

2007-116
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Межведомственный диссертационный совет Д. 01.07.342

На правах рукописи

УДК 535.37:548.736+535.34+539.2:539.16.04

КОРОЛЕВА Татьяна Станиславна

**ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ОПТИЧЕСКИХ СРЕДАХ
НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ (Li,Na)F
РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ**

специальность 01.04.07- физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Бишкек 2007

Работа выполнена в Институте физики Национальной Академии наук Кыргызской Республики (г. Бишкек);

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

- Научный консультант:** член-корр. НАН КР,
д.ф.-м.н., профессор *Кидибаев М.М.*
- Официальные оппоненты:** д.ф.-м.н, профессор *Тузев Л.В.*
д.ф.-м.н, профессор *Бактыбеков К.С.*
д.ф.-м.н, профессор *Алукер Э.Д.*
- Ведущая организация:** Институт геохимии СО РАН
им. А.П.Виноградова, г. Иркутск, Россия

Защита состоится 25 мая 2007г. в 14-00 часов на заседании Межведомственного диссертационного Совета Д.01.07.342 при Институте физики Национальной академии наук Кыргызской Республики, Иссык-Кульском государственном университете им. К.Тыныстанова и Ошском государственном университете по адресу: 720071, г.Бишкек, просп. Чуй, 265-а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики.

Автореферат разослан 17 апреля 2007 г.

Ученый секретарь
Межведомственного
диссертационного совета, к.ф.-м.н. *Меренкова Л.К.*

Актуальность темы. Щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК) на протяжении многих лет остаются актуальными объектами исследования не только в качестве модельных структур для изучения различных типов дефектов в твердых телах, механизмов их образования и эволюции, но и как материалы, нашедшие широкое практическое применение. На их основе предложены оптические среды для записи и хранения информации, лазерные среды, светофильтры ближнего ИК диапазона, рабочие вещества для термомлюминесцентной и термоэкзоэмиссионной дозиметрии. Эти материалы известны также своей высокой прозрачностью в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), а потому пригодны для использования в качестве матриц для ВУФ-лазеров и ВУФ-сцинтилляторов. Среди щелочно-галоидных кристаллов составы на основе фторидов лития и натрия, активированные d-, f-элементами или ионами урана, обладая уникальным набором оптических свойств, являются одним из самых перспективных полифункциональных материалов.

Следует отметить, что к моменту начала наших исследований свойств фторидов лития и натрия не все характеристики этих материалов были изучены достаточно полно. Не были проведены сравнительные исследования радиационной модификации приповерхностных слоёв и связанных с ней особенностей изменения оптических и сцинтилляционных свойств монокристаллов (Li,Na)F, (Li,Na)F-Me и (Li,Na)F-U, Me как под действием электронных пучков, так и под действием пучков более тяжёлых заряженных частиц (He^+ и N^{3+}). Был слабо изучен ВУФ-диапазон возбужденных электронных состояний этих составов. Оставался неполным анализ серий линий люминесценции для кристаллов NaF-U, ограниченный экспериментальными возможностями прошлых лет (классический анализ Феофилова и Каплянского). Кроме того, не проводились синхронные измерения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ), а также низкотемпературные измерения ТСЛ для ряда кристаллов на основе NaF.

Для более полного определения потенциальных возможностей и характеристик детекторных материалов на основе фторидов лития и натрия целесообразно проведение более широкого круга экспериментальных исследований их спектрально-кинетических свойств как с использованием методов оптической спектроскопии, включая время-разрешенную спектроскопию ВУФ диапазона, так и методов ядерной физики в расширенном диапазоне температур. Назрела необходимость исследований радиационно-стимулированных процессов в плане изучения влияния дефектов на процессы диссипации энергии, на свето- и энергозапасание в облученных кристаллах (Li,Na)F и в активированных составах на их основе, а также на электронные спектры и электронную структуру ряда примесных центров U, Zn, Cu, Ti, Sr, Sc, Eu и других, которые ранее не проводились в полном объеме. Все это вытекает из задач, связанных с разработкой запоминающих термоактивационных

(люминесцентных и экзoeлектронных) и on line (работающих в режиме реального времени) сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений, а также планарных и волоконных гетероструктур.

Все более растущие потребности в полифункциональных материалах делают актуальным создание материалов нового поколения различной размерности. К началу наших работ кристаллы на основе фторидов лития и натрия были изучены только в виде полноразмерных образцов. Перспективные тонкослойные сцинтилляторы на основе (Li,Na)F, а также их кристаллические волоконнооптические и нанокристаллические структуры совершенно не были исследованы, поскольку такие материалы попросту отсутствовали.

В связи с этим требовались разработка методик синтеза, проведение комплексных исследований процессов роста, радиационно- и термостимулированных процессов в кристаллах фторидов лития и натрия различной размерности, изучение свойств волоконных и нанокристаллических составов на основе LiF и NaF в сравнении с полноразмерными и планарными системами, с использованием в качестве базовых известных сведений о свойствах объемных кристаллов фторида лития и фторида натрия.

Подтверждением актуальности и новизны наших разработок является поддержка экспертизой Роспатента (Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ) новых технических решений, сделанных на их основе, с выдачей соответствующих патентов.

Связь темы с планами научных работ. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института физики Национальной академии наук Кыргызской Республики в рамках проекта «Комплексное исследование физико-химических свойств кристаллических детекторов, синтетических алмазов, нитрида кремния и композиционных материалов на их основе». Исследования также проводились на экспериментальной базе Уральского государственного технического университета (Екатеринбург, Россия) в соответствии с Коммюнике о сотрудничестве между ИФ НАН КР и УГТУ-УПИ, ряд экспериментов выполнен в Лионском университете, Франция. Часть результатов диссертации получена в рамках более широкого международного сотрудничества (Россия-Кыргызстан-Франция-Германия).

Данные исследования, отличаясь новизной и актуальностью, получили финансовую поддержку Международного научно-технического центра (грант МНТЦ #KR-994), NATO (грант PST.EAP.CLG 980674), Академии наук Франции - CNRS (персональный грант автору на проведение научных исследований в Университете Лион 1, 2003 г.), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант на издание монографии, 2006 г.).

Цель работы. Получение кристаллических структур фторидов лития и натрия различной размерности (полноразмерные кристаллы, планарные пленочно-подобные структуры, волоконные кристаллы, волоконные гетероструктуры и нанокристаллы). Проведение комплексных сравнительных фундаментально-прикладных исследований структурных особенностей,

радиационно-оптических свойств и диссипативных характеристик (генерация и распад возбуждений, дефектообразование) этих материалов под действием различных видов ионизирующего излучения в рамках подхода «синтез – структура – свойства – применение».

В ходе выполнения работы решались следующие основные задачи:

1. *Синтез.* Анализ факторов, влияющих на особенности получения планарных кристаллических структур; факторов, определяющих рост низкоразмерных волоконных кристаллов методами Micro Puling Down (μ -PD), Laser Heared Pedestal Grown (LHPD), и синтез нанокристаллов методами лазерной и плазменной абляции; разработка моделей для установления оптимальных режимов выращивания низкоразмерных кристаллов и опытная проверка этих режимов.
2. *Структура.* Изучение структуры кристаллической решетки и морфологических особенностей поверхности полученных низкоразмерных образцов с использованием методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии; разработка моделей формирования структуры волоконных кристаллов, включая модели формирования поверхности кристалловолокон и модели для оценки размеров нанокристаллов; решение проблемы примесной и радиационной модификации низкоразмерных кристаллов, проблемы введения активаторов в кристаллическую решетку; анализ кристаллической структуры характерных (индивидуально проявляющихся в спектрах) примесных центров, включающих примесные ионы с их ближайшим окружением, а также анализ типа и концентрации собственных дефектов кристаллической решетки исследуемых фторидов.
3. *Свойства.* Изучение с использованием широкого круга экспериментальных методов радиационно-стимулированных явлений, процессов диссипации энергии и радиационно-оптических свойств образцов фторидов лития и натрия различной размерности, исследование процессов формирования дефектов и эволюции возбуждений в этих структурах при различных радиационных воздействиях (фото-, ВУФ-синхротронное, рентгеновское, электронное и ионное облучение), определение влияния терморadiационных воздействий на процессы эволюции и трансформации дефектов и возбуждений в кристаллах фторидов лития и натрия, а также разработка принципов направленной радиационной модификации люминесцентно-оптических, термолюминесцентных, сцинтилляционных и экзoeмиссионных свойств кристаллов LiF и NaF различной размерности; исследование спектрально-кинетических характеристик образцов с использованием методов время-разрешенной ВУФ-спектроскопии.
4. *Применение.* Синтез новых эффективных рабочих сред для регистрации различных видов ионизирующего излучения. Разработка на базе объемных, волоконных кристаллов и гетероструктур фторидов лития и натрия новых простых и комбинированных сцинтилляционных и термолюминесцентных детекторных устройств, новых индикаторных устройств и люминесцентных экранов высокого разрешения, а также элементов ИК-техники и оптоэлектроники.

Научная новизна

1. Впервые синтезирован класс новых волоконных и наноразмерных кристаллов на основе (Li,Na)F полифункционального назначения, разработан способ получения волоконных и планарных гетероструктур. Определены оптимальные режимы выращивания неактивированных и активированных волоконных кристаллов фторидов лития и натрия методами микровытягивания и лазерного разогрева.

2. Впервые проведен анализ размерно-структурных параметров волоконных и нанокристаллических материалов. Предложены кластерная и вакансионно-дислокационная модели строения волокон.

3. Впервые при комнатной, азотной и гелиевой температурах проведены сравнительные исследования эффектов радиационной модификации кристаллов фторида лития и натрия различной размерности при воздействии ионных и электронных пучков, синхротронного, рентгеновского, а также реакторного нейтронного излучения. Предложены модели эволюции дефектов.

4. Впервые выявлены особенности радиационно-оптических свойств волоконных и нанокристаллических структур в сравнении с объемными и планарными системами. Дано объяснение обнаруженным эффектам.

5. Изучено влияние дефектов на процессы диссипации энергии, на свето- и энергозапасание, а также на электронные спектры и электронную структуру ряда примесных центров U, Zn, Cu, Ti, Sr, Sc, и др. Впервые исследованы спектры оптического поглощения и люминесценции кристаллов при температуре жидкого гелия.

6. Впервые показано вхождение примесей урана в регулярную структуру кристаллов фторида лития и натрия; оценена изоморфная емкость кристаллов фторида натрия к примеси урана. Впервые детально изучена природа полос люминесценции урановых центров путем анализа и численного моделирования объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов NaF-U с учетом их структурных и кинетических параметров. Впервые проведен расчет локальной кристаллической структуры примесных центров Zn^{2+} в кристалле LiF-U,Me.

7. Методами оптической спектроскопии впервые показано вхождение примесей на примере ионов урана и меди из материнских полноразмерных образцов в низкоразмерные кристаллы при их синтезе.

8. Впервые в полном объеме проведено комплексное исследование радиационно-стимулированных и термоактивационных процессов (таких как термостимулированная люминесценция - ТСЛ и термостимулированная экзоэлектронная эмиссия - ТСЭЭ) в облученных кристаллах различной размерности (Li,Na)F и в активированных составах на их основе при различных видах радиационного воздействия. Проведены синхронные измерения ТСЛ и ТСЭЭ, а также низкотемпературные измерения ТСЛ (при гелиевой температуре). Для ряда образцов обнаружено терморadiационно-стимулированное явление лавинообразного нарастания экзоэлектронной эмиссии с признаками взрывной электронной эмиссии Месяца-Фурсея, предложена интерпретация этого эффекта с учетом возможных каналов распада ионных возбуждений.

9. Показано, что кристаллы фторида лития и фторида натрия в полноразмерной, волоконной и наноразмерной формах являются перспективными оптическими материалами: на их базе возможно создание высокоэффективных оптоэлектронных и детектирующих устройств нового поколения. Новизна разработок и их практическая значимость подтверждена 14 патентами Российской Федерации.

Практическая ценность. В результате комплексных исследований оптических сред на основе (Li,Na)F, выполненных в рамках подхода “синтез-структура-свойство-применение”, предложены на уровне изобретений 14 новых технических решений.

