

**Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет – УПИ»**

**Посвящается светлой памяти
профессора *А. А. Алыбакова***

***А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов,
Т. С. Королева, Б. В. Шульгин***

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОБЪЕМНЫХ,
ВОЛОКОННЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ LiF И NaF**

**Екатеринбург
2006**

УДК 539.21:539.12.04

ББК 22.379.34

Л 94

Научный редактор: проф., д-р физ.-мат. наук *М. М. Кидибаев*

Рецензенты: проф., д-р физ.-мат. наук *А. Е. Никифоров*

проф., д-р физ.-мат. наук *В. И. Соколов*

А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Б. В. Шульгин

Л 94 **Люминесценция 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, 2006. 304 с.

ISBN 5-321-00833-7

В настоящую монографию вошли результаты работ по выращиванию и сравнительному исследованию радиационных и люминесцентно-оптических свойств объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов фторида лития и фторида натрия. Затрагиваются аспекты практического применения этих перспективных оптических материалов в технике детектирования ионизирующих излучений и оптоэлектронных устройствах.

Работа выполнена при поддержке Центра детекторных технологий (Россия), фирмы «Fibercryst» (Франция), в рамках гранта «Университеты России» (УР.02.01.433), гранта НАТО (PST.EAP.CLG 980674), гранта РФФИ (проект 06-08-06034) и совместной российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (фонд CRDF REC-005: грант ЕК-005-X1 Уральского научно-образовательного центра «Перспективные материалы»).

ISBN 5-321-00833-7

УДК 539.21:539.12.04

ББК 22.379.34

© ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет – УПИ», 2006

© ООО «Центр детекторных технологий», 2006

© Авторы, 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Кристаллы фторидов лития и фторидов натрия нашли широкое применение в качестве оптических материалов многофункционального назначения. Они известны своей высокой прозрачностью в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), а потому пригодны для использования в качестве матриц для ВУФ-лазеров и ВУФ-сцинтилляторов. Они обладают высокой прозрачностью в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра (до 10–12 мкм) и могут быть использованы в приборах ночного видения или в качестве активных сред для инфракрасных лазеров, в частности для лазеров на центрах окраски. Кристаллы LiF и NaF широко применяются в дозиметрической технике в качестве рабочих веществ для термолюминесцентных и термоэкзоэмиссионных дозиметров (ТЛД и ТЭЭ-детекторов) гамма-, нейтронного и бета-излучения. Известны эти соединения и как люминесцентные индикаторы, как среды для записи и хранения информации. Благодаря простоте кристаллического строения LiF и NaF используются в качестве модельных объектов физики твердого тела для расчета электронной структуры собственных и примесных дефектов и идеальных кристаллических решеток.

Технология выращивания кристаллов фторида лития и фторида натрия методом перетяжек, разработанная *Г. Ф. Добржанским* в Институте кристаллографии РАН, была внедрена в конце 70-х годов прошлого века в Институте физики Национальной академии наук Кыргызстана (ИФ НАН) в лаборатории *А. А. Алыбакова*. С тех пор эти кристаллы стали важными объектами исследования кыргызских физиков. Этим объектам (методам их выращивания и исследованию их свойств) посвящены три монографии, написанные сотрудниками ИФ НАН Кыргызстана (см. библиографические ссылки [90–92]).

В рамках соглашения о совместных исследованиях, проводимых сотрудниками Института физики НАН КР и сотрудниками Уральского государственного технического университета, был начат цикл совершенно новых работ по синтезу и исследованию низкоразмерных волоконных и нанокристаллических структур, а также тонкослойных гетероструктур на базе соединений LiF и NaF. Эти работы были поддержаны научными грантами и выполнены авторами с использованием экспериментальных установок Уральского государственного технического университета – УПИ, Института электрофизики УрО РАН (Россия, г. Екатеринбург), Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Россия, г. Екатеринбург), Лионского университета (Франция, г. Лион), станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB, DESY (Германия, г. Гамбург), фирмы Fibercryst (Франция, г. Лион) и Центра детекторных технологий (Россия, г. Екатеринбург). В результате выполнения работы были синтезированы низкоразмерные гомогенные и гетерогенные структуры, исследованы их радиационно-оптические свойства, на уровне изобретений предложены новые технические решения. Результаты работы опубликованы в ведущих российских и зарубежных периодических изданиях, представлены на нескольких международных конференциях. Объем полученных материалов по данной тематике уже достиг уровня, когда требуется его обобщение и издание в виде отдельной монографии. Такая монография и предлагается на суд читателю.

Научный редактор,
д-р физ.-мат. наук



М. М. Кидибаев

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АЛЭ	– автолокализованный экситон
ВУФ	– вакуумный ультрафиолет
ВЭЭ	– взрывная электронная эмиссия
ИК	– инфракрасный диапазон
ИКЛ	– импульсная катодолюминесценция
КЛ	– катодолюминесценция
КЭЭ	– критическая электронная эмиссия
НАН	– Национальная академия наук
НИИЯФ МГУ	– Научно-исследовательский институт ядерной физики им. <i>Д. В. Скобелицина</i> Московского государственного университе- та им. <i>М. В. Ломоносова</i>
РАН	– Российская академия наук
РЛ	– рентгенолюминесценция
СВЛ	– спектр возбуждения люминесценции
СЛ	– спектр люминесценции
ТВЭЭ	– терморadiационно-стимулированная взрывная электронная эмиссия
ТСЛ	– термостимулированная люминесценция
ТСЭЭ	– термостимулированная экзоэлектронная эмиссия
УГТУ–УПИ	– Уральский государственный технический университет – УПИ
УФ	– ультрафиолетовый диапазон
ФЛ	– фотолюминесценция
ЭПДС	– эффект памяти дефектного состояния

LHPG	– Laser Heated Pedestal Growth (метод лазерного разогрева)
μ -PD	– Micro Pulling Down (метод микровытягивания)

Координаты:

$\{x, y, z\}$	– прямоугольные (декартовы)
$\{r, \varphi, z\}$	– цилиндрические

Фундаментальные физические константы:

e	– элементарный заряд ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл)
g	– ускорение свободного падения ($9,81$ м/с ²)
k_B	– постоянная <i>Больцмана</i> ($1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К)
N_A	– постоянная <i>Авогадро</i> ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹)
r_B	– первый боровский радиус ($0,529 \cdot 10^{-10}$ м)
σ_{CB}	– постоянная <i>Стефана – Больцмана</i> ($5,671 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м ² ·К ⁴))

Переменные величины:

A	– атомарная масса, кг/моль
A_{BM}	– коэффициент в выражении потенциала близодействующего отталкивания, записанного в форме <i>Борна – Майера</i> , Дж
A_{BV}	– коэффициент в выражении потенциала взаимодействия <i>Ван-дер-Ваальса</i> , Дж·м ⁶
a	– активность примеси, моль/м ³
B	– доля разорванных связей
c	– удельная (массовая) теплоемкость, Дж/(кг·К)
C	– концентрация, шт/м ³
$C_{11}, C_{12},$ C_{44}	– упругие постоянные, Па
D	– коэффициент диффузии, м ² /с
d	– постоянная решетки, м

d_x, d_y, d_z	– параметры решетки, м
E	– напряженность электрического поля, В/м
F	– сила, Н
FOM	– FOM -фактор
$f_{\text{роста}}$	– скорость роста кристалла, м/с
G	– свободная энергия <i>Гиббса</i> , Дж
H	– высота (глубина) тигля, м
h	– коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
I	– потенциал ионизации, Дж
J	– поток частиц, м ⁻² с ⁻¹
j	– плотность тока, А/м ²
K_0	– коэффициент равновесного распределения примеси
$K_{\text{эф}}$	– эффективный коэффициент распределения примеси
$k_{\text{погл}}$	– коэффициент поглощения, м ⁻¹
$k_{\text{упр}}$	– коэффициент упругости, Н/м
m	– масса, кг
M	– молярная масса, кг/моль
N	– количество, шт
n	– коэффициент преломления среды
P	– давление, Па
p	– импульс, кг·м/с
Q	– мощность, Вт
q	– заряд, Кл
R, r	– радиус, м
$r_{\text{ТФ}}$	– радиус <i>Томаса – Ферми</i> , м
S	– площадь, м ²
T	– температура, К
t	– время, с
V	– объем, м ³
v	– скорость, м/с
W	– энергия, Дж
(dW/dx)	– удельные потери энергии излучения, Дж/м
X	– степень пересыщения
Y	– выход рассеяния
Y_{min}	– минимальный выход обратного рассеяния
Z	– атомный номер

α	– коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К)
β	– безразмерная скорость ($\beta = v/c$)
γ	– число степеней свободы
δ	– толщина, м
ε	– степень черноты
$\varepsilon_0, \varepsilon_\infty$	– диэлектрические постоянные
ζ	– доля, безразмерный коэффициент
η	– количество, шт
θ	– угол, радиан
Λ	– коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
λ	– длина волны излучения, м
μ	– коэффициент поверхностного натяжения, Н/м
μ_e	– подвижность электронов, м ² /(В·с)
ν	– частота, Гц
Ξ	– удельная поверхностная энергия, Дж/м ²
ξ	– удельная теплота кристаллизации, Дж/кг
ρ	– плотность вещества, кг/м ³
σ	– сечение рассеяния, м ⁻²
Φ	– поток энергии, Вт/(м ² с)
φ	– угол, радиан
χ	– доля, безразмерный коэффициент
Ψ	– вероятность
ψ	– угол, радиан
Ω	– телесный угол,стерадиан
ω	– источник, Вт/м ³

Значения фундаментальных физических констант и условные обозначения переменных величин взяты из [1] и соответствуют рекомендациям Международной организации по стандартизации (ИСО), Международной электротехнической комиссии (МЭК), Международного союза чистой и прикладной физики (МСЧПФ), Международного союза чистой и прикладной химии (МСЧПХ), Международной комиссии по освещению (МКО).

Кристаллы фторида лития и фторида натрия известны как эффективные функциональные оптические материалы [2–25]. Они используются для светотехнических целей [26], как среды для записи и хранения информации, в том числе голограмм [27–29], как лазерные среды [3, 9, 30, 31] и как радиационно-чувствительные материалы для создания детекторов ионизирующих излучений [32–45], в частности термoluminescentных детекторов ТЛД-100 на основе LiF:Mg,Ti [46].

Интерес к фторидам LiF и NaF возрос в связи с успешными экспериментами по активации их ионами урана [11, 47–89]. Пионерскими работами в этом направлении были работы *У. А. Рансимена* [11, 47], *П. П. Феофилова* [48, 49] и *А. А. Каплянско* [52–54, 79]. Этим системам были посвящены три монографии, выпущенные школой *А. А. Алыбакова* [90–92]. В этих монографиях систематизированы сведения по объемным активированным кристаллам LiF:Me и NaF:Me (где Me – в основном U), известным к моменту их выхода в свет [93–319]. Отметим основные сведения из этих обзоров-монографий.

Метод выращивания объемных кристаллов фторида лития и фторида натрия высокого качества был разработан в Институте кристаллографии РАН *Г. Ф. Добржанским* [320] (усовершенствованный метод *Киропулоса* – метод перетяжек), внедрен затем в Институте физики НАН Кыргызстана [91], где составы LiF и NaF выращивались и активировались d -элементами [93–104] или ионами урана [11–89] с соактиваторами [105–116], что влияло на образование и устойчивость центров окраски в них [117–167]. Поскольку составы LiF и NaF являются удобными модельными объектами с простой кубической структурой, для них детально была изучена зонная структура, зонные модели и структура электронных возбуждений, включая возбуждения

ВУФ-диапазона [168–204]. Особое внимание было уделено радиационно-оптическим характеристикам объемных кристаллов фторида лития и фторида натрия [205–241], а также термолюминесцентным [32–45, 242–272] и сцинтилляционным [273–278] свойствам этих составов.

Основное внимание в настоящей монографии уделено результатам исследования новых низкоразмерных (планарных, волоконных и наноразмерных) кристаллических структур на базе соединений фторида лития и фторида натрия. Известные сведения о свойствах объемных кристаллов LiF и NaF рассматриваются здесь как базовые при анализе свойств низкоразмерных образцов. Недостаток данных о традиционных составах на основе LiF и NaF, применяемых в качестве ТЛД-систем или лазерных матриц, скомпенсирован нами весьма полной библиографией по этим вопросам. В настоящей монографии акцент сделан только на новых результатах, полученных авторами за последние 5 лет [321–412].

Монография построена в рамках системного подхода «синтез – структура – свойства – применение». В ней проведен законченный цикл исследований процессов роста, радиационно- и термостимулированных процессов в кристаллах фторидов лития и натрия различной размерности. Достаточно убедительно показано, что кристаллы фторида лития и фторида натрия в объемной, волоконной и наноразмерной формах являются перспективными оптическими материалами: на их базе возможно создание высокоэффективных оптоэлектронных и детектирующих устройств нового поколения для регистрации ионизирующих излучений, что подтверждено патентами РФ [396–410].

Авторы выражают благодарность *В. Н. Багаеву, А. Н. Вараксину, Е. Г. Голикову, Б. К. Джолдошову, М. Г. Иванову, К. В. Ивановских, Р. М. Кадушникову, Ф. М. Клинову, В. С. Кортovu, А. В. Кружалову, В. С. Куликаускасу, В. Б. Малкову, Ф. Г. Нешову, В. Л. Петрову, В. В. Платонову, А. А. Пупышеву, А. И. Слесареву, О. А. Кайгородовой, В. И. Соломонову, В. Н. Стрекаловскому, Ю. А. Ушакову, Е. В. Черепановой, В. А. Чернышеву, Е. С. Шлыгину, Ю. Р. Яковлеву*, коллегам из дальнего зарубежья *К. Педрини (Ch. Pedrini), Ж.-М. Фурмиге (J.-M. Fourmigue), К. Лебу (K. Lebbou), Б. Омефёй (B. Hautefeuille), Д. Перродену (D. Perrodin), Л. Гросвале (L. Grosvalet), Г. Циммереру (G. Zimmerer)* за помощь в совместных исследованиях и подготовке настоящей монографии.

Глава 1

ОБЪЕМНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ

В настоящей главе изложены общие сведения о процессах кристаллизации расплавов и роста кристаллов. Приведена классификация известных бестигельных и тигельных методов выращивания кристаллов из стехиометрических расплавов, растворов и паров (газовой фазы), в частности, метод гарнисажа, *Наккена – Киропулоса*, *Чохральского*, *Чалмерса*, *Бриджмена – Стогбаргера*, плавающей зоны и др. Особое внимание уделено методу *Киропулоса*, поскольку именно этим методом в Институте физики Национальной академии наук Кыргызстана были получены все предоставленные нам для исследования эталонные объемные образцы, используемые нами в качестве образцов сравнения при исследовании свойств кристалловолокон и нанокристаллов. Более того, кристаллы, выращенные методом *Киропулоса*, служили исходным материалом при получении низкоразмерных образцов и планарных гетероструктур.

В главу включены также разделы, посвященные исследованию структуры кристаллов и вхождению примесей в решетку кристалла. Рассмотрен метод резерфордовского обратного рассеяния как инструмент исследования структуры объемных образцов. Описаны расширенные возможности метода при применении эффекта каналирования. Проведен подробный анализ нескольких объемных кристаллов. Предложена оценка уровня предельной концентрации нерегулярных примесей в кристаллах.

1.1. Рост монокристаллов

1.1.1. Общие сведения

Процесс кристаллизации включает в себя два основных этапа [413–439]: образование зародышей (центров кристаллизации) и собственно рост кристаллов. Для его протекания необходимо, чтобы исходная фаза (расплав, раствор, пар) являлась пересыщенной по отношению к новой твердой фазе. Пересыщение может быть достигнуто различными путями, например понижением температуры расплава, испарением растворителя, уменьшением давления в системе.

Согласно термодинамической теории *Гиббса* [414], как только зародыш превысит критическую величину, кристаллизация на его поверхности станет самопроизвольной, поскольку она будет сопровождаться уменьшением энергии *Гиббса* ΔG . Величина ΔG зависит от степени пересыщения X (удельного изменения концентрации, давления и т. д.) и объема V зародыша [415]:

$$\Delta G = \frac{16}{3} \pi \mu^3 \left(\frac{V}{k_B T \ln X} \right)^2, \quad (1.1)$$

где μ – коэффициент поверхностного натяжения; T – температура системы; k_B – постоянная *Больцмана*. Из формулы (1.1) видно, что при отсутствии пересыщения ($X \ll 1$) работа по зародышеобразованию становится бесконечно большой и самопроизвольная кристаллизация становится невозможной. Для сохранения равновесия с исходной фазой зародыш при постоянном объеме V должен принимать форму, отвечающую минимуму свободной энергии [414, 415]:

$$\sum_i \Xi_i S_i \xrightarrow{V=\text{const}} \min, \quad (1.2)$$

где Ξ_i – удельная поверхностная энергия i -й грани; S_i – площадь поверхности i -й грани. В условиях пересыщения эта функция имеет максимум, отвечающий критическому значению объема зародыша $V_{\text{кр}}$. Если

$V > V_{кр}$, то $\Delta G < 0$, и процесс кристаллизации протекает самопроизвольно. В противном случае, $\Delta G > 0$, – зародыши являются неустойчивыми.

Известно [416], что интенсивность образования зародышей (их количество, возникающее в единице объема в единицу времени) равна

$$\frac{d^2N}{dVdt} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{16}{3} \pi \frac{\mu^3 V^2}{k_B^3 T^3 \ln^2 X}\right), \quad (1.3)$$

т. е. определяется температурой T , поверхностным натяжением μ и степенью пересыщения X . В реально существующих системах зависимость интенсивности образования зародышей от степени пересыщения имеет явно выраженный максимум [415]: при малых значениях X интенсивность образования зародышей ограничивается кинетикой зарождения новой фазы, а при высоких значениях X – высокой вязкостью среды, т. е. низкой подвижностью частиц. Механизм доставки частиц к участку кристаллизации на разных стадиях может быть различным – флуктуационным, диффузионным, конвективным. Согласно [417] скорость роста кристаллов определяется главным образом объемной диффузией и реакцией на межфазной границе кристалл – исходная среда. Поскольку скорость диффузии определяется законом *Фика*

$$\frac{dN}{dt} = DS \operatorname{grad} C, \quad (1.4)$$

где D – коэффициент диффузии; S – площадь растущей поверхности, то и скорость роста кристаллов определяется той же величиной.

Процесс кристаллизации усложняется при наличии примесей. Равновесное распределение примеси в объеме кристалла описывается уравнением *Лодиза – Паркера* [417]

$$K_0 = \frac{a_{\text{ТВ(равн)}}}{a_{\text{Ж(равн)}}}, \quad (1.5)$$

где K_0 – равновесный коэффициент распределения примеси; $a_{\text{ТВ(равн)}}$ и $a_{\text{Ж(равн)}}$ – равновесная активность примеси в твердой и жидкой фазах.

В случае малых скоростей роста коэффициент K_0 может быть заменен эффективным коэффициентом распределения $K_{\text{эф}}$:

$$K_0 \approx K_{\text{эф}} = \frac{C_{\text{ТВ(ист)}}}{C_{\text{Ж(ист)}}}, \quad (1.6)$$

где $C_{\text{ТВ(ист)}}$ и $C_{\text{Ж(ист)}}$ – концентрация примеси в твердой и жидкой фазах.

Самоорганизация процесса кристаллизации сводится к следующему [415]. Если $K_{\text{эф}} < 1$ (или $C_{\text{ТВ(ист)}} < C_{\text{Ж(ист)}}$), то жидкость на участке, примыкающем к кристаллу, будет обогащена примесным компонентом по сравнению с его содержанием в основном объеме жидкости. Кристалл в этом случае как бы отталкивает примесь – диффузионный поток примеси направляется от фазовой границы кристалл – жидкость в сторону жидкости. Противоположное направление имеет диффузионный поток примеси при $K_{\text{эф}} > 1$, т. е. в том случае, когда концентрация примеси у фазовой границы кристалл – жидкость ниже, чем в основном объеме жидкости (кристалл обогащается примесным компонентом). В процессе роста кристалла распределение примеси между твердой и жидкой фазами меняется, поэтому величина $K_{\text{эф}}$ зависит от скорости роста грани кристалла $f_{\text{роста}}$, коэффициента диффузии примеси в жидкости $D_{\text{пр}}$ и толщины диффузионного слоя δ . Согласно [423] в этом случае

$$K_{\text{эф}} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp\left(-\frac{f_{\text{роста}} \delta}{D_{\text{пр}}}\right)}. \quad (1.7)$$

Выражение (1.7) указывает на то, что распределение примесей в исходном объемном кристалле и полученном из него путем высокотемпературной перекристаллизации низкоразмерном (волоконном или наноразмерном) кристалле может быть различным.

1.1.2. Модели роста кристаллов

Участвующие в строении кристалла ионы, атомы, молекулы образуют устойчивую пространственную решетку с периодически повторяющимися рядами, ячейками, сетками. Рост кристалла можно предста-

вить как упорядоченное выстраивание таких аналогичных ионов, атомов или молекул на его поверхности.

Существуют различные количественные теории роста кристаллов [415]. Первая из них была разработана на термодинамической основе *Дж. Гиббсом* [414]. Согласно *Гиббсу* кристалл находится в равновесии с окружающей средой и принимает форму, отвечающую минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме. Рост грани начинается скачкообразно, путем образования на ней двумерного зародыша. Образование двумерных зародышей происходит в подвижном абсорбционном слое, непосредственно контактирующем с поверхностью кристалла и находящемся в равновесии с ней и маточной средой (*П. Кюри* [424], *Ю. В. Вульф* [425], *М. Фолмер* [426]). Более поздняя теория роста кристаллов была разработана в рамках молекулярно-кинетического подхода (*Коссель – Странский* [427–429]), учитывающего атомно-молекулярные качества поверхности кристалла. Существует также теория роста, учитывающая особенности непрерывного присоединения отдельных частиц по всей несингулярной шероховатой поверхности кристалла, равномерно покрытой изломами (теория нормального роста [430–432]).

Следуя *В. С. Балицкому* и *Е. Е. Лисициной* [415], отметим влияние примесей на рост кристаллов. Согласно термодинамической и молекулярно-кинетической теориям роста для идеальных кристаллов любая идеальная кристаллическая грань растет благодаря наличию на ней ступеньки. Когда, завершив слой, ступенька исчезает, рост приостанавливается до возникновения двумерного зародыша, формирующего новую ступеньку для роста. Вероятность образования зародышей для идеальных систем сильно зависит от пересыщения, она имеет заметную величину при пересыщениях выше 25–50%. Однако это справедливо лишь для идеальных кристаллов. Реальные кристаллы растут с заметными скоростями при пересыщении 1% и ниже. Это нашло объяснение в дислокационной теории [433–435]. Согласно этой теории поверхности плотноупакованных граней содержат неисчезающие в процессе роста ступеньки, связанные с винтовыми дислокациями, образующими спирали роста (рис. 1.1). Необходимость образования двумерных зародышей отпадает, и кристаллы растут при малых пересыщениях.

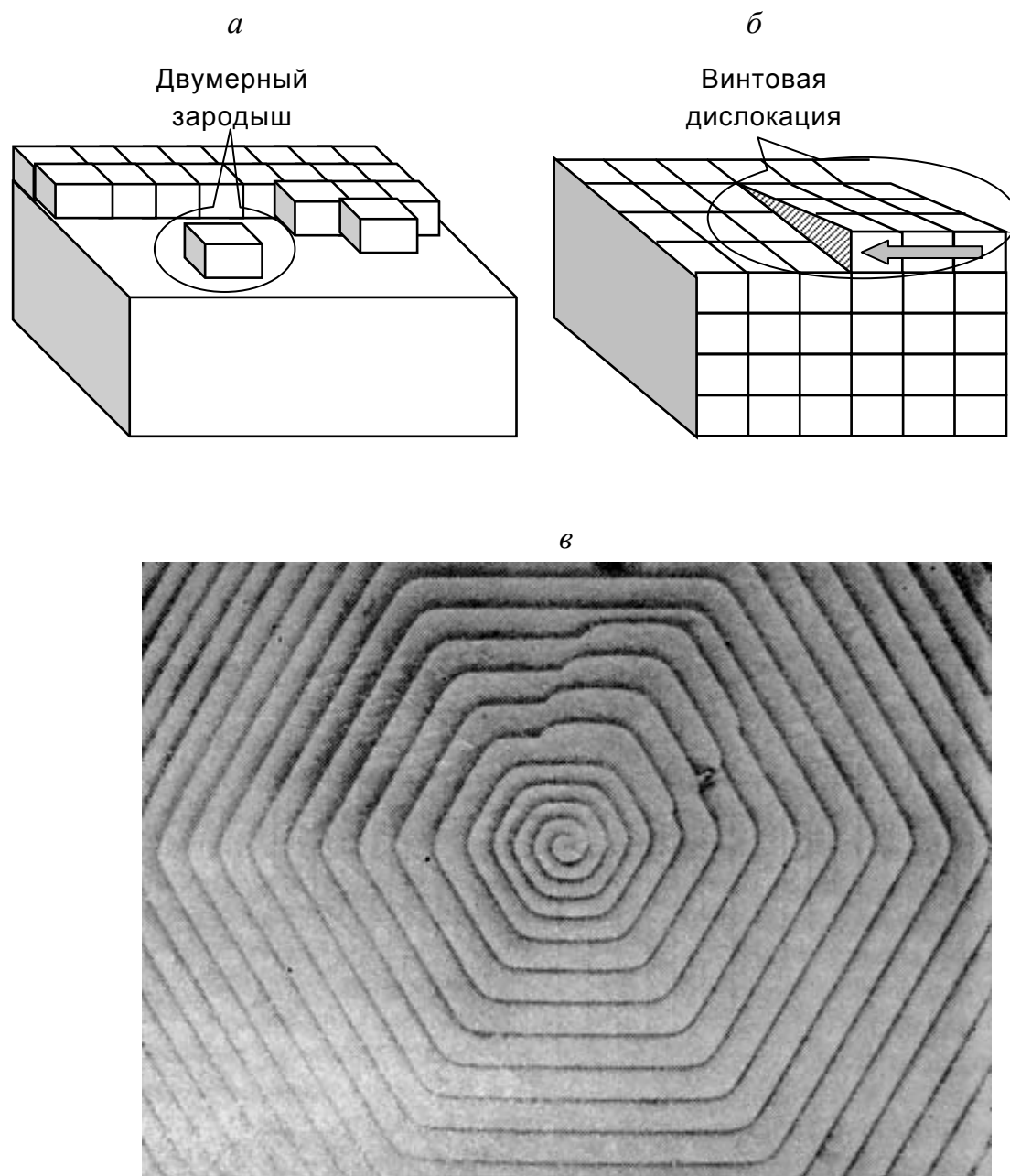


Рис. 1.1. Схемы роста кристаллов: а – двумерные зародыши (по В. Косселю); б – винтовые дислокации (по В. Балицкому); в – микрофотография [438] гексагональной спирали роста в кристалле SiC (высота ступеньки – 16,5 нм)

В целом же механизмы роста реальных кристаллов более сложны, чем в упомянутых модельных представлениях и требуют специального анализа, однако физико-химические основы процесса кристаллизации для них являются общими.

1.2. Методы выращивания монокристаллов

1.2.1. Обзор методов выращивания

Существует множество классификаций методов синтеза и выращивания кристаллов [415–422]. Все они в той или иной степени основываются на фазовом состоянии и компонентном составе исходной среды, а также на характере движущей силы процесса. Это методы выращивания кристаллов из стехиометрических расплавов, растворов и паров (газовой фазы). Для объектов, которым посвящена настоящая монография, наиболее подходящими методами выращивания являются методы выращивания из стехиометрических расплавов, когда исходный материал в начале расплавляют, а затем кристаллизуют при надежно контролируемых условиях. В зависимости от способов создания температурного градиента (или отвода тепла от растущего кристалла), а также в зависимости от того, ведется кристаллизация в тигле или без тигля, различают несколько типов методов (классификация *В. С. Балицкого* и *Е. Е. Лисициной* [415]) – рис. 1.2.

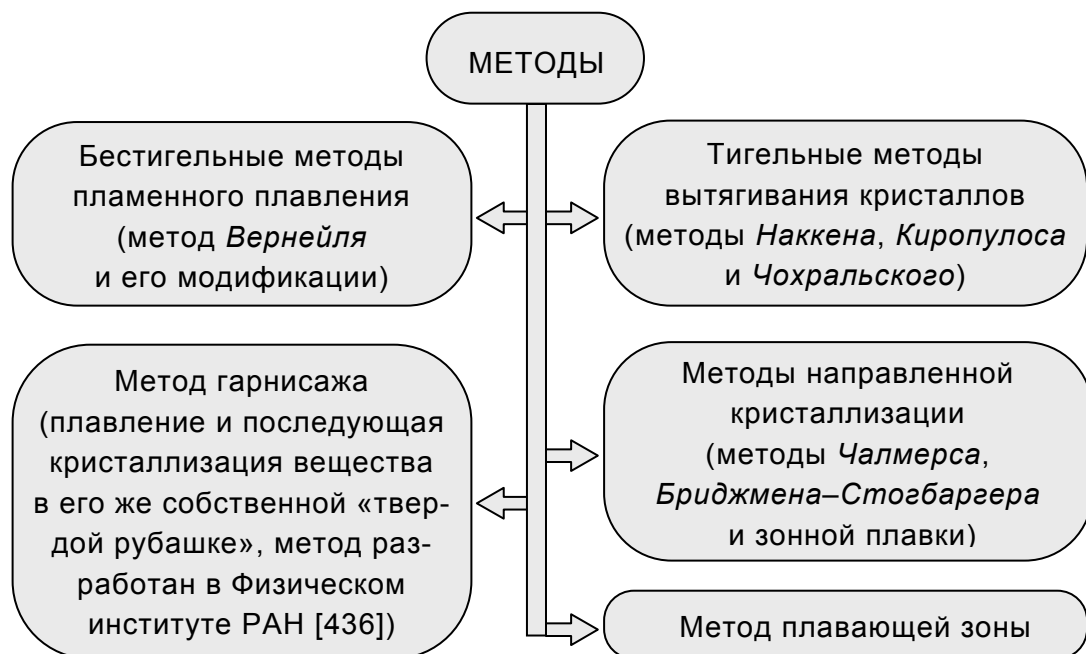


Рис. 1.2. Типы методов выращивания объемных кристаллов

Тигельные методы берут начало от разработок *Р. Наккена* [419, 437], который показал, что при соприкосновении охлажденного металлического стержня с поверхностью расплава на участке соприкосновения возникает локальное переохлаждение и начинается рост кристаллов. Используя идею *Наккена*, в 1926 году *С. Киропулос* разработал метод [439], получивший наиболее широкое распространение при выращивании кристаллов галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Похожая идея используется и в современном методе вытягивания волоконных кристаллов – методе Micro Pulling Down (см. гл. 2).

Поскольку объемные кристаллы $(\text{Li,Na})\text{F:Me}$, исследуемые в настоящей работе, были выращены методом *Киропулоса*, далее кратко остановимся на нем и его модификации – методе перетяжек, который был предложен *Г. Ф. Добржанским* [320].

1.2.2. Метод Киропулоса

В классическом методе *Киропулоса* в расплав, находящийся в тигле и нагретый примерно на 150°C выше температуры плавления, осторожно вводится холодильник, представляющий собой охлаждаемую проточной водой (воздухом) металлическую трубку (рис. 1.3).

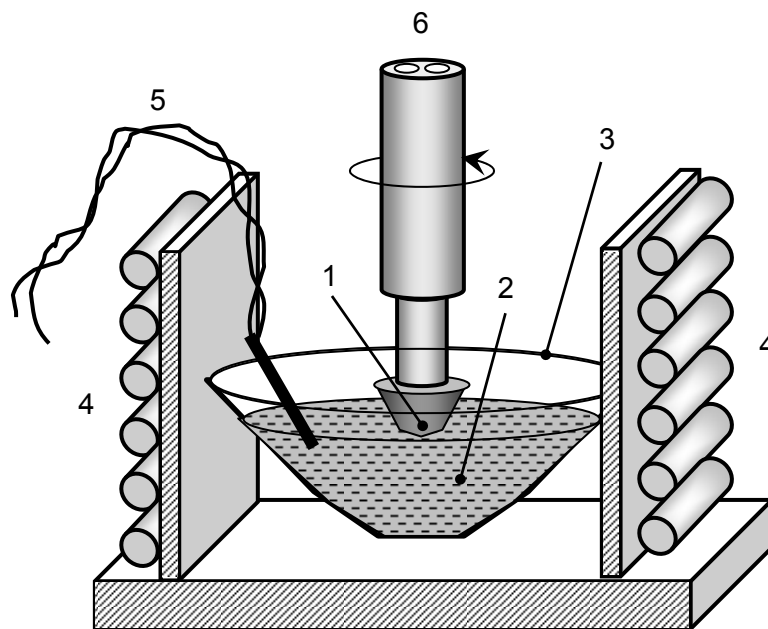


Рис. 1.3. Установка для выращивания кристаллов методом *Киропулоса*: 1 – затравка; 2 – расплав; 3 – тигель; 4 – электронная грелка; 5 – термопара; 6 – держатель, охлаждаемый водой

Расплав, находящийся в контакте с держателем, охлаждается. В результате на конце держателя начинает образовываться поликристаллический сферолит. Он извлекается из расплава так, что создаются условия для геометрического отбора зародыша, на котором и выращивается монокристалл. Для полученных методом *Киропулоса* кристаллов характерно большое отношение диаметра к высоте.

Распределение температуры в растущем кристалле с учетом того, что кристалл движется вдоль оси OZ (рис. 1.4), в цилиндрических координатах $\{r, \varphi, z\}$ описывается уравнением [440]:

$$\Lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - c \rho f_{\text{роста}} \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad (1.8)$$

где Λ – коэффициент теплопроводности; $T = T(r, z)$ – температура кристалла в точке (r, z) ; c – удельная теплоемкость; ρ – объемная плотность кристалла; $f_{\text{роста}}$ – скорость роста.

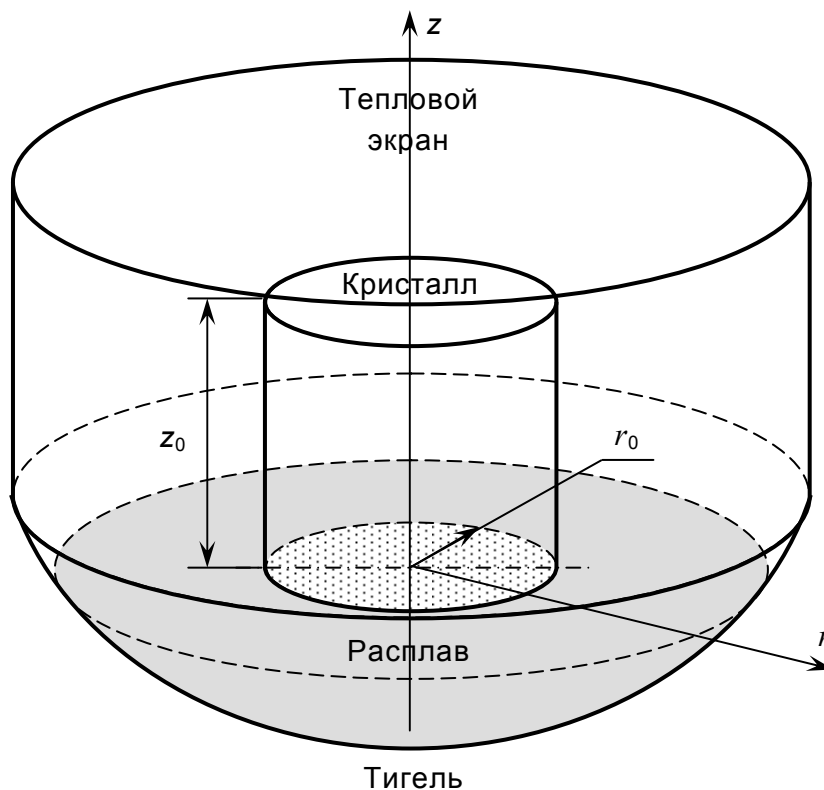


Рис. 1.4. Схематическое изображение тепловой системы при росте кристаллов по методу *Киропулоса*

Граничные условия к уравнению (1.8) в соответствии с рис. 1.4 записываются следующим образом:

– на оси симметрии

$$\partial T / \partial r \Big|_{r=0} = 0; \quad (1.9)$$

– на границе раздела кристалл – расплав

$$T \Big|_{z=0} = T_{\text{пл}}, \quad (1.10)$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления (кристаллизации);

– на боковой поверхности кристалла

$$\Lambda(\partial T / \partial r) \Big|_{\substack{r=r_0 \\ 0 \leq z \leq z_0}} = - \sum_i \varepsilon_{\text{кр}} \varepsilon_i \sigma_{\text{СБ}} (T^4 - T_i^4) + \alpha(T - T_3), \quad (1.11)$$

где i – индекс объекта теплообменного процесса (1 – расплав; 2 – тигель; 3 – атмосфера; 4 – экран); $\varepsilon_{\text{кр}}$ – степень черноты кристалла; ε_i – степень черноты объекта ($\varepsilon_3 = 1$); $\sigma_{\text{СБ}}$ – постоянная *Стефана – Больцмана*; α – коэффициент теплопроводности воздуха; T_i – температура объекта. Первый член в правой части уравнения (1.11) связан с излучательным теплообменом, второй член – с теплоотдачей конвекцией;

– на верхней торцевой части кристалла

$$\Lambda(\partial T / \partial r) \Big|_{\substack{z=z_0 \\ 0 \leq r \leq r_0}} = - \sum_i \varepsilon_{\text{кр}} \varepsilon_i \sigma_{\text{СБ}} (T^4 - T_i^4) + \alpha(T - T_3), \quad (1.12)$$

где $i = 3, 4$ – в отличие от случая теплообмена через боковую поверхность (формула (1.11)) в теплообмене через верхний торец кристалла принимают участие только атмосфера и тепловой экран;

– на стенке тигля

$$T = T_{\text{т}}, \quad (1.13)$$

где $T_{\text{т}}$ – температура тигля.

Решение уравнения (1.8) с граничными условиями (1.9)–(1.13) можно найти численными методами, если предположить, что температура на боковой поверхности кристалла изменяется линейно. В работе [440] также показана возможность решения уравнения (1.8) и для нелинейной зависимости $T(z)$. Распределение температурного поля $T(r, z)$ при этом близко к распределению в случае линейных граничных условий. Качественно вид функции $T(r, z)$ показан на рис. 1.5.

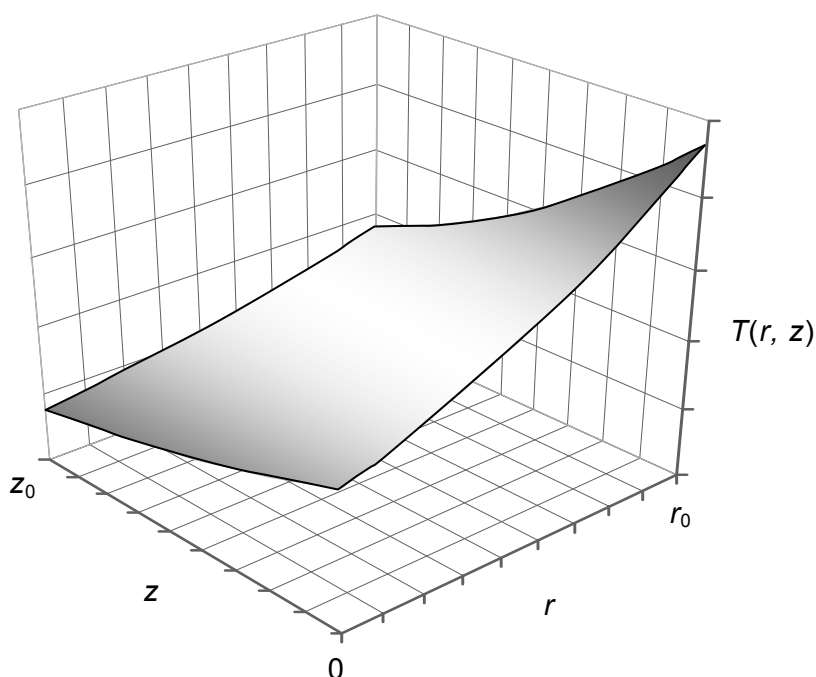


Рис. 1.5. Распределение температурного поля $T(r, z)$ в кристалле при росте по методу *Киропулоса*

Для выращивания ионных кристаллов с малой плотностью дислокаций *Г. Ф. Добржанским* был разработан метод ступенчатого роста (модифицированный метод *Киропулоса*, или метод «перетяжек») [320]. В этом способе затравка с выращиваемым кристаллом периодически поднимается, и рост идет ступенчато: при каждом очередном погружении происходит кристаллизация расплава на образце как на затравке. Основанием при разработке этого метода послужили следующие соображения. При выращивании кристалла из расплава в растущий кристалл переходят дислокации, существующие в затравке. Дислокационные ли-

нии распространяются во все стороны и заканчиваются на боковой поверхности кристалла. При каждом подъеме с расплавом будет соприкасаться нижняя часть кристалла с меньшим числом дислокационных линий, поэтому при последующем погружении в кристалл перейдет меньшее количество дислокаций.

Методом перетяжек на воздухе в платиновом тигле были выращены все описываемые в настоящей работе объемные образцы фторида лития и фторида натрия: кристаллы $(\text{Li,Na})\text{F}$ с примесями U, Ti, Pb, Zn, Cu, Li, Na, Sr, Sc, Ce, Eu (на уровне 0,001–0,5 мол.% по шихте) или их комбинациями. Это было сделано в Институте физики Национальной академии наук Кыргызстана под руководством *А. А. Алыбакова* и *М. М. Кидибаева*.

Примеси добавлялись в шихту в виде: уран – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; титан – TiO_2 ; свинец – PbF_2 ; цинк – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; медь – $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; литий – LiF ; натрий – NaF ; стронций – SrF_2 ; скандий – Sc_2O_3 ; церий – CeCl_3 ; европий – Eu_2O_3 [91]. Внешний вид некоторых объемных образцов показан на рис. 1.6–1.8.

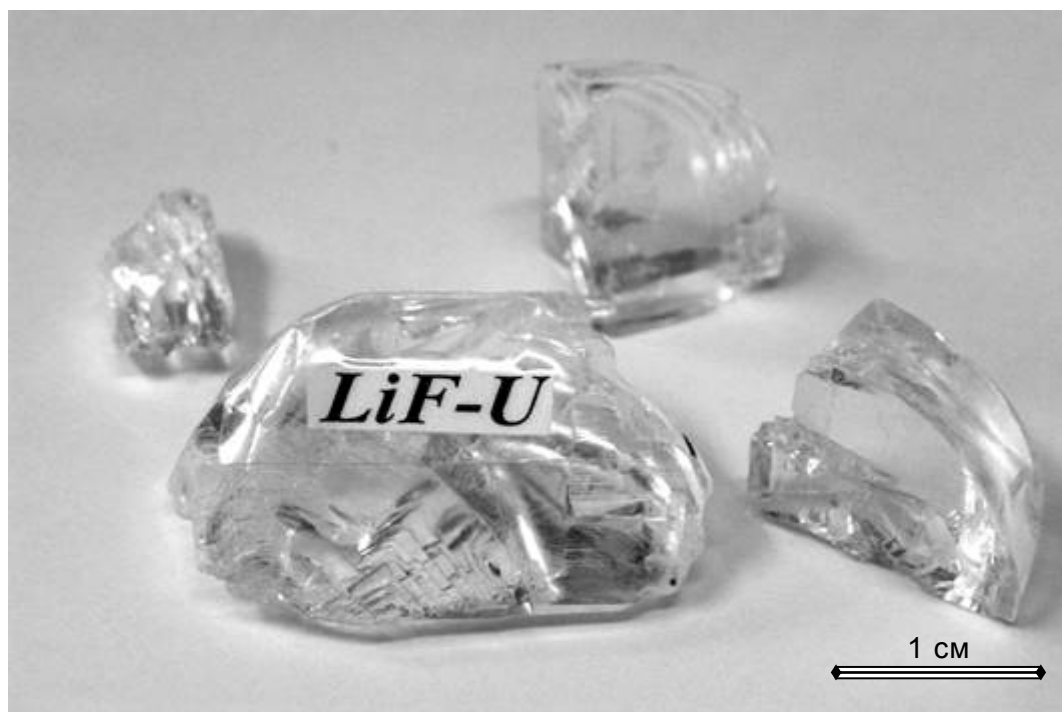


Рис. 1.6. Объемные кристаллы LiF:U , выращенные методом *Киропулоса*

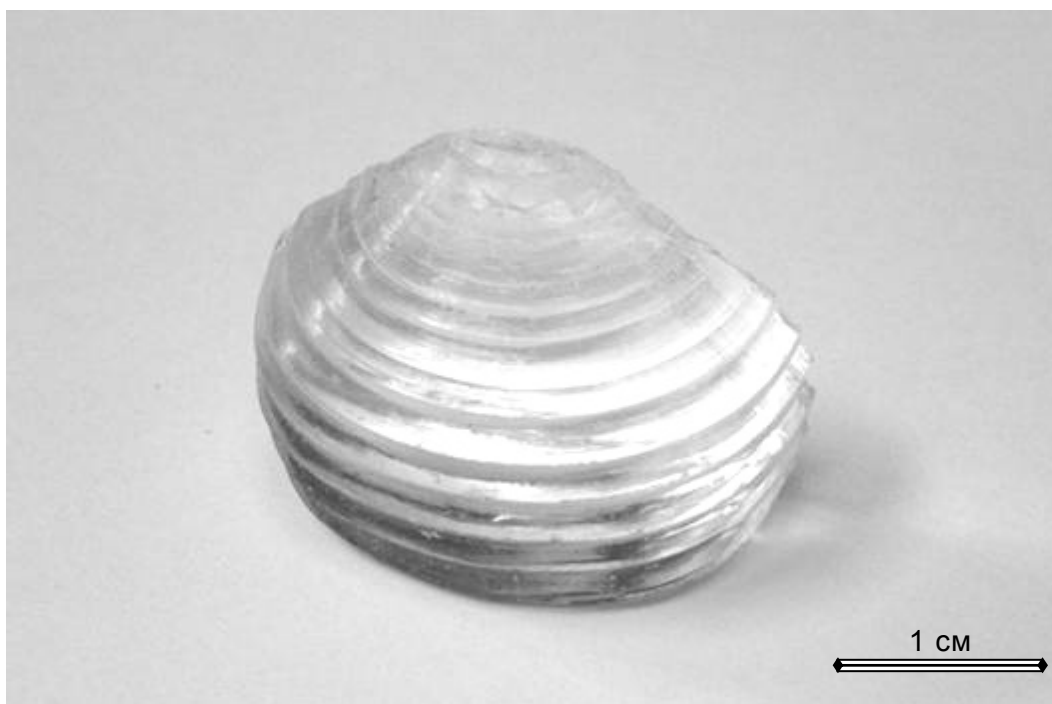


Рис. 1.7. Половина були объемного кристалла NaF, выращенного методом *Кирпулоса*

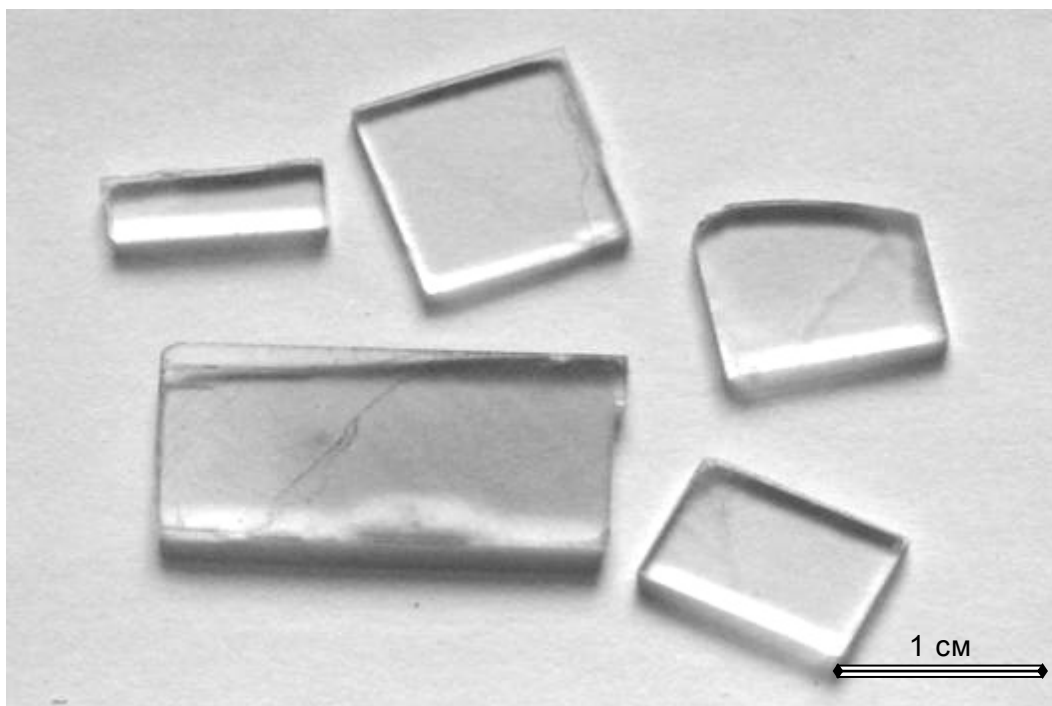


Рис. 1.8. Образцы в виде пластин, выколотые из були объемного кристалла NaF, выращенного методом *Кирпулоса*

1.3. Состав и местоположение примесей

Одним из методов исследования внутренней структуры кристаллов является ядерно-физический метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР), позволяющий определять состав (тип, концентрацию, распределение концентрации атомов с глубиной) и структуру (вхождение атомов в регулярные позиции кристаллической решетки) вещества [91, 441, 442]. Безусловно, есть и другие возможности для определения состава твердых тел, однако не всегда их результаты являются более точными, а практическая реализация – более простой. Например, для определения глубинного распределения концентрации атомов можно применять радиохимический метод послойного травления, но в отличие от него метод РОР является неразрушающим, менее трудоёмким и более быстрым. Способов определения местоположения примесей в кристаллических структурах, сравнимых по точности и простоте с методом обратного рассеяния, и вовсе не существует.

В настоящем разделе представлены результаты исследования концентрации и местоположения примесей в кристаллической структуре выращенных кристаллов, проведенного методом резерфордовского обратного рассеяния. Анализ экспериментальных результатов был выполнен нами с использованием специального компьютерного пакета моделирования физических процессов RUMP [412].

1.3.1. Экспериментальный комплекс метода РОР

Осуществление спектрометрии обратного рассеяния, в том числе в сочетании с каналированием, возможно при наличии соответствующего оборудования. Измерительный комплекс Уральского государственного технического университета – УПИ (рис. 1.9–1.11) для проведения экспериментов по обратному рассеянию построен на базе циклотрона Р-7М. Вывод пучка частиц в камеру столкновений организован через 3-й канал (через поворотный магнит). Циклотрон Р-7М способен ускорять водород ($^1\text{H}^+$) до энергии 0,6–1,6 и 4,8–15 МэВ, дейтерий ($^2\text{D}^+$) до 1,0–3,3 и 9,5–13,5 МэВ, гелий ($^3\text{He}^{2+}$) до 1,6–5,0 и 14,2–35 МэВ, гелий ($^4\text{He}^{2+}$) до 2,1–6,6 и 18,4–27 МэВ, а также ионы В, С, N, О, Ne, Ar,

Kr и других химических элементов до 0,1–1,7 МэВ/нуклон при токе пучка до 30 мкА. Обычно при измерении спектров РОР используют ионы $^4\text{He}^+$ с энергией 3,0 МэВ. Вакуум в канале и камере столкновений порядка 10^{-3} Па (10^{-5} мм. рт. ст.).

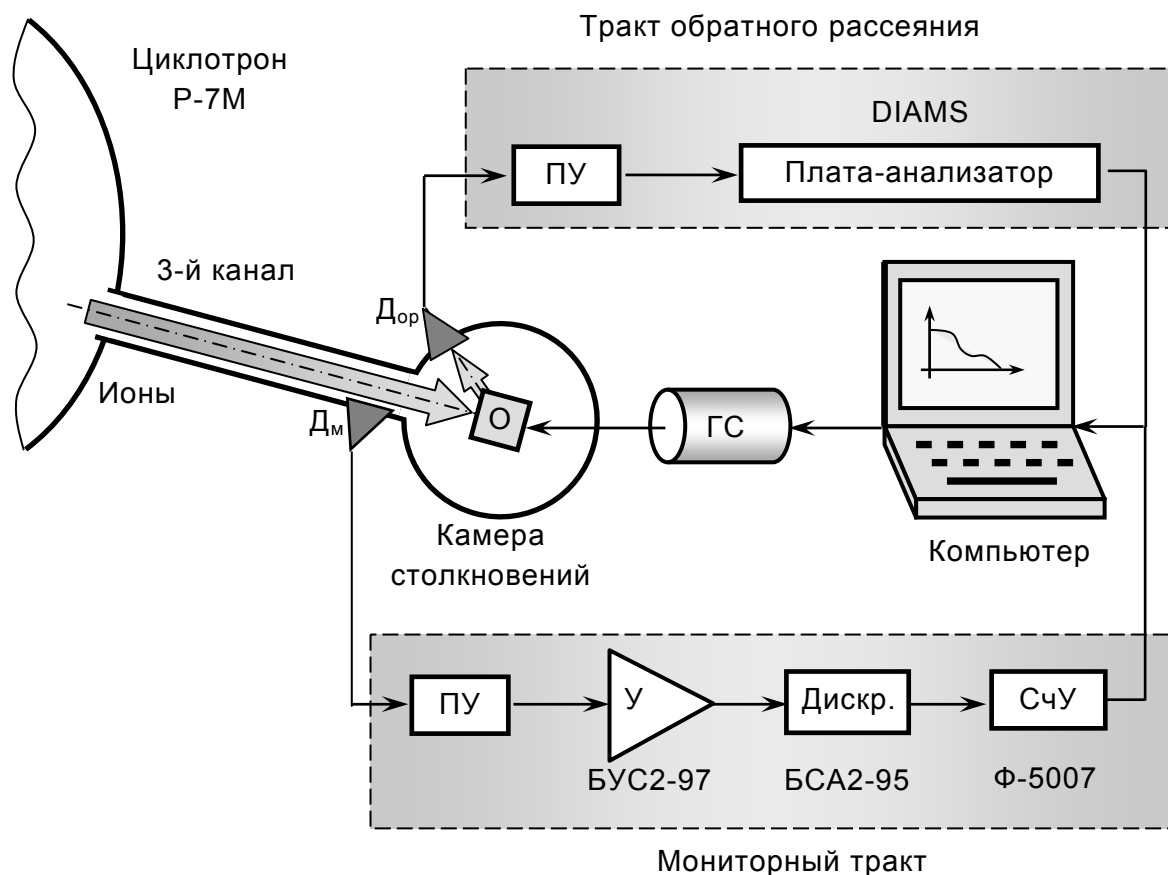


Рис. 1.9. Блок-схема измерительного комплекса УГТУ–УПИ для метода РОР: О – образец; Дор – детектор тракта обратного рассеяния; Дм – детектор мониторингового тракта; ПУ – предварительные усилители; У – усилитель; Дискр. – дискриминатор; СчУ – счётное устройство; ГС – гониометрическая система

Часть спектров РОР была измерена на экспериментальном комплексе Научно-исследовательского института ядерной физики Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. В качестве источника ионов использовался электростатический генератор ЭГ-8. Электронные спектрометрические тракты комплекса НИИЯФ МГУ подобны аналогичным системам комплекса УГТУ–УПИ.

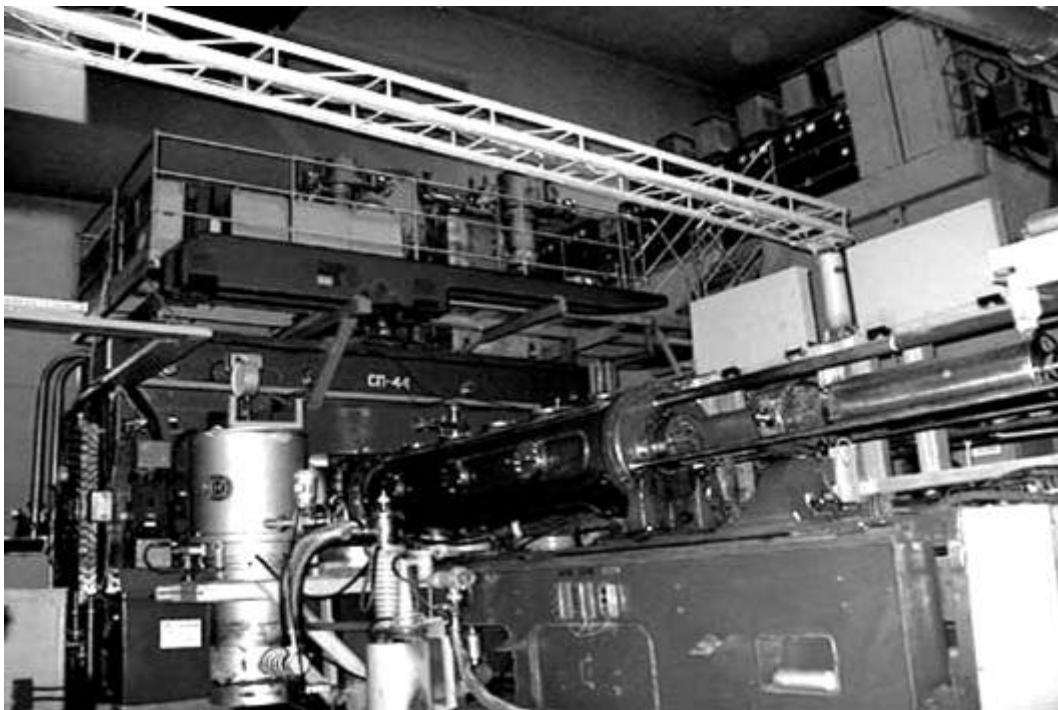


Рис. 1.10. Циклотрон Р-7М: основной зал

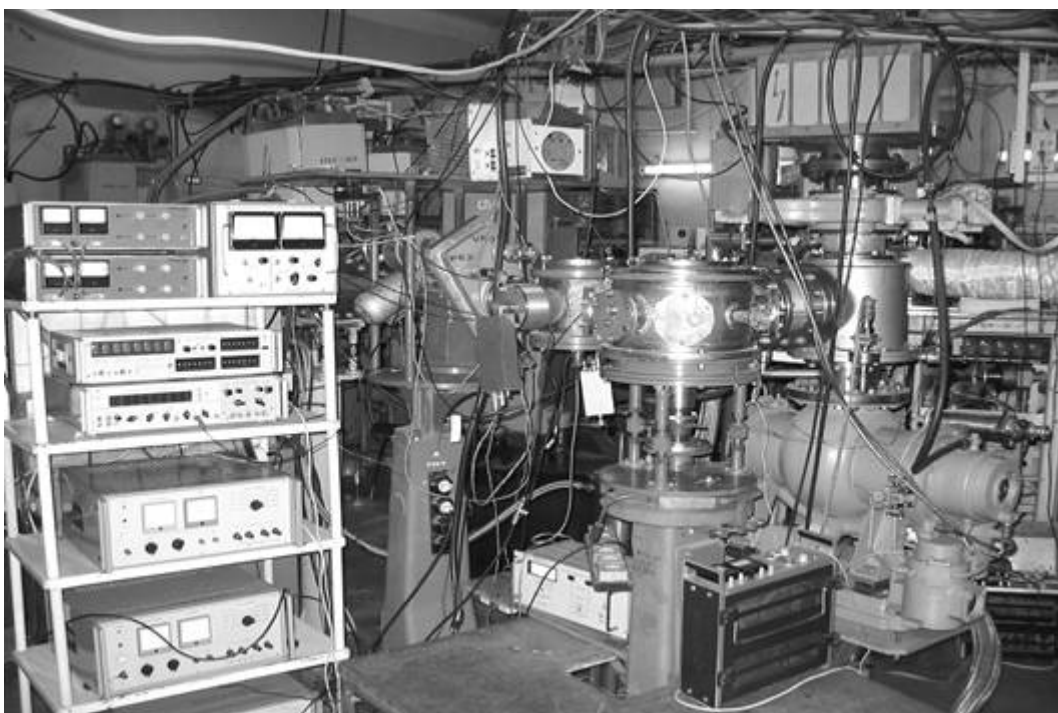


Рис. 1.11. Циклотрон Р-7М: камера рассеяния

1.3.2. Анализ спектров РОР

Некоторые спектры РОР, измеренные для фторида натрия, приведены на рис. 1.12–1.15 [321, 342, 343, 347, 383, 384, 411]. Измерение представленных спектров было проведено на ускорителе *Ван-де-Граафа* ЭГ-5 (НИИЯФ МГУ) с использованием ионов He^+ с энергией 1,3 МэВ и током пучка ~ 200 нА. Сплошной линией на графиках (рис. 1.12–1.16) обозначены результаты моделирования спектров РОР в программе RUMP. Пики от ядерных реакций наблюдались в области 0,8–0,9 и $\sim 1,0$ МэВ. Они не являлись предметом специального исследования и исключались при анализе спектров РОР.

По спектрам РОР образцов при произвольной ориентации относительно пучка ионов были определены концентрации примесей. Количество урана, вошедшего из шихты в кристаллы $\text{NaF}:0,1 \text{ мол.\%U}$ и $\text{NaF}:0,01 \text{ мол.\%U}$ при их выращивании, составило соответственно 0,012 и 0,005 мол.%. Таким образом, увеличение количества урана в шихте в 10 раз отражается лишь 2,5-кратным увеличением содержания урана в выращенных кристаллах, что говорит о насыщении матрицы NaF атомами U. Определить концентрацию прочих легирующих добавок достоверно не удалось, однако показано, что концентрация активаторных добавок Cu, Ce и Sc в кристаллах $\text{NaF}:0,3 \text{ мол.\%Cu}$, $\text{NaF}:0,1 \text{ мол.\%Ce}$ и $\text{NaF}:0,5 \text{ мол.\%Sc}$ не превышала 0,005 мол.%, т. е. в десятки раз меньше, чем было заложено в шихту. Эти сведения были проверены другими методами: рентгенофлуоресцентным анализом (*А. А. Пулиным*), методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (*А. А. Пупышевым*), подтвердившими указанную оценку концентрации примесей Cu, Ce и Sc.

Полученные данные о вхождении примесей в кристаллы при их выращивании согласуются со следующими представлениями. Известно, что удельная концентрация вакансий в кристалле экспоненциально возрастает с увеличением температуры и достигает при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ значения порядка 10^{-3} – 10^{-4} [443, 444]. Образование вакансий является следствием разрыва кристаллических связей между регулярными узлами кристаллической решетки. В том случае, если примесь входит в регулярные позиции решетки, она образует вместе с материн-

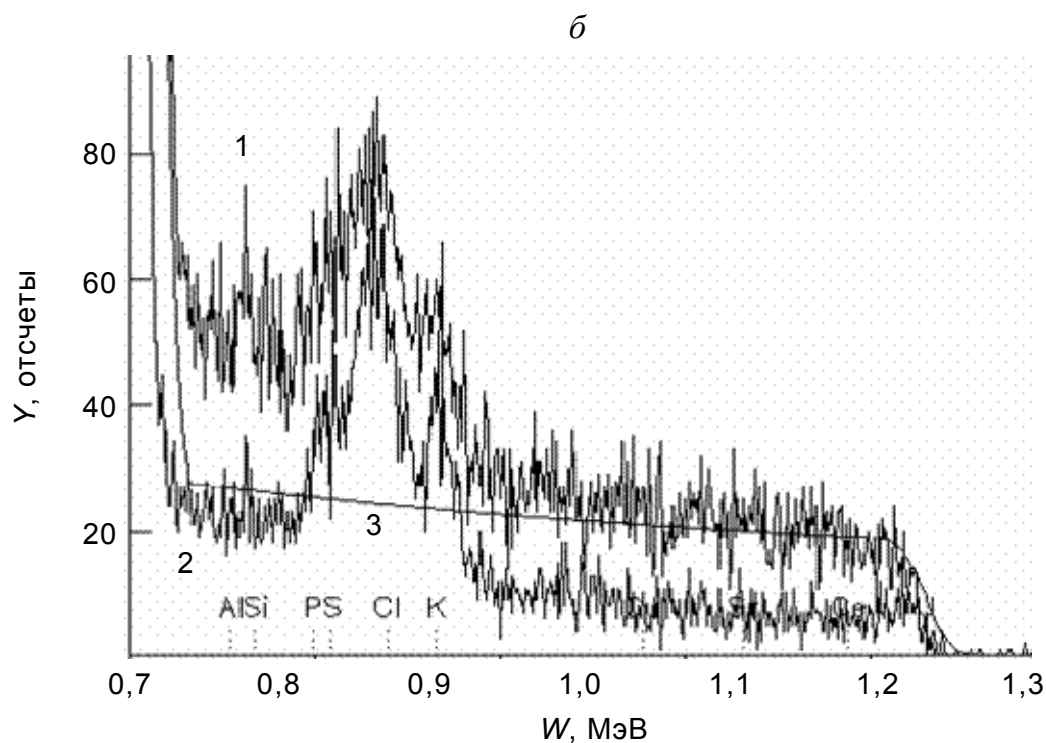
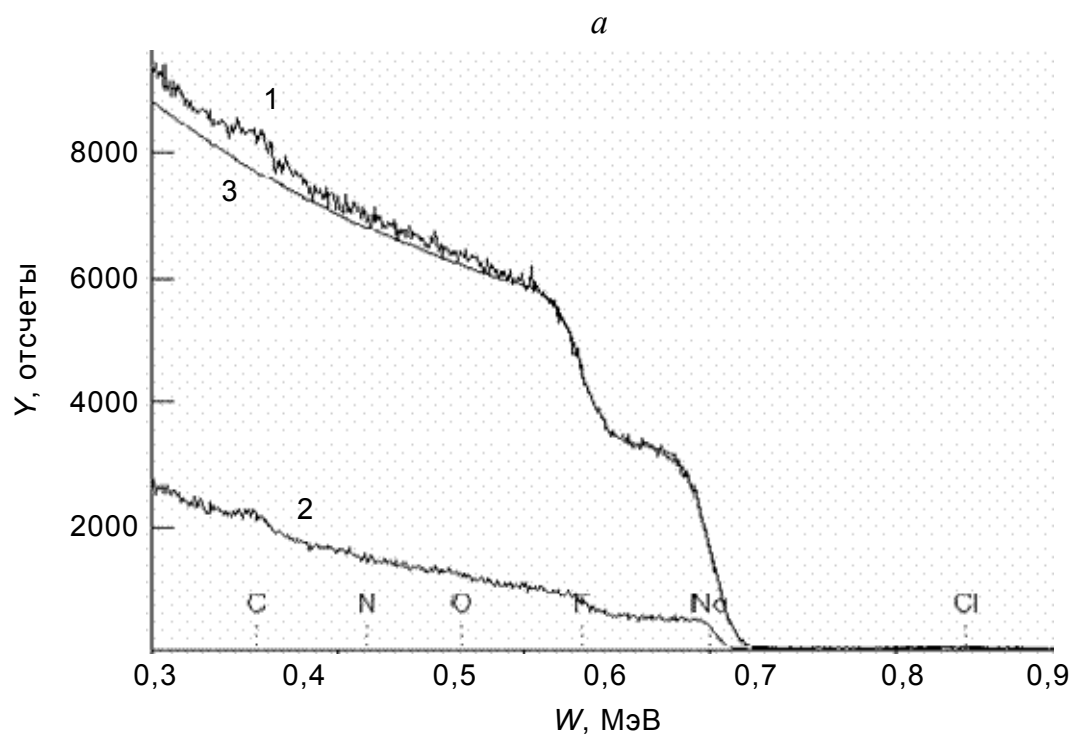


Рис. 1.12. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры РОР кристалла NaF:0,01 мол.%U при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

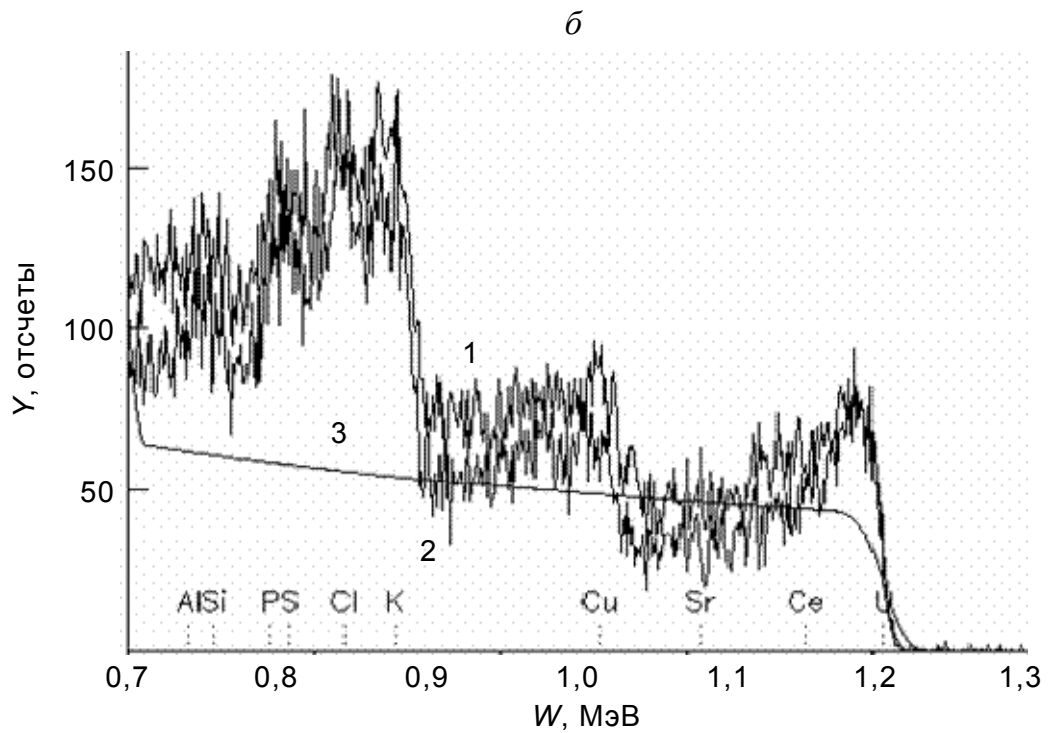
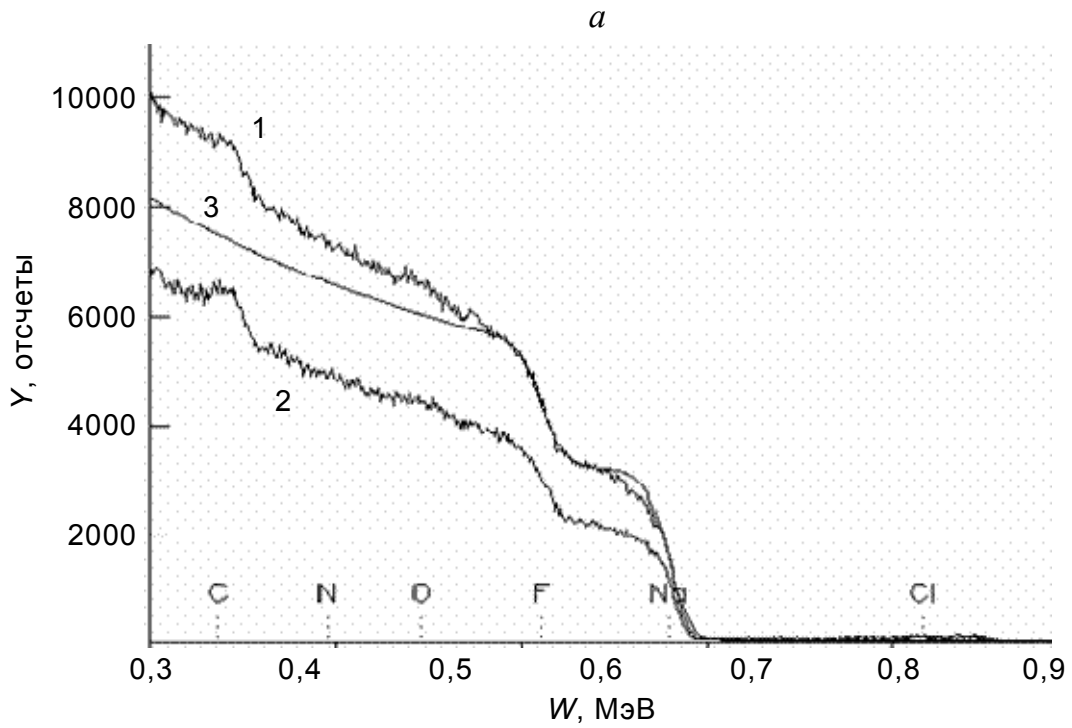


Рис. 1.13. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры ROR кристалла NaF:0,1 мол.%U при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

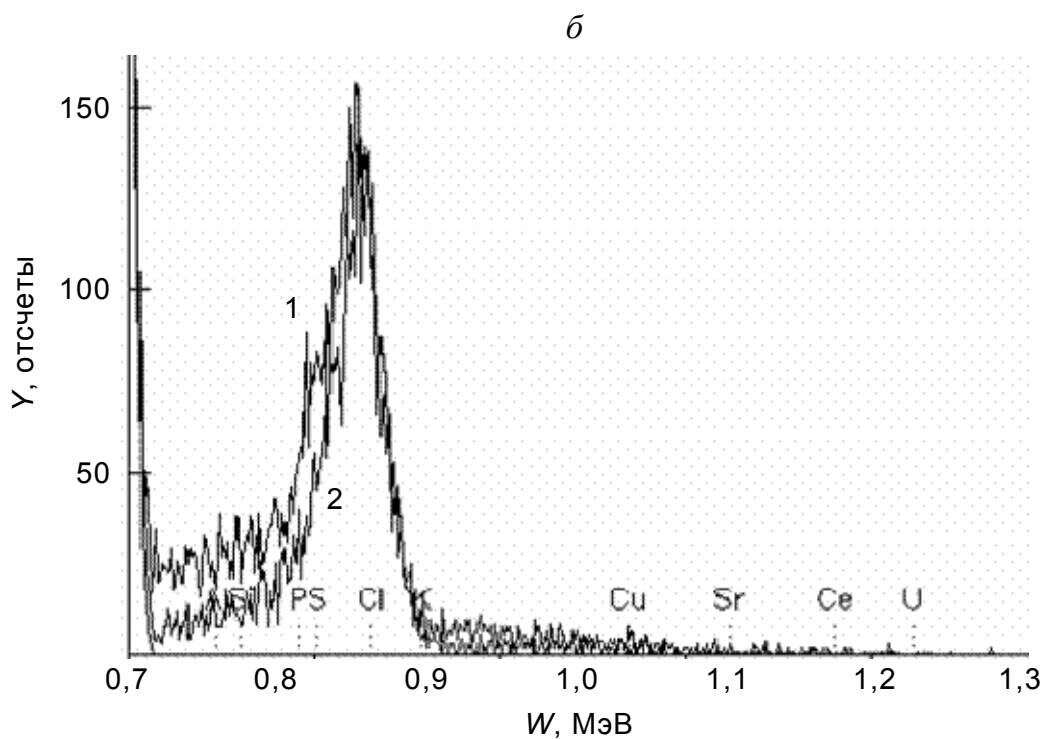
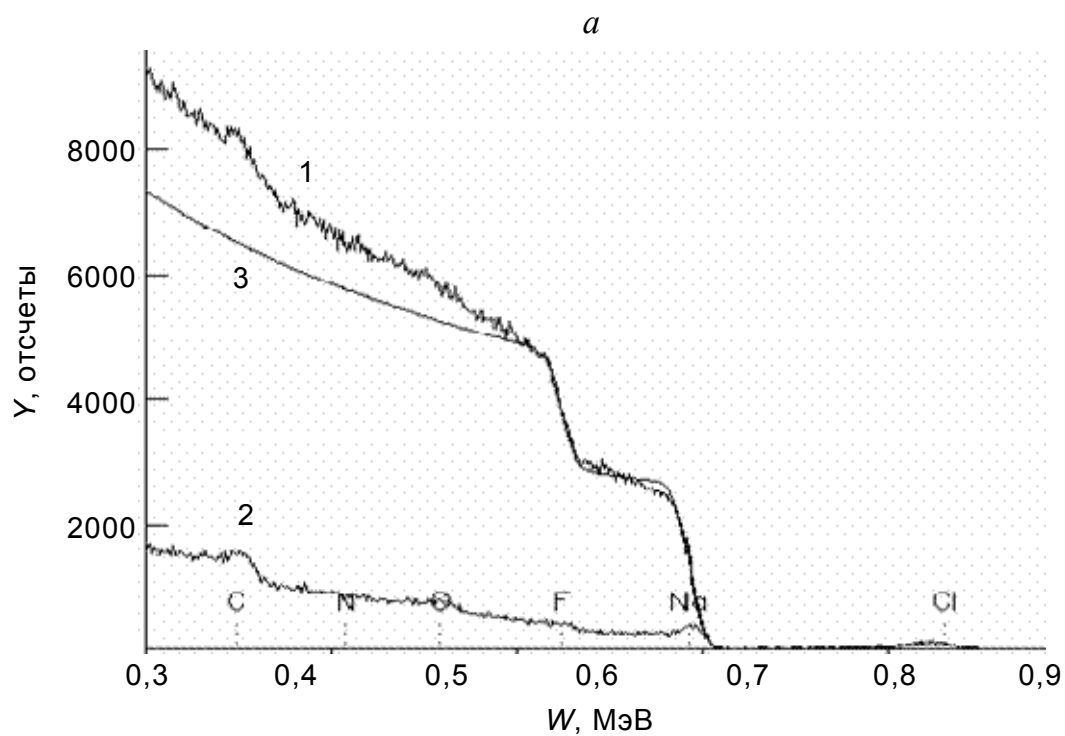


Рис. 1.14. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры ROP кристалла NaF:0,3 мол.%Cu при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

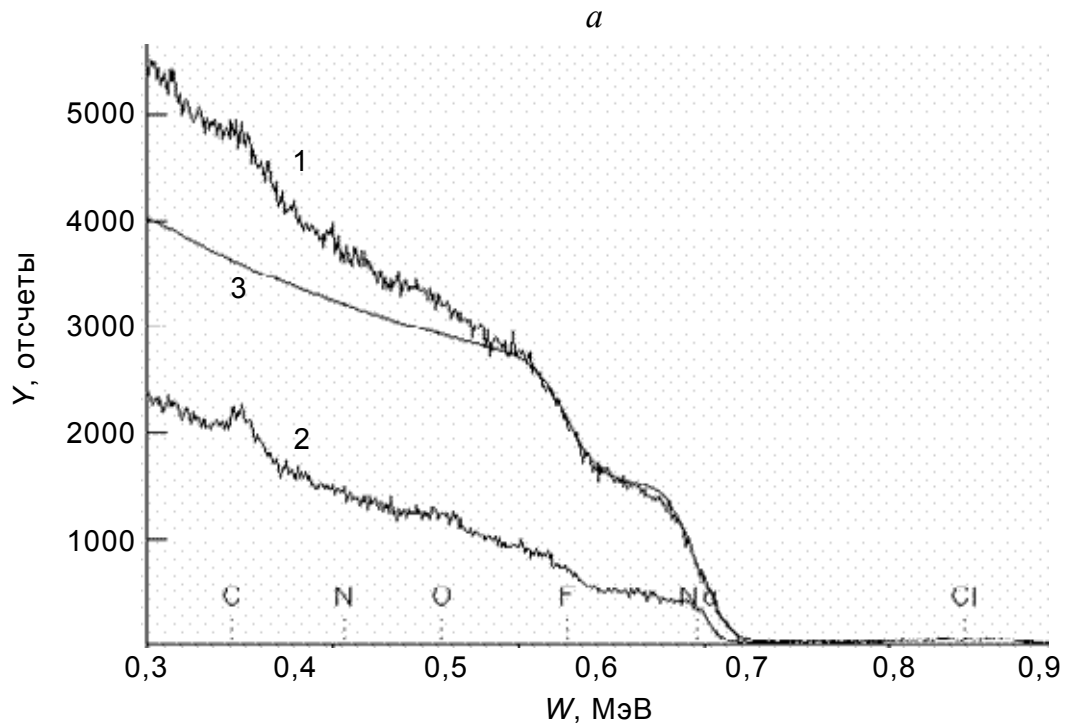


Рис. 1.15. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры POP кристалла NaF:0,1 мол.%Ce при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

скими ионами сложный кластер. Этот кластер находится в узле решетки и не разрывает существующие связи, а лишь модифицирует их. В том случае, если ион примеси не может образовать подобный кластер, он нарушает близлежащие связи, а потому концентрация таких ионов не может превысить указанную выше величину 10^{-3} – 10^{-4} , поскольку такая концентрация соответствует расплавленному состоянию вещества кристалла, и такой кристалл не сможет сформироваться при выращивании из расплава. Эти доводы подтверждаются анализом спектров РОР при каналировании ионов He^+ вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Так, для кристаллов NaF:0,1 мол.\%U и NaF:0,01 мол.\%U было обнаружено уменьшение интенсивности выхода обратного рассеяния в позициях, соответствующих равномерно распределённой по глубине примеси урана, что подтверждает данные работы [321] о вхождении ионов урана в регулярные позиции кристаллической структуры NaF . Для прочих примесей каналирования не наблюдалось.

По спектрам РОР при каналировании ионов He^+ вдоль оси $\langle 100 \rangle$ была проведена оценка качества кристаллической структуры (матрицы) кристаллов. Учитывалось, что при ориентации образца для осевого каналирования эффект каналирования испытывают только те бомбардирующие ионы, которые проникли вглубь образца. Выход обратного рассеяния от них падает. Количество частиц, рассеянных от поверхности образца, практически не изменяется, поэтому на каналированных спектрах в позициях, соответствующих поверхностным элементам матрицы, должны быть видны возвышения (брустверы). В реальных образцах глубинное строение может отличаться от идеальной упорядоченной структуры, в связи с чем на каналированных спектрах будут отсутствовать брустверы. У исследуемых кристаллов перед проведением измерений спектров РОР производили скол. На каналированных спектрах всех образцов со свежим сколом наблюдаются брустверы (несмотря на произвольный выбор места скола) и существенное падение выхода обратного рассеяния по всей глубине матрицы кристаллов, что говорит о высоком качестве и регулярности кристаллической структуры образцов по всей глубине.

Глава 2

ВОЛОКОННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ

Новые технологии выращивания кристаллов позволили получить люминесцентные материалы на основе фторида лития и фторида натрия в виде кристалловолокон. Это впервые было сделано с непосредственным участием авторов настоящей монографии в физико-химической лаборатории люминесцентных материалов* университета Лион 1 (Лион, Франция) методами микровытягивания (Micro Pulling Down или μ -PD) и лазерного разогрева (Laser Heated Pedestal Growth или LHPG). Теоретические модели для определения оптимальных режимов выращивания применительно к составам на основе соединений LiF и NaF были разработаны в УГТУ–УПИ авторами настоящей монографии [339, 353, 360, 371, 374–380, 411]. Подробные описания указанных методов, включая аппаратное обеспечение, оценки оптимальных режимов выращивания и примеры успешного получения кристалловолокон на основе соединений LiF и NaF приводятся в настоящей главе.

Кроме того, в главе описываются результаты исследования кристаллической структуры и структуры поверхности выращенных волокон, для которых был обнаружен ряд особенностей, в частности характерный наклон ростовых плоскостей относительно оси волокон и аномальные значения параметров кристаллической решетки. Для объяснения этих явлений была предложена модель структуры волоконных кристаллов. Главные идеи этой модели освещены в настоящей главе.

* Выращивание кристалловолокон на основе соединений LiF и NaF было выполнено совместно с сотрудниками лаборатории люминесцентных материалов (директор лаборатории – *Ch. Pedrini*) *K. Lebbou*, *B. Hautefeuille*, *D. Perrodin* с использованием оборудования фирмы FIBERCRYST (директор – *J.-M. Fourmigue*).

2.1. Синтез волокон методом микровытягивания

2.1.1. Основы метода

При использовании метода микровытягивания [445, 446] материал шихты, предварительно разогретый в тигле до температуры, едва превышающей температуру плавления, вытягивается через специальное отверстие в этом тигле (капилляр), проходя которое, остывает и кристаллизуется, принимая форму волокна (рис. 2.1).

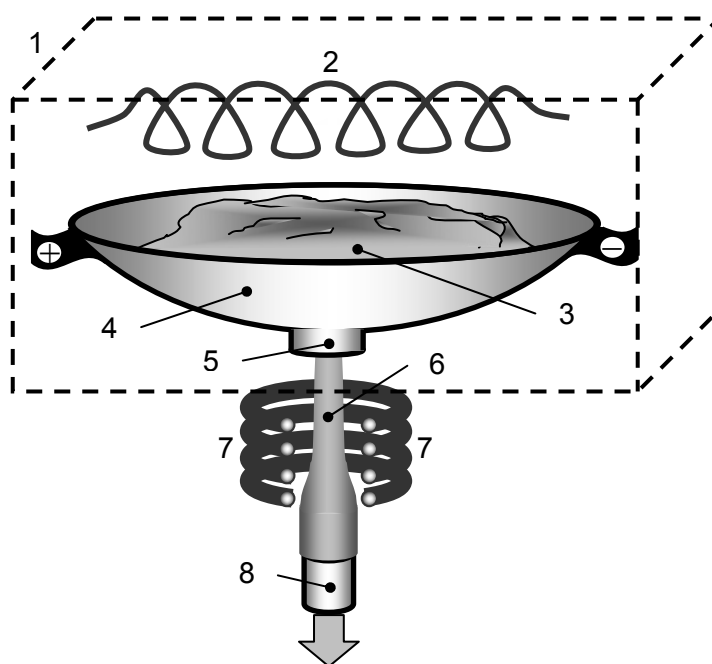


Рис. 2.1. Схема метода микровытягивания:
1 – ростовая камера; 2 – дополнительный нагреватель;
3 – шихта; 4 – тигель; 5 – капилляр; 6 – волокно;
7 – специальная печь; 8 – затравка

Рост μ -PD кристаллов в рамках предлагаемой модели можно условно разделить на несколько стадий [374, 375, 411].

Стадия 1. Расплав шихты. На этой стадии заложенный в тигель твердый материал шихты разогревают до плавления. Полученный расплав заполняет тигель, в том числе и капилляр, удерживаясь в последнем за счет сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз расплав – капилляр – воздух. Свободная поверхность расплава в капилляре

представляет собой сферу радиуса R , ограниченную контуром (L) в виде окружности с радиусом капилляра $r = R \cdot \cos \beta$ (рис. 2.2). На каждый бесконечно малый элемент длины этого контура dL в направлении, касательном к поверхности сферы, действует сила поверхностного натяжения

$$dF_{\text{пов}} = \mu dL, \quad (2.1)$$

где μ – коэффициент поверхностного натяжения.

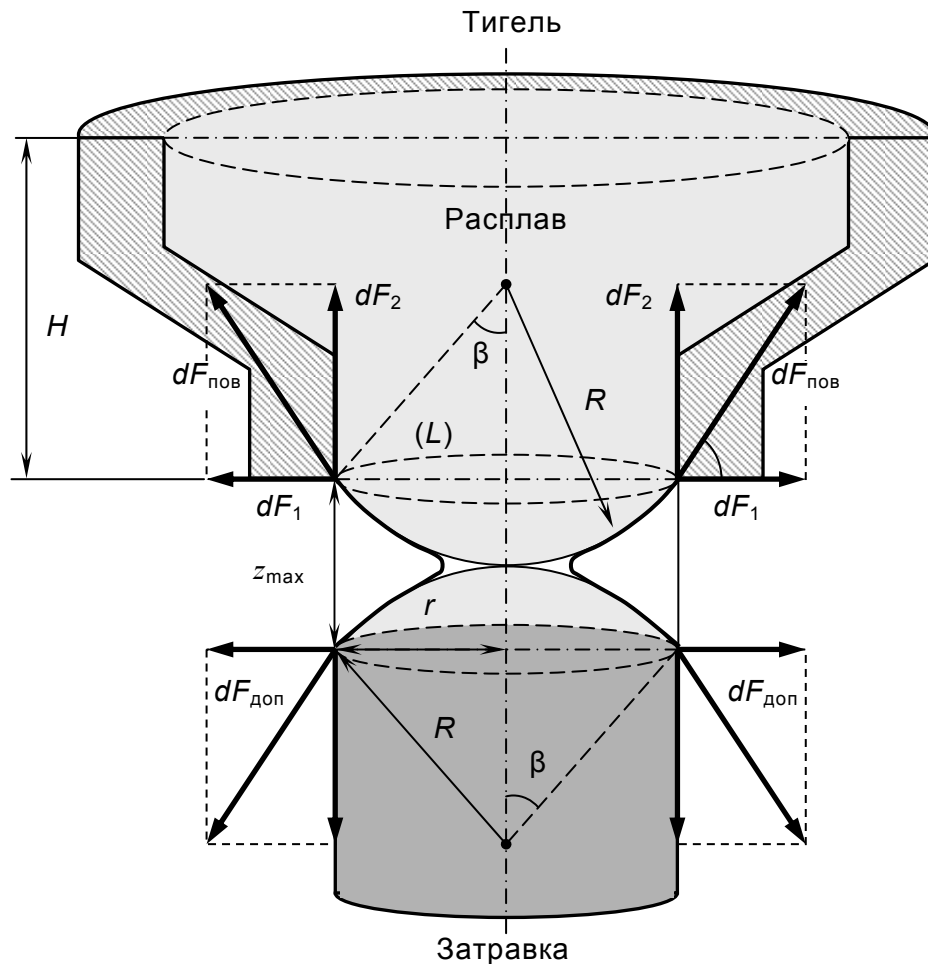


Рис. 2.2. Схема процесса микровытягивания

Эту силу можно разложить на две составляющие dF_1 и dF_2 (рис. 2.2), направленные перпендикулярно и вдоль оси капилляра соответственно. Геометрическая сумма сил dF_1 равна нулю, так как эти силы на противоположных сторонах контура направлены в противополо-

ложные стороны и взаимно уравниваются. Равнодействующая всех сил поверхностного натяжения будет направлена перпендикулярно к плоскости контура (L) внутрь жидкости и равна алгебраической сумме составляющих dF_2 :

$$F_{\text{пов}} = \oint_{(L)} dF_2 = \oint_{(L)} dF_{\text{пов}} \sin \beta = \oint_{(L)} \mu dL \frac{r}{R} = \mu \frac{r}{R} \oint_{(L)} dL = \mu \frac{2\pi r^2}{R}, \quad (2.2)$$

где β – угол из схемы процесса микровытягивания (рис. 2.2). Если жидкость не смачивает материал тигля, сила поверхностного натяжения, направленная вверх, создает давление $P_{\text{пов}}$, равное

$$P_{\text{пов}} = \frac{F_{\text{пов}}}{S_{\text{к}}} = \mu \frac{2\pi r^2}{RS_{\text{к}}} = \mu \frac{2\pi r^2}{R\pi r^2} = \frac{2\mu}{R}, \quad (2.3)$$

где $S_{\text{к}}$ – площадь поперечного сечения капилляра.

С другой стороны, на расплав, находящийся в капилляре, действует гидростатическое давление $P_{\text{гст}}$ столба жидкости высотой H :

$$P_{\text{гст}} = \rho g H, \quad (2.4)$$

где ρ – плотность расплава; g – ускорение свободного падения. Расплав не будет стекать по капилляру только при условии, что $P_{\text{пов}} > P_{\text{гст}}$, т. е. если $2\mu/R > \rho g H$. Поскольку $r < R$, то справедливо неравенство

$$\frac{2\mu}{r} > \rho g H. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) содержит только характеристики жидкой фазы ростового материала (μ , ρ) и параметры тигля (r , H) и потому определяет геометрию тигля для конкретного химического состава шихты, при которой возможен рост волоконных кристаллов методом μ -PD.

Стадия 2. Начало роста. Для того чтобы начать процесс вытягивания волокна (процесс пропускания расплава сквозь капилляр), требу-

ется нарушить условие превосходства сил давления, направленных вверх, над давлением сил, направленных вниз. Для этого свободную поверхность жидкости в капилляре протыкают снизу иглой, что позволяет расплаву начать движение вниз под действием дополнительных сил взаимодействия на границе раздела фаз расплав – воздух – игла.

По мере выхода из капилляра расплав должен кристаллизоваться на игле, что возможно только в случае, когда температура расплава в тигле близка к температуре плавления. Тогда выходящая из прокола жидкость, отдав на коротком отрезке иглы в ближайшей окрестности свободного конца капилляра часть своей внутренней энергии за счет излучения через открытую поверхность, перейдет в твердое кристаллическое состояние. Обладая хорошей адгезией к материалу иглы, этот кристаллический зародыш сможет служить затравкой для роста μ -PD волокна. Если связь между иглой и зародышем будет слабой, то в дальнейшем не исключен отрыв растущего волокна от иглы, его расплавление и затягивание силами поверхностного натяжения обратно в тигель при выполнении условия

$$P_{\text{пов}} > P_{\text{гст}} + \frac{mg}{S_{\text{к}}} \approx P_{\text{гст}} + \frac{\rho Vg}{S_{\text{к}}} = P_{\text{гст}} + \rho gz, \quad (2.6)$$

где m , V и z – масса, объем и длина выросшего волокна соответственно.

Стадия 3. Кристаллизация. На этой стадии иглу с кристаллическим зародышем (затравкой) опускают с малой постоянной скоростью. За счет смачивания расплавом поверхности кристалла возникает дополнительное давление на жидкость $P_{\text{доп}}$, направленное вниз и связанное с силами поверхностного натяжения на границе раздела фаз расплав – воздух – затравка (рис. 2.2). Значение дополнительного давления описывается формулой, аналогичной формуле (2.3). Учитывая, что радиус затравки близок к радиусу капилляра, можно приближенно считать, что $P_{\text{доп}} \approx P_{\text{пов}}$. Следовательно, движение расплава вниз осуществляется за счет гидростатического давления $P_{\text{гст}}$.

