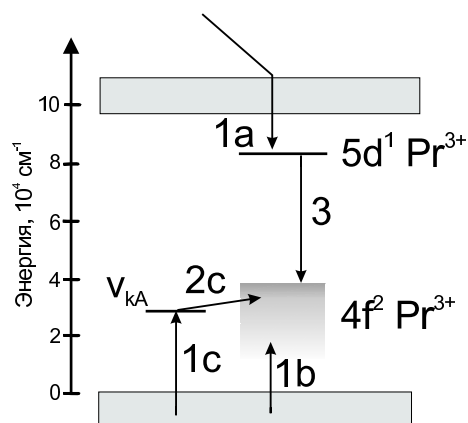


Рис. 10. Процессы последовательного электрон-дырочного захвата в кристалле CaF_2-Pr^{3+} . На рисунке: 1a – захват ионом Pr^{3+} электрона из зоны проводимости, 1b – захват ионом Pr^{2+} «горячей» дырки, 1c – автолокализация дырки в V_{kA} центре, 2c – освобождение дырки из V_{kA} центра и перенос ее на ион Pr^{2+} , 3 – люминесценция возбужденного иона Pr^{3+} .

активированных ионами редкоземельных элементов.

В заключении подведены итоги работы и представлены основные научные выводы, вытекающие из совокупности исследований.

Основные результаты работы

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. 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+} .
3. При температурах ниже 140 К в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных ионами Pr^{3+} , наблюдается перенос возбуждения от экситонов off-центральной 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.
4. 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 К.

5. 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} и V'_{kA} центры). Такой механизм «задержанного» электрон-дырочного захвата является доминирующим в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} при комнатной температуре.
6. Установлено, что передача возбуждения на ионы празеодима в исследуемых кристаллах осуществляется путем последовательного захвата сначала электрона ионом активатора, а уже потом дырки с последующей рекомбинацией.

Благодарности

Автор выражает благодарность В. Ф. Ивашечкину и В. Козловскому за выращенные для исследования кристаллы, а также Ю. Сокольниковой и А. Осиповой за исследования образцов методом ИСП-МС.

Автор очень признателен Виталию Нагирному за проведение синхротронных измерений изучаемых в работе кристаллов и плодотворное сотрудничество.

Отдельную благодарность хотелось бы выразить своему научному руководителю Евгению Александровичу Раджабову за постановку интересных целей и задач в работе.

Работа, скорее всего, не была бы написана без моего первого научного руководителя – Пологрудова Валерия Владимировича. Его исследовательский энтузиазм повлиял на мое решение заниматься наукой после окончания ВУЗа, и, во многом, определил дальнейший выбор направления научных исследований...

Работы, опубликованные по теме диссертации

1. R. Shendrik. Temperature dependence of Ce^{3+} and Pr^{3+} emission in CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 . / R. Shendrik and E. Radzhabov // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. - Volume 57. - No 3. - Part 2. - p. 1295-1299.
2. R. Shendrik. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in Pr^{3+} doped alkali-earth fluorides. / R. Shendrik, E. Radzhabov, and V. Nagirnyi // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 15. – p. 012083
3. R. Y. Shendrik. Применение сцинтиллятора $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ для гамма-каротажа. / R. Y. Shendrik, E. A. Radzhabov // Известия ВУЗов. Физика. - 2009. - N8/2. - С. 563-565.
4. Pologrudov, V. V. Transfer and Trapping of Electrons in the Crystals $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$ and $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ by the Low-Energy Impurity Excitation. / Pologrudov, V. V.; Shendrik, R. Y. // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – V. 55. – p. 1111-1113.
5. В. В. Пологрудов. 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. - 12/3. - с. 255-258
6. Р.Ю. Шендрик. Низкотемпературная термолюминесценция в кристаллах фторида кальция, активированных европием и кислородом. / Р.Ю. Шендрик, В. В. Пологрудов // Известия вузов, физика. - 2009. - 12/3. - с. 325-329.
7. R. Shendrik. 5d-4f EMISSION AND SCINTILLATION PROPERTIES OF $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ AND $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ CRYSTALS / R. Shendrik and E. Radzhabov. // XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. – 2010. – p. We-O-23

8. R. Shendrik. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in Pr³⁺ doped alkali-earth fluorides. / R. Shendrik, E. Radzhabov, and V. Nagirnyi // Book of abstracts Eurodim. – 2010. – p. B70.
9. Р. Шендрик. Спектроскопия с временным разрешением кристаллов CaF₂, SrF₂ и BaF₂, активированных Pr³⁺. / Р. Шендрик, Е. Раджабов // Тезисы лекций и докладов XII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ (ЛЛФ-2010). – 2010. – с. 223-224.
10. Раджабов Е.А. Синглетные экситоны в кристаллах щелочно-земельных фторидов. / Раджабов Е.А., Мысовский А.С., Шендрик Р. // Тезисы лекций и докладов XII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ (ЛЛФ-2010). – 2010. – с. 186-187.
11. Р. Шендрик. Применимость сцинтиллятора BaF₂:Pr³⁺ для гамма-каротажа. / Р. Шендрик // Тезисы Конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии», Иркутск. – 2009. – С. 225-228.
12. R. Shendrik. Applicability of scintillator BaF₂-Pr³⁺ for well-logging. / R. Shendrik, E. Radzhabov. // Abstracts of 14th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials (RPC-14), Astana. – 2009.
13. Р. Ю. Шендрик. 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.
14. R. Shendrik. Temperature dependence of Ce³⁺ and Pr³⁺ emission in CaF₂, BaF₂, SrF₂. / R. Shendrik, E. Radzhabov, V. Ivashechkin // Abstracts of Tenth Inorganic scintillators and their application (SCINT 2009) conference, Jeju, Korea. – 2009. – p. P1-20.

Список цитируемой литературы

1. Dorenbos, P. Fundamental limitations in the performance of Ce³⁺ and Pr³⁺ and Eu²⁺ activated scintillators / P. Dorenbos // Nuclear Science, IEEE Transactions on. – 2010. – Vol. 57. – Pp. 1162–1167.
2. Ellis, D.V. Well Logging for Earth Scientists and 2nd ed. / D.V. Ellis, J.M. Singer. — Springer and Berlin, 2007.
3. Baberdin, A. (Lu–Y)AlO₃ : 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.
4. Rodnyi, P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi. — CRC Press and New York, 1997.
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. 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.
7. 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.
8. Rodnyi, P.A. Variation of 5d-level position and emission properties of BaF₂ : Pr crystals / P.A. Rodnyi, C.W.E. Stryganyuk, G.B. van Eijk, A.S. Voloshinovskii // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 195112.
9. Mysovsky, A. The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in CaF₂ and SrF₂ Crystals: An Ab Initio Study / A. Mysovsky, E. Radzhabov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — Pp. 1200–1203.
10. Henderson, B. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids / B. Henderson, , G.F. Imbusch. — Clarendon Press and Oxford, 1989.
11. 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.
12. Hayes, W. Crystals with Fluorite Structure / W. Hayes. — Clarendon and Oxford, 1974.