1. Новые виды оптических материалов на основе активированных и неактивированных кристаллов (Li,Na)F:

- оптические среды на основе кристаллов (Li,Na)F (Патент РФ №2264634 от 20.11.2005);
- сцинтиллятор для регистрации тепловых нейтронов (Патент РФ № 2244320 от 10.01.2005);
- способ изготовления инфракрасного светофильтра (Патент РФ №2269802 от 10.02.2006);
- сцинтиллятор для регистрации тепловых нейтронов (Патент РФ №2270463 от 20.02.2006);
- сцинтилляционные гетероструктуры (Патент РФ №2282214 от 20.08.2006 г.);
- способ получения сцинтилляционного детектора нейтрино (Признанная изобретением заявка на патент № 2005140702/28(045329) от 26.12.2005. (Извещение Роспатента о выдаче патента РФ от 18.12.2006);

2. Новые сцинтилляционные и запоминающие детекторы рентгеновского, электронного и гамма излучения, а также сцинтилляционные устройства:

- двухслойный сцинтилляционный экран для визуализации рентгеновского излучения с высоким пространственным разрешением и с оптической развязкой между детектирующими элементами (ячейками) (Патент РФ 2242025 от 10.12.2004 г.);
- сцинтилляционные экраны высокого пространственного разрешения и способы их изготовления (Патент РФ №2243573 от 27.12.2004);
- сцинтилляционный детектор с тонкослойным сместителем спектра на базе (Li,Na)F кристалла с F₂-центрами окраски (Патент РФ №2248588. от 20.03.2005);
- сцинтилляционный датчик электронного и β-излучения (Патент РФ № 2251124 от 27.04.2005);
- сцинтиллятор для визуализации рентгеновского излучения. (Патент РФ 2261459 от 27.09.2005);
- волоконно-оптические сцинтилляционные экраны на основе

- кристаллов NaF-Sc и NaF-U (Патент РФ №2262722 от 20.10.2005);
- термолюминесцентный дозиметрический комплекс (Патент РФ №2270462 от 20.02.06);
 - сцинтилляционный детектор со сцинтиблоком шаровой формы с наружным отражателем и двумя pin-фотодиодами (Признанная изобретением заявка на патент № 2006103686/28 (004030) от 08.02.2006 (Извещение Роспатента о выдаче патента РФ от 28.11.2006).

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертационной работы обеспечиваются использованием метрологически поверенного оборудования и стандартными методиками исследования; обусловлены тщательным анализом воспроизводимости основных результатов измерений. Разработанные новые модели подтверждены хорошим согласием экспериментальных и расчетных результатов.

Достоверность результатов сравнительного анализа свойств образцов различных размерностей обеспечена тем, что все низкоразмерные образцы были синтезированы из полноразмерных кристаллов фторидов лития и натрия, выращенных нами ранее методом Киропулоса. Аттестация полученных образцов была проведена с использованием метрологически обеспеченных методов рентгеноструктурного, рентгенофлюоресцентного и люминесцентного анализов, а также с использованием методов оптической, электронной и зондовой микроскопии.

Автор защищает:

1. Методики синтеза оптических волоконных кристаллов в рамках методов Micro Puling Down (μ -PD) и Laser Heated Pedestal Grown (LHPD), синтеза нанокристаллических структур на основе фторидов лития и натрия с различными соактиваторами. Модели для определения оптимальных режимов выращивания низкоразмерных материалов на основе (Li, Na)F.
2. Результаты изучения структуры кристаллической решетки и морфологических особенностей поверхности низкоразмерных кристаллов фторида лития и натрия. Модель формирования кластерной структуры волоконных кристаллов, включая модель формирования поверхности кристалловолокон. Модели оценки размеров нанокристаллов.
3. Установленные отличительные особенности радиационно-стимулированных диссипативных процессов в низкоразмерных образцах по сравнению с полноразмерными.
4. Экспериментально обнаруженные эффекты модификации радиационных и люминесцентно-оптических свойств кристаллов LiF и NaF при воздействии потока фотонов, электронных и ионных пучков.
5. Модели диссипации энергии при термостимулированных процессах (термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзотермической эмиссии) в объемных и низкоразмерных кристаллах LiF и NaF, подвергнутых различным радиационным воздействиям (рентгеновское излучение, электроны, ионы) с учетом этапов формирования дефектов,

эволюции электронных возбуждений и переноса энергии к эмиссионным центрам и центрам захвата.

6. Результаты анализа и численного моделирования спектров люминесценции объемных волоконных и наноразмерных кристаллов NaF-U с учетом особенностей их строения и температурных свойств, а также модель кристаллической структуры характерных примесных центров на примере Zn^{2+} -центра.

7. Результаты научно-прикладных разработок по созданию (на основе большеразмерных и низкоразмерных материалов) новых люминесцентных, сцинтилляционных и запоминающих оптических сред многоцелевого назначения (Патенты РФ 2190240, 2242025, 2243573, 2244320, 2248588, 2251124, 2261459, 2262722, 2264634, 2269802, 2270462, 2270463, 2282214; Заявки на изобретение РФ 2006103686/28 (004030), 2005140702/28(045329).

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом законченного цикла фундаментально-прикладных исследований люминесцентных и сцинтилляционных свойств оптических сред на основе кристаллов фторидов лития и натрия, проводимых автором с 1978 года в лаборатории кристаллофизики Института физики Национальной академии наук Кыргызской Республики. На различных этапах работы исследования выполнялись совместно с коллегами, но при этом личный вклад автора является определяющим и состоит в выборе направления; планировании и проведении основных экспериментальных исследований, связанных с получением образцов, анализом их структурных особенностей, с изучением радиационно-оптических и термостимулированных свойств фторидов лития и натрия различной размерности; анализе и интерпретации полученных данных и в разработке объектов интеллектуальной собственности.

Апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 109 научных работах, в том числе, в 1 монографии, 2 препринтах (1 – на английском языке), защищены 14 патентами.

Результаты исследований докладывались на 43 конференциях: Научно-практической конференции с международным участием “Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности” (С.-Петербург, 1997, 1998, 1999 гг.); 3-rd International Symp. “Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation, LUMDETR-97” (Poland, 1997); Всероссийском симпозиуме “Твердотельные детекторы ионизирующих излучений, ТТД-97” (Екатеринбург, 1997, 1998); International Conf. of f-elements, ICFE3 (Paris, 1997); Международном семинаре “Голография и оптическая обработка информации” (Бишкек, 1997); 4-International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (Germany, 1998); International conference “Advanced materials for information recording and radiation monitoring and Holography and its Application” (Украина, 1999); Международной научно-практической конференции по радиационной физике РФ-99 (Бишкек-Каракол, 1999); Международном экологическом конгрессе “Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности” (С.-Петербург, 2000); Первом

международном конгрессе по радиационной физике и новым материалам (Томск, 2000); Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Екатеринбург, 2000, 2004); Межотраслевой научно-практической конференции "Снежинск и наука" (Снежинск, Россия, 2000, 2003); VI-th International Conference on Inorganic Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications, SCINT 2001 (Chamonix, France, 2001); Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2002, 2004); Europhysical Conference on defects in insulating materials (Wroclaw, Poland, 2002); III Ural Workshop on advantaged scintillation and storage optical materials (Ekaterinburg, 2002); National seminar of the Indian Society Non-Destructive Testing NDE-2002 (Chennai, India, 2002); III Международной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, 2002); 12-th International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials (Tomsk, 2003); 7-th Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and Industrial Appl. SCINT-2003 (Valencia-Spain, 2003); National Seminar on Non-Destructive Evaluation NDE-2003 (Triruvananthapuram India, 2003); 5-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, LUMDETR (Praha, Czech Republic, 2003); Международной науч. практич. конф. по радиационной физике SCORPh (Бишкек-Каракол, 2003, 2004, 2005, 2006); КЕК-PCNP International School and Mini-workshop for Scintillating Crystals and their Applications in Particle and Nuclear Physics (Япония, 2003); XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. (Ekaterinburg, 2004); The 15-th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM-2004 (Riga, Latvia, 2004); Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование) (Томск, 2004); Международной конференции «Развитие информационно-коммуникационных технологий в информационном обществе: состояние и перспективы» (Бишкек, 2004); IV семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». (Екатеринбург: УрО РАН 2004); SCINT-2005 International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application (Алушта, Украина, 2005); International conference on Vacuum ultraviolet spectroscopy and radiation interaction with condensed matter, VUVS 2005 (Иркутск, Россия, 2005); Intern. Conf. & Exhibition on Pressure Vessels and Piping (Ченнаи, Индия, 2006); 13-th International Conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials (RPC) (Томск, Россия, 2006); 10 Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials - EURODIM 2006 (Милан, Италия), Intern. Conf. & Exhibition NDE 2006 (Hyderabad, India, 2006).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 625 наименований, и 1 приложения. Общий объем диссертации составляет 395 страниц, в том числе объем основного текста, включая 26 таблиц и 214 рисунков – 321 страницу.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе описаны методы синтеза, теоретические расчеты процессов кристаллизации и аппаратура для выращивания кристаллов различной размерности. Для проведения исследований были синтезированы объемные и волоконные монокристаллы, а также нанокристаллы (Li,Na)F с примесями U, Sr, Sc, Cd, Zn, Fe или их комбинациями. Все исследованные большеразмерные образцы выращены из расплава на воздухе усовершенствованным методом Киропулоса (методом перетяжек). Они также служили исходным материалом при получении низкоразмерных образцов.

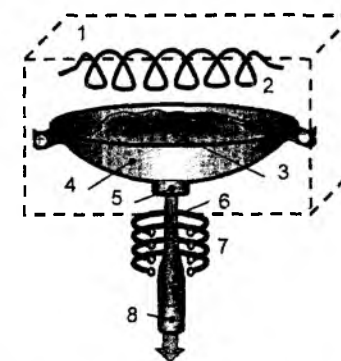


Рис. 1. Схема метода микровытягивания: 1 – ростовая камера; 2 – дополнительный нагреватель; 3 – шихта; 4 – тигель; 5 – капилляр; 6 – волокно; 7 – специальная печь; 8 – затравка

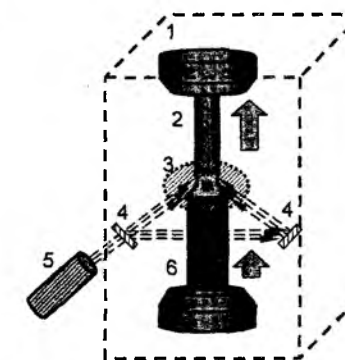


Рис. 2. Схема метода лазерного разогрева: 1 – ростовая камера; 2 – выращиваемое волокно; 3 – зона локального разогрева; 4 – система фокусировки лазерного луча; 5 – лазер; 6 – заготовка

Дана теоретическая оценка концентрации примеси в объеме синтезированного полноразмерного кристалла на основе термодинамической теории Гиббса и с учетом условий выращивания. Полученные результаты указывают на то, что распределение примесей в исходном большеразмерном кристалле и полученном из него путем высокотемпературной перекристаллизации низкоразмерном (волоконном или наноразмерном) кристалле может быть различным. Проведена теоретическая оценка распределения температурного поля при выращивании полноразмерных кристаллов методом Киропулоса с учетом процессов теплообмена внутри растущего образца и на границах раздела сред.

Впервые для решения задач синтеза фторидов щелочных металлов (Li,Na)F были использованы методы лазерного разогрева - Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) и микровытягивания - Micro Pulling Down (μ -PD). Предложены модели для определения оптимальных параметров режима выращивания кристалловолокон при микровытягивании (μ -PD метод, рис. 1) и лазерном разогреве (LHPG-метод, рис. 2), основанные на рассмотрении процессов

кристаллизации расплавов на выходе из капилляров и в системах заготовка-расплав-заготовка. В рамках этих моделей были определены оптимальные режимы роста волокон, с использованием которых на экспериментальных установках Лионского университета (Франция) были получены волоконные кристаллы (рис. 3). Новые технологии выращивания кристаллов позволили автору получить детекторные материалы на основе фторида лития и фторида натрия в виде монокристаллических волокон диаметром: LHPG – 1 мм и μ -PD – 0,3 мм; длина волокон - около 10 мм. Для экспериментального подтверждения предложенной модели и рассчитанных на ее основе режимов роста волокон дополнительно были синтезированы волокна при неоптимальных режимах выращивания. Анализ этих данных показал корректность предложенной модели, использование которой позволяет управлять режимом направленной кристаллизации для получения волокон необходимого диаметра и длины.

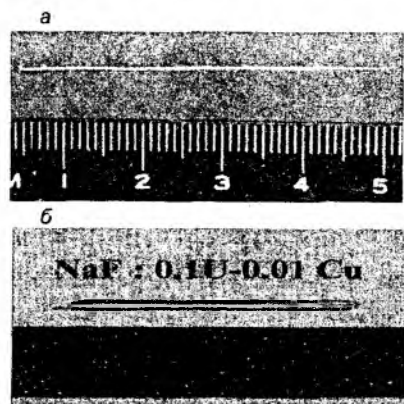


Рис. 3. Фотография волокон NaF:U-Cu, полученных методами микрорастягивания (а) и лазерного разогрева (б)

Разработана модель определения условий образования дендритной кристаллической фазы на поверхности μ -PD волокна в месте соединения с затравкой и предложены способы борьбы с этим эффектом. Предложена модель для оценки размеров нанокристаллов синтезируемых методом лазерной абляции и плазмотронного распыления (рис. 4). Модель построена на рассмотрении процессов распределения поглощенной энергии лазерного луча в кристалле, с учетом фазовых переходов вещества кристалла.

Впервые проведен синтез нанокристаллов фторидов лития и натрия методом лазерной абляции в институте электрофизики УрО РАН. Синтез нанокристаллов методом плазменного распыления проводился по той же схеме в УГТУ-УПИ с использованием плазменного комплекса "ПАЗАР".