Для того чтобы столб вытягиваемого расплава не разорвался, кристаллическая затравка должна находиться на расстоянии z от сво-

бодного конца капилляра, не превышающем некоторое максимальное значение z_{\max} , определяемое радиусами кривизны R свободных поверхностей жидкости в капилляре и на затравке. Расстояние z_{\max} , как видно из рис. 2.2, примерно равно

$$z_{\max} \approx 2[R - R \cos \beta] = 2R(1 - \cos \beta) = 2r \frac{1 - \cos \beta}{\sin \beta}. \quad (2.7)$$

На небольшом расстоянии $z_{\text{кр}}$ от свободного конца капилляра происходит полная кристаллизация вещества (рис. 2.3). Для того чтобы рост волокна был возможен, необходимо выполнение условия $z_{\text{кр}} < z_{\max}$. Если температура расплава на выходе из капилляра равна температуре плавления вещества $T_{\text{пл}}$, то жидкость для перехода в твердое состояние должна рассеять энергию, равную энергии кристаллизации $W_{\text{кр}}$. Потери энергии кристаллизующегося волокна в основном происходят за счет излучения и теплоотдачи через открытую боковую поверхность:

$$\frac{dW}{S_{\text{бок}} dt} = \frac{dW_{\text{изл}}}{S_{\text{бок}} dt} + \frac{dW_{\text{то}}}{S_{\text{бок}} dt}. \quad (2.8)$$

Полная интенсивность излучательных потерь описывается законом *Стефана – Больцмана* [447]

$$\frac{dW_{\text{изл}}}{S_{\text{бок}} dt} = \varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4), \quad (2.9)$$

где ε – степень черноты; $\sigma_{\text{СБ}}$ – постоянная *Стефана – Больцмана*; $T_{\text{ср}}$ – температура окружающей среды. Интенсивность потерь путем теплоотдачи определяется выражением [448]

$$\frac{dW_{\text{то}}}{S_{\text{бок}} dt} = \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}}), \quad (2.10)$$

где α – коэффициент теплоотдачи. В предположении, что расплав вытягивается со скоростью v в виде цилиндрического столба с радиусом r и полностью кристаллизуется на расстоянии $z_{\text{кр}}$ от конца капилляра,

а также с учетом того, что при фазовом переходе температура вещества не изменяется, получаем выражение

$$\frac{W_{\text{кр}}}{(2\pi r z_{\text{кр}}) \cdot (z_{\text{кр}}/\nu)} = \varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}}). \quad (2.11)$$

Величина энергии кристаллизации $W_{\text{кр}}$, выделяемая волокном длиной $z_{\text{кр}}$, определяется выражением

$$W_{\text{кр}} = \xi m_{\text{кр}} = \xi \rho V_{\text{кр}} \approx \xi \rho S_{\text{к}} z_{\text{кр}} = \xi \rho \pi r^2 z_{\text{кр}}, \quad (2.12)$$

где ξ – удельная теплота кристаллизации вещества; $m_{\text{кр}}$ – масса участка волокна, на котором происходит кристаллизация; $V_{\text{кр}}$ – объем этого участка; ρ – средняя плотность. С учетом (2.12) формула (2.11) примет вид

$$\frac{\xi \rho \pi r^2 z_{\text{кр}}}{(2\pi r z_{\text{кр}}) \cdot (z_{\text{кр}}/\nu)} = \varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}}). \quad (2.13)$$

Откуда величина $z_{\text{кр}}$ равна

$$z_{\text{кр}} = \frac{\nu}{2} \cdot \frac{\xi \rho r}{\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}})}. \quad (2.14)$$

Подставив значения длин $z_{\text{кр}}$ и z_{max} из формул (2.14) и (2.7) в неравенство $z_{\text{кр}} < z_{\text{max}}$, можно оценить максимальную скорость вытягивания ν_{max} , при которой возможен рост μ -PD волокон:

$$\nu_{\text{max}} = 2 \frac{\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}})}{\xi \rho} \left(\frac{1 - \cos \beta}{\sin \beta} \right). \quad (2.15)$$

При попытке вытянуть кристалл со скоростью, превышающей ν_{max} , произойдет разрыв столба расплава. Если поддерживать скорость вытягивания, напротив, очень малой ($\nu \ll \nu_{\text{max}}$), то расплав будет растекаться по поверхности затравки, что приведет к увеличению толщины волокна.

Полученная оценка скорости v_{\max} сделана исходя из предположения, что температура расплава на выходе из капилляра равна температуре плавления вещества $T_{\text{пл}}$. Однако температура расплава может быть и выше. В этом случае расстояние $z_{\text{кр}}$ будет больше, чем показано в выражении (2.14), так как до начала кристаллизации расплав должен будет остыть до температуры $T_{\text{пл}}$, что потребует дополнительного времени. Таким образом, условие $z_{\text{кр}} < z_{\text{max}}$ может быть нарушено, а процесс роста волокна – прерван.

Для оценки мощности, подаваемой на разогрев тигля, рассмотрим теплообменные процессы между стенкой тигля, расплавом и окружающей средой (рис. 2.3).

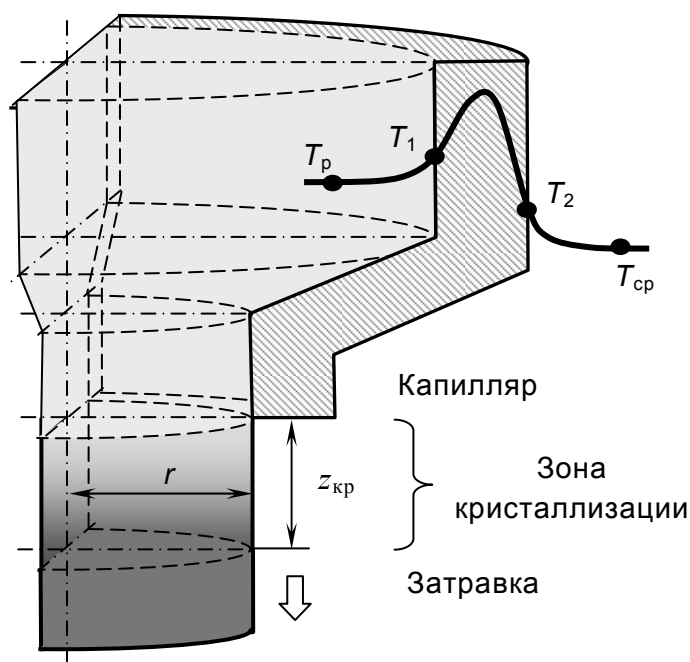


Рис. 2.3. К расчету расстояния $z_{\text{кр}}$ и мощности Q_T нагрева тигля

Общая мощность Q_T , подводимая к тиглю, расходуется на создание теплового потока Φ_p , направленного в расплав через поверхность соприкосновения тигля с расплавом S_p , и на создание теплового потока в окружающую среду $\Phi_{\text{ср}}$ через свободную поверхность тигля $S_{\text{ср}}$:

$$Q_T = \Phi_p S_p + \Phi_{\text{ср}} S_{\text{ср}}. \quad (2.16)$$

Рассмотрим величины Φ_p и $\Phi_{\text{ср}}$.

Поток Φ_p возникает в результате теплового излучения и теплоотдачи расплаву энергии с внутренней поверхности стенки тигля, имеющей температуру T_1 :

$$\Phi_p = \varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_1^4 - T_p^4) + \alpha_p (T_1 - T_p), \quad (2.17)$$

где α_p – коэффициент теплоотдачи от тигля к расплаву; T_p – температура расплава. Аналогично поток $\Phi_{\text{ср}}$ возникает в результате теплоотдачи окружающей среде энергии с внешней поверхности стенки тигля, имеющей температуру T_2 :

$$\Phi_{\text{ср}} = \varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_2^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha_{\text{ср}} (T_2 - T_{\text{ср}}), \quad (2.18)$$

где $\alpha_{\text{ср}}$ – коэффициент теплоотдачи от тигля к окружающей среде; $T_{\text{ср}}$ – температура окружающей среды.

В связи с тем что температура на противоположных стенках тигля разная, внутри тигля возникает поток ($\Phi_{\text{ср}} - \Phi_p$) [448]:

$$\Phi_{\text{ср}} - \Phi_p = \frac{\Lambda}{\delta} (T_1 - T_2), \quad (2.19)$$

где Λ – коэффициент теплопроводности материала тигля; δ – толщина стенки тигля. С другой стороны, поток ($\Phi_{\text{ср}} - \Phi_p$) обусловлен разностью температур расплава и окружающей среды и пропорционален величине $(T_p - T_{\text{ср}})$. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом теплопередачи h и определяется формулой [448]:

$$h = \frac{1}{1/\alpha_p + \delta/\Lambda + 1/\alpha_{\text{ср}}}. \quad (2.20)$$

Используя (2.17)–(2.20), запишем систему уравнений

$$\begin{cases} \left[\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_2^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha_{\text{ср}} (T_2 - T_{\text{ср}}) \right] - \left[\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_1^4 - T_p^4) + \alpha_p (T_1 - T_p) \right] = \frac{\Lambda}{\delta} (T_1 - T_2); \\ \left[\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_2^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha_{\text{ср}} (T_2 - T_{\text{ср}}) \right] - \left[\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_1^4 - T_p^4) + \alpha_p (T_1 - T_p) \right] = h (T_p - T_{\text{ср}}). \end{cases}$$

Учитывая, что в реальности $\alpha_{\text{ср}} \ll \alpha_p$, $h \ll \alpha_p$ и $\alpha_p \ll \Lambda/\delta$, из системы получим температуры стенок тигля

$$T_1 \approx T_p + \frac{\varepsilon\sigma_{\text{СБ}}}{\alpha_p} (T_p^4 + T_{\text{ср}}^4); \quad (2.21)$$

$$T_2 \approx T_p + \frac{\varepsilon\sigma_{\text{СБ}}\delta}{\alpha_p\Lambda} \left(\frac{\Lambda}{\delta} - \alpha_p \right) (T_p^4 + T_{\text{ср}}^4). \quad (2.22)$$

Подставив (2.21), (2.22), (2.17), (2.18) в (2.16), можно вычислить мощность разогрева тигля $Q_{\text{т}}$. Заменяв T_p на $T_{\text{пл}}$ и учитывая, что из-за малой толщины стенок тигля $T_1 \approx T_2$, определяем мощность, которую необходимо подводить к тиглю, чтобы температура расплава T_p примерно была равна температуре плавления $T_{\text{пл}}$:

$$Q_{\text{т}} \approx S\varepsilon\sigma_{\text{СБ}} \left\{ \left[T_{\text{пл}} + \frac{\varepsilon\sigma_{\text{СБ}}}{\alpha_p} (T_{\text{пл}}^4 + T_{\text{ср}}^4) \right]^4 - T_{\text{ср}}^4 \right\}, \quad (2.23)$$

где $S = S_p + S_{\text{ср}}$ – полная площадь поверхности тигля.

Более точные вычисления мощности показывают, что значение $Q_{\text{т}}$ слабо зависит от величин S_p и $S_{\text{ср}}$, которые определяются геометрией тигля и количеством расплава в нем. По мере вытягивания волокна площадь соприкосновения расплава с тиглем S_p и соответственно площадь свободной поверхности тигля $S_{\text{ср}}$ изменяются, что приводит к необходимости корректировки мощности. Температура окружающей среды $T_{\text{ср}}$ (температуры в ростовой камере) в основном определяется мощностью дополнительного нагревателя и потерями через теплоизоляцию ростовой камеры.

Итогом рассмотрения процесса роста волоконных кристаллов в рамках предложенной модели μ -PD метода являются формулы (2.5), (2.15) и (2.23) для оценки основных параметров режима выращивания (геометрии тигля, скорости движения затравки и мощности разогрева тигля) в зависимости от характеристик материала выращиваемых волокон. Основные значения характеристик для соединений фторида лития и фторида натрия приведены в приложении.

2.1.2. Аппаратура метода

Для выращивания методом микровытягивания использовалась установка Micro-Pull Down System S08-4521 японского производства (рис. 2.4), состоящая из ростовой камеры, механических приводов иглы и электронных блоков управления [353, 371, 411].

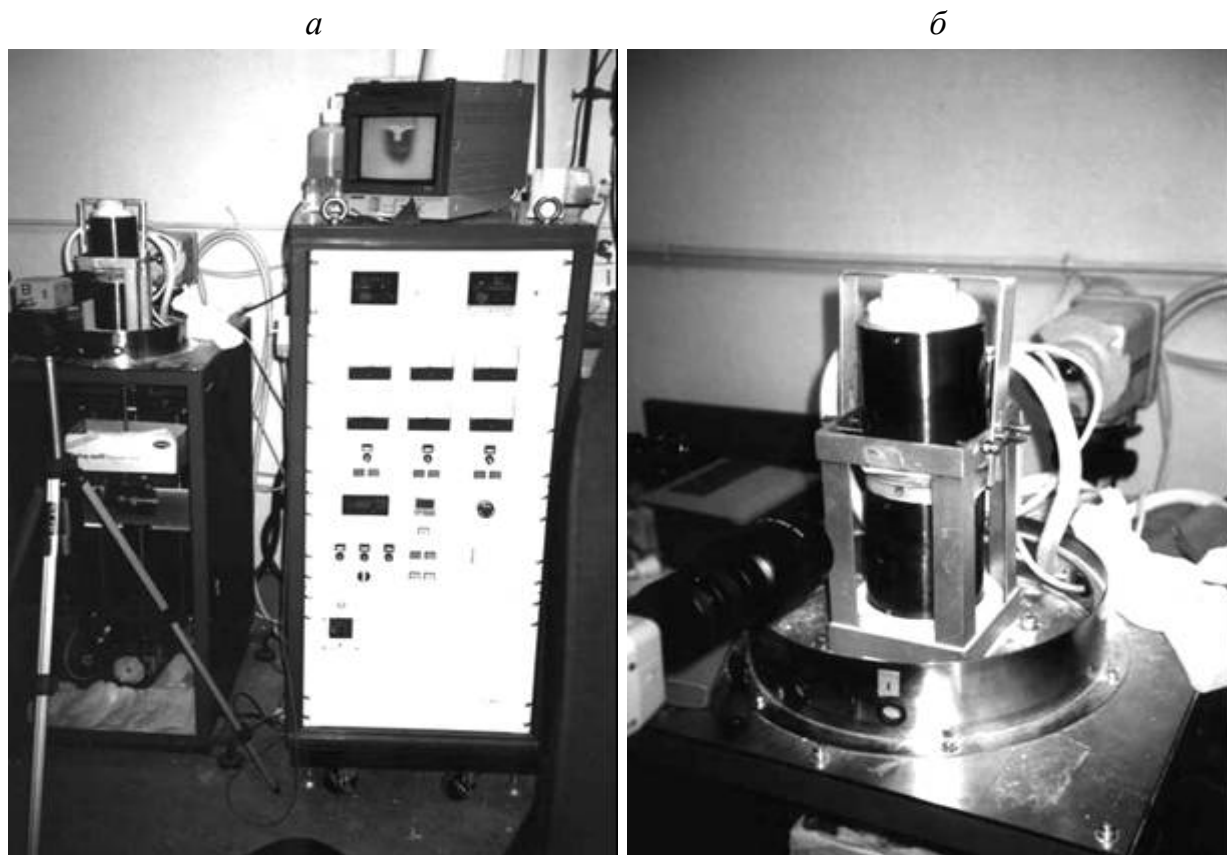


Рис. 2.4. Установка Micro-Pull Down System S08-4521:
а – общий вид; б – ростовая камера

Внутри ростовой камеры находятся платиновый тигель с капилляром диаметром ~ 300 мкм и дополнительный нагреватель (after heater), применяемый для стабилизации температурного режима внутри камеры в процессе роста. Разогрев тигля осуществляется путем пропускания через него электрического тока определенной мощности (main heater). Во избежание образования трещин на сформированном волокне (за пределами ростовой камеры из-за резкого охлаждения) во время вытягивания оно подогревается специальной печью (outer heater) на всем протяжении. Привод иглы обеспечивает прецизионное

передвижение иглы вдоль оси капилляра тигля с малыми скоростями в диапазоне от 0,01 до 100 мм/мин.

Блок электроники управляет мощностями нагрева тигля (main heater), дополнительного нагревателя (after heater), специальной печи (outer heater), а также контролирует скорость движения иглы. Для визуального контроля процесса роста μ -PD волокна внутри ростовой камеры имеется CCD-камера.

2.1.3. Примеры выращивания

Методом микровытягивания было выращено несколько образцов фторидов лития и натрия с различными примесями. Исходными материалами для шихты служили смеси, приготовленные в институте физики НАН Кыргызстана под руководством *М. М. Кидибаева* и предоставленные нам для использования. Аналогичные смеси использовались ранее при выращивании объемных образцов.

Оптимальные параметры режима выращивания, рассчитанные с учетом формул (2.5), (2.15) и (2.23), имеют следующие значения:

Кристаллы	v , мм/мин	Q_t , Вт
LiF	0,65	285
NaF	0,7	298

Фотографии волокон LiF и NaF с различным примесным составом, полученные μ -PD методом при оптимальных режимах выращивания, показаны на рис. 2.5–2.12.

Дополнительно были синтезированы четыре образца (№1–4) фторида натрия при условиях, отличающихся от оптимальных. Это было сделано для экспериментальной оценки влияния режимов выращивания на параметры получаемых μ -PD волокон. Описание режимов их выращивания приводится ниже [371, 411].

Образец NaF:Cu (№1). При выращивании образца №1 условия роста изменяли следующим образом. Вначале была установлена скорость вытягивания 0,86 мм/мин и был получен кристалл длиной около 3 мм и диаметром 350–400 мкм. При этом по краям затравки наблюдалась спонтанная кристаллизация (рис. 2.13 и 2.14). Затем скорость вы-

тягивания уменьшили до 0,5 мм/мин (при мощности разогрева 295 Вт). На этой скорости длина образца достигла 10 мм. На заключительном этапе задали скорость роста 0,2 мм/мин при мощности разогрева 291 Вт. Окончательная длина μ -PD образца составила 14 мм.

Образец NaF:Cu (№2). При выращивании образца №2 вначале была установлена скорость вытягивания 0,2 мм/мин, мощность разогрева 306 Вт. При этих условиях было получено волокно длиной 6 мм и диаметром ~ 400 мкм. Такой диаметр обусловлен растеканием расплава по заготовке. Затем скорость роста резко увеличили до 2,46 мм/мин без изменения мощности разогрева – длина образца увеличилась на 2 мм, диаметр стал равен ~ 250 мкм. На заключительном этапе скорость роста была 0,1 мм/мин, мощность разогрева 300 Вт. Окончательная длина μ -PD волокна NaF:Cu (№2) составила 9 мм. Фотографии образца №2 в процессе вытягивания показаны на рис. 2.15.

Внешний вид образцов №1 и 2 представлен на рис. 2.16. На рисунке видны элементы объемных кристаллов, которые были использованы в качестве затравок вместо платиновых игл. Стадия начала роста при этом сводится к прилипанию свисающей из капилляра капли к кристаллической затравке.

Образец NaF:U,Cu (№3). При получении образца №3 вытяжку волокна до длины 5 мм проводили со скоростью 0,5 мм/мин. Диаметр образующегося кристалла соответствовал при этом диаметру использовавшейся затравки из объемного кристалла того же химического состава (~ 400 мкм). Затем изменили скорость до 0,2 мм/мин. После вытягивания на два миллиметра роста с такой скоростью диаметр кристалла уменьшился до 200 мкм, т. е. достиг внутреннего диаметра вытяжного цилиндра. Было замечено, что участок образца, выращенный со скоростью 0,2 мм/мин, обладал более интенсивной окраской.

Образец NaF:U,Cu (№4). Выращивание кристалла NaF:U,Cu (№4) проводили с постоянной скоростью 0,2 мм/мин. При длине волокна 7 мм была увеличена мощность разогрева. Диаметр волокна не контролировался. Было замечено, что перед прекращением процесса роста, когда заканчивалась шихта, волокно обесцвечивалось и становилось прозрачным (как чистый кристалл NaF).

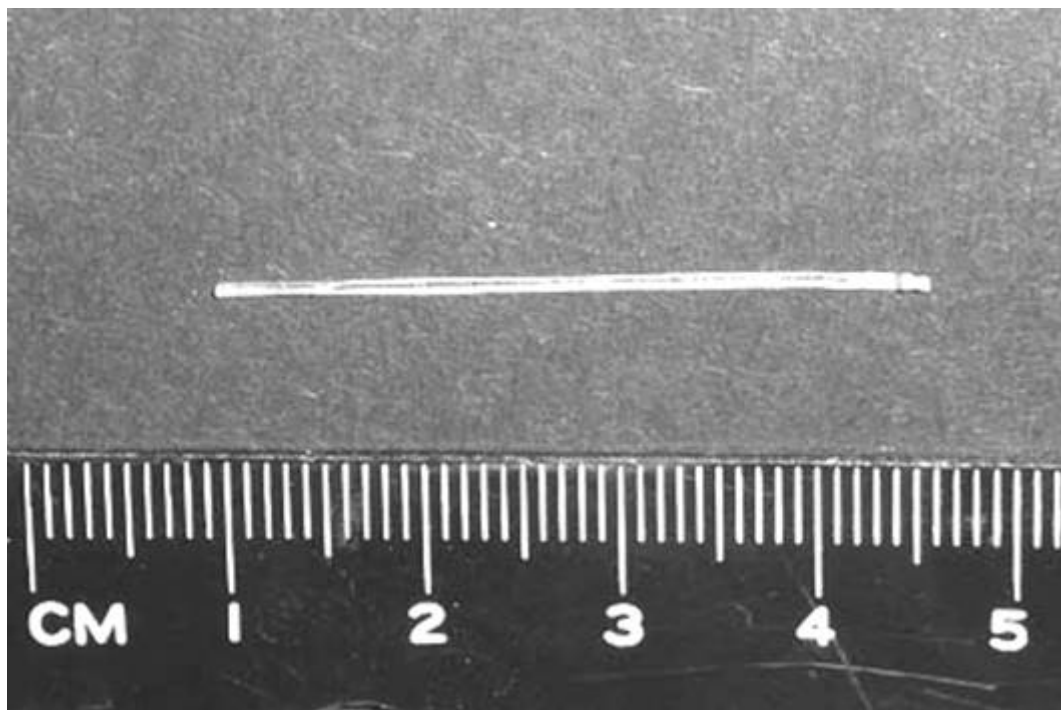


Рис. 2.5. Волокно LiF,
выращенное методом микровытягивания

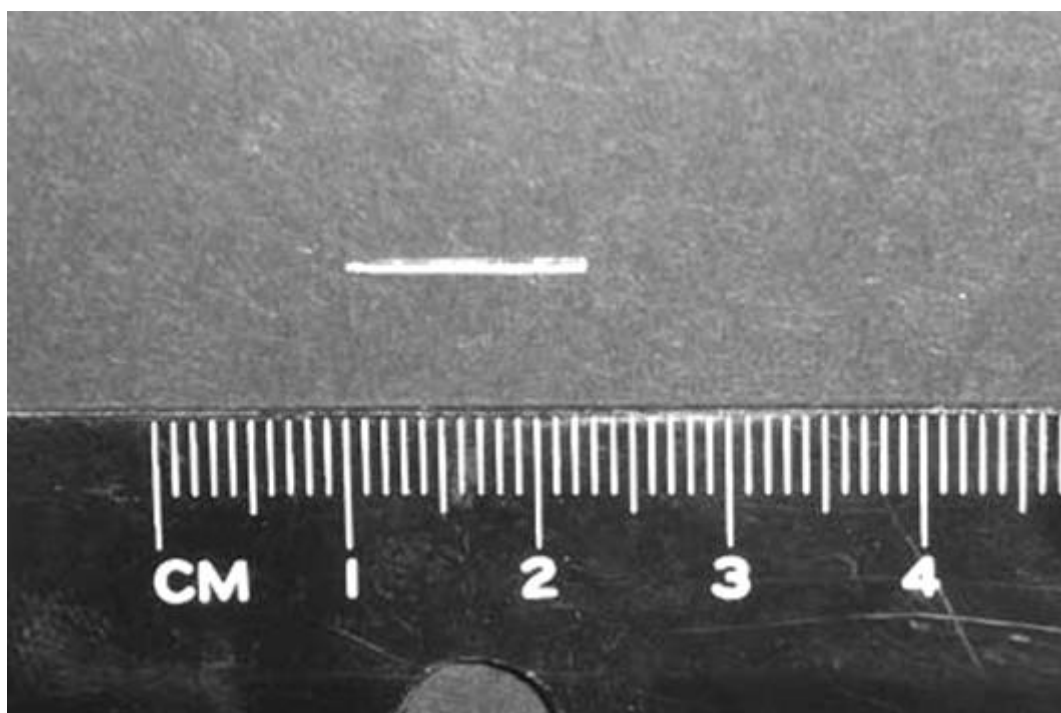


Рис. 2.6. Волокно LiF:0,1 мол.%U,
выращенное методом микровытягивания

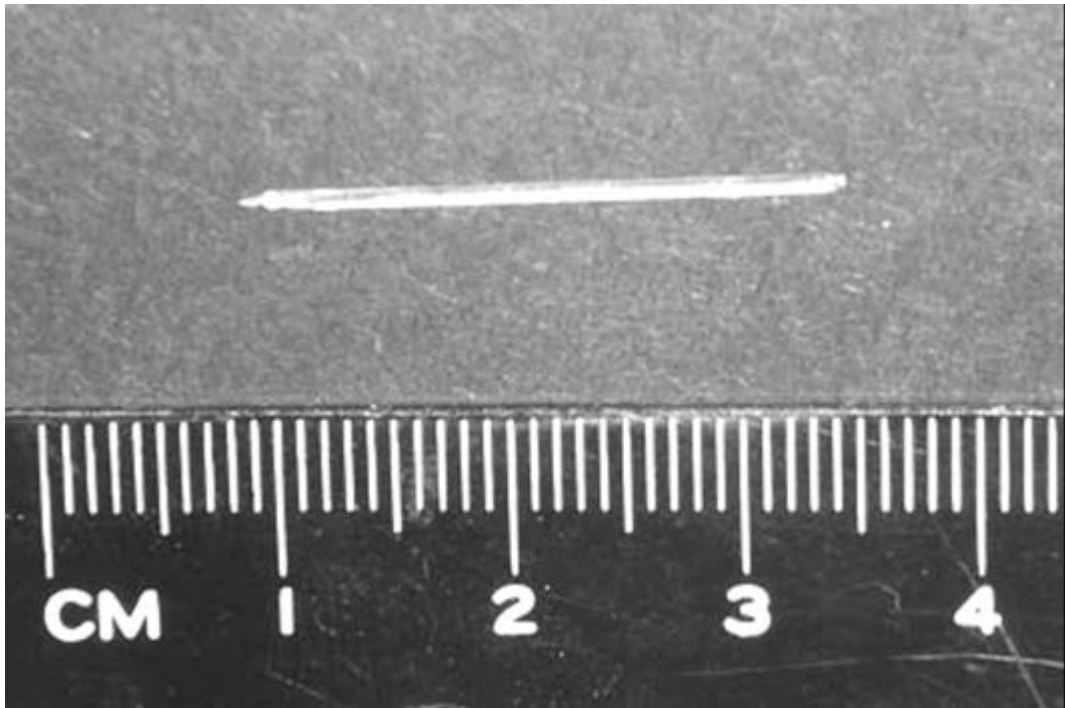


Рис. 2.7. Волокно LiF:0,1 мол.%Sc,
выращенное методом микровытягивания

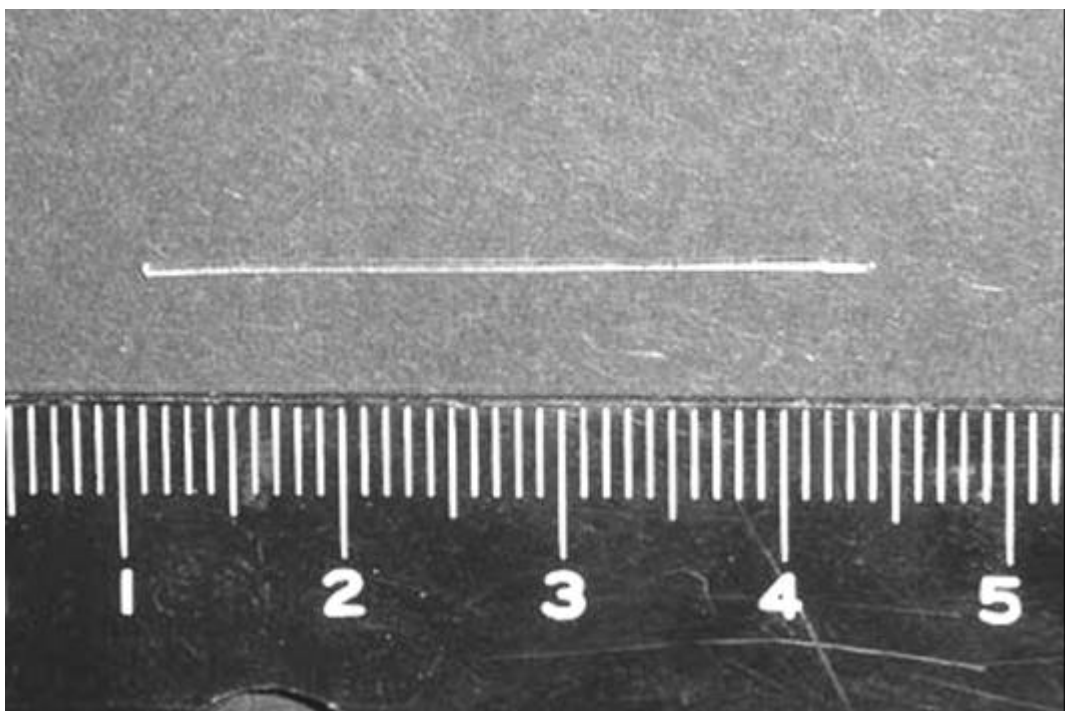


Рис. 2.8. Волокно NaF:0,1 мол.%Sc,
выращенное методом микровытягивания

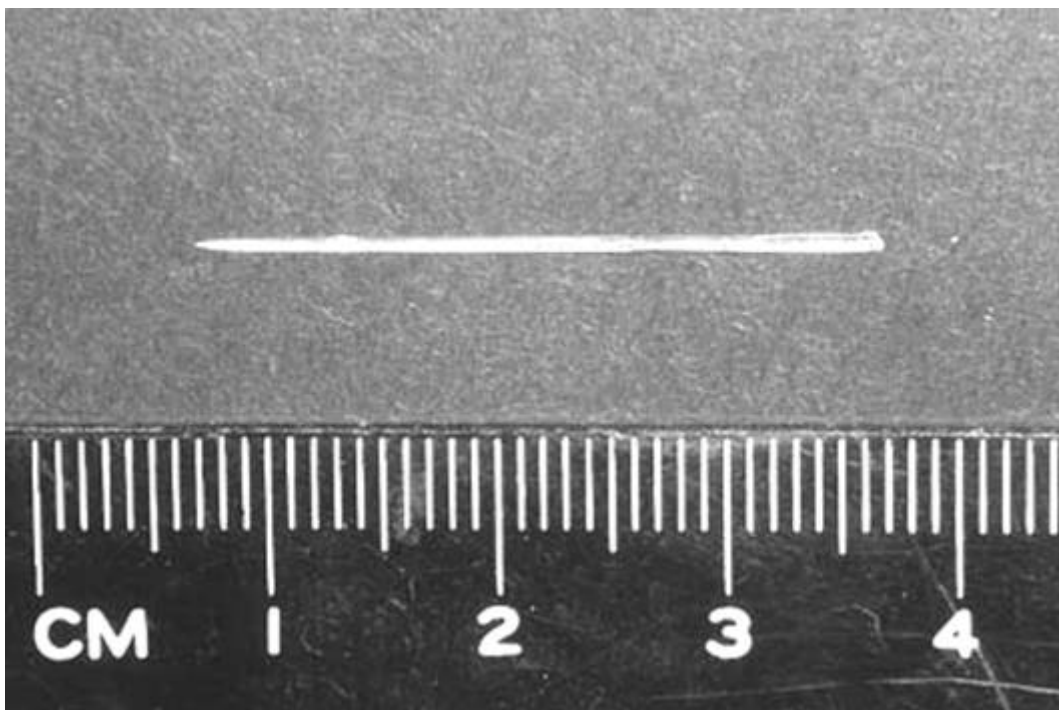


Рис. 2.9. Волокно NaF:0,1 мол.\%Sr ,
выращенное методом микровытягивания

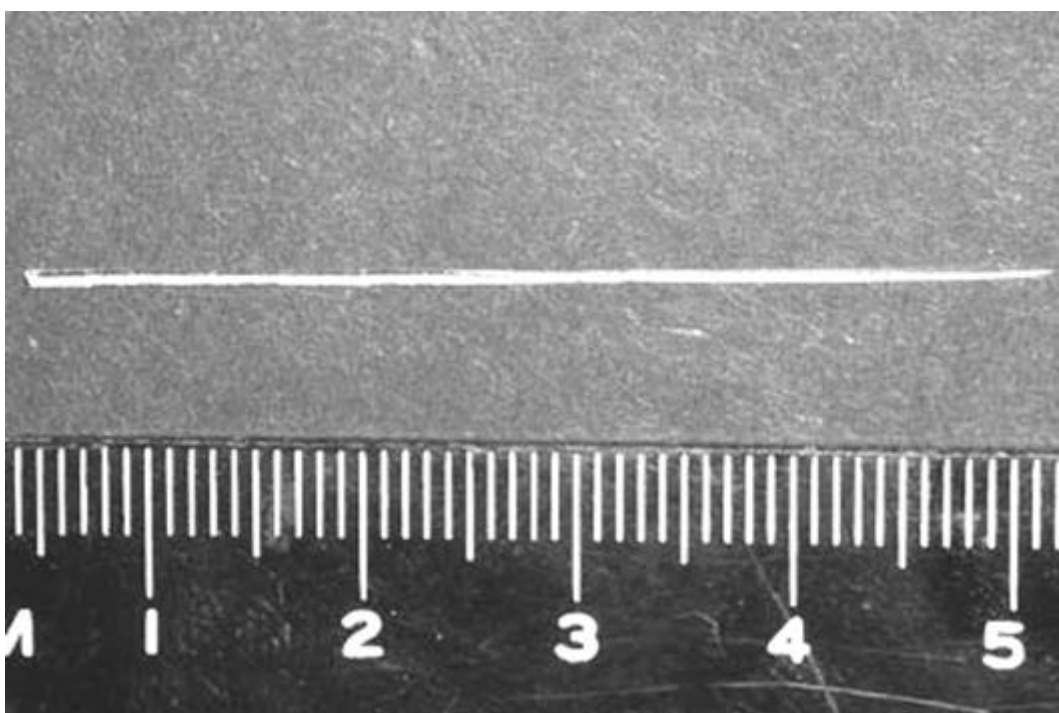


Рис. 2.10. Волокно NaF:0,3 мол.\%Cu ,
выращенное методом микровытягивания

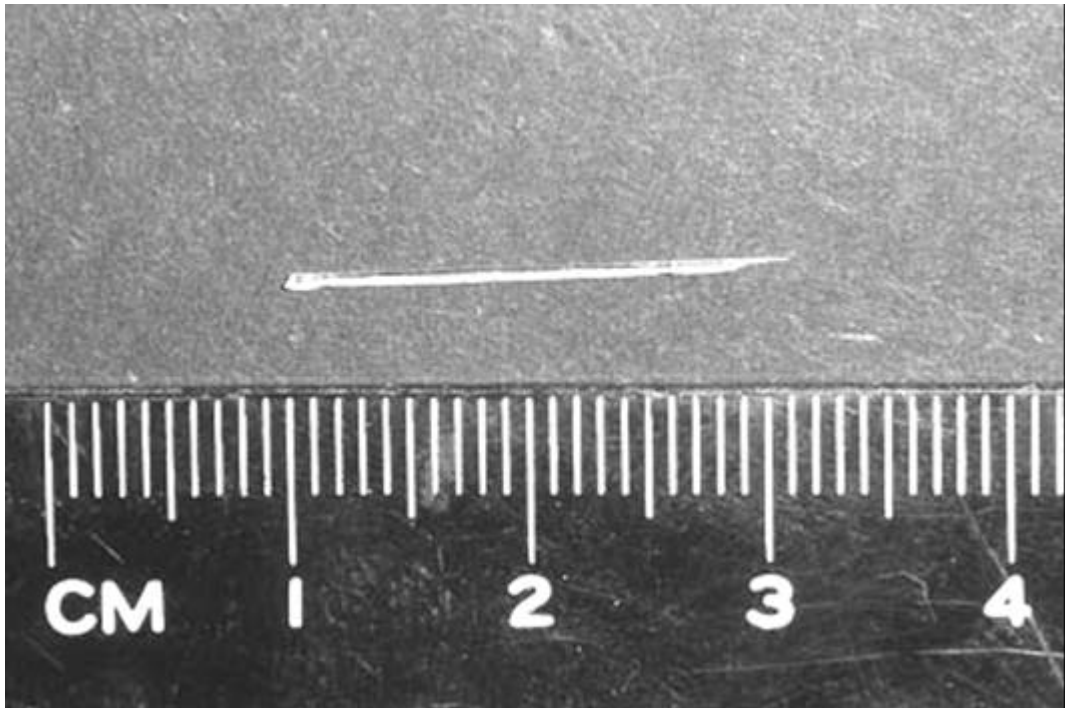


Рис. 2.11. Волокно NaF:0,1 мол.%U,
выращенное методом микровытягивания

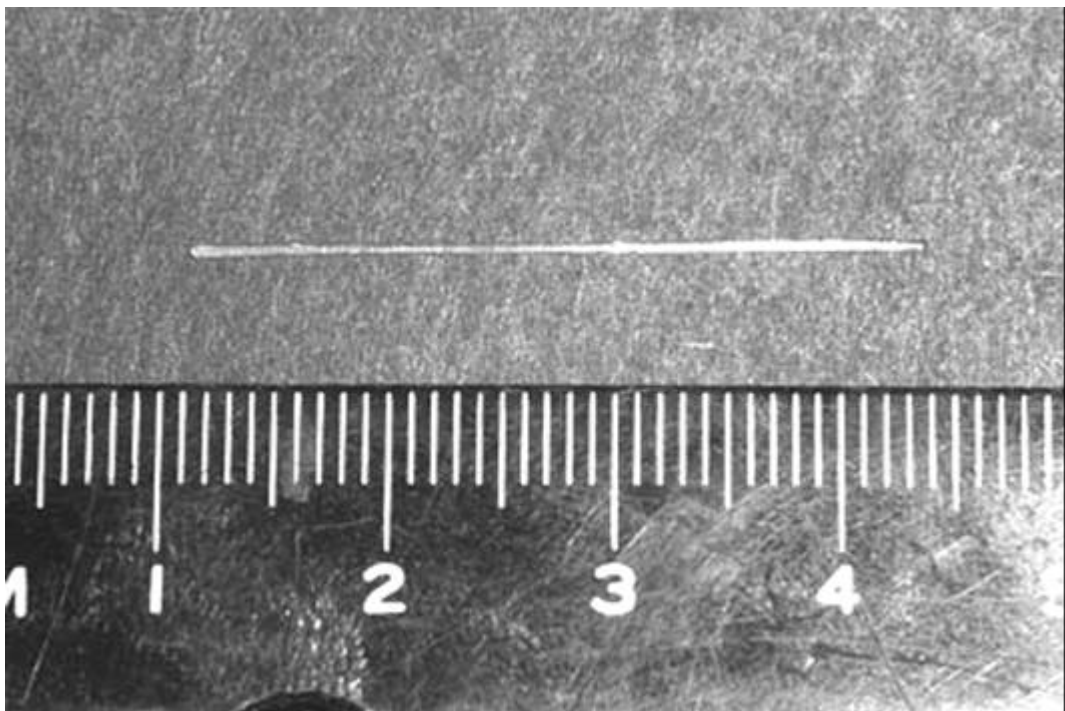


Рис. 2.12. Волокно NaF:0,1 мол.%U+0,1 мол.%Li,
выращенное методом микровытягивания

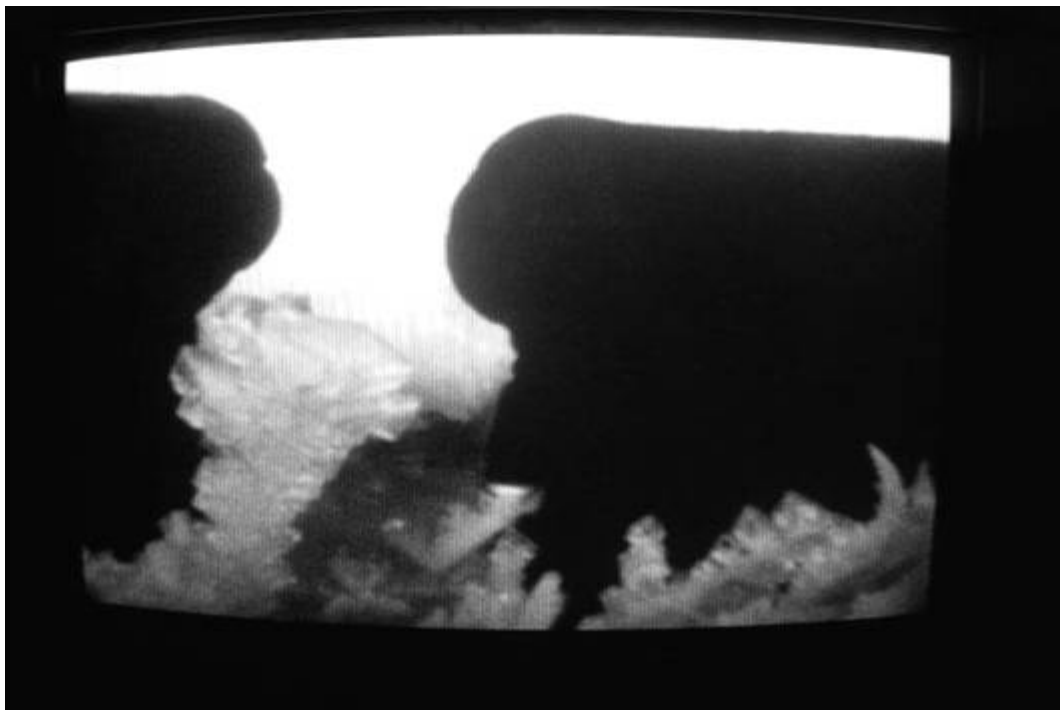


Рис. 2.13. Фотография волокна NaF:Cu (№1)
в процессе роста по методу микровытягивания



Рис. 2.14. Фотографии дендритов
на начальном участке образца NaF:Cu (№1)



Рис. 2.15. Фотография волокна NaF:Cu (№1)
в процессе роста по методу микровытягивания

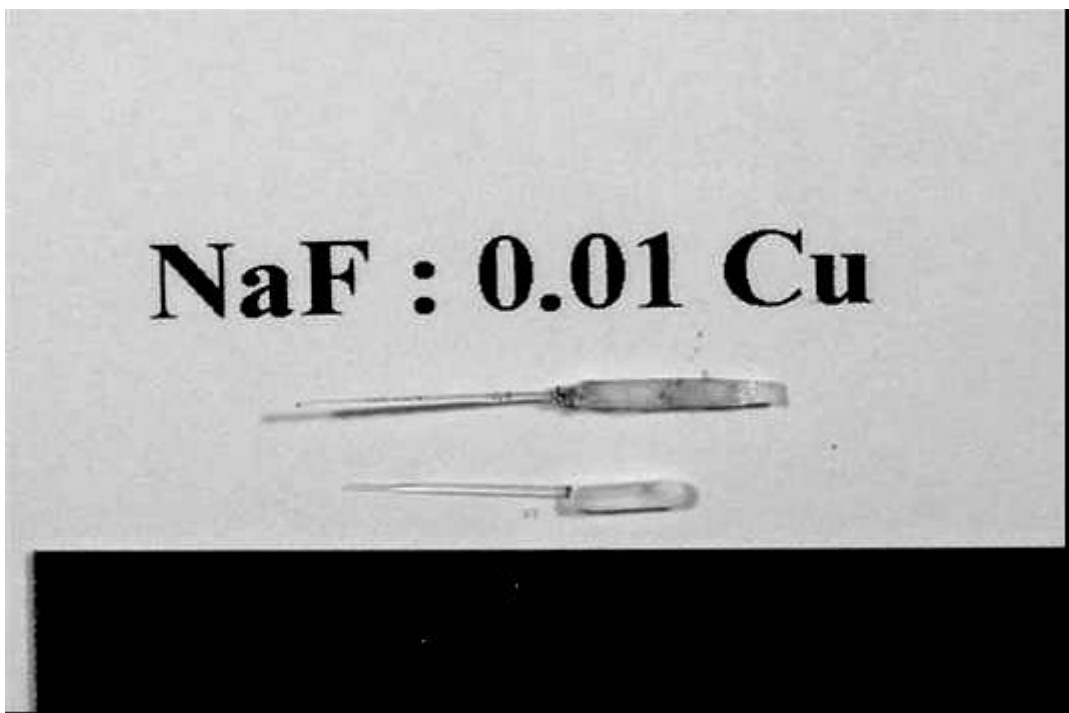


Рис. 2.16. Фотография волокна NaF:Cu (№1)
в процессе роста по методу микровытягивания

Схемы всех четырех экспериментальных волокон с указанием условий выращивания каждого из их участков приведены на рис. 2.17. Анализ этих данных указывает на правильность основных идей предложенной модели роста волоконных монокристаллов в рамках метода микровытягивания применительно к кристаллам фторидов лития и натрия, а также подтверждает значения оптимальных условий выращивания указанных соединений методом μ -PD. Не описанное в модели роста μ -PD волокон формирование дендритных образований качественно может быть объяснено спонтанной кристаллизацией испарений расплава. Количественного описания этого явления в настоящей работе не приводится.

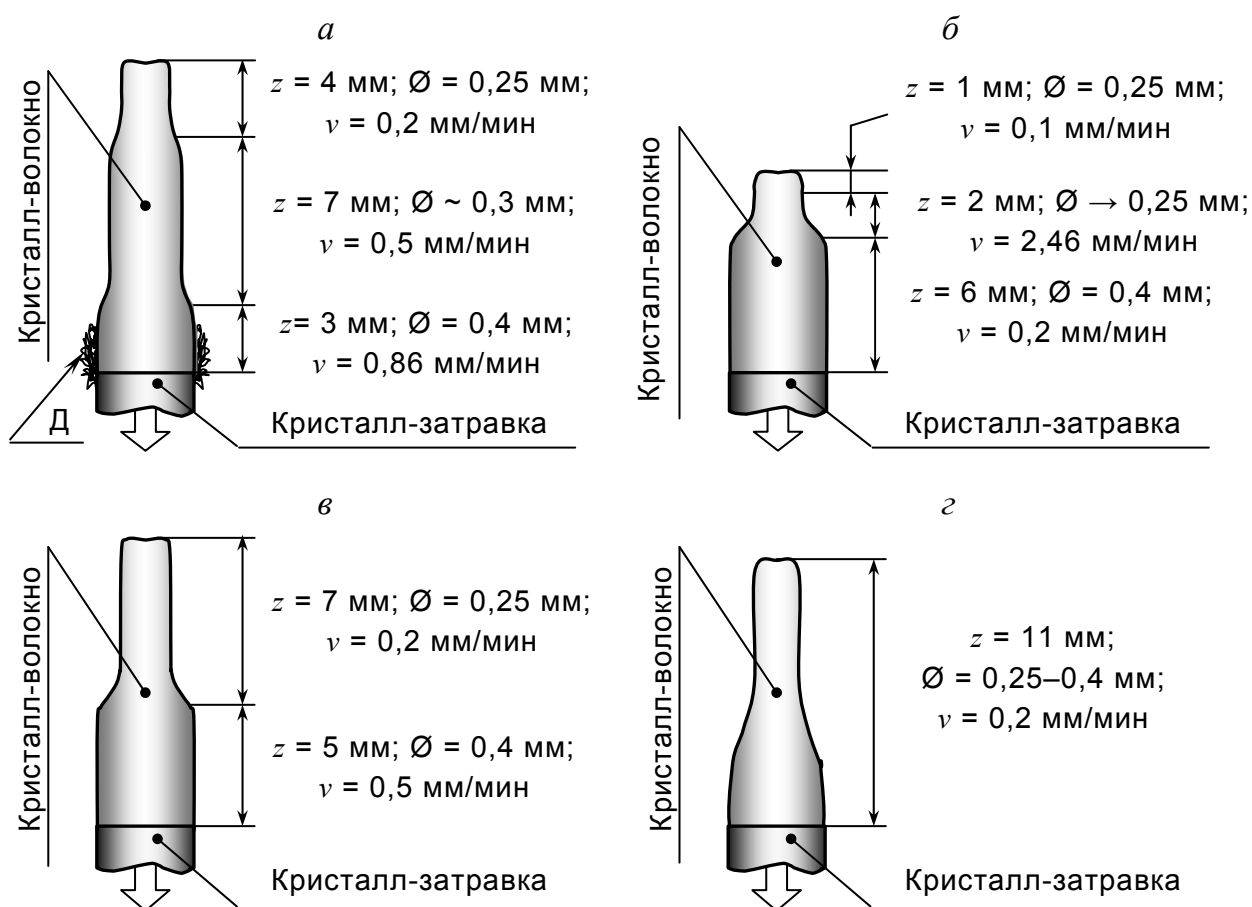


Рис. 2.17. Волокна μ -PD и условия их получения:
 а – NaF:Cu (№1); б – NaF:Cu (№2); в – NaF:Cu,U (№3);
 г – NaF:Cu,U (№4). условные обозначения на рисунке: z – длина участка волокна; \varnothing – диаметр волокна на данном участке; v – скорость роста участка; Д – дендритные образования

2.2. Синтез волокон методом лазерного разогрева

2.2.1. Основы метода

В методе лазерного разогрева [445, 449] предварительно заготовленный в виде стержня монокристалл (или прессованный поликристалл) подвергается локальному разогреву лазерным лучом при одновременном растягивающем воздействии (рис. 2.18). Это приводит к формированию волокна [360, 376, 377, 411].

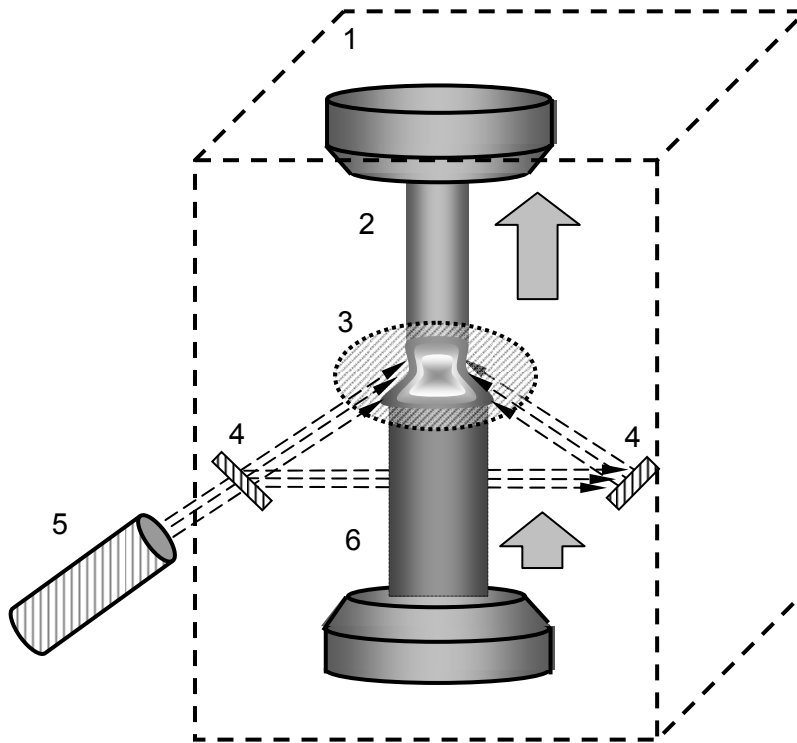


Рис. 2.18. Схема метода лазерного разогрева:
1 – ростовая камера; 2 – выращиваемое волокно;
3 – зона локального разогрева; 4 – система фокусировки
лазерного луча; 5 – лазер; 6 – заготовка

Особенностью LHPG-метода является то, что материал заготовки в процессе роста дважды претерпевает изменение агрегатного состояния (с твердого на жидкое и обратно). Первый фазовый переход происходит, когда заготовка попадает под лазерный луч, энергии которого хватает, чтобы на небольшом участке заготовки полностью расплавить ее материал. Второй фазовый переход (формирование волокна) осуще-

ствляется самопроизвольно после выхода участка заготовки из зоны действия лазерного луча. При этом на место участка, вышедшего из зоны локального разогрева, приходит новый, следующий за ним. Количество материала, находящегося в жидком состоянии, не изменяется, т. е. объемы плавящегося $V_{\text{пл}}$ и кристаллизующегося $V_{\text{кр}}$ в единицу времени вещества можно считать равными:

$$\frac{dV_{\text{пл}}}{dt} = \frac{dV_{\text{кр}}}{dt}. \quad (2.24)$$

Если скорость подачи заготовки в зону разогрева обозначить v_1 , а скорость выхода волокна из зоны разогрева v_2 и считать, что заготовка и волокно имеют цилиндрическую форму, то справедливо соотношение

$$r_2 = r_1 \sqrt{\frac{v_1}{v_2}}, \quad (2.25)$$

где r_1 и r_2 – радиусы заготовки и волокна соответственно. Из выражения (2.25) видно, что если $v_1 < v_2$, то $r_1 > r_2$.

Форма вытягиваемого волокна будет близка к цилиндрической, что связано с наличием сил поверхностного натяжения в расплаве, которые, стремясь минимизировать потенциальную энергию поверхности жидкости, придадут ей форму с наименьшей свободной площадью.

Для того чтобы зона расплава не разорвалась, заготовка и волокно должны находиться друг от друга на расстоянии $z_{\text{ж}}$, не превышающем некоторое максимальное значение z_{max} , определяемое радиусами кривизны R_1 и R_2 свободных поверхностей жидкости на заготовке и волокне соответственно. Это расстояние, как можно видеть из рис. 2.19, примерно равно

$$z_{\text{max}} \approx \sum_{i=1}^2 (R_i - R_i \cos \beta_i) = \sum_{i=1}^2 R_i (1 - \cos \beta_i) = \sum_{i=1}^2 r_i \frac{1 - \cos \beta_i}{\sin \beta_i}. \quad (2.26)$$

Зона расплава (зона между заготовкой и волокном $z_{\text{ж}}$) состоит из двух участков: плавления и кристаллизации.

Первый участок привязан к заготовке (движется со скоростью v_1) и имеет длину, не превышающую ширину лазерного луча δ , так как плавление возможно только в области лазерного разогрева. Второй участок связан с волокном (движется со скоростью v_2) и имеет длину $z_{кр}$

$$z_{ж} \approx \delta + z_{кр}. \quad (2.27)$$

Значение $z_{кр}$ может быть оценено по формуле, аналогичной (2.14), поскольку основные процессы, происходящие при кристаллизации LHPG-волокна аналогичны процессам, имеющим место при выращивании волокна μ -PD методом:

$$z_{кр} = \frac{v_2}{2} \cdot \frac{\xi \rho r_2}{\varepsilon \sigma_{СБ} (T_{пл}^4 - T_{ср}^4) + \alpha (T_{пл} - T_{ср})}. \quad (2.28)$$

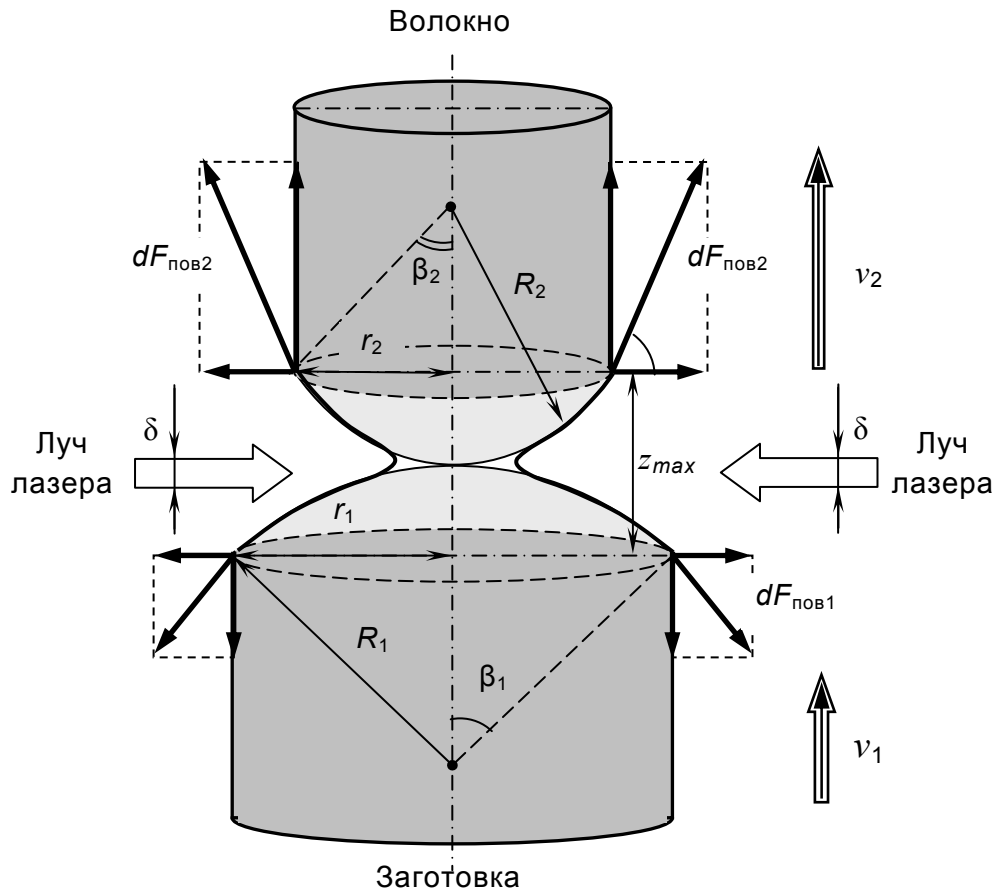


Рис. 2.19. Схема процесса вытягивания при лазерном разогреве

Тогда

$$z_{\text{ж}} = \delta + \frac{v_2}{2} \frac{\xi \rho r_2}{\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}})}. \quad (2.29)$$

Подставив значения $z_{\text{ж}}$ и z_{max} из выражений (2.26) и (2.29) в неравенство $z_{\text{ж}} < z_{\text{max}}$, определим максимальную скорость вытягивания волокна v_2 :

$$v_2 < 2 \frac{\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}})}{\xi \rho r_2} \left[\sum_{i=1}^2 r_i \frac{1 - \cos \beta_i}{\sin \beta_i} - \delta \right]. \quad (2.30)$$

Анализ (2.30) показывает, что при использовании хорошо сфокусированного лазерного луча (т. е. когда $\delta \rightarrow 0$) при прочих равных условиях можно вытягивать волокно с большей скоростью.

Полученная оценка величины v_2 сделана, исходя из предположения, что мощность лазера $Q_{\text{л}}$ достаточна, чтобы расплавить движущуюся со скоростью v_1 заготовку на участке длиной δ . Оценим значение $Q_{\text{л}}$, рассмотрев теплообменные процессы между расплавленной заготовкой и окружающей средой.

Мощность лазера $Q_{\text{л}}$ расходуется на нагрев материала заготовки ($Q_{\text{нагр}}$) и ее плавление ($Q_{\text{пл}}$), а также на создание теплового потока потерь Φ в окружающую среду через открытую боковую поверхность расплава $S_{\text{бок}}$:

$$Q_{\text{л}} = Q_{\text{пл}} + Q_{\text{нагр}} + \Phi S_{\text{бок}}. \quad (2.31)$$

Мощность плавления $Q_{\text{пл}}$ определяется как отношение количества энергии $W_{\text{пл}}$, израсходованной на плавление материала, ко времени, в течение которого передача энергии была осуществлена:

$$Q_{\text{пл}} = \frac{dW_{\text{пл}}}{dt} = \frac{\xi dm_{\text{пл}}}{dt} = \frac{\xi \rho dV_{\text{пл}}}{dt} = \frac{\xi \rho \pi r_1^2 dz_{\text{пл}}}{dt} = \xi \rho \pi r_1^2 v_1, \quad (2.32)$$

где ξ – удельная теплота плавления вещества; $m_{\text{пл}}$ – масса участка, на котором происходит плавление; $V_{\text{пл}}$ – объем этого участка; ρ – сред-

ная плотность. Аналогично мощность нагрева $Q_{\text{нагр}}$ определяется как отношение количества энергии $W_{\text{нагр}}$, израсходованной на нагрев материала (с температуры плавления $T_{\text{пл}}$ до температуры расплава T_p), ко времени, в течение которого этот нагрев был осуществлен:

$$Q_{\text{нагр}} = \frac{dW_{\text{нагр}}}{dt} = \frac{c(T_p - T_{\text{пл}})dm_{\text{нагр}}}{dt} = c(T_p - T_{\text{пл}})\rho\pi r_1^2 v_1, \quad (2.33)$$

где c – удельная теплоемкость вещества; $m_{\text{нагр}}$ – масса нагреваемого участка; $V_{\text{нагр}}$ – объем этого участка; ρ – средняя плотность.

Поток Φ возникает в результате теплоотдачи окружающей среде энергии с боковой открытой поверхности расплава $S_{\text{бок}}$:

$$\Phi = \varepsilon\sigma_{\text{СБ}}(T_p^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha(T_p - T_{\text{ср}}), \quad (2.34)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; T_p – температура расплава; $T_{\text{ср}}$ – температура окружающей среды. Величина $S_{\text{бок}}$ равна $2\pi r_1 \delta$ (площадь боковой поверхности цилиндра). Подставив (2.32)–(2.34) в (2.31), получим

$$Q_{\text{л}} = \rho\pi r_1^2 v_1 [\xi + c(T_p - T_{\text{пл}})] + \varepsilon\sigma_{\text{СБ}}(T_p^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha(T_p - T_{\text{ср}}), \quad (2.35)$$

откуда скорость движения заготовки v_1 равна

$$v_1 = \frac{Q_{\text{л}} - \varepsilon\sigma_{\text{СБ}}(T_p^4 - T_{\text{ср}}^4) - \alpha(T_p - T_{\text{ср}})}{\rho\pi r_1^2 [\xi + c(T_p - T_{\text{пл}})]}. \quad (2.36)$$

Из выражения (2.36) можно оценить максимальную скорость движения заготовки, при которой еще происходит ее расплавление (т. е. когда $T_p = T_{\text{пл}}$):

$$v_1 < \frac{Q_{\text{л}} - \varepsilon\sigma_{\text{СБ}}(T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) - \alpha(T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}})}{\xi\rho\pi r_1^2}. \quad (2.37)$$

Если скорость движения v_1 будет много меньше, чем показано в выражении (2.37), то это приведет к дополнительному нагреву рас-

плава за счет избыточной мощности $Q_{\text{л}}$ и увеличению времени кристаллизации и расстояния $z_{\text{кр}}$. При этом может нарушиться условие $z_{\text{ж}} < z_{\text{max}}$ – процесс роста волокна будет прерван.

Итогом рассмотрения роста волоконных кристаллов в рамках предложенной модели LHPG-метода являются формулы (2.25), (2.30) и (2.35) для оценки основных параметров режима выращивания (размеров волокна, скорости движения заготовки и волокна, мощности лазера). Проведенный анализ и его результаты позволили управлять (в известных пределах) режимом направленной кристаллизации, регулировать толщину и длину LHPG-волокон.

2.2.2. Аппаратура метода

Для выращивания методом лазерного разогрева применялась установка Cyberstar S.A. (Grenoble – Echirolles – France) – рис. 2.20, состоящая из ростовой камеры, CO_2 -лазера ($Q_{\text{л}} \approx 250$ Вт) с системой фокусировки в ростовой камере, механических приводов заготовки и волокна и электронных блоков управления.

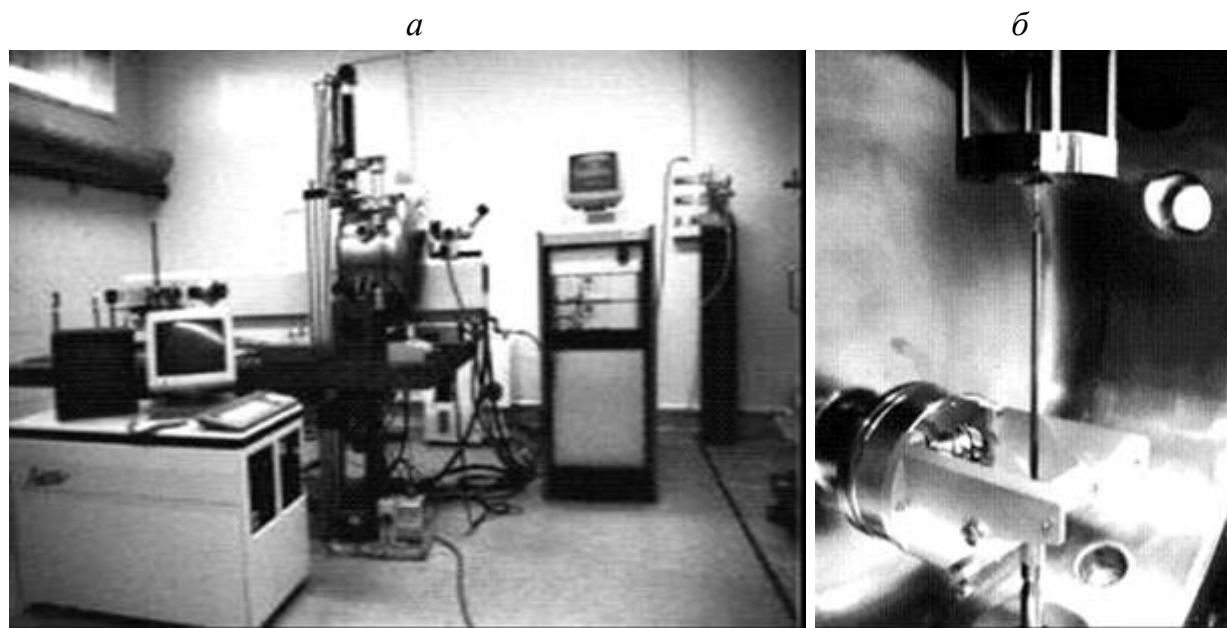


Рис. 2.20. Установка Cyberstar S.A.:
а – общий вид; б – ростовая камера

Заготовки для получения волокон были сделаны из выращенных ранее под руководством *М. М. Кидибаева* в Институте физики НАН

Кыргызстана монокристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu путем нарезки последних на пластины толщиной 1 мм алмазной пилой ISOMET low speed (Boeher LTD). Пластины затем разрезались струной Pression Diamond Wire Saw на стержни с размерами поперечного сечения примерно $1 \times 1 \text{ мм}^2$.

2.2.3. Примеры выращивания

Методом лазерного разогрева были получены LHPG-волокна NaF:Cu и NaF:U,Cu длиной до 5 см и диаметром порядка 1–2 мм. Это удалось сделать, задав режимы роста, определенные с помощью формул (2.25), (2.30) и (2.35). Были получены следующие оптимальные значения скоростей движения заготовки и волокна:

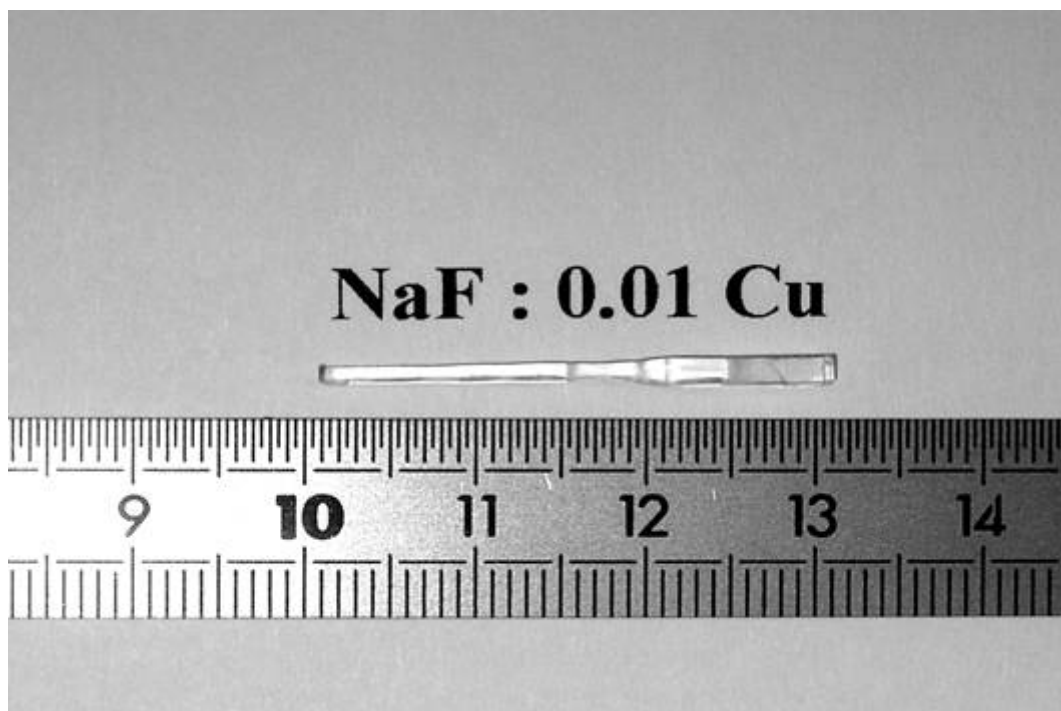
Кристаллы	v_1 , мм/мин	v_2 , мм/мин
LiF	0,75	0,75
NaF	0,8	0,8

Фотография, сделанная в процессе синтеза LHPG-волокон, приведена на рис. 2.21. Внешний вид полученных образцов показан на рис. 2.22.



Рис. 2.21. Процесс синтеза LHPG-волокна

a



б

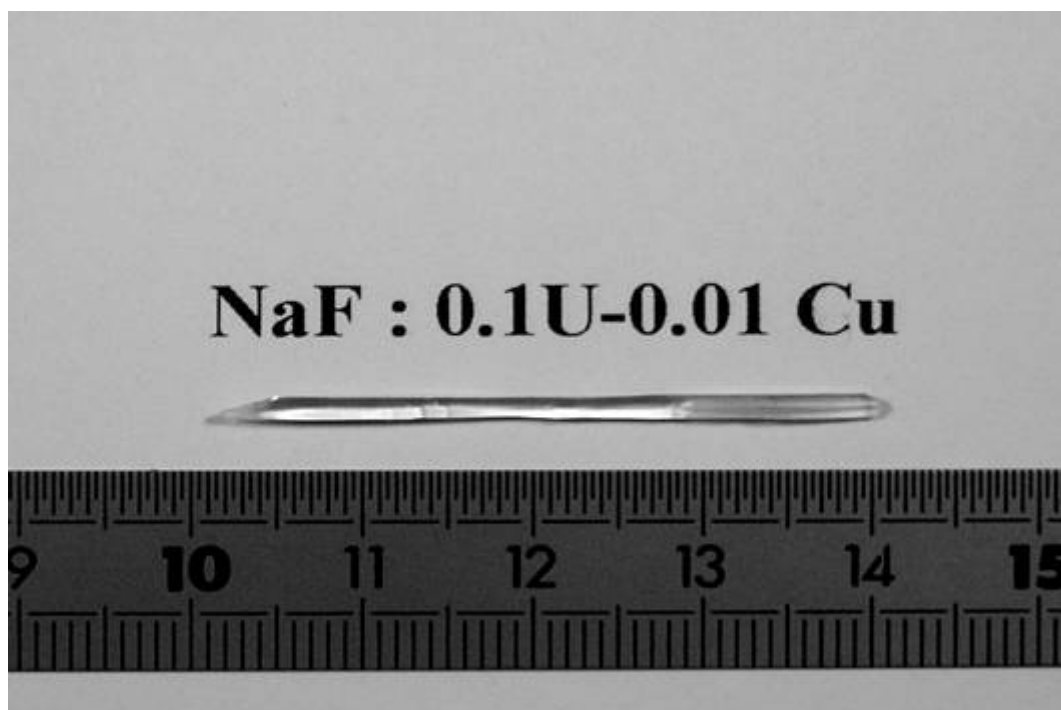


Рис. 2.22. Фотография LHPG-волокон:
а – NaF:Cu; б – NaF:U,Cu

2.3. Кристаллическая структура волокон

Анализ результатов экспериментального исследования структуры волоконных кристаллов, выращенных методами микровытягивания и лазерного разогрева, показал отклонение значений параметров их кристаллической решетки от значений, характерных для объемных кристаллов того же химического состава (эталонов). Для объяснения этого явления нами была предложена кластерная модель структуры кристалловолокон [378, 379, 411].

Суть модели заключается в предположении, что в кристаллизующихся волокнах существуют отдельные кластеры, которые создаются еще в расплаве в приграничном слое за счет действия внешней тянущей силы, способной разорвать часть формирующихся кристаллических связей. Эти кластеры, находясь в застывающем расплаве и будучи не связанными жестко друг с другом, для уменьшения свободной энергии *Гиббса* ориентируются так, что в целом волокно имеет кристаллическую структуру. Однако параметры этой новой структуры отличаются от параметров кристаллической решетки эталона. Подобного рода кластерные модели разрабатываются в настоящее время для описания кристаллизации расплавов в условиях микрогравитации [450].

2.3.1. Образцы и методика эксперимента

Образцы исследования – кристалловолокна $\text{NaF}:\text{Cu}$ и $\text{NaF}:\text{U},\text{Cu}$, синтезированные методами микровытягивания и лазерного разогрева.

Определение параметров кристаллической решетки образцов было выполнено методами рентгеноструктурного анализа в физико-химической лаборатории люминесцентных материалов университета Лион 1 (директор – профессор *Ch. Pedrini*) сотрудником *L. Grosvalet* [371].









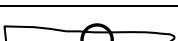
2.3.2. Экспериментальные результаты

Результаты рентгеноструктурного исследования волоконных кристаллов приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что для некоторых образцов наблюдается значительное увеличение периода решетки по сравнению с таковым для классических объемных монокристаллов

[24, 25]. Так, если для эталона NaF кристаллическая решетка имеет кубическую сингонию и период $d = 4,63 \text{ \AA}$, 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. Эти особенности строения волокон находят объяснение в рамках предлагаемой кластерной модели формирования их кристаллической структуры, которая подробно представлена ниже.

Т а б л и ц а 1

Параметры кристаллических решеток волоконных кристаллов
NaF:Cu и NaF:U,Cu, выращенных μ -PD и LHPG-методами

Образец	Место измерения	Параметры решетки						Тип структуры
		$d_a, \text{\AA}$	$d_b, \text{\AA}$	$d_c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град.}$	$\beta, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	
NaF* (Киропул.)		4,63	4,63	4,63	90	90	90	Куб.
NaF:Cu (μ -PD)		4,64	4,64	4,64	90	90	90	Куб.
		6,70	25,96	14,97	90	96,96	90	Монокл.
NaF:U,Cu (μ -PD)		4,66	4,67	4,60	90	90	90	Ромб.
		4,40	4,61	4,68	90	90	90	Ромб.
NaF:Cu (LHPG)		3,16	3,16	4,54	90	90	90	Тетраг.
		3,16	3,16	4,48	90	90	90	Тетраг.
NaF:U,Cu (LHPG)		9,08	9,08	9,08	90	90	90	Куб.
		9,10	9,10	9,10	90	90	90	Куб.

Примечания.

1. * – данные эталонного образца [24, 25];
2. В колонке «Место измерения» условно изображены исследуемые объекты; кружочком показаны области, в которых проводили измерения;
3. В колонке «Тип структуры» условно обозначен тип кристаллической структуры: куб. – кубическая; монкл. – моноклинная; ромб. – ромбическая; тетраг. – тетрагональная.

2.3.3. Кластерная модель структуры волокон

Сравнение μ -PD и LHPG-методов выращивания кристаллов с другими известными методами показывает, что в волокнах нет заранее определенных центров кристаллизации, поэтому последние образуются в случайных позициях жидкой среды и обрастают затем кристаллической структурой. Объем пространства, приходящийся на одну частицу вещества, определяется формулой

$$\frac{V}{N} = \frac{M}{\rho N_A}, \quad (2.38)$$

где V – объем; N – число частиц; M – молярная масса вещества; ρ – плотность вещества; N_A – число Авогадро. Этот объем отличается для жидкой и твердой фаз, что обусловлено тем, что плотность расплава $\rho_{\text{ж}}$ не равна плотности материала твердого тела $\rho_{\text{т}}$.

Эффективный размер частицы, определяемый как кубический корень из удельного объема, пропорционален $\rho^{-1/3}$ и в зоне кристаллизации будет изменяться практически линейно по мере удаления от расплава из-за постоянства мощности тепловых потерь с единицы площади теплообмена. Изменение эффективного размера в процессе вытягивания волокна в результате действия внешней вытягивающей силы приведет к нарушению каждой η -й кристаллической связи для компенсации изменения. Приблизительно долю $1/\eta$ разорванных (модифицированных) связей можно оценить по формуле

$$\frac{1}{\eta} \approx \left| \frac{\rho_{\text{ж}}^{-1/3} - \rho_{\text{т}}^{-1/3}}{\rho_{\text{т}}^{-1/3}} \right|. \quad (2.39)$$

Таким образом, в результате кристаллизации методами μ -PD и LHPG формируется кристаллическая структура, состоящая из нанокластеров, каждый из которых содержит примерно η частиц вещества. Следует отметить, что формула (2.39) является лишь приблизительной оценкой при средних скоростях вытягивания, когда участок кристаллизации по геометрической форме близок к цилиндру и имеет максималь-

но возможную при этом длину. При высоких скоростях вытягивания область кристаллизации существенно деформируется, уменьшаясь в поперечном сечении, что может привести к повышенному содержанию дислокаций и изменению не только периода решетки, но и ее углов.

Эффективный геометрический размер кластера, состоящего из η атомов, на каждый из которых в кристаллической структуре соединения NaF приходится объем куба со стороной d , можно оценить по формуле

$$d_{\text{кл}} = d\sqrt[3]{\eta}. \quad (2.40)$$

В предельном случае, когда $\eta = 1$ (т. е. когда кластер состоит из одного атома), параметры решетки волокна становятся равными параметрам решетки эталона.

Предложенная кластерная модель соответствует представлениям о структуре холодных и переохлажденных жидкостей, в которых существуют малые упорядоченные области, называемые сиботактическими группами [451], а также современным представлениям о существовании упорядоченных многоатомных ростовых единиц (кластеров) в расплавах в условиях, близких к равновесной кристаллизации [450], и распространяет это понятие на кристаллические тела, полученные в особых условиях. Особым условием в случае роста волокон методами μ -PD и LHPG является наличие внешней тянущей силы, которая создает разрежение в области кристаллизации, что приводит к разрыву некоторых кристаллических связей и делает возможным существование структуры с упорядоченными многоатомными ростовыми единицами (кластерами) при температурах значительно ниже температуры кристаллизации. Выражения (2.38)–(2.40) являются основными формулами предложенной кластерной модели.

Для кристалла NaF величина $\eta \approx 14$ (см. формулу (2.39)), т. е. кластер в волокне фторида натрия, содержит около 14 атомов. Размер кластера $d_{\text{кл}}$, рассчитанный с использованием выражения (2.40), будет равен $\sim 2,4 \cdot d$. Однако, опираясь на модель строения ионных кристаллов, как кристаллов из абсолютно упругих сферических шаров-ионов [452], мы не можем считать значение $2,4 \cdot d$ корректным. Величина $d_{\text{кл}}$ должна быть кратна постоянной решетки d , т. е. равняться, на-

пример, $2d$ или $3d$. Возникающее противоречие может быть устранено, предположением о том, что часть кластеров имеет размер $2d$, а часть – $3d$, причем средний размер равен $2,4d$:

$$\begin{cases} 2dC_2 + 3dC_3 = 2,4d; \\ C_2 + C_3 = 1, \end{cases} \quad (2.41)$$

где C_2 – доля кластеров, имеющих размер $2d$; C_3 – доля кластеров, имеющих размер $3d$. Откуда $C_2 = 0,6$; $C_3 = 0,4$.

Выстраиваясь попеременно друг с другом, эти кластеры формируют разреженную структуру, характеризуемую значением постоянной решетки, отличающимся от такового для эталонного кристалла. Если скорость вытягивания волокна невысокая, то кластеры успевают сориентироваться относительно друг друга так, что искажения кристаллической решетки становятся незначительными. При этом максимальное изменение величины d не может превышать $C_2C_3/(C_2 + C_3)^2 = C_2C_3$. В нашем случае $C_2C_3 = 0,24$. Если скорость вытягивания волокна высокая, то возможно формирование существенных неоднородностей в структуре волокон (например, дислокаций) и нарушение не только периода, но и углов кристаллической решетки.

Результаты экспериментальных измерений подтверждают высказанные выше предположения. Так, некоторые участки μ -PD волокон были получены при очень низких скоростях, и их параметры решетки близки к параметрам эталона, поскольку при этом практически исчезает влияние тянущей силы (особых условий). А для одного из участков μ -PD кристалла NaF:Cu, выращенного с высокой скоростью, наблюдается очень сильное искажение кристаллической решетки, в том числе нарушение углов структуры.

Особое внимание следует обратить на один из LHPG-кристаллов NaF:Cu, для которого период решетки меньше периода решетки эталона. С учетом наличия дальнего взаимодействия в ионных кристаллах NaF такой эффект представляется возможным при особом расположении разорванных связей. Однако детально это явление в настоящей монографии не рассматривается.

2.4. Структура поверхности волокон

Основное внимание в настоящем разделе отводится исследованию свойств поверхности волокон и описанию процессов ее формирования в рамках предложенной выше кластерной модели кристаллизации волокон при их выращивании μ -PD и LHPG-методами.

2.4.1. Образцы и методика эксперимента

Образцы исследования – кристалловолокна NaF:Cu и NaF:U,Cu, синтезированные методами микровытягивания и лазерного разогрева.

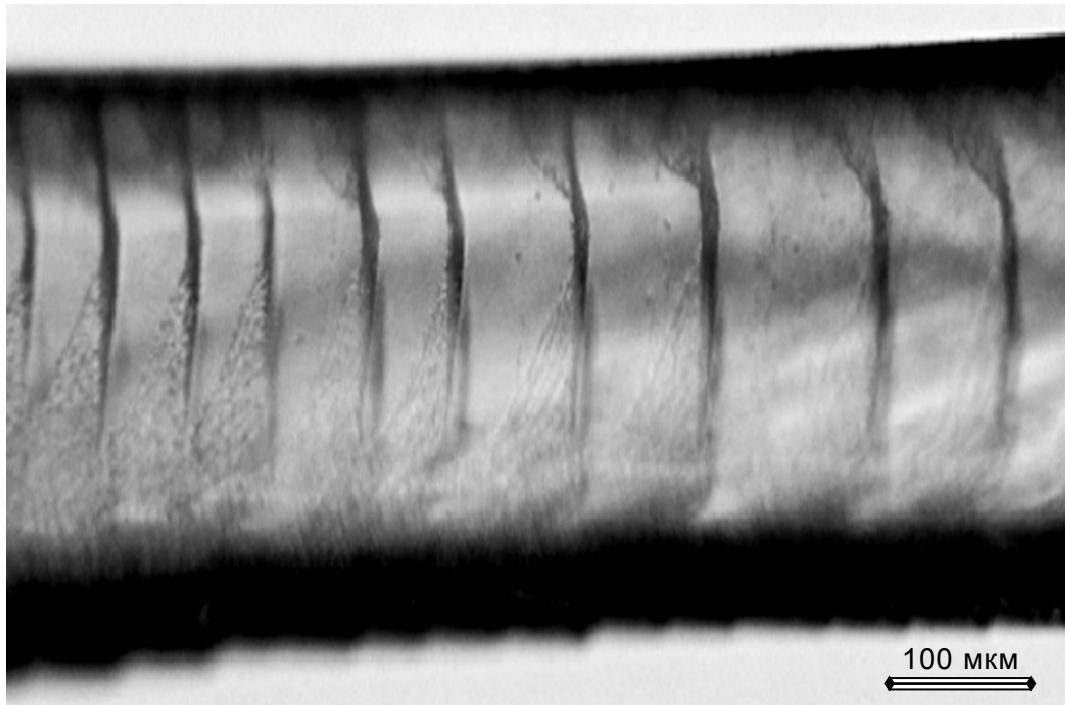
Снимки поверхности выращенных волокон, позволившие судить о процессе формирования и качестве кристаллической структуры приповерхностных слоев, были сделаны Ю. Р. Яковлевым с помощью оптического микроскопа (Module photo/video LEITZ, Leica Mikroskopie und Systeme GmbH, Germany) в Институте компьютерного моделирования и анализа данных (руководитель – Р. М. Кадушников) Уральского государственного технического университета – УПИ.

2.4.2. Экспериментальные результаты

Фотографии поверхности кристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu, полученных μ -PD и LHPG-методом, приведены на рис. 2.23–2.27 [360, 411].

На фотографиях видно, что как μ -PD, так и LHPG-образцы имеют ступенчатую структуру поверхности, сформированную в процессе роста: кристаллические плоскости направлены под острым углом к направлению вытягивания. Этот эффект характерен для всех выращенных нами волоконных кристаллов. Ориентация кристаллических плоскостей волокон не зависит от ориентации кристаллических плоскостей затравок или заготовок (как это имеет место при выращивании объемных кристаллов методами Киропулоса, Чохральского и т. д.). Например, иногда для выращивания LHPG-волокон нами использовались затравки, ориентированные по сколу вдоль плоскости [011]. Оказалось, что и в этом случае в них при росте формируются новые плоскости роста, расположенные под углом относительно кристаллических плоскостей заготовки.

а



б

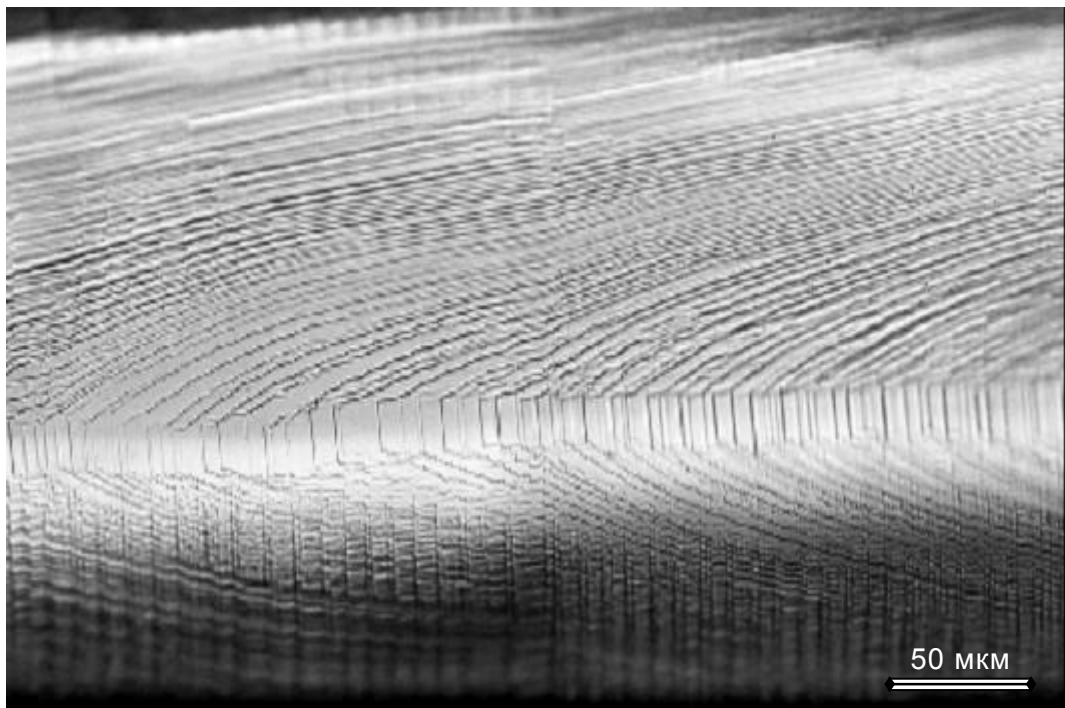


Рис. 2.23. Фотографии поверхности μ -PD волокна NaF:Cu при различном увеличении

а



б

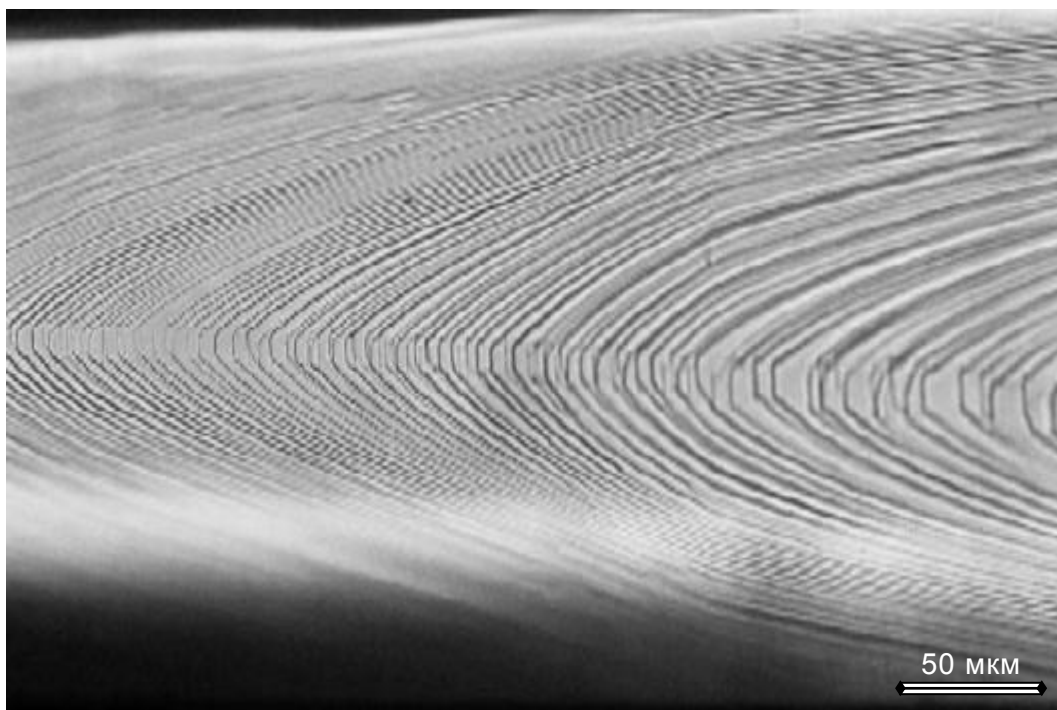
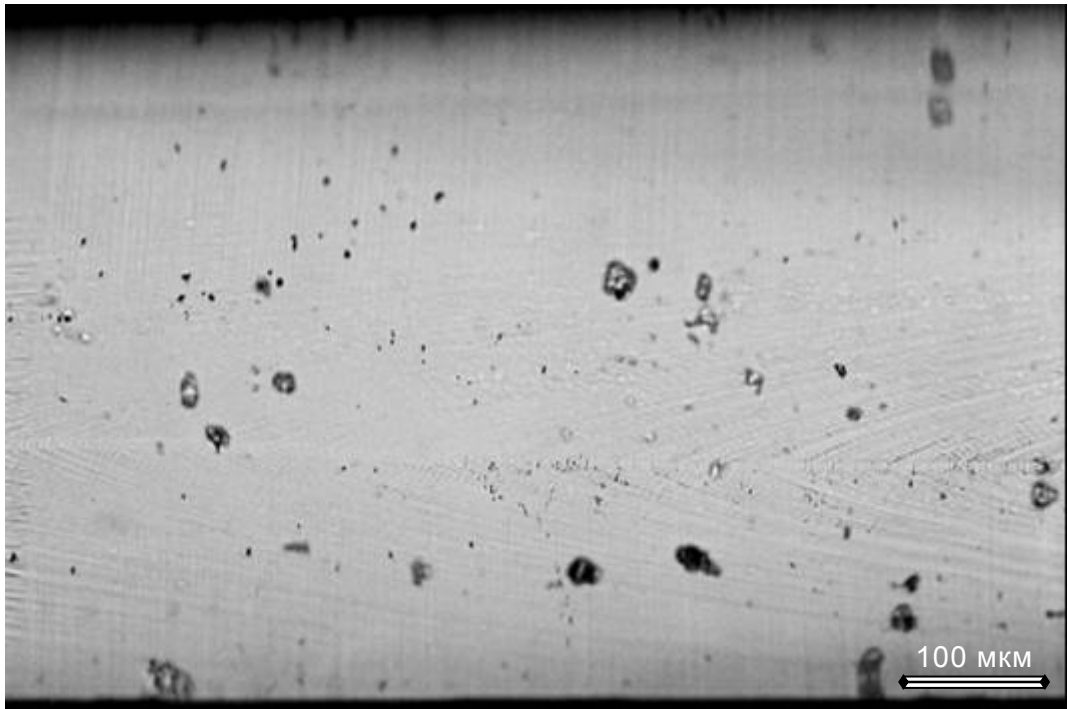


Рис. 2.24. Фотографии поверхности μ -PD волокна NaF:U,Cu при различном увеличении

а



б

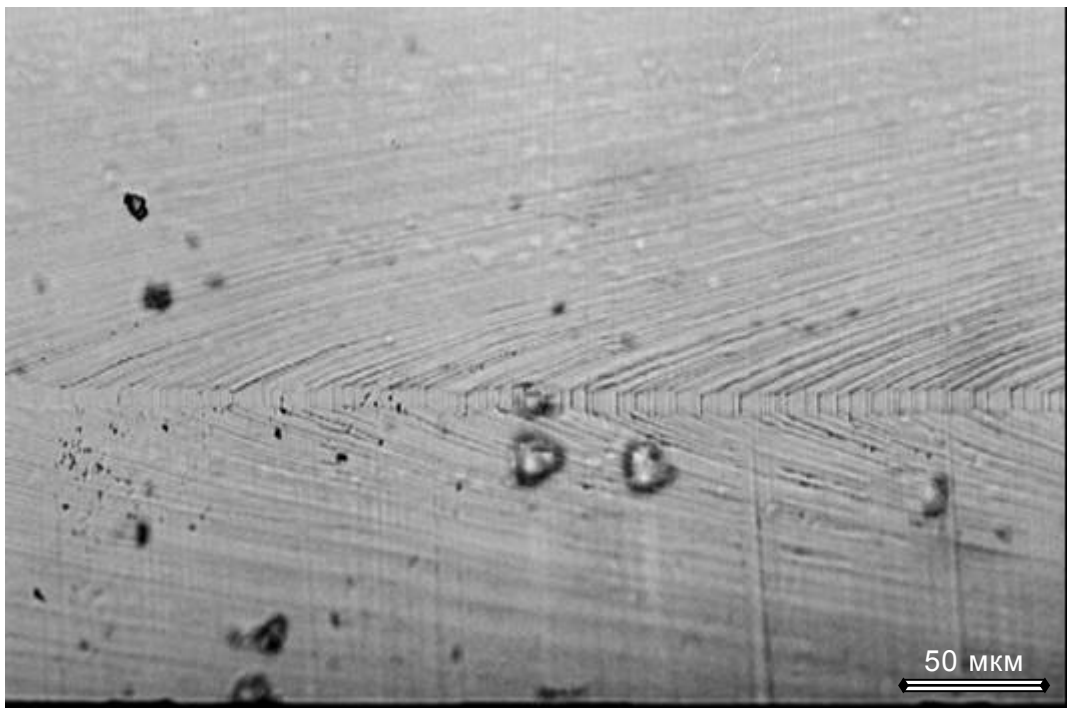
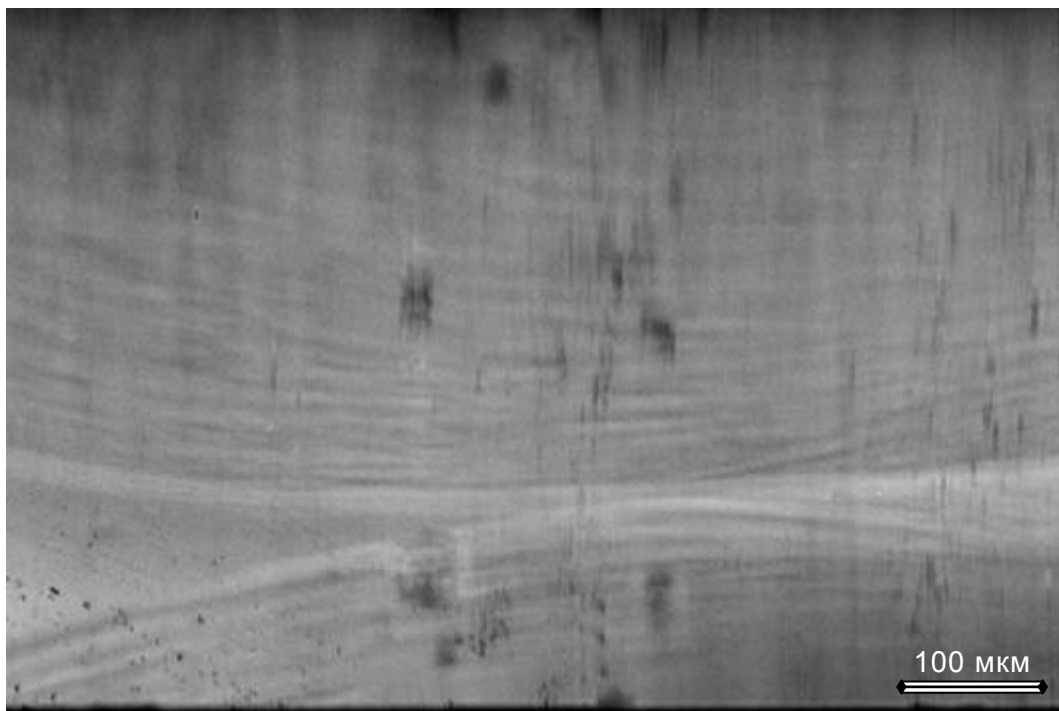


Рис. 2.25. Фотографии поверхности LHPG-волокна NaF:Cu при различном увеличении

а



б

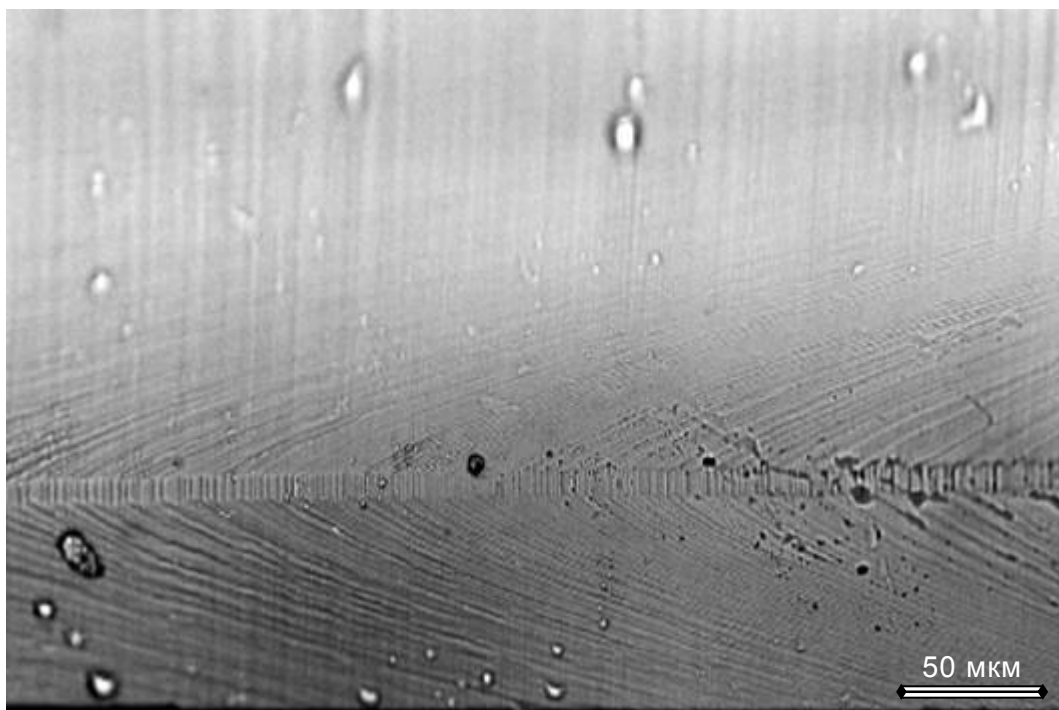
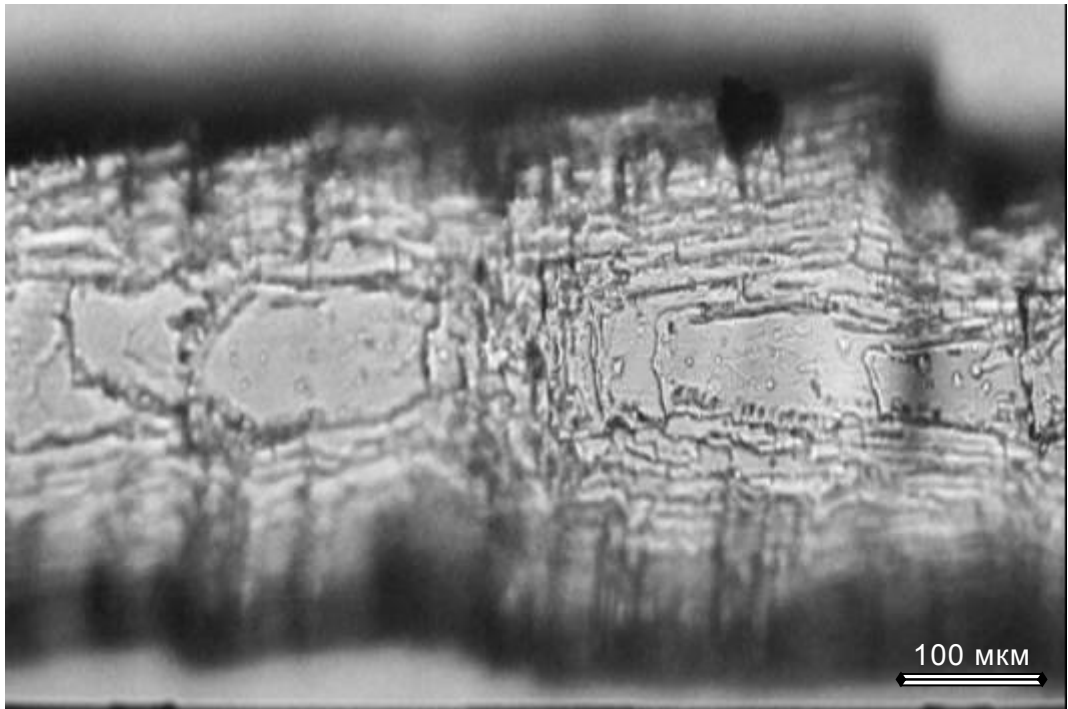


Рис. 2.26. Фотографии поверхности LHPG-волокна NaF:U,Cu при различном увеличении

а



б



Рис. 2.27. Фотографии некоторых особенных участков волокон: *а* – конец μ -PD волокна NaF:Cu; *б* – граница затравки и LHPG-волокна NaF:U,Cu

2.4.3. Модель структуры поверхности волокон

Рассмотрение различных моделей формирования поверхностных слоев в процессе выращивания волокон LHPG- и μ -PD методами показало, что интерпретировать наблюдаемый наклон кристаллических плоскостей можно в рамках описанной выше кластерной модели структуры μ -PD и LHPG-волокон [380, 411]. В связи с тем что кластеры образуются во всем объеме волокна, а не только на поверхности исходных затравок, их ориентация в застывающем расплаве будущих волокон слабо зависит от ориентации кристаллических плоскостей уже сформированных кристаллов. В основном ориентация кластеров, образующих в дальнейшем целые кристаллические плоскости, расположенные под углом к направлению роста волокна, определяется процессами в застывающем расплаве, в частности эффектом осмоса вследствие более быстрого затвердевания боковых граничных слоев растущих волокон, через которые идет теплообмен с окружающей средой.

Элементы вещества, расположенные на поверхности тела, обладают избыточной энергией в сравнении с элементами, расположенными в глубине образца, что связано с наличием некомпенсированных сил на поверхности. Это ведет к тому, что потенциал поверхности примерно в два раза выше потенциала в глубине тела. Все, что расположено сразу под поверхностным слоем, также имеет более высокий потенциал. Совокупность элементов, расположенных рядом с поверхностью тела и обладающих избытком потенциальной энергии, образует приповерхностный слой – слой, свойства которого отличаются от свойств любого слоя из основного объема тела.

Оценить толщину приповерхностного слоя можно исходя из предположения, что потенциал для очередной кристаллической плоскости определяется как среднее между потенциалами соседних плоскостей:

$$W_N = \frac{W_{N-1} + W_{N+1}}{2}, \quad (2.42)$$

где W_N – потенциал n -го слоя. Откуда, заменив N на $(N - 1)$, получим $W_N = 2W_{N-1} + W_{N-2}$.

Если потенциал каждой последующей плоскости увеличивается на χ (рис. 2.28) от предыдущей, то

$$W_N = W_{N-1} + (W_{N-1} - W_{N-2}) = W_{N-1} + \chi W_{N-1} = W_0(1 + \chi)^{N-1}, \quad (2.43)$$

где W_0 – потенциал поверхностного слоя. Величина W_0 равна примерно половине потенциала W_∞ в толще образца, так как на поверхности каждый элемент структуры окружен своими соседями только с одной стороны. Тогда

$$W_N = \frac{W_\infty}{2}(1 + \chi)^{N-1}. \quad (2.44)$$

Если считать, что приповерхностный слой заканчивается там, где разница между W_N и W_∞ равна ΔW , то число элементов приповерхностного слоя будет определяться как

$$N_{\text{пов}} = 1 + \log_{1+\chi} 2 \left(1 - \frac{\Delta W}{W_\infty} \right) = 1 + \frac{\ln 2 + \ln(1 - \Delta W/W_\infty)}{\ln(1 + \chi)}. \quad (2.45)$$

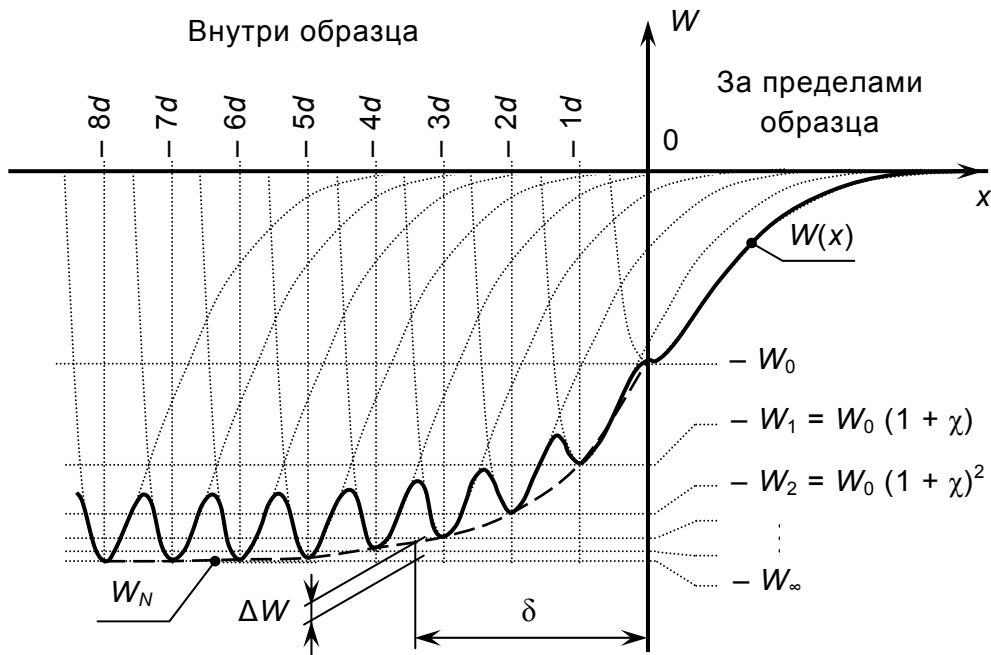


Рис. 2.28. Потенциал элементов решетки в приповерхностном слое

Средний потенциал приповерхностного слоя можно выразить как

$$W_{\text{пов}} = \frac{1}{N_{\text{пов}}} \sum_{N=0}^{N_{\text{пов}}} W_N = \frac{W_{\infty}}{2N_{\text{пов}}} \left(1 + \sum_{N=1}^{N_{\text{пов}}} (1+\chi)^{N-1} \right). \quad (2.46)$$

Используя формулу для суммы геометрической прогрессии, получим

$$W_{\text{пов}} = W_{\infty} \frac{(1-\chi) + (1+\chi)^{N_{\text{пов}}-1}}{2N_{\text{пов}}\chi}. \quad (2.47)$$

Толщина приповерхностного слоя δ равна

$$\delta = Nd = \left\{ 1 + \frac{\ln 2 + \ln(1 - \Delta W / W_{\infty})}{\ln(1 + \chi)} \right\} d, \quad (2.48)$$

где d – среднее расстояние между элементами структуры. Выражение (2.48) справедливо для сред с гладкой поверхностью (расплав, полированный кристалл). При наличии шероховатостей толщина приповерхностного слоя будет непостоянной в разных местах и может быть оценена как сумма средней высоты шероховатостей и толщины слоя для гладкой поверхности.

Потеря расплавом части своей внутренней энергии в процессе кристаллизации ведет к тому, что потенциал в толще расплава $W_{\infty_ж}$ меньше, чем потенциал в объеме твердого тела $W_{\infty_т}$. Разница потенциалов ($W_{\infty_т} - W_{\infty_ж}$) представляет собой потенциал кристаллизации, приходящийся на один элемент системы. В приповерхностном слое потенциалы расплава и кристалла меньше и равны примерно $\chi W_{\infty_ж}$ и $\chi W_{\infty_т}$ ($\chi < 1$), следовательно, потенциал кристаллизации на поверхности (разность $\chi(W_{\infty_т} - W_{\infty_ж})$) будет меньше в $1/\chi$ раз, чем аналогичный показатель в глубине тела.

Особенностью μ -PD и LHPG-методов выращивания кристаллов в сравнении с другими известными методами является то, что процесс кристаллизации расплава происходит под действием внешней тянущей

силы, способной разорвать (модифицировать) часть формирующихся кристаллических связей, в результате чего в растущих волокнах создаются отдельные упорядоченные многоатомные ростовые единицы (кластеры). Эти кластеры, обладая возможностью свободной ориентации в застывающем расплаве, не связаны жестко с затравкой (или заготовкой), однако именно они определяют формирование структуры кристаллической решетки волокна, в том числе структуру его поверхности.

Процесс формирования волокна происходит в условиях постоянных потерь теплоты через боковые открытые поверхности застывающего расплава. В предположении, что расплав вытягивается в форме правильного цилиндра со скоростью v и полностью кристаллизуется на расстоянии $z_{кр}$, интенсивность потерь слоя толщиной dz на участке кристаллизации длиной $z_{кр}$ может быть определена из формул (2.8)–(2.12):

$$\frac{\xi d^2 m_{кр}}{(2\pi r_0 dz) \left(\frac{dz}{v} \right)} = \varepsilon \sigma_{СБ} (T_{пл}^4 - T_{ср}^4) + \alpha (T_{пл} - T_{ср}), \quad (2.49)$$

где r_0 – радиус волокна. Учитывая, что масса $d^2 m_{кр}$ элементарного объема $d^2 V_{кр}$ связана с этим объемом через плотность волокна ρ выражением $d^2 m_{кр} = \rho d^2 V_{кр}$ (если $\rho \approx \text{const}$), получим

$$\xi \rho d^2 V_{кр} = \left[\varepsilon \sigma_{СБ} (T_{пл}^4 - T_{ср}^4) + \alpha (T_{пл} - T_{ср}) \right] \cdot (2\pi r_0 dz) \cdot \left(\frac{dz}{v} \right), \quad (2.50)$$

где $V_{кр}$ – объем участка волокна, на котором происходит кристаллизация. Откуда

$$\begin{aligned} dV_{кр} &= dz \int 2\pi r_0 \frac{\varepsilon \sigma_{СБ} (T_{пл}^4 - T_{ср}^4) + \alpha (T_{пл} - T_{ср})}{\xi \rho v} dz = \\ &= 2\pi r_0 \frac{\varepsilon \sigma_{СБ} (T_{пл}^4 - T_{ср}^4) + \alpha (T_{пл} - T_{ср})}{\xi \rho v} z dz. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Умножая и деля (2.51) на (2.14), получаем выражение для объема кристаллического вещества $dV_{\text{кр}}$ в слое dz , расположенном на расстоянии z от границы расплава:

$$dV_{\text{кр}} = \pi r_0^2 \frac{z}{z_{\text{кр}}} dz = \frac{z}{z_{\text{кр}}} dV. \quad (2.52)$$

Объем жидкого вещества $dV_{\text{ж}}$ в слое dz будет определяться формулой

$$dV_{\text{ж}} = dV - dV_{\text{кр}} = \left(1 - \frac{z}{z_{\text{кр}}}\right) dV = \pi r_0^2 \left(1 - \frac{z}{z_{\text{кр}}}\right) dz. \quad (2.53)$$

Таким образом, в зоне кристаллизации $z_{\text{кр}}$ количество кристаллического вещества будет линейно возрастать по мере удаления от границы расплава (рис. 2.29).

В связи с тем что в волокне нет заранее определенных центров кристаллизации, последние будут образовываться в случайных позициях жидкой среды и обрастать затем кристаллической структурой согласно (2.52). Однако, учитывая, что энергия кристаллизации на поверхности меньше в $1/\chi$ раз энергии кристаллизации в объеме волокна, наиболее вероятным местом пространственного расположения кристаллических кластеров будут приповерхностные слои.

Предполагая, что кристаллизация идет от боковой границы волокна, опишем распределение расплава внутри волокна (рис. 2.29). Очевидно, что это распределение будет симметрично относительно оси вытягиваемого волокна, поэтому будем рассматривать систему не в декартовых координатах $\{x, y, z\}$, а в цилиндрических $\{r, \varphi, z\}$. Элементарный объем $dV_{\text{ж}}$ фигуры, образованной границей кристалл – расплав, можно найти как

$$dV_{\text{ж}} = dz \iint dx dy = dz \iint r dr d\varphi. \quad (2.54)$$

Задача является осесимметричной, и изменение величины φ происходит в интервале от 0 до 2π . Пределы изменения величины r нахо-

дятся в интервале от 0 до $r(z)$. Подставим пределы интегрирования и вычислим интегралы:

$$dV_{\text{ж}} = dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{r(z)} r dr = 2\pi \frac{r(z)^2}{2} dz = \pi r(z)^2 dz. \quad (2.55)$$

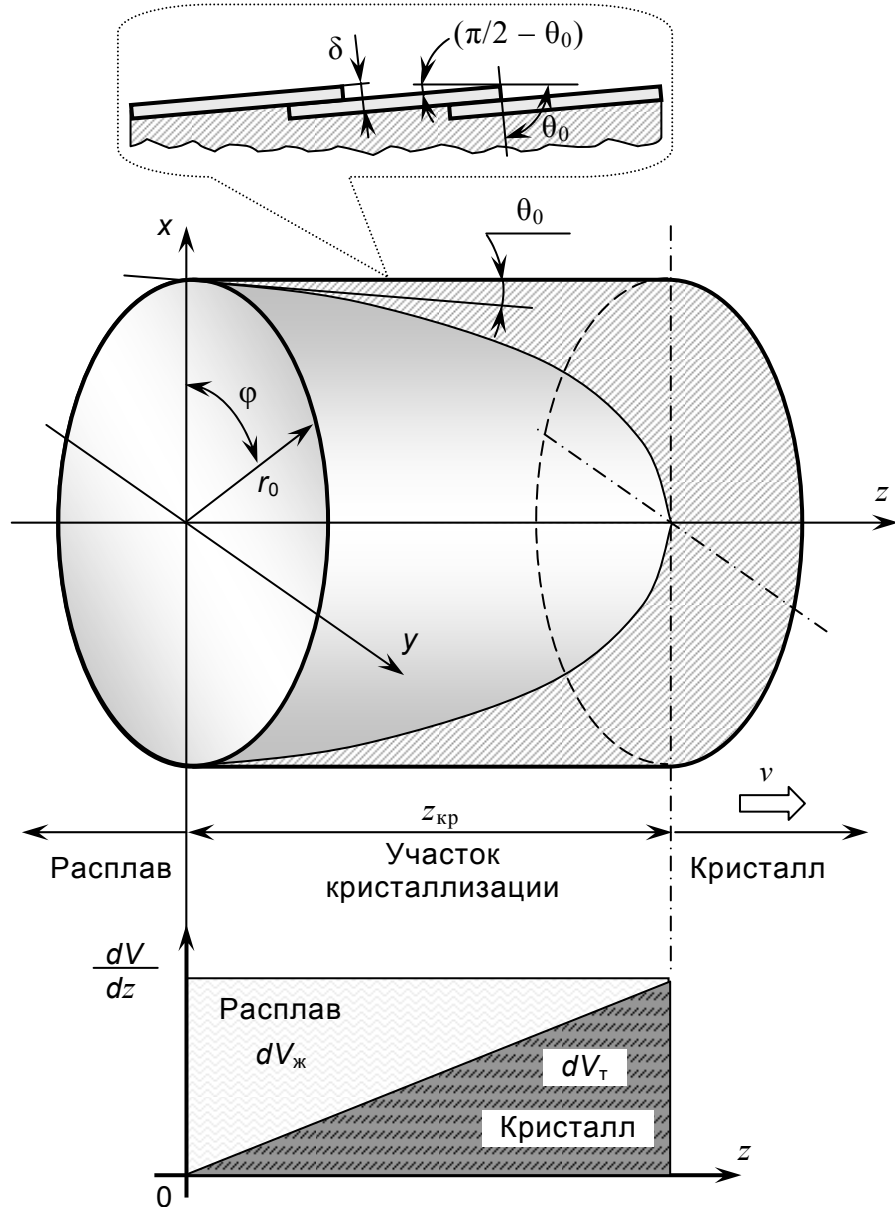


Рис. 2.29. К расчету формирования структуры поверхности волокон: dV – объем слоя dz ; $dV_{\text{т}}$ – объем кристаллических частиц в слое dz ; $dV_{\text{ж}}$ – объем частиц расплава в слое dz

Сравнивая формулы (2.53) и (2.55), приходим к выводу, что

$$\pi r(z)^2 dz = \pi r_0^2 \left(1 - \frac{z}{z_{\text{кр}}}\right) dz, \quad (2.56)$$

откуда

$$r(z) = r_0 \cdot \sqrt[2]{\left(1 - \frac{z}{z_{\text{кр}}}\right)}. \quad (2.57)$$

Уравнение (2.57) определяет фронт кристаллизации. Тангенс угла наклона фронта кристаллизации к направлению роста волокна (оси волокна) можно найти, продифференцировав выражение (2.57):

$$\operatorname{tg} \theta(z) = \frac{dr(z)}{dz} = \frac{r_0}{2z_{\text{кр}}} \cdot \left(1 - \frac{z}{z_{\text{кр}}}\right)^{-1/2}. \quad (2.58)$$

В точке начала кристаллизации, т. е. при $z = 0$, этот наклон будет равен

$$\theta_0 = \operatorname{arctg} \frac{r_0}{2z_{\text{кр}}} \approx \operatorname{arctg} \left[\frac{\varepsilon \sigma_{\text{СБ}} (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{ср}}^4) + \alpha (T_{\text{пл}} - T_{\text{ср}})}{\nu \xi \rho} \right]. \quad (2.59)$$

Следовательно, свободные кластеры будут ориентироваться под углом θ_0 относительно боковой поверхности волокна. Этот угол будет зависеть от свойств материала, температур расплава и окружающей среды, а также от скорости вытягивания волокна.

На фотографиях поверхности волоконных кристаллов фторида натрия (рис. 2.23–2.27) наблюдается наклон плоскостей порядка 80° (отношение катетов треугольника 5,5 к 1) относительно оси волокна, который соответствует в первом приближении значению, полученному по формуле (2.59).

Таким образом, экспериментально была подтверждена справедливость кластерной модели кристаллической структуры волокон, а также предложенной на ее основе модели формирования структуры поверхности.

Глава 3

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Оптические материалы пониженной размерности, включая нанокристаллы, уже более 20 лет являются предметом интенсивных исследований [453–461]. Интерес к таким объектам объясняется тем, что их линейные размеры сопоставимы с толщиной их приповерхностного слоя, и последний играет значительную роль в формировании новых свойств объекта. В связи с этим проводятся систематические попытки получения различных материалов в виде нанокристаллов и изучения размерных эффектов в них для расширения возможностей практического применения таких материалов. Так, недавно на экспериментальных установках Института электрофизики УрО РАН по нашему заказу были впервые получены методом лазерной абляции нанокристаллы фторидов лития и натрия. Эти нанокристаллы были подвергнуты комплексному исследованию, результаты которого опубликованы в [372, 381, 411] и обобщены в настоящей монографии.

В данном разделе приводятся сведения об особенностях метода лазерной абляции при получении нанокристаллов фторидов лития и натрия и о реализации этого метода на примере соединений LiF:U , LiF:Sc и NaF:U . Особенности метода лазерной абляции рассмотрены в рамках предложенной нами [381, 411] теоретической модели, позволяющей оценивать размер наночастиц и задавать параметры режима их синтеза. В разделе даются также результаты экспериментальных исследований морфологии поверхности нанокристаллических покрытий методами оптической и растровой электронной микроскопии.

3.1. Синтез нанокристаллов

3.1.1. Модель метода лазерной абляции

При использовании метода лазерной абляции [462–470] предварительно выращенный монокристаллический образец (мишень) устанавливают под мощный импульсный лазерный пучок, энергии которого достаточно для создания многофракционного факела, состоящего из атомов, молекул и наночастиц мишени, которые затем оседают на специальной подложке (в нашем случае на подложке из молибдена), формируя нанокристаллическое покрытие (рис. 3.1).

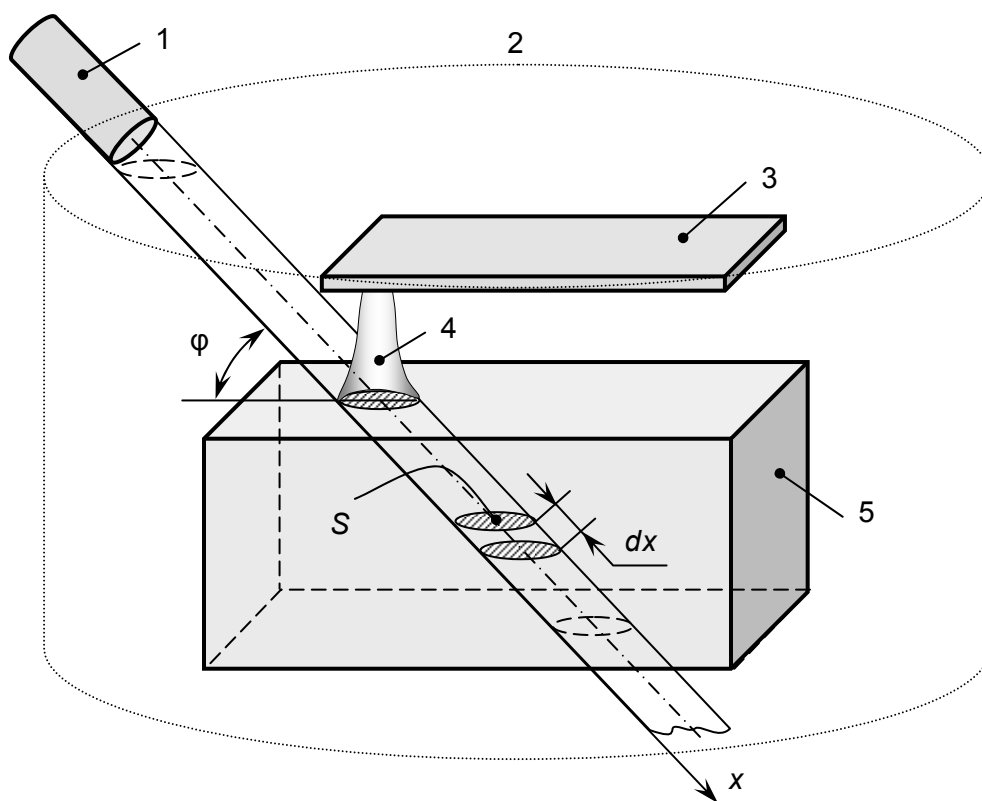


Рис. 3.1. Схема синтеза нанокристаллов методом лазерной абляции: 1 – импульсный лазер; 2 – камера распыления; 3 – подложка; 4 – факел; 5 – мишень

Для оценки размера получаемых наночастиц и определения оптимальных режимов синтеза нанокристаллов фторидов лития и натрия был проведен анализ процессов, происходящих при лазерной абляции,

и предложена модель формирования наночастиц, которая строится на рассмотрении распределения энергии лазерного луча внутри мишени. Так, если полная энергия, запасенная в одном лазерном импульсе, равна W_0 , то при проникновении луча на глубину x тело поглотит энергию W , равную

$$W(x) = W_0[1 - \exp(-k_{\text{погл}}x)], \quad (3.1)$$

где $k_{\text{погл}}$ – коэффициент поглощения. Поглощаемая энергия идет на разрыв связей между ионами кристаллической решетки мишени. Количество разорванных связей $dN_{\text{раз}}$ в слое dx по ходу лазерного луча на глубине x можно оценить выражением

$$dN_{\text{раз}}(x) = \frac{dW(x)}{W_{\text{св}}} = \frac{k_{\text{погл}}W_0}{W_{\text{св}}} \exp(-k_{\text{погл}}x)dx, \quad (3.2)$$

где $W_{\text{св}}$ – энергия связи ионов мишени. Общее число связей $dN_{\text{св}}$ в слое dx равно

$$dN_{\text{св}}(x) = \frac{dV}{V_{\text{уз}}} = \frac{Sdx \cdot \sin \varphi}{d^3}, \quad (3.3)$$

где dV – объем слоя dx ; $V_{\text{уз}}$ – объем, приходящийся на один узел кристаллической решетки мишени; S – площадь контакта лазерного луча; d – постоянная кристаллической решетки мишени; φ – угол падения лазерного луча. Доля разорванных связей $B(x)$ на глубине x может быть записана как

$$B(x) = \frac{dN_{\text{раз}}}{dN_{\text{св}}} = \frac{k_{\text{погл}}W_0d^3}{SW_{\text{св}} \sin \varphi} \exp(-k_{\text{погл}}x) = B_0 \exp(-k_{\text{погл}}x), \quad (3.4)$$

где B_0 – константа при неизменных условиях синтеза нанокристаллов. Графический вид функции $B(x)$ приведен на рис. 3.2.

Величина $B(x)$ представляет собой важную характеристику, определяющую фазовое состояние вещества мишени. Так, при температуре абсолютного нуля идеальный кристалл не имеет собственных дефек-

тов, т. е. количество нарушенных связей равно нулю ($B = 0$). При повышении температуры удельная концентрация дефектов $C_{\text{деф}}$ (доля вакансий) экспоненциально возрастает в соответствии с (3.5), достигая при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ величину порядка 10^{-3} – 10^{-4} [443, 444]:

$$C_{\text{деф}}(T) = \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}}{k_{\text{Б}}T}\right), \quad (3.5)$$

где $W_{\text{деф}}$ – энергия образования дефекта (вакансии); $k_{\text{Б}}$ – постоянная Больцмана; T – температура кристалла. Поскольку при образовании вакансии в решетке фторида лития или натрия разрывается шесть связей, то справедливо выражение

$$B(T) \approx 6 \exp\left(-\frac{6W_{\text{св}}}{k_{\text{Б}}T}\right). \quad (3.6)$$

При дальнейшем увеличении температуры наступает момент, когда разрывается каждая связь и вещество переходит в газообразное состояние. Распределение температуры мишени по глубине проникновения лазерного луча можно определить, приравняв выражения (3.4) и (3.6):

$$T(x) \approx \frac{6W_{\text{св}}}{k_{\text{Б}}(k_{\text{погл}}x + \ln 6 - \ln B_0)}. \quad (3.7)$$

Анализ формулы (3.4) показывает, что для небольших глубин при лазерной абляции величина $B(x)$ может быть больше единицы, что означает, что энергия лазерного луча расходуется на разрыв каждой связи мишени, а ее избыток передается отдельным частицам в виде кинетической энергии. В этом случае $B(x)$ теряет смысл доли разорванных связей. При чрезвычайно больших мощностях лазера возможна ионизация атомов мишени.

На глубине, где $1 < B(x) < 6 \cdot 10^{-4}$, вещество мишени находится в жидком состоянии, так как такая глубина соответствует температурам, превышающим $T_{\text{пл}}$. При больших глубинах энергии лазерного луча

хватает лишь на создание отдельных кристаллических наночастиц, состоящих из $N \sim B^{-1}$ атомов и имеющих размер $d_{\text{нано}}$:

$$d_{\text{нано}}(x) \approx d \cdot \sqrt[3]{N(x)} = d \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{B(x)}} = \frac{d}{\sqrt[3]{B_0}} \exp\left(k_{\text{погл}} \frac{x}{3}\right). \quad (3.8)$$

Распределение частиц по размерам (функция $B(d_{\text{нано}})$, рис. 3.3) можно получить из формул (3.4) и (3.8):

$$B(d_{\text{нано}}) \approx \left(\frac{d}{d_{\text{нано}}}\right)^3. \quad (3.9)$$

Таким образом, параметр B (формулы (3.4), (3.6) и (3.9)) является важнейшей характеристикой лазерной абляции, определяющей процесс формирования факела, его фракционный состав (размер наночастиц $d_{\text{нано}}$), очередность образования и вылета фракций (глубина формирования x наночастиц с диаметром $d_{\text{нано}}$) и их температуру.

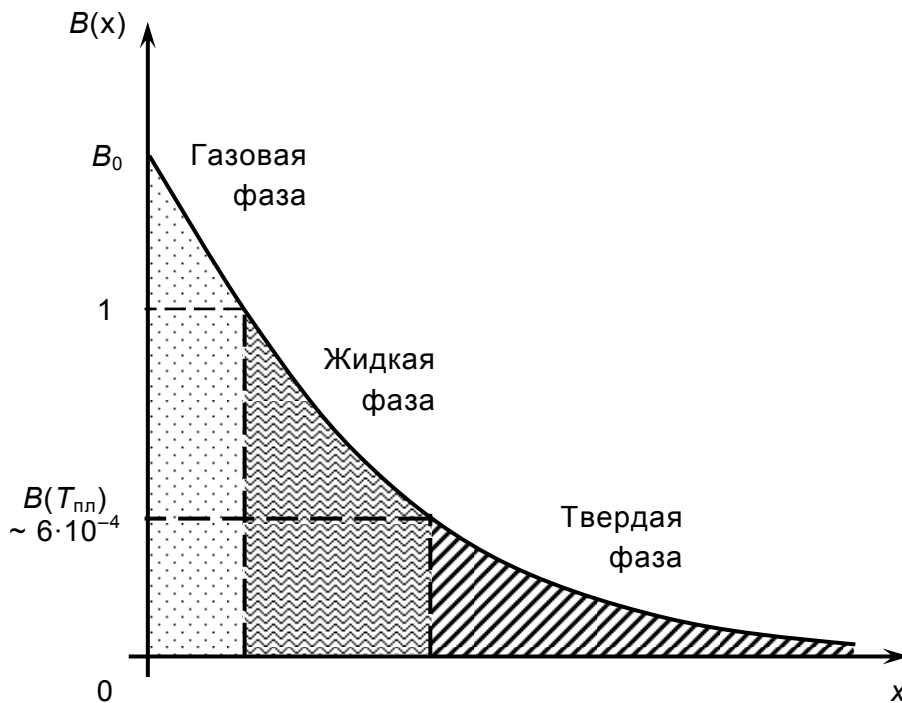


Рис. 3.2. Графический вид функции $B(x)$

Рост нанокристаллов происходит в результате осаждения частиц факела на металлической подложке. Распределение частиц по размерам на подложке будет отличаться от распределения частиц в факеле (3.9), что связано с тем, что не каждая фракция факела, достигнув подложки, сохранит свой размер или останется на ней. Так, например, капли жидкой фракции, имеющие вид мелкодисперсной аэрозоли, попав на подложку, будут соединяться между собой и кристаллизоваться, образуя области, размер которых будет превышать размер исходных капель. А наночастицы твердой фракции, напротив, могут и вовсе не прикрепиться к подложке. Таким образом, будет происходить перераспределение долей частиц разного размера: уменьшение количества мелких и увеличение количества крупных частиц (рис. 3.3).

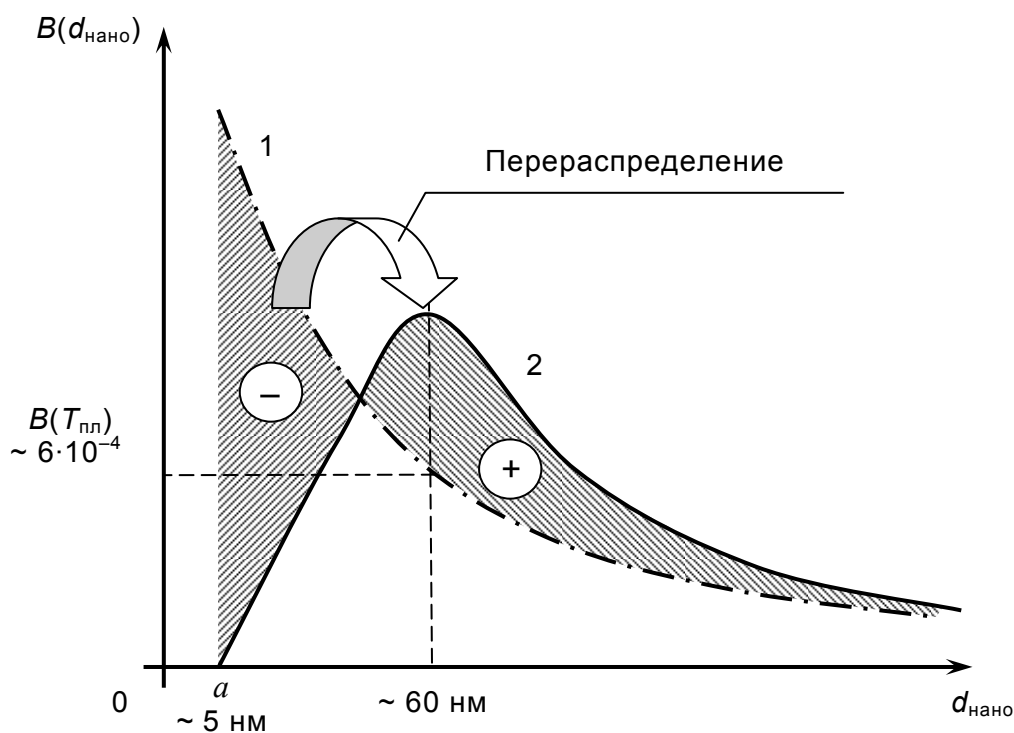


Рис. 3.3. Распределение частиц по размерам:
1 – в факеле; 2 – на подложке

Частицы, которые с максимальной вероятностью прикрепятся к подложке и сохранят свой размер, – это частицы, имеющие температуру порядка $T_{\text{пл}}$, поскольку при такой температуре они еще достаточно жидкие, чтобы прикрепиться к подложке, но уже достаточно застыв-

шие, чтобы слипаться друг с другом. Если и произойдет соединение таких частиц, то не более нескольких штук (две, три, четыре, пять и т. д.). Размер отдельных частиц может быть оценен по формуле (3.9) исходя из того, что $B(T_{пл}) \approx 6 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4}$. Для кристаллов (Li,Na)F он примерно равен 60 нм. Следовательно, наиболее вероятный размер нанокристаллов фторидов лития и натрия, получаемых методом лазерной абляции, будет находиться в пределах от 60 до 300 нм (несколько слипшихся частиц размером по 60 нм каждая).

Предложенная оценка размера синтезируемых нанокристаллов является во многом упрощенной и не рассматривает количественно, например, процессы теплообмена между факелом и подложкой. Однако качественно эти процессы учтены в явлении перераспределения фракционного состава нанопокрывтия. Это перераспределение будет тем меньше, чем ниже температуры факела и подложки.

3.1.2. Аппаратура метода лазерной абляции

Синтез нанокристаллов фторида лития и фторида натрия методом лазерной абляции проводился *М. Г. Ивановым* и *В. В. Платоновым* на экспериментальном комплексе Института электрофизики УрО РАН, включающем в себя импульсный CO_2 -лазер и камеру распыления, в которой находились мишень и подложка [372]. Энергия каждого лазерного импульса равнялась 1,51 Дж, пиковая мощность – 8,77 кВт, частота следования импульсов – 1 Гц, длительность импульса ~ 300 мкс. Излучение лазера фокусировалось линзой из KCl с фокусным расстоянием 107 мм и попадало на мишень под углом 45° . Мишень представляла собой объемный монокристалл LiF или NaF, выращенный ранее модифицированным методом *Киропулоса* на открытом воздухе в платиновом тигле в Институте физики Национальной академии наук Кыргызстана под руководством профессора *М. М. Кидибаева*. Площадь пятна лазерного луча составляла $0,8 \times 1,1 \text{ мм}^2$. В точке касания луча поверхности мишени возникал факел. Молибденовая подложка находилась над мишенью на расстоянии 3–4 мм в зоне досягаемости лазерного факела. Время синтеза – 30 мин.

3.2. Микроскопические исследования

3.2.1. Образцы и методика исследования

Объекты исследования – нанокристаллы LiF:U , LiF:Sc и NaF:U , полученные методом лазерной абляции на экспериментальном комплексе Института электрофизики УрО РАН сотрудниками *М. Г. Ивановым* и *В. В. Платоновым*.

Для проведения микроскопических исследований использовался растровый электронный микроскоп JSM-5900 LV (фирма JEOL) Центра коллективного пользования «Состав вещества» (руководитель – *В. Н. Стрекаловский*) Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Делались снимки фрагментов на выбранных участках поверхности покрытий из LiF:U , LiF:Sc и NaF:U . Измерения были проведены *В. Б. Малковым*.

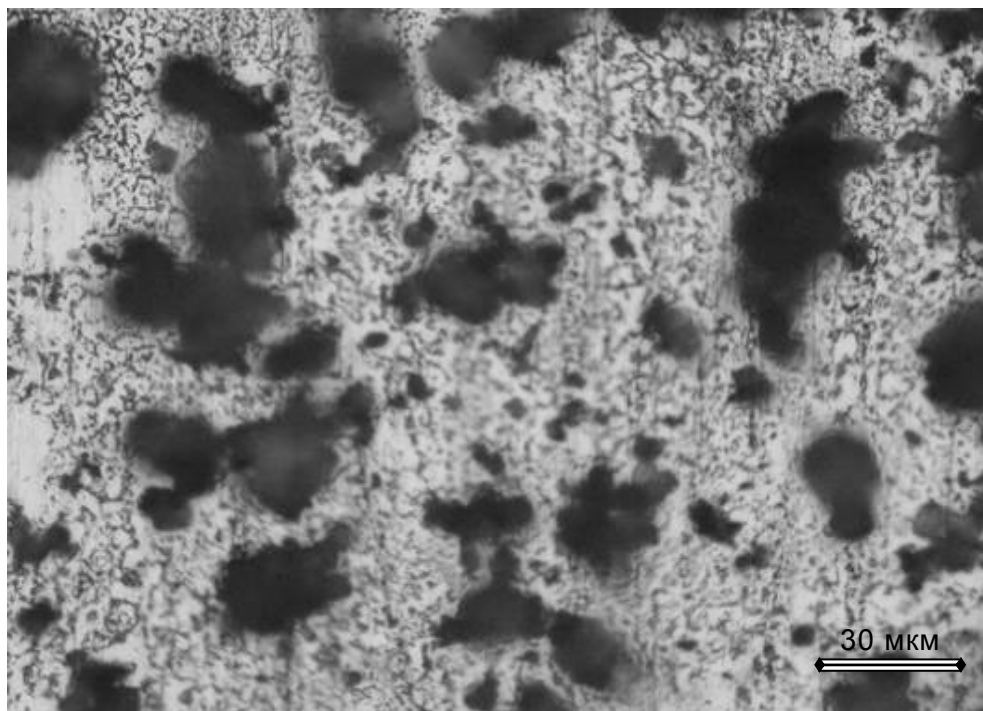
Дополнительно *Ю. Р. Яковлевым* с помощью оптического микроскопа Module photo/video LEITZ, Leica Mikroskopie und Systeme GmbH (Germany) были сделаны снимки поверхности образца NaF:U . Измерения были проведены в Институте компьютерного моделирования и анализа данных (руководитель – *Р. М. Кадушников*) Уральского государственного технического университета – УПИ.

3.2.2. Результаты измерений

Фотографии нанокристаллов NaF:U , полученные с помощью оптического микроскопа, показаны на рис. 3.4. Фотографии нанокристаллов, сделанные с помощью электронного микроскопа, приведены на рис. 3.5 для LiF:U , на рис. 3.6 для LiF:Sc и на рис. 3.7 для NaF:U . На рис. 3.8 для сравнения показаны фотографии углеродного нанопокровения, являющегося эталонным наноразмерным образцом.

Анализ фотографий показывает, что наибольшее количество реальных наночастиц на подложке действительно имеет размеры от 60 до 300 нм, что соответствует предсказаниям, сделанным в рамках предложенной выше модели роста нанокристаллов при методе лазерной абляции. Имеются также, но в меньшем количестве, более мелкие и более крупные пространственно-ограниченные структуры (до 1000 нм).

а



б

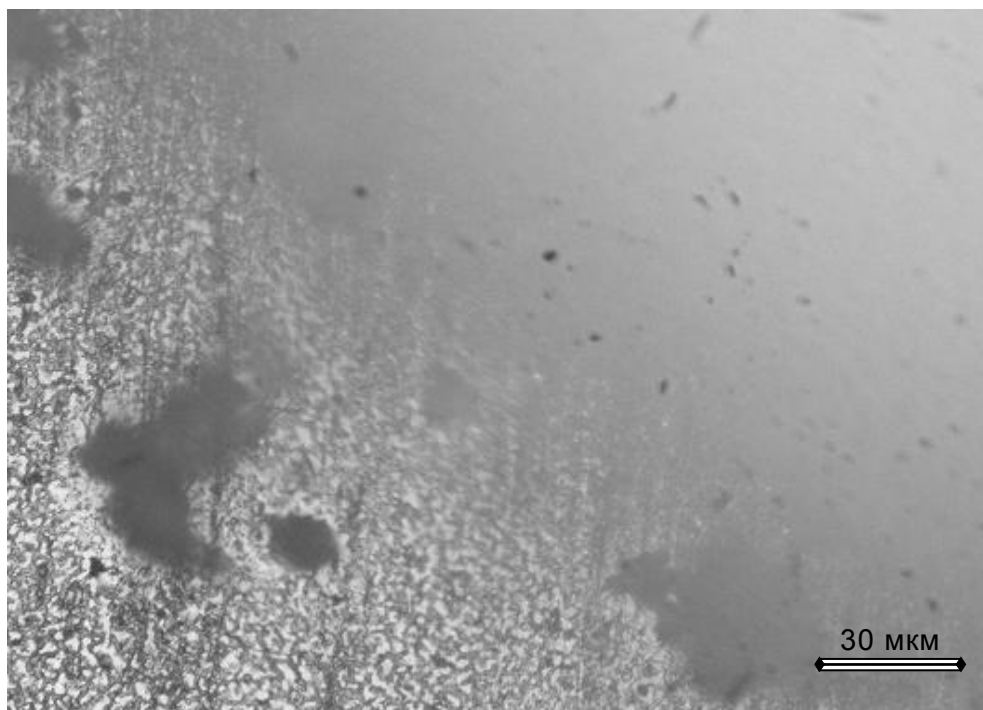
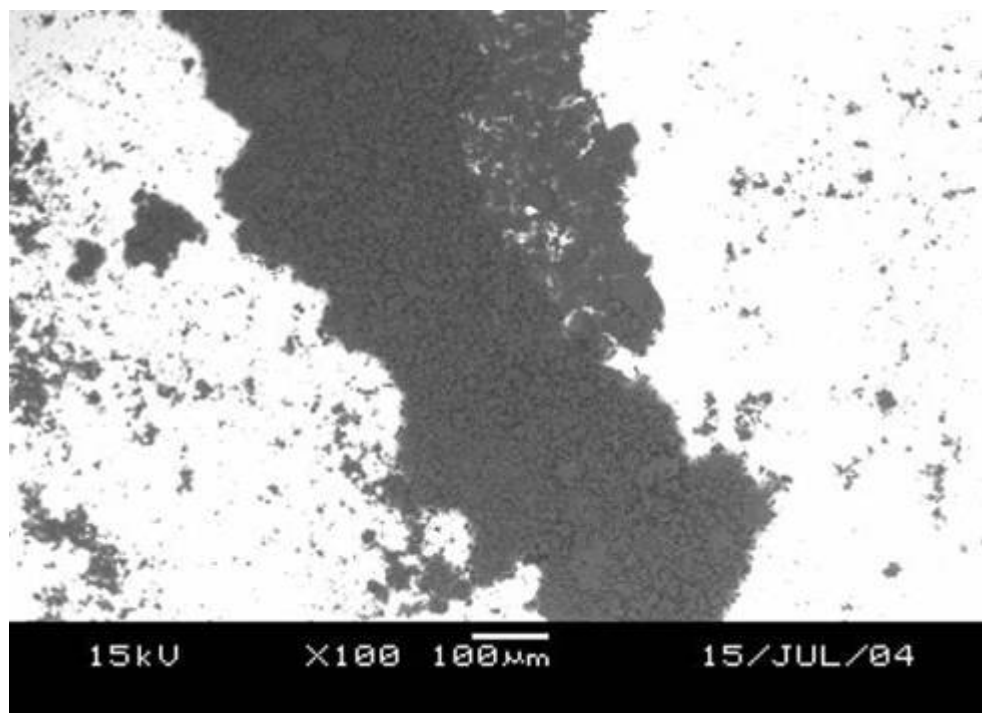


Рис. 3.4. Фотографии различных участков нанопокрyтия NaF:U , полученные на оптическом микроскопе

а



б

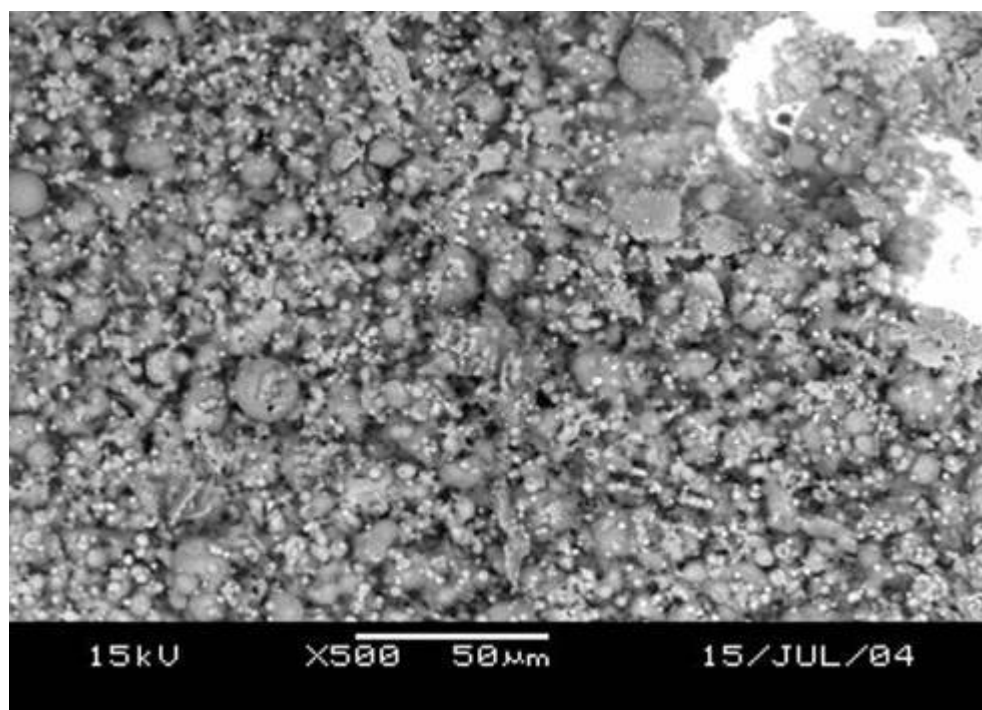
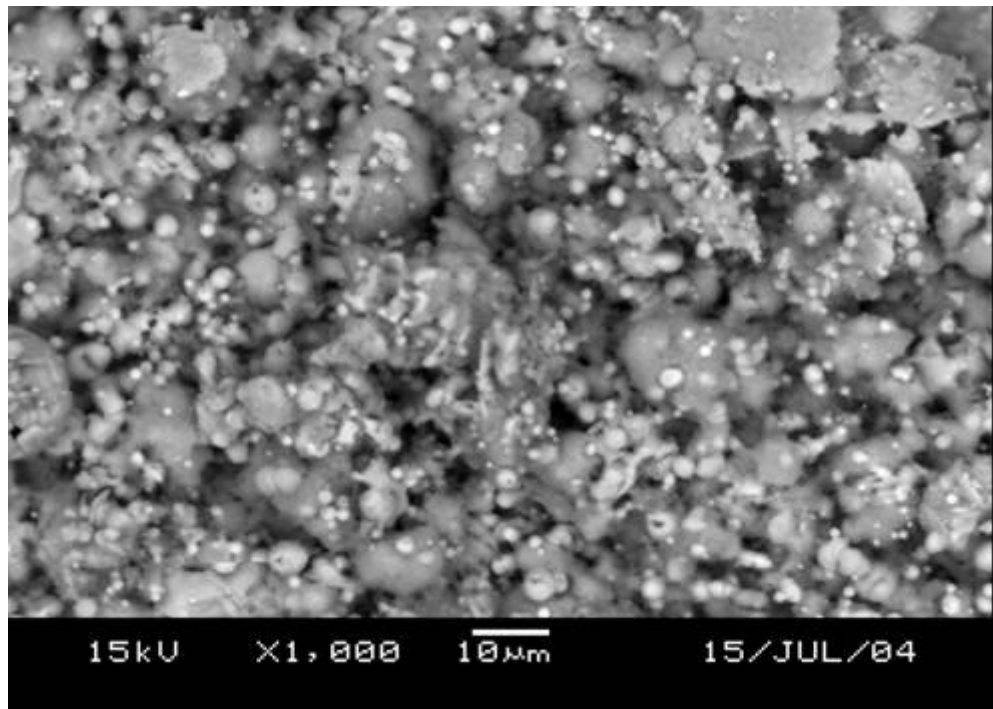
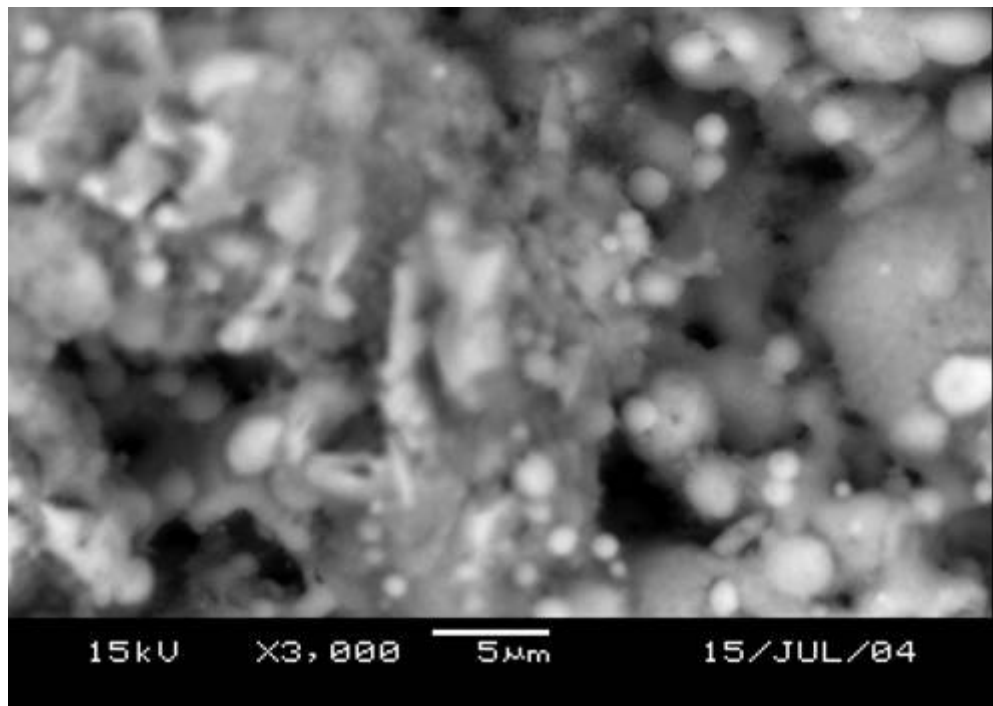


Рис. 3.5. Фотографии нанокристаллов LiF:U, полученные на электронном микроскопе при различных увеличениях (см. далее с. 89)

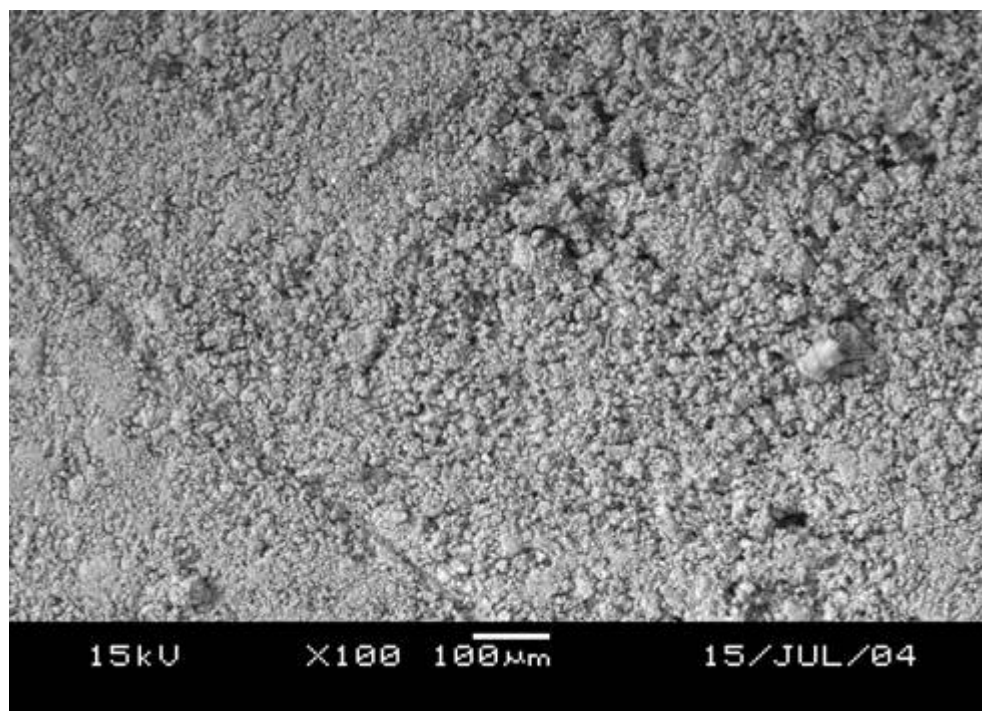
в



г



a



б

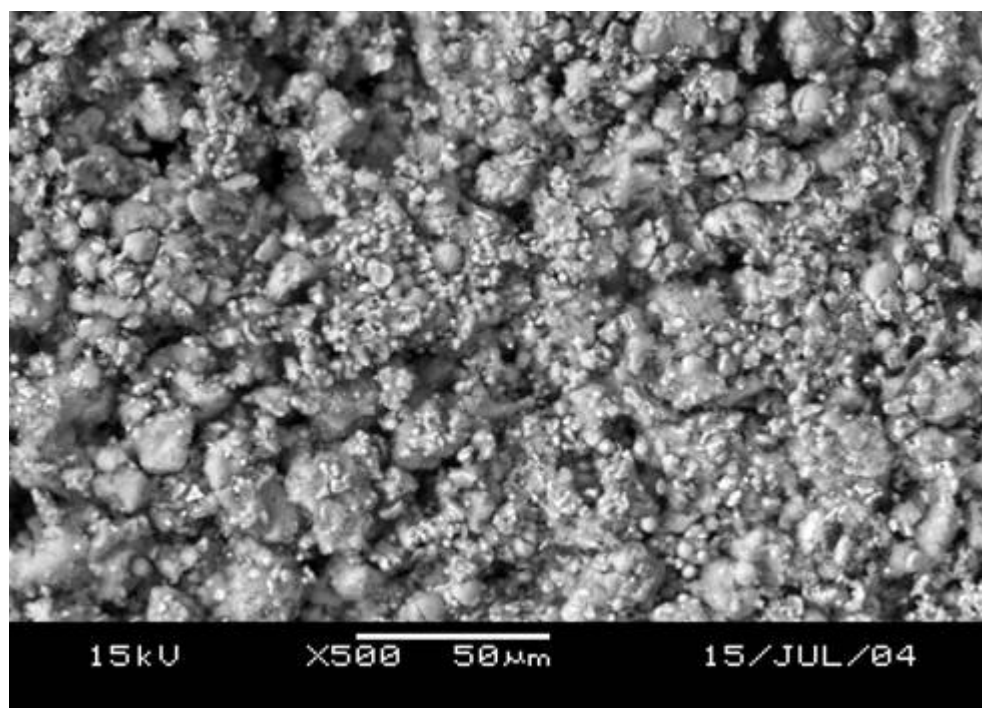
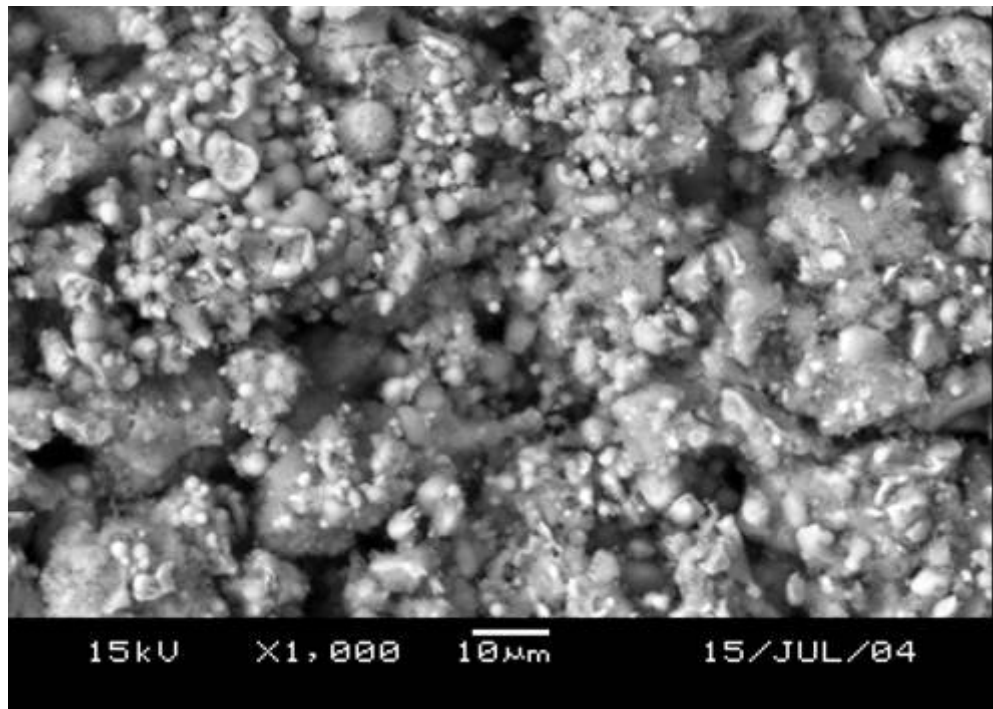
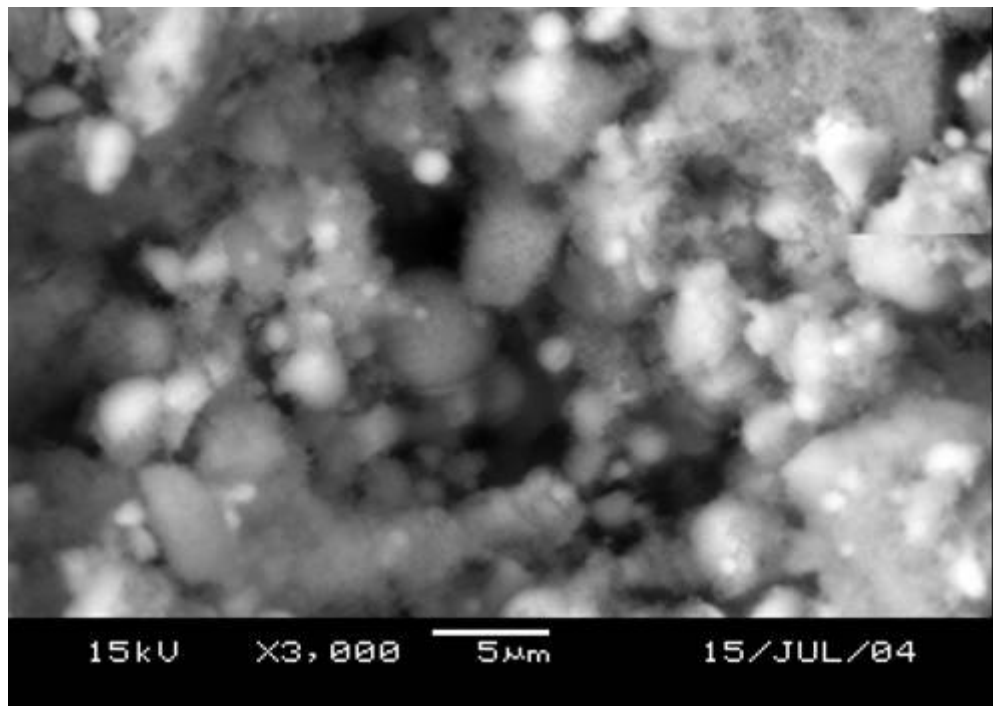


Рис. 3.6. Фотографии нанокристаллов LiF:Sc, полученные на электронном микроскопе при различных увеличениях (см. далее с. 91)

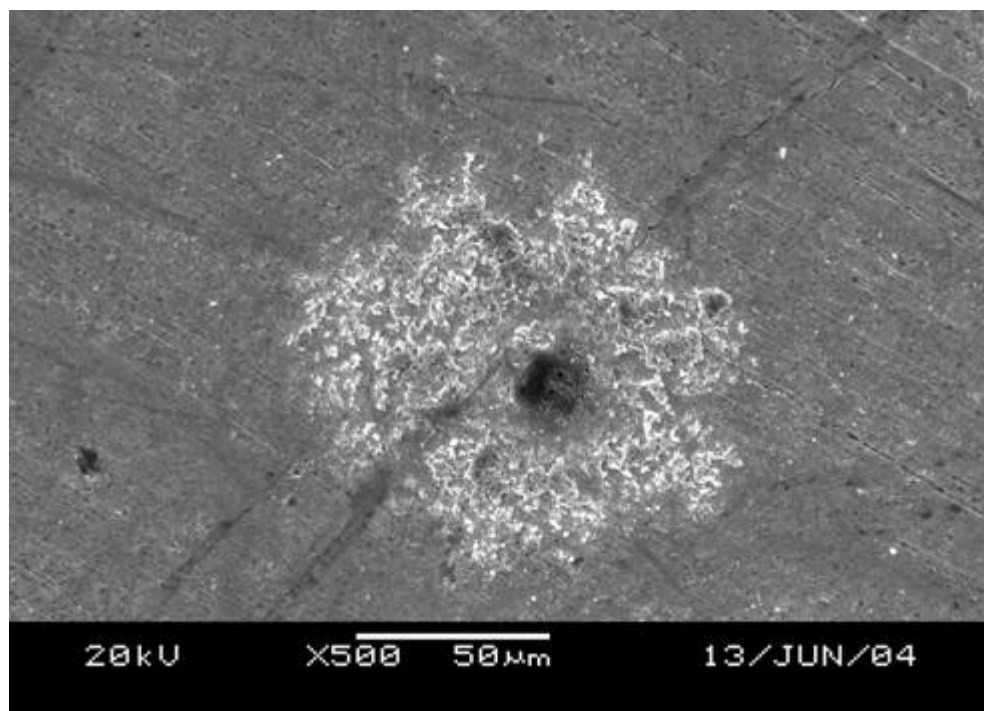
в



г



а



б

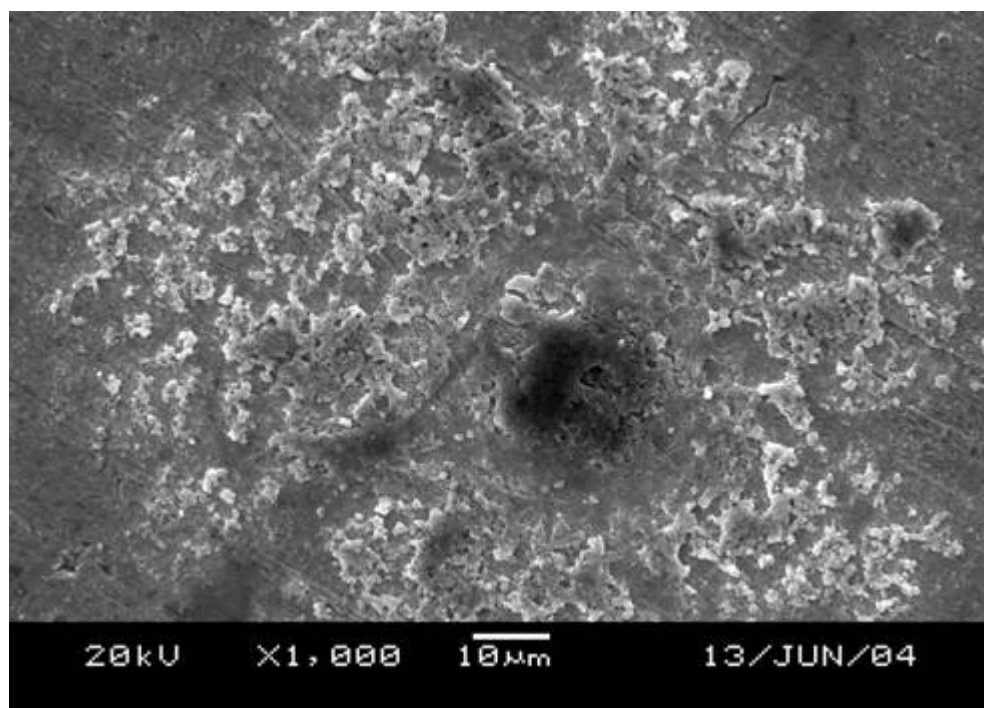
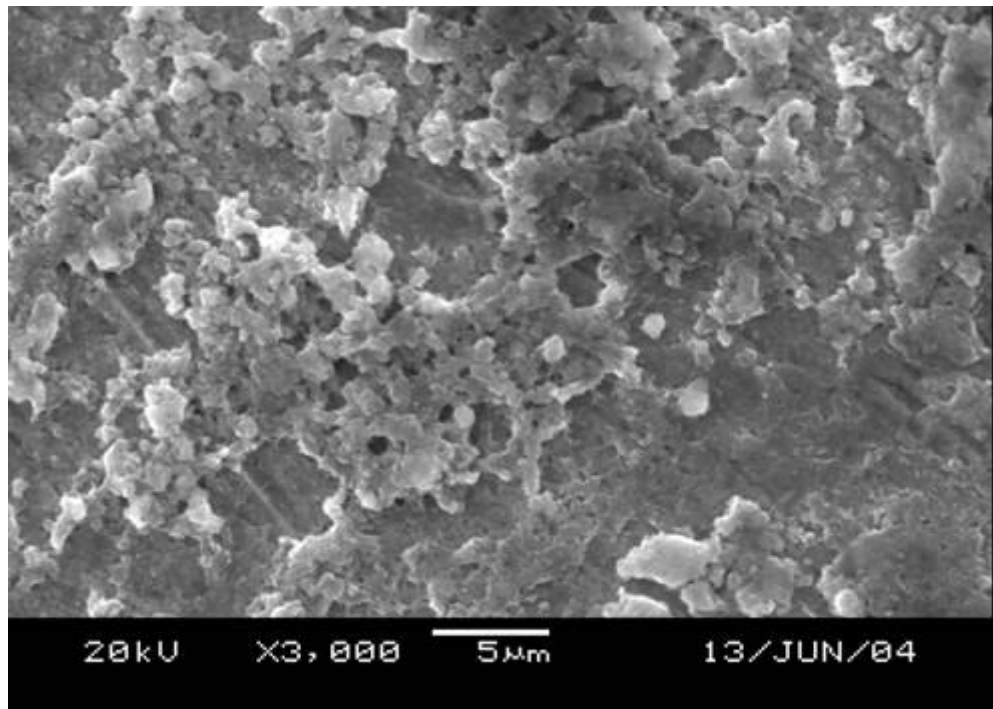
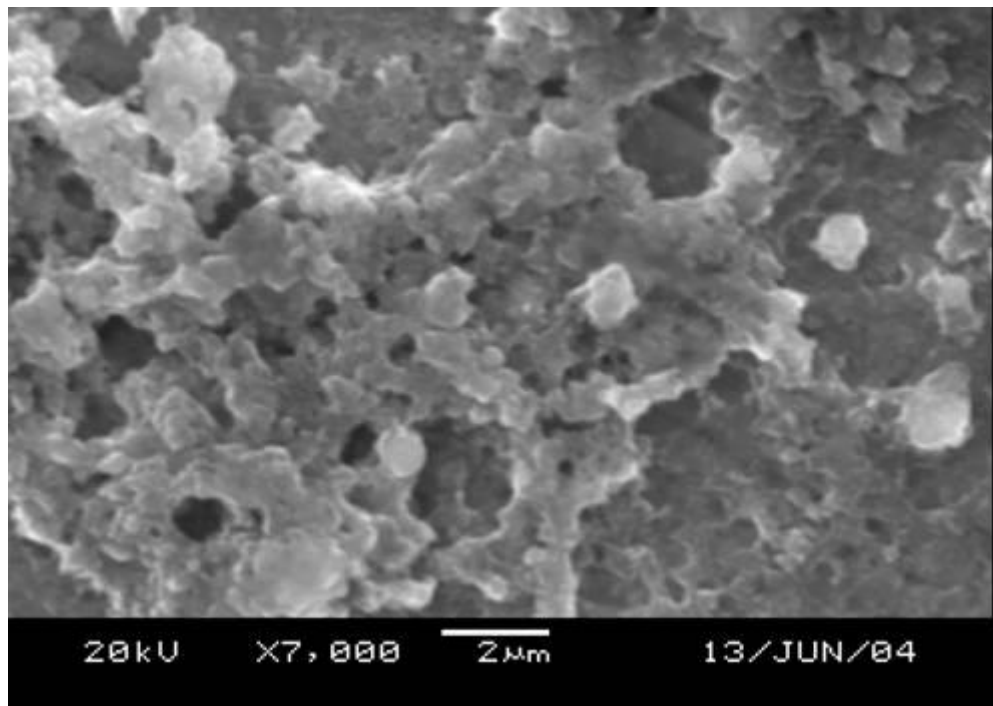


Рис. 3.7. Фотографии нанокристаллов NaF:U, полученные на электронном микроскопе при различных увеличениях (см. далее с. 93)

в



г



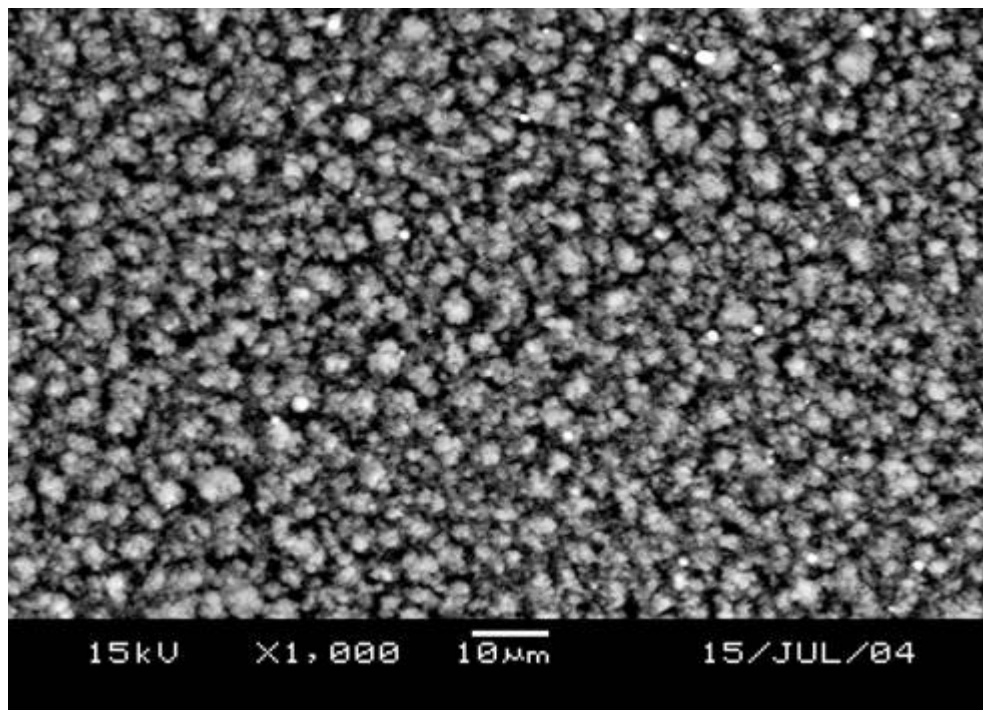


Рис. 3.8. Фотография эталонного углеродного нанопокртия, полученная на электронном микроскопе

По качеству синтезированные нанокристаллы фторида лития и фторида натрия уступают эталонному углеродному нанопокртию, что может быть исправлено разработкой новых методов синтеза низкоразмерных покрытий на базе соединений $(\text{Li,Na})\text{F}$. Однако даже полученные нами нанокристаллы, как показали предварительные исследования их сцинтилляционно-оптических свойств, которые будут описаны далее, оказались перспективными для создания радиационных детекторов и устройств нового поколения.

Аттестация состава полученных всех низкоразмерных кристаллов была проведена *А. А. Пупышевым* методом атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Было установлено, что содержание неконтролируемых примесей в них не превышает 0,001 мол.%. Рентгеноструктурные исследования нанокристаллов были проведены *А. К. Штольц* и подтвердили кубическую структуру образцов, характерную для объемных кристаллов [24, 25].

Глава 4

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

В настоящей главе рассмотрены процессы, происходящие при взаимодействии фотонного излучения (ближнего инфракрасного (ИК), видимого, ближнего ультрафиолетового (УФ), ВУФ- и рентгеновского диапазонов) с кристаллами фторида лития и фторида натрия. Особенностью ИК-, видимого и УФ-света в отличие от рентгеновских лучей и потоков корпускулярного излучения (пучки электронов или ионов) является их малое модифицирующее влияние на структуру вещества. В кристаллах LiF и NaF под действием света ИК-, видимого и ближнего УФ-диапазонов не происходит существенных изменений, а потому свет может быть использован в качестве зондирующего излучения для определения люминесцентно-оптических свойств этих соединений, а также для определения изменения этих свойств под действием ионизирующего излучения (результаты исследования радиационной модификации люминесцентно-оптических свойств описаны в следующих главах).

Рассматриваемые здесь методы, основанные на применении потоков фотонов, – это методы измерения оптического пропускания света и возбуждения люминесценции. В главе дано описание экспериментальных установок и методов, представлены модели процессов рассеяния и поглощения света и процессов люминесценции в объемных и низкоразмерных кристаллах фторида лития и фторида натрия. Продемонстрированы экспериментальные спектры пропускания и люминесценции таких образцов, предложена их интерпретация.

4.1. Оптическое пропускание

4.1.1. Модель оптического пропускания

Пусть на исследуемый образец падает коллимированный световой поток Φ_0 . Часть этого потока $\Phi_{\text{рас}} < \Phi_0$ отклоняется от первоначального направления, т. е. рассеивается (за счет дифракции и отражения), часть потока $\Phi_{\text{погл}} < \Phi_0$ поглощается частицами вещества, а часть $\Phi_{\text{пр}} < \Phi_0$ – проходит образец насквозь и регистрируется (рис. 4.1) приемником света.

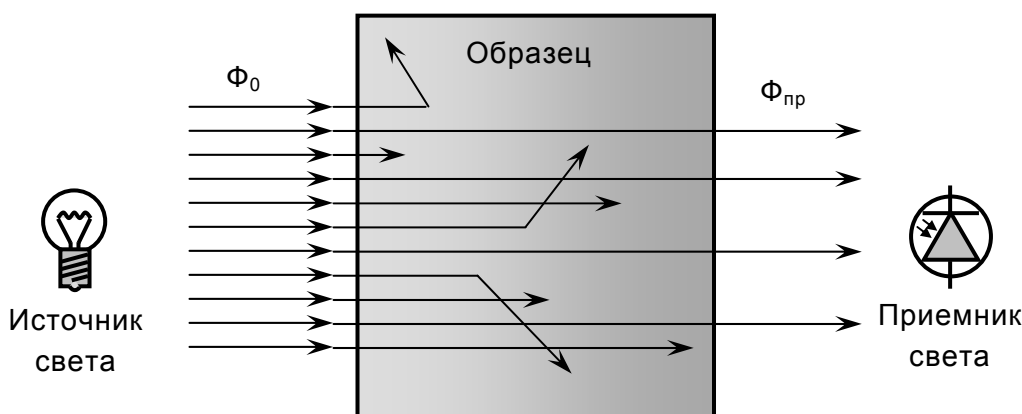


Рис. 4.1. Схема взаимодействия светового потока с образцом

Потери светового потока Φ в слое dx (ослабление) складываются из потерь на рассеяние и поглощение

$$-\frac{d\Phi}{\Phi} = k_{\text{рас}} dx + k_{\text{погл}} dx = k_{\text{осл}} dx, \quad (4.1)$$

где $k_{\text{рас}}$, $k_{\text{погл}}$, $k_{\text{осл}}$ – коэффициенты рассеяния, поглощения и ослабления ($k_{\text{осл}} = k_{\text{рас}} + k_{\text{погл}}$). В общем случае $k_{\text{осл}}$ зависит от длины волны проходящего света λ . Проинтегрировав обе части (4.1), получим выражение для величины светового потока, прошедшего через образец толщиной x :

$$\Phi_{\text{пр}}(\lambda) = \Phi_0 \exp\left[-(k_{\text{рас}} + k_{\text{погл}}) x\right] = \Phi_0 e^{-k_{\text{осл}}(\lambda) x}. \quad (4.2)$$

Спектр пропускания такого образца в логарифмической форме, нормированный на толщину образца, будет выглядеть как

$$\frac{1}{x} \ln \frac{\Phi_0}{\Phi_{\text{пр}}} = \frac{1}{x} \ln \frac{\Phi_0}{\Phi_0 e^{-k_{\text{осл}} x}} = k_{\text{осл}}(\lambda). \quad (4.3)$$

Функция $k_{\text{осл}}(\lambda)$ определяет ход кривой пропускания и зависит как от регулярных рассеивающих и поглощающих центров в образцах, роль которых играют ионы периодической решетки, регулярные собственные или примесные точечные дефекты, так и от нерегулярных дефектов (например, дислокаций). В связи с этим для дальнейших рассуждений более удобной формой выражения (4.3) является запись

$$k_{\text{осл}}(\lambda) = k_{\text{рег}}(\lambda) + k_{\text{нерег}}(\lambda), \quad (4.4)$$

где $k_{\text{рег}}$ и $k_{\text{нерег}}$ – коэффициенты, определяющие ослабление потока света соответственно на регулярных и нерегулярных дефектах кристалла. Рассмотрим их подробнее.

1. Ослабление света регулярными центрами. Функция $k_{\text{рег}}(\lambda)$

Как показано в гл. 2, регулярная (кристаллическая) структура волоконных кристаллов LiF и NaF разреженнее, чем регулярная структура объемных образцов: $d_{\text{кл}} = d \cdot \eta^{1/3} > d$ (см. формулу (2.40)). В связи с этим волокно слабее поглощает свет. Следовательно, в спектрах оптического пропускания волокон LiF и NaF все характерные полосы, связанные с поглощением света, в том числе на регулярных (входящих в решетку кристалла) примесях, должны проявляться слабее, чем в аналогичных спектрах объемных образцов:

$$\left. \frac{d\Phi_{\text{погл}}(\lambda)}{dx} \right|_{\text{волокно}} < \left. \frac{d\Phi_{\text{погл}}(\lambda)}{dx} \right|_{\text{объемный}}. \quad (4.5)$$

Разреженность кристаллической структуры волокон LiF и NaF обусловлена их кластерным строением (см. гл. 2). Взаимодействие проходящего света с границами кластеров приводит к повышенному рас-

сеянию. Поскольку длина волны, регистрируемого нами при измерении спектров пропускания света, равна 200–1000 нм, а размер кластера $d_{\text{кл}}$ не превышает нескольких нанометров, т. е. $d_{\text{кл}} \ll \lambda$, то рассеяние на границах кластеров носит рэлеевский характер. Это означает, что поток света $d\Phi_{\text{рас}}$, рассеянный слоем образца толщиной dx , описывается формулой [471]:

$$\frac{d\Phi_{\text{рас}}(\lambda)}{dx} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} CV^2 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2, \quad (4.6)$$

где C – концентрация кластеров; V – объем каждого из них; n – коэффициент преломления вещества. Поскольку $C = 1/(d_{\text{кл}})^3$ и $V = (d_{\text{кл}})^3$, то

$$\frac{d\Phi_{\text{рас}}}{dx} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} d_{\text{кл}}^3 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (4.7)$$

С учетом (2.40) выражение (4.7) примет вид

$$\frac{d\Phi_{\text{рас}}(\lambda)}{dx} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \eta d^3 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (4.8)$$

В предельном случае, когда $\eta \rightarrow 1$ ($d_{\text{кл}} \rightarrow d$), формула (4.8) преобразуется в выражение для рассеяния света объемными кристаллами:

$$\frac{d\Phi_{\text{рас}}(\lambda)}{dx} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} d^3 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (4.9)$$

Сопоставляя (4.8) и (4.9), получим, что

$$\left. \frac{d\Phi_{\text{рас}}(\lambda)}{dx} \right|_{\text{волокно}} > \left. \frac{d\Phi_{\text{рас}}(\lambda)}{dx} \right|_{\text{объемный}}. \quad (4.10)$$

Наибольших значений величины $d\Phi_{\text{рас}}/dx$ достигают в области малых длин волн (так как $d\Phi_{\text{рас}}/dx \sim \lambda^{-4}$). В связи с этим, а также учиты-

вая неравенство (4.10), заключаем: наклон кривой оптического пропускания в УФ-диапазоне для волоконных кристаллов должен быть более крутым, чем для объемных образцов. В других областях спектра доля рассеянного света оказывается незначительной в сравнении с долей поглощенного света ($d\Phi_{\text{рас}}/dx \ll d\Phi_{\text{погл}}/dx$) и поэтому не вносит заметных особенностей в спектры оптического пропускания.

2. Потери света на нерегулярных дефектах. Функция $k_{\text{нерег}}(\lambda)$

Функция $k_{\text{нерег}}(\lambda)$ потерь света на нерегулярных дефектах (ростовые дефекты, дислокации) не может быть представлена в виде точного аналитического выражения в связи с тем, что формирование нерегулярностей в кристаллической решетке является неконтролируемым процессом. Максимальное значение $k_{\text{нерег}}(\lambda)$ может служить мерой качества кристалла (в идеальном образце $k_{\text{нерег}}(\lambda) = 0$).

4.1.2. Образцы и аппаратура эксперимента

Для измерения спектров оптического пропускания были отобраны объемные (см. гл. 1) и волоконные (см. гл. 2) кристаллы NaF:Cu и NaF:U,Cu. Нанокристаллы, синтезированные в Институте электрофизики УрО РАН (см. гл. 3), на предмет оптического пропускания не исследовались, что связано с тем, что синтез нанокристаллов производился на непрозрачную для света молибденовую подложку.

Измерение спектров оптического пропускания было проведено в Уральском государственном техническом университете – УПИ в лаборатории Уральского научно-образовательного центра «Перспективные материалы» с использованием спектрофотометра Helios Alfa (диапазон измеряемых длин волн от 190 до 1100 нм) при комнатной температуре (рис. 4.2).

Экспериментальный спектр, полученный с помощью спектрофотометра Helios Alfa, представляется в виде нормированной на толщину образца x зависимости десятичного логарифма отношения падающего на образец потока излучения Φ_0 к потоку $\Phi_{\text{пр}}$, прошедшему через образец, от длины волны. Спектры пропускания μ -PD и LHPG-волокон измерялись в направлении, перпендикулярном к их оси.

а



б

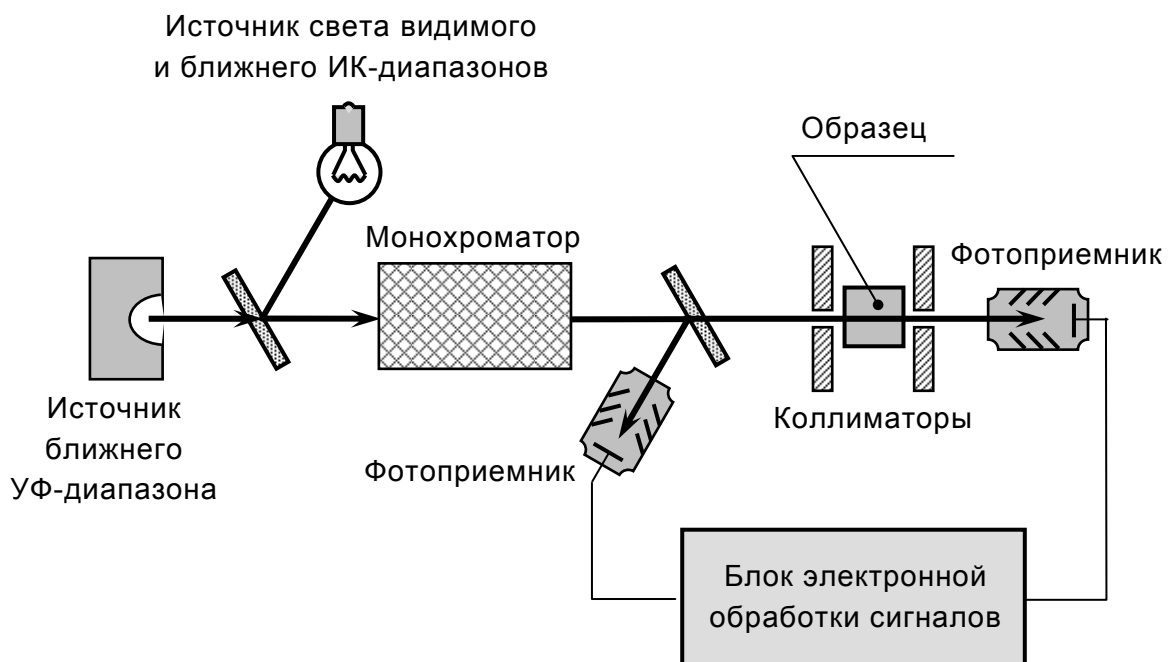


Рис. 4.2. Спектрофотометр Helios Alfa:
а – внешний вид; б – структурная схема

4.1.3. Экспериментальные результаты

Спектры оптического пропускания объемных кристаллов NaF:Cu и выращенных из них LHPG и μ -PD методами волоконных кристаллов приведены на рис. 4.3 и 4.4.