Во второй главе описана аппаратура для аттестации синтезированных полноразмерных, волоконных и нанокристаллов методами импульсного сильноточного возбуждения, резерфордского обратного рассеяния, рентгеноструктурного анализа и с помощью электронной спектроскопии.

Приведено описание экспериментальных установок для радиационной модификации свойств кристаллов ионными и электронными пучками, а также рентгеновским излучением. Дано описание аппаратуры для регистрации спектров оптического поглощения и пропускания, спектров фото- и рентгенолюминесценции, импульсной катодолуминесценции, синхронного измерения термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзотермической эмиссии.

Аттестация полноразмерных образцов вышеперечисленными методами показала наличие блочной структуры у кристаллов NaF и отсутствие блочности у кристаллов LiF. В образцах, легированных ураном, было проведено определение местоположения ионов урана в кристаллической решетке методом резерфордского обратного рассеяния. Было доказано, что уран входит в регулярную структуру кристалла NaF и его концентрация в кристалле на порядок меньше, чем в шихте. Концентрация активаторных добавок Cu, Ce, Zn и Sc в кристаллах NaF:0,3 мол.%Cu, NaF:0,1 мол.%Ce, NaF:0,1 мол.%Zn и NaF:0,5 мол.%Sc не превышала 0,005 мол.%, т. е. в десятки раз меньше, чем было заложено в шихту. Эти сведения были проверены другими методами: рентгено-флуоресцентным анализом, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, подтвердившими указанную оценку концентрации примесей Cu, Ce, Zn и Sc.

Рентгеноструктурный анализ волоконных кристаллов показал, что параметры их кристаллической решетки во многом зависят от режимов выращивания и отличаются от значений, характерных для большинства кристаллов того же химического состава. Так, если для эталона NaF кристаллическая решетка имеет кубическую сингонию и параметр $d = 4,63 \text{ \AA}$, то для выращенных волокон были зафиксированы участки с кубической, моноклинной, ромбической, тетрагональной сингониями и величиной d от 3,16 до 9,10 \AA в зависимости от режимов роста участка волокон. Следует отметить, что в случае стационарного поддержания температуры расплава за счет стабилизированного разогрева шихты и низкой скорости вытягивания волокна, его кристаллизация является равновесной и протекает аналогично кристаллизации крупноразмерных образцов, получаемых классическими методами (Стокбаргер, Чохральский, Киропулос и т. д.).

Для объяснения этого явления нами были предложены две совокупно действующие модели - кластерная и вакансионно-дислокационная. Обе модели основаны на том, что при больших скоростях роста выращивание волокон происходит в неравновесном режиме. В этом случае на формирующийся кристалл действуют градиенты внешней тянущей силы и сил поверхностного натяжения, которые и приводят к разрыву части формирующихся кристаллических связей, образованию микрокластеров и повышенному содержанию вакансий и дислокаций. Эти кластеры, находясь в застывающем

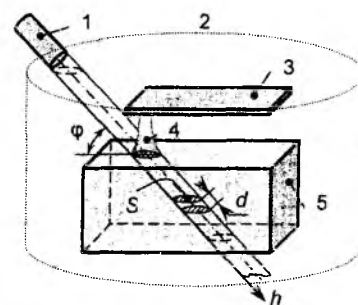


Рис. 4. Схема синтеза нанокристаллов: 1 – импульсный лазер; 2 – камера распыления; 3 – подложка; 4 – факел; 5 – мишень

расплаве и будучи несвязанными жестко друг с другом, для уменьшения свободной энергии Гиббса ориентируются так, что в целом волокно имеет кристаллическую структуру, однако содержащую множество дефектов, вплоть до дислокаций и новых сингоний. Наличие кластеров приводит к изменению параметров кристаллической решетки волокна по сравнению с параметрами большего размера кристаллов того же химического состава (эталоны). Нами проведена математическая оценка вакансионных и дислокационных дефектов и размеров кластеров в зависимости от степени неравновесности процесса кристаллизации, позволяющая качественно обосновать особенности структуры волоконных кристаллов. Результаты экспериментальных измерений подтвердили правильность предложенных моделей. Так, параметры решеток тех участков μ -PD волокон, которые были получены при очень низких скоростях близки к параметрам эталона, поскольку в этом случае в процессе роста практически исчезает влияние тянущей силы (особых условий). В то же время, для участка μ -PD кристалла NaF:Cu, выращенного с высокой скоростью, наблюдается очень сильное искажение кристаллической решетки, в том числе нарушение типа структуры.

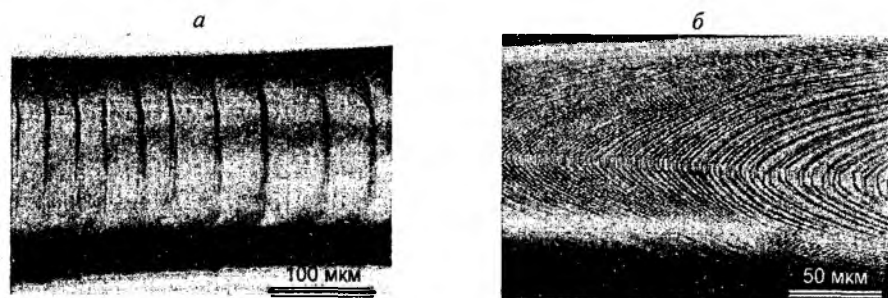


Рис. 5. Фотографии поверхности μ -PD волокна NaF:Cu при различном увеличении

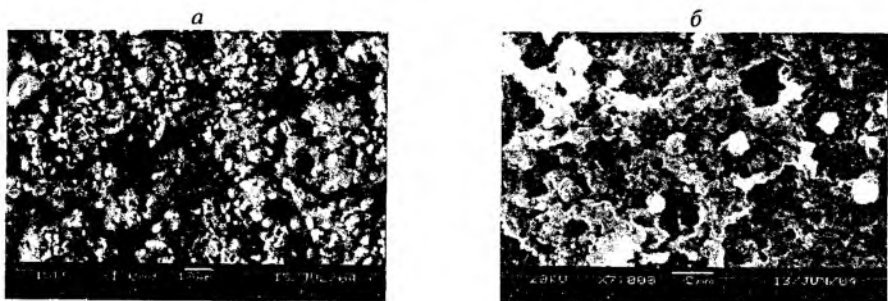


Рис. 6. Нанокристаллы LiF (а) и NaF (б)

При исследовании структуры поверхности волокон методами оптической микроскопии был обнаружен характерный наклон плоскостей роста

относительно оси волокон (рис. 5). Интерпретация наблюдаемого наклона была дана в рамках предложенной кластерной модели структуры волокон. В связи с тем, что кластеры существуют во всем объеме застывающего расплава будущих волокон, их ориентация слабо зависит от ориентации кристаллических плоскостей затравок. В основном ориентация кластеров, образующих в дальнейшем целые кристаллические плоскости, расположенные под углом к направлению роста волокна, определяется эффектом более быстрого затвердевания боковых граничных слоев растущих волокон, через которые идет теплообмен с окружающей средой. Этот угол будет зависеть от свойств материала, температур расплава и окружающей среды, а также от скорости вытягивания волокна. Исследование структуры наноразмерных образцов было проведено методами растровой электронной микроскопии, показавшей, что размер основной массы нанокристаллов (60–200 нм) совпадает с размером, предсказанным в рамках модели, описанной в главе 1 (рис. 6).

В третьей главе рассмотрены процессы, происходящие при взаимодействии фотонного излучения (ИК-, видимого, ВУФ- и рентгеновского диапазона) с кристаллами фторидов лития и натрия. Особенностью фотонного излучения в отличие от рентгеновских лучей и потоков корпускулярного излучения (пучки электронов или ионов), является его малое модифицирующее влияние на внутреннюю структуру вещества. В кристаллах (Li,Na)F под действием ИК-, видимого и УФ-света не происходит существенных изменений, а потому фотостимуляция может быть использована в качестве зондирующего излучения для определения люминесцентно-оптических свойств этих соединений и результатов влияния на них ионизирующего излучения (результаты исследования радиационной модификации люминесцентно-оптических свойств описаны в следующих главах).

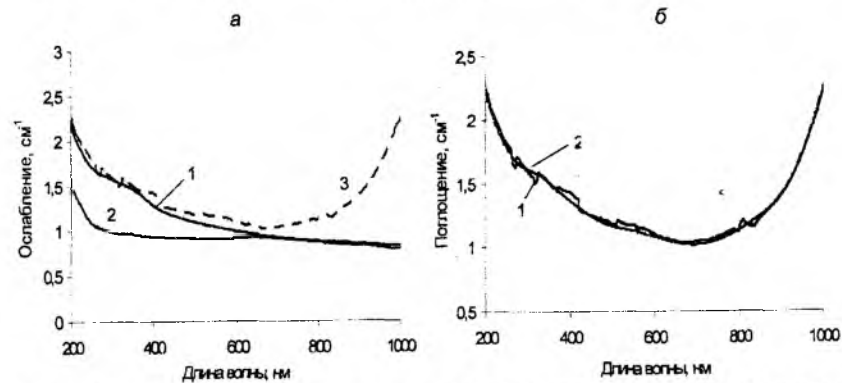


Рис. 7. Спектры оптического пропускания большого размера (1), LHPG (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:Cu

Рис. 8. Спектры оптического пропускания волоконного μ -PD кристалла NaF:Cu: 1 – расчет; 2 – эксперимент

В данной главе представлены результаты исследования оптических свойств составов на основе $(Li,Na)F$, подвергнутых воздействию потока фотонов. Исследования проведены методами оптического пропускания света и возбуждения люминесценции. Представлены теоретические основы процессов рассеяния и поглощения света и процессов люминесценции. Продемонстрированы реальные спектры пропускания и люминесценции на примере большеразмерных и волоконных кристаллов фторида натрия, предложена их интерпретация.

Установлены отличительные особенности спектров оптического пропускания для образцов различной размерности. Для волоконных образцов, по сравнению с большеразмерными, наблюдается наличие дополнительных локальных максимумов коэффициента ослабления при ~ 350 нм и увеличение коэффициента ослабления в диапазонах 200–600 нм и 600–1000 нм. Во всех представленных экспериментальных спектрах в УФ-области кривые пропускания волокон имеют более крутой наклон, чем кривые пропускания большеразмерных кристаллов и интенсивность полос для волоконных кристаллов ниже, чем интенсивность аналогичных полос для объемных образцов. Особенности спектров оптического пропускания для низкоразмерных кристаллов (рис. 7) были объяснены в рамках кластерной модели строения волокон. Проведенное моделирование спектров показало хорошее совпадение расчетных кривых с экспериментальными (рис. 8).

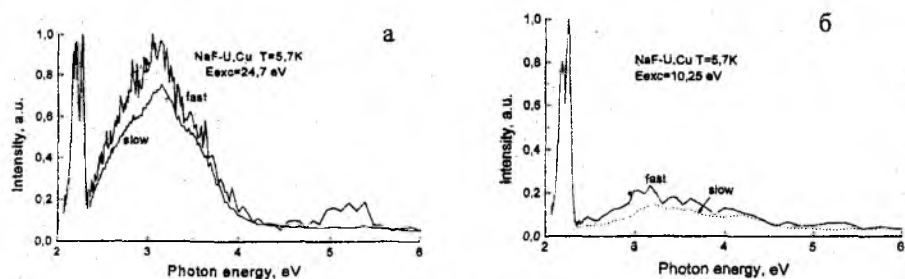


Рис.9 Спектры люминесценции $NaF:U,Cu$ при $E_{exc}=24,7$ эВ (а) и при $E_{exc}=10,25$ эВ (б)

Исследования образцов методами ВУФ-спектроскопии показали значительную роль ионов меди в процессах люминесценции как большеразмерных, так и низкоразмерных кристаллов. Установлено, что при селективном ВУФ-возбуждении кристаллов $LiF:U,Cu$ и $NaF:U,Cu$ при 295K интенсивность отдельных полос люминесценции зависит от типа и концентрации активатора. При понижении температуры происходит перераспределение интенсивности полос. Вид спектра люминесценции при низких температурах существенно зависит от энергии возбуждения (рис.9 а, б). Исследование кинетики затухания люминесценции кристаллов $LiF:U,Cu$ и $NaF:U,Cu$ показало, что наличие быстрых (наносекундный диапазон), и

медленных (микросекундный диапазон) компонент свечения образцов зависит от энергии возбуждения. В спектрах люминесценции полноразмерных и волоконных кристаллов $NaF:Cu$ полоса при 4,1 эВ интерпретирована как свечение медь-связанных экситонов. В кристаллах $NaF:U,Cu$ люминесценция 3,1 эВ интерпретирована как медь-связанный экситон, локализованный в окрестности примеси урана.

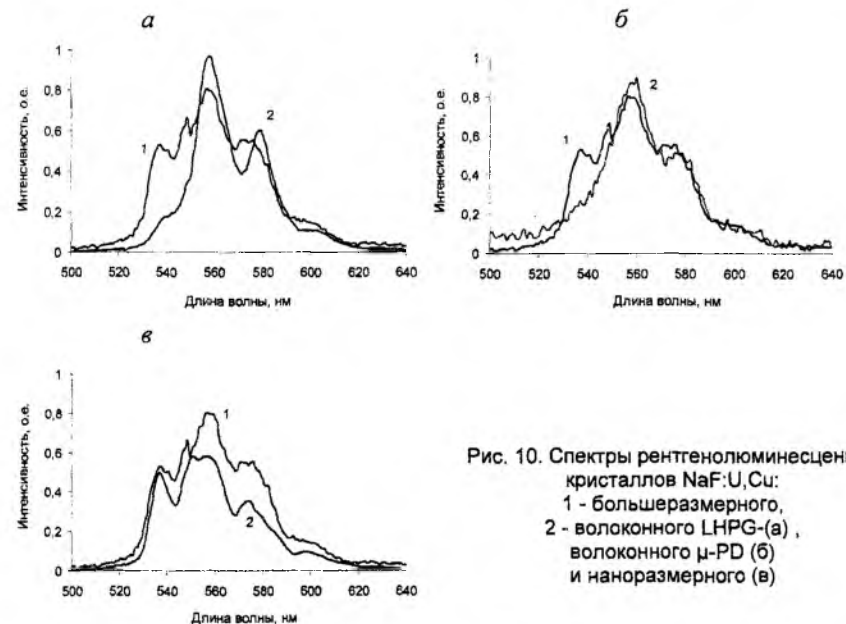


Рис. 10. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов $NaF:U,Cu$: 1 - большеразмерного, 2 - волоконного LHPG-(а), волоконного μ -PD (б) и наноразмерного (в)

Эффективность возбуждения урановой люминесценции при низкой температуре невысока в области создания электронно-дырочных пар, но существенно повышается с ростом температуры. Дано объяснение факта более интенсивной урановой люминесценции кристаллов $NaF:U,Cu$ по сравнению с кристаллами $NaF:U$, как результат распада медь-связанных экситонов большого радиуса и передачи энергии центрам люминесценции урана. Исследования рентгенолюминесценции выявили ряд особенностей спектров свечения волоконных и наноразмерных кристаллов (рис 10 а, б, в). Обнаружен эффект перераспределения интенсивности полос люминесценции U^{6+} в длинноволновую область для волокон и в коротковолновую область для нанокристаллических образцов, который можно объяснить изменением симметрии ближайшего окружения центра свечения. В волоконных кристаллах существенно снижена эффективность примесного свечения при возбуждении в области создания локализованных экситонов большого радиуса, что может быть связано с поверхностными дефектами волокон.

По степени абсолютной яркости свечения исследованные образцы можно

расположить в следующем порядке: LHPG-волокна, полноразмерные кристаллы, нанокристаллы и μ -PD-волокна. Этот результат можно объяснить особенностями взаимодействия примесных ионов урана с кристаллической решеткой исследуемых образцов.

В четвертой главе рассмотрены процессы, происходящие при взаимодействии корпускулярного излучения (пучков электронов и высокоэнергетических ионов) с кристаллами фторида лития и натрия.

Более детальное изучение спектров поглощения кристаллов LiF-U,Cu при импульсном электронном возбуждении позволило обнаружить ряд дополнительных, сдвинутых в красную область полос околоактиваторных центров окраски при 260 (F_A), 336 (F_{3A}), 452 (F_{2A}) и 351 (F_{3A}) нм. Обнаруженная среди новых полос дополнительная полоса поглощения 336 нм отнесена нами к F_{3A} полосе в соответствии с её термической устойчивостью, хотя формально она по своему положению подпадает под полосу дырочного V_K -центра в LiF (340-348 нм (3,66-3,57 эВ)), устойчивого, однако, только до 145К. Таким образом, можно утверждать, что в кристаллах LiF-U,Cu обнаружен эффект радиационно-примесной модификации собственных дефектов решётки F , F_2 и F_3 -типа, удовлетворительно описываемой в рамках предложенной нами модели дефектообразования.

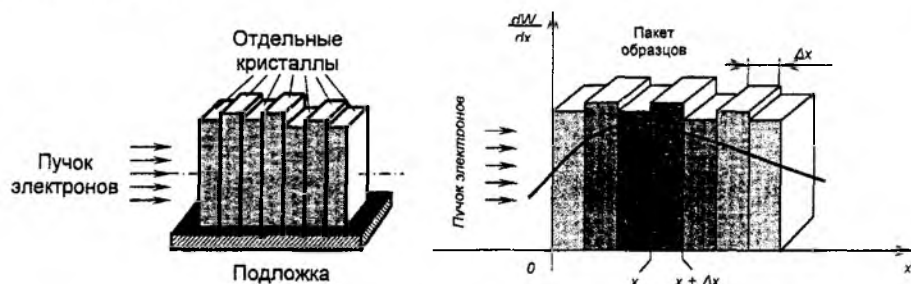


Рис. 11. Распределение поглощенной энергии в исследуемом пакете образцов LiF:Sc

Исследование распределения интенсивности дефектообразования по глубине кристаллов LiF показало (рис.11), что при воздействии электронного пучка с энергией 10 МэВ, наиболее активное дефектообразование в исследованных кристаллах наблюдается на глубине 4-6 мм, что совпадает с нашими теоретическими оценками.

Уделено внимание процессам упругого рассеяния электронов на ядрах вещества, взаимодействию электронов с атомами, сопровождающемуся ионизацией или возбуждением среды, а также взаимодействию электронов с кулоновским полем ядер вещества, приводящему к испусканию тормозного излучения. Для определения динамики накопления дефектов и возбуждений под действием потоков электронов предложена модель, учитывающая процессы создания, миграции, захвата и релаксации возбуждений. В качестве

возбуждений предложено рассматривать не только высокоподвижные временные нарушения электронной структуры (электронные возбуждения), но и высокоподвижные обратимые нарушения кристаллической решетки (ион-ионные и ион-вакансионные пары, называемые далее ионными возбуждениями), также способные переносить энергию в пределах кристаллической решетки. С использованием идеи о существовании ионных возбуждений предложена модель релаксации ион-ионной пары с возможным формированием коллоидального лития в кристаллах LiF.

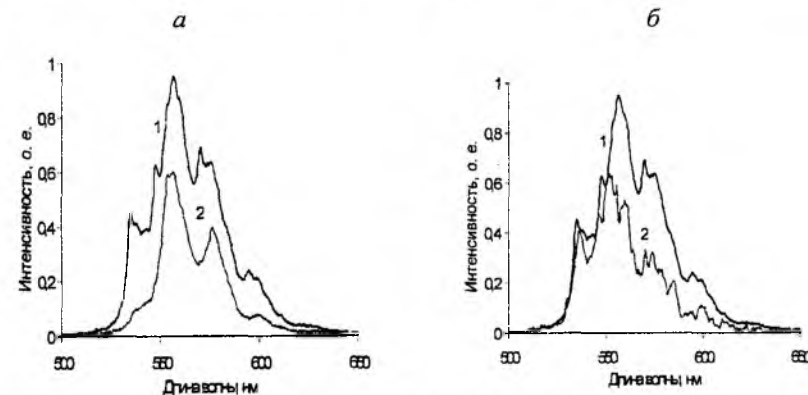


Рис. 12. Спектры ИКЛ кристаллов NaF:U,Cu: 1 – большего размера, 2 – волоконного LHPG-(а) и наноразмерного (б)

Поскольку посредством потока легких заряженных частиц возможно создание эффективных центров люминесценции, а также возбуждение свечения таких центров, то основной акцент в настоящей главе сделан на рассмотрение процессов формирования и возбуждения оптически активных центров свечения пучками электронов (процессы катодолуминесценции). Дано описание метода импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) и экспериментальных спектров ИКЛ большего размера, волоконных и наноразмерных кристаллов фторидов лития и натрия (рис. 12 а, б). Анализ ИКЛ ионов урана в низкоразмерных образцах подтверждает описанный ранее в главе 3 эффект перераспределения интенсивности полос люминесценции U^{6+} в длинноволновую область для волокон и в коротковолновую область для нанокристаллов. Представлены результаты исследований по динамике накопления электронных центров окраски и вопросы модификации структуры кристаллов LiF и NaF пучками электронов. Установлено, что световыход ИКЛ всех исследованных образцов возрастает активно до доз 10^3 Гр, менее активно до доз 10^5 Гр.

В спектрах ИКЛ полноразмерных кристаллов LiF:Sc обнаружена дополнительная полоса 515-555 нм, которая может быть связана с F_3^- -центрами, находящимися в неэквивалентных позициях. Установлено, что варьирование концентрации примеси скандия позволяет обеспечить преимущественное накопление и стабилизацию либо F_3^- , либо F_2^- центров свечения, что

представляет интерес для создания сцинтилляторов и лазерных элементов на центрах окраски. В главе также большое внимание уделено созданию оптически-активных дефектов и эволюции возбуждений под действием пучков ионов. Указано на значительное влияние нагрева образца, находящегося под пучком, на динамику накопления дефектов. Представлены процессы, отличающиеся скачкообразным характером, в частности электрические и тепловые пробы, которые также изменяют характер дефектообразования в кристаллах.

Исследование оптического пропускания образцов $(\text{Li,Na})\text{F}$ в ИК-диапазоне показало наличие полос, соответствующих по своему положению (около $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) энергии колебания OH -связи, что говорит о присутствии жестко связанной воды в этих кристаллах. Некоторые пики ИК-диапазона могут быть обусловлены OH -группировками, ассоциированными с различными радиационными дефектами. Возможно, что причиной появления некоторых пиков ИК-диапазона (например, $2780\text{--}2970\text{ см}^{-1}$) являются CO - или NO -молекулы, захваченные из воздуха поверхностью кристалла. Спектры ИК-отражения в некоторой степени дополняют спектры ИК-поглощения и подтверждают гипотезу о наличии жестко связанной воды в кристаллах фторидов лития и натрия.

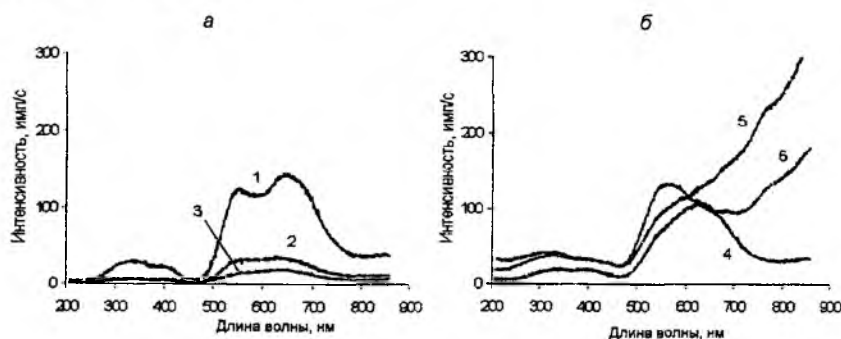


Рис. 13. Спектры ионолюминесценции LiF:Sc .
Число ионов, $\times 10^8$ шт. / ток, мкА: 1 – 0,04/2,1; 2 – 0,2/2,1;
3 – 0,4/2,5; 4 – 0,8/5,5; 5 – 1,2/6,0; 6 – 1,4/6,0

Сравнение спектров люминесценции и пропускания кристаллов LiF:U,Zn , LiF:U,Fe , NaF:U,Cu , облученных различными флюенсами ионов He^+ , показало более высокую радиационную устойчивость дефектов в кристаллах фторида натрия, чем в кристаллах фторида лития, т. е. скорость изменения дефектного состояния для NaF ниже.

Предсказан и обнаружен экспериментально эффект памяти дефектного состояния, а также эффект памяти предыдущего радиационного воздействия (рис.13). Суть эффектов заключается в том, что одинаковое внешнее воздействие на кристаллы приводит к формированию различных типов дефектов в зависимости от начальной дефектности в кристаллах. Так, в

спектрах ионолюминесценции данный эффект проявляется в виде возникновения «зеленого» либо «красного» свечения в зависимости от предыдущего радиационного воздействия. Обнаружены особенности спектров ионолюминесценции кристаллов NaF-Eu , связанные с образованием в этих системах гетеровалентных кластеров в виде парных центров из однотипных ионов Eu .

В пятой главе рассматриваются возможные модели примесных центров свечения в легированных кристаллах фторидов лития и натрия. Дано объяснение факта более интенсивной урановой люминесценции кристаллов NaF:U,Cu по сравнению с кристаллами NaF:U . Установлена роль соактиватора меди в процессе передачи энергии центрам люминесценции урана в результате распада медь-связанных экситонов большого радиуса.

Определена схема уровней возбуждения для систем LiF-U,Me и NaF-U,Me ; предложена схема переноса энергии возбуждения примесной люминесценции по каналам $\text{Zn}\rightarrow\text{U}$ и $\text{Ti}\rightarrow\text{U}$ при излучательном и безызлучательном переходах.