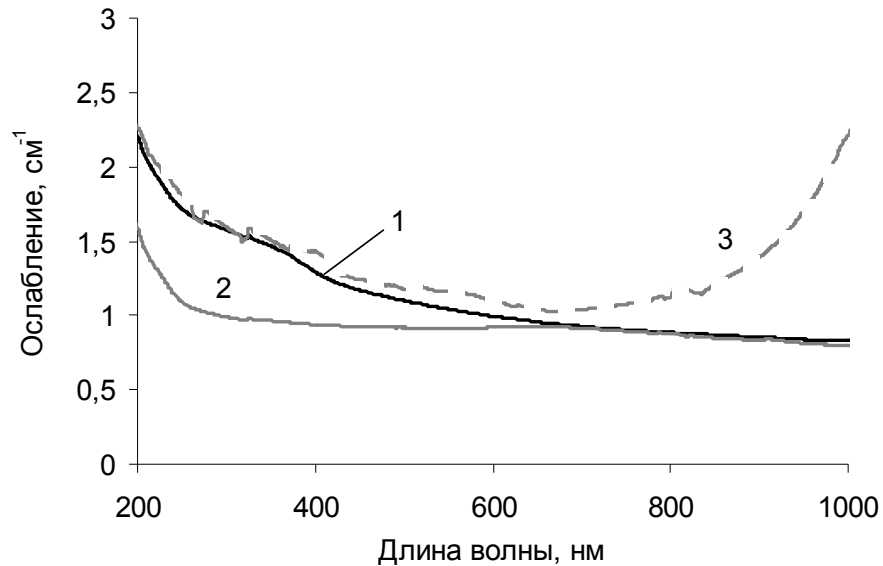


Рис. 4.3. Спектры оптического пропускания объемного (1), LHPG- (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:Cu

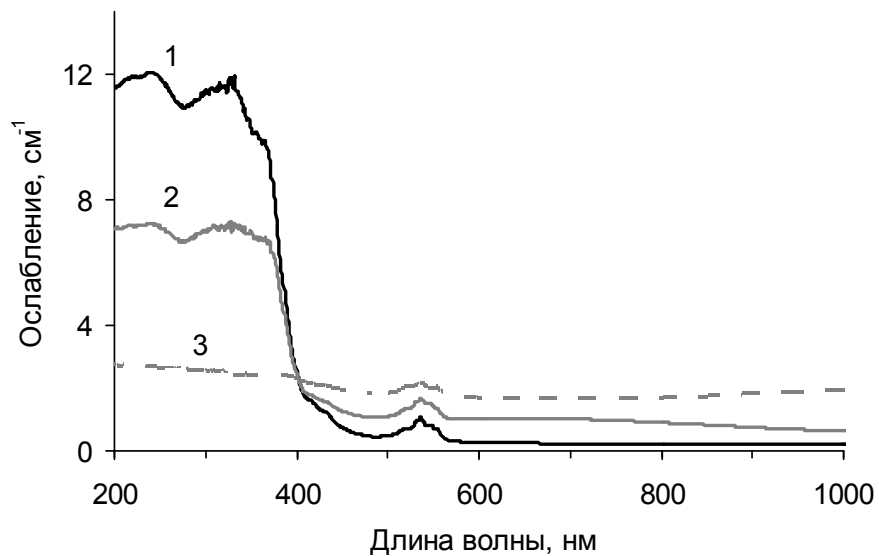


Рис. 4.4. Спектры оптического пропускания объемного (1), LHPG- (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:U,Cu

Кристаллы NaF:Cu. В спектрах объемных и волоконных образцов NaF:Cu (рис. 4.3), практически прозрачных во всем видимом и УФ-диапазонах, в сравнительном плане можно выделить ряд особенностей. Для объемных кристаллов NaF:Cu в диапазоне 200–600 нм наблюдается увеличение коэффициента ослабления с уменьшением длины волны проходящего света, причем в области ~ 340 нм наблюдается слабый пик. Для LHPG-волокон NaF:Cu обнаруживаются локальные максимумы коэффициента пропускания при ~ 350 и ~ 650 нм. В μ -PD кристаллах NaF:Cu заметен слабый пик при ~ 350 нм и увеличение коэффициента ослабления с уменьшением длины волны в диапазонах 200–600 и 600–1000 нм.

Кристаллы NaF:U,Cu. В спектрах объемных и волоконных образцов NaF:U,Cu, обладающих сильным характерным поглощением при 200–380 и 520–560 нм (рис. 4.4), также можно выделить ряд особенностей. Объемные кристаллы NaF:U,Cu обладают наибольшим ослаблением в области 200–380 нм, но минимальным в остальном спектральном диапазоне. Волокна μ -PD, напротив, обладают наименьшим относительным ослаблением в области 200–380 нм и наибольшим в остальном спектральном диапазоне. LHPG-кристаллы NaF:U,Cu занимают промежуточное положение по коэффициенту ослабления, а в их спектрах можно выделить слабый пик при ~ 650 нм.

4.1.4. Анализ экспериментальных результатов

В представленных экспериментальных спектрах (рис. 4.3 и 4.4) кривые пропускания волокон в УФ-области имеют более крутой наклон, чем кривые пропускания объемных образцов, что подтверждает предположение о повышенном рассеянии света в волокнах на элементах их кластерной структуры.

Пик в области 340 нм для объемных кристаллов NaF:Cu связан с F-центрами, образованными за счет тепловых колебаний кристаллической решетки. Для волокон NaF:Cu этот пик оказывается смещенным в сторону больших длин волн (до ~ 350 нм), что может быть объяснено ослаблением взаимодействия захваченного вакансией электрона (F-центра) с кристаллом за счет большего периода кристаллической решетки волокна, т. е. большего расстояния взаимодействия.

Для образцов NaF:U,Cu (рис. 4.4) полосы ослабления в области 200–380 и 520–560 нм связаны с центрами окраски на базе ионов U^{6+} , которые, по данным [321], входят в регулярные позиции кристаллической решетки фторида натрия. Как это и предсказывалось выше, интенсивность полос для волоконных кристаллов ниже, чем интенсивность аналогичных полос для объемных образцов.

Наконец, широкие полосы ослабления в области 600–1000 нм у волокон NaF:Cu и NaF:U,Cu обусловлены, вероятно, особенностями их строения, так как подобные полосы не проявляются в спектрах объемных образцов того же химического состава. Как было показано в гл. 2, волокна фторида натрия, выращенные при невысоких скоростях вытягивания, обладают разреженной структурой, представляющей собой выстроенные попеременно друг с другом кластеры различного размера (примерно 60% кластеров имеют размер $2d$, а 40% – $3d$). Учитывая упорядоченность расположения ионов в такой структуре, следует отметить, что и возникающие в ней разрежения имеют упорядоченное регулярное положение (на рис. 4.5 она отмечена жирными линиями).

Известно, что одиночные вакансии при захвате свободных электронов формируют центры окраски – F-центры. Аналогичные центры могут быть образованы и при захвате свободных электронов системой вакансий. Далее будем называть такие дефекты кластерными центрами окраски или $F_{кл}$ -центрами. За счет взаимодействия вакансий между собой энергетические уровни $F_{кл}$ -центров отличаются от энергетических уровней одиночных F-центров. Электроны, захваченные системой вакансий (разреженной системой ионов), связаны с последней много слабее, чем электроны, захваченные одиночной вакансией, поэтому в спектрах оптического поглощения характерные полосы ослабления $F_{кл}$ -центров будут сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с положением полос ослабления F-центров, а также будут иметь большую ширину ($\lambda \sim 1/W$). Такие широкие полосы ослабления в области 600–1000 нм и наблюдаются в экспериментальных спектрах для волоконных кристаллов.

При повышенных скоростях вытягивания волокон у них формируется более плотная система вакансий (более разреженная структура

ионов). Как следствие, энергия связи электрона $F_{\text{кл}}$ -центра с системой вакансий в этом случае уменьшается, т. е. волокно становится менее прозрачным в ближней ИК-области. Такой эффект наблюдается в спектрах оптического пропускания LHPG и μ -PD волокон NaF:Cu (рис. 4.3). Последнее из указанных волокон выращено при повышенной скорости вытягивания и, действительно, менее прозрачно в ИК-диапазоне.

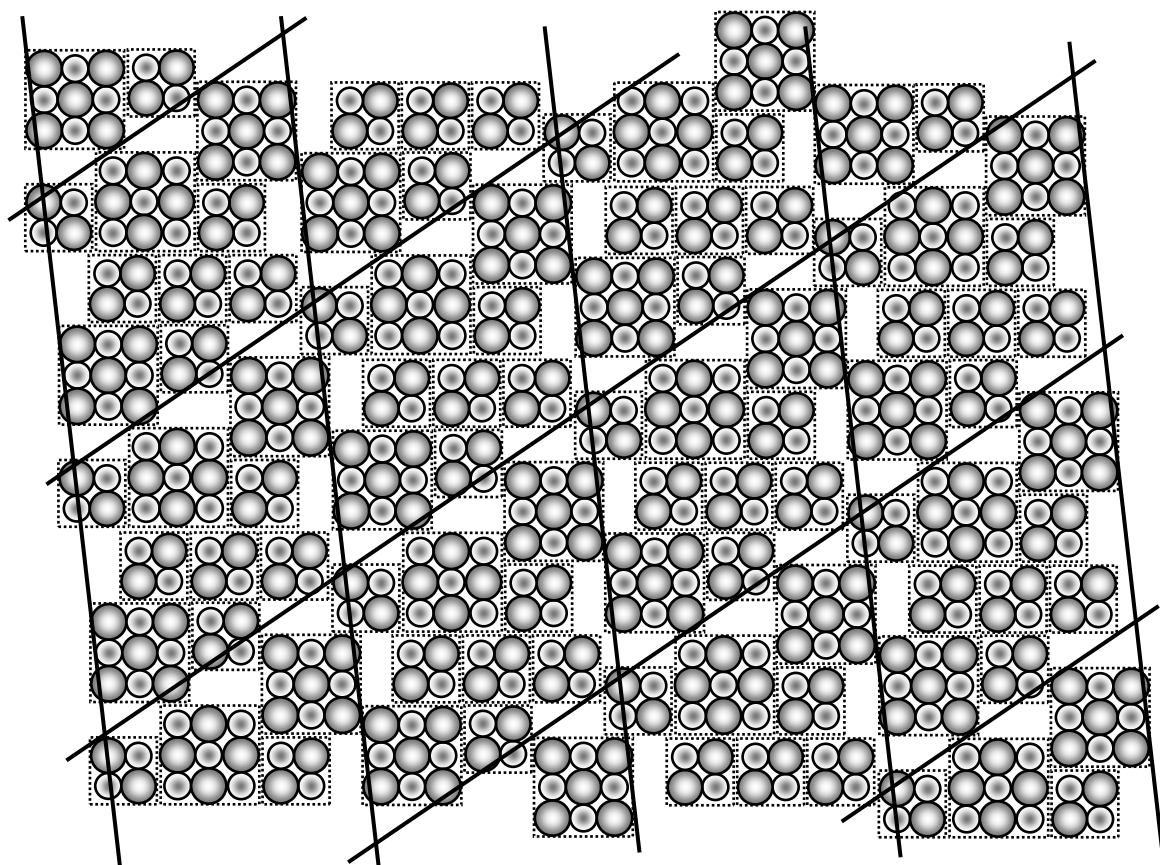


Рис. 4.5. Пример возможной внутренней структуры волокна, состоящего из кластеров с размерами $3d$ и $2d$; границы кластеров обозначены пунктирной линией

Если вытягивание волокна осуществляется с очень высокой скоростью, то волокно становится поликристаллическим, т. е. в нем исчезает упорядоченная система вакансий.

Анализ экспериментальных спектров оптического пропускания показал, что наименее дефектными среди исследуемых образцов были LHPG-волокна. Объемные и μ -PD кристаллы обладали примерно одинаковой нерегулярной дефектностью.

4.2. Люминесценция

4.2.1. Общие сведения

Явление люминесценции связано с излучательной диссипацией поглощенной веществом энергии [18–21, 471–474]. Процессы поглощения и люминесценции в твердых телах могут происходить внутри одних и тех же центров. В этом случае излучение возникает при переходе центра, возбужденного падающим светом, в основное состояние и потому характеризуется определенной продолжительностью, которая определяется временем жизни центра в возбужденном состоянии, связанного с энергетической шириной возбужденного уровня, а также с возможными безызлучательными релаксациями. Созданное поглощенным фотоном возбуждение может также мигрировать к другому центру (или вернуться через некоторое время обратно к своему), где оно локализуется и приводит к акту высвечивания. Продолжительность процесса миграции связана с подвижностью возбуждения. Схемы внутрицентровых и междоцентровых процессов люминесценции изображены на рис. 4.6.

Большинство возбуждений, возникающих при облучении фотонами, образуется в электронной подсистеме твердых тел. Это происходит потому, что в основном фотоны взаимодействуют лишь с электронами (комptonовское рассеяние, фотоэффект). Однако кроме чисто электронных (разделенная электронно-дырочная пара) не исключено существование более сложных типов возбуждений, например экситонов – связанных электронно-дырочных пар. Составляющая экситон дырка находится у поверхности валентной зоны, а электрон – в запрещенной зоне недалеко от дна зоны проводимости [438]. В связи с тем что электрон экситона нельзя считать свободным, он обладает дискретным набором энергетических состояний. Свободные экситоны обладают высокой подвижностью и могут переносить энергию по всему кристаллу, активно участвуя в процессах люминесценции. Их релаксация сопровождается испусканием кванта света или оже-электрона.

Среди экситонов особое внимание уделяется неподвижным автолокализованным экситонам (АЛЭ) [17–21]. Поскольку неподвижный свободный экситон претерпевает быстрый распад, для продолжительно-

го существования неподвижного экситона необходимо его взаимодействие с решеткой кристалла. В образовании АЛЭ принимают участие ионы твердого тела, и потому АЛЭ не является свободной частицей. В щелочно-галогидных кристаллах АЛЭ представляет собой молекулярный ион галоида X_2^- , захвативший электрон.

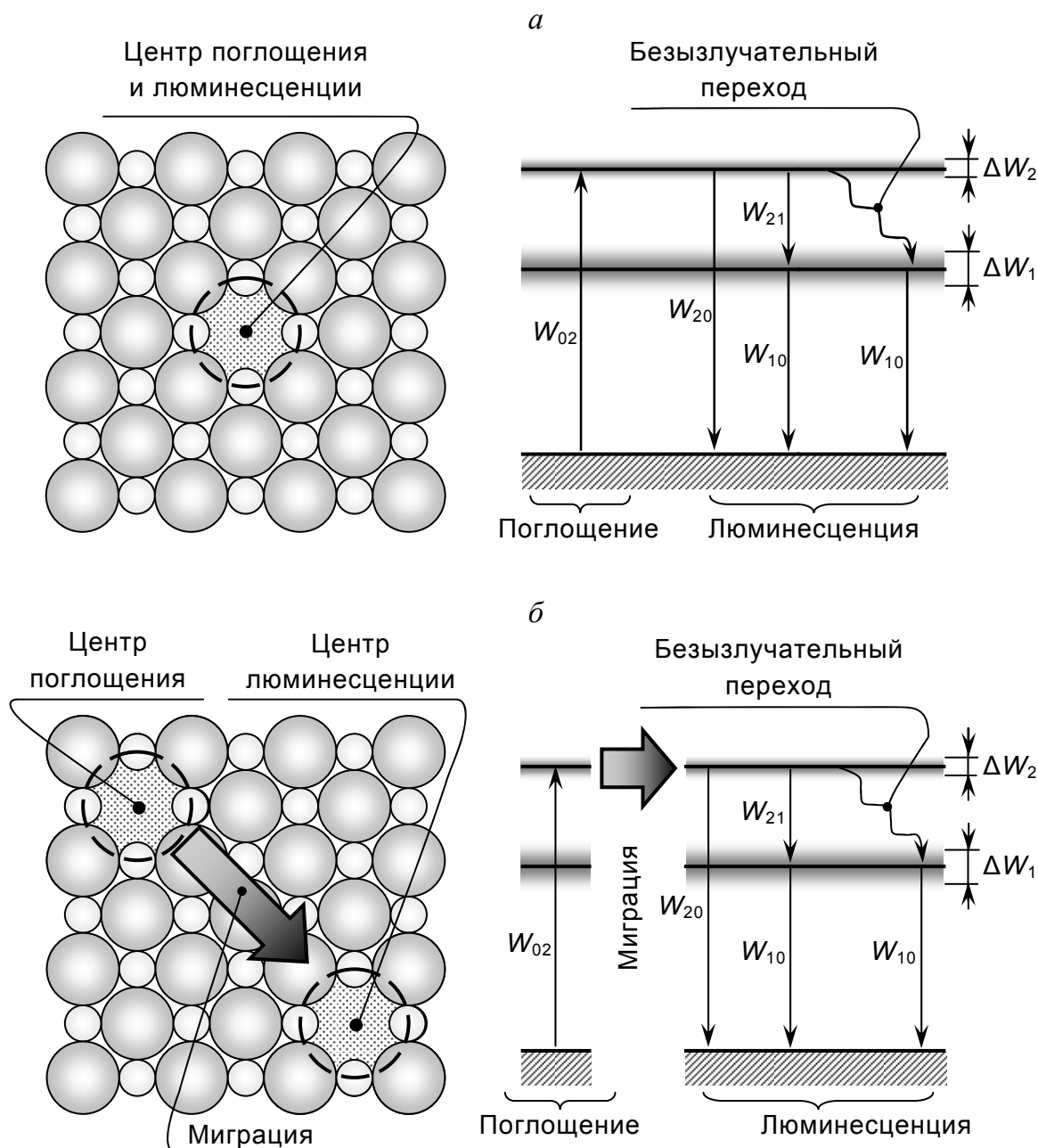


Рис. 4.6. Схемы процессов люминесценции: а – внутрицентровая; б – межцентровая; W_{ij} – разность энергий i -го и j -го уровней; ΔW_i – энергетическая ширина i -го уровня

Таким образом, АЛЭ следует рассматривать, скорее, не как возбуждение электронной структуры вещества, но как ионное возбуждение (т. е. возбуждение остовой части ионов кристалла), захватившее электрон. По конфигурации связи электрона различают σ - и π -экситоны (по аналогии с химическими связями). Особенность АЛЭ заключается в том, что их распад может сопровождаться образованием дефектов решетки по подпороговому механизму. Пример формирования френкелевской F–H пары в результате релаксации АЛЭ показан на рис. 4.7 [19].

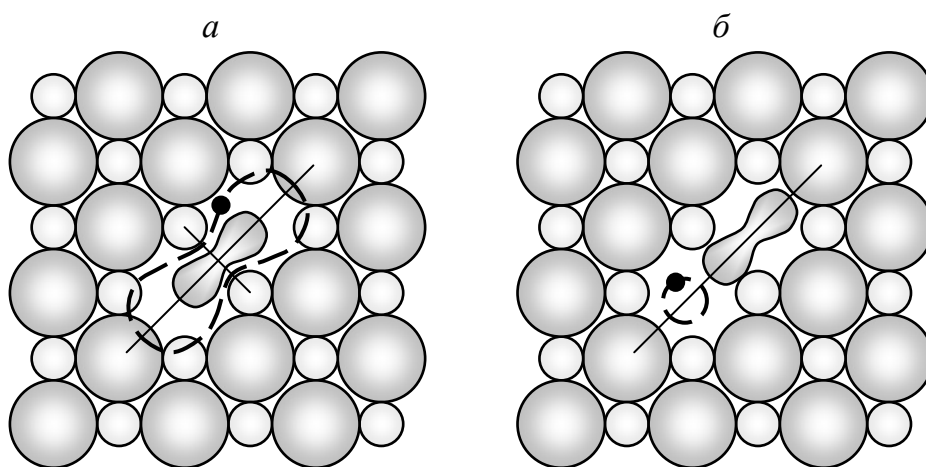


Рис. 4.7. Распад автолокализованного экситона (молекулярный ион X_2^- , захвативший электрон) с образованием дефекта кристаллической решетки: а – АЛЭ; б – френкелевская F–H пара, компоненты которой находятся в ближайших анионных узлах

В работе [475] указано на существование в кристаллах NaF как σ -, так и π -люминесценции АЛЭ с максимумами при 4,2 и 2,7 эВ. Однако, согласно исследованиям [476], σ -люминесценция АЛЭ в NaF не проявляется, а наблюдаемая π -люминесценция АЛЭ испытывает сильное термическое тушение в диапазоне от 10 до 16 К, а уже при 5 К АЛЭ претерпевают безызлучательный распад с образованием F–H пар. В работе [22] по изучению люминесценции кристалла NaF с привлечением синхротронного излучения и экспериментальной техники ВУФ-спектроскопии станции SUPERLUMI (Германия, г. Гамбург) и MAX-Laboratory (Швеция, г. Лунд) показано, что в рамках модели экситона большого радиуса (модель *Ваннье – Мотта*) величина запрещенной зо-

ны кристалла NaF составляет $W_g \approx 12,3$ эВ. Установлено также, что состояние «off-centre» АЛЭ, излучательный распад которого приводит к возникновению π -люминесценции 2,6 эВ, формируется как при релаксации свободных экситонов, так и при рекомбинации, например, после фотовозбуждения F-центров. Проявлений характерных для ЩГК состояний «on-centre» АЛЭ, возникающего при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками, не обнаружено.

Наиболее яркая люминесценция в кристаллах LiF и NaF наблюдается для образцов с примесью урана. Модель U^{6+} -центра люминесценции предложена еще в работах *Феофилова* [10] и *Рансимена* [11]. *Алыбаковым* [90] и *Кидибаевым* [91] установлено, что одновременное допирование образцов NaF примесями урана и меди приводит к существенному возрастанию световыхода урановой люминесценции. В работе [91] составы NaF:U,Cu предложено использовать при создании радиационных детекторов. Первые ВУФ-спектроскопические исследования кристаллов NaF:U,Cu с использованием синхротронного излучения станции SUPERLUMI были выполнены *В. А. Пустоваровым* с соавторами в широком (5–40 эВ) диапазоне энергий [477]. Ими были изучены спектры возбуждения люминесценции центров U^{6+} и обнаружен эффект размножения электронных возбуждений в области энергий $> 2W_g$. В работе [477] отмечено, что люминесценция АЛЭ не наблюдается в образцах NaF:U,Cu. Кроме того, свечение примеси практически не возбуждалось в экситонной области. На основании этого был сделан вывод о том, что в NaF:U,Cu не эффективны механизмы передачи энергии ни за счет миграции свободных экситонов, ни посредством безызлучательного распада АЛЭ. Было сделано предположение о доминирующей роли электронно-дырочных пар в механизме переноса энергии к ионам U^{6+} .

С целью развития представлений о роли собственных возбуждений, и особенно ионов меди, в переносе энергии к примесным центрам нами было выполнено сравнительное ВУФ-спектроскопическое исследование кристаллов NaF:U и NaF:U,Cu при комнатной и гелиевой температурах. Кроме этого, нами был выполнен сопоставительный анализ спектрально-люминесцентных свойств объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов фторида лития и фторида натрия.

4.2.2. Образцы и аппаратура эксперимента

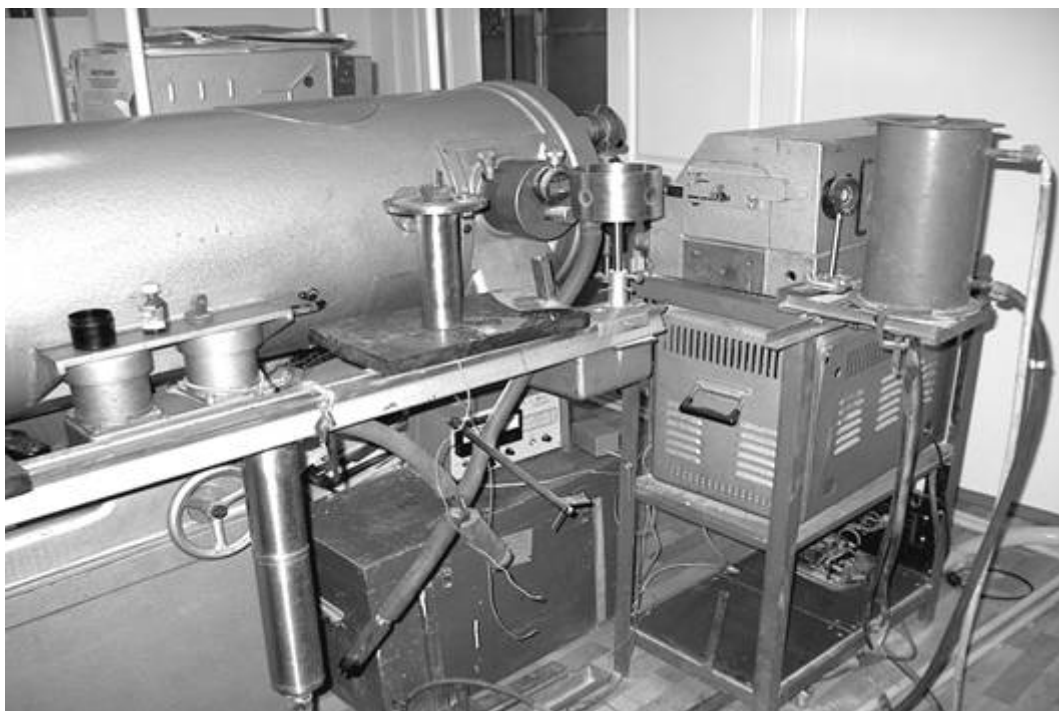
Экспериментальные образцы представляли собой объемные (см. гл. 1), волоконные (см. гл. 2) и наноразмерные (см. гл. 3) кристаллы фторида натрия, активированные ураном и медью.

Измерение спектров фотолюминесценции было проведено в УГТУ–УПИ (Россия, г. Екатеринбург) на установке на базе монохроматора ДФС-13 (спектральный диапазон 300–800 нм, линейная дисперсия – 4 Å/мм) при комнатной температуре [367]. Внешний вид и структурная схема установки показаны на рис. 4.8.

Измерения в ВУФ-диапазоне были выполнены на экспериментальной станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB накопителя DESY (Германия, г. Гамбург) с использованием синхротронного излучения. Спектры люминесценции регистрировали в видимом и ближнем УФ-диапазоне (2,0–6,0 эВ) 0,3-х метровым монохроматором ARC Spectra Pro-308i в сочетании с фотоумножителем R6358P (Hamamatsu) или охлаждаемым CCD-детектором. Дополнительно с использованием синхротронного излучения и 2-метрового первичного вакуумного монохроматора с алюминиевой решеткой были измерены спектры возбуждения люминесценции в диапазоне 4–25 эВ. Типичное спектральное разрешение составило 0,32 нм. Спектры возбуждения корректировались на одинаковое число падающих фотонов. Одновременно со спектрами возбуждения фотоумножителем XP2230B (Valvo) измерялись спектры отражения под углом 17,5°.

Измерение спектров рентгенолюминесценции было проведено в УГТУ–УПИ (Россия, г. Екатеринбург) на установке АСНИ РОСТТ (автоматизированная система научных исследований радиационно-оптических свойств твердых тел). Установка включает в себя рентгеновский аппарат УРС-01 (140 кэВ), рабочую камеру с криостатом, оптическую систему линз (для фокусировки свечения образца), монохроматор МДР-2 (спектральный диапазон 210–800 нм), фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106 или ФЭУ-97, а также электронный спектрометрический тракт обработки сигнала, блок сопряжения с компьютером (микроконтроллер) и сам компьютер. Внешний вид и структурная схема установки АСНИ-РОСТТ показаны на рис. 4.9.

а



б

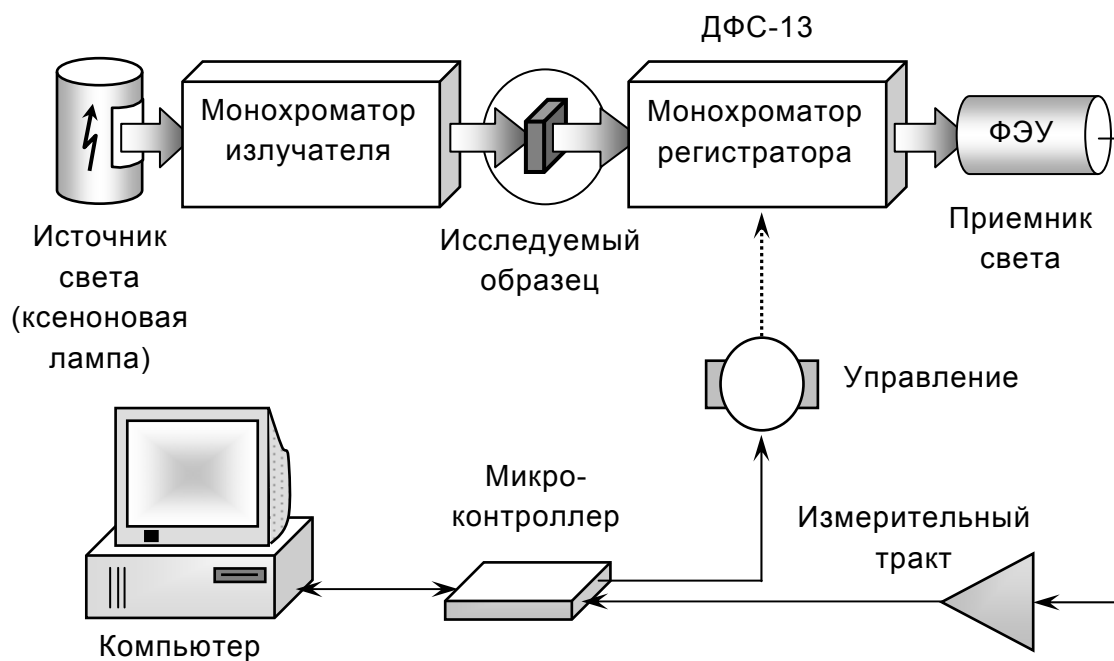


Рис. 4.8. Установка для измерения спектров фотолуминесценции на базе монохроматора ДФС-13:
а – внешний вид; б – структурная схема

а



б

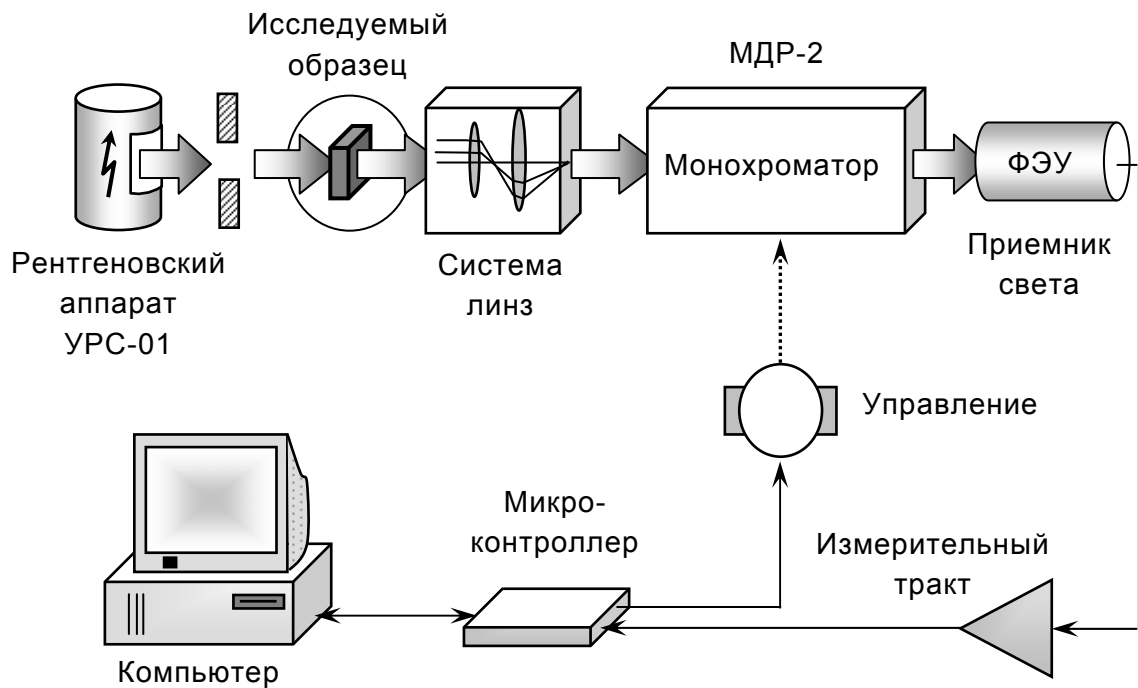


Рис. 4.9. Установка для измерения спектров рентгенолюминесценции АСНИ-РОСТТ: а – внешний вид; б – структурная схема

4.2.3. Экспериментальные результаты

Спектры люминесценции (СЛ) образцов NaF:Cu и NaF:U,Cu представлены на рис. 4.10 и 4.11. В СЛ кристаллов NaF:Cu при возбуждении фотонами с энергиями 7,1 и 9,3 эВ доминирует интенсивная полоса с максимумом при 3,75 эВ. Полоса свечения с похожими спектральными характеристиками возникает и в кристаллах LiF:Cu при допировании примесью меди [477]. Кинетика затухания этого свечения много больше, чем временные возможности SUPERLUMI, и лежит в микросекундном диапазоне. Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) полосы 3,75 эВ и спектр отражения кристалла NaF:Cu представлены на рис. 4.12. В СВЛ полосы 3,75 эВ обнаруживаются сильные полосы возбуждения с максимумами при 7,0 и 9,0 эВ. Спектр отражения отличается от измеренного в работе [22] наличием двух особенностей при 7,0 и 8,5 эВ, которые могут быть связаны с поглощением кристаллами NaF:Cu^+ в ВУФ-диапазоне [478] и обусловлены $3d \rightarrow 4p$ переходом в ионе Cu^+ с последующим формированием околопримесного экситона, излучательный распад которого отвечает за полосу люминесценции 3,75 эВ. На рис. 4.12 наблюдается корреляция положений максимумов возбуждения и особенностей спектров отражения, а также сдвиг последних относительно особенностей в спектрах отражения, упомянутых в [478], вследствие *Крамерс – Крониговского* преобразования.

В СЛ на рис. 4.10 наблюдается также менее интенсивная полоса с максимумом при 2,08 эВ и быстрой (около 1 нс) кинетикой затухания. Согласно [91] в «красной» области спектра кристаллов NaF:U,Cu может проявляться свечение F_2 -центров. Основная полоса возбуждения их свечения приходится на область около 3 эВ.

На рис. 4.11 представлен спектр люминесценции иона U^{6+} в кристаллах NaF:U . *П. П. Феофиловым* предложена модель уранового центра в виде UO_5F -комплекса [10]. Оптические переходы с переносом заряда вызывают в нем интенсивную желтую флуоресценцию. Часть линий U^{6+} отсутствует в спектрах волоконных кристаллов, что может быть обусловлено искажением в них локальной симметрии уранового центра. Последнее может быть связано с разреженностью волоконной структу-

ры. Кроме того, может сказываться и то, что отношение площади поверхности к объему у волоконных кристаллов больше, чем у объемных.

При возбуждении вблизи края фундаментального поглощения объемные кристаллы NaF:U,Cu обнаруживают комплексную люминесценцию в голубой – УФ областях спектра (рис. 4.13). Одна из составляющих этой люминесценции – 2,6 эВ (плечо этой полосы можно различить на рис. 4.11) – наблюдается в чистом кристалле NaF , и ранее она была сопоставлена с π -люминесценцией «off-center» АЛЭ [22, 479].

СВЛ полосы АЛЭ 2,6 эВ (рис. 4.14) хорошо согласуется с аналогичным спектром, полученным в работе [22]. Свечение АЛЭ возбуждается вблизи основного пика экситонного отражения (10,6 эВ) и в области создания отдельных носителей заряда. Другая составляющая комплексной люминесценции кристаллов NaF:U,Cu при «краевом» возбуждении – полоса с максимумом при 4,1 эВ – по своим спектральным параметрам (стоксов сдвиг, полуширина, кинетика) похожа на описанную выше люминесценцию 3,75 эВ в NaF:Cu , а также на свечение с максимумом при 3,75 эВ, наблюдавшееся ранее в [22] и отнесенное к примесным свечениям. Это свечение имеет спектр возбуждения (рис. 4.15), характерный для связанных на примеси экситонов. Примесный экситон большого радиуса возбуждается в полосе 9,5–10,4 эВ, примыкающей к краю фундаментального поглощения. Дырка такого экситона локализована на примеси, а электронная компонента – делокализована на шести окружающих ионах катиона. Существование связанных с примесью экситонов большого радиуса ранее наблюдалось при допировании кристаллов щелочно-земельных фторидов двухвалентными ионами редких земель [480, 481]. В нашем случае это может быть медьсвязанный экситон, ассоциированный с примесью урана в ближайшем окружении. В простейшем случае медьсвязанный экситон может быть описан как $[\text{Cu}^{2+} + e_{\text{bound}}]$ -центр.

Полоса 3,1 эВ в СЛ объемного кристалла NaF:U,Cu на рис. 4.13 может быть обусловлена Cu^+ -центрами. Спектроскопические свойства NaF:Cu^+ исследовались довольно продолжительное время, начиная с работы [478], где и было показано, в частности, существование и проявление Cu^+ -ионов во фториде натрия.

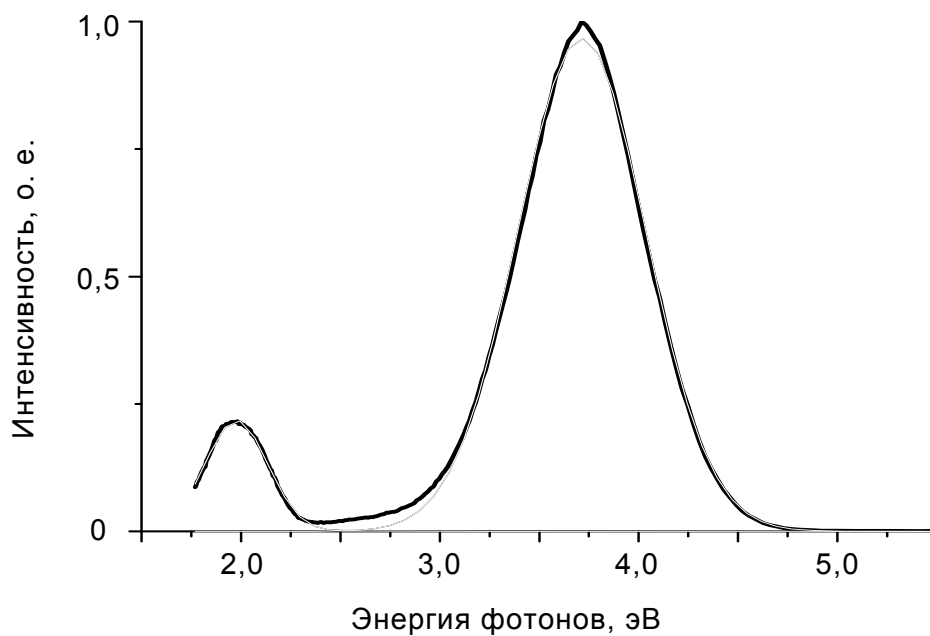


Рис. 4.10. Спектр люминесценции объемных кристаллов NaF:Cu при энергии возбуждения 7,1 эВ; $T = 8,5$ К

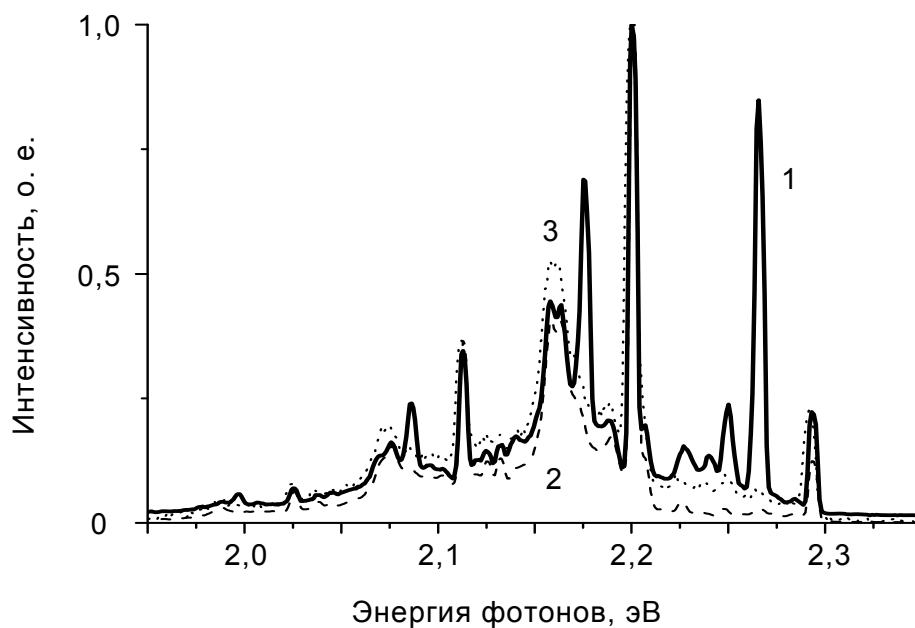


Рис. 4.11. Спектры люминесценции объемных (1), волоконных LHPG (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:U,Cu при энергии возбуждения 6,9 эВ; $T = 8,5$ К

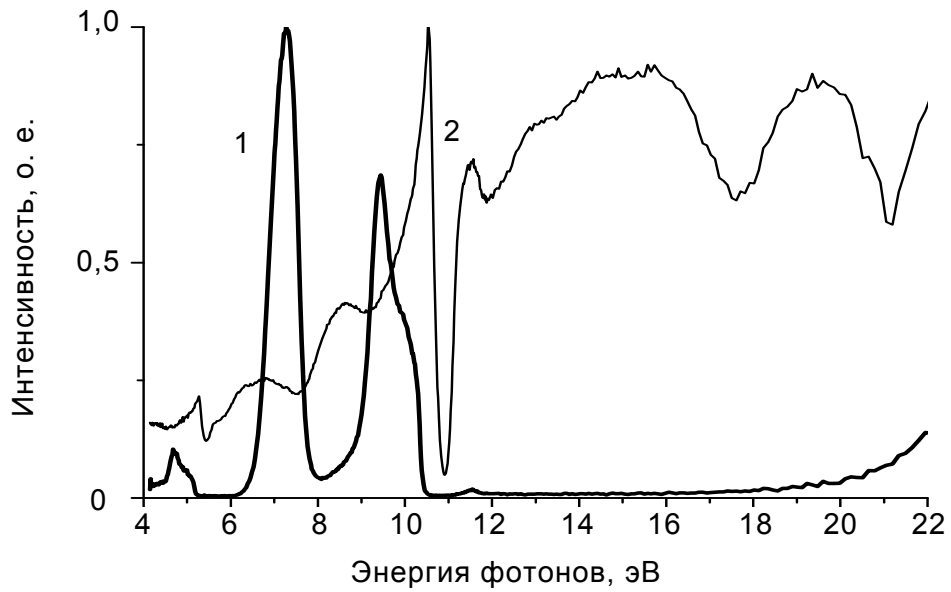


Рис. 4.12. Спектры возбуждения люминесценции 3,75 эВ (1) в сравнении со спектром отражения (2) кристаллов NaF:Cu; $T = 8,5$ К

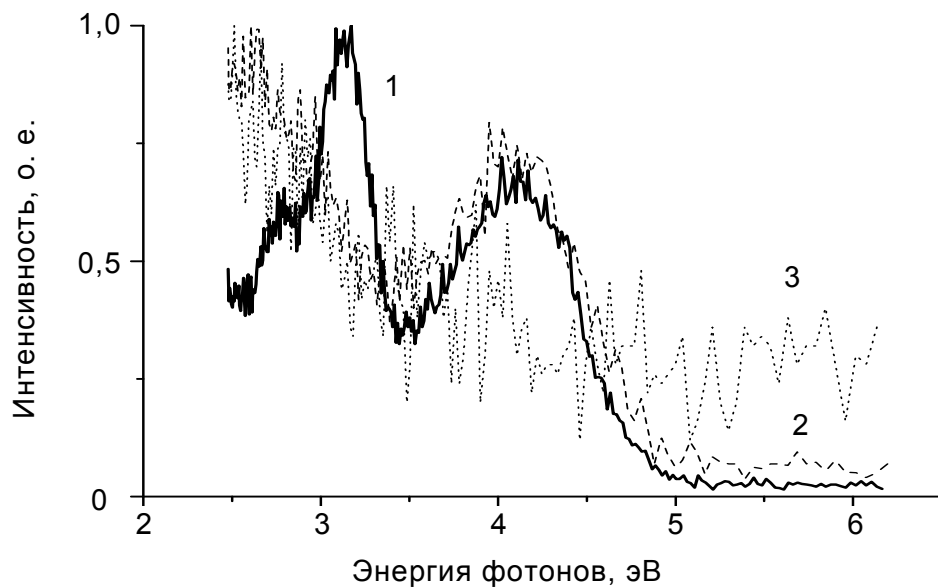


Рис. 4.13. Спектры люминесценции объемных (1) и волоконных LHPG (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:U,Cu при энергии возбуждения 10,16 эВ; $T = 8,5$ К

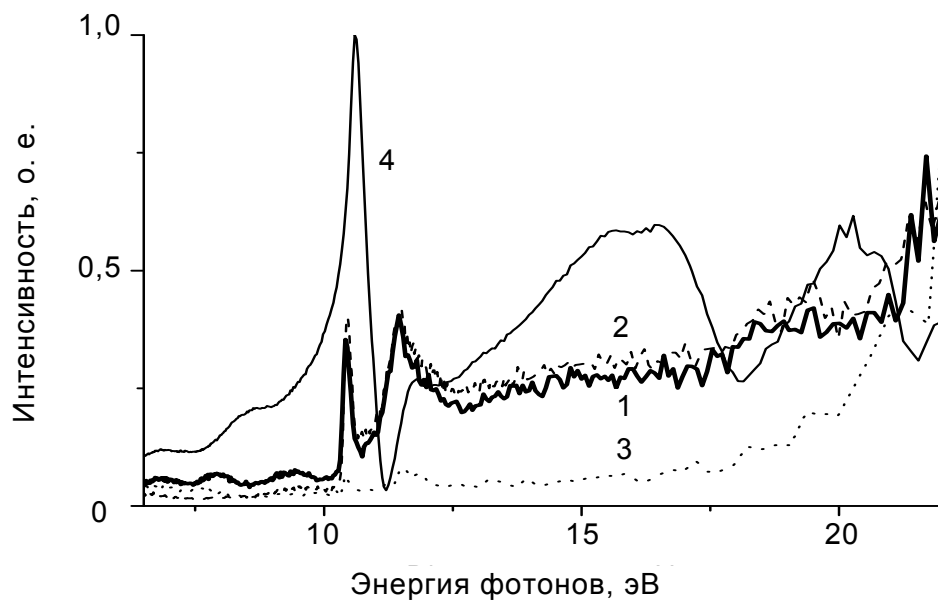


Рис. 4.14. Спектры возбуждения люминесценции 2,6 эВ объемных (1) и волоконных LHPG (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:U,Cu; спектр отражения объемного кристалла (4); $T = 8,5$ K

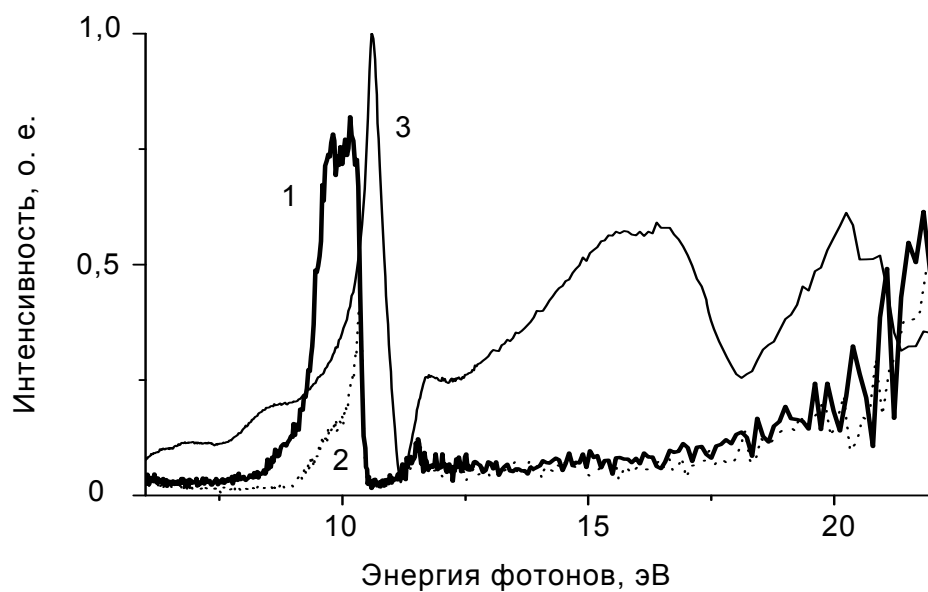


Рис. 4.15. Спектры возбуждения люминесценции 4,1 эВ объемного (1) и волоконного LHPG (2) кристаллов NaF:U,Cu; $T = 8,5$ K

Модель люминесценции медьсвязанных экситонов и свечения Cu^+ -центра можно показать в представлении конфигурационных координат, рис. 4.16 (предложено *К. Педрини*), аналогично тому, как это сделано в работах [482, 483]. Увеличение расстояния между рядом расположенными ионами при возбуждении $3d^9 4s$ конфигурации примерно оценивается в $0,07 \text{ \AA}$ [484], в то время как уменьшение радиуса иона меди от Cu^+ к Cu^{2+} (при возникновении медьсвязанного экситона) составляет около $0,20 \text{ \AA}$. Обычно люминесценция связанных экситонов наблюдается тогда, когда экситон находится в состоянии с наименьшей энергией, а внутрицентровая люминесценция потушена. В нашем случае состояние медьсвязанного экситона лежит несколько выше Cu^+ $4s$ -возбужденного состояния, и мы наблюдаем оба свечения только при низких температурах.

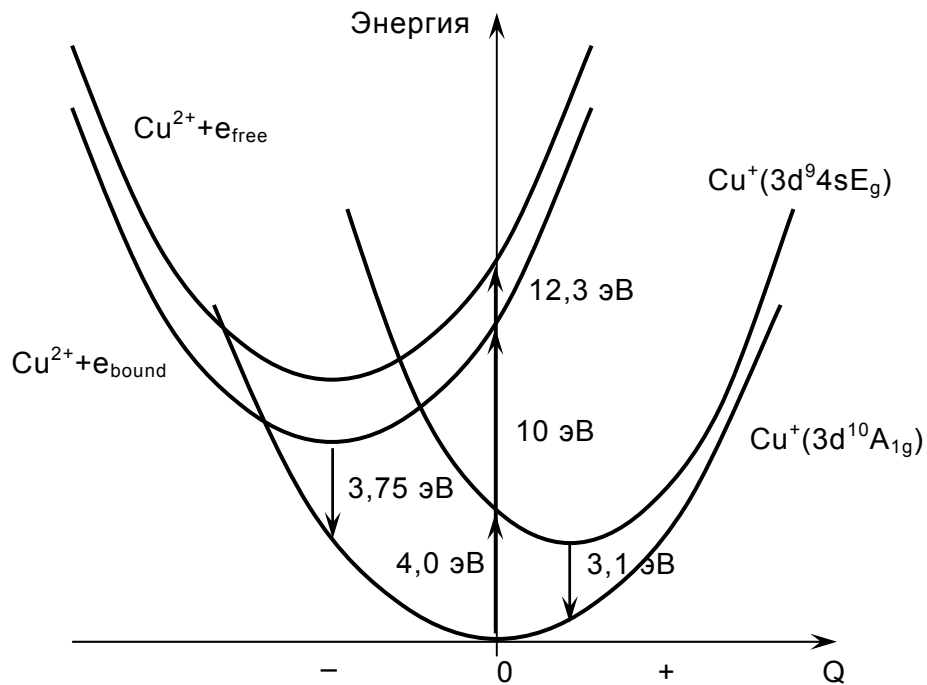


Рис. 4.16. Диаграмма конфигурационных координат для Cu^+ и $(\text{Cu}^{2+} + e_{\text{bound}})$ центров в кристаллах фторида натрия

На рис. 4.17 представлены СВЛ U^{6+} . Заметим, что основные особенности СВЛ для объемного образца (рис. 4.17, кривая 1) весьма похожи на таковые для свечения $3,75 \text{ эВ}$ в кристаллах $\text{NaF}:\text{Cu}$. Интенсивные полосы возбуждения наблюдаются в области прозрачности кри-

сталла и свидетельствуют о создании медьсвязанных экситонов, что способствует эффективной передаче энергии к урановым центрам. Это полностью соответствует тому, что люминесценция медьсвязанных экситонов весьма слаба в NaF:U,Cu в сравнении с примесной люминесценцией. В свою очередь, примесная люминесценция ионов урана в NaF:U,Cu более интенсивна, чем в NaF:U,Cu кристаллах.

Передача энергии при непосредственном возбуждении Cu^+ $4p$ -состояния достаточно эффективна как в случае объемных, так и в случае волоконных кристаллов. Однако в волоконных кристаллах существенно падает эффективность примесного свечения при возбуждении в области создания связанных экситонов большого радиуса (рис. 4.17). Как уже отмечалось, это может быть обусловлено влиянием поверхности. Эффективность возбуждения урановой люминесценции при низкой температуре в области создания электронно-дырочных пар ($W_g - 2W_g$) мала, но существенно повышается с ростом температуры [485].

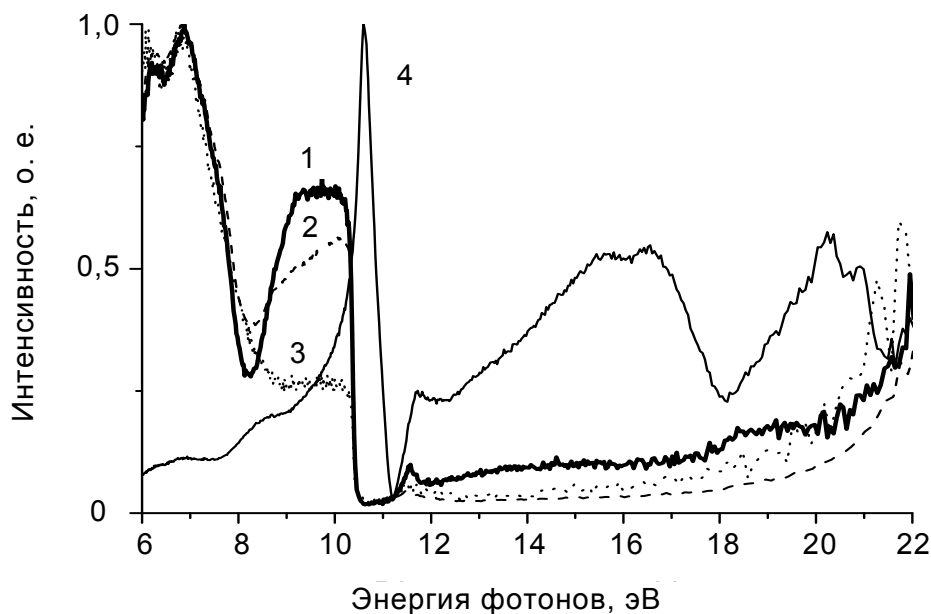


Рис. 4.17. Спектры возбуждения люминесценции 2,17 эВ объемных (1) и волоконных LHPG (2) и μ -PD (3) кристаллов NaF:U,Cu; спектр отражения объемного кристалла NaF:U,Cu (4); $T = 8,5 \text{ K}$

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) волоконных и наноразмерных кристаллов NaF:U,Cu приведены в сравнении со спектрами объемных образцов на рис. 4.18–4.20. Значения интенсивности даны в безразмерных относительных единицах, поэтому ни один из графиков не следует сравнивать с другим на предмет абсолютной яркости свечения. По степени абсолютной яркости (в порядке убывания последней) образцы можно расположить следующим образом: LHPG-волокно, объемный кристалл, наноразмерный кристалл и, наконец, μ -PD волокно.

В спектрах объемных образцов наблюдаются характерные полосы люминесценции иона U^{6+} : 538, 549, 558, 571, 599 нм [11, 47–89]. Спектры РЛ волоконных и наноразмерных кристаллов похожи на спектры РЛ объемных образцов, однако соотношение интенсивностей различных полос свечения для них существенно различается. Так, в волокнах пониженной интенсивностью люминесценции обладают полосы в более коротковолновой области: практически отсутствует свечение при 538 и 549 нм, но наблюдается повышенная яркость люминесценции в области 558 нм. Интенсивность свечения полос 571 и 599 нм аналогична интенсивности свечения в объемных образцах. В нанокристаллах, напротив, пониженной интенсивностью люминесценции обладают полосы в более длинноволновой области: 571 и 599 нм.

Свечение ионов урана происходит преимущественно по внутрицентровому механизму, поэтому основное влияние на интенсивность люминесценции будут оказывать концентрация ионов урана и их окружение. Концентрация урана в образце задается в процессе его выращивания, однако она не может превышать предельную величину, которая для кристаллов NaF была оценена нами экспериментально с использованием метода резерфордского обратного рассеяния и составила величину $\sim 0,01\%$. Это означает, что один ион урана влияет примерно на одну–десять тысяч окружающих его ионов материнской решетки (куб со стороной 10–20 атомов решетки).

В волоконных кристаллах, обладающих как показано в гл. 2 кластерной структурой, в зоне влияния каждого из ионов урана встречается несколько кластерных связей, которые характеризуются меньшей энергией в сравнении со связями ионов внутри объемных образцов. Это

приводит к ослаблению взаимодействия ионов урана с кристаллической решеткой и уменьшению энергии возможных переходов. Однако, учитывая внутрицентральный характер люминесцентных процессов в ионе U^{6+} , ослабление взаимодействия с кристаллом приводит не к смещению позиций пиков свечения, а к перераспределению их интенсивностей: более вероятной становятся люминесценция в длинноволновой области (эффект смещения интенсивности в длинноволновую область). Именно это и наблюдается в экспериментальных спектрах люминесценции.

В наноразмерных образцах зона влияния каждого из ионов урана несколько меньше размера одного нанокристалла, а потому значительная часть ионов урана испытывает взаимодействие с поверхностью нанокристалла, которая обладает (как и всякая поверхность) избыточным потенциалом. В связи с этим в наноразмерных образцах происходит усиление взаимодействия ионов U^{6+} с кристаллической решеткой, и, как следствие, более вероятной становится люминесценция в коротковолновой области (эффект смещения интенсивности в коротковолновую область). Однако этот эффект выражен слабее, чем эффект в волокнах, поскольку в наноразмерных образцах в отличие от волокон лишь часть ионов урана участвует в таком особом взаимодействии с решеткой.

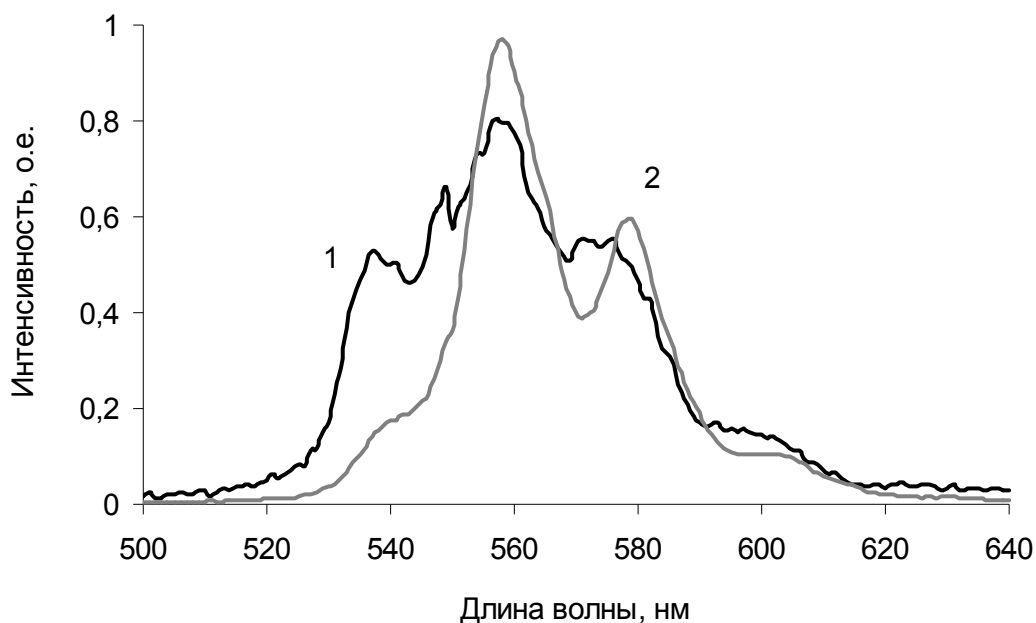


Рис. 4.18. Спектры рентгенолюминесценции объемного (1) и LHPG-(2) кристаллов $NaF:U,Cu$

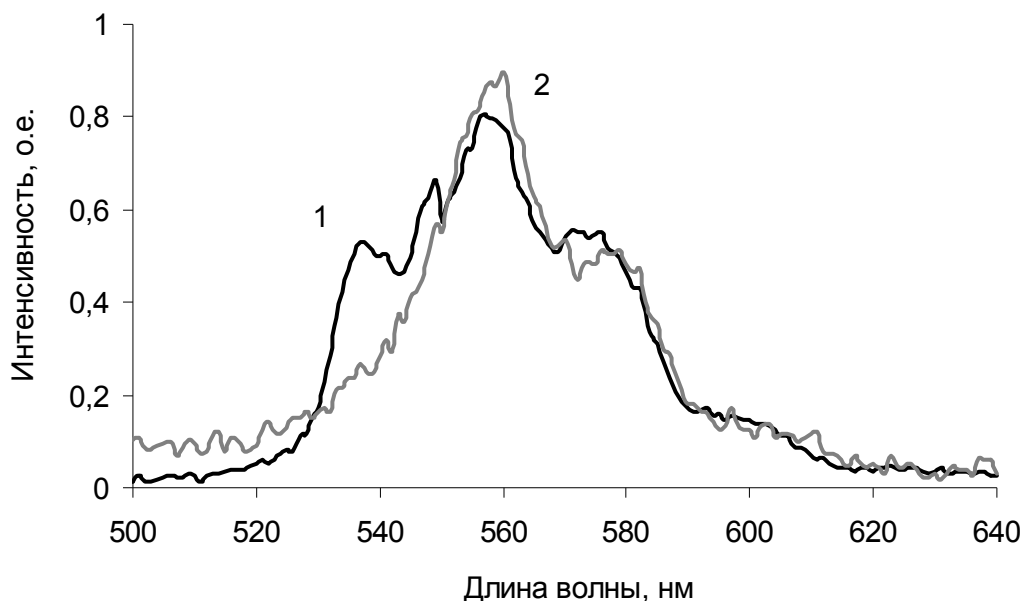


Рис. 4.19. Спектры рентгенолюминесценции
объемного (1) и μ -PD (2) кристаллов NaF:U,Cu

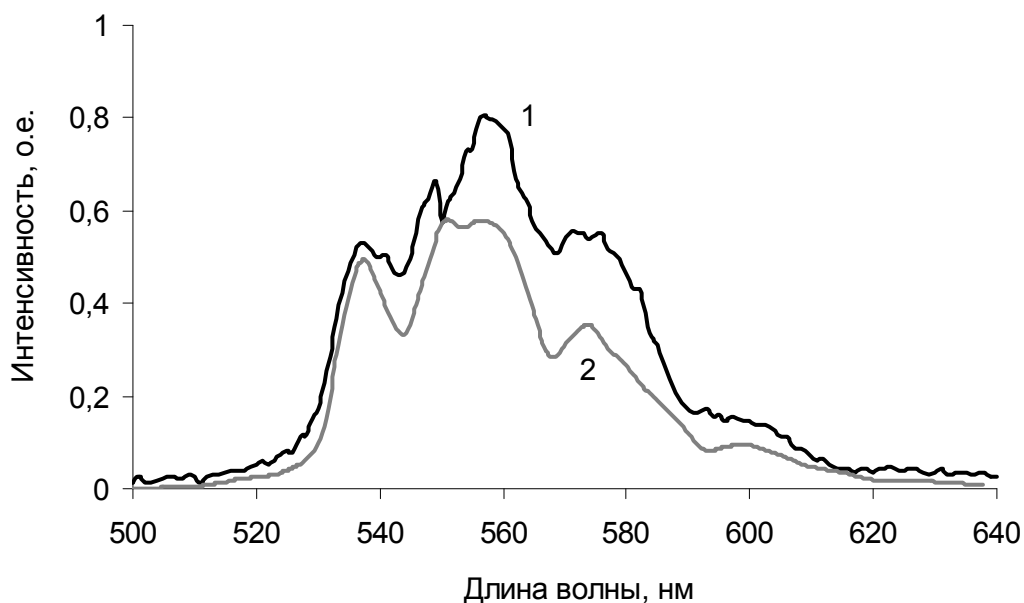


Рис. 4.20. Спектры рентгенолюминесценции
объемного (1) и наноразмерного (2) кристаллов NaF:U,Cu

Результаты изучения люминесцентно-оптических свойств низко-размерных образцов фторида лития и фторида натрия указывают на ряд новых возможных путей их использования.

4.3. Практическое применение

4.3.1. Волоконные оптические среды

Наличие в волоконных кристаллах LiF и NaF, благодаря их радиационно-примесной модификации, достаточно высокой концентрации простых и агрегатных центров окраски позволяет создавать на их основе волоконные оптические среды многоцелевого назначения, например активные (для лазеров на центрах окраски) или сенсорные (для детекторов ионизирующих излучений).

4.3.2. Сцинтилляционные экраны

На базе волоконных кристаллов возможно создание сцинтилляционных экранов высокого пространственного разрешения (рис. 4.21). Такой экран состоит из сборки сцинтилляционных волокон 1 и фоторегистрирующего устройства 2 [360]. При попадании рентгеновского излучения на сборку 1 происходит его визуализация с пространственным разрешением, соответствующим диаметру используемых в сборке волокон. Сформированное изображение с помощью тех же волокон передается в фоторегистрирующее устройство 2, где оно и регистрируется.

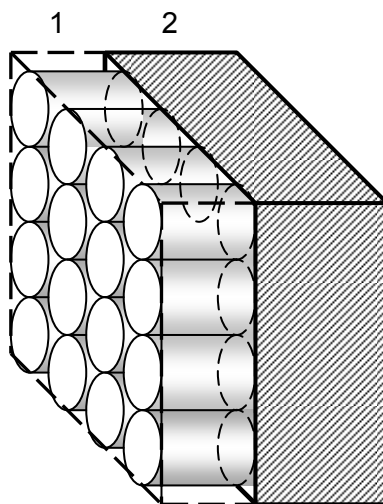


Рис. 4.21. Волоконный сцинтилляционный экран: 1 – сборка из волоконных кристаллов; 2 – фоторегистрирующее устройство

Глава 5

КАТОДОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

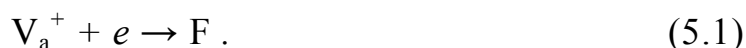
В главе рассмотрены процессы, происходящие при взаимодействии пучков электронов с кристаллами фторида лития и фторида натрия. Традиционно при рассмотрении прохождения электронов через вещество внимание уделяется процессам упругого рассеяния электронов на ядрах вещества, взаимодействию электронов с атомами, сопровождающемуся ионизацией или возбуждением среды, а также взаимодействию электронов с кулоновским полем ядер вещества, приводящему к испусканию тормозного излучения. Дополнительный интерес к потокам легких заряженных частиц обусловлен возможностью создания с их помощью эффективных центров люминесценции, а также возможностью возбуждения свечения таких центров.

В связи с этим основной акцент в настоящей главе сделан на рассмотрение процессов формирования и возбуждения оптически активных центров свечения пучками электронов (процессы катодолюминесценции). В главе также описан метод импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), проведен анализ экспериментальных спектров ИКЛ объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов фторида лития и фторида натрия, представлены результаты исследований по накоплению электронных центров окраски и вопросы модификации структуры кристаллов пучками электронов, показаны экспериментальные установки для радиационной модификации свойств кристаллов.

5.1. Формирование дефектов

5.1.1. Общие сведения

Под действием пучков ионизирующего излучения в твёрдых телах появляются дополнительные (дефектные) энергетические уровни. Переходы системы в новое энергетическое состояние с участием этих уровней являются причиной поглощения и/или излучения света с определённой длиной волны. По длине волны и интенсивности полос поглощения и/или излучения можно идентифицировать тип и оценить количество имеющихся дефектов. В необлученных беспримесных кристаллах LiF и NaF основными дефектами, проявляющимися в спектрах поглощения, являются F-центры, представляющие собой анионную вакансию, захватившую свободный электрон [12, 91]:



В кристаллах при температурах, отличных от абсолютного нуля, за счет тепловых колебаний решетки возникают вакансии, удельная концентрация (вероятность существования) которых $C_{\text{вак}}$ равна

$$C_{\text{вак}} = \exp\left(-\frac{W_{\text{вак}}}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

где $W_{\text{вак}}$ – энергия образования вакансии; k_B – постоянная Больцмана; T – температура кристалла. Доля C_e свободных электронов (электронов в зоне проводимости) описывается распределением Ферми – Дирака и зависит от ширины запрещенной зоны диэлектрика W_g , уровня Ферми W_f и температуры образца следующим образом:

$$C_e = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W_g - W_f}{k_B T}\right)}. \quad (5.3)$$

Для кристаллов LiF и NaF при комнатной температуре значение C_e составляет чрезвычайно малую величину.

Поскольку образование F-центра возможно только при одновременном существовании вакансии и свободного электрона, вероятность C_F создания F-центра определяется как

$$C_F = C_{\text{вак}} C_e = \frac{1}{\exp\left(\frac{W_{\text{вак}}}{k_B T}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{W_g - W_f}{k_B T}\right)\right]}. \quad (5.4)$$

При облучении кристаллу передается энергия, часть $\chi_{\text{вак}}$ которой идет на формирование дополнительных вакансий, а часть $\chi_{\text{эл}}$ – на создание свободных электронов. Так, если тело поглотило энергию W , то новые концентрации вакансий $C_{\text{вак}}^*$ и электронов C_e^* будут равны

$$C_{\text{вак}}^* = \exp\left(-\frac{W_{\text{вак}}}{k_B T + \chi_{\text{вак}} W}\right); \quad (5.5)$$

$$C_e^* = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W_g - W_f}{k_B T + \chi_{\text{эл}} W}\right)}. \quad (5.6)$$

Следовательно, количество образованных при радиационном воздействии F-центров описывается выражением

$$C_{F_обр}^* = C_{\text{вак}}^* C_e^* = \frac{1}{\exp\left(\frac{W_{\text{вак}}}{k_B T + \chi_{\text{вак}} W}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{W_g - W_f}{k_B T + \chi_{\text{эл}} W}\right)\right]}. \quad (5.7)$$

Кроме процессов создания F-центров постоянно идут процессы их рекомбинации, связанные с радиационным воздействием. Так, из числа образовавшихся F-центров распадется $C_{F_расп}^*$:

$$C_{F_расп}^* = C_{F_обр}^* \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}}{k_B T + W}\right), \quad (5.8)$$

где $W_{\text{деф}}$ – энергия образования дефекта (F-центра).

Следовательно, останется всего $C_F^* = C_{F_обр}^* - C_{F_расп}^*$ центров:

$$C_F^* = \frac{1 - \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}}{k_B T + W}\right)}{\exp\left(\frac{W_{\text{вак}}}{k_B T + \chi_{\text{вак}} W}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{W_g - W_f}{k_B T + \chi_{\text{эл}} W}\right)\right]}. \quad (5.9)$$

Формула (5.9) есть полная удельная концентрация F-центров, образующихся при радиационном воздействии. Ее анализ показывает, что по мере увеличения поглощенной кристаллом энергии количество оптически активных дефектов в нем достаточно быстро возрастает, достигая максимальной величины, после чего происходит медленное уменьшение концентрации дефектов. На рис. 5.1 показана зависимость $C_F^*(W)$, рассчитанная по формуле (5.9).

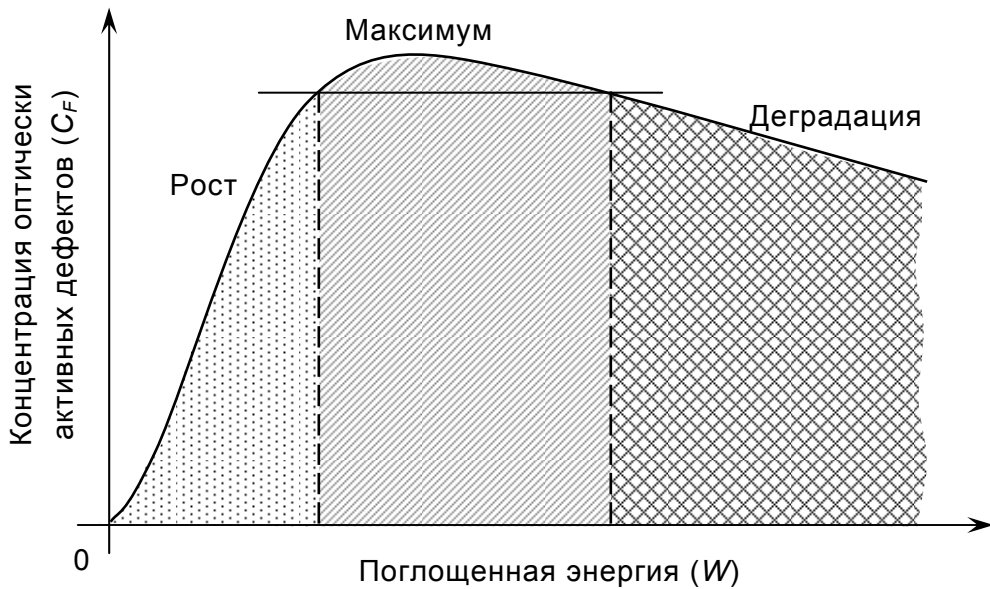


Рис. 5.1. Зависимость концентрации F-центров от поглощенной энергии

Выражение (5.9) не является точным, поскольку при его выводе не были учтены некоторые процессы, имеющие место в реальности, например, процессы формирования на базе простых F-центров сложных агрегатных дефектов, к которым относятся F_2 , F_2^+ , F_3^+ и F_2^- и другие

центры, характеризующиеся определёнными полосами поглощения и люминесценции по схеме [91], указанными в табл. 2 [91]:



Однако формула (5.9) даёт общие представления о накоплении как простых, так и агрегатных F-центров.

Т а б л и ц а 2

Позиции полос поглощения и люминесценции центров окраски
в кристаллах фторида лития и фторида натрия

Тип центра окраски	LiF	LiF:U,Me	NaF	NaF:U,Me
Позиции полос поглощения, нм				
F	240	250	340	333
F ₂	443	442–445	500	499
F ₂ ⁺	645	643	740 (725)	734 (685)
F ₂ [–]	960	960	1170	1179
F ₃ ⁺	—	520	520	518–520
Позиции полос люминесценции, нм				
F	—	745	—	—
F ₂	670	660	642	640
F ₂ ⁺	900	943	910	945
F ₂ [–]	1120–1150	1280–1320	1145	1280–1320
F ₃ ⁺	530–540	520–540	536	590

Ниже рассмотрены процессы, характерные для электронных пучков высоких энергий и плотностей, не учтенные при выводе формулы (5.9).

1. Ядерные реакции

При облучении кристаллов пучками электронов с энергий более 10 МэВ в веществе кристаллов могут происходить необратимые процессы, связанные с изменением химического состава вследствие протекания ядерных реакций. В исследованиях, изложенных в настоящей монографии, столь мощные пучки электронов не применялись.

2. Дефекты упругих столкновений

При воздействии потока высокоэнергетичных электронов на кристалл в последнем в результате упругих столкновений электронов возможно смещение атомов (ионов) из узлов кристаллической решетки. Такой эффект может иметь место, если энергия электрона W_0 , кэВ, превышает некоторое пороговое значение W_{\min} [175, 486]:

$$W_0 > W_{\min} = W_{\text{св}} \frac{(m_e + m_a)^2}{4m_e m_a \cos^2 \psi} \approx \frac{11,5A}{\cos^2 \theta}, \quad (5.11)$$

где $W_{\text{св}}$ – энергия связи атома (иона) в кристалле; m_e – масса электрона; m_a – масса рассеивающего атома (иона); ψ – угол рассеяния (рис. 5.2); A – атомарная масса (г/моль). Величина W_{\min} для ионов Li^+ , F^- и Na^+ имеет значение 80, 220 и 250 кэВ соответственно.

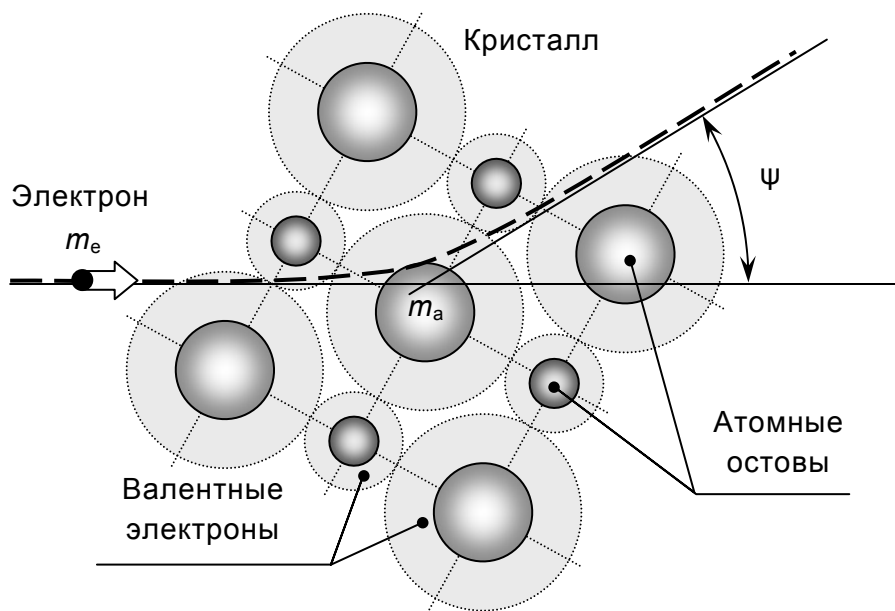


Рис. 5.2. Схема упругого рассеяния электронов на атомах (ионах) кристаллической решетки

Существует возможность создания дефектов при энергиях электронов ниже W_{\min} за счет распада электронных возбуждений. В этом случае процесс носит беспороговый характер и вероятность дефектообразования увеличивается с увеличением энергии электрона.

3. Электрический пробой

При облучении пучками электронов в приповерхностном слое диэлектрического кристалла накапливается отрицательный электрический заряд. Толщина x_e заряженного приповерхностного слоя определяется глубиной проникновения электронов. Если энергия последних не превышает 100 эВ, то величина x_e удовлетворительно описывается законом *Томсона – Виддингтона* [487]

$$x_e \approx \frac{W_0^2}{\text{const}}, \quad (5.12)$$

где W_0 – энергия электрона; const – постоянная для каждого вещества. Для фторида лития и фторида натрия $\text{const} \approx 1,5 \cdot 10^{12}$ эВ²/см [487].

При отсутствии стока заряда с поверхности потенциал на ней может достичь величин, сопоставимых с прочностью твердых диэлектриков (100–1000 МВ/м [488]), что приведет к электрическому пробую и разрушению поверхности образца. Причем чем меньше энергия электронов (т. е. тоньше заряженный слой) и выше плотность пучка, тем быстрее произойдет пробой. Частые электрические пробои могут стимулировать сильный нагрев поверхности и ее тепловой пробой.

4. Нагрев образца

Большая часть энергии падающего на образец пучка электронов превращается в тепло, причем количество выделяемого тепла способно вызвать разогрев облучаемого вещества до температуры плавления и выше. Передача тепловой энергии в неравномерно нагретом теле описывается уравнением *Фурье* (уравнением теплопроводности):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\Lambda}{c\rho} \nabla^2 T + \frac{\omega_{\text{тепл}}}{c\rho}, \quad (5.13)$$

где T – температура (функция координаты и времени); Λ – коэффициент теплопроводности; c – теплоемкость; ρ – плотность вещества; $\omega_{\text{тепл}}$ – количество теплоты, создаваемое электронами в единице объема в единицу времени (источник тепла). Величина $\omega_{\text{тепл}}$ может быть представле-

на как доля $\chi_{\text{тепл}} < 1$ полного потока энергии ω_e , приносимая пучком электронов в приповерхностный слой:

$$\omega_{\text{тепл}} = \chi_{\text{тепл}} \omega_e = \chi_{\text{тепл}} \frac{W_0 j}{ex_e}, \quad (5.14)$$

где j – плотность тока электронов; e – заряд электрона.

Учитывая, что теплопроводность диэлектрических кристаллов фторида лития и фторида натрия мала, с помощью уравнения (5.13) можно оценить изменение температуры поверхности кристаллов в зависимости от времени облучения (для малых значений t):

$$T(t) \approx T_0 + \chi_{\text{тепл}} \frac{W_0 j}{ex_e} t, \quad (5.15)$$

где T_0 – начальная температура образца.

5.1.2. Экспериментальные исследования

Для исследования влияния потоков электронов на дефектообразование в кристаллах фторида лития и фторида натрия нами были проведены эксперименты по их облучению пучками электронов. Образцы исследования – объемные кристаллы LiF:Sc, NaF, NaF:U, NaF:Sc, NaF:Sr, NaF:U,Cu, NaF:U,Sc и NaF:U,Sr (см. гл. 1).

Для исследования изменения оптических свойств кристаллов высокоэнергетическим пучком электронов и изучения распределения интенсивности дефектообразования по глубине материала был подготовлен пакет образцов, представляющий собой десять отдельных монокристаллов LiF:Sc, толщиной 1,5 мм каждый, установленных на подложку вплотную друг к другу (рис. 5.3).

Облучение пакета было осуществлено на ускорителе легких заряженных частиц (микротроне УГТУ–УПИ (рис. 5.4)) электронами с энергией 10 МэВ на воздухе на расстоянии 0,3 м от выходного окна ускорителя в течение двух минут. За это время лицевая сторона получила дозу 28–32 кГр, а тыльная – 21–30 кГр. Величины доз были определены с помощью специальных пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50

на основе сополимера с феназиновым красителем, способных измерять поглощенную дозу в пределах от 5 до 50 кГр.

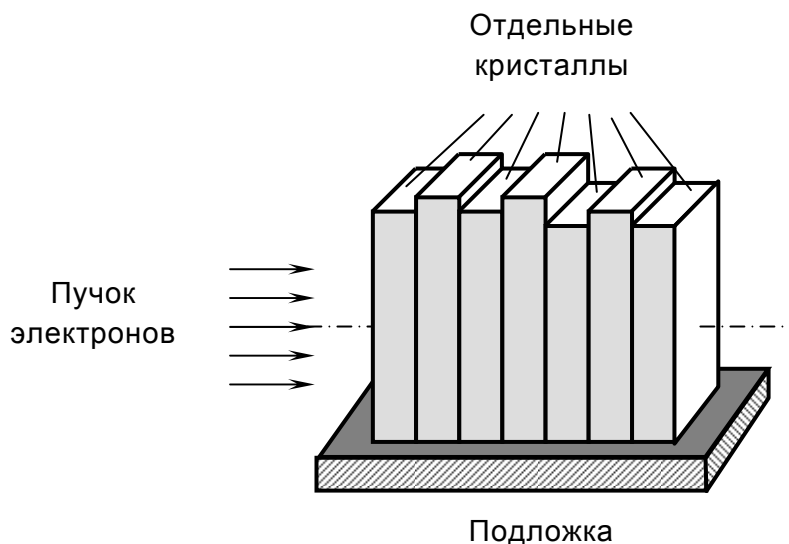


Рис. 5.3. Пакет образцов LiF:Sc

Исследование изменения оптических свойств кристаллов, легированных различными примесями, под воздействием электронов средних энергий было проведено на образцах фторида натрия. В качестве источника электронов использовался ускоритель прямого действия (рис. 5.5) – электронная пушка МИРА-2Д ($W_e = 150$ кэВ, ток пучка импульсный, плотность тока – не более 150 А/см^2).

Измерение спектров оптического пропускания всех облученных кристаллов было проведено на спектрофотометре Helios Alfa (диапазон измерения длин волн – от 190 до 1100 нм) при комнатной температуре (см. гл. 4).

5.1.3. Результаты и обсуждение

Спектры оптического пропускания некоторых кристаллов из пакета образцов LiF:Sc приведены на рис. 5.6. Из рисунка видно, что на разных глубинах пакета в кристаллах LiF:Sc под действием электронного пучка наводятся F- и F₂-агрегатные центры окраски, характеризующиеся определенными полосами поглощения: 240–250 и 440–450 нм.

Спектры оптического пропускания легированных образцов в зависимости от дозы облучения приведены на рис. 5.7–5.15.

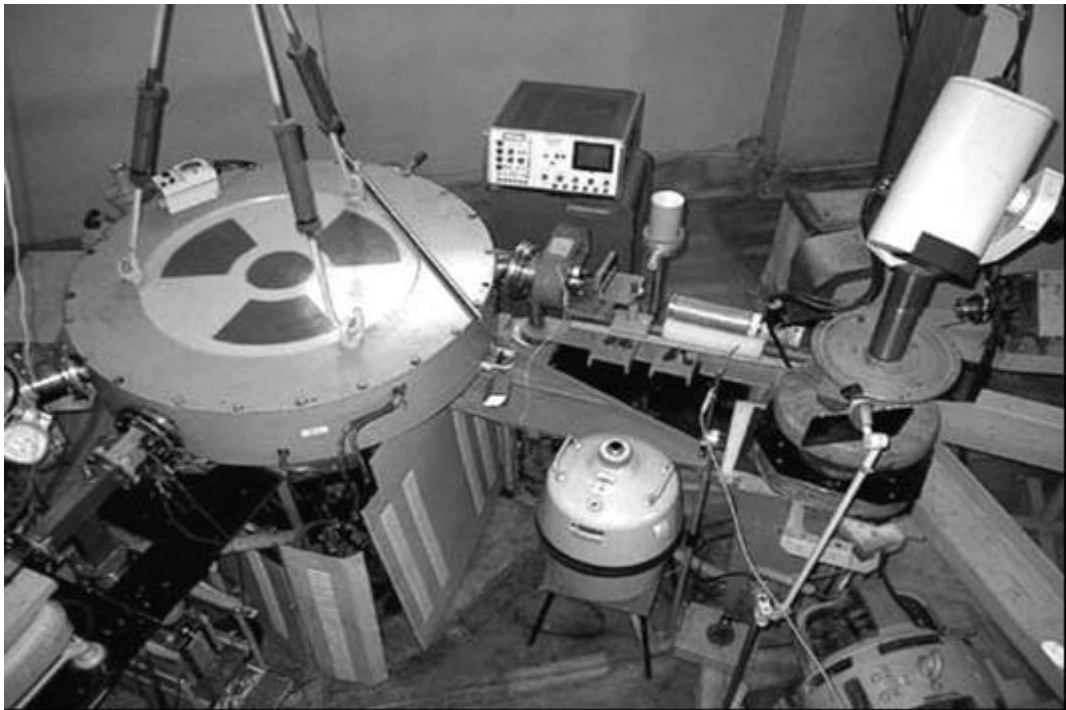


Рис. 5.4. Ускоритель электронов – микротрон

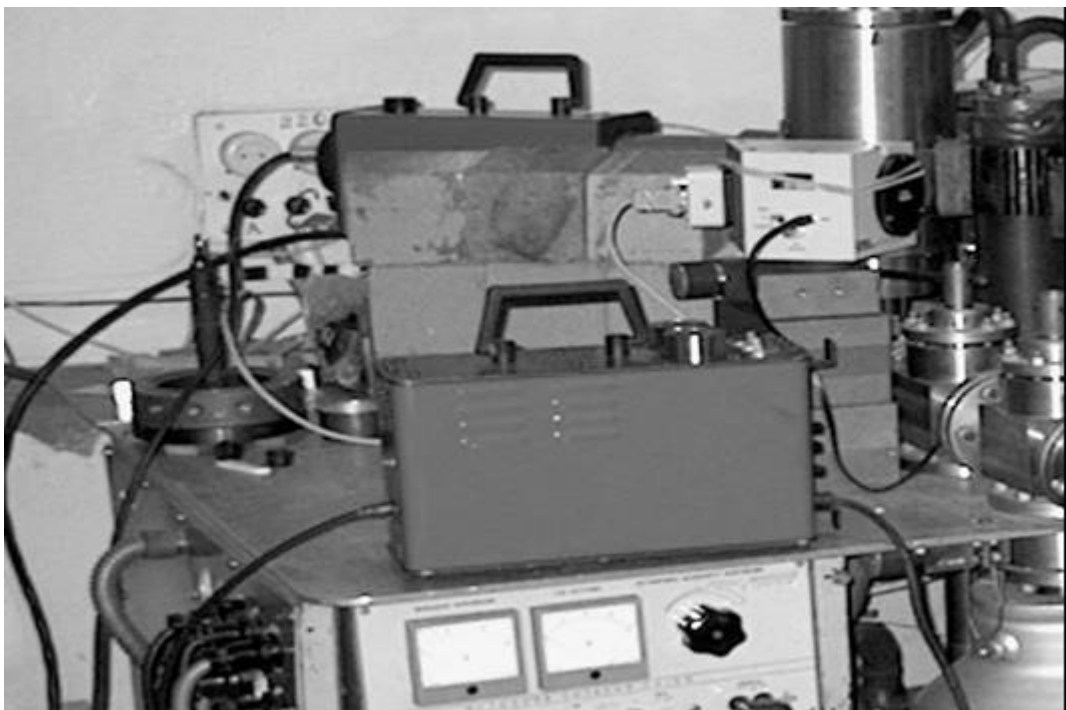


Рис. 5.5. Электронная пушка МИРА-2Д

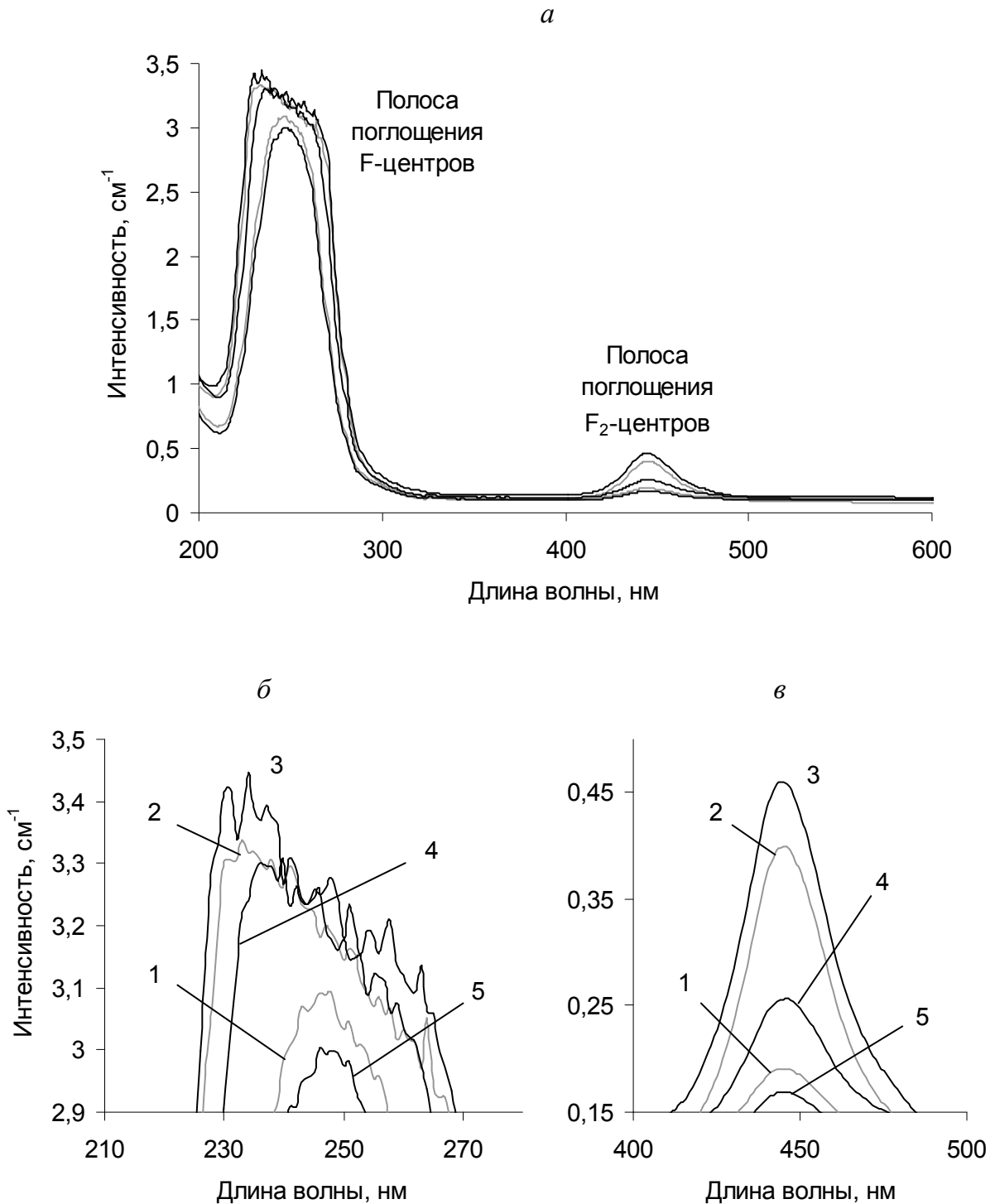


Рис. 5.6. Спектры оптического пропускания кристаллов LiF:Sc
 (а – общий вид; б – в области поглощения F-центров;
 в – в области поглощения F₂-центров), находившихся
 в момент облучения на разной глубине пакета, мм:
 1 – 0; 2 – 3,0; 3 – 4,5; 4 – 7,5; 5 – 13,5

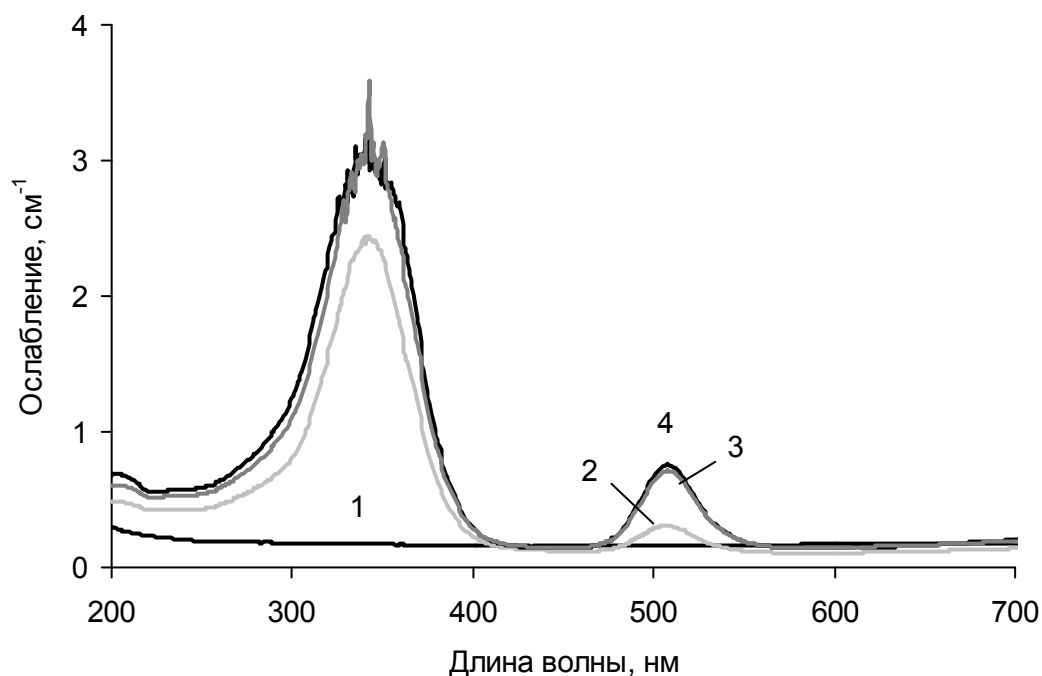


Рис. 5.7. Спектры оптического пропускания кристаллов NaF после облучения их электронной пушкой МИРА-2Д; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

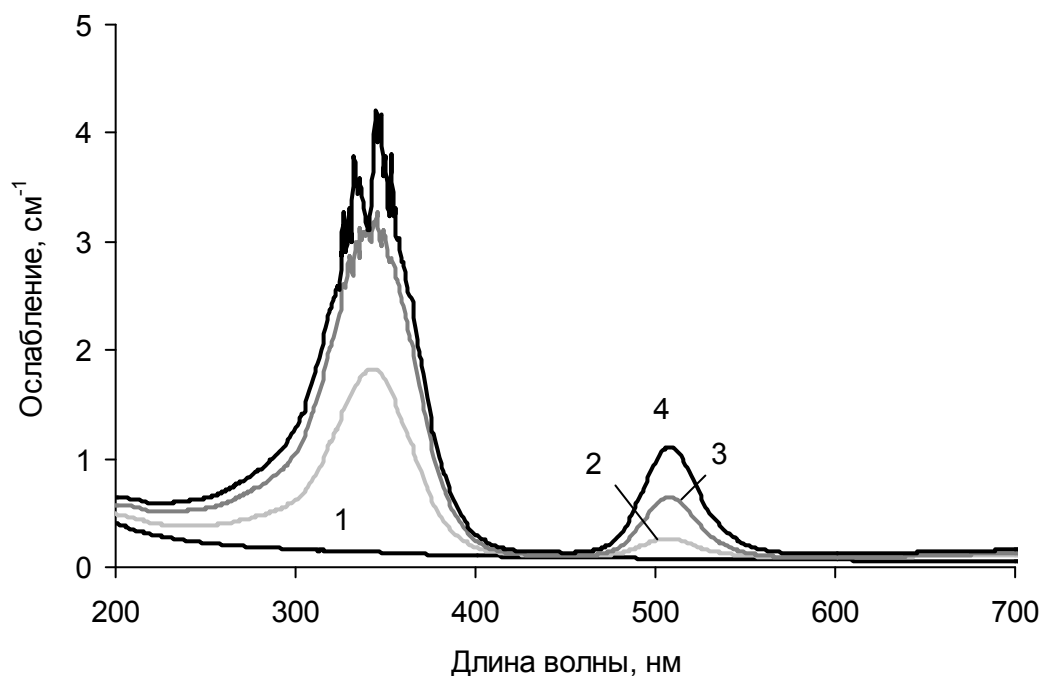


Рис. 5.8. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,1%Sr после облучения электронной пушкой МИРА-2Д; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

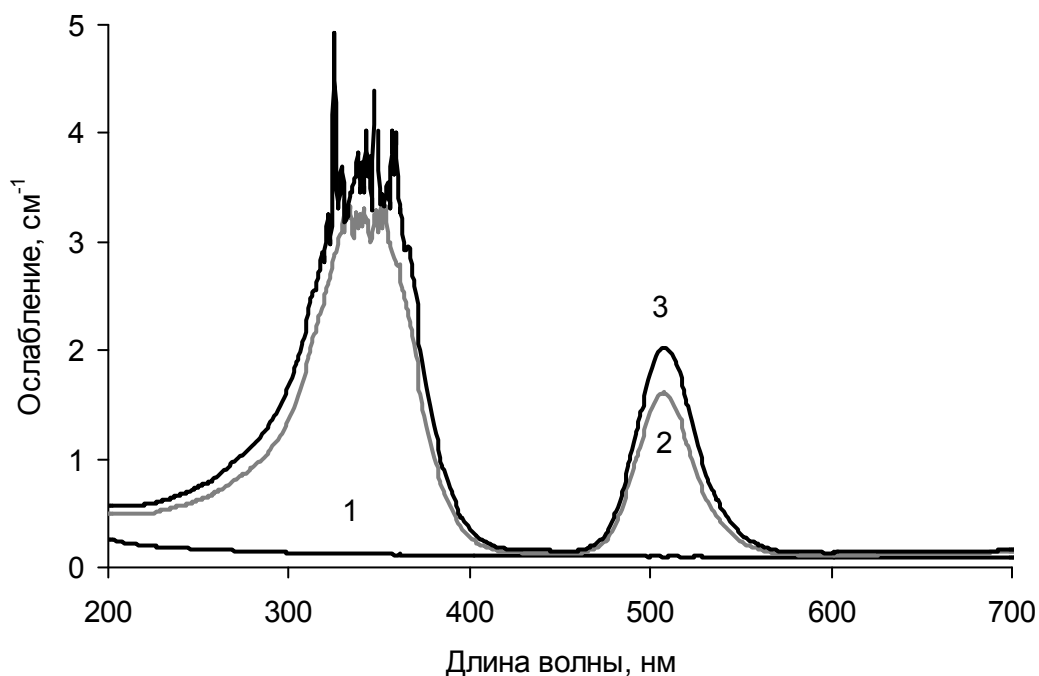


Рис. 5.9. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,1%Sc после облучения электронной пушкой МИРА-2Д; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100

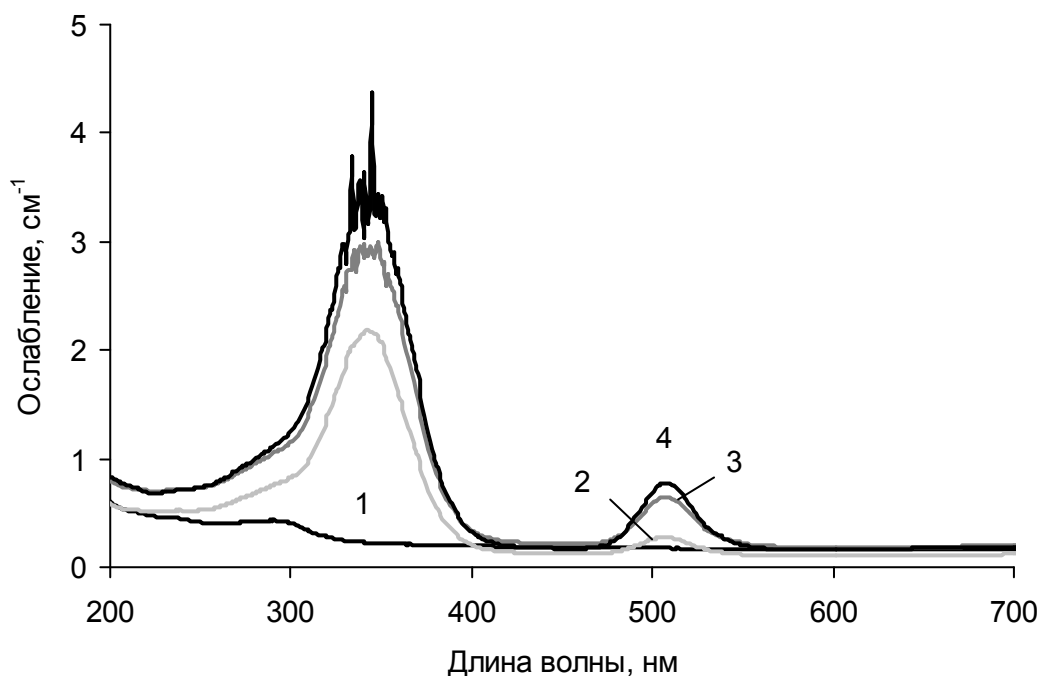


Рис. 5.10. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,5%Sc после облучения электронной пушкой МИРА-2Д; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

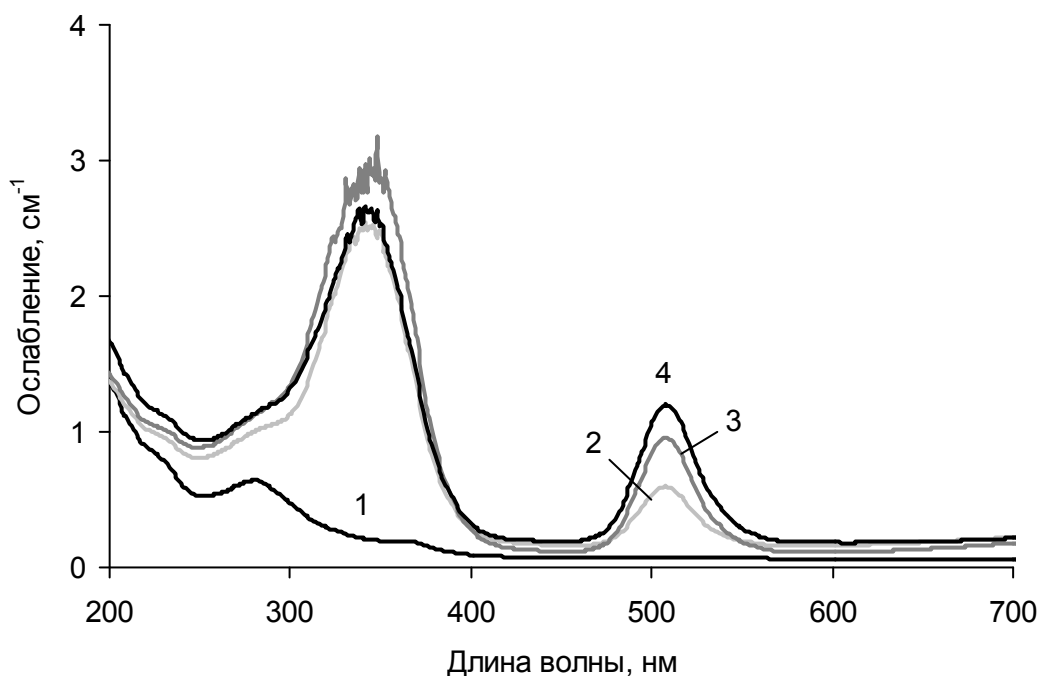


Рис. 5.11. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,001%U после облучения электронной пушкой МИРА-2Д; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

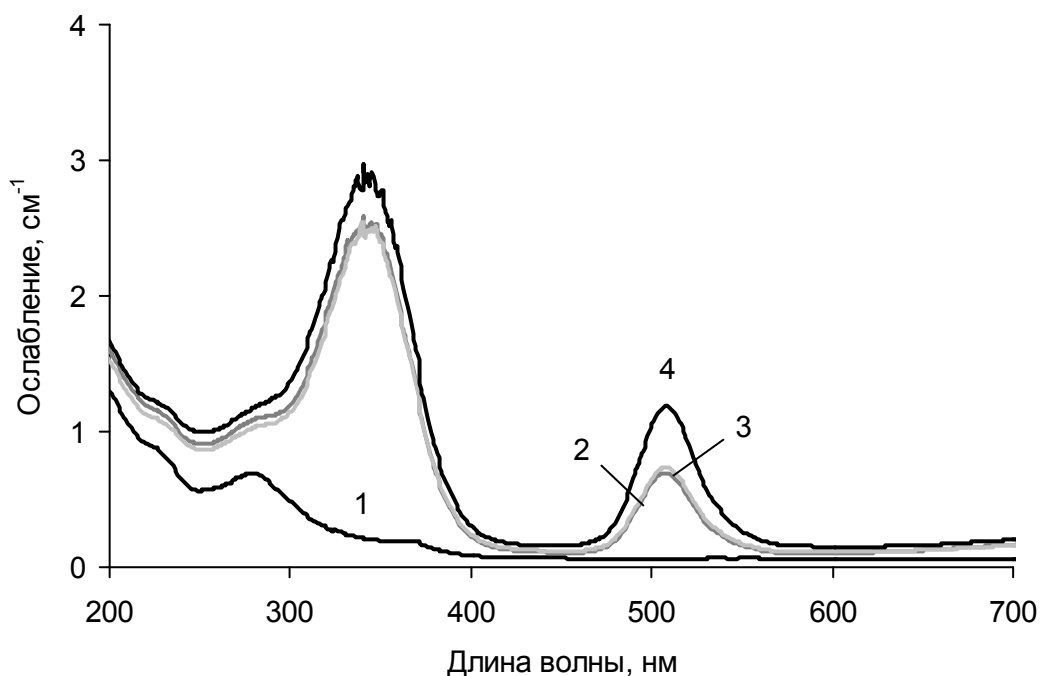


Рис. 5.12. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,01%U после облучения электронной пушкой МИРА-2Д; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

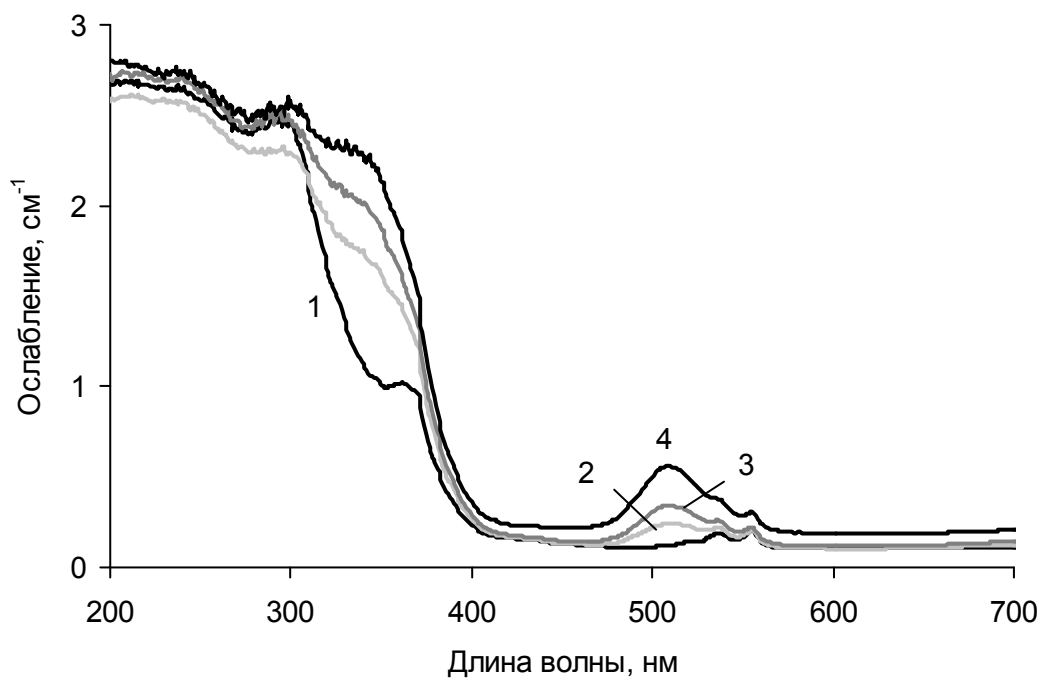


Рис. 5.13. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,01%U+0,01%Cu после облучения электронами; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

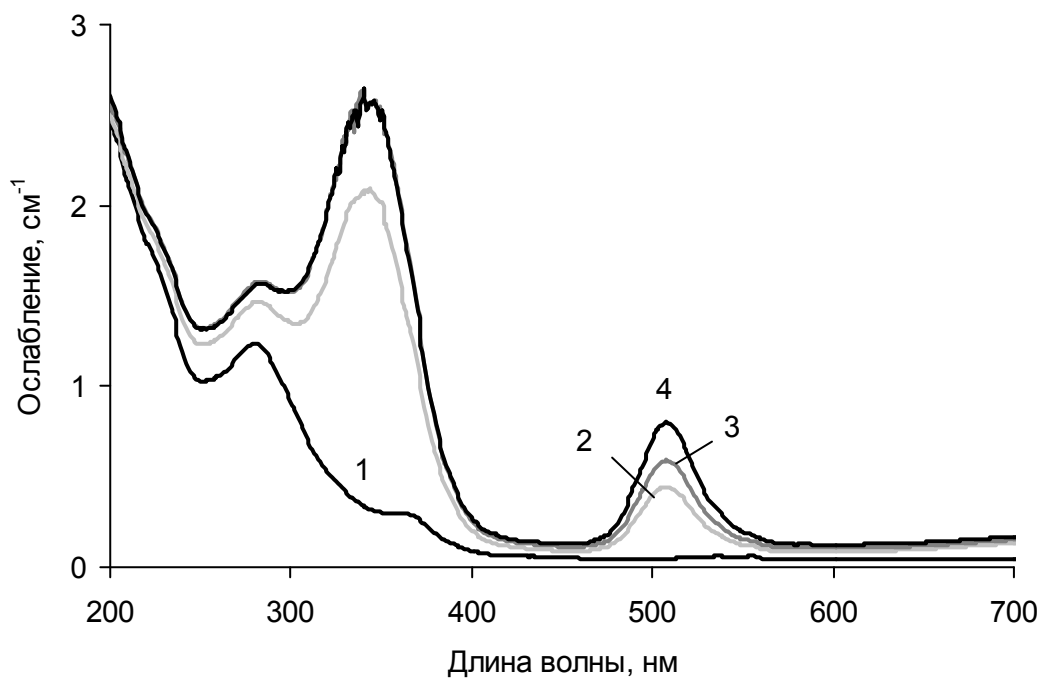


Рис. 5.14. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:0,01%U+0,1%Sc после облучения электронами; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

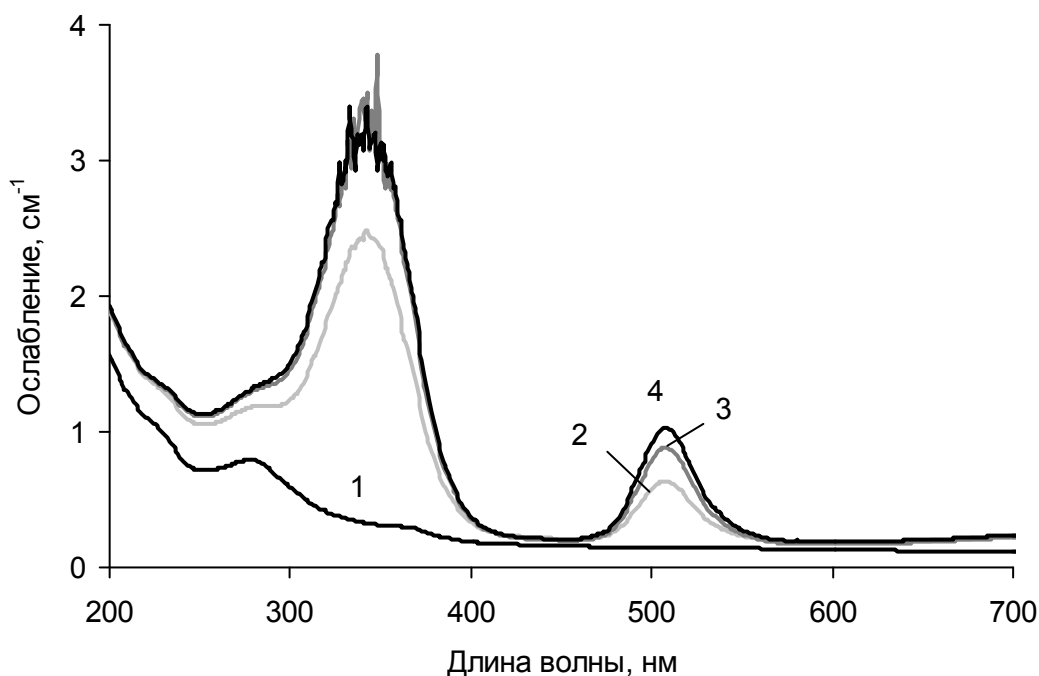


Рис. 5.15. Спектры оптического пропускания кристалла $\text{NaF:0,01\%U+0,1\%Sr}$ после облучения электронами; время облучения, с: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

Полученные результаты хорошо согласуются с изложенными выше представлениями о дефектообразовании в кристаллах под действием пучков электронов. В частности, при облучении образцов пучком электронов, полученных с помощью электронной пушки, с увеличением времени облучения увеличивается интенсивность всех характерных полос в спектрах пропускания, что связано с формированием в процессе облучения свободных носителей заряда, которые захватываются существующими в кристалле термически сгенерированными вакансиями, образуя оптически активные центры (центры поглощения). При больших дозах облучения рост интенсивностей полос ослабления прекращается, что обусловлено превращением всех имеющихся вакансий в простые и агрегатные F-центры (максимума концентрации). Интенсивности потока электронной пушки недостаточно для начала процессов деградации дефектов.

Более сложная картина наблюдается при облучении пакета кристаллов (см. рис. 5.3) пучком электронов, полученных на микротроне. Как известно [489–491], при прохождении через вещество, энергия

электронов ослабляется за счет потерь на ионизацию атомов среды $(-dW/dx)_{\text{ион}}$

$$(-dW/dx)_{\text{ион}} = \frac{2\pi e^4}{m_e v_e^2} \rho N_A \frac{Z_{\text{вещ}}}{M_{\text{вещ}}} \left\{ \ln \frac{m_e v_e^2}{2I^2} \left(\frac{W}{1-\beta^2} \right) - \right. \\ \left. - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2 \right) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{(1-\beta^2)^2} \right) \right\} \quad (5.16)$$

и радиационных потерь $(dW/dx)_{\text{рад}}$

$$(-dW/dx)_{\text{рад}} \approx \frac{W}{x_0}, \quad (5.17)$$

где e – заряд электрона; m_e – масса электрона; v_e – скорость электрона; ρ – плотность вещества поглотителя; N_A – число Авогадро; $Z_{\text{вещ}}$ – атомный номер вещества поглотителя; $M_{\text{вещ}}$ – молярная масса вещества поглотителя; I – средний ионизационный потенциал; W – энергия электронов; x_0 – радиационная длина; $\beta = v_e/c$, где c – скорость света в вакууме.

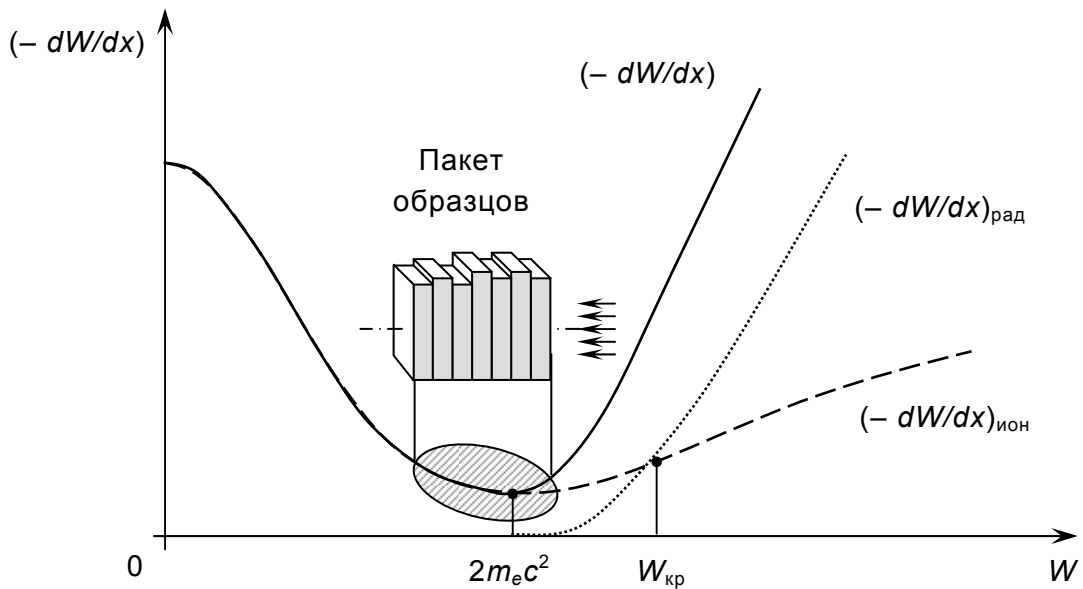


Рис. 5.16. Примерная зависимость потерь энергии электрона в веществе; заштрихована область энергий электронов с микротрона в исследуемом пакете образцов

Энергия, при которой ионизационные и радиационные потери одинаковы, называется критической энергией $W_{\text{кр}}$, МэВ:

$$W_{\text{кр}} \approx \frac{800}{Z}. \quad (5.18)$$

Для кристаллов LiF и NaF $W_{\text{кр}}$ равна соответственно 130 и 80 МэВ, что значительно превосходит энергию используемых нами электронов (< 10 МэВ). Следовательно, радиационными потерями в случае прохождения электронов через пакет образцов можно пренебречь.

Энергия электронов, теряемая в одном кристалле толщиной Δx из пакета образцов, находящемся на расстоянии x от облучаемой поверхности образца, может быть вычислена как

$$\Delta W = \int_x^{x+\Delta x} (-dW/dx) dx \approx \int_x^{x+\Delta x} (-dW/dx)_{\text{ион}} dx. \quad (5.19)$$

Анализ зависимости (5.19) показывает, что при начальной энергии электронов 10 МэВ на некоторой глубине пакета образцов фторида лития будет наблюдаться максимум потерь, т. е. энергия $W \sim \Delta W$, поглощенная одним из средних кристаллов пакета, будет наибольшей. Энергия, поглощенная крайними кристаллами, будет примерно одинаковой (рис. 5.17). Дефектность центральных образцов, получивших наибольшую дозу, будет максимальной.

Экспериментальное распределение поглощенной энергии в зависимости от глубины совпадает с общими теоретическими представлениями. По концентрации образованных центров окраски было установлено, что максимальное дефектообразование достигается для электронов с энергией 10 МэВ на глубине 4–6 мм, что совпадает с оценками, сделанными по формуле (5.19).

Дополнительно с использованием экспериментального комплекса метода резерфордовского обратного рассеяния (см. гл. 1) было исследовано изменение выхода каналированных ионов He^+ в образцах фторида натрия, облученных пучком электронов с энергией 10 МэВ (рис. 5.18).

Сформированные под действием электронного пучка дефекты заметно изменили спектры РОР (рис. 5.18): выход обратного рассеяния при каналировании возрос в два раза по сравнению со спектром каналирования необлученного кристалла. Если учесть, что глубина проникновения ионов He^+ не превышала 7 мкм, то можно утверждать, что высокоэнергетические электроны в значительной степени изменяют свойства кристаллов.

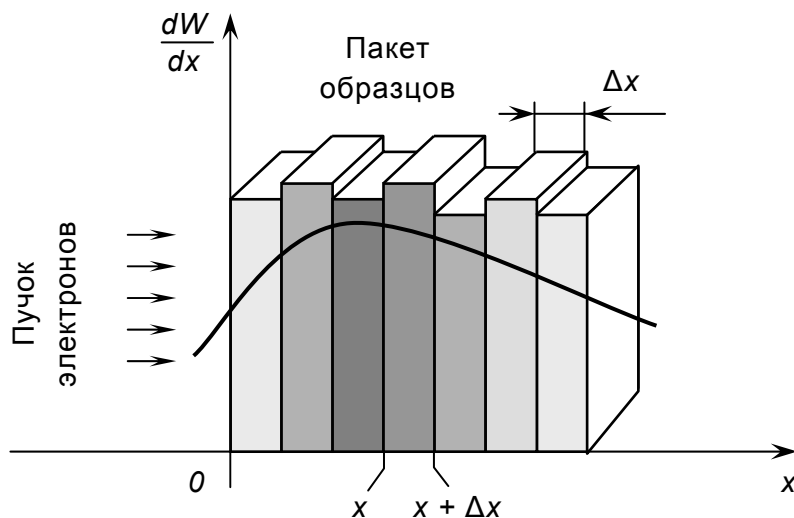


Рис. 5.17. Распределение поглощенной энергии в исследуемом пакете образцов

Таким образом, создание дефектов в объемных кристаллах фторида лития и фторида натрия с помощью потоков электронов является методом контролируемой модификации их оптических свойств.

Специфика радиационной модификации оптических свойств низкоразмерных образцов обусловлена особенностями строения последних. В частности, в волоконных кристаллах, обладающих, как показано в гл. 2, разреженной кластерной структурой, равновесная концентрация вакансий при прочих равных условиях будет меньше, чем аналогичный показатель для объемных образцов. За счет этого в спектрах оптического пропускания волоконных кристаллов интенсивность полос ослабления, связанных с поглощением простыми и агрегатными F-центрами, образованными при облучении электронами невысоких энергий, будет ниже.

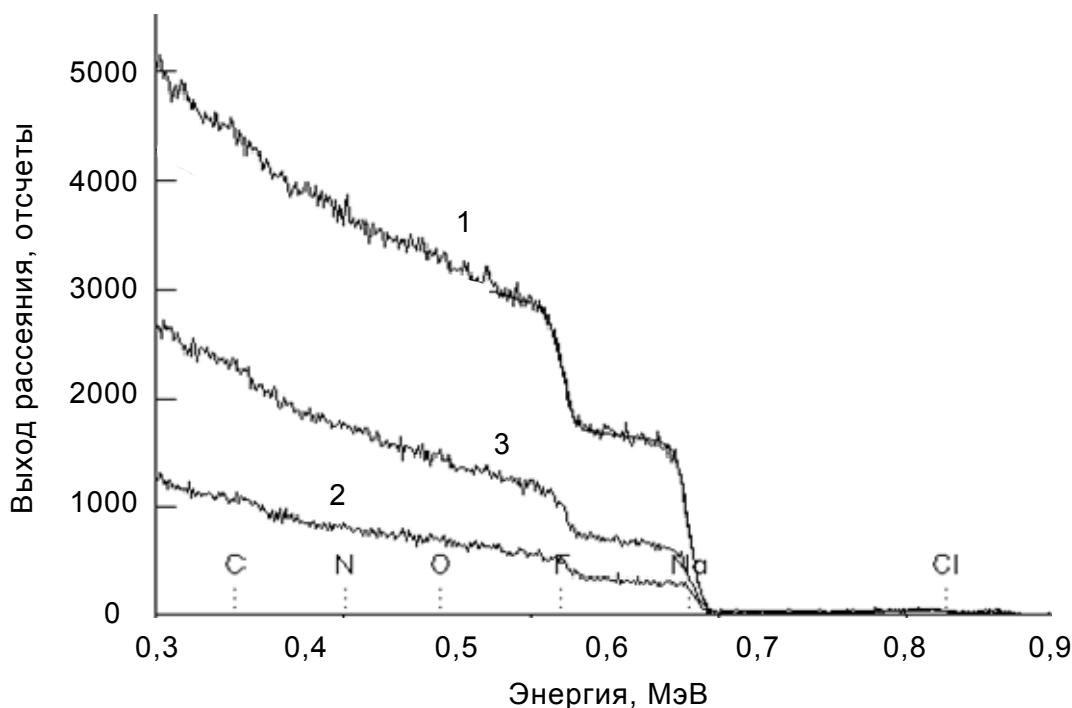


Рис. 5.18. Спектры ROP (He^+ ; 1,3 МэВ) для кристалла NaF при произвольной ориентации образца (1), при каналировании вдоль оси $\langle 001 \rangle$ для необлучённого образца (2) и облучённого электронами с энергией 10 МэВ (3)

Для низкоразмерных образцов в отличие от объемных кристаллов величины $\chi_{\text{вак}}$ (доля энергии, идущая на формирование неравновесных вакансий), $\chi_{\text{эл}}$ (доля энергии, идущая на формирование неравновесных электронов проводимости), Λ (коэффициент теплопроводности), c (теплоемкость), ρ (плотность вещества), $\omega_{\text{тепл}}$ (количество теплоты, создаваемое электронным пучком в единице объема вещества в единицу времени) будут другими, и все уравнения, описывающие накопление радиационных дефектов (формула (5.9)), нагрев образца и распределение температуры в нем (формулы (5.13)–(5.15)), будут иметь решения с другими численными значениями. Качественный характер этих зависимостей для волокон и объемных кристаллов в целом будет совпадать за исключением некоторых особенностей. Например, в волокнах на базе кластерных дефектов возможно радиационное создание $F_{\text{кл}}$ -центров (см. гл. 4), имеющих поглощение в области 600–1000 нм. Похожих центров в объемных кристаллах нет.

5.2. Эволюция возбуждений

5.2.1. Общие сведения

В результате воздействия электронного пучка на кристалл поглощенная им энергия расходуется не только на тепловыделение и дефектообразование, но и на создание возбуждений, представляющих собой высокоподвижные точечные возмущения кристаллического поля. Эти возбуждения, мигрируя по кристаллу и локализуясь около центров с аномальным потенциалом (собственные или примесные дефекты), способны передавать последним свою энергию, возбуждая их. Возврат возбужденных центров в основное состояние нередко сопровождается вылетом оже-электронов или оптическим излучением – люминесценцией. Характер этих процессов в значительной степени зависит от параметров используемого излучения и, естественно, от внутренней структуры вещества [12–21, 487]. Рассмотрим подробнее процессы генерации возбуждений, их миграции, захвата дефектами и распада (релаксации) при облучении электронами.

1. Генерация возбуждений

Взаимодействие пучка первичных электронов с атомами (ионами) вещества происходит в приповерхностном слое толщиной x_e (рис. 5.19). Значение x_e зависит от удельных потерь энергии электронами (dW/dx) и составляет для кристаллов фторида лития и фторида натрия величину от единиц микрон до одного–двух сантиметров при энергии электронов 0,1–10 МэВ (оценка по формуле (5.12)) [491, 487]. Для моноэнергетических электронов, прошедших слой dx , наблюдается распределение по энергиям, обусловленное многократными упругими соударениями электронов с ионами вещества и флуктуацией потерь (dW/dx), что связано с большим диапазоном энергий, которые электроны могут терять в одном соударении. В слое x_e часть энергии первичных электронов расходуется на ионизацию атомов среды, в результате которой образуются вторичные электроны (электронно-дырочные пары). Последние представляют собой электронные возбуждения. Они обладают высокой подвижностью и способны переносить энергию к центрам люминесценции.

Кроме вторичных электронов первичный поток способен создавать также высокоподвижные дефекты на базе примесных или собственных ионов (ион-ионных и/или ион-вакансионных пар), которые в силу своей подвижности, так же как и электронно-дырочные пары, способны переносить избыточную энергию к центрам люминесценции, а потому могут рассматриваться как возбуждения кристалла (ионные возбуждения).

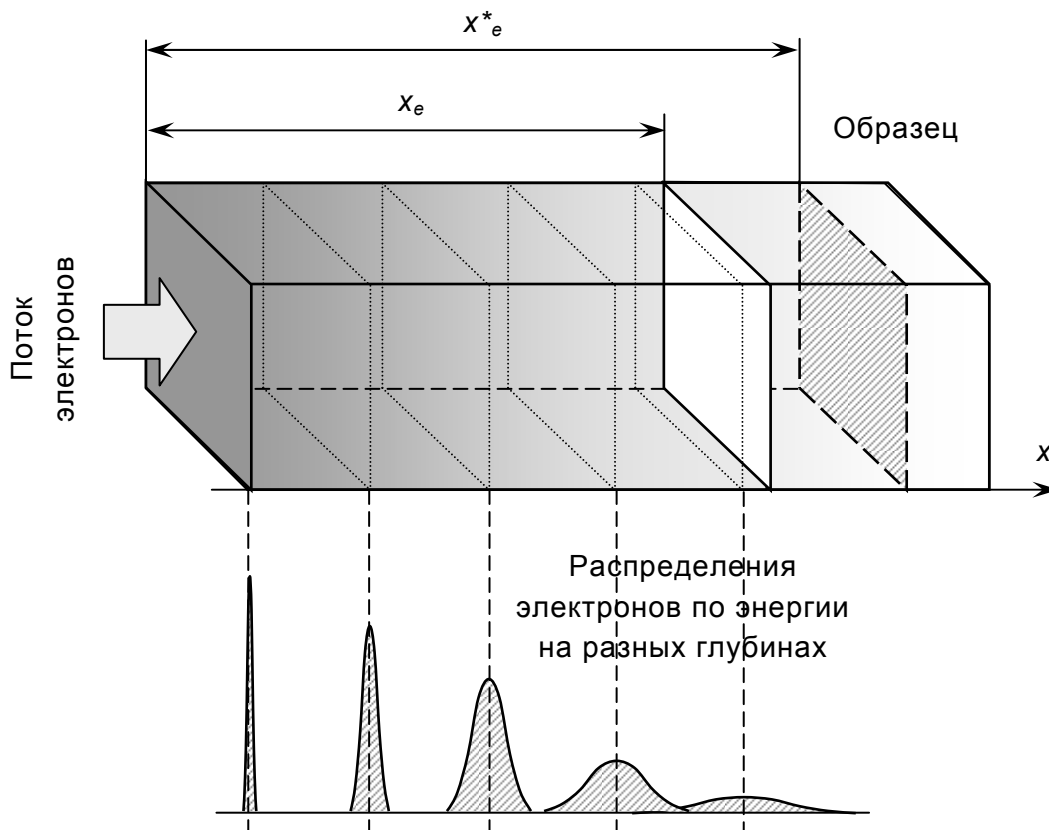


Рис. 5.19. Схема взаимодействия электронов

Интенсивность генерации электронных возбуждений $J_{ген}$ определяется выражением [487, 492, 493]

$$J_{ген} \approx \frac{W_0 j_e}{e \langle I \rangle}, \quad (5.20)$$

где W_0 – энергия первичных электронов; j_e – плотность электрического тока электронов; e – заряд электрона; $\langle I \rangle$ – средняя энергия ионизации.

Величина $\langle I \rangle$ для диэлектрических кристаллов примерно равна [487, 494, 495]

$$\langle I \rangle \approx 3W_g, \quad (5.21)$$

где W_g – ширина запрещенной зоны. В формуле (5.20) учитывается влияние вторичных электронов на процессы генерации возбуждений. Основной вклад вносят те вторичные электроны, энергия которых больше $\langle I \rangle$, поскольку прочие быстро релаксируют (время $\tau_p \sim 10^{-14}$ с [492, 493, 496]), опускаясь на дно зоны проводимости. Скорость генерации ионных возбуждений может быть оценена по формуле (5.20) при замене потенциала $\langle I \rangle$ на средний потенциал создания ион-ионных и ион-вакансионных пар.

Следует отметить также, что на формирование электронных возбуждений существенное влияние оказывает тормозное рентгеновское излучение. Оно имеет сплошной спектр со средним значением энергии кванта порядка $2/3 \cdot W_0$. При энергии электронов $W_0 \sim 0,1\text{--}10$ МэВ такие кванты проходят значительные расстояния в веществе, вызывая его люминесценцию практически по всему объему образцов. Влиянием лучистой энергии на ионные возбуждения можно пренебречь.

2. Миграция возбуждений и захват

Миграция возбуждений связана с их подвижностью и временем их релаксации. Классически [487] время релаксации возбуждения τ_p с уровня W_1 до W_2 оценивается по формуле

$$\tau_p \approx \frac{1}{v_{\text{возб}}} \int_{W_1}^{W_0} \frac{dW}{(-dW/dx)_{\text{возб}}}, \quad (5.22)$$

где $v_{\text{возб}}$ – скорость движения возбуждения; $(-dW/dx)_{\text{возб}}$ – удельные потери энергии возбуждения на участке пути.

Созданное возбуждение («горячее» возбуждение) первоначально обладает избыточной энергией в сравнении с собственной энергией в термолизованном состоянии. Эта избыточная энергия отрицательна,

поскольку в противном случае возбуждение стало бы свободным, т. е. смогло бы покинуть кристалл. Последнее не означает физического выхода возбуждения за пределы кристалла (рассматриваемые возбуждения могут существовать только в веществе), а представляет собой, например, устойчивые или необратимые деформации образца (дефекты).

По мере движения «горячее» возбуждение тратит свою энергию при взаимодействии с кристаллом. Каждый акт такого взаимодействия вносит неопределенность в энергию возбуждения. Чем больше происходит актов взаимодействия, тем больше становится эта неопределенность (рис. 5.20). Вероятность взаимодействия возбуждения с кристаллом пропорциональна площади перекрытия распределений их энергий. Неопределенность энергии кристалла обусловлена тепловыми колебаниями. Подвижность возбуждения как величина, обратная интенсивности взаимодействия, соответственно пропорциональна площади неперекрываемой части их энергетического распределения.

Взаимодействие между возбуждениями и матрицей является более слабым по сравнению со взаимодействием между возбуждениями и дефектами решетки, поэтому возбуждения с большей вероятностью локализуются на дефектах структуры, где они также имеют и меньшую подвижность (рис. 5.21). Локализация возбуждений происходит не только на точечных, но и на линейных, дислокационных и объемных дефектах, а также в приповерхностных слоях кристалла. В последнем случае концентрация возбуждений оказывается наибольшей, и их распад сопровождается повышенным энерговыделением и, как следствие, повышенным дефектообразованием, которое проявляется, например, в виде эффектов заряда поверхности, эмиссии электронов и атомов вещества, электрического и теплового пробоев и т. д.

На дефектах идут также процессы, обусловленные диффузией возбуждений из областей с повышенной концентрацией. Интенсивность протекания обратных процессов $J_{\text{диф}}$ пропорциональна градиенту концентраций возбуждений и описывается законом *Фика*:

$$J_{\text{диф}} = -D \cdot \nabla C_{\text{возб}}, \quad (5.23)$$

где D и $C_{\text{возб}}$ – коэффициент диффузии и концентрация возбуждений.

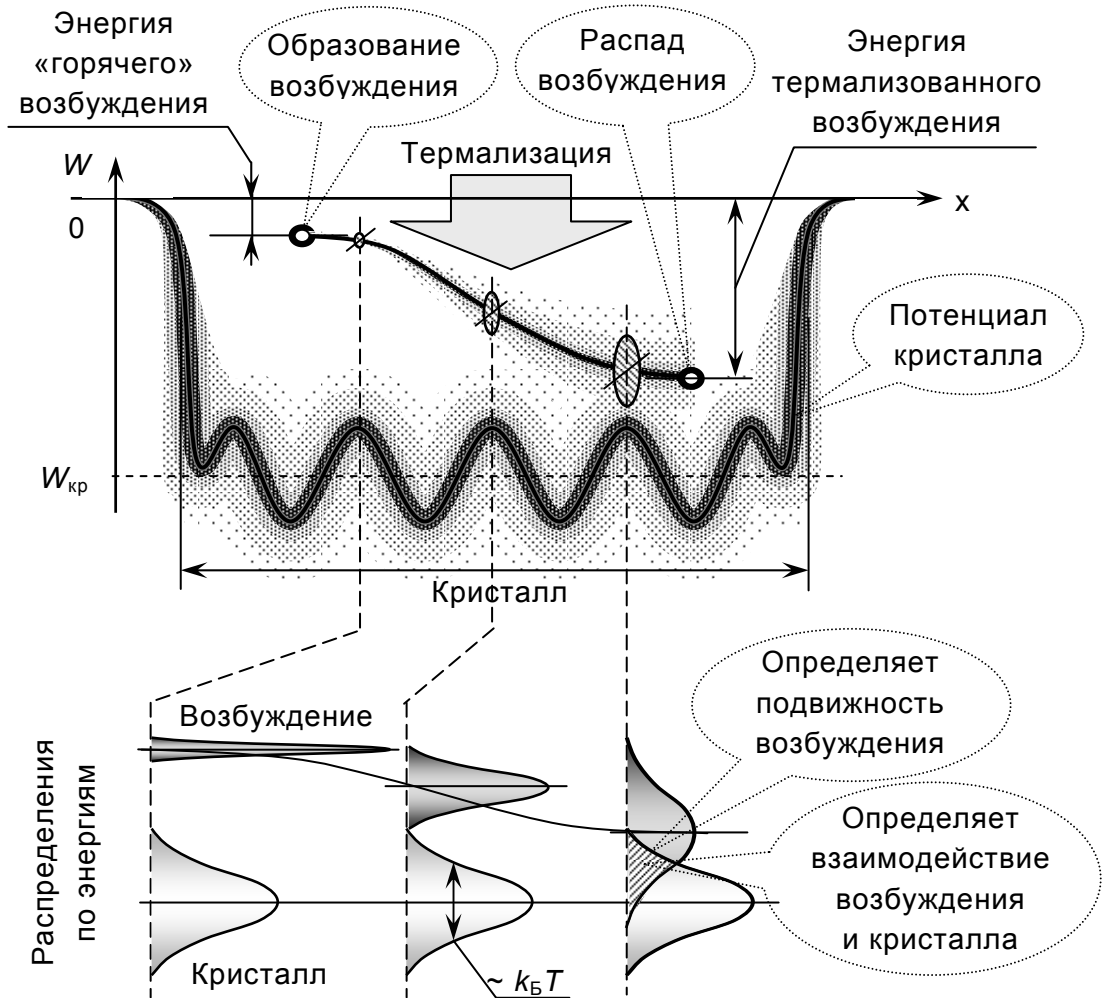
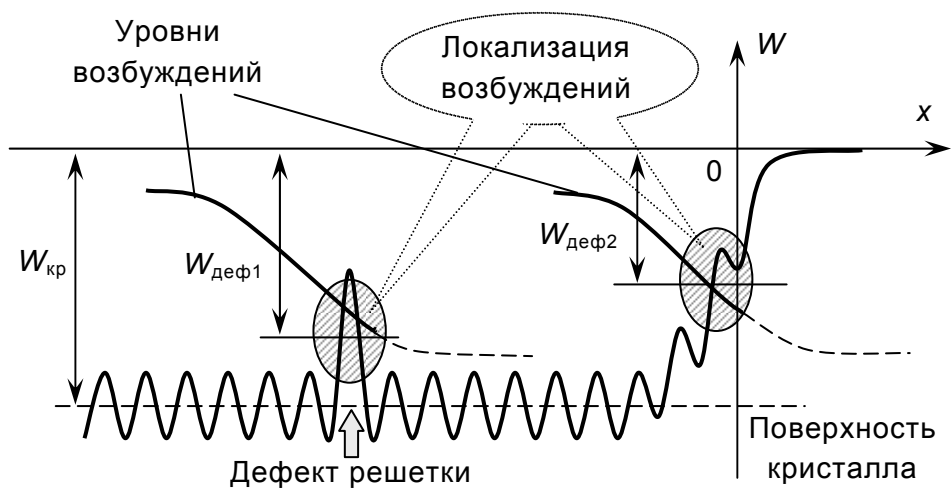


Рис. 5.20. К объяснению миграции возбуждений

Рис. 5.21. Процессы захвата возбуждений на дефектах:
 $W_{кр}$, $W_{деф1}$, $W_{деф2}$ – потенциалы кристалла и дефектов

3. Распад возбуждений

Распад возбуждения заключается в рекомбинации высокоподвижной электронно-дырочной, ион-ионной или ион-вакансионной пары, переносящей избыточную энергию, и приводит к выходу этой энергии за пределы кристалла. Поскольку большинство возбуждений локализовано, то основные механизмы распада связаны с очагом локализации (дефектом кристалла). Впрочем возможны и прямые рекомбинационные процессы, однако их вероятность незначительна.

Для электронных возбуждений возможные пути распада представлены в виде зонных диаграмм на рис. 5.22 [487].

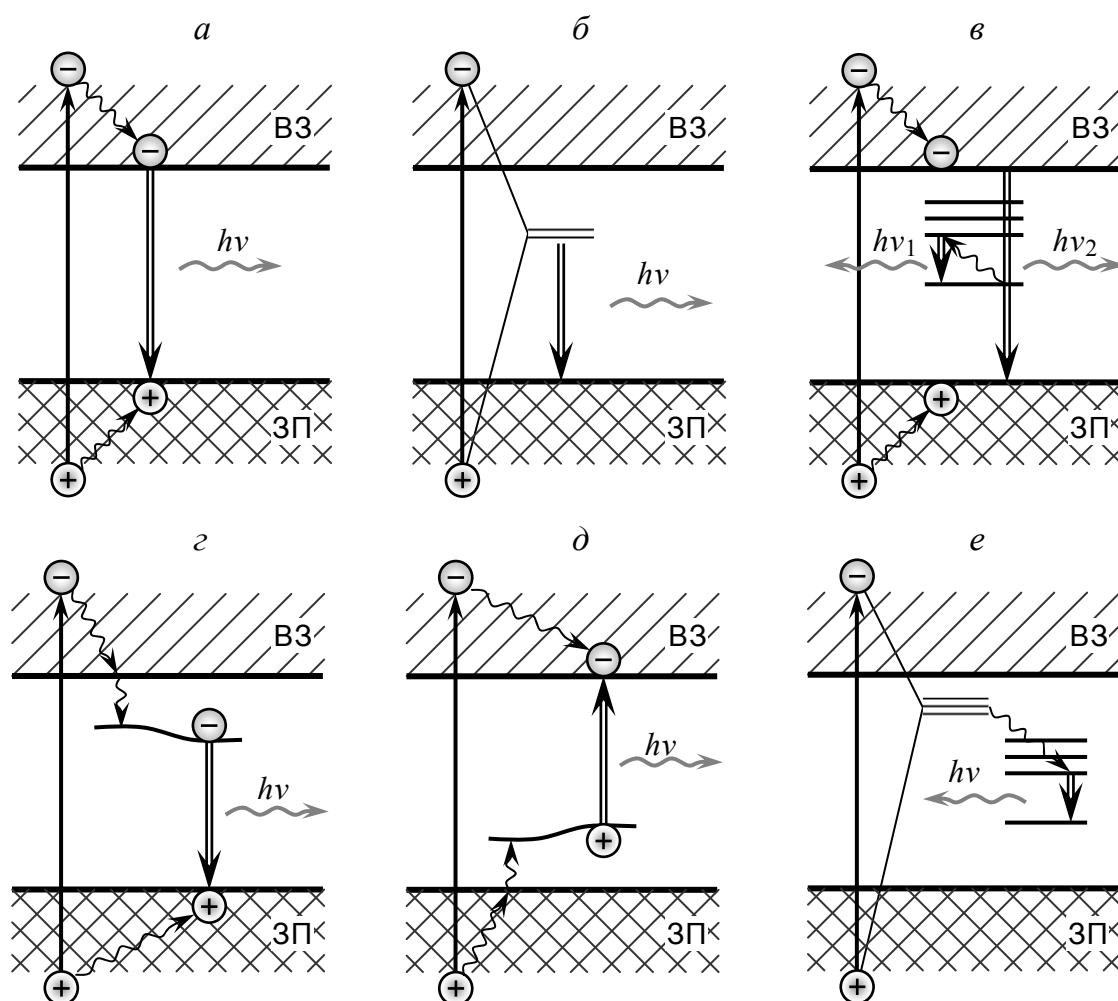


Рис. 5.22. Схемы распада электронных возбуждений [487]:

- а – прямой распад; б – через распад экситона; в – распад на сложном дефекте; г – через захват электрона на дефекте; д – через захват дырки на дефекте; е – распад на сложном дефекте с участием экситона; ВЗ – валентная зона; ЗП – зона проводимости

Релаксация электронных возбуждений, как правило, сопровождается излучением одного или нескольких фотонов. Сложнее дело обстоит с распадом ионных возбуждений. Это практически всегда процесс многостадийный, а высвобожденная при непосредственной рекомбинации пары энергия зачастую остается в кристалле и идет на создание электронных возбуждений или дефектов. Возможные схемы распада ионных возбуждений показаны на рис. 5.23 и 5.24.

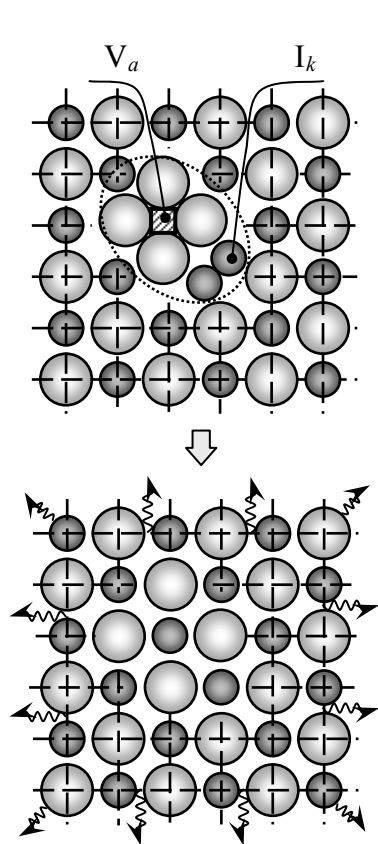


Рис. 5.23. Схема распада ионных возбуждений: ион-вакансионная релаксация с образованием фононов

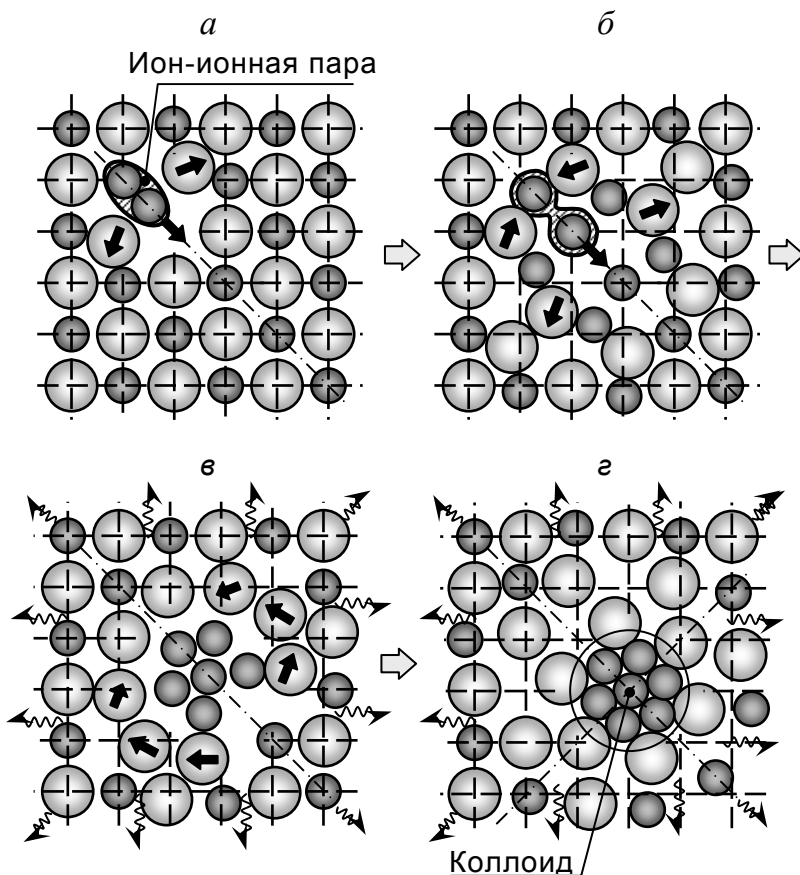


Рис. 5.24. Ион-ионная релаксация с образованием коллоида: а – движение «горячего» возбуждения; б – термализация; в – обмен энергии с решеткой; г – формирование коллоида

5.2.2. Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования накопления возбуждений при облучении электронами были проведены нами путем измерения спектров катодолюминесценции (КЛ) образцов. Интенсивность накоп-

ления возбуждений в локальных дефектных областях образца J определяется интенсивностями процессов генерации ($J_{\text{ген}} > 0$), миграции и захвата ($J_{\text{зах}}$), диффузии ($J_{\text{диф}}$) и распада возбуждений ($J_{\text{рел}} < 0$):

$$J = J_{\text{ген}} + J_{\text{зах}} + J_{\text{диф}} + J_{\text{рел}}. \quad (5.24)$$

Если доля распадов $\chi_{\text{люм}}$ сопровождается люминесценцией, то ее интенсивность $J_{\text{люм}}$ может быть выражена как

$$J_{\text{люм}} = \chi_{\text{люм}} (J - J_{\text{ген}} - J_{\text{зах}} - J_{\text{диф}}). \quad (5.25)$$

Изменения концентрации возбуждений за счет миграции и диффузии при стационарном или импульсном электронном воздействии незначительны [487], и ими в сравнении с известной величиной $J_{\text{ген}}$ (формула (5.20)) можно пренебречь. Тогда

$$J_{\text{люм}} \approx \chi_{\text{люм}} (J - J_{\text{ген}}). \quad (5.26)$$

Из выражения (5.26) видно, что интенсивность КЛ в первом приближении пропорциональна изменению концентрации возбуждений в единицу времени. Положение полос в спектре КЛ определяется величиной $\eta_{\text{люм}}$, которая в значительной степени зависит от энергии облучающих электронов, от вероятности протекания альтернативных процессов размена энергии и распада возбуждений, а также от параметров облучаемого вещества. Таким образом, КЛ является характеристикой эволюции возбуждений.

По типу используемого на практике излучения различают три вида КЛ [487]: стационарную (постоянный поток электронов с энергией 4–15 кэВ); квазистационарную (импульсный поток электронов с энергией 20–70 кэВ и длительностью 1–10 мс); импульсную (импульсный поток электронов с энергией 100–200 кэВ и длительностью 1–50 нс).

Особенность стационарной и квазистационарной КЛ заключается в том, что используемые для их возбуждения потоки электронов (энергия 4–70 кэВ) способны проникать лишь в тонкий (несколько микрон) приповерхностный слой вещества. Присутствующие в этом слое некон-

тролируемые примеси в значительной мере искажают истинный спектр КЛ вещества, и потому непосредственно перед проведением измерений его удаляют, а сами измерения проводят в вакууме. По мере облучения на поверхности также возникает существенный избыточный отрицательный заряд (запирающий потенциал), который уменьшает приток новых электронов и ослабляет КЛ. При отсутствии надежного стока заряда в образце с большой вероятностью могут происходить электрические и тепловые пробойи.

В методе импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) энергия возбуждения (100–200 кэВ) достаточна для проникновения электронов на большие глубины (единицы и десятки миллиметров) и формирования свечения практически по всему объему образца [487]. Состояние поверхности не оказывает существенного влияния на спектры ИКЛ, а их измерения проводятся на воздухе. Короткое время импульса возбуждения и большая глубина проникновения излучения решают проблемы запирающего потенциала и пробоев. Высокая плотность возбуждения позволяет получать интенсивные спектры люминесценции.

Для изучения процессов накопления электронных и ионных возбуждений нами было проведено исследование ИКЛ для различных соединений кристаллов фторида лития и фторида натрия. В частности, были измерены спектры ИКЛ объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов, синтез которых описан в гл. 1, 2 и 3. Была оценена интенсивность накопления возбуждений в кристаллах LiF и NaF в зависимости от дозы облучения электронами. Измерения спектров ИКЛ были выполнены в Институте электрофизики УрО РАН на люминесцентном анализаторе веществ КЛАВИ-Р *О. А. Кайгородовой* и *А. В. Расулевой* с нашим участием под руководством профессора *В. И. Соломонова*.

Установка КЛАВИ-Р [487] состоит из двух автономных блоков (рис. 5.25): блока возбуждения люминесценции 1 и многоканального фоторегистратора 2, которые соединены световодом 3, – и компьютера 4. Каждый блок выполняет свою функцию и может быть использован в составе других приборов. Блок возбуждения люминесценции представляет собой конструкцию размером 110×200×550 мм (масса – 18 кг), в которой на общей станине установлены импульсный ускоритель элек-

тронов и кювета. Для этой установки был специально разработан малогабаритный сильноточный ускоритель прямого действия РАДАН-ЭКСПЕРТ [4] с микросекундной синхронизацией электронного пучка. Он использует импульсные электронные трубки типа ИМА3-150Э с холодным катодом на основе взрывной эмиссии электронов и предназначен для работы в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха от 15 до 30°C и влажности до 90%. Его основные параметры:

- длительность электронного пучка, нс 2;
- средняя энергия электронов, кэВ 140–150;
- электронный ток, А 1000.

Кювета 2 предназначена для установки анализируемых проб вещества под электронный пучок.

Многоканальный фоторегистратор выполнен в едином корпусе размером 120×180×280 мм, массой 2 кг. В корпусе расположены дифракционный полихроматор ОС-12С с органами управления на лицевой стороне и фотодетекторная головка МОРС-1/ЭОП/И/2048 с органами управления на задней стенке корпуса. Для вывода потока люминесценции используется семижильный кварцевый световод, выход которого крепится к входной щели полихроматора. Регистрация спектра происходит в диапазоне от 350 до 850 нм.

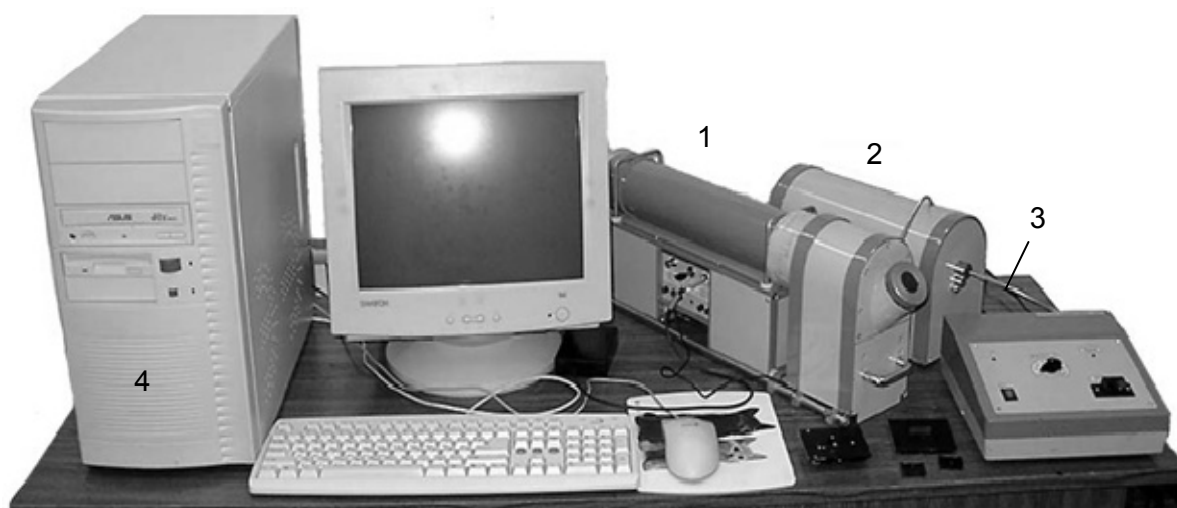


Рис. 5.25. Установка КЛАВИ-Р:

1 – блок возбуждения люминесценции; 2 – многоканальный фоторегистратор; 3 – световод; 4 – компьютер

5.2.3. Результаты и обсуждения

Спектры ИКЛ объемных кристаллов фторида лития и фторида натрия приведены на рис. 5.26–5.31 (некоторые кривые взяты из работы [497]). На рис. 5.32–5.37 показаны кривые ИКЛ волоконных и наноразмерных образцов. Результаты исследования накопления возбуждений и их эволюции под действием импульсных пучков электронов представлены на рис. 5.38–5.40. В последнем случае измерение очередной кривой ИКЛ проводилось после облучения образца несколькими выстрелами электронной пушки.

В спектрах ИКЛ наблюдаются полосы, связанные как с собственными (простыми и агрегатными F-центрами), так и с примесными дефектами (в основном – ионами урана):

- кристаллы LiF: 522 (U^{6+}), 540 (F_3^+), 660 (F_2) нм;
- кристаллы NaF: 486 (F_3^+), 557 (U^{6+}), 660 (F_2) нм.

Полосы собственной люминесценции имеют большую ширину в сравнении с полосами свечения урана. Это связано с тем, что при собственной люминесценции оптические переходы осуществляются с переносом возбуждений по кристаллу, за счет чего они могут приобретать значительный разброс энергии. В урановых центрах люминесценция происходит по внутрицентровому механизму с оптическими переходами между уровнями иона U^{6+} . При этом взаимодействие электронных возбуждений друг с другом и с кристаллом отсутствует, и распределение энергии высвечиваемых фотонов имеет малую ширину.

Анализ ИКЛ низкоразмерных образцов (рис. 5.32–5.37) подтверждает описанные в гл. 4 эффекты смещения позиции полос люминесценции U^{6+} в длинноволновую область для волокон и в коротковолновую область для нанокристаллов.

Время-задержанный спектр ИКЛ кристалла LiF:U,Cu (рис. 5.31) показывает, что сразу после возбуждения наносекундным электронным пучком свечение образца имеет большую интенсивность в коротковолновой области спектра, а через некоторое время максимум свечения перемещается в более длинноволновую область. Это подтверждает предположение об образовании «горячих» возбуждений, которые в процессе миграции по кристаллу теряют свою энергию и термализуются.

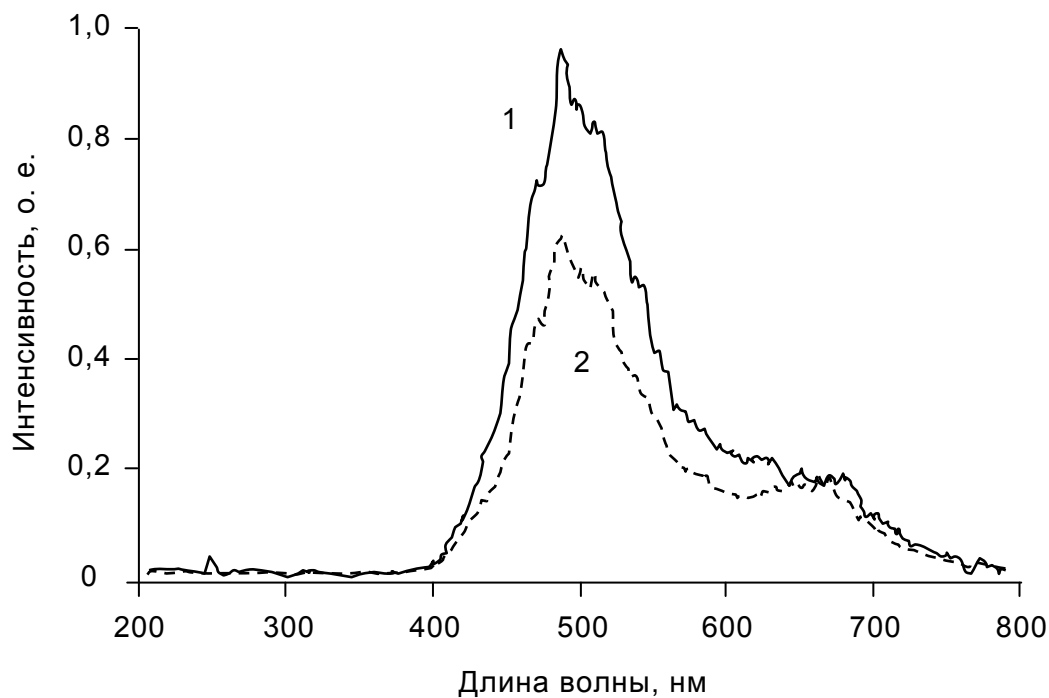


Рис. 5.26. Спектры ИКЛ объемных кристаллов LiF (1) и LiF:Cu (2)

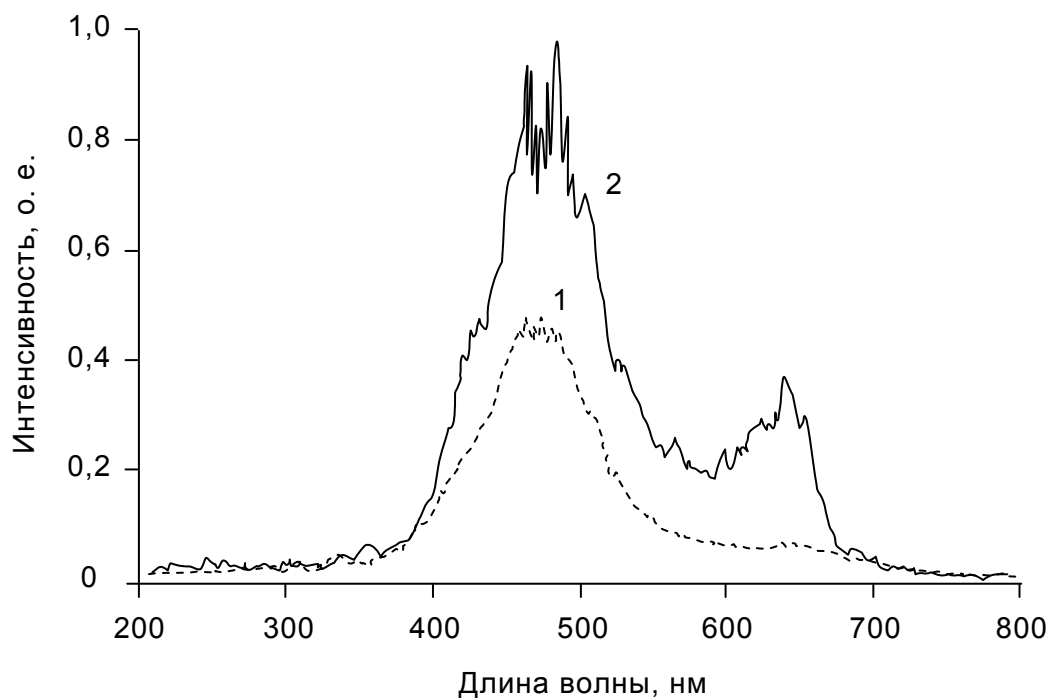


Рис. 5.27. Спектры ИКЛ объемных кристаллов
LiF:0,01%Sc (1) и LiF:0,1%Sc (2)

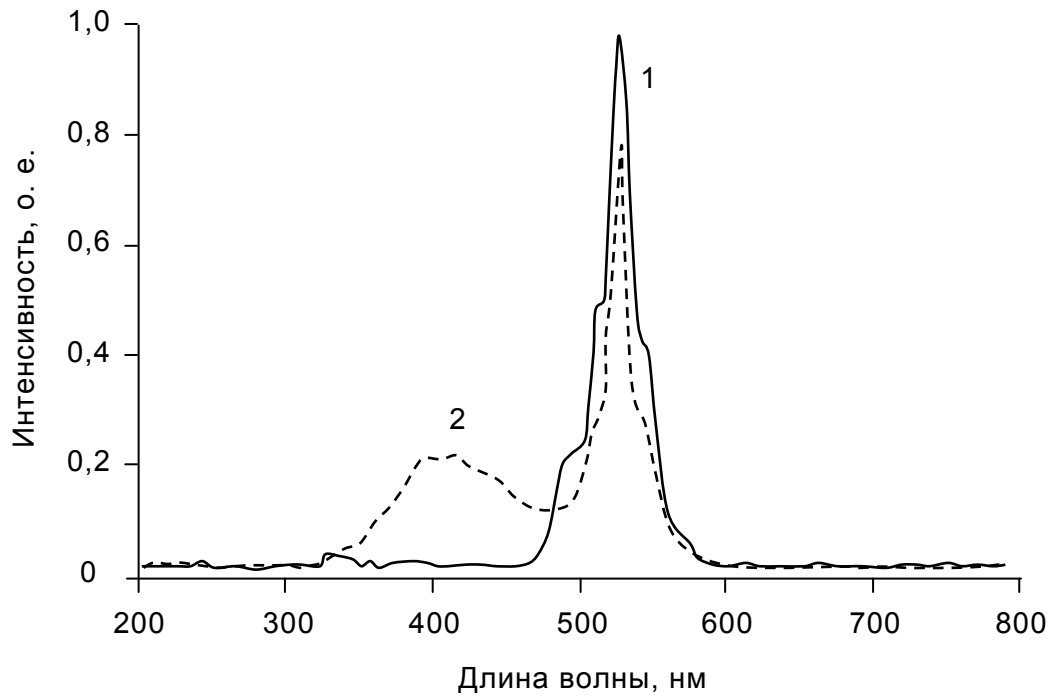


Рис. 5.28. Спектры ИКЛ объемных кристаллов LiF:U (1) и LiF:U,Ti (2)

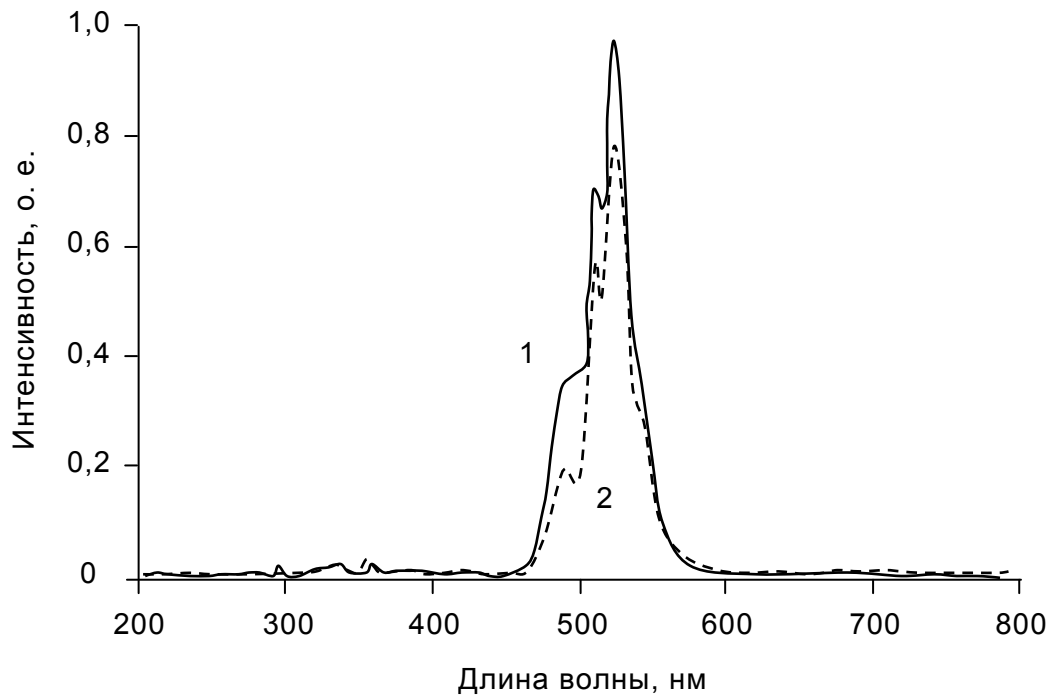


Рис. 5.29. Спектры ИКЛ объемных кристаллов LiF:U,Sr (1) и LiF:U,Ce (2)

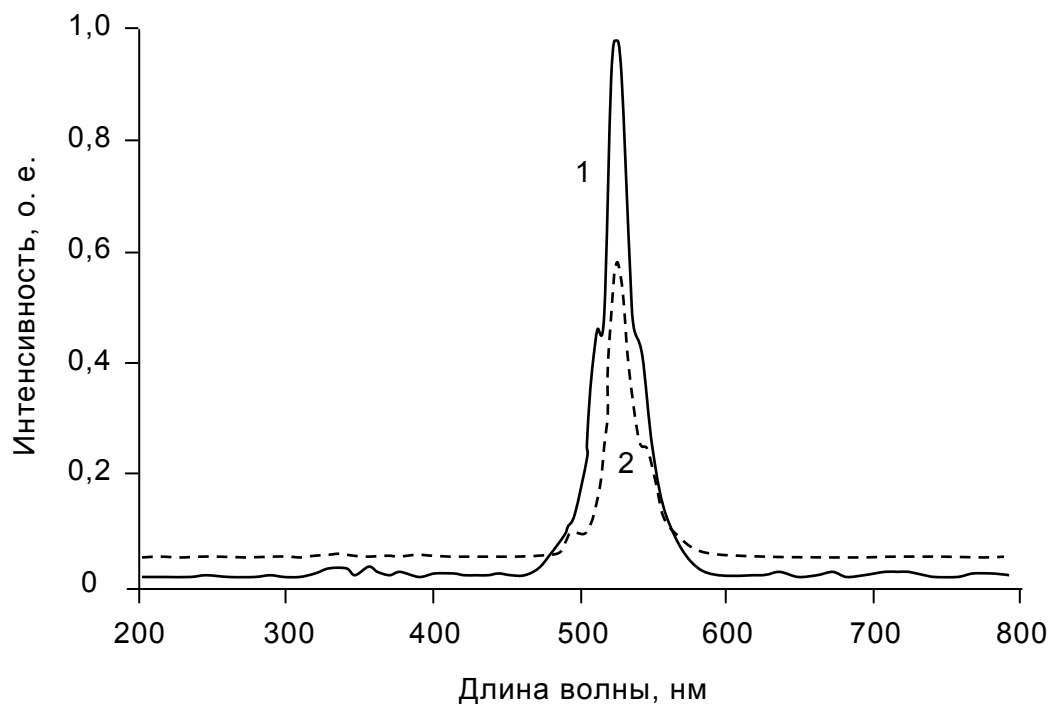


Рис. 5.30. Спектры ИКЛ объемных кристаллов LiF:U,Zn (1) и LiF:U,Fe (2)

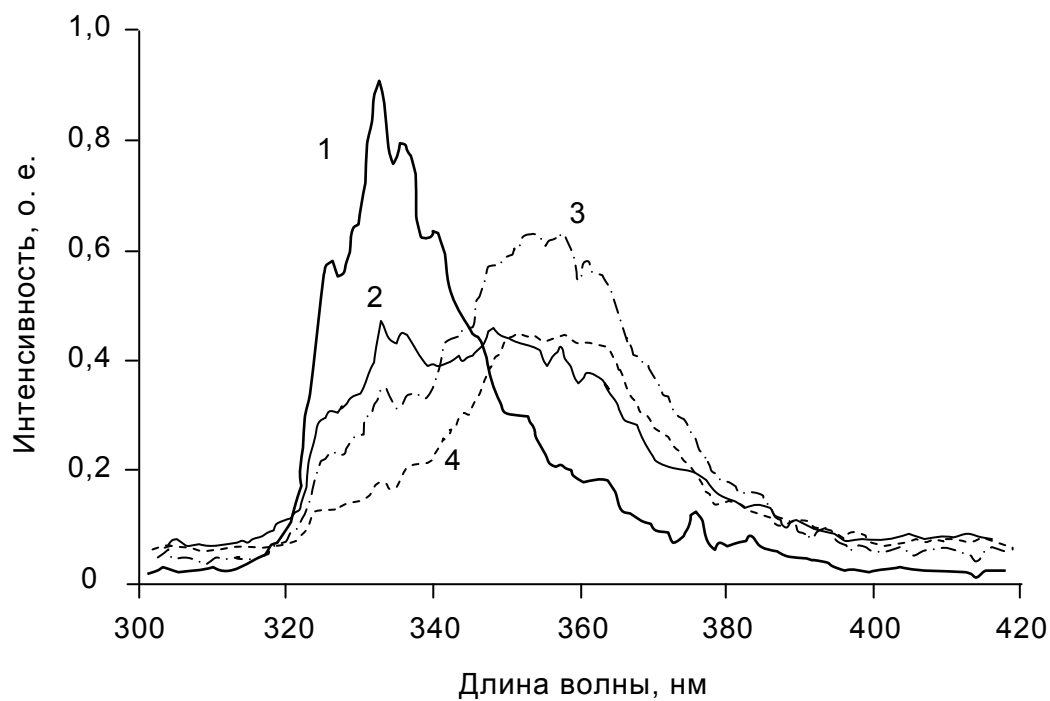


Рис. 5.31. Спектры ИКЛ кристалла LiF:U,Cu , измеренные с временными задержками, мкс: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 10; 4 – 100

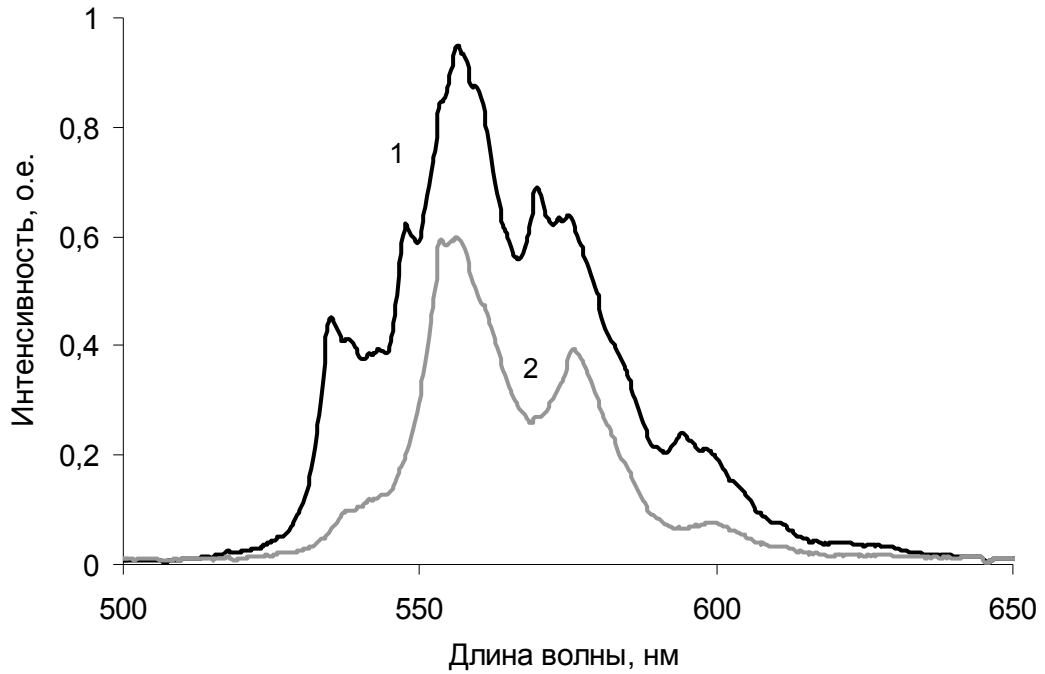


Рис. 5.32. Спектры ИКЛ объемного (1) и LHPG-(2) кристаллов NaF:U,Cu

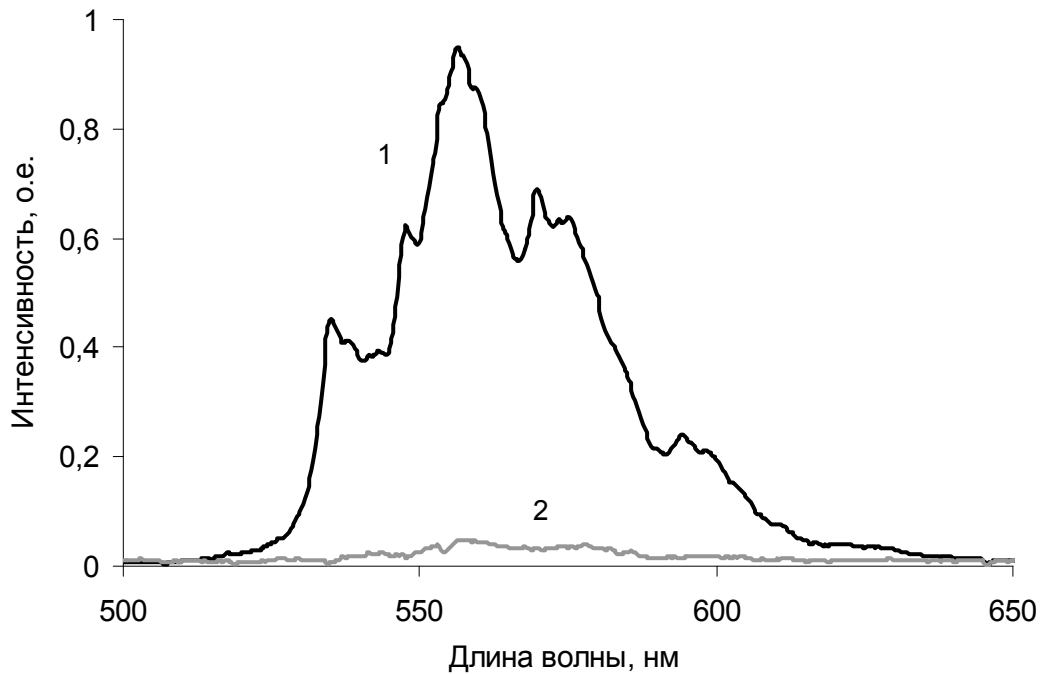


Рис. 5.33. Спектры ИКЛ объемного (1) и μ -PD (2) кристаллов NaF:U,Cu

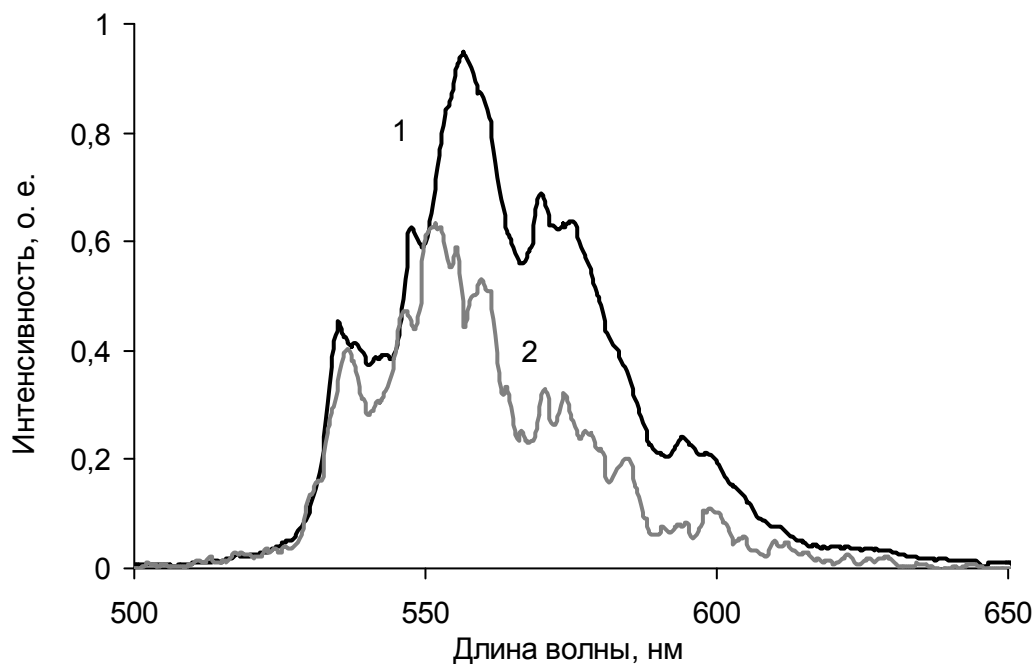


Рис. 5.34. Спектры ИКЛ объемного (1) и наноразмерного (2) кристаллов NaF:U,Cu

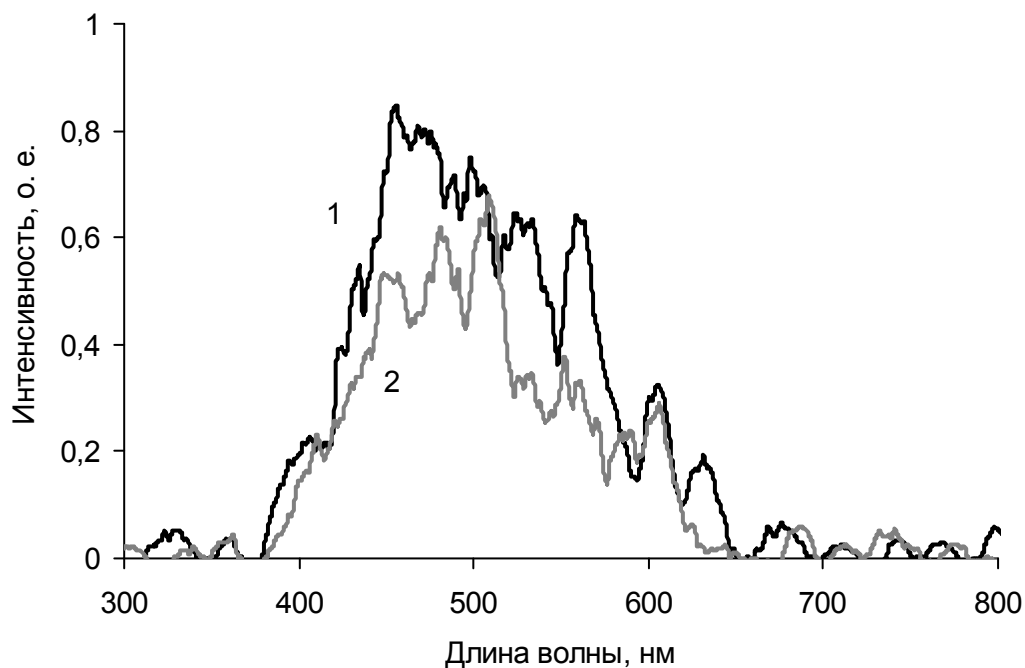


Рис. 5.35. Спектры ИКЛ LHPG- (1) и μ -PD (2) кристаллов NaF:Cu

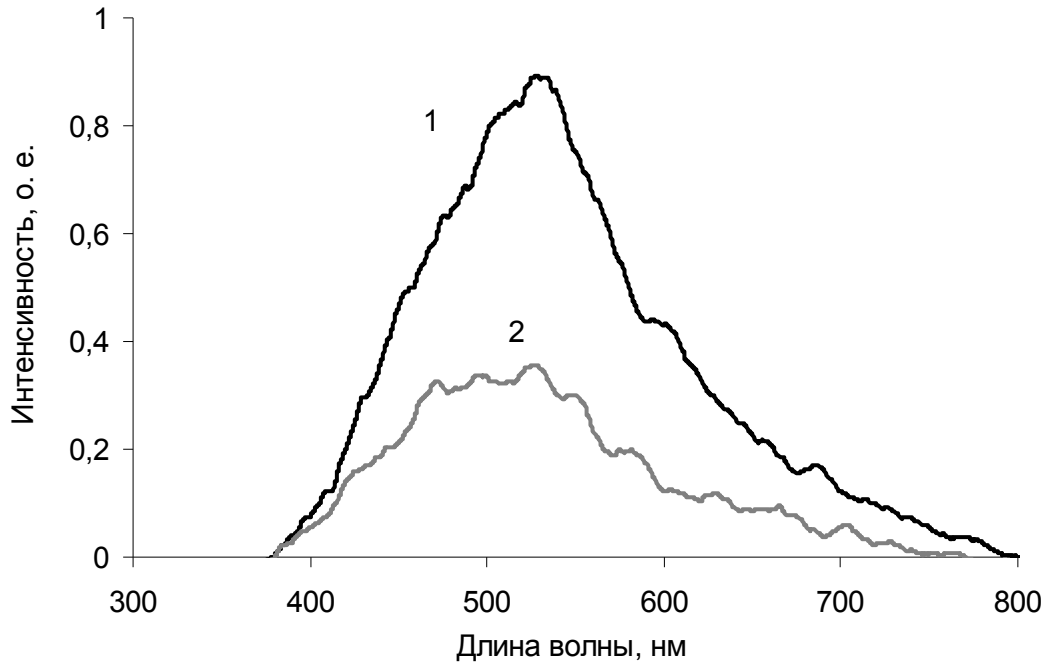


Рис. 5.36. Спектры ИКЛ объемного (1) и наноразмерного (2) кристаллов LiF:Sc

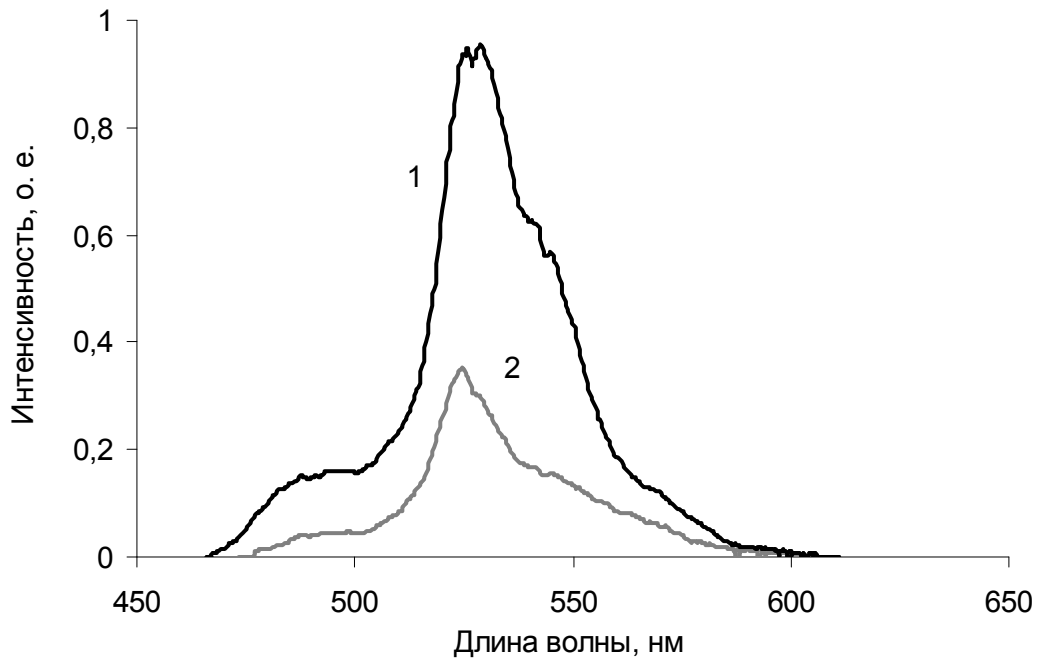


Рис. 5.37. Спектры ИКЛ объемного (1) и наноразмерного (2) кристаллов LiF:U

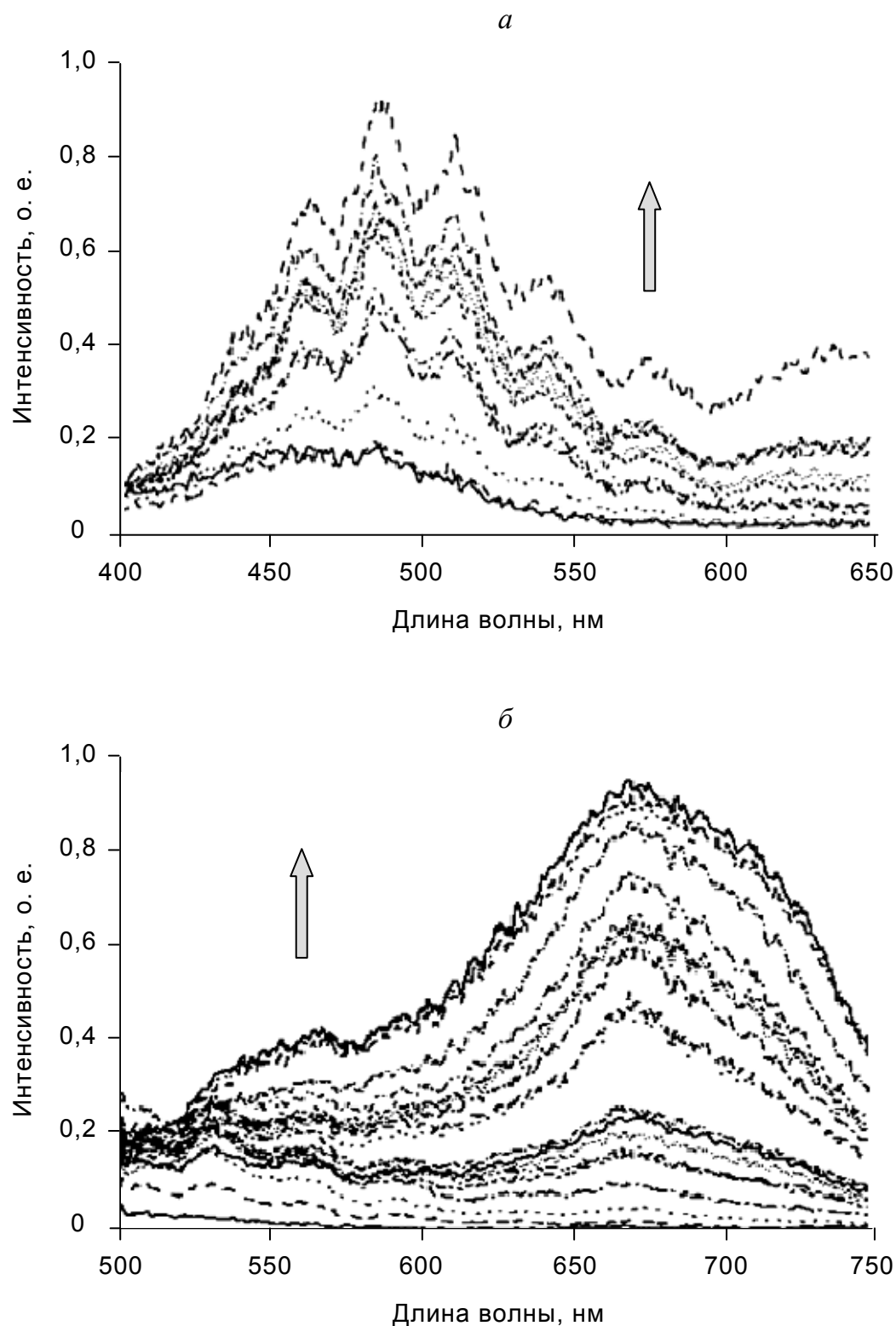


Рис. 5.38. Спектры ИКЛ при различных дозах облучения электронным импульсным пучком для объемных кристаллов LiF:Sr; \uparrow – направление увеличения флюенса