Для кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F:U}$ с примесью Sr и Zn предложены модели центров свечения, представляющие собой сложный кластер, состоящий из регионов (областей) двух типов. Кластерные регионы первого типа связаны с ионом U^{6+} , в частности $(\text{UO}_6)^{6-}$, а регионы второго типа – с ионом-соактиватором Me (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} и др.) с ожидаемой локальной или нелокальной для иона U^{6+} и нелокальной для ионов Me^{n+} компенсацией избыточного положительного заряда региональных центров. Примесь металла может быть расположена во второй или третьей координационной сферах. Для безурановых кристаллов с примесью редкоземельных элементов NaF-Eu нами предлагаются две возможные модели гетеровалентного кластерного центра, состоящего из пары ионов $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ с компенсацией избыточного заряда активаторов Eu^{2+} и Eu^{3+} за счет вакансионного механизма или отрицательными ионами кислорода O^{2-} .

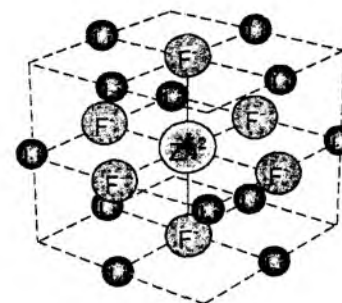


Рис. 14. Примесный центр Zn^{2+} в кристалле LiF:U, Zn

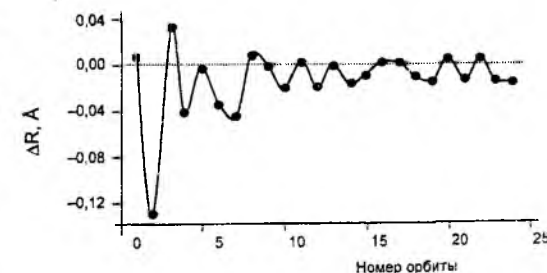


Рис. 15. Радиальные смещения орбит вблизи примесного иона; положительный знак означает уменьшение радиальной координаты (смещение к примесному иону)

Проведен расчет локальной кристаллической структуры примесного центра Zn^{2+} , выделенного в качестве регионального из сложного кластерного образования, включающего ионы Zn^{2+} и U^{6+} с их ближайшим окружением (несколько сотен ионов), рис.14. Установлено, что замещение иона Li^+ ионом Zn^{2+} вызывает значительные искажения кристаллической решетки вблизи примесного иона, которые стабилизируются, начиная с восьмой-девятой орбиты, т. е. на расстоянии $\sim 4-6 \text{ \AA}$ от центрального иона Zn^{2+} (рис. 15), что можно условно считать границей устойчивого Zn^{2+} -региона, соседствующего с регионом, образованным $(UO_6)^{6-}$ -кластером, обеспечивающим нелокальную компенсацию избыточного положительного заряда Zn^{2+} -иона. Проведен анализ спектров люминесценции кристаллов $NaF:U$, измеренных при гелиевой (8,5 К) и комнатной температурах для объемных образцов и волоконных кристаллов. Проведено численное моделирование спектров люминесценции объемных и волоконных кристаллов $NaF:U$ с учетом их строения, температурных свойств и возможного типа зарядовой компенсации. Результаты моделирования спектров люминесценции находятся в хорошем согласии с экспериментом. Обосновано уменьшение интенсивности ряда линий уранового свечения у волоконных кристаллов по сравнению с полноразмерными (рис. 16). Анализ экспериментальных данных и результаты моделирования СЛ, измеренных при различных температурах, позволил выявить и идентифицировать (в дополнение к двум известным «магнитной» и «электрической» сериям линий Феофилова-Каплянского) целый ряд дополнительных серий полос люминесценции (табл. 1).

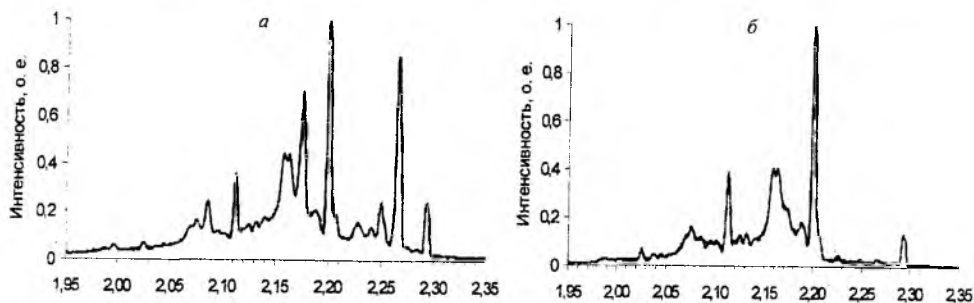


Рис. 16. Спектры люминесценции, измеренные при 8,5 К:
(а) - объемного и (б) - LHPG образцов

Таблица 1

Положение головных линий серий

$M_{\text{лоо}}$, эВ	Номер серии n								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$T = 8,5 \text{ К}$	2,1246	2,2007	2,2469	—	2,2639	2,2938	—	—	—
$T = 300 \text{ К}$	—	—	2,2392	2,2493	2,2598	2,2913	2,3077	2,3226	2,3484

Установлено, что интенсивность линий серий существенно зависит от температуры. Серии $n = 2$ («магнитная» или m -серия) и $n = 4$ («электрическая» или e -серия) были описаны ранее в работе Феофилова и Каплянского. Там же было указано, что при низких температурах e -серия вымораживается, а m -серия становится доминирующей. При повышении температуры интенсивность m -серии падает, а интенсивность e -серии — возрастает. Объяснение этого явления сводится к рассмотрению перехода с двух возбужденных уровней одного и того же центра свечения на общую систему колебательных подуровней основного состояния. Было установлено, что серия $n = 2$ является наиболее интенсивной при $T = 8,5 \text{ К}$, но отсутствует при $T = 300 \text{ К}$, а серия $n = 4$, напротив, является наиболее интенсивной при $T = 300 \text{ К}$ и отсутствует при $T = 8,5 \text{ К}$ и позволяет связать природу серий $n = 2, 4$ с одним и тем же типом центра люминесценции: UO_5F -центром (рис. 17, а).

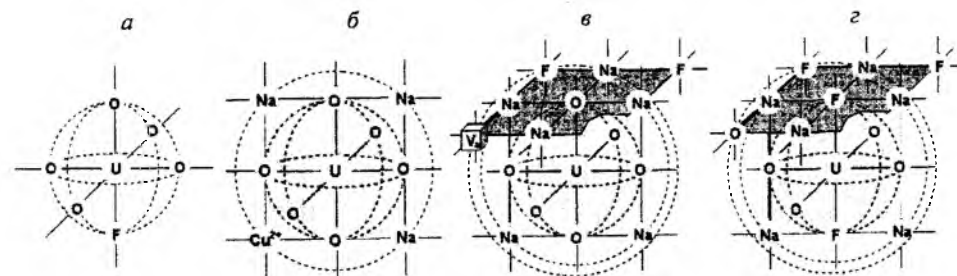


Рис. 17. Возможные конфигурации центров люминесценции на базе иона U^{6+} : а - (UO_5F) ; б - (UO_6+Cu^{2+}) ; в - (UO_6+V_a) ; з - (UO_4F_2+O)

Существует и ряд других серий, например $n = 3, 5, 6, 7, 8, 9$ интенсивность линий которых существенно зависит от температуры. В частности, пики $n = 3, 5, 6$ сравнительно интенсивны при $T = 8,5 \text{ К}$ и существенно ослабевают при $T = 300 \text{ К}$, в то время как пики $n = 7, 8, 9$, напротив, проявляются в основном при повышенных температурах. В связи с этим можно предположить, что природа линий $n = 3, 5, 6, 7, 8, 9$ также связана с одним типом центра свечения. В состав такого гипотетического центра должны входить линейные ионы уранила UO_2^{2+} (конструкция $O-U-O$), отвечающие за наблюдаемую структуру колебательных подуровней основного состояния, проявляющуюся одинаково как для $n = 3, 5, 6, 7, 8, 9$, так и для $n = 2, 4$. В качестве такого центра может выступать более симметричная, чем UO_5F -комплекс, система, содержащая ион UO_6^- (конструкция из трех связей $O-U-O$, ориентированных в кристаллической решетке вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$), зарядовая компенсация которого может происходить либо во второй от урана координационной сфере за счет присоединения двухвалентного металла (например, примеси меди Cu^{2+}) вместо иона Na^+ (рис. 17, б), либо в третьей координационной сфере за счет присоединения анионной вакансии V_a фтора (рис. 17, в). В связи с тем, что центры (UO_6+Cu^{2+}) и (UO_6+V_a) отличаются повышенной симметрией в

ближайшей окрестности иона урана, они, вероятно, должны обладать и более высокой энергией переходов, проявляющихся в виде более высокоэнергетических пиков в СЛ. Возможно, что серии $n=3, 5, 6, 7, 8, 9$ (с энергиями пиков больше чем у серий $n=2, 4$) обусловлены (UO_6+Cu) - и (UO_6+V_a) -центрами люминесценции. Следует отметить, что волоконные кристаллы отличаются пониженным содержанием точечных дефектов, а потому вероятность образования в них (UO_6+V_a) -комплексов мала. Поскольку в спектрах люминесценции волокон серии $n=3, 5, 7, 8$ практически не проявляются, можно предположить, что они связаны с (UO_6+V_a) -центрами. В таком случае, серии $n=6, 9$, присутствующие в СЛ как объемных, так и волоконных образцов, могут быть обусловлены $(\text{UO}_6+\text{Cu}^{2+})$ -комплексами, вероятность образования которых почти одинакова для этих обоих типов кристаллов.

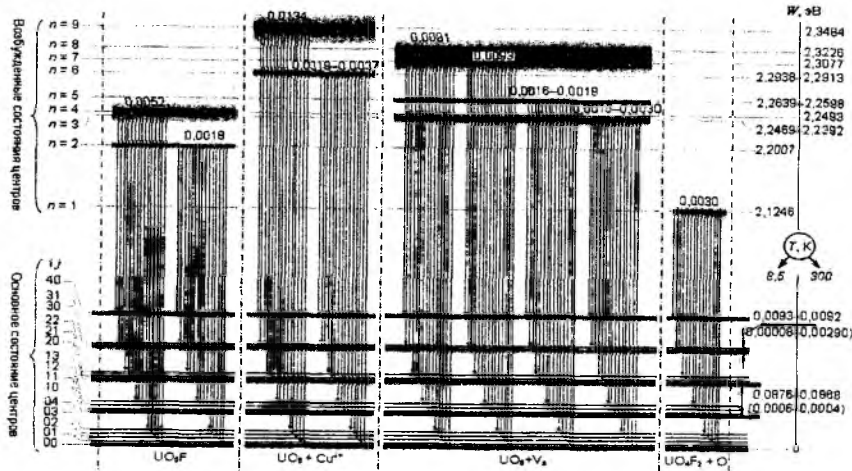


Рис. 18. Схема энергетических уровней центров на базе иона U^{6+}

По аналогии с классической работой Феофилова-Каплянского, можно предположить, что серии $n=3, 5, 6$ соответствуют «магнитным», а серии $n=7, 8, 9$ – «электрическим» диполям центров люминесценции. Для полной уверенности в этом необходимо проведение дополнительных экспериментов, в частности, измерение поляризационных спектров свечения. За счет того, что линии серий $n=3, 5, 6$ присутствуют в СЛ, измеренных как при $T=8,5$ К, так и при $T=300$ К, для них наблюдается особенность, связанная со смещением положения головной линии в сторону меньших энергий с повышением температуры. Этот эффект может быть объяснен ростом периода решетки кристалла с подъемом температуры, что приводит к увеличению расстояния между ионами и ослаблению их взаимодействия друг с другом. Серии $n=1$ отличаются невысокой интенсивностью и низкой в сравнении с другими возбужденными состояниями энергией. В связи с этим серия $n=1$,

вероятно, обусловлена центром с пониженной симметрией, например, центром UO_4F_2 с зарядовой компенсацией кислородом, расположенным в третьей координационной сфере от иона урана (рис. 17,2). Обобщение полученных результатов позволило предложить схему энергетических уровней центров на базе иона U^{6+} (рис. 18).

В шестой главе рассмотрены термостимулированные процессы в кристаллах фторида лития и фторида натрия, такие как термостимулированная экзозлектронная эмиссия (ТСЭЭ) и термостимулированная люминесценция (ТСЛ), возникающие при нагреве до 800 К образцов, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре.

Представлены теоретические модели ТСЭЭ и ТСЛ, основанные на предположении о существовании в пределах кристалла электронных и ионных возбуждений, представляющих собой соответственно электрон-дырочные и ион-ионные или ион-вакансионные пары, отличающиеся высокой подвижностью и способностью перенести энергию, запасенную в кристалле во время облучения, к его поверхности с последующим распадом и эмиссией электрона. При этом были учтены особенности термостимулированных эффектов с дополнительным радиационным воздействием.