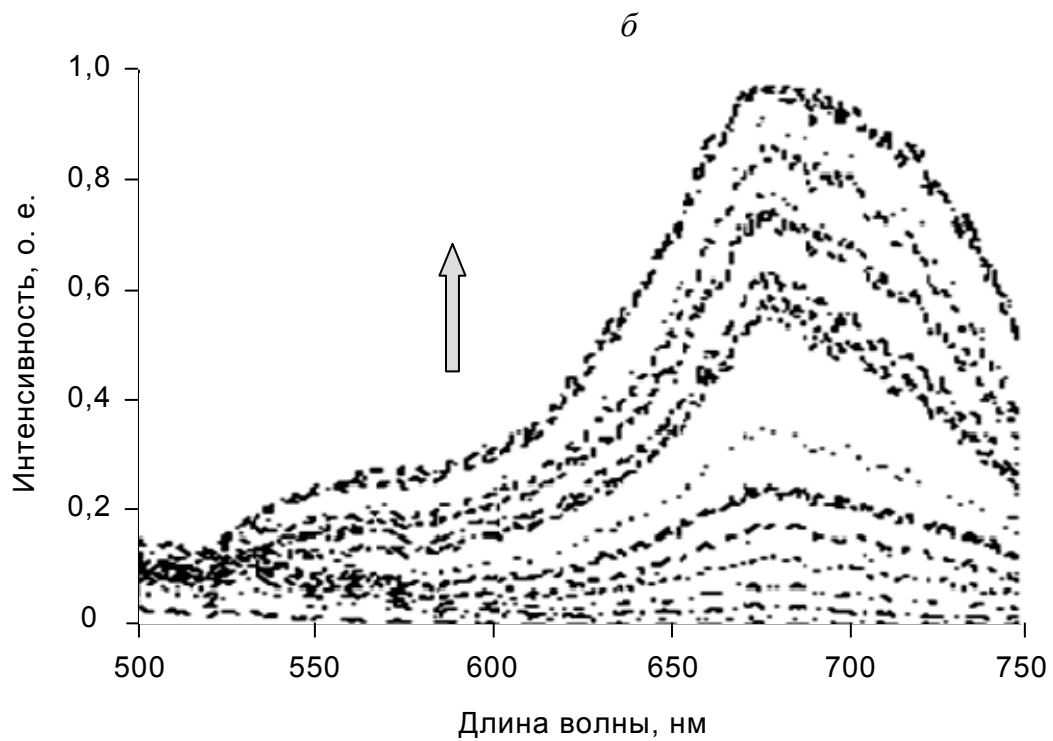
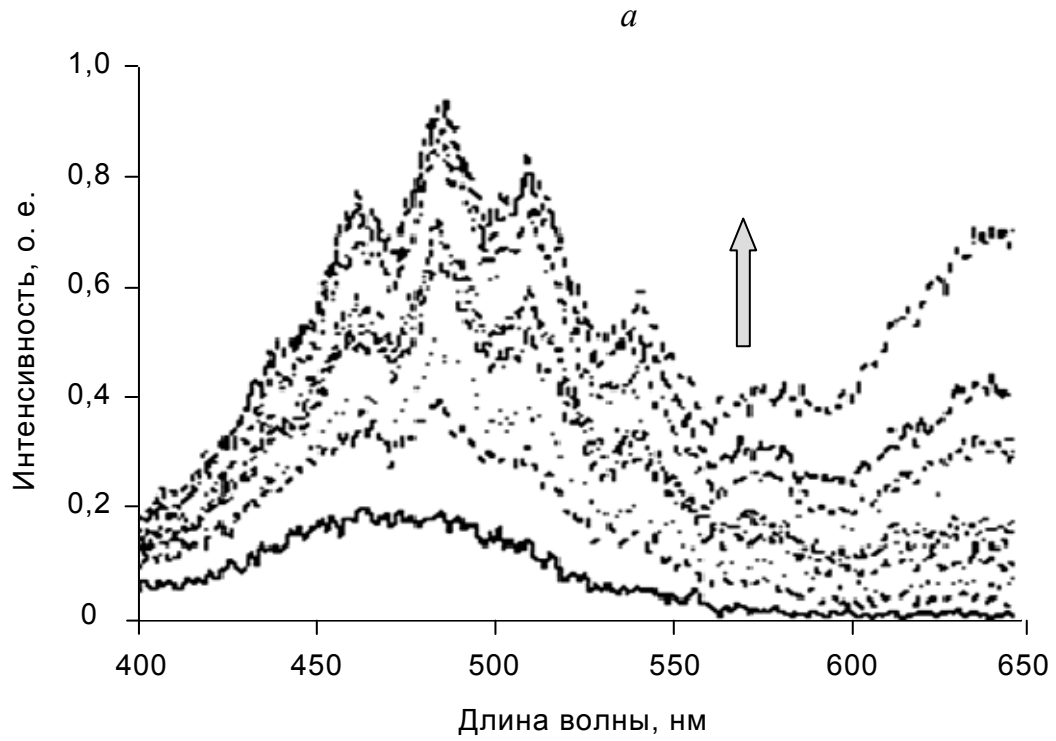


Рис. 5.39. Спектры ИКЛ при различных дозах облучения электронным импульсным пучком для объемных кристаллов LiF: Sc; \uparrow – направление увеличения флюенса

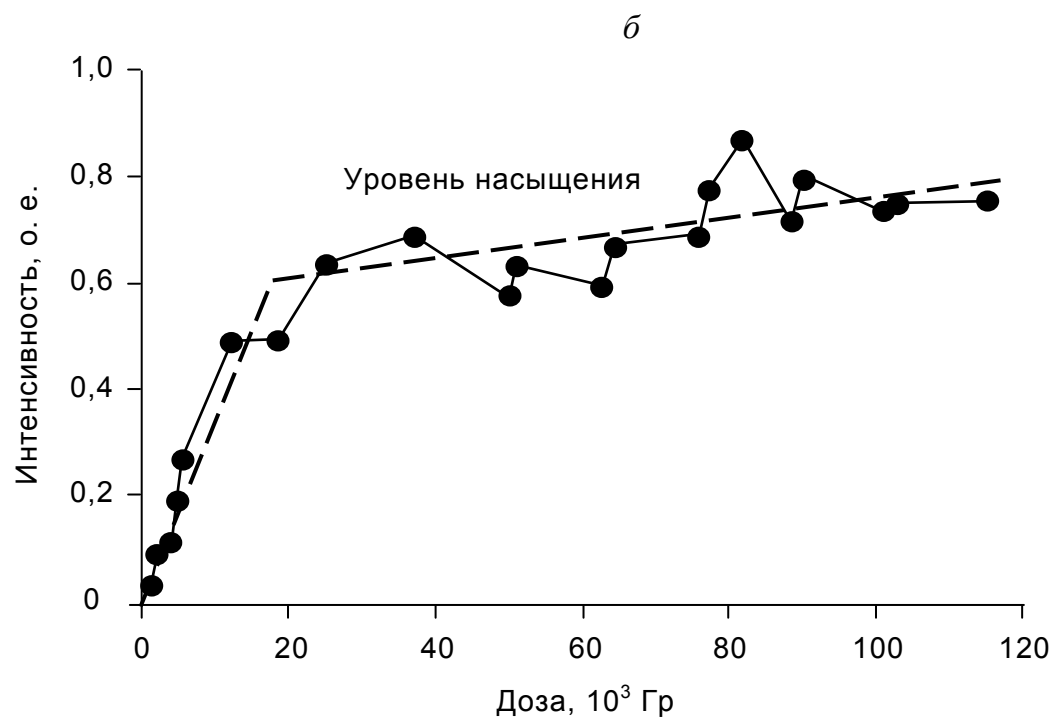
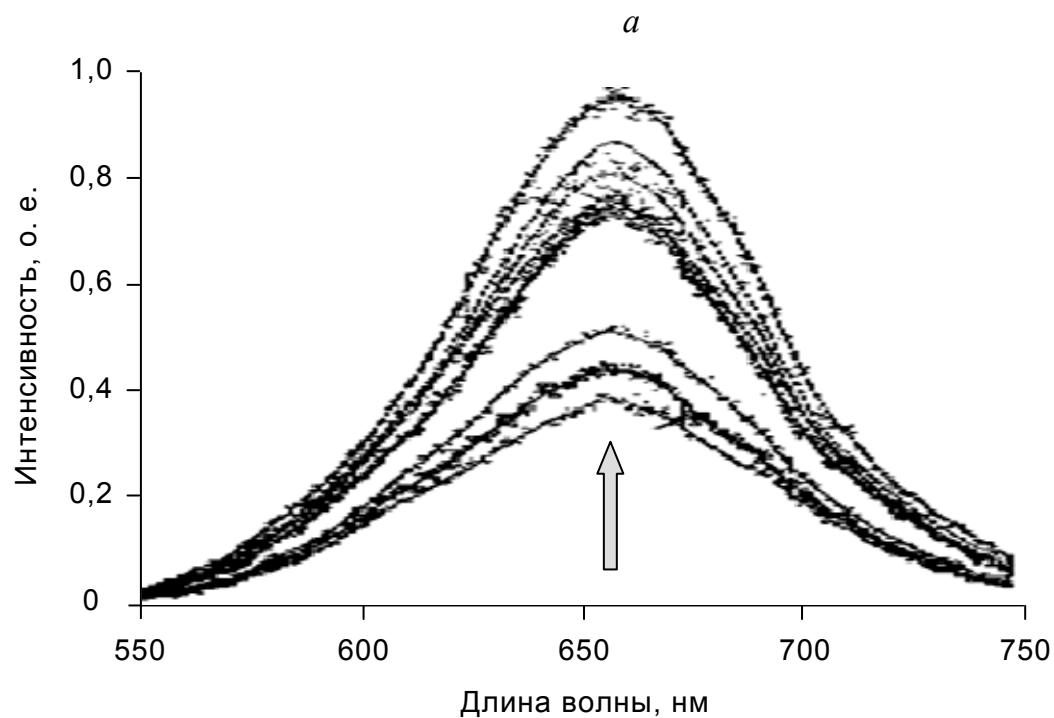


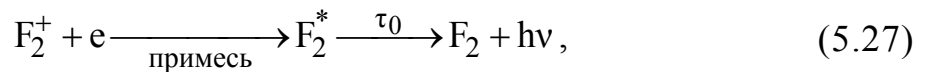
Рис. 5.40. Динамика накопления F_2 -центров в объемных кристаллах NaF под действием импульсных пучков электронов: *a* – спектры ИКЛ F_2 -центров; *б* – дозовая зависимость интенсивности свечения F_2 -центров

Таким образом, первичное свечение осуществляется за счет рекомбинации высокоэнергетичных возбуждений, а последующее – за счет рекомбинации термолизированных (при этом выделяется квант света с меньшей энергией, т. е. с большей длиной волны). Интенсивность рекомбинации «горячих» возбуждений невысока, что обусловлено малым перекрытием интегралов распределений энергии узлов решетки и самих возбуждений (слабым взаимодействием между ними).

Исследования эволюции возбуждений в результате многократного воздействия импульсных пучков электронов (рис. 5.38–5.40) показывают, что при увеличении дозы облучения происходит накопление возбуждений до некоторого уровня насыщения, определяемого предельной концентрацией дефектов (центров локализации), на которых происходит лавинная доля рекомбинаций. В связи с тем что рекомбинационный процесс может происходить с малой вероятностью и вне центров локализации, при дальнейшем увеличении поглощенной дозы доля рекомбинаций вне областей локализации возрастает, и уровень насыщения медленно увеличивается (рис. 5.40, б).

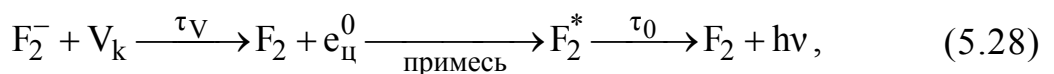
Основные процессы свечения в кристаллах фторида лития и фторида натрия происходят за счет релаксации электронных возбуждений. Некоторые механизмы этих процессов для неактивированных кристаллов были предложены ранее *Л. А. Лисициной* [20] и дополнены затем путём учёта влияния активаторов [331, 497]. Они даны ниже.

1. Релаксация локализованного на F_2^+ -центре электрона:



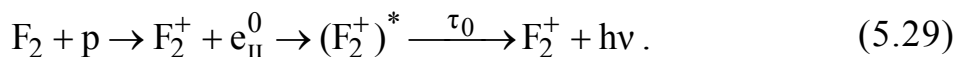
где τ_0 – радиационное время жизни F_2^+ -центров. Для чистых кристаллов LiF оно равно 17 нс [20], а для кристаллов NaF:Ce – 14 нс [497].

2. Релаксация околоактиваторного экситона e_c путём захвата V_k -центра F_2^- -центром:

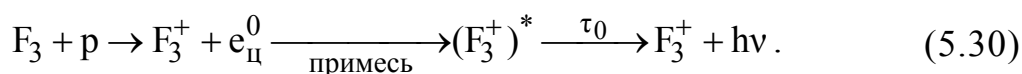


где τ_V – время жизни V_k -центра при данной температуре.

3. Релаксация через захват зонной дырки F_2 -центром и захват экситона F_2^+ -центром:



4. Релаксация через захват зонной дырки F_3 -центром:



Кроме распада электронных возбуждений, в исследуемых образцах наблюдаются продукты распада ионных возбуждений. В частности, на спектрах ИКЛ фторида лития по мере накопления поглощенной дозы наблюдаются полосы свечения с максимумами при 460–465, 485, 512, 525 и 540 нм (рис. 5.39 и 5.40), которые по своему спектральному положению хорошо коррелируют с известными [91] полосами поглощения наночастиц коллоидального лития различного радиуса (указан в скобках), нм: 462 (5–10), 487 (20), 515 (25–30) и 525–540 (40). Такая корреляция указывает на квазирезонансное свечение наноструктур коллоидного лития. Возможный механизм формирования коллоидов при распаде ион-ионных возбуждений представлен выше на рис. 5.24.

Образование коллоидального натрия в кристаллах NaF в наших экспериментах не наблюдалось. Это может быть связано с тем, что радиус иона Na^+ больше, чем радиус иона F^- , и пара $Na^+ - Na^+$ обладает более низкой подвижностью по сравнению с подвижностью пары $Li^+ - Li$, ионы которой имеют радиус меньше радиуса иона F^- . Возможно, однако, что коллоиды натрия удастся получить при больших плотностях и энергиях возбуждения, чем были использованы в наших экспериментах.

Итак, потоки электронов оказывают существенное влияние на люминесцентно-оптические и радиационные свойства исследованных образцов. В связи с этим электронные пучки могут быть использованы для контролируемой модификации кристаллов: придания им определенной окраски либо создания эффективных люминесцентных сред. Последнее оказывается актуальным, например, при разработке сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений.

5.3. Практическое применение

Ниже дано описание предложенного нами сцинтилляционного детектора со сместителем спектра на базе облученных электронами кристаллов фторида лития или натрия (рис. 5.41), предназначенного для решения задачи повышения уровня чувствительности сцинтилляционных детекторов с фотодиодной регистрацией к гамма- и нейтронному излучению [396].

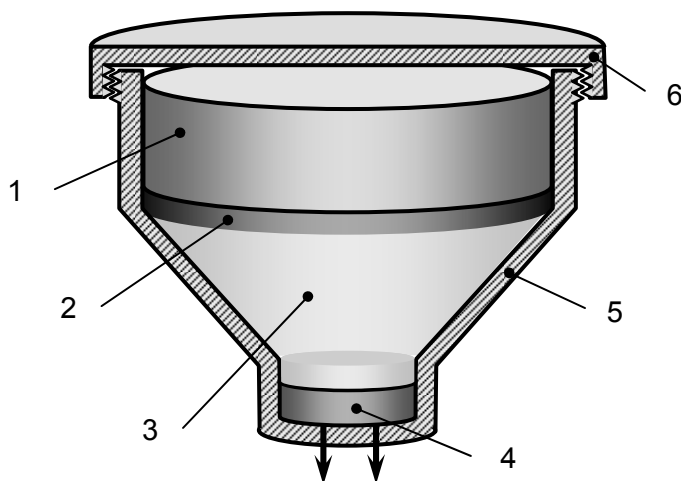


Рис. 5.41. Детектор со сместителем спектра: 1 – сцинтилляционный кристалл; 2 – сместитель спектра; 3 – светособирующий световод; 4 – PIN-фотодиод; 5 – корпус-коллиматор; 6 – крышка

Устройство содержит сцинтилляционный кристалл 1, сместитель спектра 2 вместе со светособирующим световодом 3, который находится в оптическом контакте с PIN-фотодиодом 4. Элементы детектора помещены в единый корпус 5, играющий роль коллиматора, с крышкой 6.

Благодаря применению светособирующего световода размеры сцинтилляционного кристалла, в частности площадь, воспринимающая излучение, не ограничены размерами входного окна PIN-фотодиода, что повышает чувствительность датчика. Отличительной особенностью устройства является также то, что сместитель спектра и световод выполнены в виде цельного неразделяющегося блока – единой гетероструктуры на базе одного и того же кристалла (например, легированного или чистого кристалла LiF или NaF). Последнее исключает потери света

на границе сместитель спектра – светособирающий световод. Роль сместителя спектра играет тонкий слой (20–70 мкм) кристаллов LiF или NaF (легированных или чистых), насыщенный F₂-центрами, получаемый путем радиационно-лучевой обработки поверхности кристаллов импульсными пучками электронов.

При регистрации гамма-излучения в качестве сцинтилляционного кристалла используют кристалл Lu₂SiO₅:Ce. Под действием гамма-излучения в кристалле возникают яркие быстрые световые вспышки со спектром свечения с максимумом в синей области при 420 нм и длительностью сцинтилляций ~ 20 нс. Далее сместитель спектра и световод, изготовленные в виде единого блока, преобразуют коротковолновое синее λ_1 -излучение ($\lambda_1 = 420$ нм) в длинноволновое красное λ_2 -излучение ($\lambda_2 = 670$ нм) и направляют его на PIN-фотодиод, который работает либо в счетном, либо в спектрометрическом режиме и дает информацию либо о мощности дозы, либо о спектре гамма-излучения.

При регистрации нейтронов в качестве сцинтиллирующего кристалла используют кристалл стильбена, обладающий синим свечением. Сместитель спектра также преобразует синее свечение стильбена ($\lambda_1 = 390$ нм) в красное свечение ($\lambda_2 = 670$ нм), которое собирается на PIN-фотодиоде и регистрируется.

Отношение сигнал/шум и чувствительность детектора повышаются также за счет корпуса детектора, играющего одновременно роль коллиматора как в случае регистрации нейтронного, так и в случае регистрации гамма-излучения. Корпус коллиматора состоит из слоев водородсодержащих материалов для коллимации нейтронов и материалов с высоким эффективным атомным номером (свинец, сталь), для обеспечения коллимации гамма-квантов.

Описанный сцинтилляционный детектор с фотодиодной регистрацией обладает достаточной радиационной стойкостью сместителя спектра: облучение легированных и нелегированных кристаллов LiF и NaF гамма-излучением до доз 10^4 – 10^5 Гр и выше повышает концентрацию F₂-центров свечения и соответственно повышает эффективность сместителя спектра.

Глава 6

ИОНОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

В главе рассмотрены процессы, происходящие при взаимодействии пучков высокоэнергетических ионов с кристаллами фторида лития и фторида натрия. Особое внимание уделено созданию оптически активных дефектов и эволюции возбуждений. Изменение концентрации различных типов нарушений кристаллической решетки образцов при облучении ионами описано в рамках модели динамики популяций с учетом процессов конкуренции между дефектами при образовании и их взаимопревращения. Указано на значительное влияние нагрева образца, находящегося под пучком, на накопление дефектов. Представлены процессы, отличающиеся скачкообразным характером, в частности электрические и тепловые пробой, которые также изменяют характер дефектообразования в кристаллах. Предсказан и обнаружен экспериментально эффект памяти дефектного состояния, а также эффект памяти предыдущего радиационного воздействия.

В главе даны сведения о практическом применении кристаллов, подвергнутых облучению быстрыми ионами. Показаны примеры успешного получения планарных и волоконных приповерхностных гетероструктур, сцинтилляционных экранов сверхвысокого пространственного разрешения, предназначенных для визуализации потоков ионизирующих излучений, а также светофильтров ближних ИК- и УФ-диапазонов.

6.1. Формирование дефектов

6.1.1. Общие сведения

Взаимодействие быстрых ионов с веществом носит сложный характер, существенно отличающийся от характера взаимодействия электромагнитной радиации и потоков электронов, что обусловлено несколькими причинами.

Во-первых, ионы имеют высокие удельные потери энергии на единицу длины пробега, поэтому если рентгеновские лучи способны проникать в толщу образца на несколько метров, электроны той же энергии – на несколько сантиметров, то ионы – лишь на несколько микрон. В области взаимодействия каждый атом кристалла, облучаемого ионами, получает энергию, во много раз превышающую аналогичную величину при фото-, рентгеновских и электронных воздействиях. Эта энергия идет на смещение, ионизацию и возбуждение атомов среды, а также на ее нагрев.

Во-вторых, вероятность протекания ядерных реакций с участием ионов значительно превосходит таковую с участием фотонов или электронов (при равенстве их энергий). Как следствие, структура и химический состав облучаемых ионами образцов могут изменяться необратимо.

В-третьих, только при облучении ионами даже в отсутствие ядерных превращений происходит изменение химического состава вещества за счет процессов имплантации ионов. Каждый имплантированный ион, обладая зарядом и являясь чужеродным по отношению к матрице кристалла, создает в последней точечный дефект, требующий компенсации собственного (избыточного или недостаточного) заряда, которая осуществляется либо захватом свободного электрона с превращением иона в оптически активный центр, либо формированием сложного агрегатного дефекта на базе имплантированного иона. С участием ионов как на поверхности, где имеет место адсорбция ионов, так и в глубине образца возможно протекание химических реакций.

В-четвертых, при облучении пучками ионов в приповерхностном слое кристалла накапливается электрический заряд. При отсутствии стока заряда с поверхности потенциал на ней может достичь величин

сопоставимых с прочностью твердых диэлектриков (100–1000 МВ/м [488]), что приведет к электрическому пробое и разрушению поверхности образца (распылению). Частые электрические пробои могут стимулировать чрезвычайно сильный нагрев поверхности, ее тепловой пробой, а также эмиссию электронов и ионов самого вещества.

Возможные процессы взаимодействия ионов с кристаллами показаны на рис. 6.1. Математические выражения для упругого рассеяния и ядерных реакций с участием ионов представлены в гл. 1 настоящей монографии. Описание распыления вещества дано в гл. 3 (применительно к распылению ионами вместо формулы (3.1) следует записать формулу для поглощенной энергии быстрых ионов). Эффекты электрического и теплового пробоев и нагрева образца под пучком заряженных частиц частично были освещены в гл. 5.

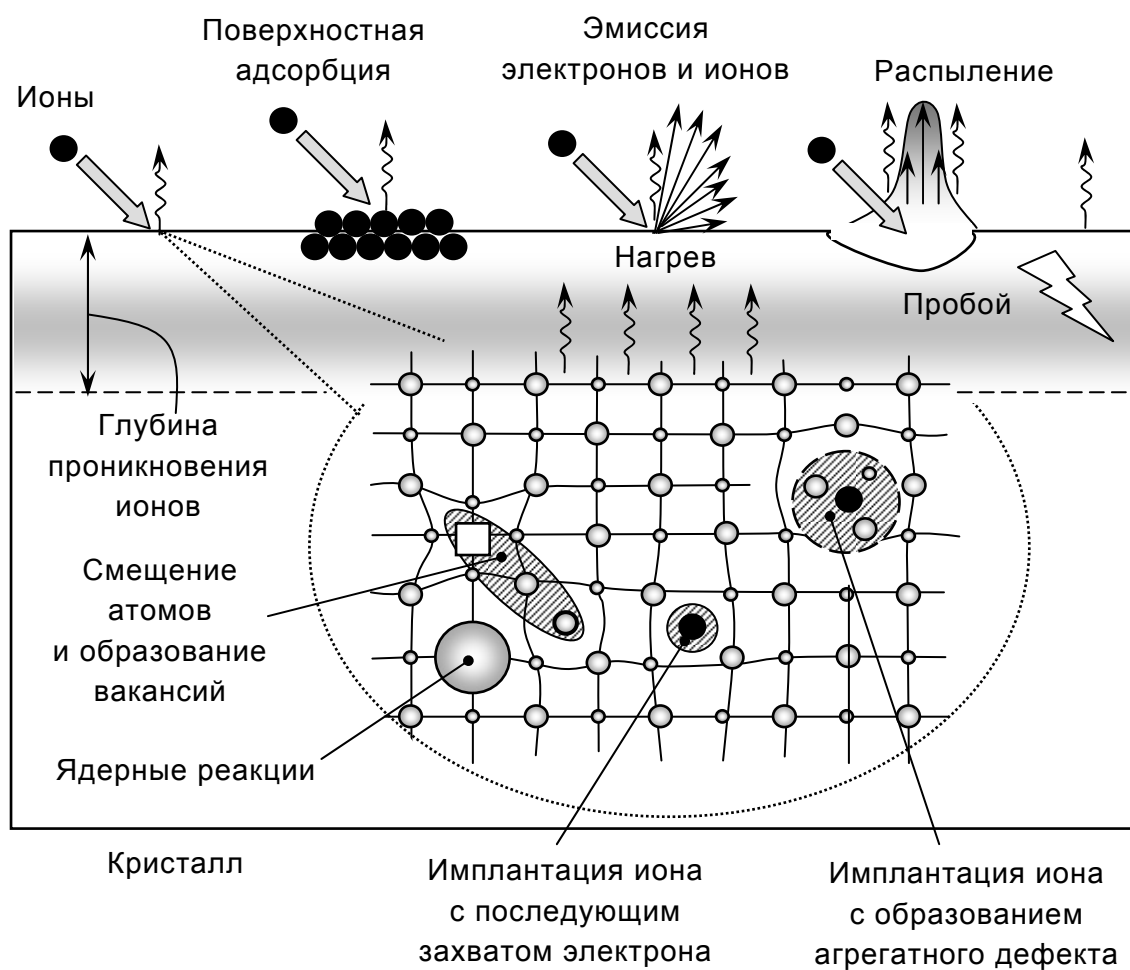


Рис. 6.1. Виды взаимодействия ионов с кристаллами

Высокая плотность энергии, передаваемой быстрыми ионами кристаллу, приводит к тому, что не только атомы вещества испытывают существенное влияние ионов, превращаясь в дефекты (и/или возбуждения) структуры, но и сами дефекты (и/или возбуждения) оказываются подвержены изменениям в результате взаимодействия с ионами. Различные типы дефектов превращаются одни в другие, либо конкурируя между собой, либо осуществляя эти превращения за счет друг друга. Концентрация какого-либо типа дефекта в некоторый момент времени зависит от текущей плотности возбуждения и от концентраций и типов дефектов, существовавших в предыдущий момент времени.

Моделирование процессов взаимопревращения дефектов под действием потоков ионов можно осуществить в рамках моделей динамики популяций, рассматривая каждый тип дефекта как некую популяцию, характеризуемую одной переменной – концентрацией (численностью). Для упрощения задачи и получения обыкновенных дифференциальных уравнений будем считать, что концентрация дефектов изменяется непрерывно, а все взаимодействия происходят мгновенно.

Если бы в кристалле существовал только один тип дефектов, не подверженный разрушению под пучком ионов, то его концентрация C зависела бы от интенсивности облучения образца следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = \sigma_0 J_{\text{ион}} S^2 (C_0 - \zeta C), \quad (6.1)$$

где σ_0 – сечение образования дефекта; $J_{\text{ион}}$ – поток ионов; S – площадь облучения; C_0 – концентрация атомов вещества; ζ – количество атомов вещества, образующих один дефект. Формула (6.1) описывает процессы создания дефектов в пределах глубины $x_{\text{ион}}$ проникновения ионов в вещество, которая зависит от удельных потерь их энергии ($-dW/dx$):

$$x_{\text{ион}} = \int_{W_0}^0 \frac{dW}{(-dW/dx)}, \quad (6.2)$$

где W_0 – начальная энергия ионов.

Основные потери происходят за счет неупругого рассеяния на атомах вещества (ионизационные потери) [489–491]. Они равны

$$(-dW/dx) \approx \frac{4\pi e^4 Z_{\text{ион}}^2}{m_e v_{\text{ион}}^2} \rho N_A \frac{Z_{\text{вещ}}}{M_{\text{вещ}}} \left\{ \ln \frac{2m_e v_{\text{ион}}^2}{I^2} - \frac{v_{\text{ион}}^2}{c^2} - \ln \left(1 - \frac{v_{\text{ион}}^2}{c^2} \right) \right\}, \quad (6.3)$$

где e – заряд электрона; m_e – масса электрона; $v_{\text{ион}}$ – скорость иона; ρ – плотность вещества поглотителя; N_A – число *Авогадро*; $Z_{\text{вещ}}$ – атомный номер вещества поглотителя; $M_{\text{вещ}}$ – молярная масса вещества поглотителя; I – средний ионизационный потенциал; c – скорость света в вакууме.

При постоянном потоке $J_{\text{ион}}(t) = \text{const}$ и условии, что до начала облучения в кристалле существует равновесная концентрация дефектов

$$C(0) = \frac{C_0}{\zeta} \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}}{k_B T}\right), \quad (6.4)$$

где $W_{\text{деф}}$ – энергия образования дефекта; k_B – постоянная *Больцмана*; T – температура кристалла, решение уравнения (6.1) имеет вид

$$C(t) = \frac{C_0}{\zeta} \left\{ 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}}{k_B T}\right) \right] \exp(-\sigma_0 J_{\text{ион}} S^2 t) \right\}. \quad (6.5)$$

Графическое изображение кривой (6.5) приведено на рис. 6.2.

Распад дефектов при облучении ионами может быть учтен членом, пропорциональным количеству созданных дефектов:

$$\frac{dC}{dt} = \sigma_0 J_{\text{ион}} S^2 (C_0 - \zeta C) - \sigma J_{\text{ион}} S^2 C, \quad (6.6)$$

где σ – сечение распада дефекта при взаимодействии с ионом. Кроме того, дефект может исчезнуть вследствие тепловых колебаний (вероятность такого процесса зависит и от температуры образца):

$$\frac{dC}{dt} = \sigma_0 J_{\text{ион}} S^2 (C_0 - \zeta C) - \sigma J_{\text{ион}} S^2 C - C \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}}{k_B T}\right). \quad (6.7)$$

В процессе облучения ионами значительная доля энергии, поглощенной кристаллом, идет на его нагрев. При высокой плотности потока энергии ионов и малой глубине их проникновения температура приповерхностного слоя под пучком ионов сильно изменяется. Этим изменением нельзя пренебрегать, поскольку при большом повышении температуры происходит «отжиг» дефектов. Передача тепловой энергии в неравномерно нагретом теле может быть записана уравнением *Фурье* (уравнение теплопроводности):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\Lambda}{c\rho} \nabla^2 T + \frac{\omega_{\text{тепл}}}{c\rho}, \quad (6.8)$$

где T – температура; Λ – коэффициент теплопроводности; c – теплоемкость; ρ – плотность вещества; $\omega_{\text{тепл}}$ – количество теплоты, создаваемое ионами в единице объема в единицу времени (интенсивность источника тепла). Величина $\omega_{\text{тепл}}$ может быть записана как доля $\chi_{\text{тепл}}$ полного потока энергии $\omega_{\text{ион}}$, приносимой пучком ионов в приповерхностный слой:

$$\omega_{\text{тепл}} = \chi_{\text{тепл}} \omega_{\text{ион}} = \chi_{\text{тепл}} \frac{W_0 J_{\text{ион}}}{x_{\text{ион}}}, \quad (6.9)$$

где W_0 – начальная энергия ионов.

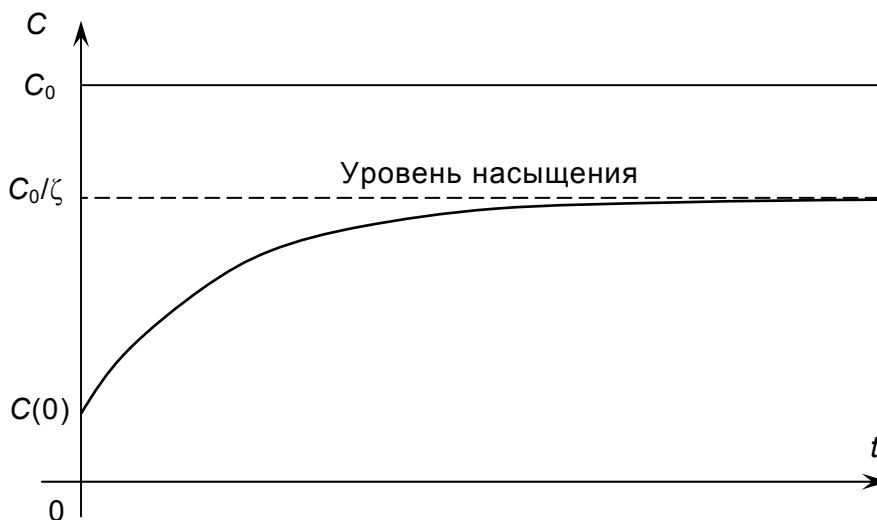


Рис. 6.2. Концентрация дефектов при отсутствии процессов их распада и при постоянном потоке ионов

Максимальная температура в приповерхностном слое наблюдается в области максимальных потерь энергии (рис. 6.3), расстояние x_W до которой от поверхности может быть оценено как [491]

$$x_W \approx 1,15 \cdot 10^{-4} \frac{Z_{\text{вещ}}^{1/2} W_0^{1/3}}{\rho}, \quad (6.10)$$

где $Z_{\text{вещ}}$ – атомный номер вещества поглотителя; W_0 – начальная энергия облучающих ионов, МэВ.

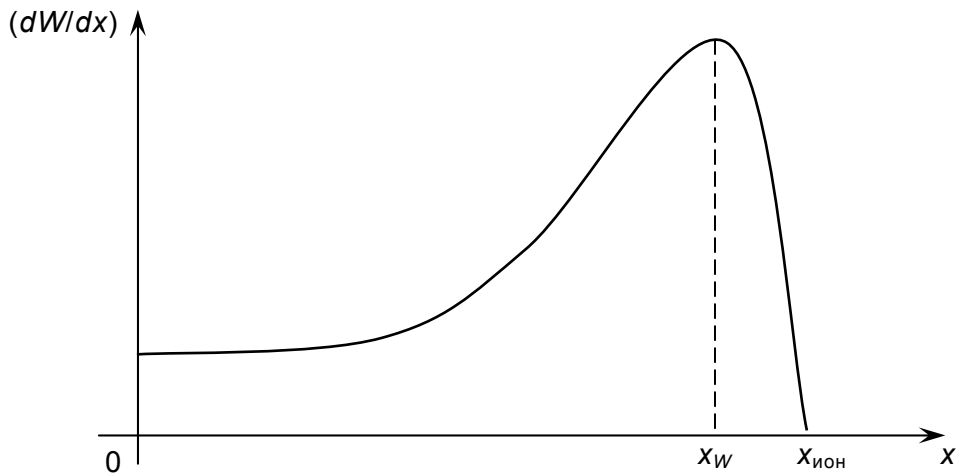


Рис. 6.3. Зависимость потерь энергии ионами в веществе от глубины проникновения (кривая Брегга)

Стационарное решение уравнения (6.8) в одномерном случае (рис. 6.4) с граничными условиями

$$\begin{cases} T(x_0) = T_0; \\ \frac{dT(x_W)}{dx} = 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

имеет вид

$$T(x) = -\frac{\omega_{\text{тепл}}}{2\Lambda} (x^2 - x_0^2) + \frac{\omega_{\text{тепл}}}{\Lambda} x_W (x - x_0) + T_0, \quad (6.12)$$

где T_0 – температура в точке x_0 .

Температура T_0 может контролироваться в ходе проведения облучения, если, например, за точку x_0 принять место крепления кристалла к криостату.

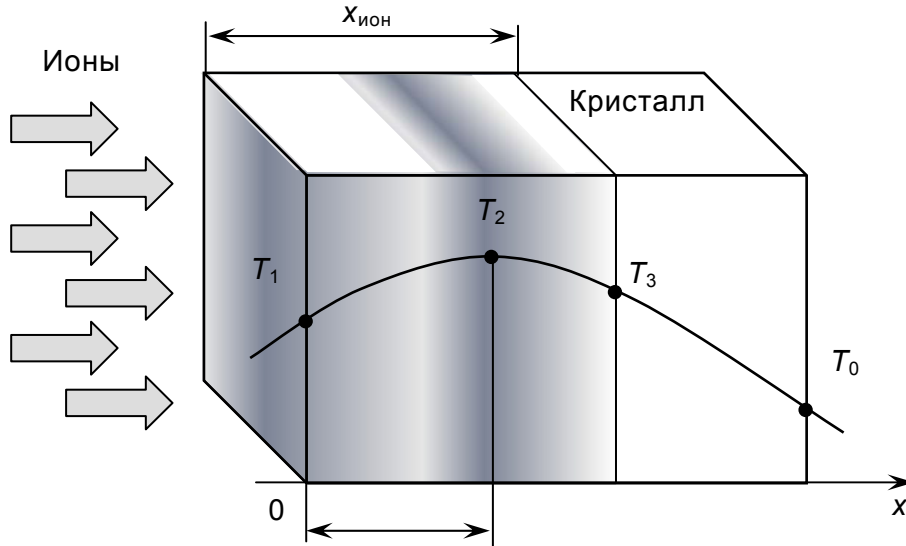


Рис. 6.4. К расчету температуры образца, находящегося под пучком ионов

Разница температур на противоположных границах облучаемого приповерхностного слоя равна

$$T_3 - T_1 = -\frac{\omega_{\text{тепл}}}{2\Lambda} x_{\text{ион}}^2 + \frac{\omega_{\text{тепл}}}{\Lambda} x_W x_{\text{ион}}. \quad (6.13)$$

Средняя температура в приповерхностном слое

$$\langle T \rangle = \frac{\int_0^{x_{\text{ион}}} T(x) dx}{x_{\text{ион}}} = -\frac{\omega_{\text{тепл}}}{2\Lambda} \left[\frac{x_{\text{ион}}^2}{3} - x_0^2 + x_W (x_{\text{ион}} - 2x_0) \right]. \quad (6.14)$$

Используя формулы (6.2), (6.8), (6.10), (6.14) и уравнение (6.7), получим приближенное выражение для концентрации дефектов, образующихся при облучении пучком ионов. Анализ уравнения (6.7) показывает сложную временную зависимость концентрации дефектов от интенсивности пучка ионов и их энергии.

Если в кристалле существует несколько типов дефектов, то изменение концентрации каждого из них возможно за счет взаимных превращений. Если i_m – это количество всех типов возможных в кристалле дефектов, то изменение концентрации дефекта i -го типа равно

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & \sigma_{0i} J_{\text{ион}} S^2 (C_0 - \zeta_i C_i) - \sigma_i J_{\text{ион}} S^2 C_i - \\ & - C_i \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}i}}{k_B T}\right) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{i_m} \sigma_{ij} J_{\text{ион}} S^2 C_j, \end{aligned} \quad (6.15)$$

где σ_{ij} – сечение трансформации дефекта j -типа в дефект i -типа под действием радиации. Принимая для более удобной математической записи $\sigma_{ii} = \sigma_i$, получим для всех типов дефектов следующую систему:

$$\frac{dC_i}{dt} = J_{\text{ион}} S^2 \left[\sigma_{0i} (C_0 - \zeta_i C_i) + \sum_{j=1}^{i_m} \sigma_{ij} C_j \right] - C_i \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}i}}{k_B T}\right). \quad (6.16)$$

Аналитическое решение системы (6.16) в общем случае представляется сложной задачей, однако численными методами можно выявить ряд закономерностей в динамике накопления концентраций различных типов дефектов.

Рассмотрим возможные пути поведения системы на примере двух популяций дефектов (рис. 6.5). Между популяциями проявляются два типа отношений: конкуренция и «хищник – жертва» [498]. Конкуренция обусловлена тем, что оба типа дефектов строятся на базе одних и тех же атомов вещества, и чем больше атомов достанется одному типу, тем меньше другому. Отношения «хищник – жертва» возникают, поскольку увеличение численности одних дефектов может идти за счет распада других. В обоих случаях начальные условия (начальное количество и тип дефектов в кристалле) оказывают существенное влияние на текущее состояние численности дефектов и их эволюцию. Температурное разрушение дефектов также вносит заметные штрихи в поведение популяций.

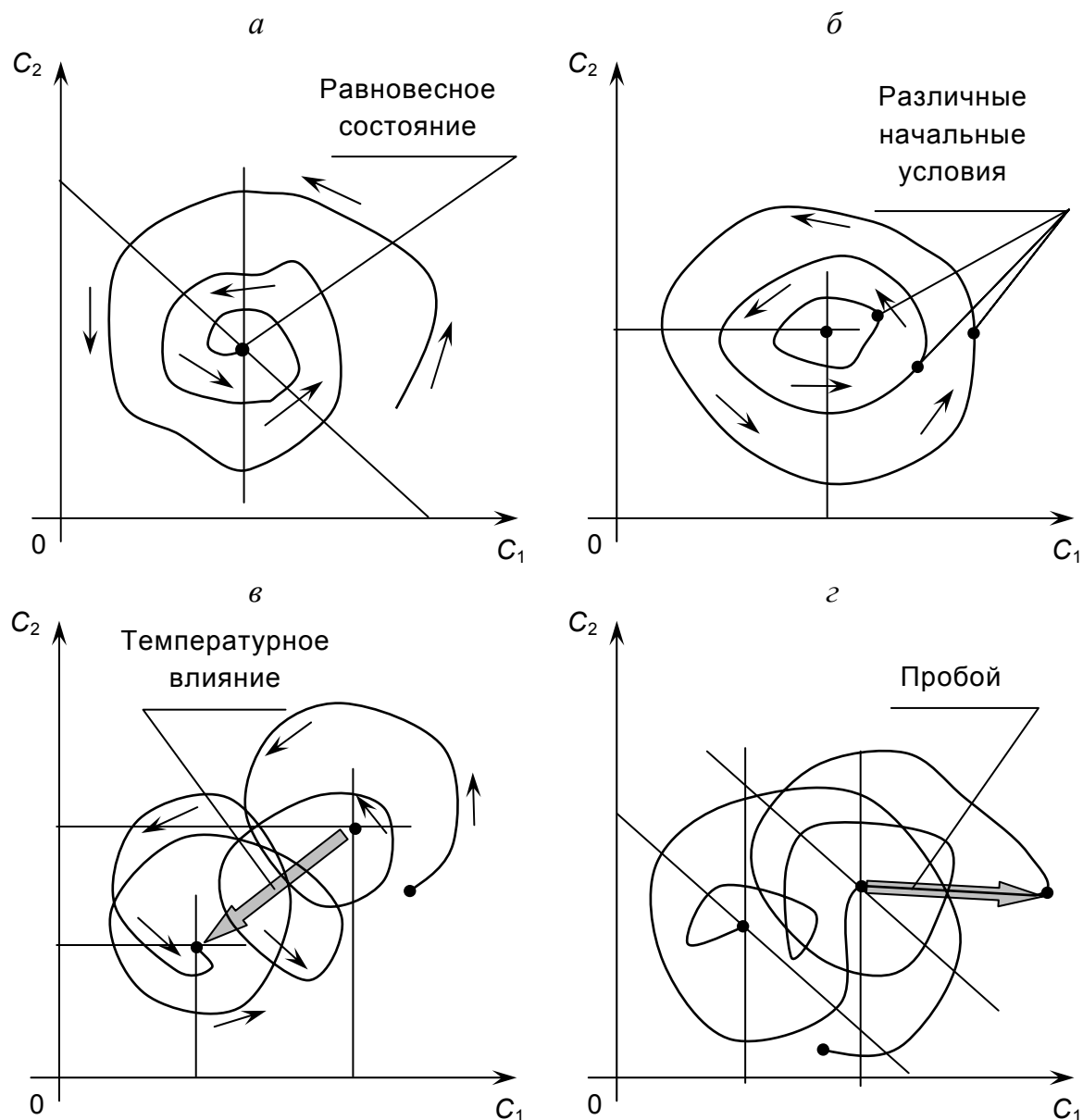


Рис. 6.5. Эволюция популяции дефектов при ионном радиационном воздействии: *а* – конкуренция; *б* – отношения «хищник-жертва»; *в* – с учетом изменения температуры образца; *г* – с учетом скачкообразных процессов

Таким образом, при облучении двух одинаковых по химическому составу кристаллов ионными пучками с одинаковыми параметрами в них могут образовываться в зависимости от их первоначального состояния различные дефекты. Подобные системы, имеющие разный отклик на одинаковое воздействие, в теории автоматов получили название систем с памятью. Таким образом, в кристаллах, облучаемых быстрыми

ионами, возможно проявление эффекта, далее называемого нами эффектом памяти дефектного состояния (ЭПДС). В том случае, когда первоначальное дефектное состояние связано с предыдущим радиационным воздействием, можно говорить об эффекте памяти предыдущего радиационного воздействия.

При облучении пучками электронов и тем более рентгеновскими лучами, эффекта, аналогичного ЭПДС, не наблюдается. Это объясняется тем, что при малых и средних плотностях возбуждения среды и невысоких вероятностях дефектообразования возможные популяции дефектов развиваются практически независимо друг от друга.

При построении системы уравнений (6.16) не были учтены процессы, отличающиеся скачкообразным характером, в частности электрические и тепловые пробой. Аналитически определить местоположение и момент времени таких процессов практически невозможно. Эти явления происходят случайно, но оказывают существенное влияние на состояние дефектности кристалла. При ионном облучении это тем более заметно, поскольку толщина слоя взаимодействия вещества с ионами составляет всего несколько микрон и в этом же слое происходят поверхностные электрические и тепловые пробой.

6.1.2. Экспериментальные исследования

Для исследования влияния быстрых ионов на дефектообразование нами были проведены эксперименты по ионному облучению кристаллов фторидов лития и натрия. Образцы исследования – объемные кристаллы LiF:U,Zn , LiF:U,Fe , NaF , NaF:U,Cu (см. гл. 1).

Для оценки влияния ионного облучения на поверхность кристаллов было проведено облучение образцов NaF пучком ионов He^+ с энергией 1,3 МэВ на ускорителе *Ван-де-Граафа* ЭГ-5 НИИЯФ МГУ (Россия, г. Москва) под руководством *В.С. Куликаускаса*. Ток пучка ионов не превышал 200 нА. Облучённая область представляла собой цилиндр с основанием диаметром около 2 мм. Высота цилиндра определялась глубиной проникновения ионов гелия в кристаллы NaF и составляла величину ~ 4 мкм.

Исследование изменения макроструктуры поверхности кристаллов под действием пучков ионов гелия выполнили при помощи растро-

вого электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (В.Н. Стрекаловский), позволившего выявить элементы радиационно-стимулированной блочности структуры на поверхности спайных расколов кристалла.

Облучение прочих кристаллов было осуществлено на ускорителе *Ван-де-Граафа* (Франция, г. Лион, Лионский университет; ионы He^+ ; $W_{\text{He}^+} = 1,5 \text{ МэВ}$; тока пучка – до 300 нА). Набирались флюенсы: 0, $5 \cdot 10^{13}$, $2,5 \cdot 10^{14}$, 10^{15} , $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. После очередного облучения измеряли спектры оптического и ИК-пропускания, ИК-отражения, фото- и рентгенолюминесценции. Температура образцов во время облучения контролировалась с помощью термопары и не превышала 380 К, что позволило избежать термического отжига дефектов, который, как известно [91], происходит для кристаллов LiF и NaF при температуре $> 420 \text{ К}$.

Измерение спектров оптического пропускания в видимом диапазоне проводилось на двухлучевом спектрофотометре «Lambda 900» фирмы Perkin-Elmer Instruments. ИК-спектры пропускания (область $370\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$) и отражения (область $450\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) регистрировались на спектрофотометре Spectrum TM GXFT-IR, Perkin-Elmer Limited. Исследование спектров фото-, рентгенолюминесценции проводилось на установке, имеющей HTD-полихроматор и CCD-камеру (рис. 6.6). Фотолуминесценция возбуждалась ксеноновой лампой Jobin Xenon H10D.

6.1.3. Результаты и обсуждение

Фотографии поверхности облученного ионами кристалла фторида натрия, полученные на электронном микроскопе, приведены на рис. 6.7. На них хорошо различаются необлучённая безблочная область, промежуточные и облучённые участки. В промежуточной зоне начинает проявляться блочность и мелкие зёрна. На облучённом участке просматриваются блоки и крупные зёрна (верхняя и правая часть рис. 6.7,б), а также дефекты, имеющие хорошо выраженную дендритную структуру из нанокристаллических образований (внизу, в центре и слева на рис. 6.7,б). Для дендритных участков характерна весьма яркая очаговая катодолуминесценция.

Природа границ блоков может быть связана с радиационно-стимулированным выходом дислокаций. Возникновение крупных зёрен

в макроструктуре поверхности образцов может быть объяснено процессами перекристаллизации вещества. Формирование нанообразований, видимо, связано с разрядами электрических зарядов (накопленных в кристалле в процессе облучения), которые происходят по дендритовидным траекториям (как молнии). Сток зарядов изменяет электронную структуру облучённой области, формируя агрегатные центры свечения (F , F_2 , F_2^+ , F_3^+ и F_2^- и др.), проявляющие себя яркой люминесценцией (особенно стволов дендритов) и заметным цветовым окрашиванием. Возможно, что облучённые области, не содержащие в явном виде дендритных структур, представляют собой мельчайшие ветви дендритов.

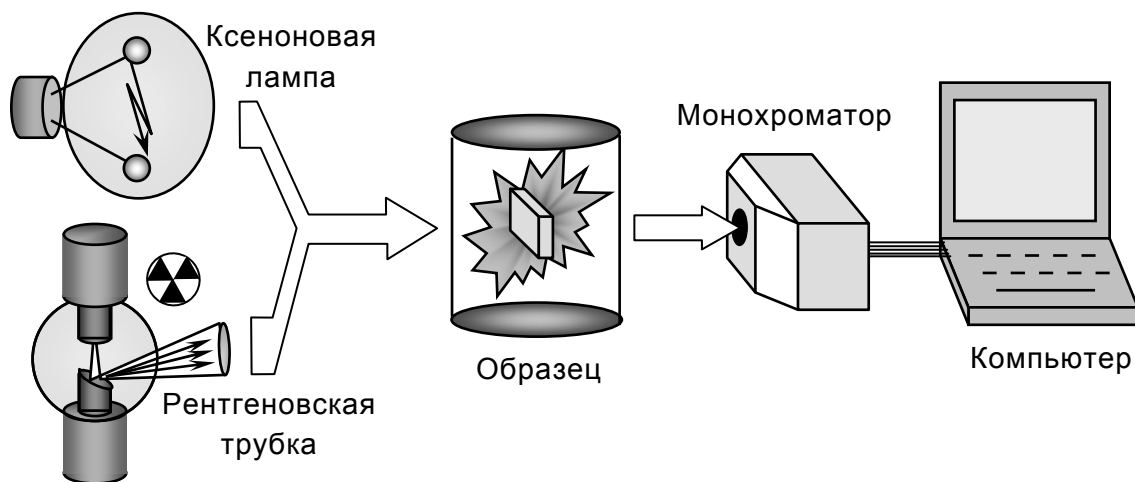


Рис. 6.6. Схема установки для измерения спектров фото- и рентгенолюминесценции

Спектры оптического и ИК-пропускания, ИК-отражения, фото- и рентгенолюминесценции образцов, облученных быстрыми ионами с различным флюенсом (0 , $5 \cdot 10^{13}$, $2,5 \cdot 10^{14}$, 10^{15} , $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), приведены на рис. 6.8–6.17 [359, 499].

Положение полос в экспериментальных спектрах пропускания и люминесценции и их интерпретация приведены в табл. 3 и 4 соответственно. В таблицах указано положение полос в нанометрах, и в скобках дано предположительное объяснение их природы. Анализ спектров оптического пропускания показал наличие известных полос простых и агрегатных радиационных центров окраски: F , F_2 , F_2^+ , F_2^- , F_3^+ , а также полос, связанных с примесями ионов урана U^{6+} [91].

a



б



Рис. 6.7. Поверхность необлучённой области (левая часть рисунка *a*), промежуточной зоны (правая часть рисунка *a*) и облучённого ионами He^+ участка (*б*) кристалла NaF

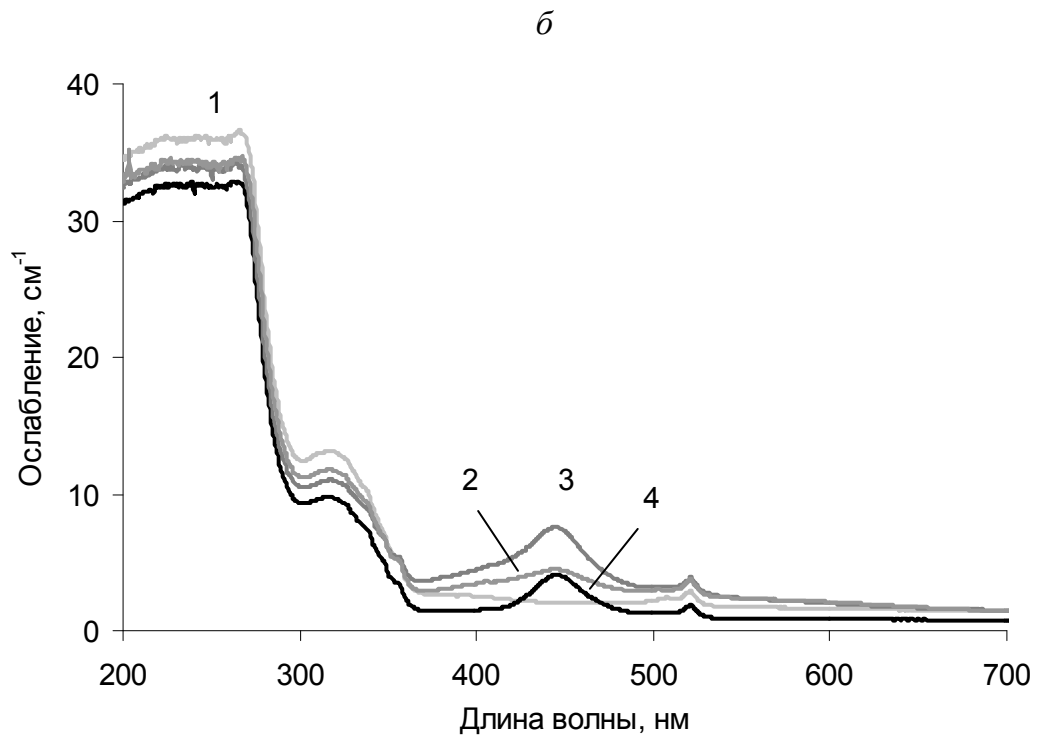
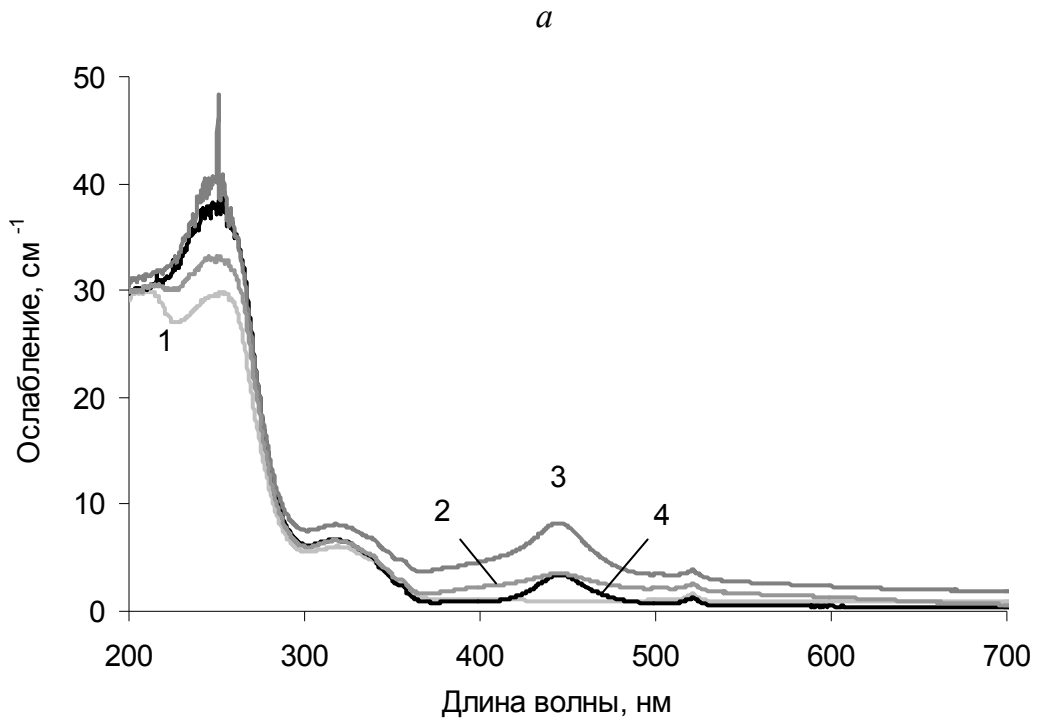


Рис. 6.8. Спектры оптического пропускания кристаллов LiF:U,Zn (а) и LiF:U,Fe (б), облученных ионами He^+ с флюенсом, см^{-2} : 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

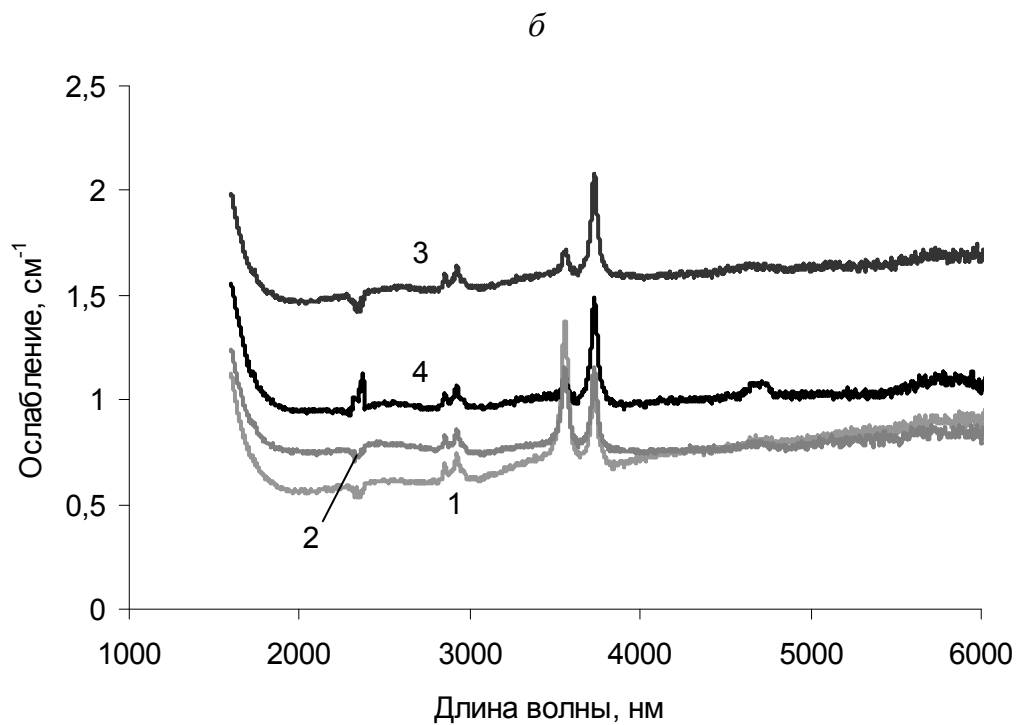
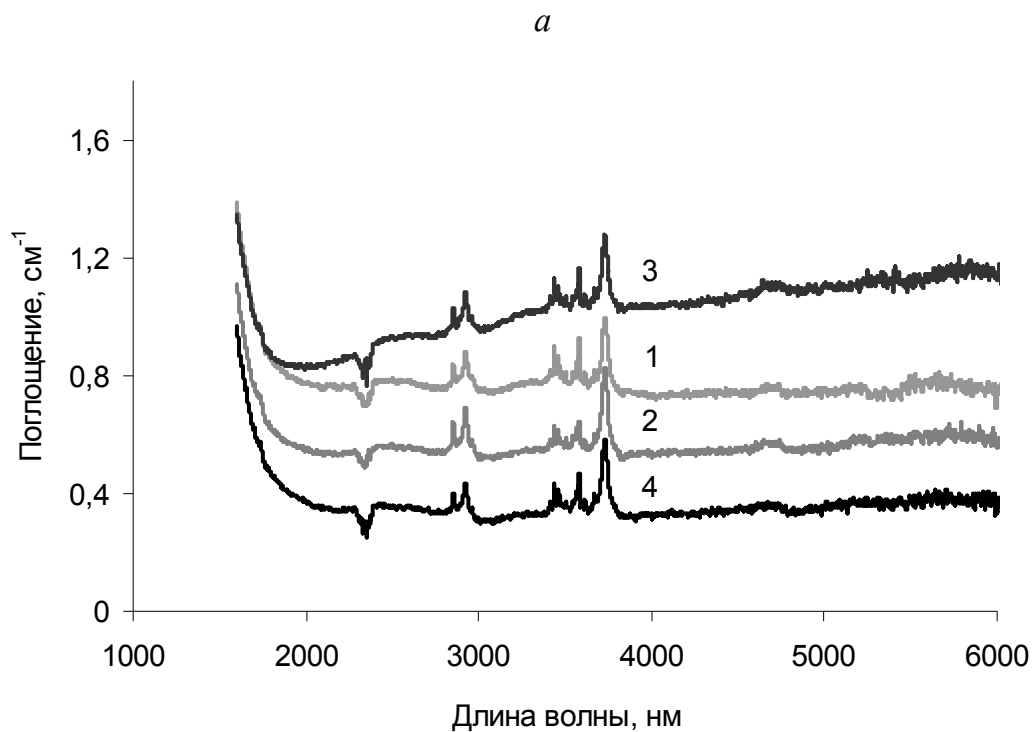


Рис. 6.9. Спектры ИК-пропускания кристаллов LiF:U,Zn (а) и LiF:U,Fe (б), облученных ионами He⁺ с флюенсом, см⁻²:
1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

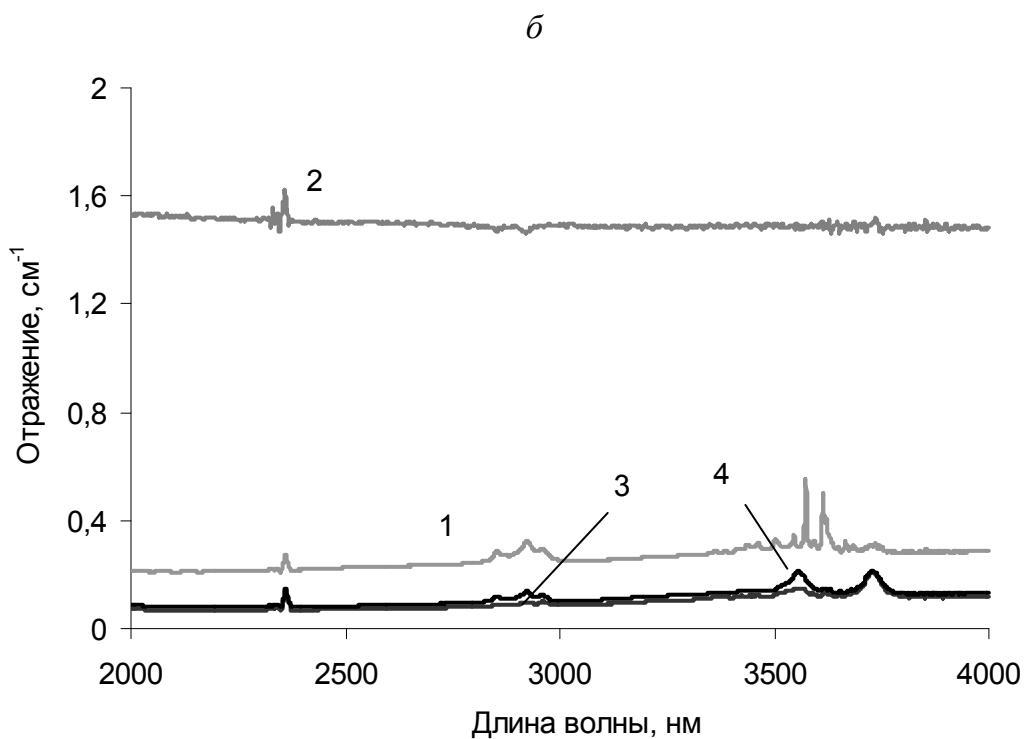
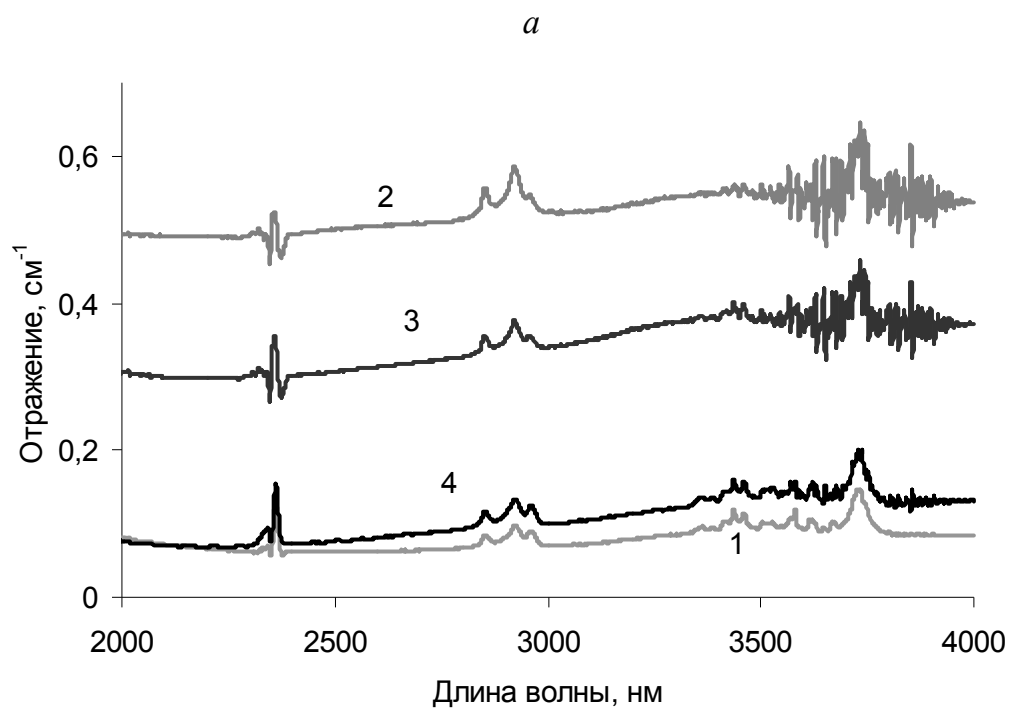


Рис. 6.10. Спектры ИК-отражения кристаллов LiF:U,Zn (*a*) и LiF:U,Fe (*б*), облученных ионами He⁺ с флюенсом, см⁻²:
1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

Исследование оптического пропускания образцов показало наличие полос в ИК-диапазоне, соответствующих по своему положению ($3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) энергии колебания ОН-связи, что говорит о присутствии жестко связанной воды в кристаллах. Некоторые пики ИК-диапазона могут быть обусловлены ОН-группировками, ассоциированными с различными радиационными дефектами. Так, полоса 3270 см^{-1} появляется в NaF:U,Cu только при облучении. Возможно, что причиной появления некоторых пиков ИК-диапазона (например, $2780\text{--}2970\text{ см}^{-1}$) являются СО- 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 фторида лития и фторида натрия.

Сопоставление спектров фотолюминесценции (рис. 6.14, 6.15, 6.17, а) образцов с соактиваторами и без них показало, что соактиваторы, как правило, усиливают свечение примесных ионов урана, что хорошо согласуется с данными [91].

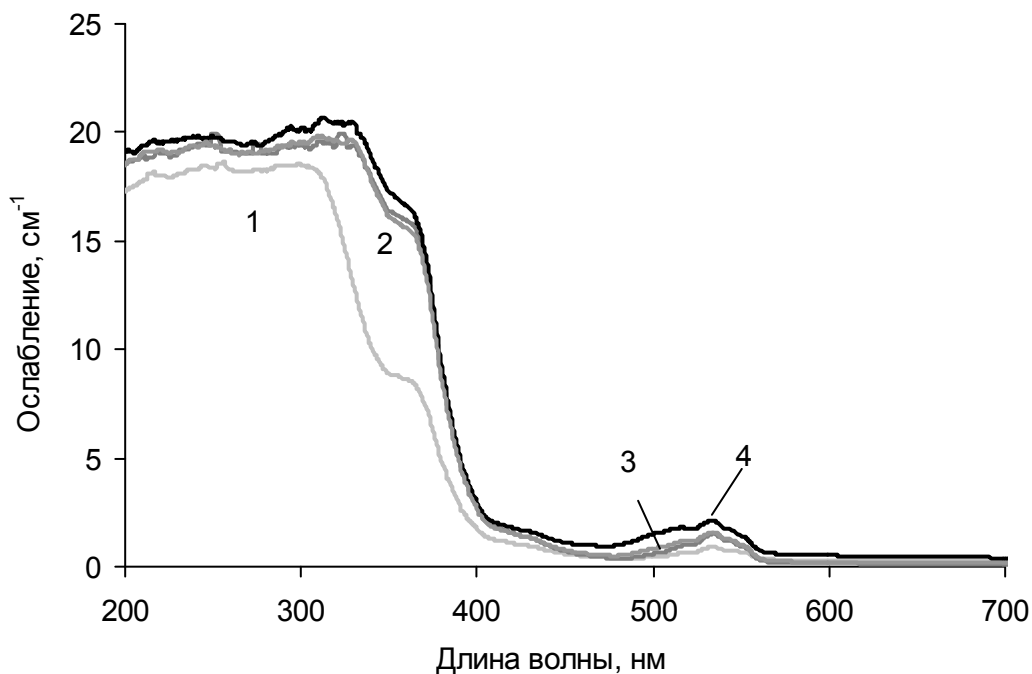


Рис. 6.11. Спектры оптического пропускания кристалла NaF:U,Cu , облученного ионами He^+ с флюенсом, см^{-2} :
1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

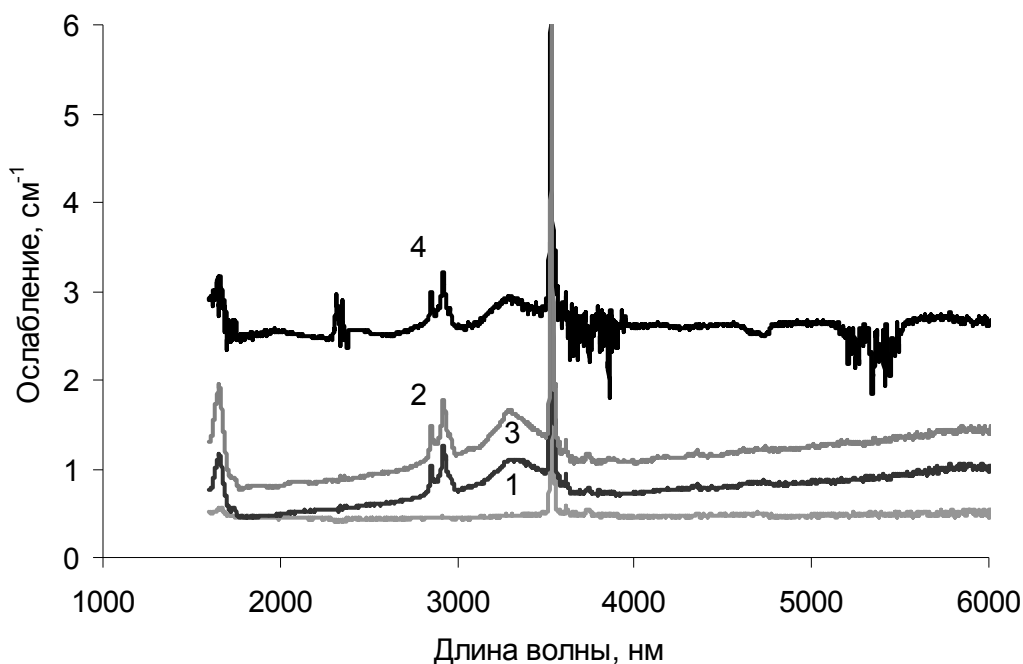


Рис. 6.12. Спектры ИК-пропускания кристалла NaF:U,Cu, облученного ионами He^+ с флюенсом, см^{-2} :
1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

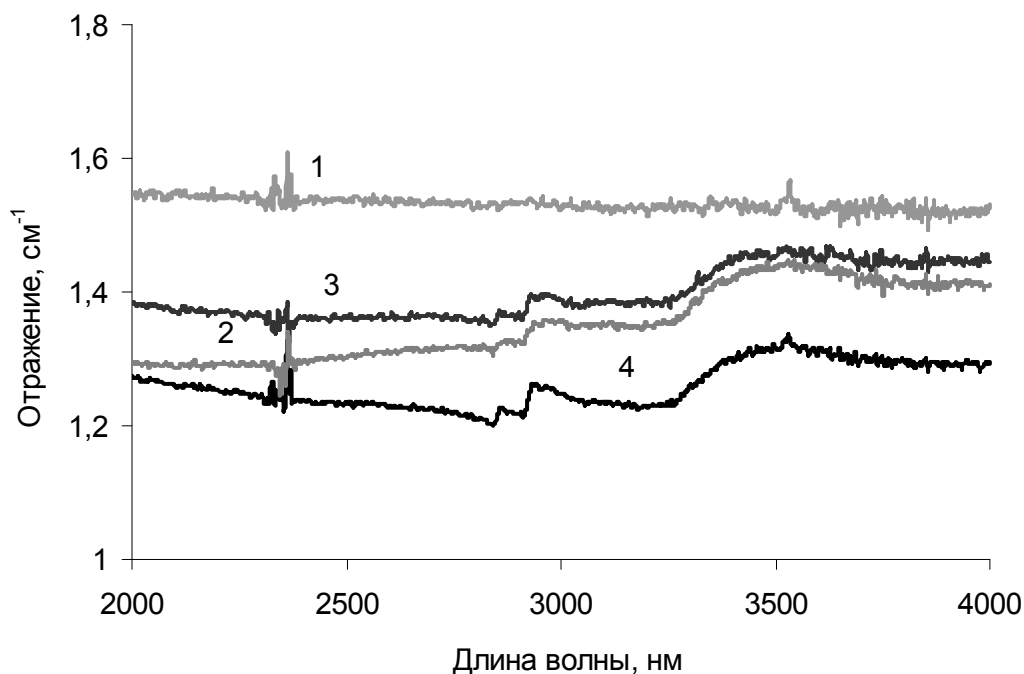


Рис. 6.13. Спектры ИК-отражения кристалла NaF:U,Cu, облученного ионами He^+ с флюенсом, см^{-2} :
1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

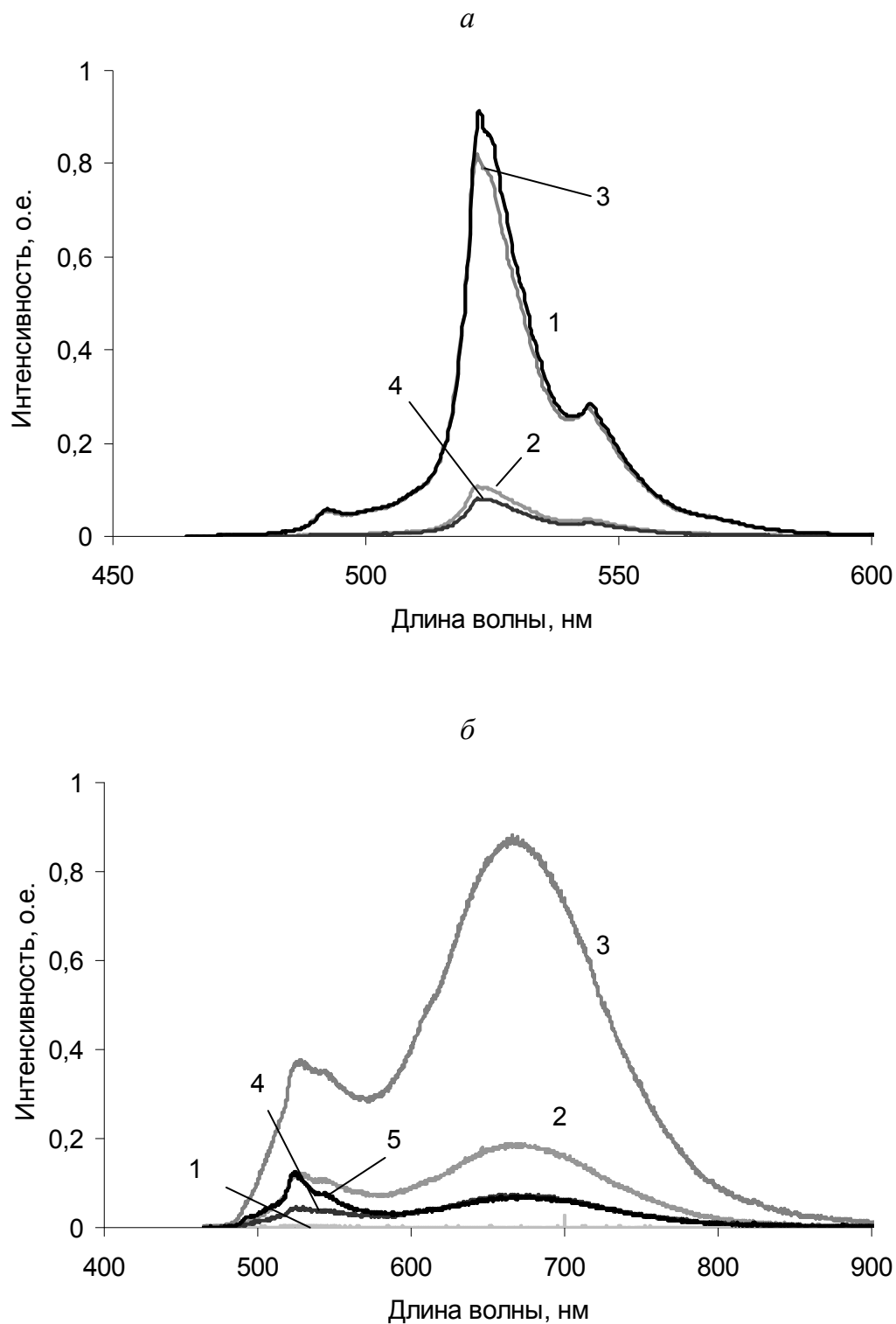


Рис. 6.14. Спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с длиной волны 320 (а) и 450 нм (б) кристалла LiF:U,Zn , облученного ионами He^+ с флюенсом, см^{-2} :
 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – $2,5 \cdot 10^{14}$; 4 – 10^{15} ; 5 – $5 \cdot 10^{15}$

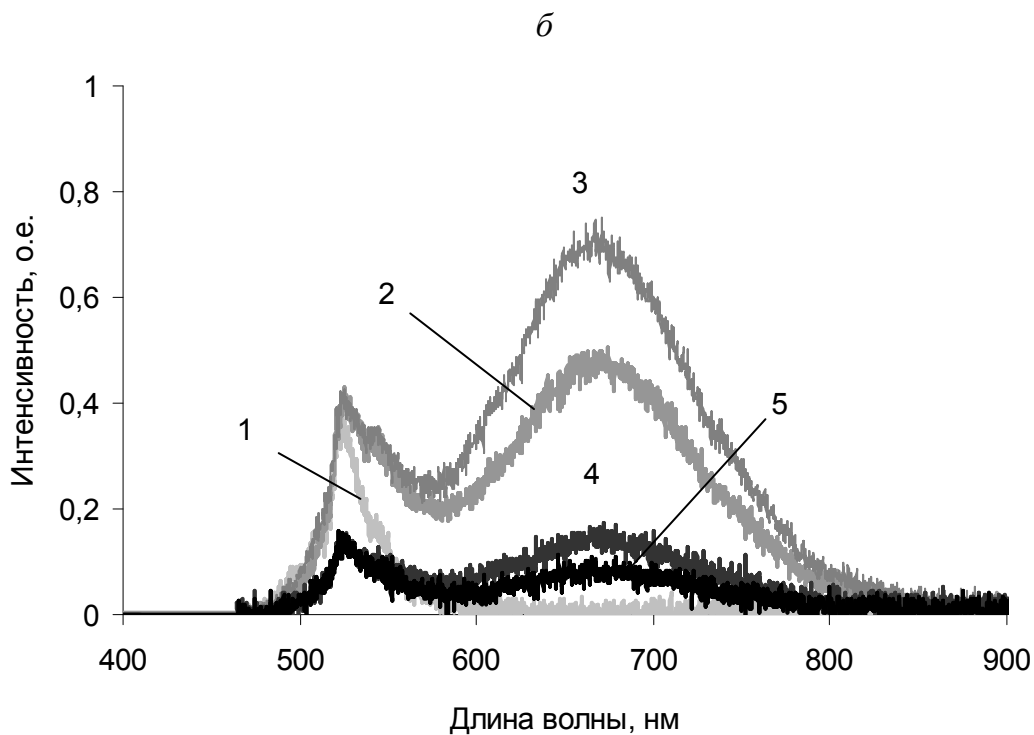
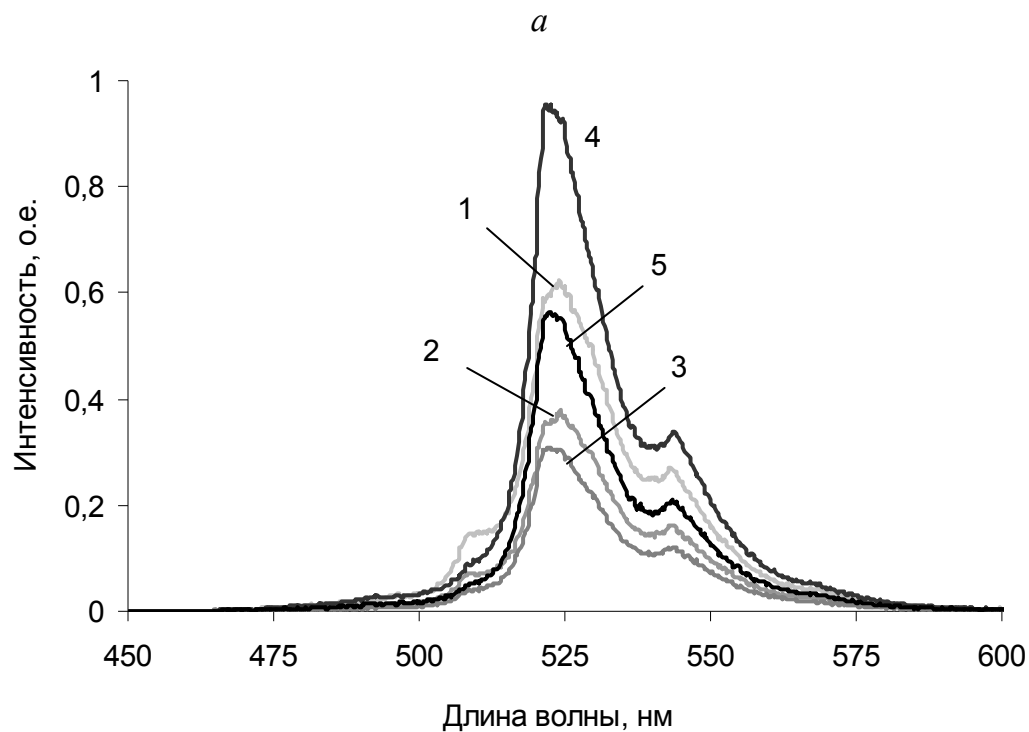


Рис. 6.15. Спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с длиной волны 320 (а) и 450 нм (б) кристалла LiF:U,Fe, облученного ионами He⁺ с флюенсом, см⁻²:
 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – $2,5 \cdot 10^{14}$; 4 – 10^{15} ; 5 – $5 \cdot 10^{15}$

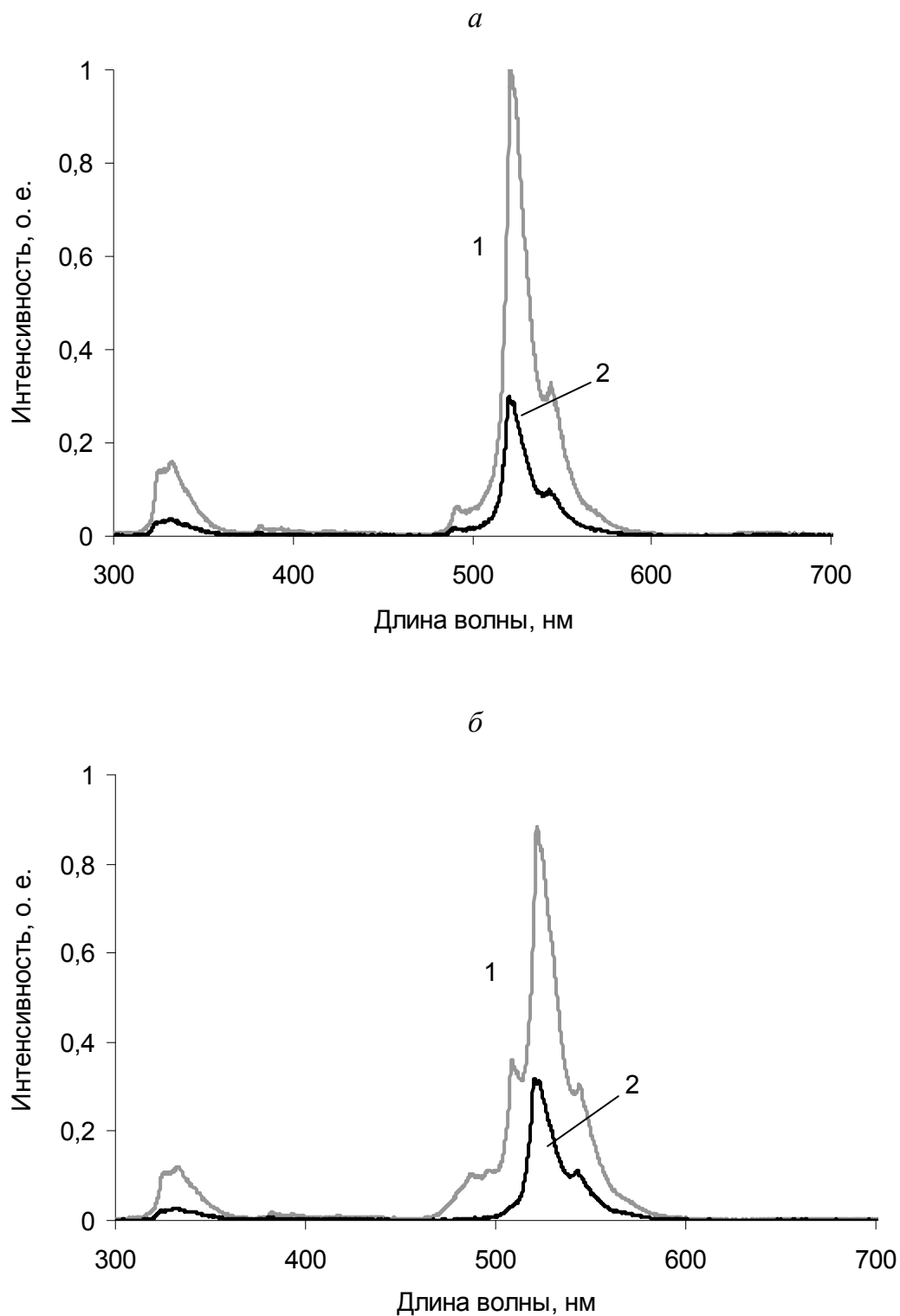


Рис. 6.16. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов LiF:U,Zn (а) и LiF:U,Fe (б), облученных ионами He^+ с флюенсом, см^{-2} : 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{15}$

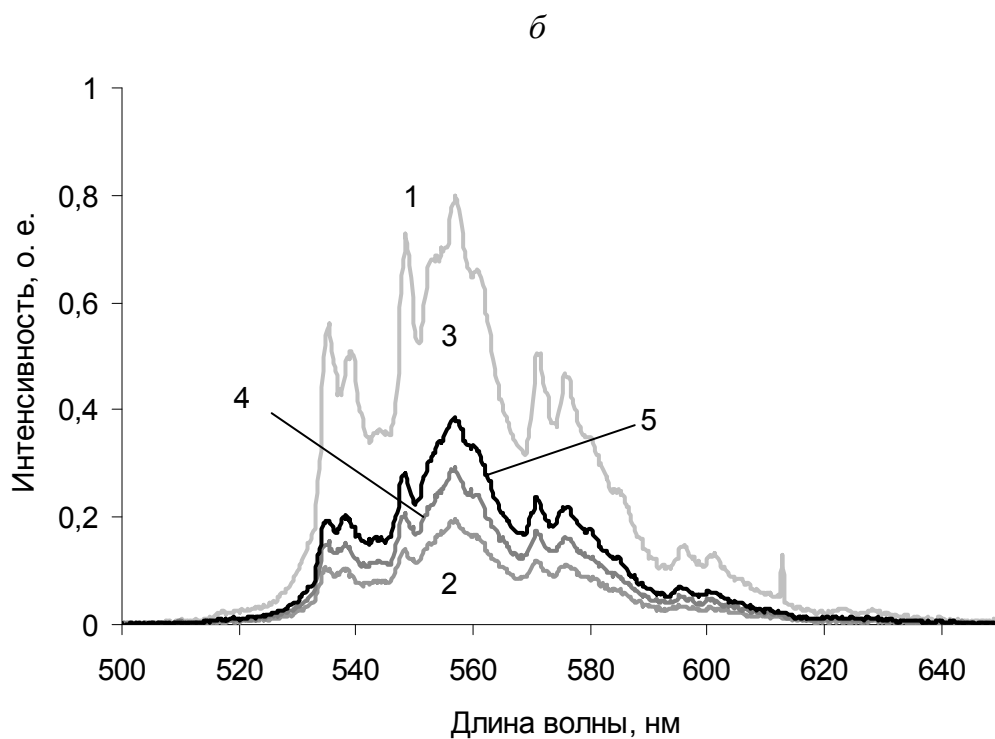
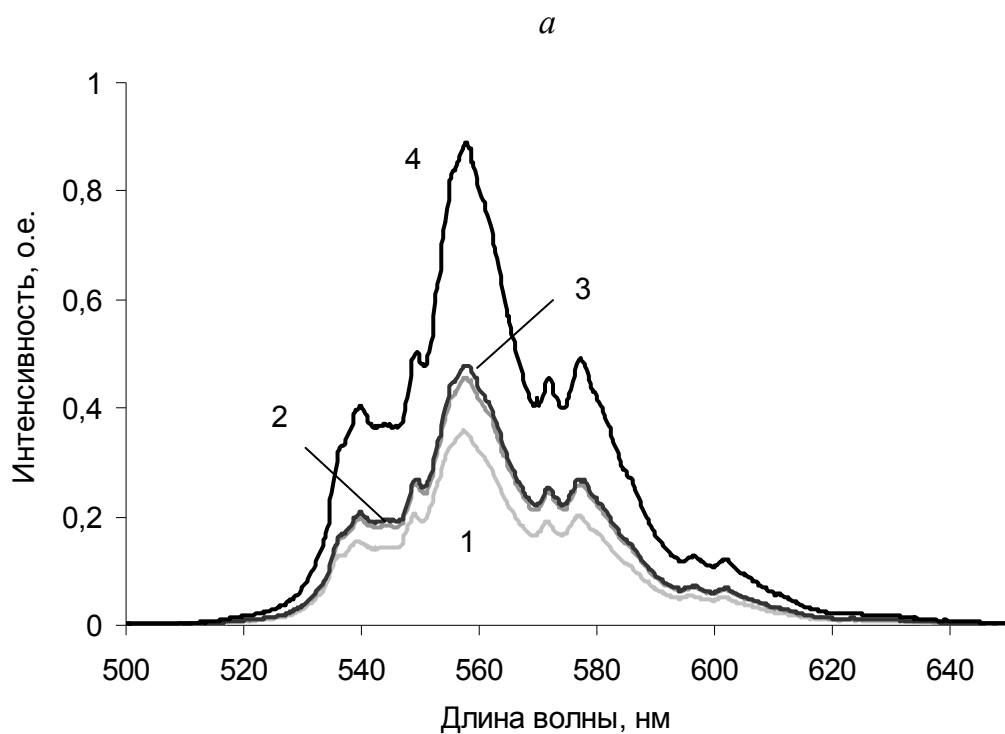


Рис. 6.17. Спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с длиной волны 365 нм (а) и рентгенолюминесценции (б) кристалла NaF:U,Cu, облученного ионами He⁺ с флюенсом, см⁻²:
1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{13}$; 3 – 10^{15} ; 4 – $5 \cdot 10^{15}$

При сопоставлении спектров фотолюминесценции образцов LiF:U,Zn и LiF:U,Fe было замечено, что железо как соактиватор-сенсibilизатор действует менее эффективно, нежели примесь цинка.