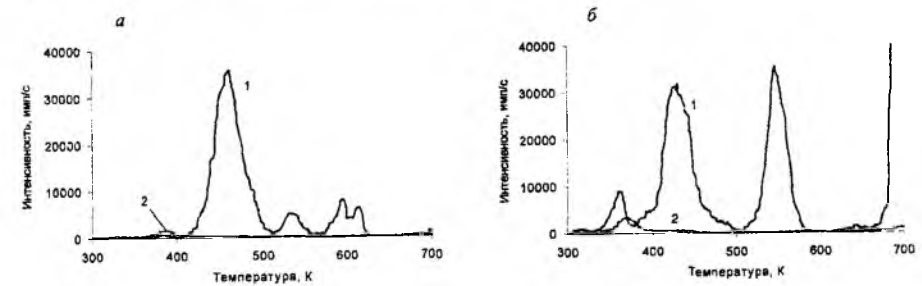


Рис. 19. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) волоконных кристаллов $\text{NaF}:\text{Cu}$; а - флюенс 10^{12} cm^{-2} , б - флюенс $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

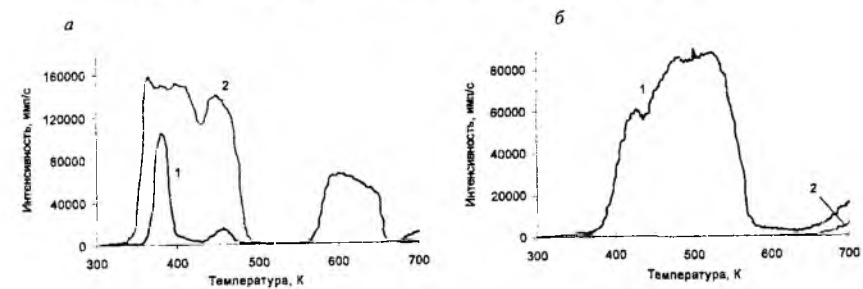


Рис. 20. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2). а - большеразмерных кристаллов $\text{NaF}:\text{Cu}$; флюенс 10^{12} cm^{-2} , б - неотожженных наноразмерных кристаллов $\text{NaF}:\text{Cu}$; флюенс $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

Анализ синхронно измеренных спектров выявил ряд особенностей в поведении кривых ТСЛ и ТСЭЭ для объемных, волоконных и наноразмерных образцов. Общим для спектров волоконных и полноразмерных образцов является сдвиг положения пиков ТСЭЭ по сравнению с положениями пиков ТСЛ в сторону более высоких температур, а также некоторая зависимость вида термозмиссионных кривых от дозы облучения (флюенса электронов) – рис. 19 и 20. Предложено объяснение этого эффекта. Всего обнаружено восемь пиков ТСЭЭ в диапазоне температур 310–650 К (соответствующем температурному диапазону диссоциации F , F_2 и F_3^+ – центров окраски) с энергиями активации 0,716–1,345 эВ. Некоторые из этих пиков являются характерными для всех составов. Для волоконных кристаллов пик при температуре 329 К, проявляющийся на кривых ТСЛ, на кривых ТСЭЭ не наблюдается. При более высоких флюенсах $((2-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2})$ низкотемпературный пик 329 К на кривых ТСЭЭ уже фиксируется.

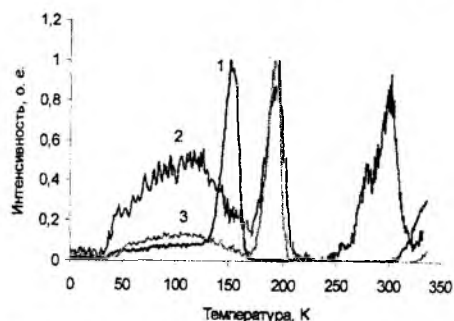


Рис. 21. Кривые ТСЛ при гелиевой температуре (14 К) кристаллов LiF:U,Zn (1), NaF:Sc (2), NaF:U,Cu (3)

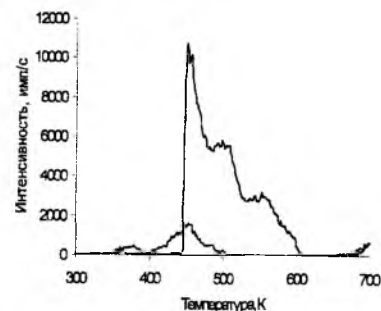


Рис. 22. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) большезернистых кристаллов NaF:U, Ti

Сравнение кривых ТСЭЭ показывает, что в волоконных образцах доминирует низкотемпературный пик 460 К, а в крупноразмерных – пики при 500 и 560 К, высокотемпературная область для них более активная в эмиссионном плане. Этот эффект можно объяснить тем, что в волокнах доминируют приповерхностные ловушки, требующие, как правило, меньшей энергии активации. Установлено влияние активатора на тип кинетики ТСЭЭ в волоконных образцах. Так, при радиационном воздействии в волокнах NaF:U,Cu происходит преимущественное заполнение глубинных, а не приповерхностных ловушек, и кинетика соответствует кинетике первого порядка. Для безурановых образцов NaF:Cu кинетика термоактивационных процессов соответствует кинетике второго порядка с повышенным частотным фактором. Для исследуемых нанокристаллов NaF:U наблюдаются пики ТСЭЭ, очень похожие по своим температурным позициям и энергиям активации на пики для большезернистых образцов. Наблюдается небольшой сдвиг позиций пиков ТСЭЭ нанокристаллов, который может быть обусловлен размерными

эффектами и большим влиянием поверхностных эффектов. Для нанокристаллов обнаружен новый пик ТСЭЭ при 736 К в более высокотемпературной области, нежели для большезернистых кристаллов. Ему соответствует ловушка с энергией активации ~1,6 эВ. Обнаружена более низкая радиационная стойкость нанокристаллов в сравнении с крупноразмерными кристаллами.

Спектры ТСЛ кристаллов при гелиевых температурах приведены на рис. 21. Анализ кривых термовысвечивания показал, что монокристаллы LiF:U,Zn имеют характерный пик при 150 К, а образцы NaF:Sc и NaF:U,Cu – при 195 К. Для кристаллов фторида натрия (NaF:Sc и NaF:U,Cu) явно выражена полоса люминесценции в области 30–150 К с максимумами при ~50 и ~80 К, причем интенсивность этой полосы для состава NaF:Sc в 3–6 раз выше, чем для состава NaF:U,Cu. Это свойство NaF:Sc может быть использовано для целей низкотемпературной дозиметрии. Для состава NaF:Sc наблюдаются также высокотемпературные пики с максимумами при 255, 275 и 305 К.

Впервые обнаружено явление с признаками термостимулированной взрывной электронной эмиссии (ТВЭЭ) в диэлектриках, проявляющееся в кристаллах с определенным примесным составом (рис. 22). Предложена модель наблюдаемого эффекта на базе моделей Месяца – Фурсея и Вайсбурда. При этом был учтен процесс Пула – Френкеля, связанный с перезахватом электронов на ловушках (который может происходить и при термоактивации), а также процесс ударной ионизации ловушек (которая может быть вызвана появлением при термоактивации локальных участков с повышенным потенциалом). Приведен алгоритм математического моделирования процесса формирования ТВЭЭ методом Монте-Карло.

В приложении приведены примеры практического применения результатов диссертационной работы. Предложены и запатентованы (на основе полноразмерных и низкоразмерных материалов) новые оптоэлектронные, сцинтилляционные и запоминающие оптические среды и устройства – сцинтилляционные экраны сверхвысокого пространственного разрешения; детекторы ионизирующих излучений, включая волоконно-оптические и планарные детекторы нового поколения; планарные и волоконные гетероструктуры многоцелевого назначения; светофильтры ближнего ИК-диапазона, а также способ получения сцинтиллирующего состава для регистрации нейтрино: Патенты РФ 2242025, 2243573, 2244320, 2248588, 2251124, 2261459, 2262722, 2264634, 2269802, 2270462, 2270463, 2282214; Заявки на изобретение РФ 2006103686/28 (004030), 2005140702/28(045329).

Синтезированные материалы и разработанные устройства могут быть использованы для обнаружения источников нейтронов, радиоактивных веществ и делящихся материалов в системах радиационного мониторинга местностей и морских акваторий, в системах индивидуальной дозиметрии, контроля космического и техногенного нейтронного фона, для создания комплексов технического контроля за первичным ядерным топливом и за изделиями из делящихся материалов, в системах таможенного радиационного контроля.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках подхода «синтез-структура-свойства-применение» проведен законченный цикл комплексных исследований процессов роста, радиационных и термостимулированных процессов в кристаллах фторидов лития и натрия различной размерности. В результате выполнения работы были получены следующие основные результаты:

1. Впервые синтезирован новый класс волоконных кристаллов на основе NaF и LiF. Установлен ряд закономерностей их структуры (отличительные параметры и типы кристаллических решеток, а также характерный наклон ростовых плоскостей волокон), для объяснения которых разработаны две совокупно действующие модели строения кристаллических волокон - кластерная и вакансионно-дислокационная.
- Предложены теоретические модели определения оптимальных режимов выращивания качественных волоконных образцов заданного диаметра методами микровытягивания и лазерного разогрева.
2. Впервые синтезирован новый класс наноразмерных материалов на основе фторидов лития и фторидов натрия. Предложены модели для оценки размеров получаемых нанокристаллов в зависимости от режимов их синтеза.
3. Разработаны технологии создания планарных и волоконных гетероструктур (запатентовано).
4. Установлен ряд особенностей радиационно- и термостимулированных явлений в низкоразмерных образцах (волоконных и нанокристаллах) по сравнению с большеразмерными: смещение полос оптического ослабления и возникновение широких полос поглощения 600–1000 нм в спектрах при фотостимуляции, сдвиг интенсивности полос люминесценции ионов U^{6+} , меньшая энергия активации, зависимость типа кинетики ТСЭЭ от активатора, изменение радиационной стойкости.
5. Выявлены новые особенности оптических свойств легированных кристаллов LiF и NaF при фото-, катодо- и ионостимуляции. При воздействии ионных пучков в ИК-спектрах оптического пропускания кристаллов обнаружены полосы, соответствующие CO-, NO- и OH-комплексам; в спектрах ИКЛ кристаллов LiF-Sc обнаружена и интерпретирована полоса 515-555 нм. В спектрах поглощения кристаллов LiF:U,Cu, облученных электронами, зарегистрированы новые полосы околоактиваторных центров окраски при 260, 336, 351 и 452 нм. ВУФ-спектроскопическими исследованиями установлена роль примеси меди в переносе энергии к центрам свечения урана.
6. Обнаружен эффект памяти дефектного состояния кристалла при облучении ионными пучками. Предложена модель дефектообразования и эволюции возбуждений в исследованных кристаллах, разработаны основы направленной радиационно-примесной модификации кристаллов (Li,Na)F для создания люминесцирующих сред с заданными параметрами свечения.

7. Впервые для кристаллов NaF и LiF с примесью U выявлены и идентифицированы 7 серий линий люминесценции (в дополнение к известным «магнитной» и «электрической» сериям линий Феофилова-Каплянского), предложены возможные модели люминесцентных U^{6+} -центров, ответственных за эти серии.

Проведен расчет локальной кристаллической структуры сложного кластерного образования, включающего ионы Zn^{2+} и несколько сотен ближайших ионов.

8. Обнаружен неизвестный ранее эффект термостимулированного лавинообразного нарастания электронной эмиссии в диэлектрических кристаллах. Предложена модель этого явления на базе моделей Месяца – Фурсея и Вайсбурда.

Обнаружены новые низкотемпературные пики ТСЛ (от 8 К) легированных кристаллов LiF и NaF.

9. Предложены новые оптические сцинтилляционные и запоминающие среды, включая новые рабочие вещества для термолюминесцентной дозиметрии, и устройства – детекторы ионизирующих излучений, включая волоконно-оптические и планарные детекторы нового поколения, планарные и волоконные гетероструктуры многоцелевого назначения (12 патентов, 2 положительных решения на выдачу патента).

Список основных работ автора, опубликованных по теме диссертации

1. Спектроскопия объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF. А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Б. В. Шульгин Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. № 22, 2006. -304 с.
2. Королева Т.С. Электронные спектры, радиационно- и термостимулированные процессы в активированных кристаллах (Li,Na)F. Препринт. Екатеринбург. 2004. -54 с.
3. Pedrini Ch., Koroleva T.S., Tcherepanov A.N., Dujardin Ch., Ivanov V.Yu., Kidibaev M.M., Dzholdoshev B.K., Shul'gin B.V. Planar, fiber and nanocrystal optical media on the base of NaF-(U,Me) compounds / Preprint. Lyon-Ekaterinburg, 2004. -52 p.
4. Пат. 2242025 РФ. Сцинтиллятор для визуализации рентгеновского излучения / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, В. Л. Петров, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев. Заявл. 11.09.2003; опубл. 10.12.2004. Бюл. № 34.
5. Пат. 2243573 РФ. Способ изготовления сцинтилляционных экранов для визуализации рентгеновского излучения / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Ф. Г. Нешов, Ю. А. Ушаков, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев. Заявл. 23.06.2003; опубл. 27.12.2004. Бюл. № 36.
6. Пат. 2244320 РФ. Сцинтиллятор для регистрации нейтронов / Б. В. Шульгин, В. Л. Петров, Д. В. Райков, В. Ю. Иванов, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева. Заявл. 30.06.2003; опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1.