Т а б л и ц а 3

Положение полос поглощения
в экспериментальных спектрах, нм

Образцы	Оптическое поглощение	ИК-поглощение (прохождение)	ИК-поглощение (отражение)
LiF:U,Zn (LiF:U,Fe)	245–250 (F , F_A); 315–320 (F_3); 440–445 (F_2); 520–555 (U)	2840–2930 см^{-1} ; 3400–3820 см^{-1} (OH)	2300–2400 см^{-1} ; 2800–3000 см^{-1} ; 3350–3780 см^{-1} (OH)
NaF:U,Cu	300–330 (F); 415–435; 360 (U_A); 500–520 (F_2 , F_3^+); 535 (U)	2780–2970 см^{-1} ; ~ 3270 см^{-1} ; 3430–3771 см^{-1} (OH)	2810–3000 см^{-1} ; 3250–3680 см^{-1}

Т а б л и ц а 4

Положение полос люминесценции
в экспериментальных спектрах, нм

Образцы	Возбуждение светом с длиной волны, нм			Рентгеновское возбуждение
	320	365	450	
LiF:U,Zn (LiF:U,Fe)	492, 525, 545 (U)	—	525, 545 (U); 670 (F_2)	333; 495, 522, 544 (U)
NaF:U,Cu	—	540, 550, 560, 570, 580 (U); 600 (F_2)	—	538, 551, 557, 575 (U); 600 (F_2)

Сравнение спектров фотолюминесценции (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) – рис. 6.14–6.17 – показало, что для необлученных кристаллов они практически совпадают, а для образцов, облученных ионами, – значительно различаются. Это может быть обусловлено тем, что свет, используемый при измерении спектров ФЛ, из-за многократного рассеяния на неоднородностях нарушенной поверхности возбуждает в основном поверхность образца, структура которой сильно изменяется

под действием быстрых ионов. Применяемое для возбуждения РЛ рентгеновское излучение возбуждает весь объем образца, и так как отношение объема модифицированного ионами приповерхностного слоя (толщиной несколько микрон) к объему слоя проникновения рентгеновских лучей (толщиной не менее нескольких сантиметров) очень мало, спектры РЛ после ионного облучения образцов практически не изменяются.

Основной компонент центров свечения в кристаллах LiF:U,Me – это ион U^{6+} в виде комплекса (UO_5F) [10, 500] или (UO_6) [11, 501, 502]. Кислород является его необходимым компонентом, поскольку люминесцируют только кристаллы LiF:U , выращенные на воздухе (в присутствии кислорода). Комплексы UO_6 в ряде случаев сенсibiliзируются соактивирующими примесями, такими как Zn , Cu , Sr , Ti и др., так что в целом центр свечения в LiF:U,Me представляет собой сложный кластер, состоящий из регионов 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^{n+} (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} и др.) с локальной или нелокальной для иона U^{6+} и нелокальной для ионов Me^{n+} компенсацией избыточного положительного заряда. Для иона U^{6+} в решетке LiF характерна интенсивная люминесценция со спектром свечения в зеленой области спектра (полосы с максимумами при 490; 505,5; 505; 507,5; 514; 516; 518,5; 520; 523; 526; 529; 536; 540 и 543 нм). Примесные ионы-соактиваторы влияют в основном на перераспределение интенсивностей этих линий. Например, примесь меди усиливает головные линии 521 и 523 нм, а примесь стронция усиливает линию 507 нм и линию 493 нм [503–505]. Характерных полос для большинства из вышеупомянутых соактиваторов в спектрах свечения LiF:U,Me не наблюдается. Исключение составляют ионы Ti^{4+} [91], Cu^+ [91, 505], Zn^{2+} [503]. Ионы титана и меди проявляются в виде слабых широких полос в области 460–500 нм, а ионы цинка в виде узкой линии 487 нм. Первоначально эту линию относили к урановым центрам [501, 506, 507], однако прямые эксперименты с концентрационной серией (по цинку) кристаллов LiF:U,Zn , проведенные нами [503], показали, что линия 487 нм связана с ионом Zn^{2+} . Это обстоятельство позволяет выделить ионы Zn^{2+} из числа других соактиваторов.

Ниже рассмотрена локальная структура примесного центра Zn^{2+} , в качестве регионального сложного кластерного образования, включающего ионы Zn^{2+} и U^{6+} с их ближайшим окружением (несколько сотен ионов). Компенсация избыточного положительного заряда для Zn^{2+} считалась нелокальной, осуществляемой за счет избыточного отрицательного заряда второго регионального центра, связанного с ураном: $(\text{U}^{6+}\text{O}_6)^{6-}$ вместо $(\text{Li}^+\text{F}_6)^{5-}$ в решетке LiF.

Кристаллическая структура ионного кристалла может быть адекватно описана в приближении парных взаимодействий с использованием оболочечной модели [501] – рис. 6.18. В работах [328, 365] в рамках такой модели были проведены расчеты локальной структуры примесного центра на базе иона Zn^{2+} в кристалле $\text{LiF}:\text{Zn}^{2+}$.

Энергия W_{ij} парных взаимодействий между i -м и j -м ионами может быть записана в виде

$$W_{ij} = A_{\text{БМ}} \exp(-r_{ij}/r_0) - A_{\text{ВВ}} r_{ij}^{-6} + q_i q_j / r_{ij}, \quad (6.17)$$

где r_{ij} – расстояние между ионами; $A_{\text{БМ}}$, $A_{\text{ВВ}}$, r_0 – параметры модели. В формуле (6.17) первые два слагаемых описывают близкодействующее взаимодействие, а именно близкодействующее отталкивание (в форме Борна – Майера), и взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Последнее слагаемое описывает кулоновское взаимодействие.

При расчетах катионы Li^+ считались жесткими, анионы F^- рассматривались в оболочечной модели. При этом заряды ионов соответствовали ионной связи, заряд Li брался равным $+e$, сумма зарядов остова и оболочки иона F^- составляла $-e$. В рамках оболочечной модели взаимодействие остова и оболочки иона F^- записывается в виде

$$W_{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} k r^2, \quad (6.18)$$

где r – смещение оболочки относительно остова; k – параметр модели. Близкодействующее взаимодействие между катионами не учитывалось вследствие значительной удаленности их друг от друга. Примесный ион Zn^{2+} замещает катион Li^+ в кристалле-матрице (рис. 6.19).

Расчет был проведен в программе GULP [5] с использованием параметров взаимодействий, зарядов остовов и оболочки фтора из библиотеки *D. J. Binks* (October 1994), табл. 5. Корректность этих параметров была проверена ранее путем расчета структуры чистого кристалла LiF (табл. 6). Кулоновское взаимодействие рассчитывалось методом Эвальда, а структура примесного центра – методом Мота – Литлтона [438]. При расчетах регион 1, включающий примесный ион и окружающие его ионы, имел радиус 10 Å и содержал 485 ионов. Радиус региона 2, в котором релаксация ионов ограничена, составлял 20 Å. Координаты ионов в регионе 1 определялись из условия минимума полной энергии кристалла. Расчеты показали, что замещение иона Li^+ ионом Zn^{2+} с близким ионным радиусом (0,76 и 0,74 Å [8]) и с избыточным положительным зарядом вызывает значительное искажение кристаллической решетки вблизи примесного иона.

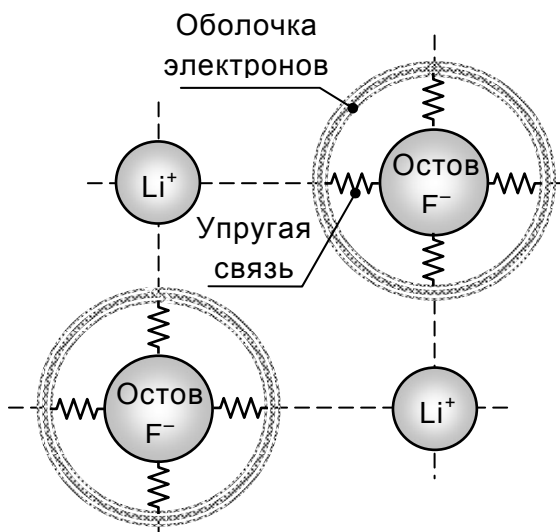
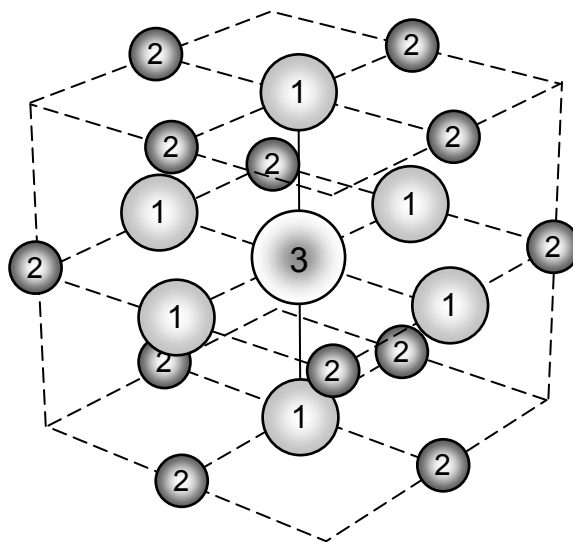


Рис. 6.18. Оболочечная модель

Рис. 6.19. Примесный центр Zn^{2+} в кристалле LiF: 1 – F^- ; 2 – Li^+ ; 3 – Zn^{2+}

Первая орбита – группа ионов, преобразующихся в себя при любых операциях симметрии точечной группы примесного кристалла [23], (6 ионов F^-) сжимается (рис. 6.20), вторая (12 ионов Li^+) – расширяется. Она испытывает наиболее сильные смещения (около 0,13 Å) вследствие отталкивания от примеси с избыточным положительным зарядом. После седьмой орбиты радиальные смещения становятся малыми

и не превышают 0,02 Å. Координаты ионов орбит в чистой и искаженной решетках приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 5

Параметры модели

Тип взаимодействия	Взаимодействие остов – остов			
	$A_{\text{БМ}}, \text{эВ}$	$r_0, \text{\AA}$	$A_{\text{ВВ}}, \text{эВ \AA}^6$	Радиус действия, Å
$\text{Li}^+ - \text{F}^-$	443,830	0,2714	0,00	10,0
$\text{F}^- - \text{F}^-$	911,690	0,2707	13,80	10,0
$\text{Zn}^{2+} - \text{F}^-$	1482,300	0,2664	0,00	10,0
	Взаимодействие остов – оболочка			
	$k, \text{эВ \AA}^{-2}$	Заряд оболочки, e		Заряд остова, e
$F_{\text{core}} - F_{\text{shell}}$	24,36	–1,378		0,378

Т а б л и ц а 6

Постоянная решетки (d), упругие постоянные (C) и диэлектрические проницаемости (ϵ) кристалла LiF

	$d, \text{\AA}$	$C_{11}, \text{ГПа}$	$C_{12}, \text{ГПа}$	$C_{44}, \text{ГПа}$	ϵ_{∞}	ϵ_0
Расчет	4,024	125	58,9	58,9	8,5	1,9
Эксперимент	4,028 [6]	112 [7]	63,2 [7]	45,6 [7]	8,9 [25]	1,9 [25]

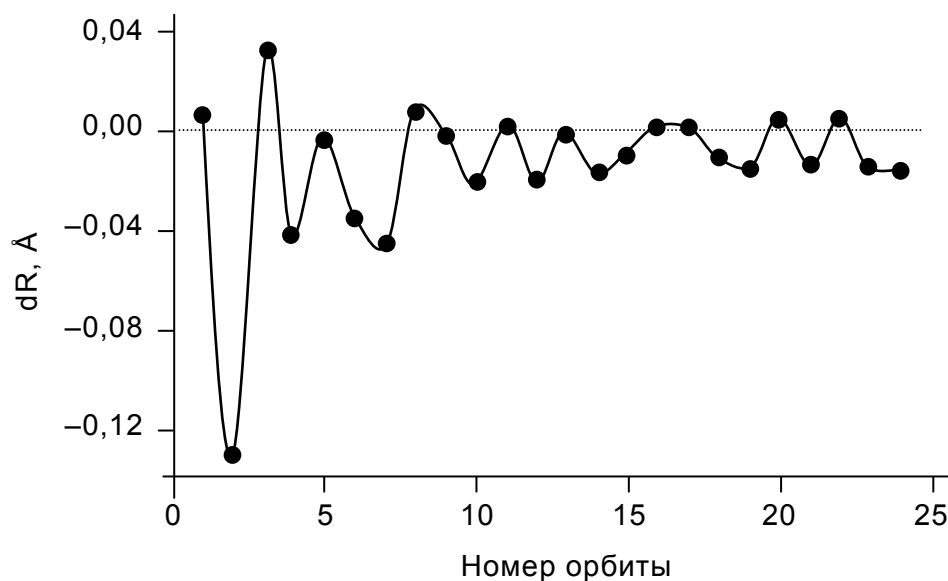


Рис. 6.20. Радиальные смещения орбит вблизи примесного иона; положительный знак означает смещение к примесному иону

Т а б л и ц а 7

Координаты ионов орбит в чистой и искаженной решетках
фторида лития, Å

Орбита	Тип ионов	LiF чистая решетка			LiF:Zn ²⁺ искаженная решетка			Кол-во ионов на орбите
		x	y	z	x	y	z	
	(Zn)	0	0	0	0	0	0	
1	F	2,012	0	0	2,005	0	0	6
2	Li	2,012	2,012	0	2,104	2,104	0	12
3	F	2,012	2,012	2,012	1,995	1,995	1,995	8
4	Li	4,024	0	0	4,066	0	0	6
5	F	4,024	2,012	0	4,029	2,011	0	24
6	Li	4,024	2,012	2,012	4,052	2,026	2,026	24
7	Li	4,024	4,024	0	4,055	4,055	0	12
8	F	4,023	4,024	2,012	4,019	4,019	2,009	24
9	F	0	6,035	0	0	6,037	0	6
10	Li	6,036	2,012	0	6,055	2,019	0	24
11	F	6,036	2,012	2,012	6,035	2,012	2,012	24
12	Li	4,024	4,024	4,024	4,035	4,035	4,035	8
13	F	6,036	4,024	0	6,036	4,025	0	24
14	Li	6,036	4,024	2,012	6,049	4,031	2,018	48
15	Li	0	8,048	0	0	8,058	0	6
16	F	6,036	4,024	4,024	6,034	4,024	4,024	24
17	F	2,012	8,048	0	2,012	8,046	0	24
18	Li	8,048	2,012	2,012	8,057	2,015	2,015	24
19	Li	6,036	6,036	0	6,046	6,046	0	12
20	F	6,036	6,036	2,012	6,032	6,032	2,011	24
21	Li	8,048	4,024	0	8,059	4,029	0	24
22	F	8,048	4,024	2,012	8,044	4,022	2,011	48
23	Li	6,036	6,036	4,024	6,044	6,044	4,030	24
24	Li	8,048	4,024	4,024	8,061	4,030	4,030	24

Примечание. В таблице даны координаты одного иона из каждой орбиты.

Как показывают расчеты, радиальные смещения ионов решетки вблизи примесного иона Zn²⁺ стабилизируются, начиная с восьмой–девятой орбиты. Это позволяет предположить, что ядром регионального примесного центра Zn²⁺ могут быть 116–122 иона его ближайшего ок-

ружения, расположенные на этих восьми–деяти орбитах. Эти 8–9 орбит можно условно считать границей устойчивого Zn^{2+} -региона с регионом, образованным $(\text{UO}_6)^{6-}$ -ионом, обеспечивающим нелокальную компенсацию избыточного положительного заряда Zn^{2+} -иона. Аналогичный расчет может быть проведен для любой простой химической примеси в кристаллах фторида лития и фторида натрия.

При сравнении спектров люминесценции и пропускания кристаллов LiF:U,Zn , LiF:U,Fe , NaF:U,Cu , облученных различными флюенсами ионов He^+ (рис. 6.8–6.17), было установлено, что радиационная устойчивость дефектов в кристаллах фторида натрия несколько выше, чем таковая для кристаллов фторида лития, т. е. скорость изменения дефектного состояния для NaF ниже, чем для LiF . В начале облучения по мере накопления дозы (флюенса) интенсивность полос поглощения и люминесценции, связанных с радиационными центрами окраски и свечения (F , F_2 , F_2^+ , F_2^- , F_3^+), как в кристаллах LiF , так и в NaF возрастает, что говорит об увеличении их концентрации. В образцах LiF для флюенса свыше $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается некоторая деградация интенсивности свечения и концентрация агрегатных центров окраски по мере увеличения флюенса от $1 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ существенно уменьшается вследствие их возможной диссоциации или образования более сложных кластеров. Для кристаллов NaF аналогичного явления не наблюдается в диапазоне флюенсов облучения до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что говорит о более высокой радиационной устойчивости образовавшихся дефектов.

В спектрах оптического пропускания активированных образцов $(\text{Li,Na})\text{F}$ (табл. 3) наблюдается кроме F -полос ряд полос агрегатных центров окраски типа F_2 , F_3 , F_3^+ наряду с полосами поглощения урановых центров. Интенсивность одной из них (полоса 360 нм) усиливается при добавлении Cu -соактиватора. Несколько иная картина наблюдается в спектрах фотолюминесценции образцов LiF:U,Me . Выбирая те или иные условия возбуждения, можно добиться доминирующего свечения либо собственных центров окраски (рис. 6.15, а), либо доминирующего свечения урановых центров (рис. 6.15, б). Более подробное описание процессов возбуждения дано ниже.

6.2. Эволюция возбуждений

6.2.1. Общие сведения

Основные процессы формирования и накопления возбуждений в кристаллах под действием ионного облучения похожи на аналогичные процессы под воздействием пучков электронов (см. гл. 5). Однако специфика ионного облучения заключается в высокой плотности возбуждения среды. Практически каждое создание дефекта или каждый его распад, которые происходят непрерывно и с высокой интенсивностью, сопровождаются рождением электронно-дырочной, ион-ионной или ион-вакансионной пары. Естественно, что сложная динамическая картина эволюции дефектов отражается на эволюции возбуждений: их миграции, захвате и, главное, релаксации. Последняя может быть зафиксирована в спектрах ионолюминесценции.

6.2.2. Экспериментальные исследования

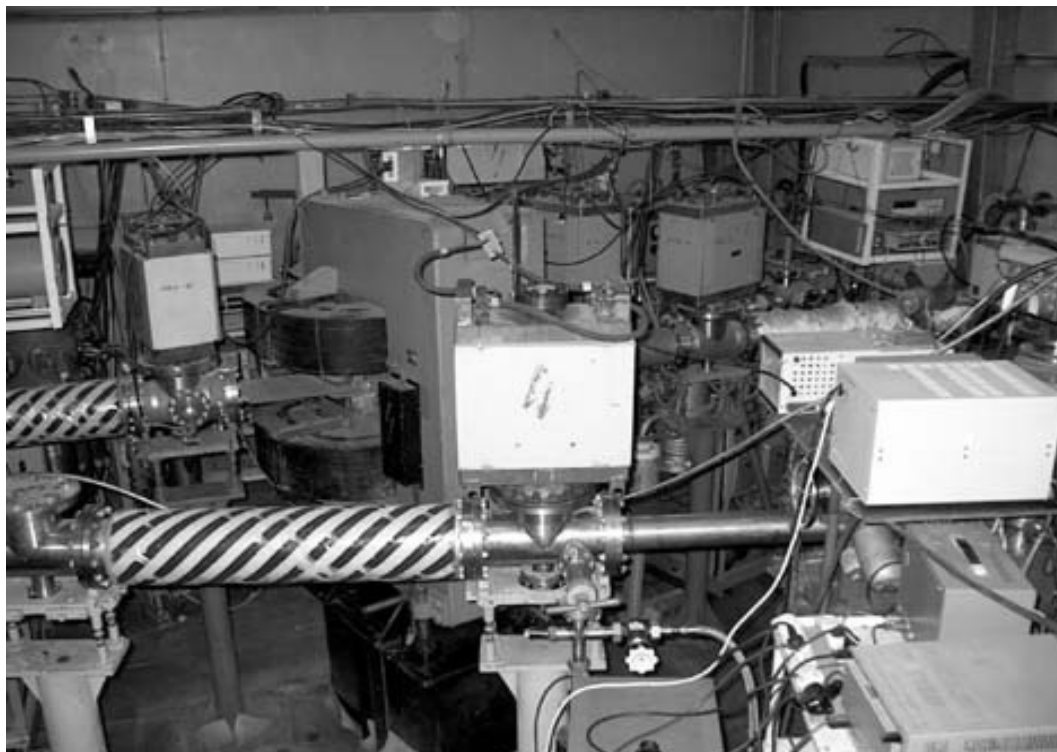
Экспериментальные измерения спектров ионолюминесценции объемных кристаллов фторида лития и фторида натрия (см. гл. 1) были проведены на экспериментальном канале ионолюминесценции, созданного на базе циклотрона Уральского государственного технического университета – УПИ (рис. 6.21).

Облучение образцов проводили при комнатной температуре пучком ионов азота N^{3+} с энергией 10 МэВ или ионов гелия He^+ с энергией 3 МэВ. Регистрация свечения осуществлялась с помощью полихроматора фирмы Oriel и ПЗС-линейки. Температура образцов, находящихся под пучком частиц, контролировалась с помощью термопары.

6.2.3. Результаты и обсуждение

Спектры ионолюминесценции кристаллов фторида лития и фторида натрия приведены на рис. 6.22–6.25. Кривые на рисунках пронумерованы в порядке возрастания дозы облучения. В подрисуночных подписях через дробную черту указаны количество ионов, попавших на образец, и сила тока пучка ионов.

а



б

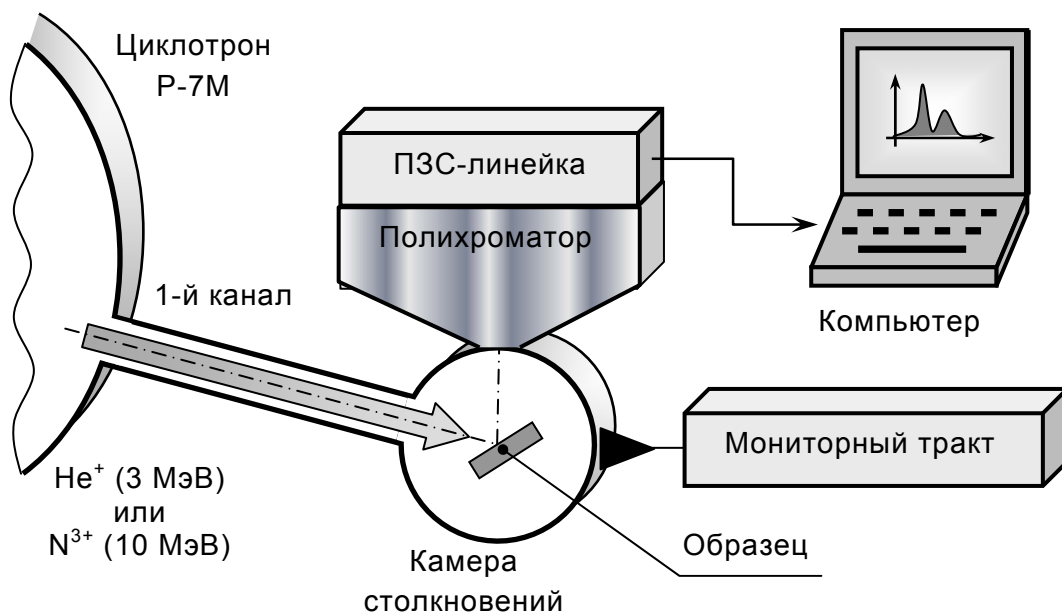


Рис. 6.21. Экспериментальный канал на базе циклотрона УГТУ–УПИ для измерения спектров ионOLUMИНЕСЦЕНЦИИ:
а – внешний вид; б – структурная схема

Рассмотрим подробно процесс эволюции возбуждений на примере кристалла LiF:Sc (рис. 6.22). Образец поставили под пучок с током 1,5 мкА, что привело к появлению свечения (рис. 6.22, кривая 1). По мере нагрева образца при неизменном токе пучка интенсивность свечения упала (рис. 6.22, кривые 2,3). Затем увеличили ток пучка до 6,5 мкА. Скорость образования F-центров и количество возбуждений при этом возросли, что повысило интенсивность свечения (рис. 6.22, кривые 4,5). Однако через некоторое время температура образца под действием пучка поднялась ещё выше (до 450 K) и дефекты стали отжигаться (рис. 6.22, кривые 6,7). Свечение прекратилось. Образец остудили до комнатной температуры и продолжили эксперимент. Подали сразу мощный пучок. Это привело к резкому возрастанию полосы свечения в области 600 нм (рис. 6.22, кривые 8–11). Но по мере прогрева интенсивность свечения снова упала (рис. 6.22, кривая 12). Таким образом, один и тот же пучок (током 6,5 мкА) приводил к совершенно разным спектрам свечения в зависимости от того, облучали образец после слабого пучка или нет. Следовательно, в эволюции возбуждений и агрегатных центров в кристаллах фторидов лития наблюдается эффект памяти дефектных состояний, связанный, как было показано выше, с процессами конкуренции и взаимопревращений дефектов. Важное значение в динамике накопления и взаимопревращения дефектов играет также нагрев облучаемого ионами образца.

Аналогичные процессы были обнаружены и в других исследованных кристаллах (рис. 6.22–6.25), где также проявились различные отклики системы на одно и то же воздействие. В частности, в кристалле NaF:Sc (рис. 6.24) при облучении слабым пучком свечение наблюдалось либо в области 415 нм (рис. 6.24, кривая 8), либо в области 600 нм (рис. 6.24, кривая 10) в зависимости от того, облучали предварительно образец мощным пучком или нет.

Примесь урана, которая дает сильную полосу свечения в спектрах рентгено- и катодолюминесценции, в спектрах ионолюминесценции практически не проявляется. Это подтверждает сделанное нами предположение, что подавляющая доля возбуждений в облучаемых ионами кристаллах связана с распадом и созданием радиационных дефектов.

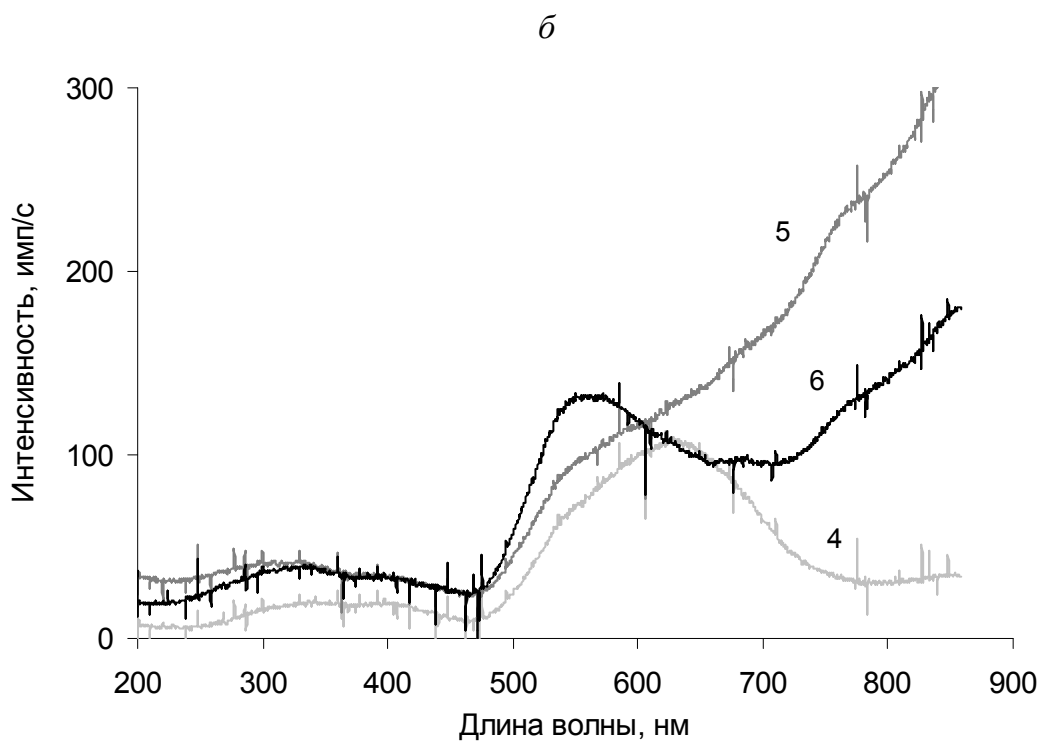
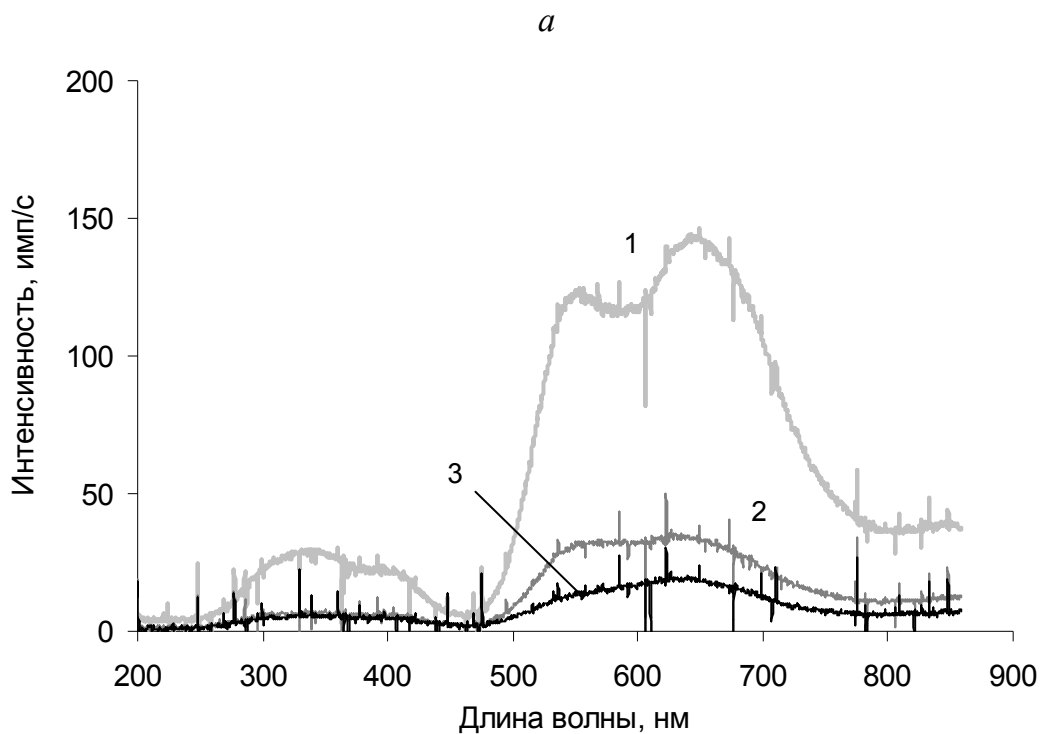
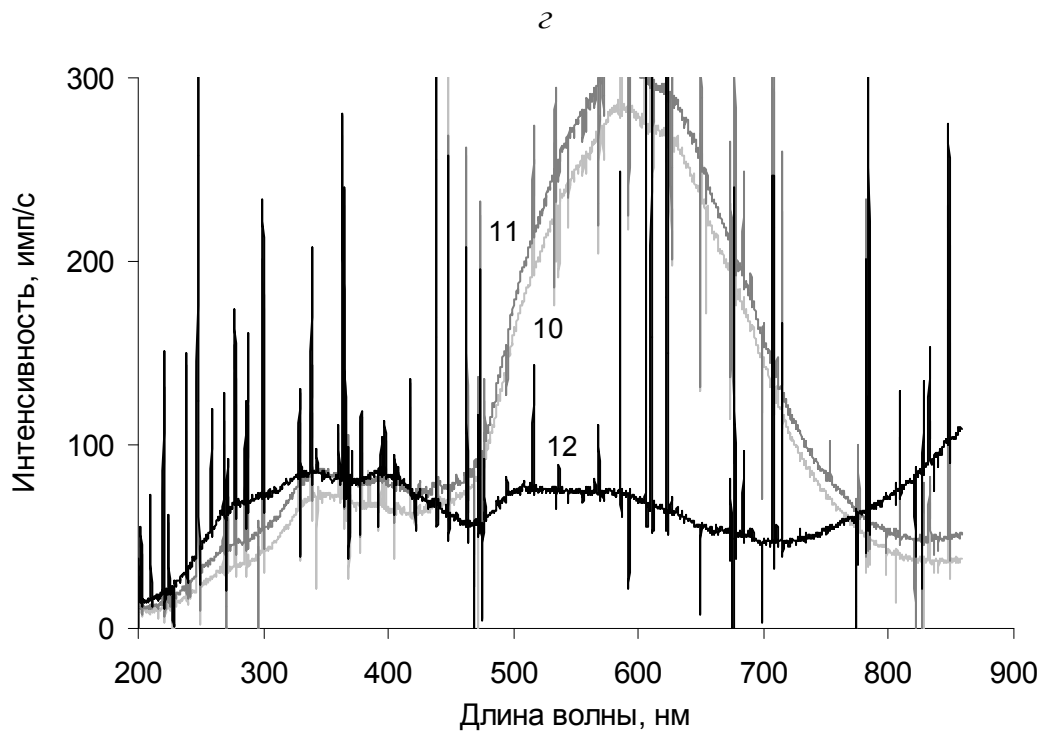
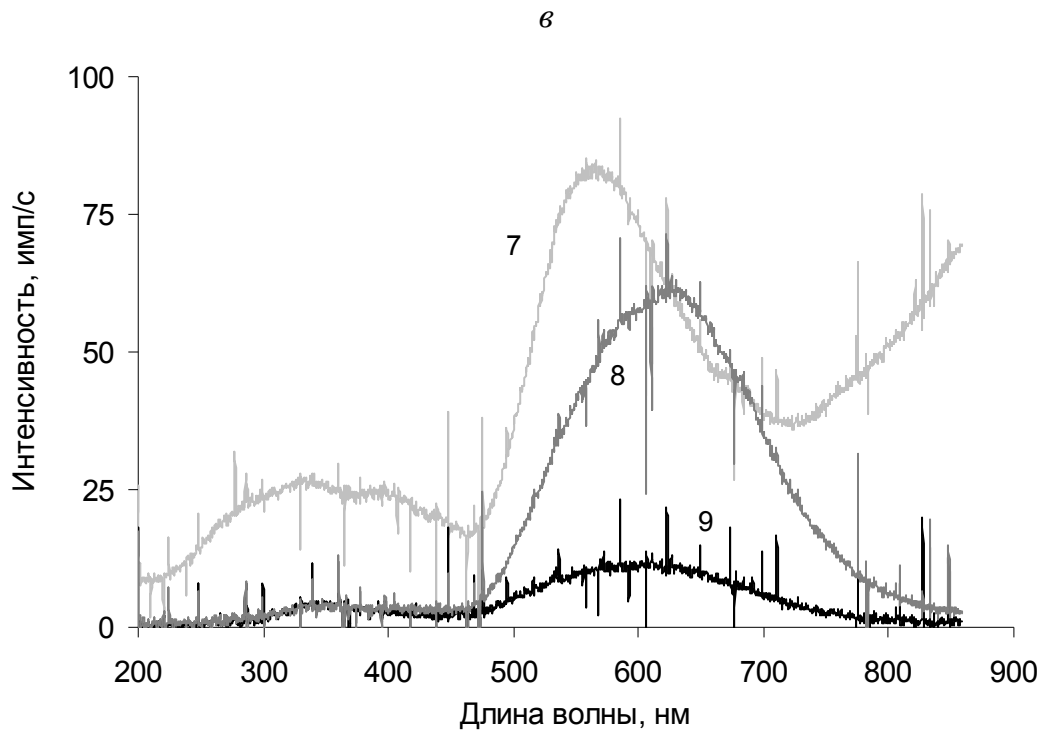


Рис. 6.22. Спектры ионolumинесценции LiF:Sc. Число ионов, $\times 10^6$ шт. / ток, мкА: 1 – 0,04/2,1; 2 – 0,2/2,1; 3 – 0,4/2,5; 4 – 0,8/5,5; 5 – 1,2/6,0; 6 – 1,4/6,0; 7 – 1,8/6,0; 8 – 2,6/1,1; 9 – 2,7/1,6; 10 – 7,0/6,0; 11 – 8,0/7,7; 12 – 8,2/8,0 (см. далее с. 200)



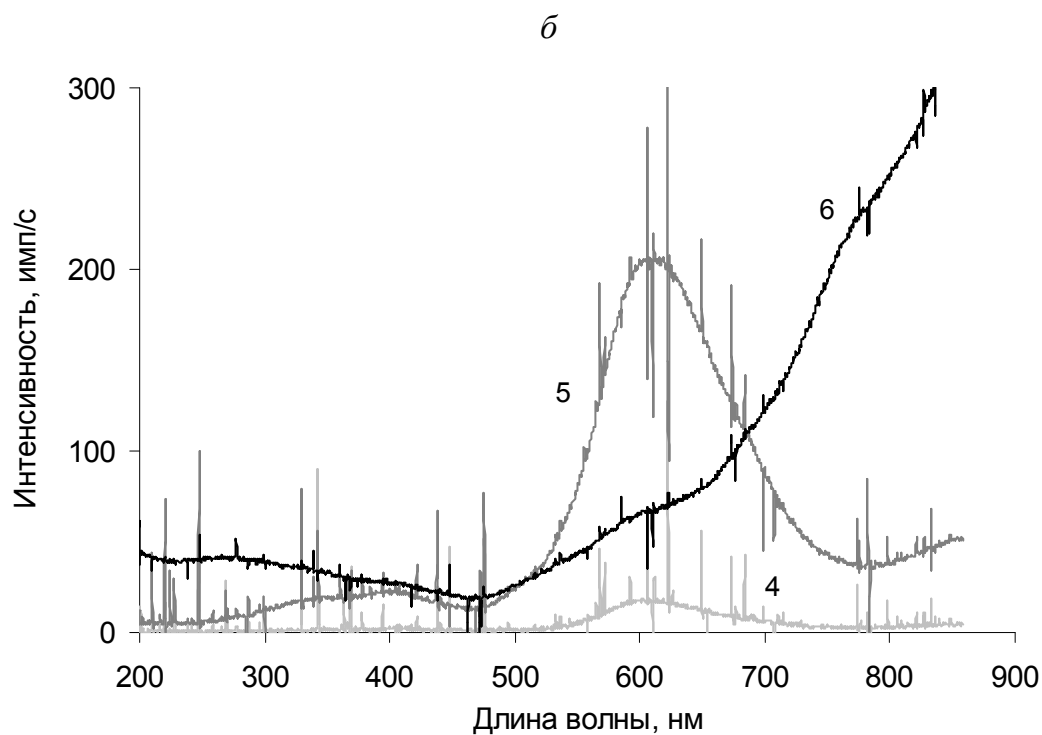
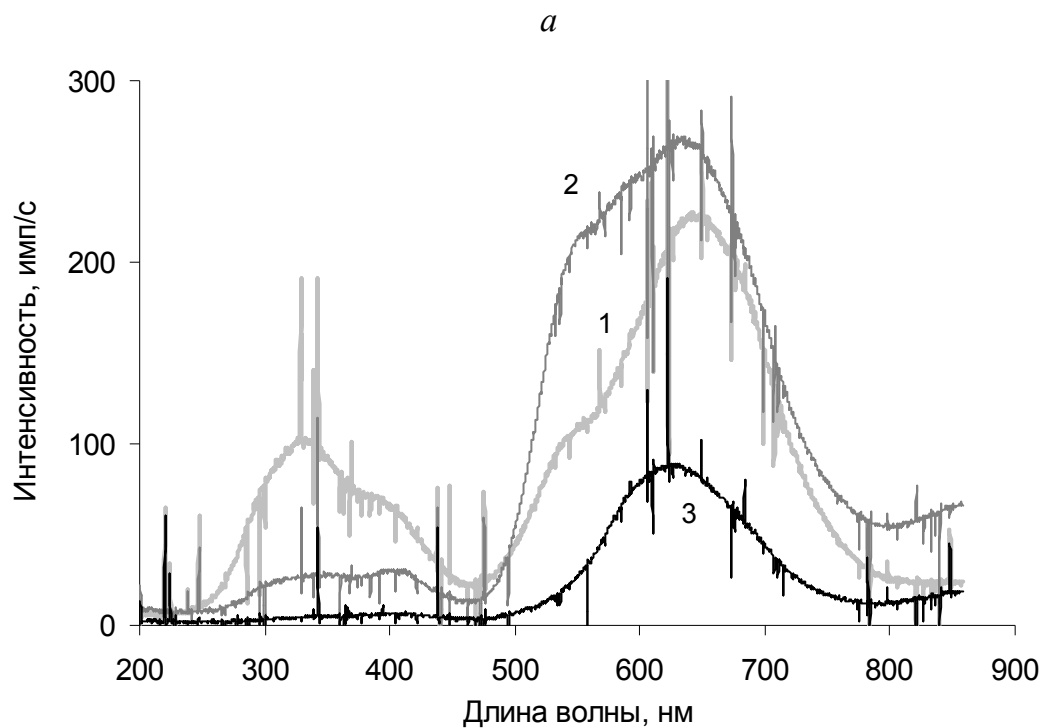


Рис. 6.23. Спектры ионolumинесценции LiF:U.
 Число ионов, $\times 10^6$ шт. / ток, мкА: 1 – 0,02/2,0; 2 – 0,2/1,0;
 3 – 1,0/1,0; 4 – 7,0/1,4; 5 – 8,0/3,0; 6 – 8,0/5,2

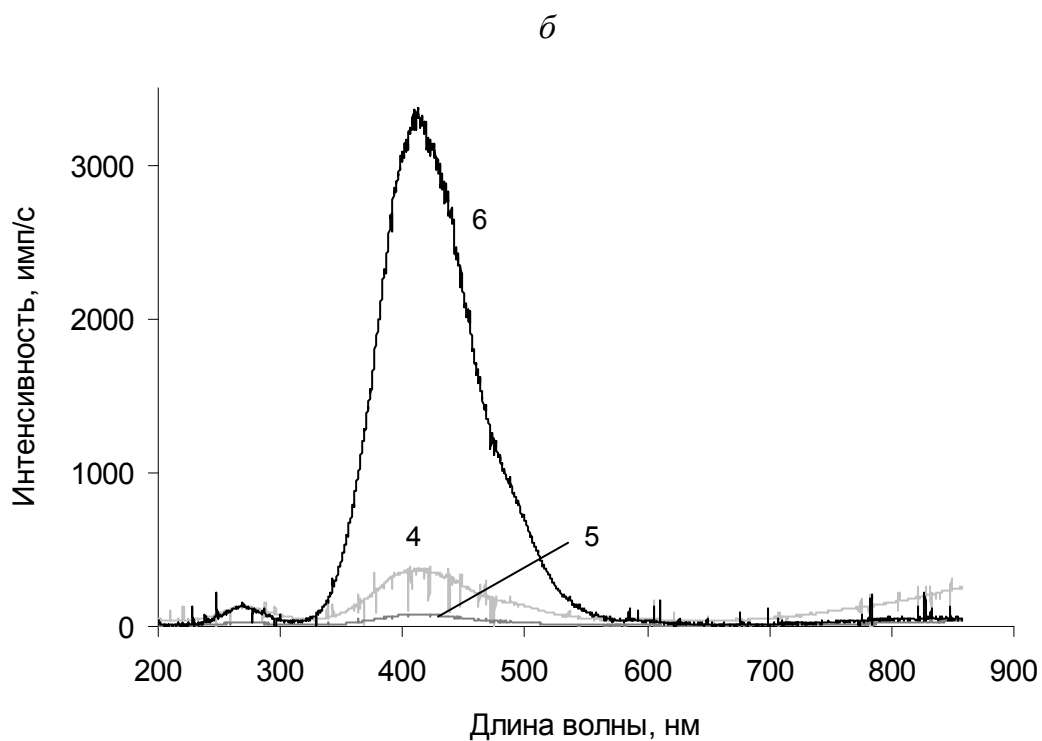
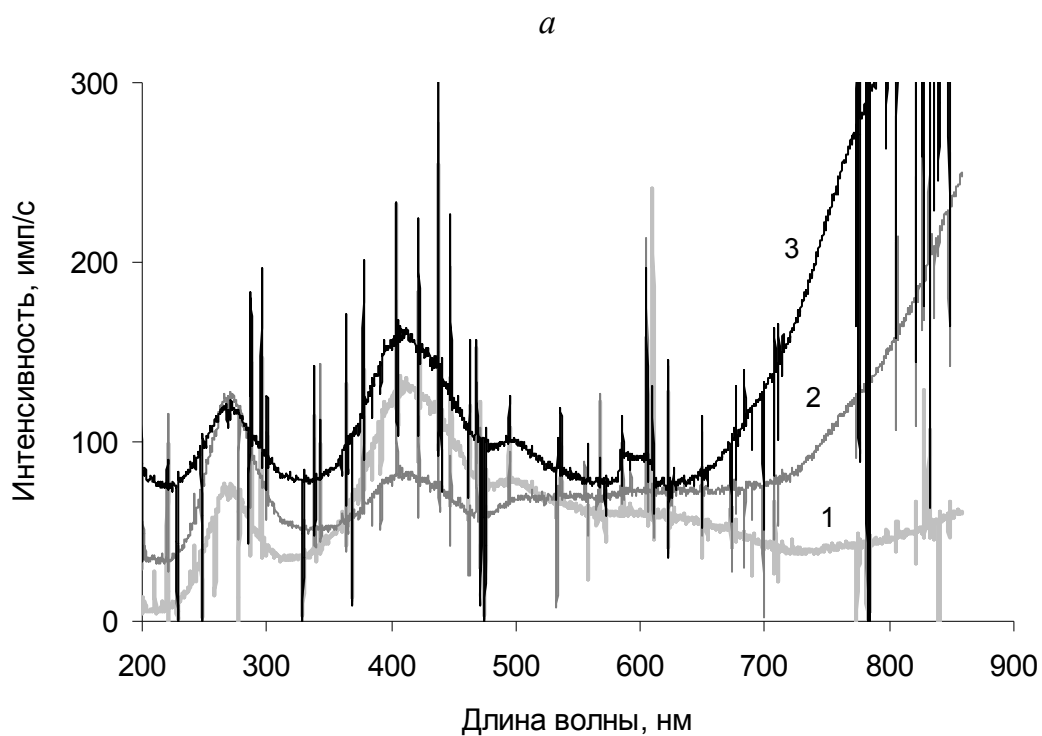
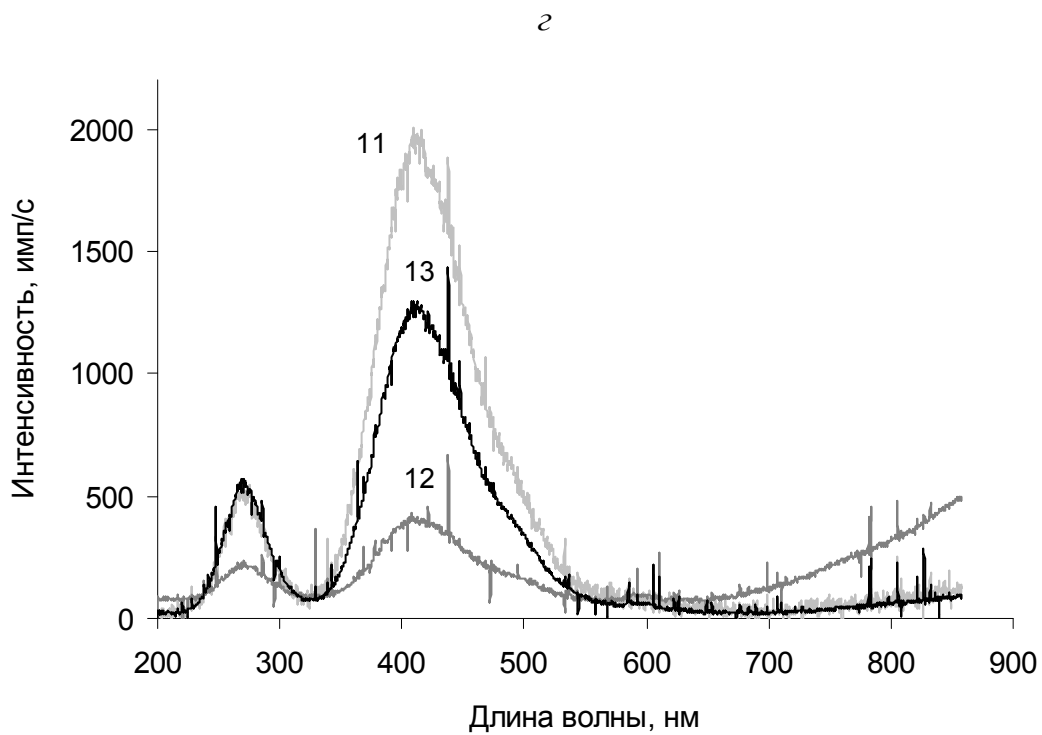
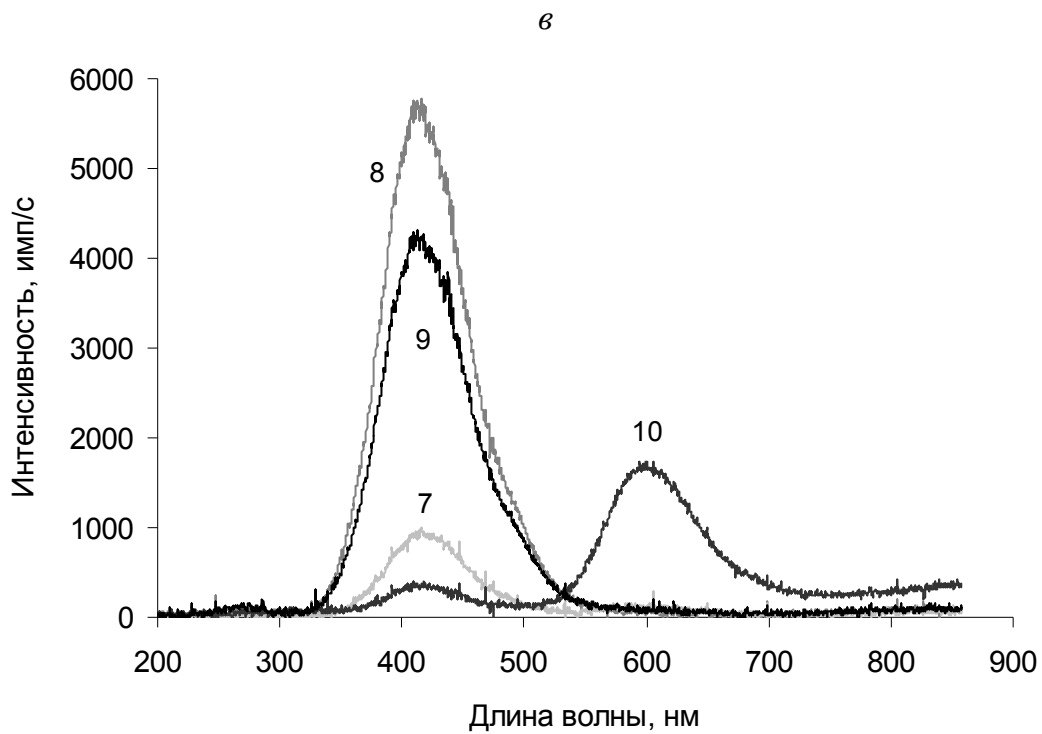


Рис. 6.24. Спектры ионолюминесценции NaF:Sc. Число ионов, $\times 10^6$ шт. / ток, мкА: 1 – 1,0/6,0; 2 – 1,2/6,4; 3 – 3,0/6,0; 4 – 5,0/8,0; 5 – 5,4/5,6; 6 – 6,5/1,5; 7 – 6,7/2,0; 8 – 7,5/1,5; 9 – 7,7/2,6; 10 – 8,0/3,3; 11 – 8,4/4,0; 12 – 9,5/6,0; 13 – 14,0/6,2 (см. далее с. 204)



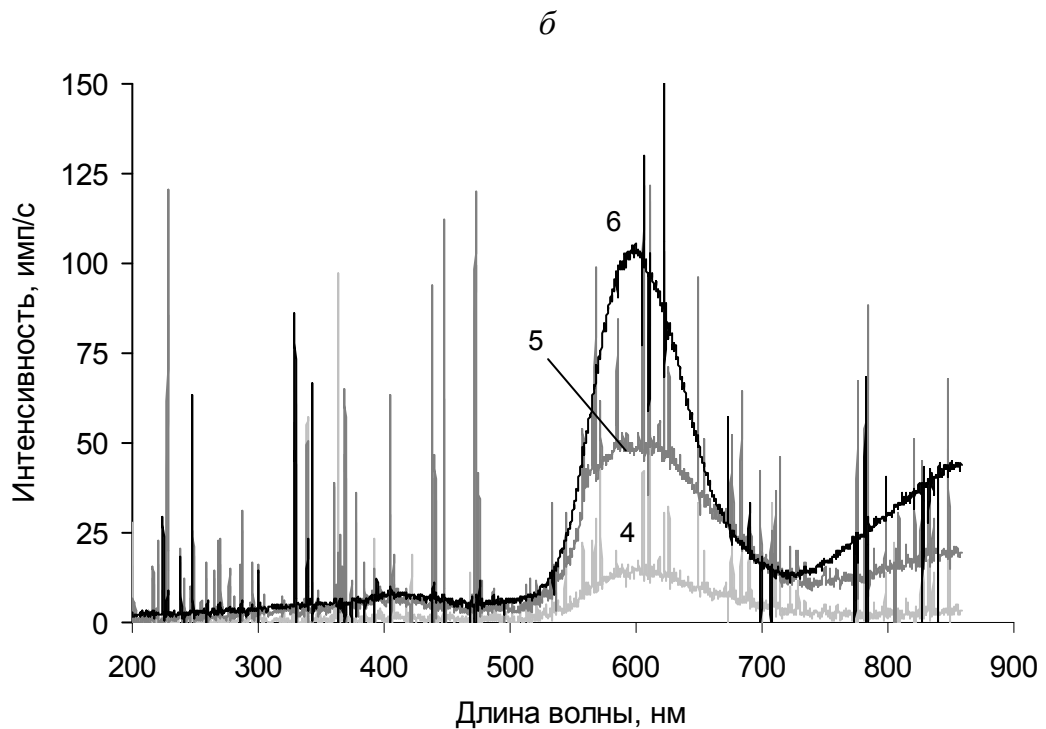
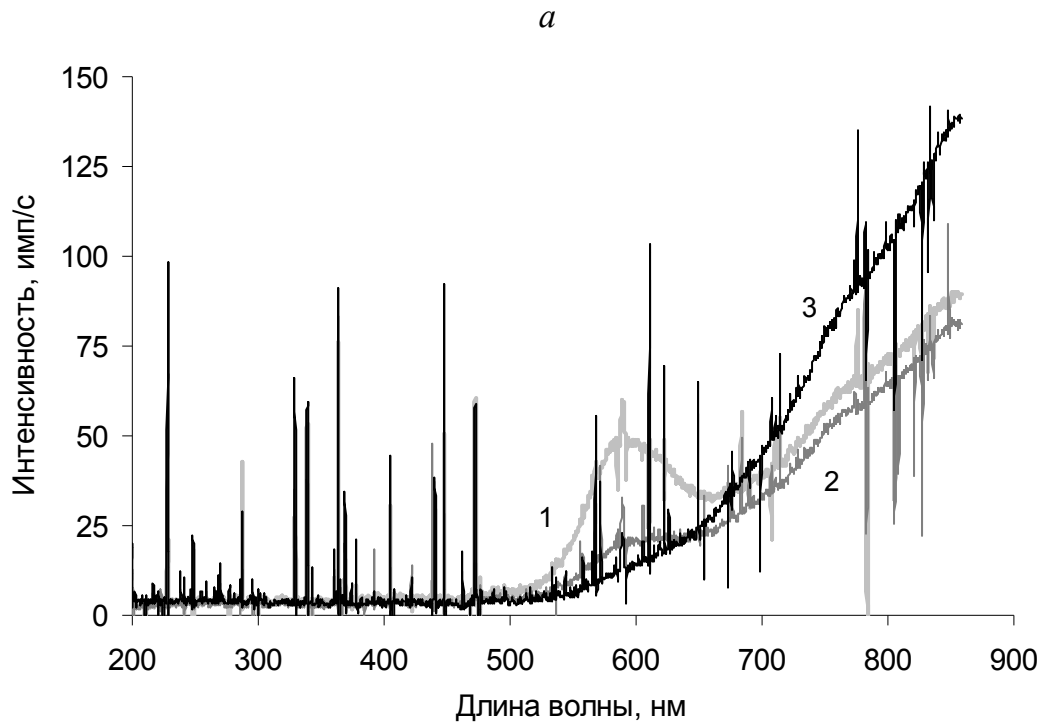


Рис. 6.25. Спектры ионolumинесценции NaF:U.
 Число ионов, $\times 10^6$ шт. / ток, мкА: 1 – 3,8/4,5; 2 – 4,8/4,5;
 3 – 6,8/4,5; 4 – 7,5/0,2; 5 – 7,7/6,0; 6 – 15,5/3,0

6.3. Практическое применение

6.3.1. Гетероструктуры

Уникальные сцинтилляционно-оптические и радиационно-оптические свойства кристаллов фторида лития и фторида натрия, формируемые пучками быстрых ионов, могут быть использованы при создании лазерных сред, элементов оптоэлектроники, светофильтров, а также сцинтилляционных радиационных детекторов нового поколения. Учитывая, что эффективные атомные номера соединений LiF и NaF близки соответственно к эффективным атомным номерам биологической и костной ткани, материалы на основе кристаллов LiF NaF являются особенно перспективными для создания тканеэквивалентных детекторов.

В качестве основы в таких устройствах предлагается использовать поверхностные планарные или волоконные гетероструктуры (слоистые структуры), получаемые путем облучения объемных или волоконных кристаллов LiF и NaF пучками ионов. Слоистость возникает за счет образования в процессе облучения модифицированного приповерхностного слоя, толщина которого определяется глубиной проникновения ионов в вещество и составляет несколько микрон. Свойства модифицированного слоя существенно отличаются от свойств остального объема кристалла и зависят от режимов облучения. Последние подбираются на основании изложенных выше представлений об ионостимулированной эволюции радиационных дефектов.

Нами были разработаны способы получения гетероструктур на базе кристаллов LiF и NaF с красным спектром свечения, пригодные для применения в качестве высокоэффективных сцинтилляционных датчиков ионизирующих излучений, работающих совместно с фотодиодными регистраторами. Спектры ионOLUMИЕНСценции этих гетероструктур показаны на рис. 6.26.

На базе заготовок в виде волоконных кристаллов могут быть получены волоконные гетероструктуры, пригодные для создания устройств многоцелевого назначения, например таких, как терминальные датчики и системы радиационного мониторинга, комплексы неразрушающего контроля, совместимые с волоконными линиями связи.

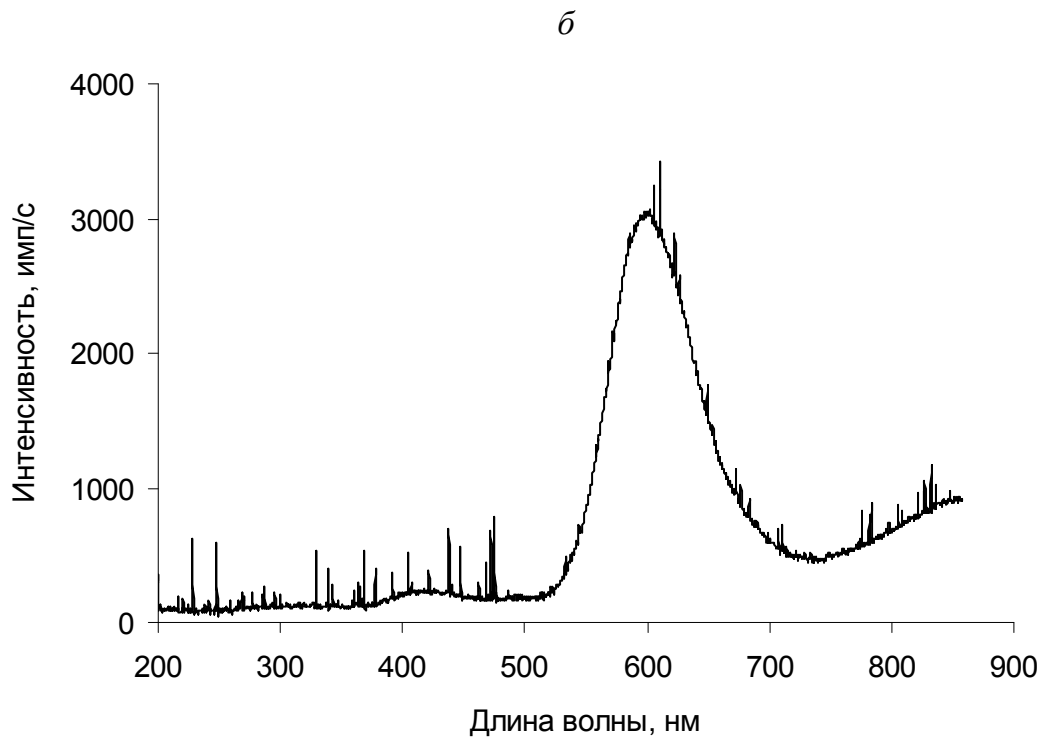
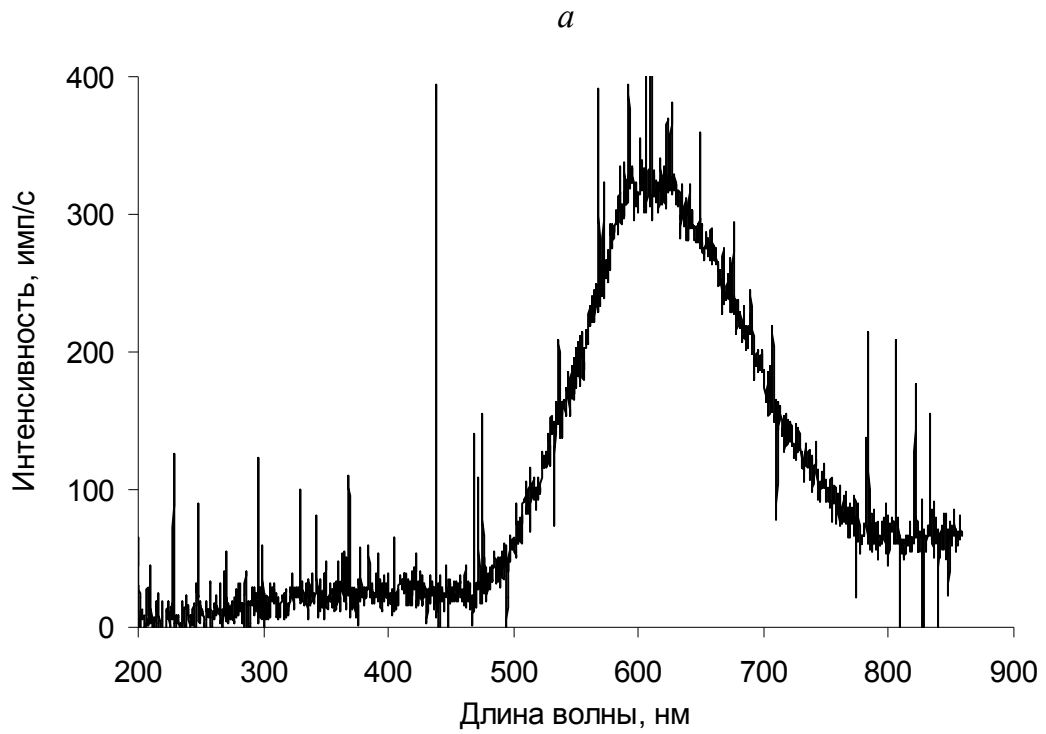


Рис. 6.26. Спектры ионolumинесценции гетероструктур на базе кристаллов LiF:Sc (*а*) и NaF:Sc (*б*)

Для этого заготовке-волокну придают вращение вокруг своей оси и помещают облучаться под пучок ионов, направленный перпендикулярно оси вращения (рис. 6.27).

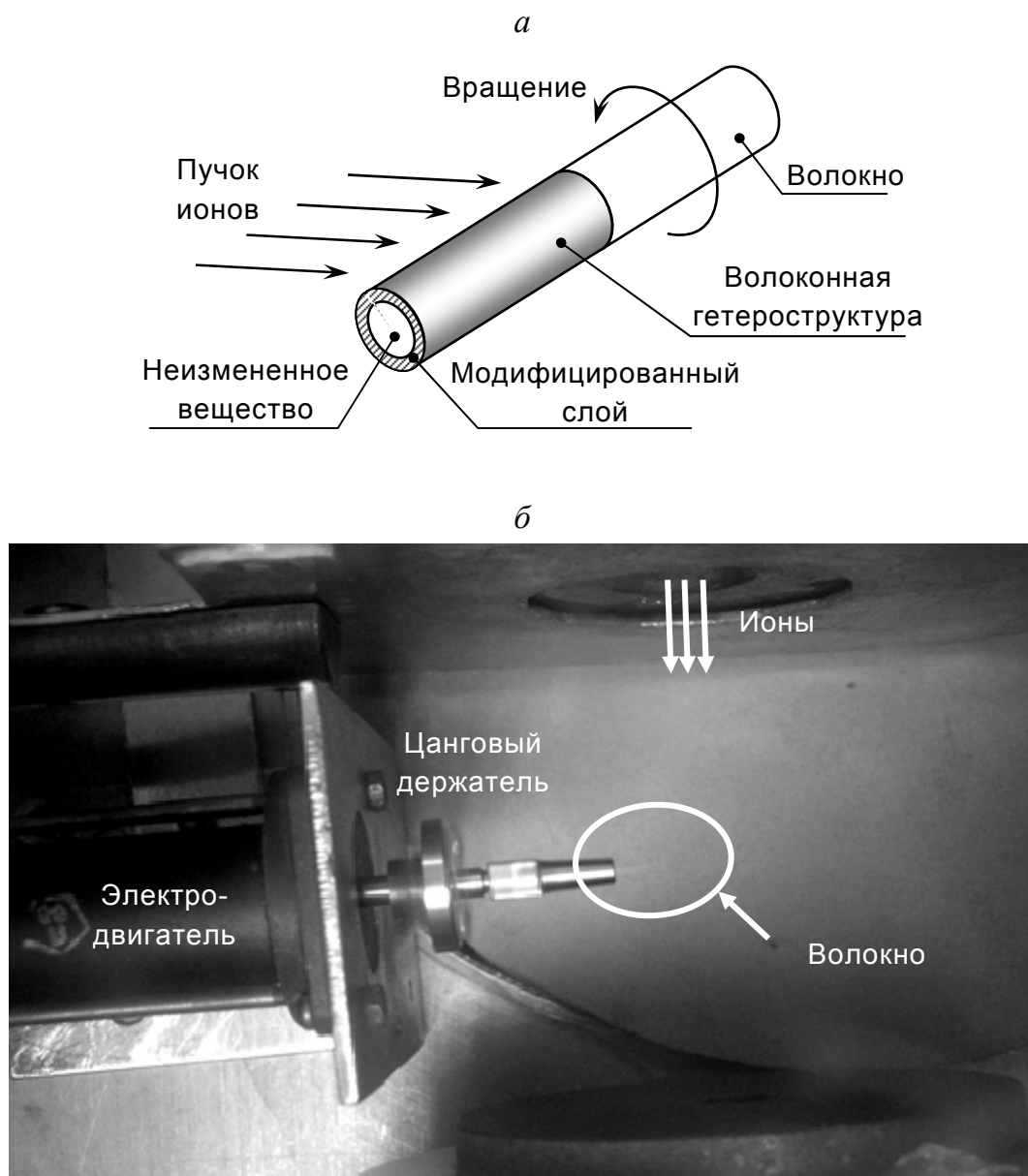


Рис. 6.27. Получение волоконных гетероструктур путем ионного облучения волоконных кристаллов: а – схема; б – установка

Во время облучения заготовки за счет ее вращения вся ее боковая (цилиндрическая) поверхность подвергается воздействию ионного пучка, который модифицирует последнюю. За счет того, что пучок ионов полностью поглощается в приповерхностном слое толщиной в не-

сколько микрон, ионы не проникают во внутреннюю часть волокна – она остается практически нетронутой. Таким образом формируется волоконная гетероструктура (рис. 6.28) [322–325, 329–333, 348, 358, 391].

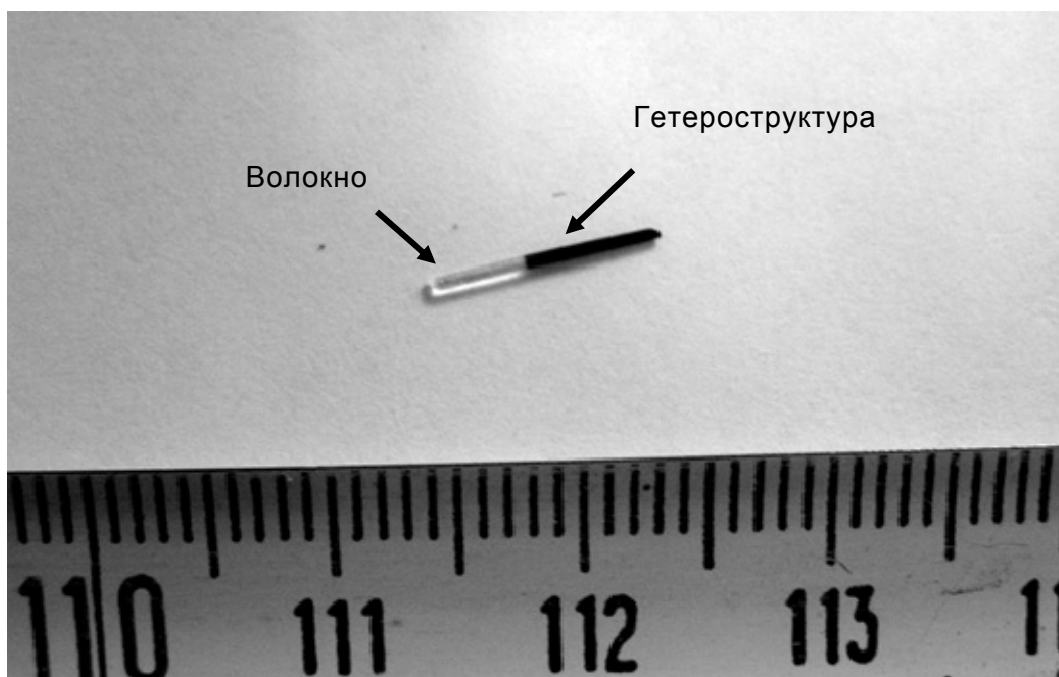


Рис. 6.28. Волоконная гетероструктура

6.3.2. Сцинтилляционные экраны

На базе поверхностно-модифицированных кристаллов фторида лития и фторида натрия нами был предложен [398] метод получения сцинтилляционных экранов с микронным пространственным разрешением (рис. 6.29). В результате облучения кристалла фторида лития или фторида натрия ионным пучком через радиационно-стойкую маску в виде металлической сетки (например, танталовой, титановой, латунной) с заданными микронными размерами ячеек (от 6–10 мкм и выше) на поверхности кристалла образуются сцинтилляционные ячейки – области с высоким содержанием центров люминесценции. Размер ячеек соответствует шагу металлической радиационно-стойкой сетки. Дискретная структура приповерхностного сцинтилляционного слоя обеспечивает высокое пространственное разрешение, что объясняется тем, что свечение одной из сцинтилляционных ячеек практически не возбуждает свечение соседних. В случае же сплошных сред свечение, воз-

никнув в некоторой точке, может распространиться на значительную область поверхности, с чем и связаны сложности создания экранов высокого разрешения на базе объемных сцинтилляторов.

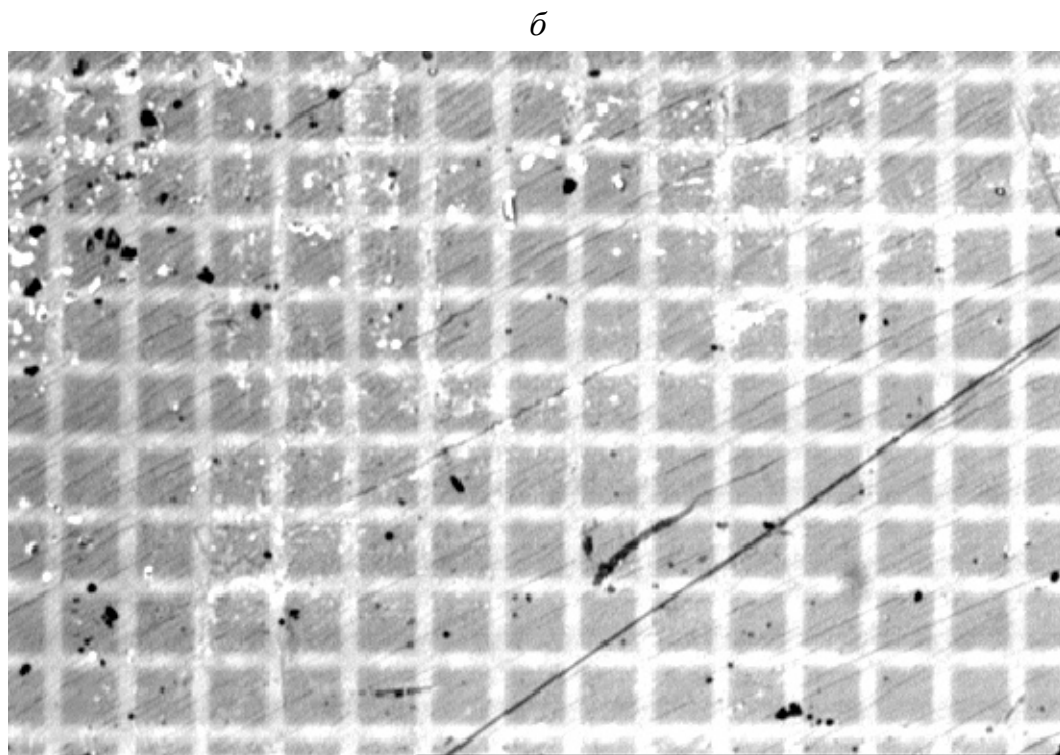
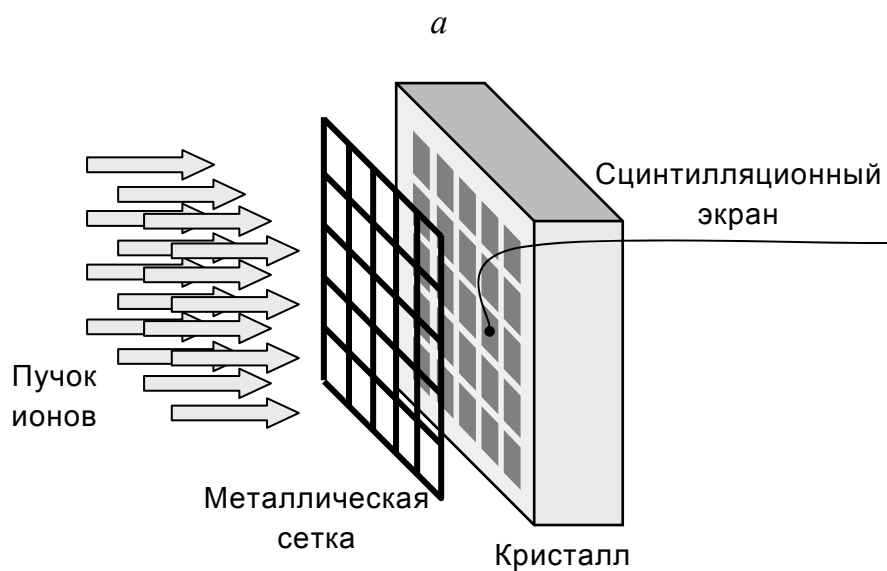


Рис. 6.29. Сцинтилляционный экран:
а – схема получения; *б* – фотография, сделанная
 на оптическом микроскопе Ю. Р. Яковлевым
 (период расположения сцинтилляционных ячеек – 35 мкм)

Для повышения световыхода предлагается [399] делать экраны двуслойными (рис. 6.30, *а*). При этом слои должны быть расположены в параллельных плоскостях со смещением относительно друг друга так, чтобы сцинтилляционные ячейки одного слоя перекрывали несцинтиллирующие промежутки между ячейками другого слоя.

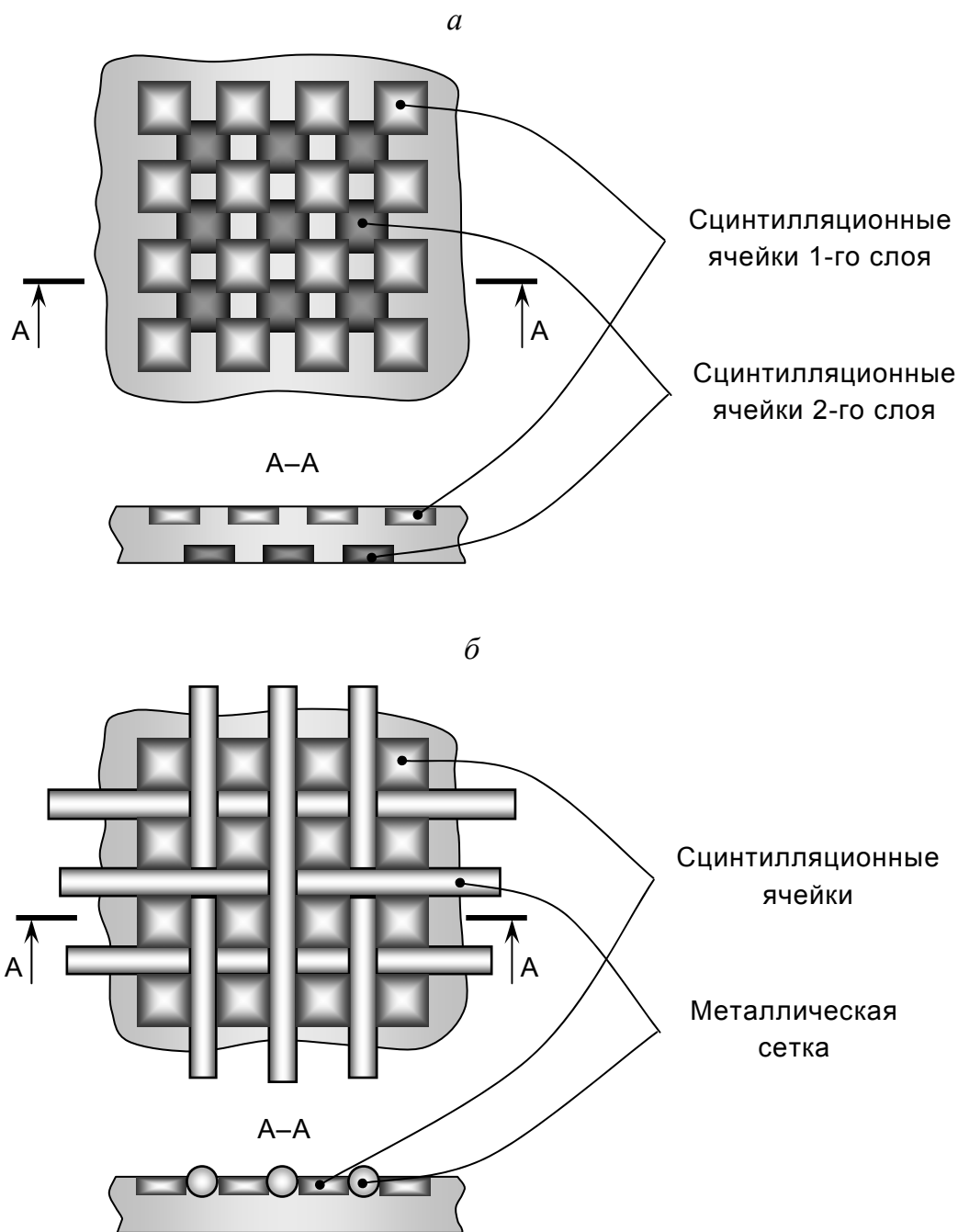


Рис. 6.30. Сцинтилляционный экран с повышенной:
а – интенсивностью свечения; б – радиационной стойкостью

Для лучшего оптического разделения сцинтилляционных ячеек и увеличения радиационной стойкости детектора предлагается [403] вживлять в кристалл перед облучением металлическую радиационно-стойкую сетку (рис. 6.30, б).

6.3.3. Светофильтры

Предложен способ изготовления инфракрасных светофильтров [405], поглощающих видимое излучение и пропускающих коротковолновое и длинноволновое ближнее инфракрасное излучение и предназначенных для защиты инфракрасных датчиков от паразитных помех, вызываемых излучением видимого диапазона. Суть способа заключается в облучении кристалла NaF пучком ионов гелия, приводящем к интенсивному окрашиванию его приповерхностного слоя в связи с созданием в нем высокой концентрации центров окраски, обеспечивающих поглощение излучения в видимом диапазоне спектра, и сохранением прозрачности в ближнем ИК-диапазоне 0,8–12 мкм (рис. 6.31).

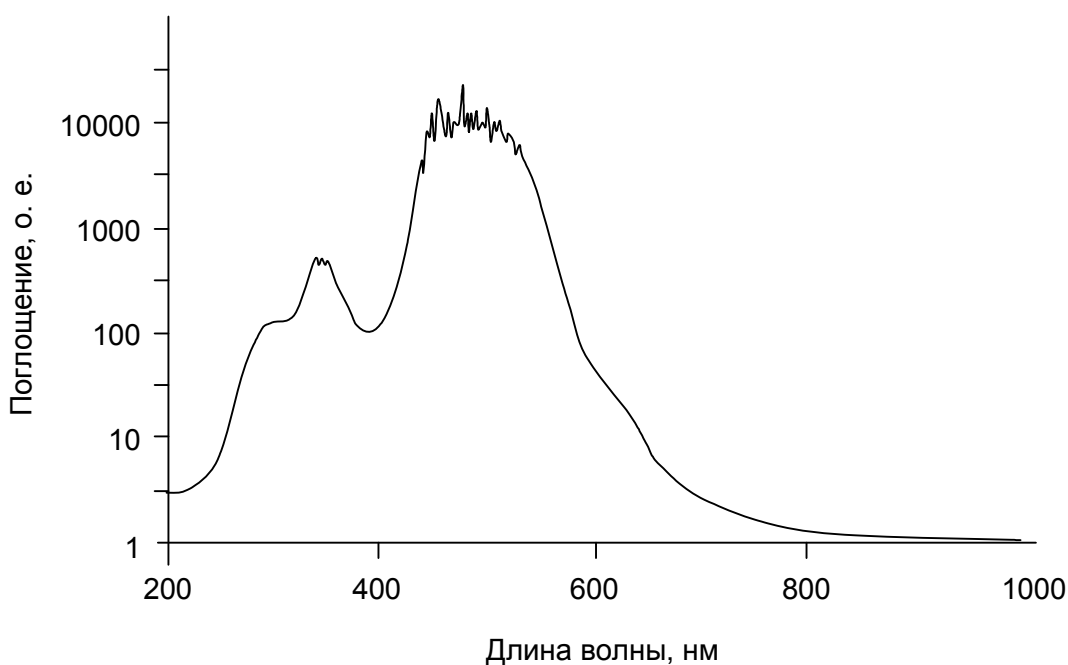


Рис. 6.31. Спектр поглощения светофильтра

Глава 7

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Как было показано в предыдущих главах, температура кристалла в процессе облучения пучками ионизирующих излучений в значительной степени влияет на накопление дефектов и эволюцию возбуждений. Однако повышенная температура образца способна стимулировать выделение энергии, запасенной в кристалле в результате облучения, и после воздействия радиации.

В главе рассмотрены термостимулированные процессы в кристаллах фторида лития и фторида натрия, такие как термостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ) и термостимулированная люминесценция (ТСЛ), возникающие при нагреве до 800 К образцов, подвергнутых воздействию ионизирующих излучений при комнатной температуре. Представлены теоретические модели ТСЭЭ и ТСЛ, описан экспериментальный комплекс для их измерения, приведены результаты экспериментальных исследований термостимулированных процессов, объяснено смещение положения пиков ТСЛ относительно пиков ТСЭЭ. Впервые обнаружено явление с признаками термостимулированной взрывной электронной эмиссии (ТВЭЭ) в диэлектриках, проявляющееся в кристаллах с определенным примесным составом. Дана интерпретация этого эффекта с учетом модели центров взрывной эмиссии (эктонов) *Г. А. Месяца* [508]. Описано практическое применение термостимулированных свойств кристаллов LiF и NaF.

7.1. ТСЭЭ- и ТСЛ-процессы

7.1.1. Общие представления

Классические представления о механизмах термостимулированных процессов (модель *Бохуна – Нассенштейна* [509, 510]) сводятся к явлению термоионизации дефектных уровней в запрещенной зоне (ловушек) и возникновению электронов проводимости при нагреве образца. Эти электроны имеют разброс по энергиям, описываемый распределением *Максвелла – Больцмана* (рис. 7.1). Часть из них обладает настолько высокой энергией («хвост Максвелла»), что оказывается абсолютно свободной, т. е. выходит из кристалла (ТСЭЭ). А другая часть возвращается в валентную зону с испусканием кванта света (ТСЛ).

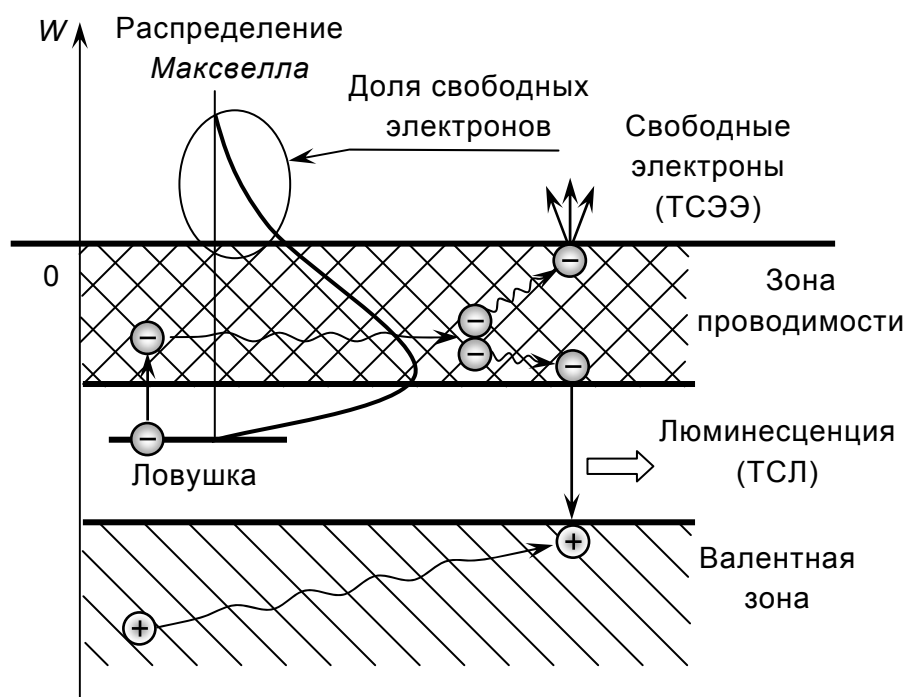


Рис. 7.1. Классическая интерпретация ТСЭЭ и ТСЛ

Однако модель *Бохуна – Нассенштейна* не учитывает, что физический выход электронов (ТСЭЭ) из кристалла возможен только на поверхности последнего и не все электроны с положительной энергией (рис. 7.1) способны покинуть образец, поскольку некоторые из них, мигрируя к поверхности, растратят свою избыточную энергию и оста-

нутя в кристалле. Более того, не каждый электрон, достигший поверхности, способен преодолеть ее потенциальный барьер. Таким образом, классический подход требует дополнения в виде конкретизации механизмов переноса носителей заряда к поверхности и их эмиссии.

Предлагаемая нами модель термостимулированных процессов строится на предположении существования в пределах кристалла электронных и ионных возбуждений, представляющих собой соответственно электронно-дырочные и ион-ионные или ион-вакансионные пары, отличающиеся высокой подвижностью и способные переносить энергию, запасенную в кристалле во время предварительного облучения к его поверхности и распадаться на ней. Рассмотрим подробнее ТСЭЭ- и ТСЛ-эффекты, обусловленные электронными и ионными возбуждениями.

1. Электронные возбуждения

В эмиссионном процессе с участием электронных возбуждений можно выделить три стадии [511]:

- генерацию подвижного возбуждения;
- миграцию возбуждения к поверхности;
- распад возбуждения и выход экзоэлектрона.

Формирование подвижного возбуждения происходит за счет термически активированного перехода электрона в зону проводимости. Поскольку значение величины $k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура образца, даже при сравнительно высоких температурах значительно меньше ширины запрещенной зоны кристаллов LiF и NaF, основные переходы, ответственные за ТСЭЭ-процессы, в них происходят с дефектных уровней, расположенных недалеко от дна зоны проводимости – так называемых ловушек. Интенсивность генерации электронных возбуждений пропорциональна концентрации ловушек, захвативших в процессе облучения электрон [512]. Поскольку в кристалле существуют и незаполненные (эмиссионно-неактивные) ловушки, на них возможен перезахват электронов с эмиссионно-активных ловушек, понижающий интенсивность генерации электронных возбуждений. Перезахват осуществляется только в случае близкого пространственного расположения дефектов (рис. 7.2).