7. Пат. 2248588 РФ. Сцинтилляционный детектор / Б. В. Шульгин, Д. В. Райков, В. Ю. Иванов, А. Н. Черепанов, А. И. Коссе, В. И. Соломонов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев. Заявл. 25.04.2003; опубл. 20.03.2005. Бюл. № 8.
8. Пат. 2251124 РФ. Спектрометрический датчик электронного и бета-излучения / А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Л. Петров, Т. С. Королева. Заявл. 14.10.2003; опубл. 27.03.2005. Бюл. № 12.
9. Пат. 2261459 РФ. Сцинтиллятор для визуализации рентгеновского излучения. / А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, Т. С. Королева, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin. Заявл. 29.01.2004; опубл. 27.09.2005. Бюл. № 27.
10. Пат. 2262722 РФ. Световолоконный сцинтилляционный детектор. / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Ch. Pedrini, V. Hautefeuille, O. Tillement, K. Lebbou, J.-M. Fourmigue. Заявл. 29.01.2004; опубл. 20.10.2005. Бюл. № 29.
11. Пат. 2264634 РФ. Шихта для получения термолуминофора / Б. В. Шульгин, Т. С. Королева, А. Н. Черепанов, М. М. Кидибаев. Заявл. 23.03.2004; опубл. 20.11.2005. Бюл. № 32.
12. Пат. 2269802 РФ. Способ изготовления инфракрасного светофильтра / В. Ю. Иванов, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, Е. Г. Голиков, А. В. Кружалов, Ф. Г. Нешов, В. Л. Петров. Заявл. 28.07.2004; опубл. 10.02.2006. Бюл. № 4.
13. Пат. 2270462 РФ. Термолуминесцентный дозиметрический комплекс / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, В. Ю. Иванов, А. И. Слесарев, А. В. Анипко, Б. К. Джолдошов, Ch. Pedrini, V. Hautefeuille, J.-M. Fourmigue. Заявл. 28.07.2004; опубл. 20.02.2006. Бюл. № 5.
14. Пат. 2270463 РФ. Сцинтиллятор для регистрации тепловых нейтронов / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, С. В. Маркс, В. Л. Петров. Заявл. 16.11.2004; опубл. 20.02.2006. Бюл. № 5.
15. Пат. 2282214 РФ. Способ изготовления гетероструктур / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, В. Ю. Иванов, Ф. Г. Нешов, П. И. Буйлин, Е. Г. Голиков, Б. К. Джолдошов, Ch. Pedrini, K. Lebbou. Заявл. 04.05.2005; опубл. 20.08.2006. Бюл. № 23.
16. Сцинтилляционный детектор / Шульгин Б.В., Иванов В.Ю., Королева Т.С. и др. // Признанная изобретением (Извещение Роспатента о выдаче патента РФ от 28.11.2006) заявка на патент № 2006103686/28 (004030) от 08.02.2006
17. Способ получения сцинтиллирующего состава для регистрации нейтрино / Шульгин Б.В., Королева Т.С. Черепанов А.Н. и др. // Признанная изобретением (Извещение Роспатента о выдаче патента РФ от 18.12.2006) заявка на патент № 2005140702/28(045329) от 26.12.2005.
18. Айтматова Р.Т., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К. Сцинтиллятор для регистрации нейтронов / Вестник (научный сборник) Кыргызского государственного педагогического Университета, серия "Математика, физика, информатика", № 1, Бишкек. 1998. -С. 88-91.
19. Тойчиев Н., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К. Новые парамагнитные центры в примесных кристаллах LiF:U,Me и NaF:U,Me /

- Вестник (научный сборник) Кыргызского государственного педагогического Университета, серия "Математика, физика, информатика", № 1, Бишкек. 1998. -С. 95-98
20. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Мусаев К.К., Жапарова С.А. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов NaF:Cu // Известия НАН КР. Бишкек: Илим, № 4, 1998. - С. 10-12.
 21. Кидибаев М.М., Королева Т.С., Жапарова С.А., Мусаев К. Образование коллоидных частиц щелочного металла в кристаллах LiF-U,Me // Журнал Наука и новые технологии, серия «Физика, математика», № 4. – Бишкек, 1999. – С. 3-6.
 22. Королева Т.С., Кидибаев М.М. Использование информационных технологий для исследования кинетики процессов радиационного окрашивания кристаллов LiF:U,Me / Вестник Международного университета Кыргызстана, № 1 (5), Бишкек. 1999. –С. 72-75.
 23. Королева Т.С., Кидибаев М.М., Мусаев К.М. Исследование влияния катионной примеси на оптические свойства необлученных кристаллов LiF-U / Вестник Иссык-Кульского университета, № 1, Каракол, Кыргызская Республика. 1999. –С. 16-20
 24. Koroleva T.S., Kidibaev M.M., Japarova S. New crystal detectors for registration of nuclear radiations // Science and new Technology, Physics, mathematics, N1. – Бишкек, 1999. – С.36-38.
 25. Иванов В.Ю., Шульгин Б.В., Кидибаев М.М., Королева Т.С. Быстрая люминесценция кристаллов на основе NaF // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", вып.2. - Екатеринбург, 1999. –С.100-102.
 26. Жамангулов А.А., Яковлев В.Ю., Королева Т.С. и др. Спектроскопические характеристики кристаллов LiF-U,Sr // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", вып.3. - Екатеринбург, 1999. – С. 34-38.
 27. Королева Т.С., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А., Сатыбалдиева М.К. и др. Scintillation absorption and storage properties of (Li,Na)F-U,Me single crystals // Первый международный конгресс по радиационной физике и новым материалам – Томск, 2000. –С. 436-439.
 28. Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Сатыбалдиева М.К., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А., Королева Т.С. ВУФ-спектроскопия сцинтилляционных кристаллов LiF-U,Cu и NaF-U,Cu // Материалы Уральского семинара "Сцинтилляционные материалы и их применение". – Екатеринбург, 2000. – С. 15-20.
 29. Жапарова С.А., Жамангулов А.А., Королева Т.С., Яровой П.Н. Спектры люминесценции кристаллов LiF-U,Cu при лазерном возбуждении // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", вып.4. Екатеринбург, 2000. –С.145-147.
 30. Kroening M., Hirsch O., Shulgin B., Raikov D., Kidibaev M., Koroleva T., Hanke R., Baumbach T. X-Ray imaging systems for NDT and general applications //

- Proceedings of NDE-2002, National seminar of the Indian Society Non-Destructive Testing. - India. Chennai, 2002. www.nde2002.org. 095P.
31. Королева Т.С., Сатыбалдиева М.К., Жамангулов А.А. и др. К вопросу о переносе энергии в кристаллах $(Li,Na)F-U,Me$ при внутрицентровом возбуждении // Уральский научно-образовательный центр "Перспективные материалы". - Информационные материалы. Екатеринбург, УГТУ-УПИ. 2000. - С. 71-79.
 32. Пулин А.А., Коссе А.И., Сатыбалдиева М.К., Жамангулов А.А., Королева Т.С. и др. К вопросу об аттестации образцов на основе кристаллов $LiF-U,Me$ и $NaF-U,Me$ // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", вып.5. - Екатеринбург, 2000. - С. 116-119.
 33. Нешов Ф.Г., Давыдов А.В., Шульгин Б.В., Королева Т.С., Сатыбалдиева М.К., Кидибаев М.М. Определение вхождения примесей урана в кристаллы $NaF-U$ методом резерфордовского обратного рассеяния // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", вып.6. - Екатеринбург, 2001. - С. 39-44.
 34. Королева Т.С., Сатыбалдиева М.К., Жамангулов А.А., Райков Д.В., Шульгин Б.В. О переносе энергии в кристаллах $(Li,Na)F-U,Me$ при внутрицентровом возбуждении // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", вып.7. - Екатеринбург, 2001. - С. 27-36.
 35. Иванов В.Ю., Шульгин Б.В., Михайлов С.Г., Соломонов В.И., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Жамангулов А. Scintillation materials on the base of irradiated $(Li,Na)F-U,Me$ crystals with colour centers // III Ural Workshop on advantaged scintillation and storage optical materials. - Ekaterinburg, 2002. - P. 8-10.
 36. Райков Д.В., Иванов В.Ю., Шульгин Б.В., Михайлов С.Г., Соломонов В.И., Кидибаев М.М., Жамангулов А., Королева Т.С. Сцинтилляторы на основе кристаллов LiF и NaF с центрами окраски // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Выпуск 10. - Екатеринбург, 2002. - С. 4-10.
 37. Райков Д.В., Черепанов А.Н., Иванов В.Ю., Клинов Ф.М., Королева Т.С., Кидибаев М.М., Шульгин Б.В. Влияние электронных пучков на оптические свойства кристаллов NaF и $NaF-U,Cu$ // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Выпуск 11. - Екатеринбург, 2002. - С.113-120.
 38. Райков Д.В., Иванов В.Ю., Шульгин Б.В., Михайлов С.Г., Соломонов В.И., Кидибаев М.М., Жамангулов А., Королева Т.С. Сцинтилляционные среды на основе облученных кристаллов $(Li,Na)F-U,Me$ с центрами окраски // Труды III Междун. конф. "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах". - Томск, 2002. - С.239-242.
 39. Шульгин Б.В., Кружалов А.В., Викторов Л.В., Петров В.Л., Райков Д.В., Королева, Черепанов А.Н. Сцинтилляционные материалы и устройства для регистрации ионизирующих излучений // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Выпуск 14. - Екатеринбург, 2003. - С. 4-28.

40. Shulgin B.V., V.Ivanov, Raikov D.V., Neshov F.G., Pedrini C., Koroleva T.S., et.al. Behavior of the aggregate colour centers in lithium and sodium fluorides crystals under action of radiation // Proceedings of 12-th International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials. - Tomsk, 2003. - С. 555-559.
41. Koroleva T., Dujardin C., Pedrini C., Shulgin B., Ivanov V., Cherepanov A. New optical properties of sodium fluoride-based materials and their potentialities for non-destructive control application // Proceedings NDE-2003 National Seminar on Non-Destructive Evaluation. - India, 2003. - С. 353-357.
42. Королева Т.С., Шульгин Б.В., Черепанов А.Н., С. Pedrini, P. Moretti Люминесцентно-оптические свойства кристаллов $NaF-U$, $NaF-Sc$ и $NaF-U,Sc$ // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Выпуск 15. - Екатеринбург, 2003. - С. 122-128.
43. Королева Т.С. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов фторидов лития и натрия // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Вып.16. Екатеринбург, 2003. С.63-79.
44. Джолдошов Б.К., Слесарев А.И., Черепанов А.Н., Королева Т.С., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А., Шульгин Б.В. Термоактивационные эффекты в облученных кристаллах $NaF-Me$ и $NaF-U,Me$ // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Вып.16. Екатеринбург, 2003. С.108-122.
45. Shulgin B.V., Petrov V.L., Ivanov V.Yu., Anipko A.V., Koroleva T.S., Pedrini Ch., Dujardin Ch., Lebbou K., Tillement O., Hautefeuille B. The new scintillation systems for registration of neutrons, gamma-Rays and X-rays // Proceedings of the KEK-PCNP International School and Mini-workshop for Scintillating Crystals and their Applications in Particle and Nuclear Physics. KEK Proceedings. Япония. 2004. С. 71-86.
46. Королева Т.С., Малков В.Б., Райков Д.В. и др. Импульсная катодолуминесценция низкоразмерных кристаллов на основе LiF и NaF // Межвуз. сб. научных трудов Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Вып.17. Екатеринбург, 2004. С. 13-20.
47. Королева Т.С., Слесарев А.И., Шульгин Б.В., Кидибаев М.М., Pedrini Ch., и др. Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия крупноразмерных, волоконных и наноразмерных кристаллов фторида натрия // Труды IV Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск: ТПУ. 2004. С.48-51.
48. Королева Т.С. Создание новых волоконно-оптических материалов на базе фторидов щелочных металлов // Труды международной конф. «Развитие информационно-коммуникационных технологий в информационном обществе: состояние и перспективы», Бишкек, 2004. С. 97-104.
49. Koroleva T.S., Shulgin B.V., Pedrini Ch., Ivanov V.Yu., Raikov D.V., Tcherepanov A.N. New scintillation materials and scintiblocs for neutron and γ -

- rays registration // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. Elsevier, Голландия, 2005. A537. P. 415-423.
50. Shulgin B.V., Tcherepanov A.N., Ivanov V.Yu., Neshov F.G., Kulikauskas V.S., Pedrini Ch., Koroleva T.S., Kidibaev M.M. The particularity of radiation modification of surface of (Li,Na)F single crystals for thin scintillation layers preparation // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. Elsevier, Голландия, 2005. A537. P. 286-290.
51. Королева Т.С. Исследование термостимулированных процессов (ТСЛ и ТСЭЭ) в волоконных кристаллах NaF-Cu и NaF-U,Cu // Известия НАН КР, 2005. №4. С. 27-34.
52. Королева Т.С., Pedrini Ch., Moretti P., Шульгин Б.В., Черепанов А.Н., Иванов В.Ю. Модифицирующее влияние ионных пучков на монокристаллы фторида натрия и лития // Журнал Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. М.2005. №4. С. 3-8.
53. Шульгин Б.В., Королева Т.С., Кидибаев М.М. Модификация приповерхностных слоев монокристаллов (Li,Na)F пучками ионов // Ж. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №6. 2005. С. 47-52.
54. Чернышев В.А., Абросимов А.В., Королева Т.С., Черепанов А.Н. Локальная примесная структура примесных ионов Zn^{2+} в кристалле LiF:U,Zn // Физика твердого тела, М. т.47, вып.8. 2005. С. 1420-1422.
55. Королева Т.С., М.М.Кидибаев, Джолдошов Б., Pedrini Ch., Lebbou K., Шульгин Б.В., Черепанов А., В.И.Соломонов, Иванов В.Ю. и др. Радиоллюминесцентные свойства крупноразмерных, волоконных и наноразмерных кристаллов NaF-U // Ж. Физика твердого тела, М. Т.47. Вып.8. 2005. С. 1417-1419.
56. Джолдошов Б., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Черепанов А., Райков Д.В., Иванов В.Ю., Рябухин О.В. Ионнолюминесценция кластеров Eu^{2+} - Eu^{3+} в монокристалле NaF:Eu // Физика твердого тела, М.Т.47, Вып.8. 2005. С. 1415-1416.
57. Иванов В.Ю., Шульгин Б.В., Черепанов А.Н., Кидибаев М.М., Джолдошов Б., Королева Т.С., Pedrini Ch. Время-разрешенная ВУФ-спектроскопия объемных и волоконных кристаллов фторида натрия // Вестник Карагандинского университета, № 4. 2005. С. 48-61.
58. Королева Т.С. Методы выращивания кристаллических волокон на основе фторида натрия // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета, т.5, №7. 2005. С. 100-104.
59. Черепанов А.Н., Шульгин Б.В., Иванов В.Ю., Королева Т.С., Джолдошов Б.К. Кластерная модель формирования кристаллической структуры волоконных монокристаллов // Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Вып.18. Екатеринбург, 2005. С. 41-48.
60. Джолдошов Б., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Черепанов А., Шульгин Б.В., Иванов В.Ю. Вакансионно-дислокационная модель формирования структуры волоконных кристаллов фторида натрия // Межвузовский

- сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", Вып.20. Екатеринбург. 2005. С. 3-12.
61. Королева Т.С., Черепанов А., Шульгин Б.В., Pedrini Ch., Dujardin C. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия методом микровытягивания / Материаловедение Научно-технический и производственный журнал, М. № 10 (103). 2005. С. 32-37.
62. Королева Т.С., Черепанов А., Шульгин Б.В., Pedrini Ch., Dujardin C. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия методом лазерного разогрева / Материаловедение Научно-технический и производственный журнал, М. № 11 (104). 2005. С. 36-40.
63. Черепанов А., Шульгин Б.В., Королева Т.С., Иванов В.Ю., Pedrini Ch., Dujardin C. Формирование кристаллической структуры волоконных монокристаллов фторида натрия / Материаловедение Научно-технический и производственный журнал, М. № 12 (105). 2005. С. 37-41.
64. Королева Т.С., Кидибаев М.М., Шульгин Б.В., Черепанов А., Иванов В.Ю., Pedrini Ch., Dujardin C. New scintillation systems for non destructive control application // CD-disc with Materials Intern. Conf.&Exib. on Pressure Vessels and Piping, India,2006.
65. Анипко А.В., Иванов В.Ю., Кидибаев М.М., Королева Т.С. Ch. Pedrini, Шульгин Б.В., и др. Comparison of F- and F₂-centers production and stability in NaF crystals with ion and electron beams // Proceedings of the 13-th Intern. Conf. on radiation physics and chemistry of inorganic materials, Tomsk, Russia, 2006. С.159-162.
66. Шульгин Б.В., Черепанов А.Н., Иванов В.Ю., Королева Т.С. Кидибаев М.М. и др. Defect creation under reactor neutron irradiation in (Li,Na)F based crystals // Proceedings of the 13-th International Conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials (RPC), Tomsk, Russia, 2006. С. 51-54.
67. Koroleva T.S., Ivanov V.Yu., Tcherepanov A.N., Shulgin B.V., Pedrini Ch., Dujardin Ch. Irradiated NaF crystals for red-emitting fast scintillators // Proceedings of the SCINT-2005 International conference on Inorganic Scintillators and their application. Alushta, Ukrain. 2006. С.95-97.
68. Shulgin B.V., Koroleva T.S., Kidibaev M.M., Ivanov V.Yu., Tcherepanov A.N. Some new scintillation systems for registration of gamma-rays and neutrons // Proceedings of the SCINT-2005 Intern. conference on Inorganic Scintillators and their application. Alushta, Ukraine, 2006. С. 109-113
69. Koroleva T.S., Shulgin B.V., Tcherepanov A.N., Ivanov V.Yu., Kidibaev M.M., Dzholdoshev B.K., Pedrini Ch., Lebbou K. The Radioluminescent properties of NaF:U and NaF:U,Cu planar and fiber heterostructures // Proceedings of the SCINT-2005 International conference on Inorganic Scintillators and their application. Alushta, Ukraine. 2006. С. 239-241.
70. Черепанов А., Королева Т.С., Ch.Pedrini, C.Dujardin и др. Формирование структуры поверхности волоконных монокристаллов фторида натрия // Материаловедение. Научно-технический и производственный журнал, М. № 2 (107), 2006, С.37-41.

71. Шульгин Б.В., Иванов В.Ю., Черепанов А., Королёва Т.С. и др. Получение нанокристаллов фторида натрия методом лазерной абляции // *Материаловедение. Научно-технический и производственный журнал*, М. № 3(108), 2006, С.43-47.
72. В.Ю. Иванов, А.Н.Черепанов, Б.В. Шульгин, Т.С.Королева, Ch.Pedriani, Ch.Dujardin VUV spectroscopy of copper-trapped excitons in NaF:Cu and NaF:U,Cu crystals // *Известия вузов. Физика* №4, т.49, Приложение. Томск. 2006. С. 49-52.
73. Королева Т.С. Структурные исследования волоконных монокристаллов фторида натрия // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета* №1, Т.6, 2006. С. 126-131.
74. Королева Т.С. Расчет структуры примесного центра Zn^{2+} в кристалле LiF-U,Zn // *Известия НАН КР*, 2006. №1. С. 73-77.
75. Черепанов А. Н., Королева Т. С., Шульгин Б. В. и др. Люминесценция ионов урана в кристаллах фторида натрия // *Межвузовский сборник научных трудов "Проблемы спектроскопии и спектрометрии"*, Вып.22. Екатеринбург. 2006. С. 25-74.
76. Shulgin B.V., Tcherepanov A.N., Ivanov V.Yu., Koroleva T. S., Kidibaev M.M., Pedrini Ch., Dujardin Ch. Luminescence spectroscopy of NaF:U bulk and fiber crystals / *J.of Lum., Elsevier, Голландия*, 2007, V. 125. N 1-2. P.259-265.

РЕЗЮМЕ

Королева Татьяна Станиславна

Ар өлчөмдөгү (Li,Na)F легирленген кристаллдарынын негизиндеги оптикалык чөйрөлөрдөгү диссипативдик процесстер

физика-математика илимдеринин доктору деген наамга ээ болу үчүн
01.04.07- конденсацияланган абалдын физикасы

Негизги түшүнүктөр: толук өлчөмдүү щелочтуу галоиддик кристаллдар, була-оптикалык кристаллдар, нанокристаллдар, радиациялык таасир, агрегат борборлору, гетероструктуралар, оптикалык синдируу жана өткөрүү, электрондук дүүлүгүүлөр, люминесценция, ТСЛ, ТСЭЭ.

«Синтез-структура-касиет-колдонуу» ыкмасына ылайык ар өлчөмдөгү литий жана натрий фторид кристаллдарындагы өсүү, радиация- жана термостимуляцияланган процесстерди изилдөөнүн толук цикли ишке ашырылган.

Өткөрүлгөн иштердин негизинде биринчи жолу ар өлчөмдөгү (чон өлчөмдөгү кристаллдар, планардык гетероструктуралар, кристаллбулалары, булалык гетероструктуралар жана нанокристаллдар) LiF жана NaF кристаллдары алынган жана алардын радиация-оптикалык касиеттерин салыштыруу фундаменталдык-прикладдык изилдөөлөрү жүргүзүлгөн.

Маселен, төмөндөтүлгөн өлчөмдөгү литий жана натрий фторид кристаллдарын өстүрүү процесстери оптимизацияланган; алынган үлгүлөрдүн ички структурасын жана бетинин структурасын изилдөө жүргүзүлүп, алардын түзүлүү процесстерин сүрөттөө үчүн моделдер иштелип чыкты; ар өлчөмдөгү литий жана натрий фториддеринин үлгүлөрүнүн радиация-оптикалык касиеттери изилденди; алардагы дефект пайда болтуруу процесстерин жана ар кыл радиациялык таасирлерден (фото, ВУФ-синхротрондук, рентген, электрондук, иондук шоолалантуу) дүүлүгүү эволюциясын изилдөө жүргүзүлдү; кристаллдардагы дефектилер менен дүүлүгүүнүн трансформациялануу процесстерине температуранын таасири аныкталды, ошондой эле LiF жана NaF кристаллдарынын люминесценттик-оптикалык касиеттеринин багытталган радиациялык модификациясынын негиздери иштелип чыккан.

Синтезделген жаңы материалдарга, кристалл булалары, планар жана булалык гетероструктуралардын негизинде иштелип чыккан скинтиляцияондук жана иондук шоолаланууну эстеп калуучу детектордук түзүлүштөргө патенттер алынды.

РЕЗЮМЕ

Королева Татьяна Станиславна

**Диссипативные процессы в оптических средах
на основе легированных кристаллов (Li,Na)F
различной размерности**

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.07- физика конденсированного состояния

Ключевые слова: полноразмерные щелочно-галогидные кристаллы, волоконно-оптические кристаллы, нанокристаллы, радиационное воздействие, агрегатные центры, гетероструктуры, оптическое поглощение и пропускание, электронные возбуждения, люминесценция, ТСЛ, ТСЭЭ.

В рамках подхода «синтез–структура–свойства–применение» проведен законченный цикл исследований процессов роста, радиационно- и термостимулированных процессов в кристаллах LiF и NaF различной размерности.

В результате выполнения работы впервые были получены кристаллы фторидов лития и натрия различной размерности (большемерные кристаллы, планарные гетероструктуры, кристалловолокна, волоконные гетероструктуры и нанокристаллы) и проведены сравнительные фундаментально-прикладные исследования их радиационно-оптических свойств. В частности, были оптимизированы процессы выращивания кристаллов фторидов лития и натрия пониженной размерности; проведено изучение внутренней структуры и структуры поверхности полученных образцов, разработаны модели для описания процессов их формирования; изучены радиационно-оптические свойства образцов фторидов лития и натрия различной размерности, проведено исследование процессов дефектообразования и эволюции возбуждений в них при различных радиационных воздействиях (фото, ВУФ-синхротронное, рентгеновское, электронное, ионное облучения), определено влияние температуры на процессы трансформации дефектов и возбуждений в кристаллах, а также разработаны основы направленной радиационной модификации люминесцентно-оптических свойств кристаллов фторидов лития и натрия. На синтезированные новые материалы и разработанные сцинтилляционные и запоминающие детекторные устройства ионизирующих излучений на базе кристалловолокон, планарных и волоконных гетероструктур получены патенты.

RESUME

Koroleva Tatiana Stanislavna

**Dissipative processes in optical media on the base
of doped crystals (Li,Na)F of different dimensions**

on competition of the doctoral degree of physical and mathematical sciences on a
speciality 01.04.07- solid state physics

Keywords: full-sized alkali halides crystals, fiber-optic crystals, nanocrystals, radiation, aggregative centers, heterostructures, optic absorption and transmission, electron excitations, luminescence, TSL, TSEE.

Within the approach “synthesis-structure-properties-application” there has been carried out the complete cycle of investigations of growth processes, radiation- and thermostimulated processes in LiF and NaF crystals of different dimension.

Firstly there have been received crystals of lithium and sodium fluorides of different dimension (large-dimensional crystals, planar heterostructures, crystal fibers, fiber heterostructures and nanocrystals) and comparative basic-applied investigations of their radiation-optic properties have been carried out. In particular, there have been optimized processes of growing of lithium and sodium fluoride crystals of reduced dimension; there have been studied the internal structure and surface texture of received samples, as well as the models for the description of their formation processes; also there have been studied radiation-optic properties of samples of lithium and sodium fluorides of different dimension, and the processes of defect-forming and evolution of excitations in them under different radiation influences (photo, UV-synchrotron, X-ray, electron, ion exposures) have been investigated, the influence of the temperature on the processes of defects and excitations transformation in crystals has been determined, and the basics of directional radiation modification of luminescent-optic properties of LiF and NaF crystals have been developed, as well. There have been developed and patented the new materials and new scintillation and detector storage devices of ionizing radiation on the basis of crystal fibers, planar and fiber heterostructures.

Т.Королева