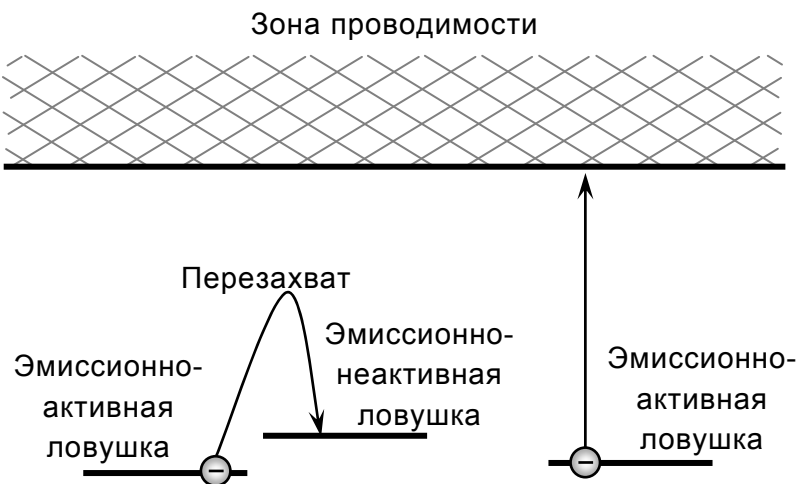


Рис. 7.2. Термическая генерация электронных возбуждений

Поскольку электроны в зоне проводимости подчиняются распределению *Максвелла – Больцмана*, то плотность тока их генерации $j_{\text{ген}}$ описывается законом [508]:

$$j_{\text{ген}} = j_0 T_e^2 \exp\left(-\frac{eW_{\text{л}}}{k_B T_e}\right), \quad (7.1)$$

где T_e – температура в области выхода электрона; $W_{\text{л}}$ – глубина ловушки; j_0 – константа; k – постоянная *Больцмана*. При этом концентрация электронов проводимости $C_{\text{ген}}$ равна

$$C_{\text{ген}} = C_0 \exp\left(-\frac{eW_{\text{л}}}{k_B T_e}\right), \quad (7.2)$$

где C_0 – константа. Термически созданные электроны проводимости мигрируют к поверхности кристалла под действием внешнего электрического поля (при измерениях кривых ТСЭЭ между образцом и регистратором экзоеlectронов для улучшения сбора заряда прикладывают напряжение $\sim 100\text{--}600$ В). Скорость миграции электронов v_e зависит от их подвижности μ_e :

$$v_e = \mu_e E_e, \quad (7.3)$$

где E_e – величина электрического поля в диэлектрике.

Тогда плотность тока миграции $j_{\text{мигр}}$ равна

$$j_{\text{мигр}} = C_{\text{ген}} e \mu_e E_e. \quad (7.4)$$

Количество заряда, пришедшего к поверхности, определяется тем из двух токов $j_{\text{ген}}$ или $j_{\text{мигр}}$, который имеет меньшее значение. Сравнение формул (7.1), (7.2) и (7.4) позволяет установить критерий ограничения тока за счет процессов миграции или генерации электронов проводимости. В частности, если $j_{\text{ген}} < j_{\text{мигр}}$, то

$$E_e > \frac{j_0}{C_0 e \mu_e} T_e^2. \quad (7.5)$$

Таким образом, поток электронов $j_{\text{внутр}}$ к поверхности может быть записан как

$$j_{\text{внутр}} = \begin{cases} j_0 T_e^2 \exp\left(-\frac{eW_{\text{л}}}{k_B T_e}\right), & \text{если } \frac{E_e}{T_e^2} > \frac{j_0}{C_0 e \mu_e}; \\ C_0 e \mu_e E_e \exp\left(-\frac{eW_{\text{л}}}{k_B T_e}\right), & \text{если } \frac{E_e}{T_e^2} < \frac{j_0}{C_0 e \mu_e}. \end{cases} \quad (7.6)$$

Выражение (7.6) справедливо при бесконечном количестве электронов на ловушках. Однако концентрация эмиссионно-активных дефектов ограничена и определяется исходным количеством возбуждений, созданных в процессе предварительного облучения образца:

$$j_{\text{внутр}} = \begin{cases} j_0 T_e^2 \exp\left(-\frac{eW_{\text{л}}}{k_B T_e}\right) f, & \text{если } \frac{E_e}{T_e^2} > \frac{j_0}{C_0 e \mu_e}; \\ C_0 e \mu_e E_e \exp\left(-\frac{eW_{\text{л}}}{k_B T_e}\right) f, & \text{если } \frac{E_e}{T_e^2} < \frac{j_0}{C_0 e \mu_e}, \end{cases} \quad (7.7)$$

где f – функция, учитывающая опустошение ловушек, перезхват электронов, а также изменение количества концентрации ловушек в результате термоэмиссии. Значение f пропорционально начальной концентрации ловушек различного типа и зависит от запасенной на них энергии.

Рассматривая распространение электронов в среде как движение волнового пакета, можно описать их рассеяние на внутренних дефектах [513] и на поверхности кристалла [514], используя квантово-механический подход (прохождение частицы над потенциальным барьером).

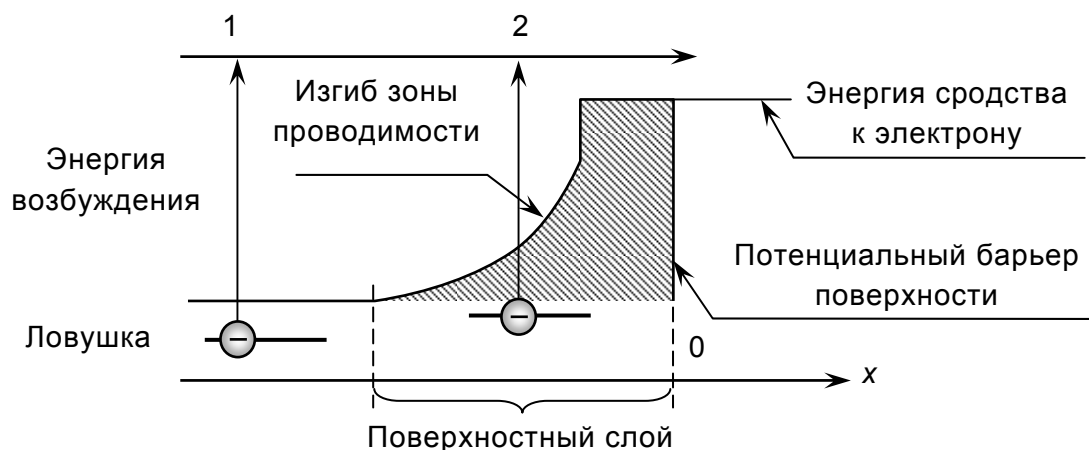


Рис. 7.3. Задача о прохождении электрона над потенциальным барьером без (1) и с (2) возмущением

Решение ищется в рамках теории возмущений с учетом изгиба электронных зон, которые, собственно, и играют роль возмущения. Точные решения невозмущенной задачи получают сшиванием в точке $x = 0$ параметров плоских волн. Их волновые функции и энергии хорошо известны [515]. Полная вероятность $\Psi_{\text{прох}}$ прохождения поверхности в случае возмущения рассчитана в работе [514]. Выражение для $\Psi_{\text{прох}}$ имеет громоздкий вид и в настоящей работе не приводится. Вместо этого для описания вероятности выхода экзоелектрона предлагается «оптическая» модель, построенная на предположении полного отражения электрона от поверхности внутрь в том случае, если он подходит к ней под углом, превышающим некое критическое значение (рис. 7.4). Эта модель не противоречит выводам, сделанным в работе [514], однако позволяет наглядно представить процессы выхода экзоелектронов.

При этом очевидным является тот факт, что состояние поверхности в значительной степени определяет интенсивность выхода экзоелектронов из кристалла, а также наиболее вероятные точки эмиссии. В частности, на мироостриях поверхности за счет многократных внутренних отражений возможно накопление значительного количества

электронов. Высокие объемные концентрации электронов на микроостриях способны стимулировать срыв (кратковременный лавинообразный поток) заряда с них. Причем если концентрация достигает очень высоких значений, то поток вылетающих электронов существенно повышает локальную температуру образца в месте разряда (т. е. на микроострии), доводя материал диэлектрика на острие до кипения, в результате чего происходит локальный разрыв кристаллических связей и выброс материала образца. Особенности влияния микроострий на эмиссионные процессы подробно рассмотрены в работе Г. А. Месяца [508].

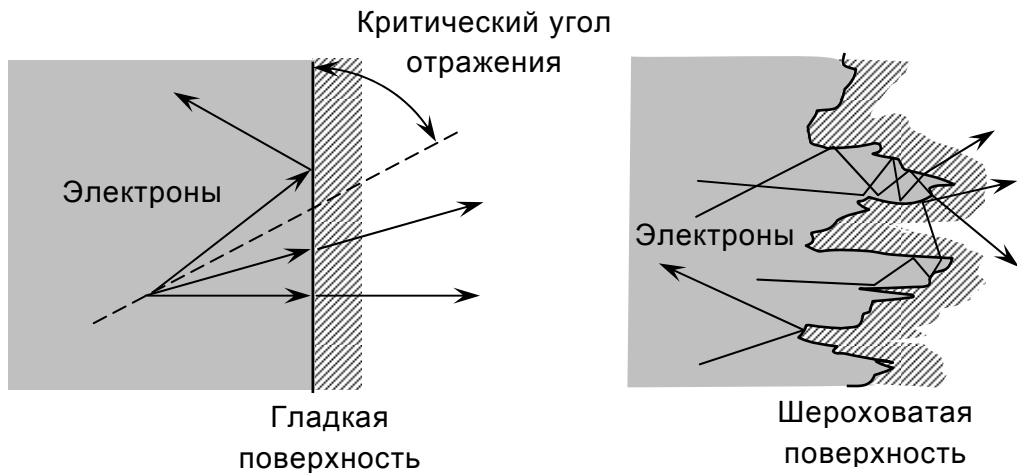


Рис. 7.4. Прохождение электронов через поверхность кристалла

Средний ток экзоэмиссии с поверхности, связанный с электронными возбуждениями $\langle j_e \rangle$, может быть определен как

$$\langle j_e \rangle = \Psi_{\text{прох}} j_{\text{внутр}} \quad (7.8)$$

Спектры ТСЛ при электронных возбуждениях описываются формулой, аналогичной (5.25), но интенсивность генерации определяется только температурой образца и запасенной энергией:

$$J_{\text{ген}} \sim \frac{j_{\text{внутр}} k_B T}{e \langle I \rangle}, \quad (7.9)$$

где k_B – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; $\langle I \rangle$ – средняя энергия ионизации вещества.

Интенсивность люминесценции равна

$$J_{\text{люм}} = \chi_{\text{люм}} (J - J_{\text{ген}} - J_{\text{зах}} - J_{\text{диф}}) \approx \chi_{\text{люм}} (J - J_{\text{ген}}), \quad (7.10)$$

где $\chi_{\text{люм}}$ – доля распадов возбуждений, сопровождающаяся люминесценцией; J – интенсивность накопления возбуждений в локальных дефектных областях образца; $J_{\text{зах}}$ – интенсивность миграции и захвата возбуждения на локальном дефекте (центре свечения); $J_{\text{диф}}$ – интенсивность диффузии возбуждений из локальных дефектов (см. также гл. 5).

2. Ионные возбуждения

Возможность существования высокоподвижных ион-вакансионных и ион-ионных пар впервые была показана в работах *Хантингтона*, *Зейтца* и др. [516–520], в которых были представлены результаты вычисления теплоты образования и энергии перемещения вакансий и внедренных атомов меди в кристаллах металлов. В этих расчетах предполагалось, что s - и p -электроны являются свободными, в то время как другие электроны образуют ионный остов, отталкивающийся от других остовов в соответствии с потенциалом *Борна – Майера*. Было найдено, что вакансия при равновесии занимает нормальный узел решетки и имеет энергию образования и энергию миграции, примерно в 20–30 раз превосходящую значение тепловой энергии $k_B T_{\text{комн}} = 0,025$ эВ при комнатной температуре. Атом меди может занимать две равновесные конфигурации, каждая из которых представляет собой седловую точку на кривой перехода между двумя последовательными стабильными положениями внедренного атома (рис. 7.5).

Процесс диффузии таких атомов осуществляется путем последовательных актов обмена (эстафеты) с атомами решетки, т. е. смещенный атом, начиная свое движение как внедренный, после первой стадии диффузии возвращается в нормальный узел решетки, а выбитый им атом смещается и становится внедренным и, в свою очередь, выбивает новый атом из узла решетки и т. д. – перемещение атомов происходит по цепочке. При этом, несмотря на то, что энергия образования внедренного атома оказывается порядка (100–200) $k_B T_{\text{комн}}$, энергия миграции имеет значение всего (2–3) $k_B T_{\text{комн}}$.

Термическое образование и каскадное перемещение иона меди в кристалле маловероятно из-за высокой энергии образования дефекта. Однако если дефект предварительно был создан каким-либо способом, в частности облучением, то его миграция по кристаллу становится вполне осуществимой. Обладая избыточной энергией, такой высокоподвижный дефект не вносит необратимых нарушений в периодическую решетку кристалла и может потому считаться переносчиком возбуждения. Тем не менее при обилии свободных электронов в металлах роль ионных возбуждений в процессах переноса энергии и заряда в них мала.

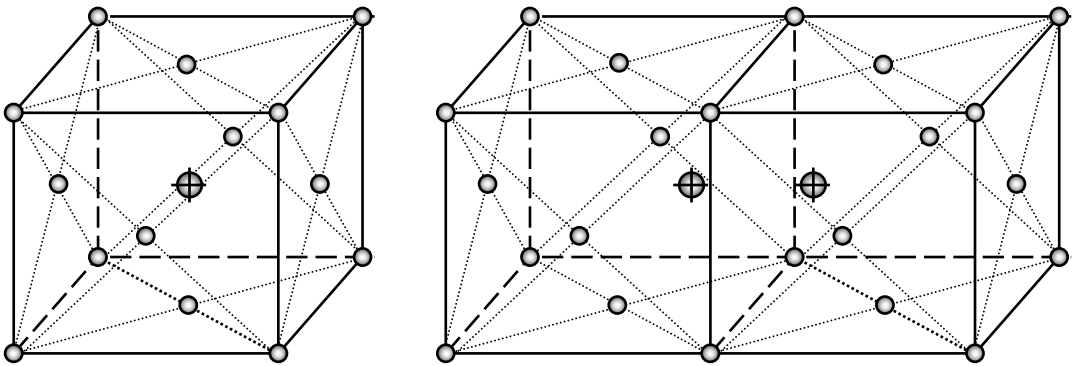


Рис. 7.5. Равновесные конфигурации внедренных атомов меди

В кристаллах фторида лития и фторида натрия, как, впрочем, и в других щелочно-галогидных кристаллах, электропроводность и перенос возбуждений в значительной степени связаны с перемещениями вакансий и ионов [287], энергия миграции которых составляет величину $(10\text{--}20) k_B T_{\text{комн}}$ и зависит от размеров ионов [521, 522]. На базе простых вакансий и ионов возможно создание (например, под действием радиации) более сложных дефектов, представляющих собой ограниченные близкоупорядоченные структуры (кластеры) с элементами строения исходного кристалла. В том случае, если перемещение запасенной в таких кластерах энергии осуществляется путем последовательных актов обмена (эстафеты) с атомами решетки или с другими дефектами, такие структуры также могут рассматриваться как носители возбуждений. Более того, учитывая низкую концентрацию зарядов проводимости в диэлектриках, можно утверждать, что ион-ионные и ион-вакансионные

пары играют значительную роль в эволюции возбуждений в кристаллах фторида лития и фторида натрия. И, наконец, обладая повышенными в сравнении с электронными дефектами энергиями образования, ионные возбуждения оказывают существенное влияние и на процессы запасаения энергии в кристаллах.

В эмиссионном процессе с участием ионных возбуждений можно выделить три стадии (рис. 7.6):

- формирование возбуждения;
- миграцию возбуждения к поверхности;
- распад возбуждения в приповерхностном слое.

Формирование ионного возбуждения происходит за счет предварительного радиационного и текущего температурного воздействий. Удельная концентрация ионных возбуждений $C_{\text{ион}}$ пропорциональна

$$C_{\text{ион}} \sim \exp\left(-\frac{W_{\text{возб}}}{k_{\text{Б}}T + \eta_{\text{возб}}W}\right), \quad (7.11)$$

где $W_{\text{возб}}$ – энергия образования ионного возбуждения; $k_{\text{Б}}$ – постоянная Больцмана; T – температура кристалла; W – поглощенная кристаллом энергия; $\eta_{\text{возб}}$ – доля поглощенной энергии, которая идет на формирование возбуждений.

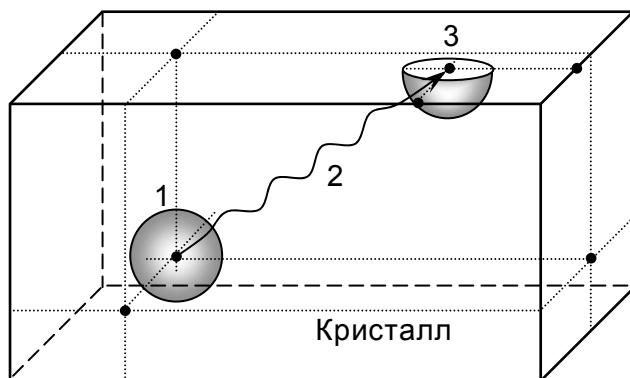


Рис. 7.6. Стадии эмиссионного процесса с участием ионных возбуждений: 1 – генерация; 2 – миграция; 3 – распад

Основной механизм миграции ион-ионных и ион-вакансионных пар связан с тепловыми колебаниями решетки кристалла. Движущиеся

пары локализуются на дефектах кристаллической структуры. Количество ионных возбуждений, захваченных одним внутренним дефектом, ограничено одним–двумя возбуждениями, поскольку размер ионной пары сопоставим с размером ячейки кристалла (и размером дефекта). Следовательно, концентрация внутренних возбуждений пропорциональна концентрации внутренних дефектов. На поверхности концентрация возбуждений может достигать более высоких значений, поскольку в этом случае отсутствуют ограничения, связанные с размерами и пространственным размещением ионных пар. В работе [287] показано также, что диффузия точечных дефектов к поверхности кристалла при промежуточных температурах в значительной степени зависит от поля напряжений, создаваемых ей. *Комрелл* и *Билби* [523] определили, что если нарушения равномерно распределены по объему образца в момент времени $t = 0$ и имеют скорость смещения, пропорциональную только градиенту потенциальной энергии, обусловленному некомпенсированными силами на поверхности, то число нарушений, накапливающихся в приповерхностном слое в момент времени t , пропорционально $t^{2/3}$. Таким образом, существенная доля ионных возбуждений оказывается локализованной на поверхности кристалла.

Распад ионных возбуждений ведет к выделению избыточной энергии, равной энергии их образования, большая часть которой идет на нагрев кристалла и формирование фононов. В работах [287, 524, 525] приводятся результаты экспериментов *Косибы* и других по исследованию теплообменных процессов между облученными кристаллами и окружающей средой. Подвергнутый при комнатной температуре радиационному воздействию образец помещали в печь, нагретую до 200°C , и наблюдали за его температурой как функцией времени. Было установлено, что температура кристалла сперва резко возрастала до значения, существенно превышающего 200°C , а затем снижалась до температуры, поддерживаемой в печи (рис. 7.7, кривая 1). При повторном нагреве образца подобного эффекта не наблюдалось (рис. 7.7, кривая 2).

Аномальное возрастание температуры (кривая 1, рис. 7.7) было объяснено выделением запасенной в процессе облучения энергии [287, 524, 525], подавляющая часть которой выделяется в результате

распада ионных возбуждений. Если релаксация возбуждения происходит внутри кристалла, то образующийся при распаде фононный пакет распределяется во все стороны (4π -геометрия). Если же релаксация идет на поверхности, то выделяющаяся энергия в виде фононного пакета идет только внутрь образца. Учитывая, что значительная доля ионных и ион-вакансионных пар локализуется в приповерхностном слое кристалла, можно утверждать, что их интенсивный распад приведет к сильному нагреву поверхности и близлежащих приповерхностных слоев. Остальная часть энергии ионных возбуждений тратится на создание электрон-дырочных пар, релаксация которых идет по механизмам, описанным выше (см. гл. 5).

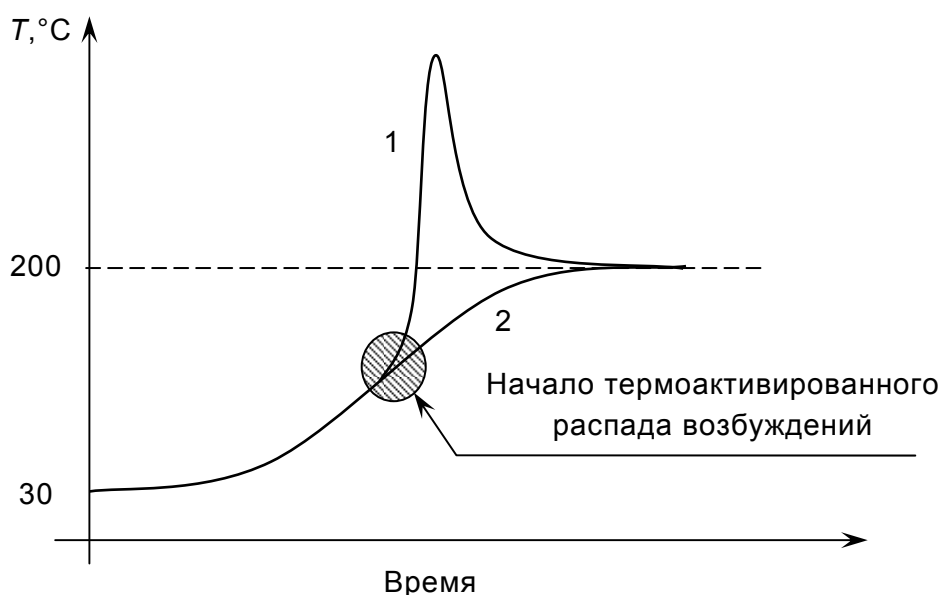


Рис. 7.7. Зависимость температуры от времени для облученного (1) и отожженного (2) образца

Процессы ТСЛ с участием ионных возбуждений также сводятся к их распаду и образованию электронных возбуждений, релаксация которых может происходить в том числе и на внутренних дефектах кристалла. Более подробная информация по люминесцентной релаксации электронных и ионных возбуждений приведена в гл. 5 и 6.

Особенность всех термостимулированных эффектов заключается в том, что внешнее воздействие (нагрев) устанавливает новое равновесное состояние кристаллической системы, переход в которое сопровож-

дается изменением динамики внутренних каналов обмена энергией, в то время как, например, радиационное воздействие формирует неравновесные (иногда локальные) состояния, переход из которых в равновесие происходит с динамикой характерной для данной температуры.

При использовании полного набора пространственно определенных функций $\{f_1(r, t); f_2(r, t); \dots\}$, однозначно характеризующих состояние системы, ее равновесное состояние может быть найдено из однородного операторного уравнения

$$\begin{pmatrix} f_1(r, t) \\ f_2(r, t) \\ \dots \end{pmatrix} = \mathbf{L}_T \begin{pmatrix} f_1(r, t) \\ f_2(r, t) \\ \dots \end{pmatrix}, \quad (7.12)$$

где \mathbf{L}_T – матричный оператор, включающий в себя математическое описание процессов изменения физических величин $\{f_1(r, t); f_2(r, t); \dots\}$ и зависящий от температуры кристалла. Если существует внешнее неравновесное воздействие, то операторное уравнение приобретает неоднородный член, зависящий от параметров внешнего воздействия:

$$\begin{pmatrix} f_1(r, t) \\ f_2(r, t) \\ \dots \end{pmatrix} = \mathbf{L}_T \begin{pmatrix} f_1(r, t) \\ f_2(r, t) \\ \dots \end{pmatrix} + \mathbf{L}_{\text{внеш}}(t), \quad (7.13)$$

где $\mathbf{L}_{\text{внеш}}(t)$ – оператор внешнего воздействия. В том случае, если функции системы выбраны так, что они не зависят друг от друга, т. е. их можно считать ортогональными, справедливой становится система

$$\begin{cases} f_1(r, t) = \mathbf{L}_{T11} f_1(r, t) + \mathbf{L}_{\text{внеш}1}(t) \\ f_2(r, t) = \mathbf{L}_{T22} f_2(r, t) + \mathbf{L}_{\text{внеш}2}(t), \\ \dots = \dots + \dots \end{cases} \quad (7.14)$$

где $\mathbf{L}_{T11}, \mathbf{L}_{T11}, \dots$ – диагональные элементы оператора \mathbf{L}_T .

Уравнения (7.12)–(7.14) позволяют находить статические и динамические характеристики физических систем при различных температурах и внешних воздействиях. Примеры использования таких выражений

для расчета динамики концентрации дефектов при электронном и ионном облучении представлены в гл. 5 и 6. Уравнения (7.12)–(7.14) также могут быть применены и для расчетов параметров ТСЭЭ- и ТСЛ-процессов, однако их точные решения могут оказаться чрезвычайно сложными. В связи с этим анализ полученных нами и описанных ниже экспериментальных данных по ТСЭЭ и ТСЛ будет проводиться в рамках упрощенных выражений.

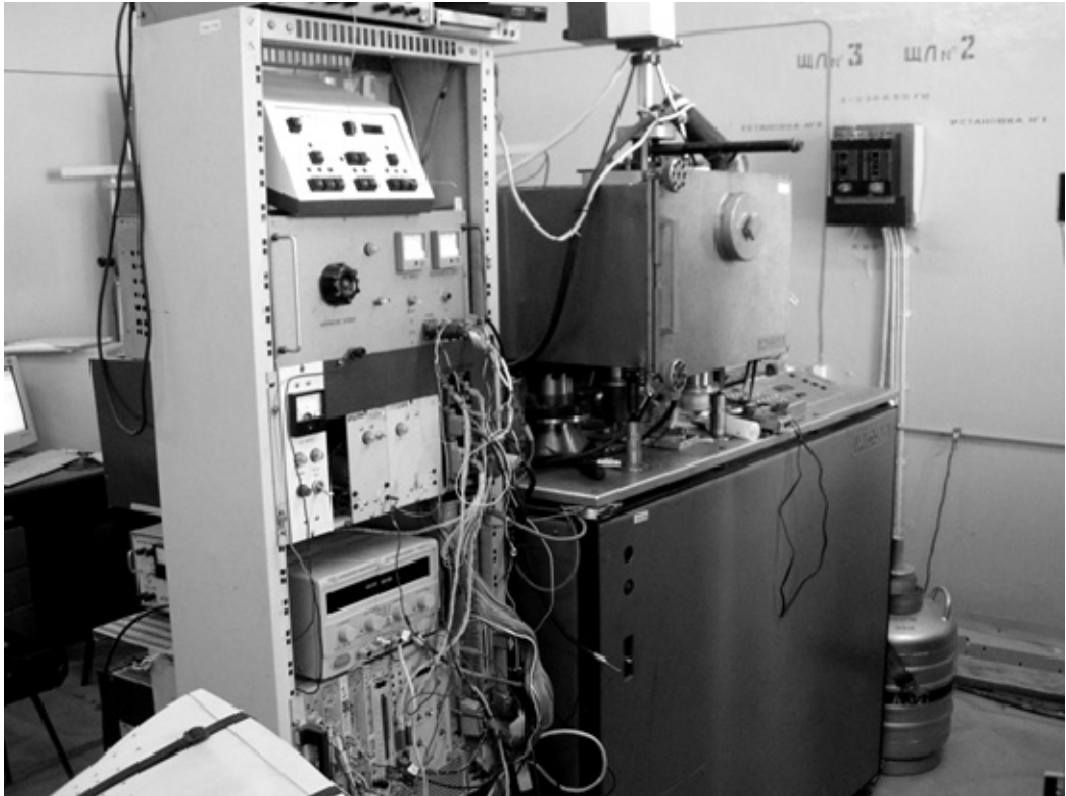
7.1.2. Экспериментальные исследования

Измерение кривых ТСЛ и ТСЭЭ было проведено для объемных (см. гл. 1), волоконных (см. гл. 2) и наноразмерных (см. гл. 3) кристаллов фторида лития и фторида натрия с различными примесями.

Измерения кривых ТСЭЭ и ТСЛ были выполнены *А. И. Слесаревым* [362–364, 373] на автоматизированном спектрометрическом комплексе в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па в лаборатории *В. С. Кортова* [526, 527]. Схема комплекса и внешний вид приведены на рис. 7.8. Измерительный тракт экзоэмиссионного спектрометра включал в себя систему термостимуляции, обеспечивающую линейный нагрев образцов в диапазоне 300–800 К со скоростью 0,1–1,0 К/с и термостатирование. Спектрометр имел систему возбуждения, состоящую из электронной пушки (энергия 150 кэВ; плотность тока 150 А/см^2 ; длительность импульса 10 нс; флюенс электронов за один импульс 10^{12} см^{-2}). В наших экспериментах образцы облучали импульсными пучками электронов до флюенса 10^{14} см^{-2} . Спектрометр оборудован кроме экзоэмиссионного канала оптическим каналом для регистрации термостимулированной люминесценции с использованием солнечно-слепого фотоэлектронного умножителя, чувствительного в УФ- и ВУФ-областях спектра. После облучения образцы нагревали со скоростью 0,4 К/с. Измерялись одновременно спектры ТСЛ и ТСЭЭ.

Обработка спектров ТСЭЭ проводилась с использованием подпрограммы «PROCESS» [528] путем разложения сложных спектров на элементарные полосы и выполнялась после их предварительного сглаживания в предположении кинетики процесса первого порядка. Энергия активации ТСЭЭ вычислена по полуширине элементарных полос в разложении спектра.

а



б

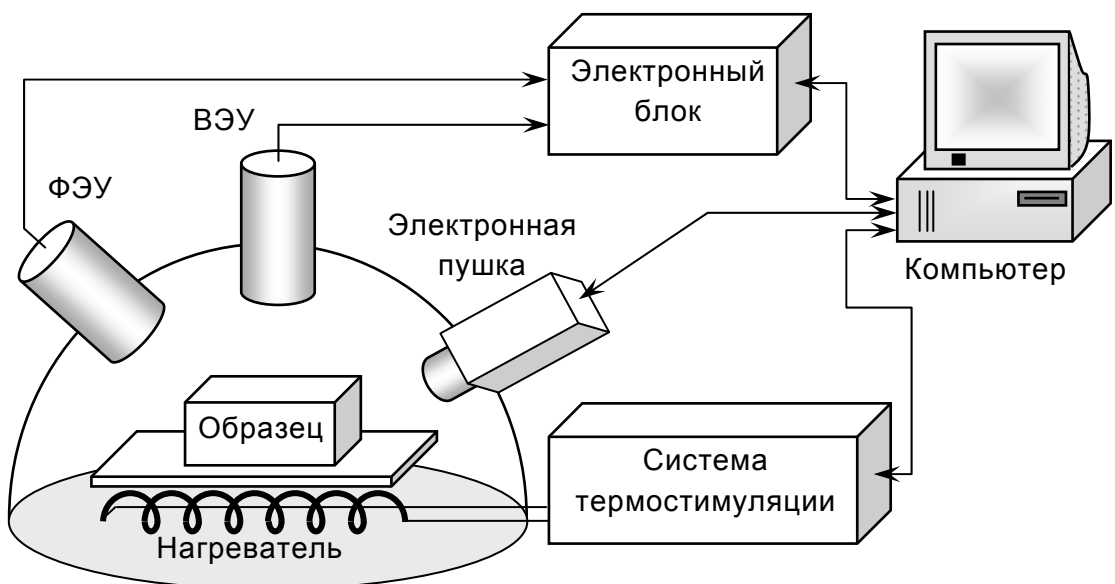


Рис. 7.8. Комплекс для измерения кривых ТСЭЭ и ТСЛ:
а – внешний вид; б – структурная схема

Дополнительно были проведены исследования ТСЛ при температурах жидкого гелия. Это было сделано нами в физико-химической лаборатории люминесцентных материалов Университета Лион 1 Франции. Обработка результатов проведена нами [359, 499].

7.1.3. Результаты экспериментов

Результаты исследований ТСЭЭ и ТСЛ кристаллов фторида натрия, облученных электронами, приведены на рис. 7.9–7.28. Общим для всех спектров является сдвиг положения пиков ТСЭЭ по сравнению с положениями пиков ТСЛ в сторону более высоких температур, а также некоторая зависимость вида термоэмиссионных кривых от дозы облучения (флюенса электронов). Для ряда кристаллов в кривых ТСЭЭ обнаружены признаки эффекта взрывной электронной эмиссии [363].

На рис. 7.9 приведены синхронно измеренные кривые ТСЛ и ТСЭЭ для чистых кристаллов NaF, облученных электронами (флюенс 10^{12} см^{-2}). Данные для ТСЭЭ этого кристалла при более высоком флюенсе $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ приведены на рис. 7.10. Повышение дозы радиации приводит к некоторому изменению позиций пиков ТСЭЭ. Всего обнаружено восемь пиков ТСЭЭ в диапазоне температур 310–650 К с энергиями активации 0,716–1,345 эВ (табл 8). Некоторые из этих пиков являются характерными, как видно из рис. 7.9–7.28, для всех составов.

На рис. 7.11 и 7.12 приведены кривые ТСЛ и ТСЭЭ для составов NaF:Sc, облученных электронами (флюенсы 10^{12} и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Наблюдаются пики ТСЛ и ТСЭЭ при температурах 325, 360, 420–440 К. На рис. 7.13 и 7.14 представлены кривые ТСЛ и ТСЭЭ для составов NaF:Cu, облученных электронами (флюенсы 10^{12} и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Наблюдаются пики ТСЛ и ТСЭЭ в диапазоне температур 320–485 К. На рис. 7.15 и 7.16 показаны кривые ТСЛ и ТСЭЭ для NaF:Ce, облученных электронами (флюенсы 10^{12} и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). На рис. 7.17 и 7.18 даны кривые ТСЛ и ТСЭЭ для кристаллов NaF:Pb, облученных электронами (флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Существенным отличием этого состава от всех предыдущих является аномально низкий выход ТСЭЭ. Пики ТСЛ, как и для ряда других моноактивированных составов NaF:Me, наблюдаются при температурах 320 (слабый), 345–360 и 420–440 К. Пики ТСЭЭ также наблюдаются при этих температурах, но они очень слабые.

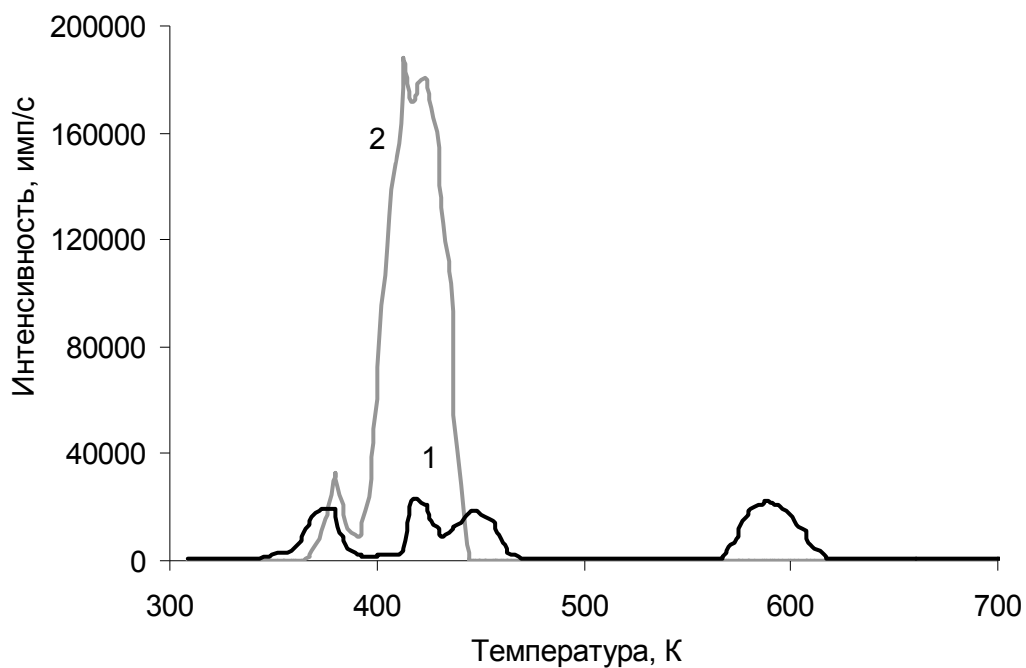


Рис. 7.9. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF; флюенс 10^{12} см^{-2}

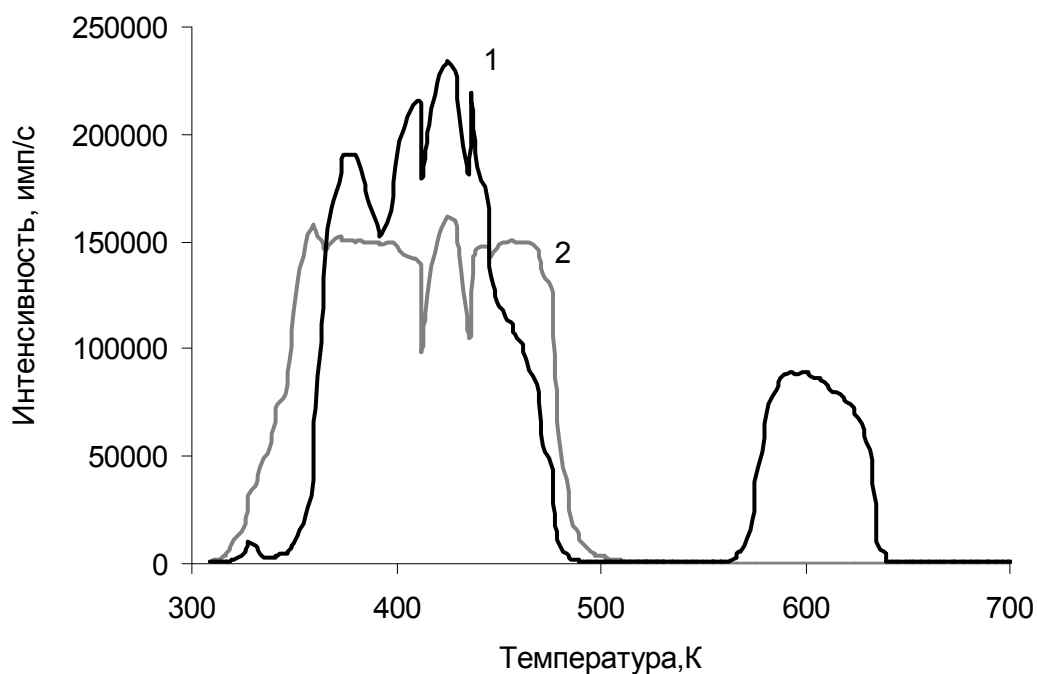


Рис. 7.10. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF; флюенс $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

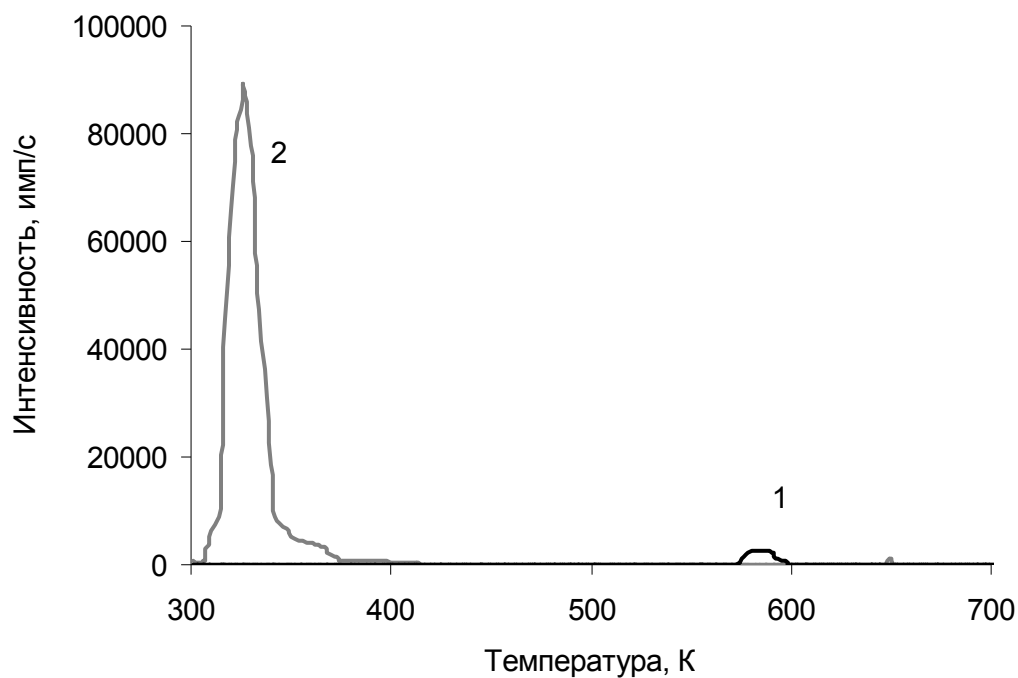


Рис. 7.11. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:Sc; флюенс 10^{12} см^{-2}

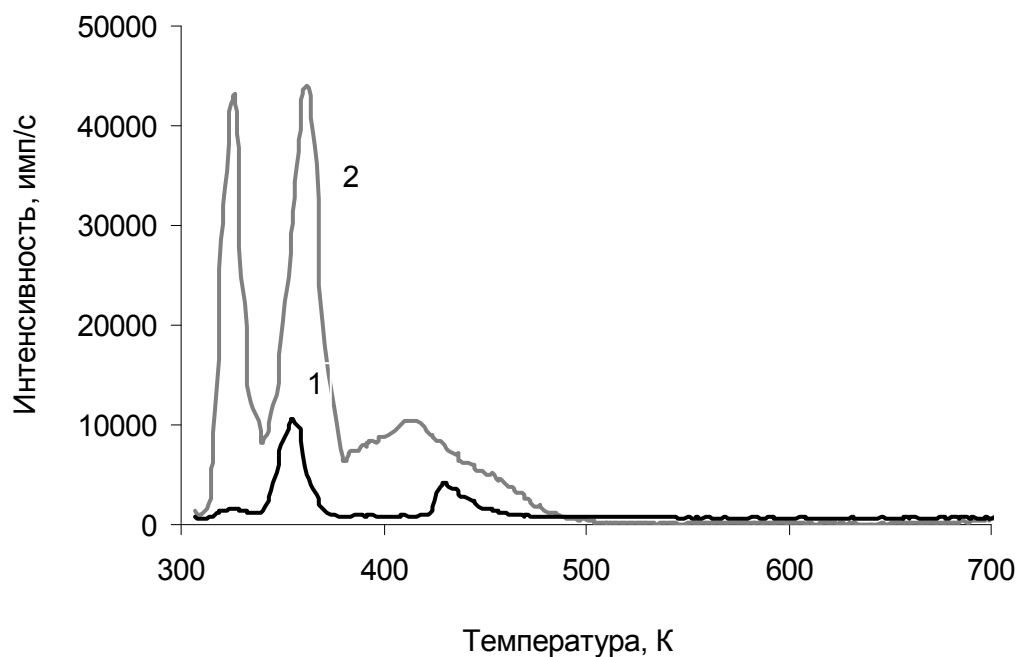


Рис. 7.12. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:Sc; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

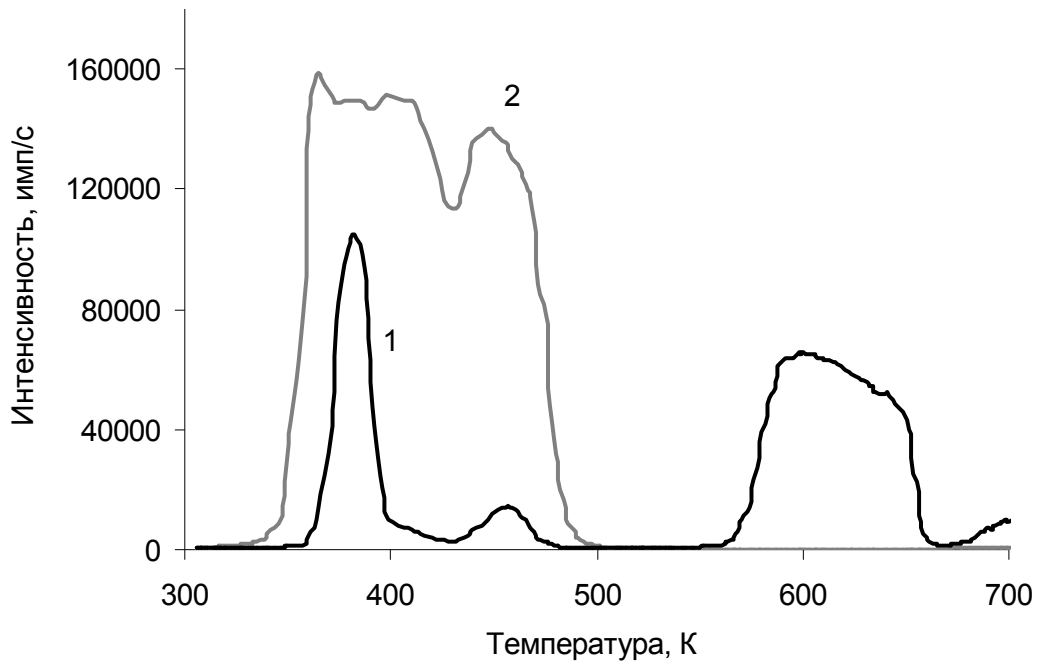


Рис. 7.13. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) объемных кристаллов NaF:Cu; флюенс 10^{12} см^{-2}

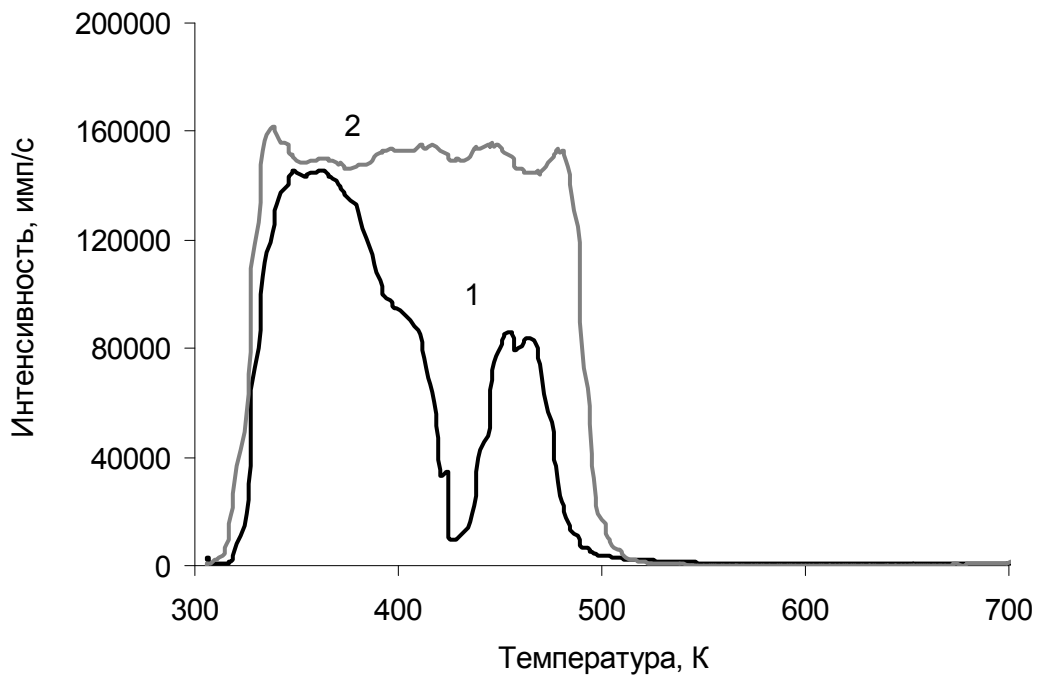


Рис. 7.14. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) объемных кристаллов NaF:Cu; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

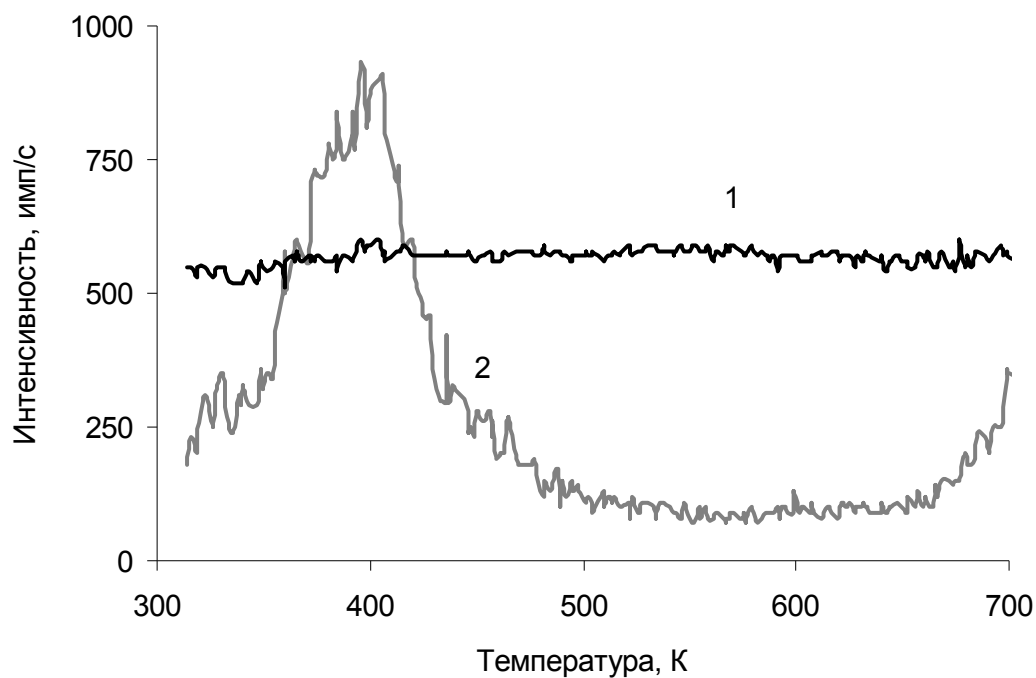


Рис. 7.15. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) объемных кристаллов NaF:Ce; флюенс 10^{12} см^{-2}

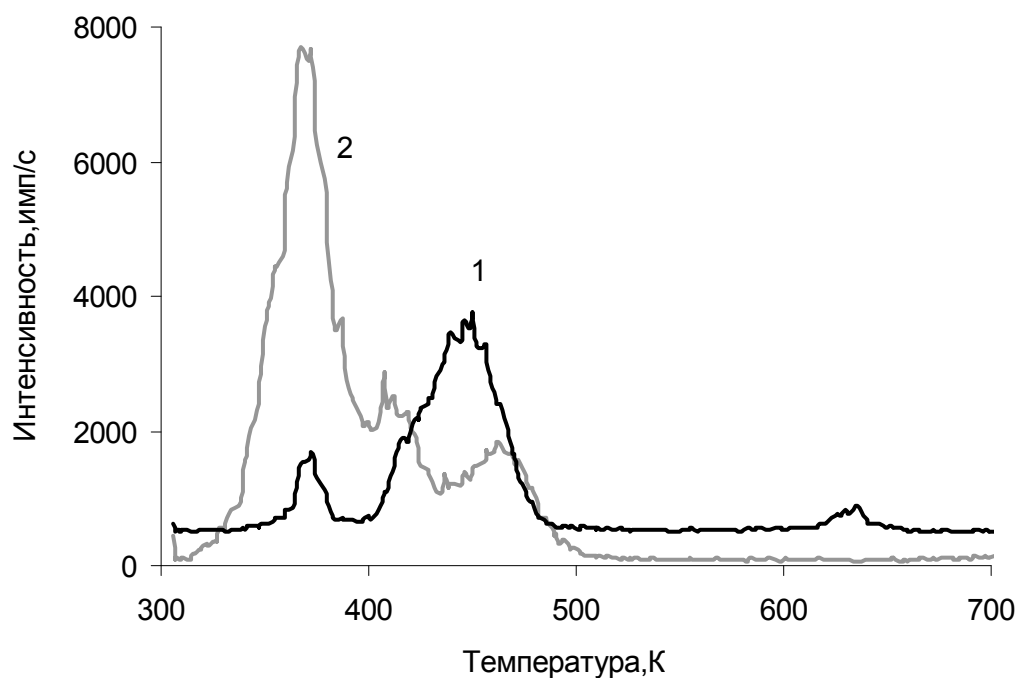


Рис. 7.16. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) объемных кристаллов NaF:Ce; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

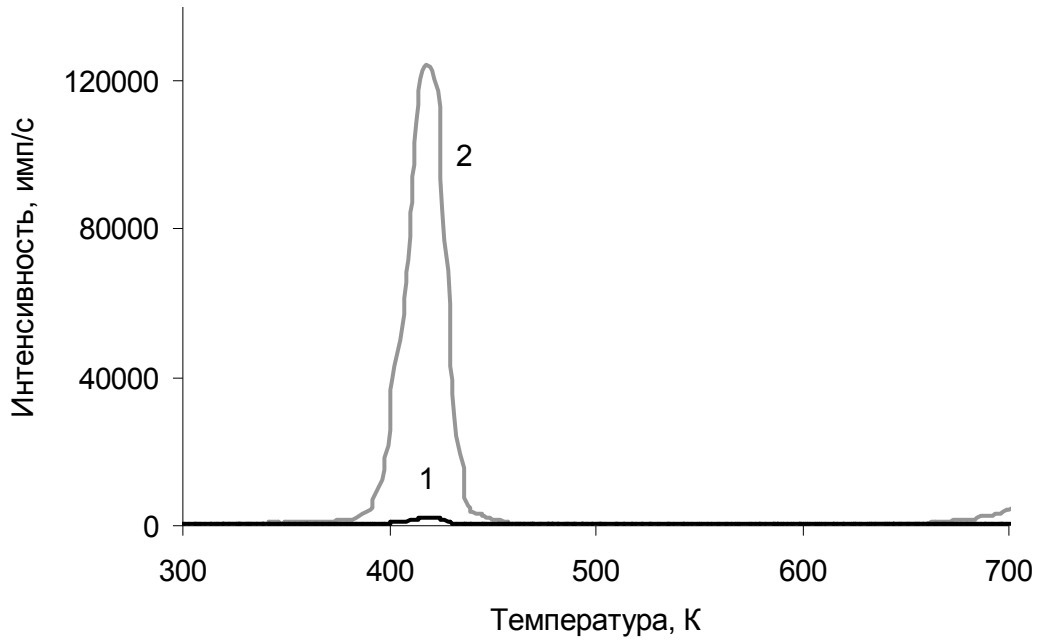


Рис. 7.17. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:Pb; флюенс 10^{12} см^{-2}

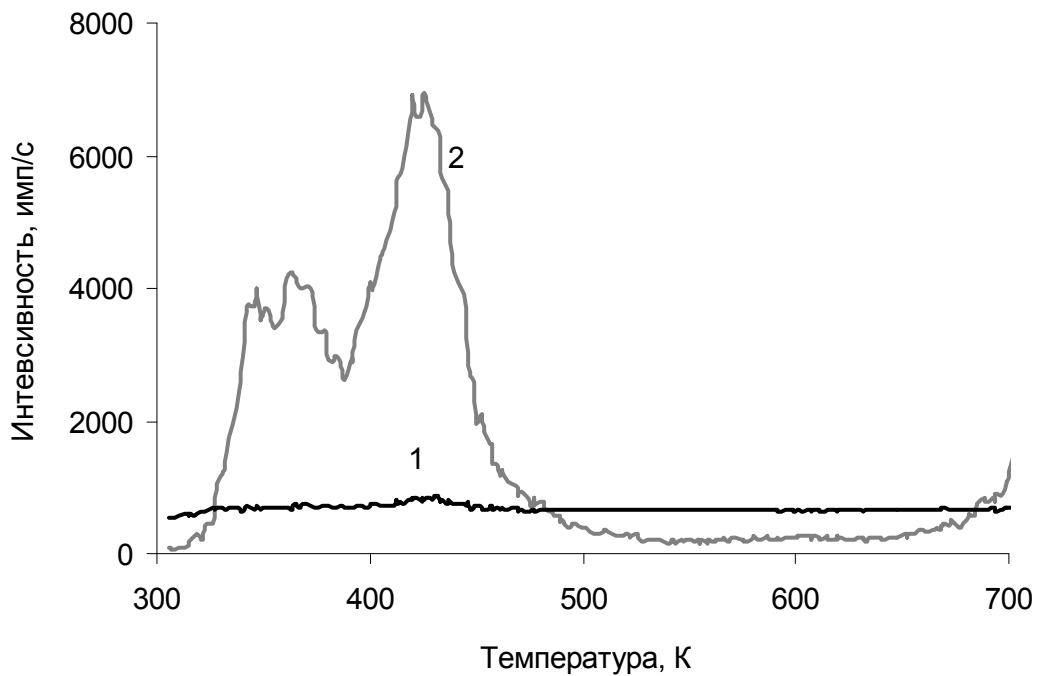


Рис. 7.18. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:Pb; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

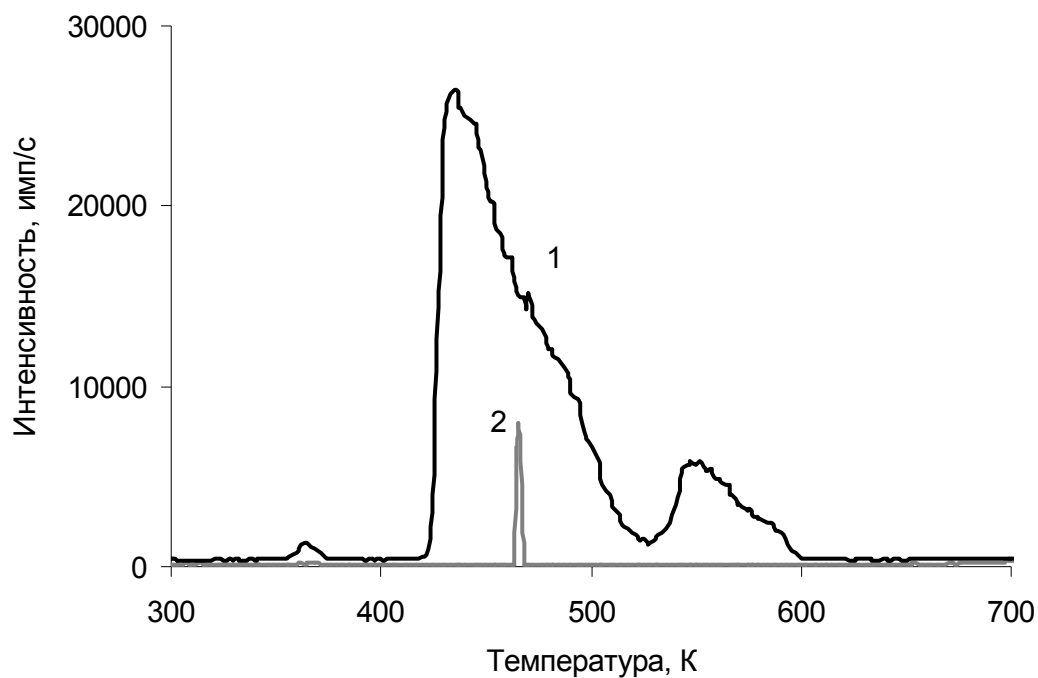


Рис. 7.19. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:Eu; флюенс $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

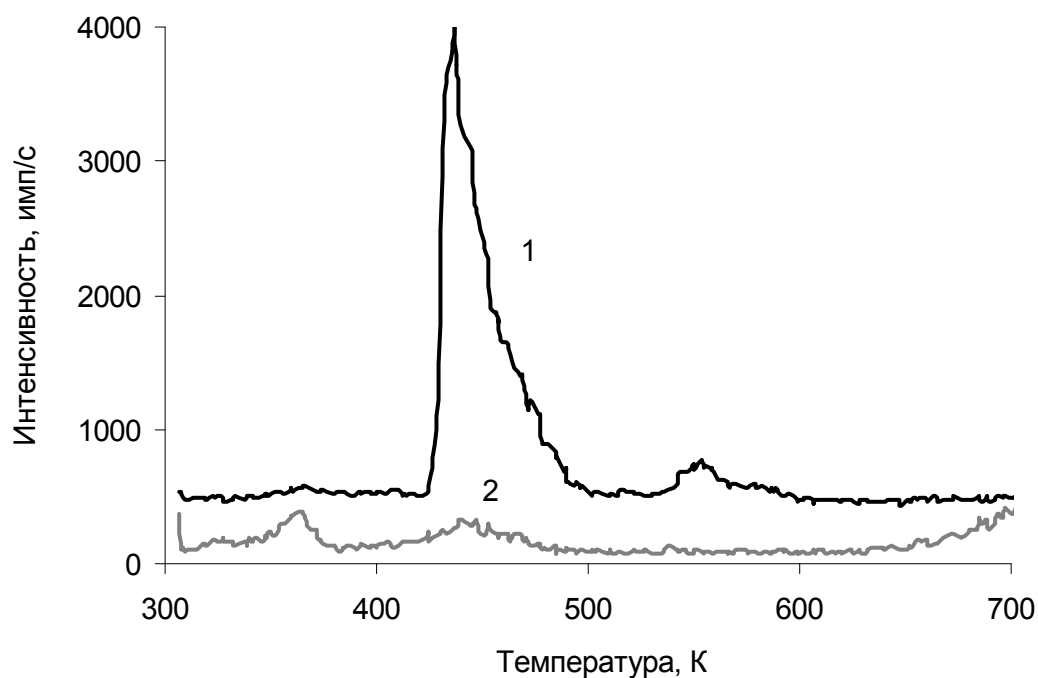


Рис. 7.20. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:Eu; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

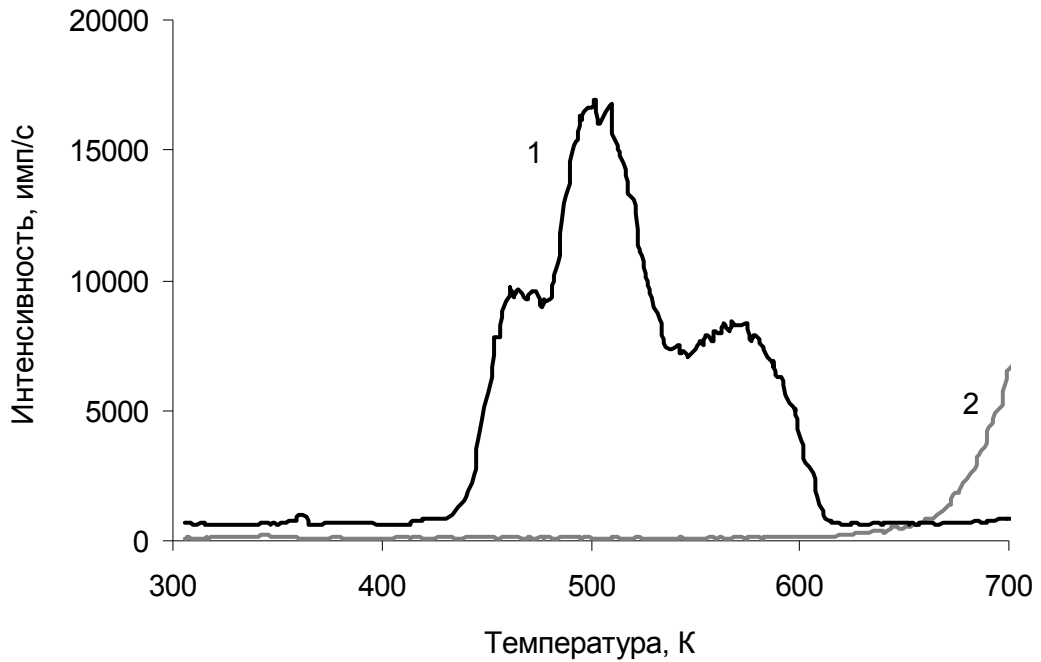


Рис. 7.21. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:U; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

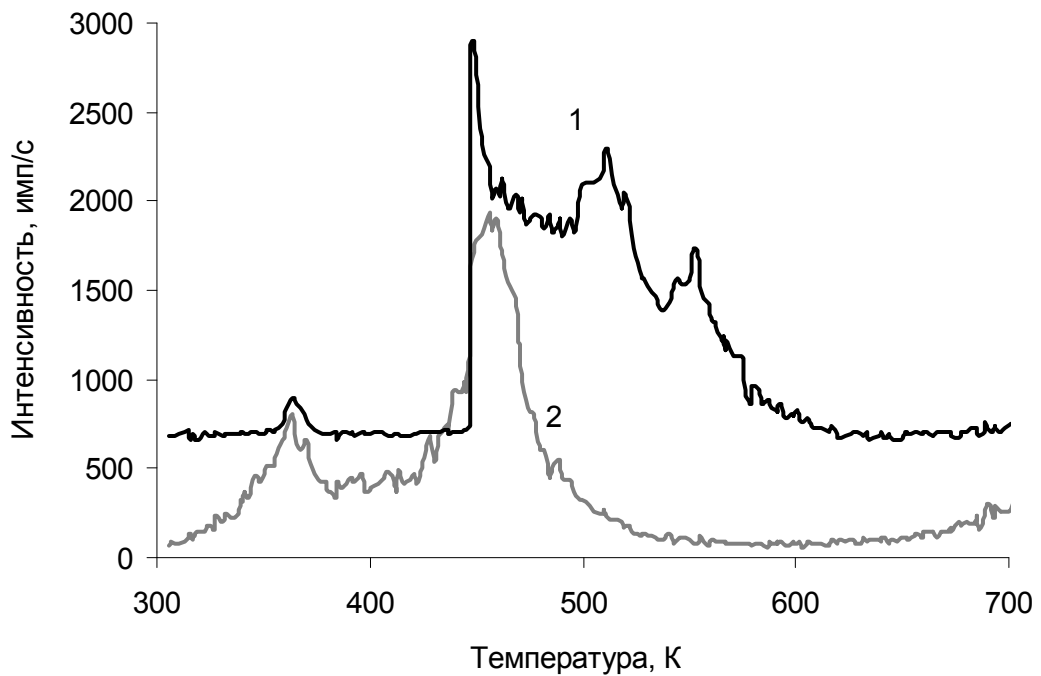


Рис. 7.22. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:U,Cr; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

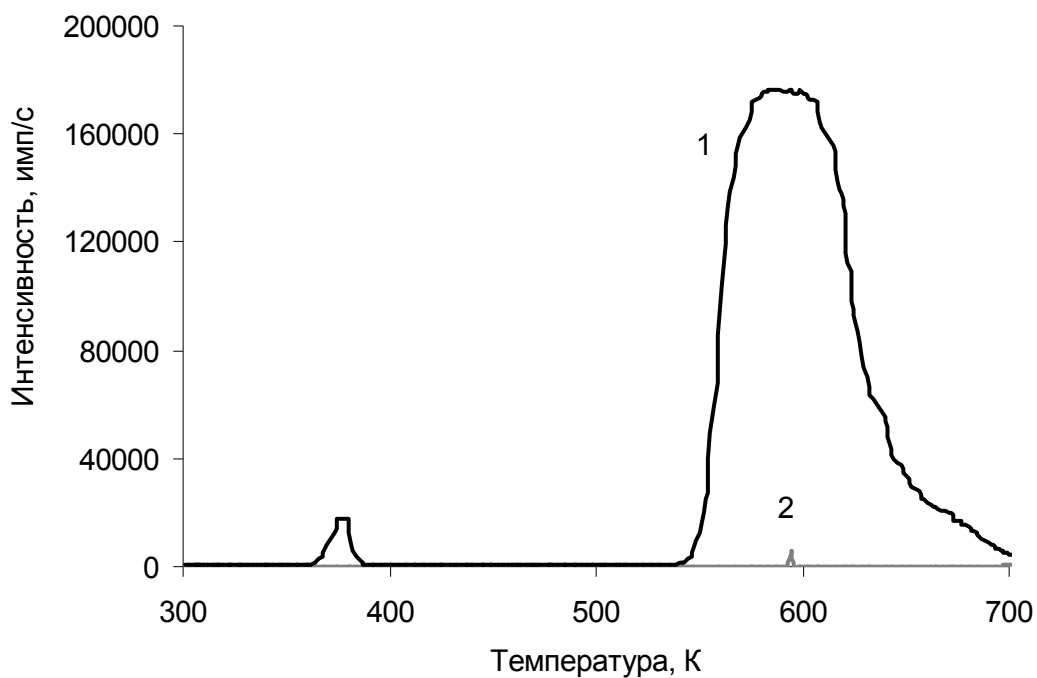


Рис. 7.23. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:U,Ti; флюенс 10^{12} см^{-2}

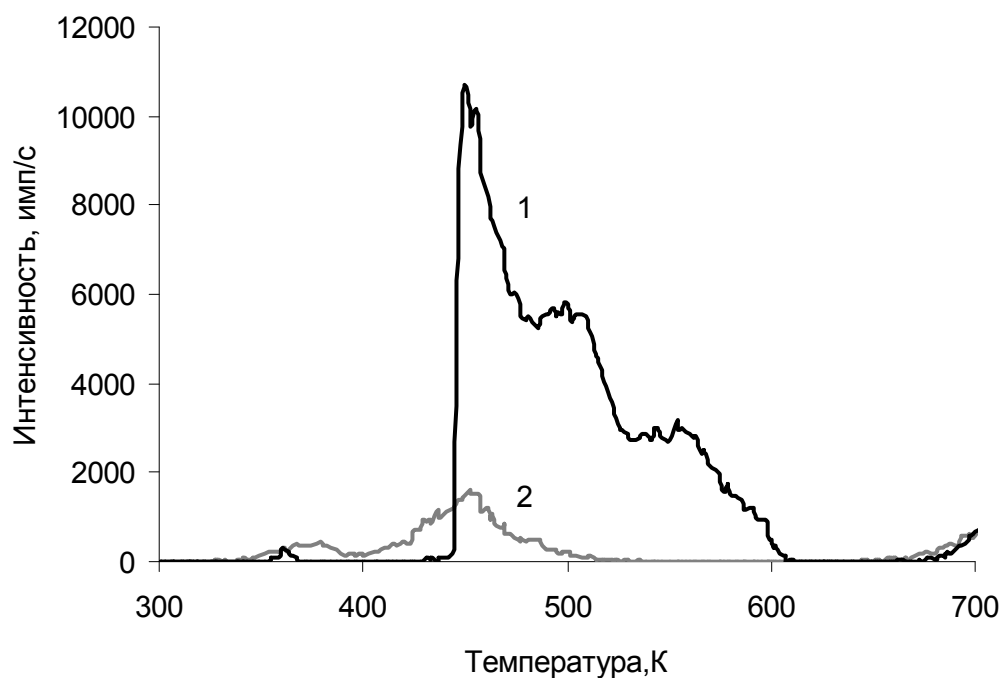


Рис. 7.24. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
объемных кристаллов NaF:U,Ti; флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

Т а б л и ц а 8

Параметры ТСЭЭ объемных кристаллов NaF;
флюенс $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Номер пика	Полуширина, К	T_{max} , К	W , эВ	Интенсивность, имп/с
1	48	332	0,716	187927
2	64	380	0,819	181389
3	24	422	0,910	32133
4	100	456	0,983	185950
5	52	506	1,091	88864
6	28	572	1,233	29192
7	80	600	1,294	182700
8	24	624	1,345	42280

Кривые ТСЛ и ТСЭЭ для объемных кристаллов NaF:Eu приведены на рис. 7.19 и 7.20. Наблюдаются пики ТСЛ и ТСЭЭ при температурах 360, 440 и 530–550 К. Особенностью пика ТСЭЭ для состава NaF:Eu в области 440 К является резкое возрастание тока эмиссии электронов. Ток возрастает почти на порядок по величине, причем начальная фаза носит острый лавинный характер. При этом нерегулярно, но часто оптическим каналом спектрометра фиксируется интенсивная короткая световая вспышка (до 10000 имп/с), очень похожая на искру (рис. 7.19).

Для кристаллов NaF:U в диапазоне температур 300–500 К пики ТСЛ с помощью солнечно-слепого ФЭУ не наблюдаются, что, вероятно, связано со спектром свечения, лежащим за пределами спектральной чувствительности ФЭУ (рис. 7.21). Данные о наличии ТСЛ в области температур более 500 К получены на краю рабочего диапазона и не являются достоверными. Достоверным, однако, представляется сдвиг пика ТСЭЭ относительно пика ТСЛ в сторону более высоких температур. На кривых ТСЭЭ кристаллов NaF:U, облученных электронами (флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$), обнаружено девять пиков с энергиями активации эмиссионных процессов 0,746–1,462 эВ. Позиции пиков ТСЭЭ и значения энергии активации термоэмиссионных процессов приведены в табл. 9.

На рис. 7.22 приведены кривые ТСЭЭ кристаллов NaF:U,Cr, облученных электронами с флюенсом 10^{12} см^{-2} . Параметры пиков ТСЭЭ даны в табл. 10. На рис. 7.23 и 7.24 представлены синхронно измеренные кривые ТСЛ и ТСЭЭ для кристаллов NaF:U,Ti, облученных элек-

тронами с флюенсами 10^{12} и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Наблюдаются пики ТСЭЭ и ТСЛ в области 350–600 К. Обращает на себя внимание резкое лавинообразное нарастание (на 3–4 порядка) электронной эмиссии тока в пике ТСЭЭ при 440–450 К, аналогичное нарастанию эмиссии в кристалле NaF:Eu. При этом наблюдается и короткая световая вспышка. Позиции пиков ТСЭЭ и значения энергии активации термоэмиссионных процессов представлены в табл. 11 и 12.

Т а б л и ц а 9

Параметры ТСЭЭ объемных кристаллов NaF:U;
флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

Номер пика	Полуширина, К	T_{\max} , К	W , эВ	Интенсивность, имп/с
1	24	332	0,716	39206
2	48	356	0,768	136563
3	36	390	0,841	195236
4	48	448	0,966	176922
5	16	482	1,039	24812
6	88	512	1,104	211866
7	32	562	1,212	32731
8	132	608	1,311	226518
9	52	694	1,496	158609

Т а б л и ц а 10

Параметры ТСЭЭ объемных кристаллов NaF:U,Cr;
флюенс 10^{12} см^{-2}

Номер пика	Полуширина, К	T_{\max} , К	W , эВ	Интенсивность, имп/с
1	84	463	0,998	109193
2	44	515	1,111	105278
3	76	601	1,296	144707
4	52	661	1,425	46459
5	100	770	1,655	208115

Для облученных (флюенс электронов 10^{12} и $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) волоконных кристаллов NaF:Cu (рис. 7.25 и 7.26) наблюдается несколько сложных полос ТСЛ и ТСЭЭ в диапазоне температур от 300 до 700 К. Параметры ТСЭЭ приведены в табл. 13. Характерной особенностью этих термостимулированных процессов является смещение пиков ТСЭЭ

в сторону более высоких температур в сравнении с пиками ТСЛ. 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 также фиксируется.

Т а б л и ц а 11

Параметры ТСЭЭ объемных кристаллов NaF: U,Ti;
флюенс 10^{12} см^{-2}

Номер пика	Полуширина, К	T_{\max} , К	W, эВ	Интенсивность, имп/с
1	32	329	0,709	84974
2	36	363	0,783	153622
3	12	413	0,891	19265
4	56	459	0,99	125195
5	68	515	1,11	159990
6	36	557	1,201	40473
7	132	603	1,300	153596
8	60	667	1,438	38667
9	108	719	1,550	136721

Т а б л и ц а 12

Параметры ТСЭЭ объемных кристаллов NaF: U,Ti;
флюенс $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Номер пика	Полуширина, К	T_{\max} , К	W, эВ	Интенсивность, имп/с
1	36	348	0,750	57873
2	36	372	0,802	171200
3	12	428	0,923	29099
4	52	444	0,957	213596
5	64	494	1,065	197275
6	16	534	1,151	26475
7	84	558	1,203	181333
8	88	644	1,389	165655
9	68	740	1,596	161421

Для облученных (флюенс электронов $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) волоконных кристаллов NaF:U,Cu (рис. 7.27) также наблюдается несколько сложных полос ТСЭЭ в диапазоне температур от 300 до 700 К. Параметры разложения пиков ТСЭЭ приведены в табл. 14. Из-за того что в спектрометре использован солнечно-слепой ФЭУ, ТСЛ для кристаллов

NaF:U,Cu не регистрировалась, хотя визуально при нагреве образцов наблюдалось яркое зеленое свечение урановых центров при температурах, примерно соответствующих пикам ТСЭЭ.

Т а б л и ц а 13

Параметры ТСЭЭ волоконных кристаллов NaF:Cu

Положение пиков, К	Параметры пиков				
	k	W , эВ	ν , Гц	$C_{\text{лов}}$	FOM
611	1,236	4,810	$2,56 \cdot 10^{38}$	$2,92 \cdot 10^5$	0,028
592	1,033	4,576	$5,46 \cdot 10^{37}$	$2,91 \cdot 10^5$	0,037
535	1,950	3,107	$9,14 \cdot 10^{27}$	$3,59 \cdot 10^5$	0,022
461	1,936	1,638	$2,69 \cdot 10^{16}$	$3,64 \cdot 10^6$	0,026
384	1,289	1,361	$2,96 \cdot 10^{16}$	$3,73 \cdot 10^4$	0,090

Т а б л и ц а 14

Параметры ТСЭЭ волоконных кристаллов NaF:U,Cu

Положение пиков, К	Параметры пиков				
	k	W , эВ	ν , Гц	$C_{\text{лов}}$	FOM
575	0,907	2,168	$2,95 \cdot 10^{17}$	$2,65 \cdot 10^6$	0,044
514	1,322	1,454	$4,47 \cdot 10^{12}$	$3,08 \cdot 10^5$	0,055
435	1,485	1,113	$1,97 \cdot 10^{11}$	$7,08 \cdot 10^6$	0,026
347	0,954	0,960	$3,10 \cdot 10^{12}$	$2,26 \cdot 10^5$	0,048
315	1,000	0,714	$8,65 \cdot 10^9$	$1,58 \cdot 10^5$	0,106

Примечание. Разложение спектров ТСЭЭ на элементарные пики проведено по методике [529]. 2. В таблицах использованы следующие условные обозначения: T_{max} – положение максимума полосы; k – порядок кинетики процесса; W – энергия активации; S – частотный фактор; $C_{\text{лов}}$ – величина, характеризующая концентрацию носителей в заполненных ловушках; FOM – FOM-фактор, т. е. погрешности разложения на составляющие. Погрешность подгонки составляющих кривых разложения к экспериментальным кривым для высокотемпературных пиков не превышает 2–5%, а для низкотемпературного – 10,6%.

Для NaF:Cu наиболее характерные пики ТСЛ и ТСЭЭ расположены в интервалах температур 384–388 К, 461–486 К, 534 К (в последнем случае позиции пиков ТСЛ и ТСЭЭ совпадают). Основной пик ТСЛ наблюдается при 388 К, а основной пик ТСЭЭ – при 461 К.

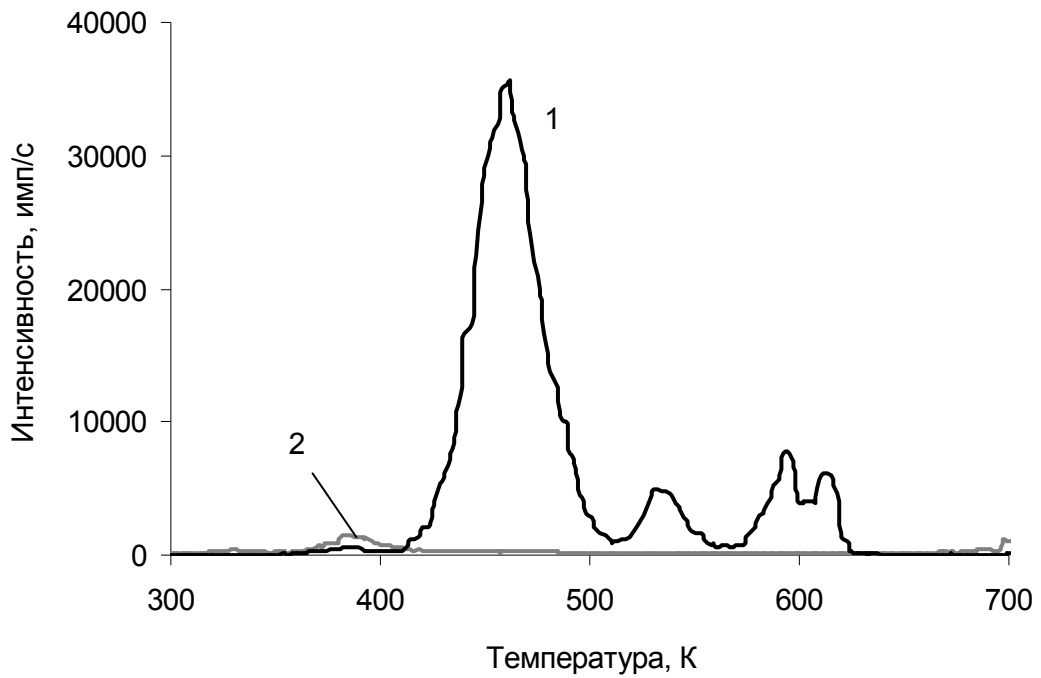


Рис. 7.25. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
волоконных кристаллов NaF:Cu; флюенс 10^{12} см^{-2}

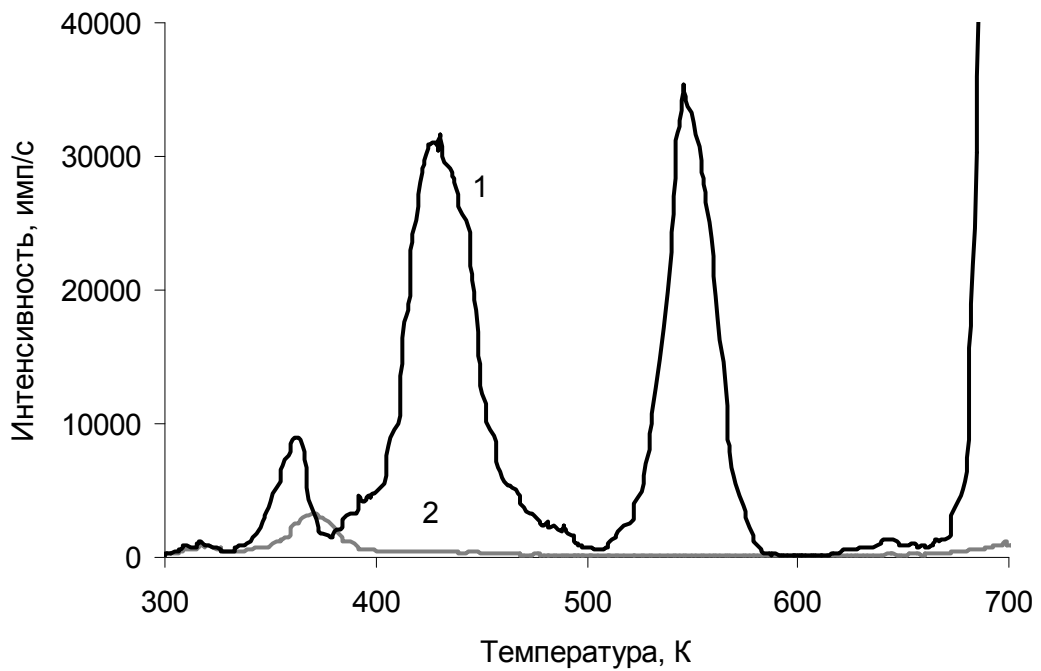


Рис. 7.26. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
волоконных кристаллов NaF:Cu; флюенс $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

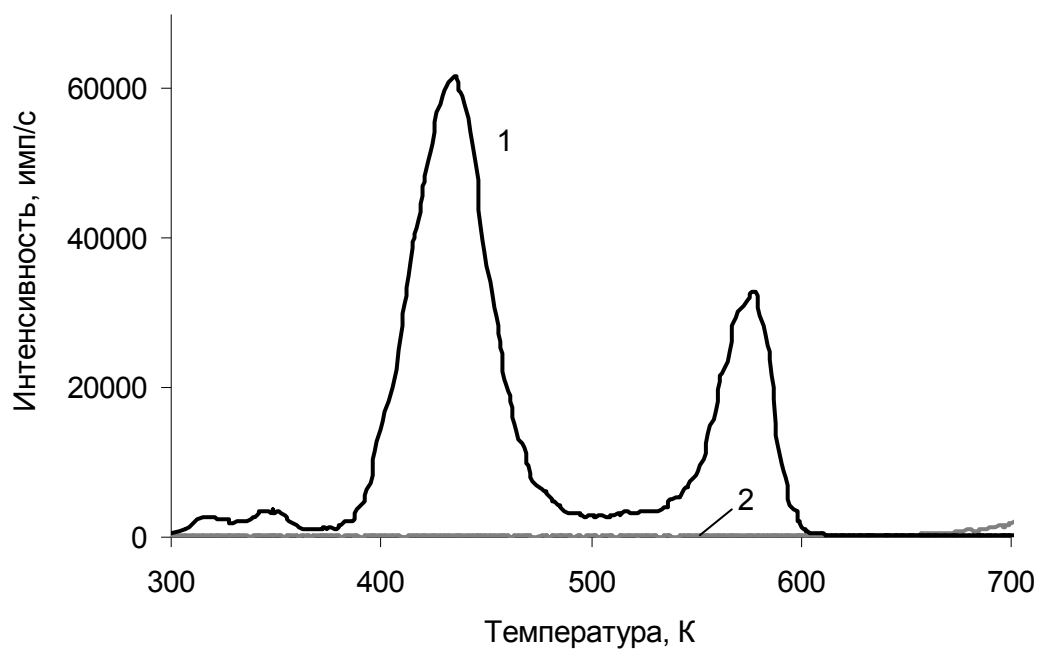


Рис. 7.27. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
волоконных кристаллов NaF:U,Cu; флюенс 10^{12} см^{-2}

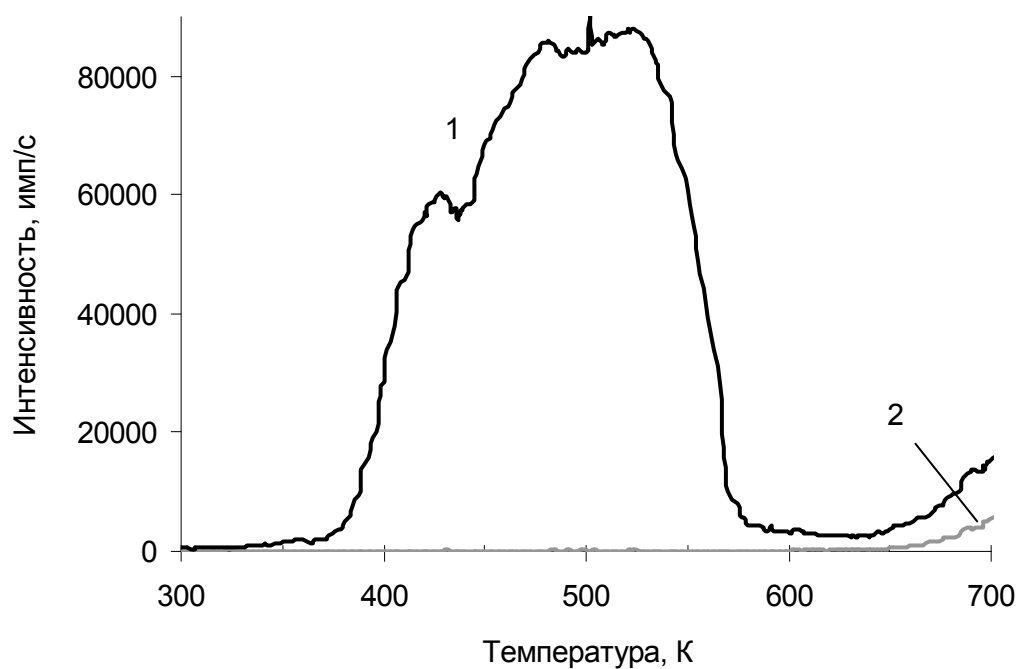


Рис. 7.28. Кривые ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2)
неотожженных нанокристаллов NaF:Cu; флюенс $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Эти температуры очень удобны для практической дозиметрии: они не очень высоки и легко реализуются, но достаточно высоки для обеспечения малого фединга (малых потерь при хранении дозиметрической информации). Следует отметить, что для обоих этих пиков при 388 К (ТСЛ) и 461 К (ТСЭЭ) кинетика процесса соответствует кинетике второго порядка: параметр k равен 2,081 и 1,936 соответственно. Энергии активации для высокотемпературных ловушек, рассчитанные с учетом кинетики и частотных факторов по методу [529], оказываются гораздо более высокими (до 4,6–4,8 эВ), чем они были бы в случае использования подпрограммы «PROCESS» [526], не учитывающей эти факторы.

Для волоконных кристаллов NaF:U,Cu наиболее интенсивные пики ТСЭЭ реализуются при 435 и 514 К, они не выходят из температурного интервала 384–534 К, характерного для волокон NaF:Cu. Они практически подчиняются кинетике первого порядка $k = 0,907$ – $1,485$, энергии активации пониженные, они лежат в пределах 0,714–2,168 эВ, и частотный фактор ν для них гораздо ниже, нежели для волокон NaF:Cu. Последнее указывает на преимущественное заполнение не приповерхностных, а объемных ловушек. Следует отметить удобную для практической реализации температуру снятия дозиметрической информации в случае применения волокон NaF:U,Cu в качестве рабочего вещества для ТСЭЭ дозиметрии: основной пик ТСЭЭ расположен при 436 К (163°C), что обеспечивает невысокий фединг.

Дополнительными экспериментами было установлено, что накопление светосумм и экзосумм в волоконных кристаллах NaF:Cu и NaF:U,Cu происходит не только при их облучении электронными пучками, но также после облучения рентгеновским и гамма-излучением.

Сравнение кривых ТСЭЭ для объемных и волоконных кристаллов показывает, что в последних доминируют приповерхностные ловушки, требующие, как правило, меньшей энергии активации. В итоге в волоконных образцах доминирует низкотемпературный пик 460 К, а в объемных – пики при 500 и 560 К; высокотемпературная область для них более активная в эмиссионном плане.

Исследования ТСЭЭ нанокристаллов NaF:U проводили следующим образом. Первоначально измерялись спектры ТСЭЭ для неот-

жженных образцов, которые хранили в себе все «стрессы», все ростовые напряжения, связанные с лазерным распылением. Затем проводился предварительный отжиг нанокристаллов вместе с молибденовой подложкой при температуре 800 К в течение 10 минут. При оценке радиационной стойкости образцы нанокристаллов подвергали радиационному воздействию накопительного до $(3 \cdot 10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-2}$ или циклического характера. В последнем случае использовали следующий режим: облучение (10^{14} см^{-2}) – отжиг – облучение (10^{14} см^{-2}) – отжиг и т. д.

Для облученных, но предварительно не отожженных образцов нанокристаллов NaF:U с ростовыми дефектами ТСЭЭ наблюдается в виде весьма широкой слаборазрешенной полосы в области 320–573 К (рис. 7.28). Отсутствие хорошего разрешения связано с влиянием ростовых дефектов, создающих почти непрерывный спектр центров захвата. Выход эмиссии электронов для отожженных образцов наблюдается во всем исследуемом диапазоне температур от 320 до 750 К с хорошо разрешенными пиками (табл. 15). Наиболее интенсивный пик ТСЭЭ расположен при 412 К. Позиции пиков ТСЭЭ для нанокристаллов NaF:U (353, 428, 488, 513, 593, 663–673, 702 К) и энергии активации близки к таковым для объемных 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 объемных образцов кристаллов. Ему соответствует ловушка с энергией активации $\sim 1,6$ эВ.

Поскольку ТСЭЭ существенно зависит от свойств поверхности и от степени ее дефектности, для нанокристаллов (для которых отношение поверхности к объему значительно выше, чем у объемных образцов) можно было ожидать повышенной интенсивности ТСЭЭ в области более низких температур по сравнению с объемными образцами NaF:U, что и было обнаружено. Это связано с тем, что энергия активации поверхностных дефектов всегда ниже таковой для объемных дефектов.

Характер приповерхностных и внутренних дефектов для объемных кристаллов NaF:U был определен ранее в работе [526]. Для них температурная область активной ТСЭЭ совпадала с областью разруше-

ния как простых электронных центров окраски типа F-центров (полоса поглощения при $\lambda_{\text{погл}} = 340$ нм), так и агрегатных электронных центров окраски типа F_2 ($\lambda_{\text{погл}} = 500$ нм), F_3^+ ($\lambda_{\text{погл}} = 520$ нм).

Т а б л и ц а 15

Параметры ТСЭЭ отожженных нанокристаллов NaF:U

Номер пика	Полуширина, К	T_{max} , К	W , эВ	Амплитуда	
				имп/с	о. е.
1	12	328	0,707	6596	0,11
2	56	366	0,789	41855	0,70
3	44	412	0,888	59724	1,00
4	44	446	0,962	26883	0,45
5	60	510	1,100	39357	0,66
6	44	548	1,182	44685	0,75
7	36	594	1,281	46170	0,77
8	26	620	1,337	10216	0,17
9	16	644	1,389	9947	0,16
10	28	700	1,52	11213	0,19
11	29	736	1,6	17023	0,28

Наблюдаемые пики ТСЭЭ в объемных кристаллах связывались с деструкцией этих центров. Деструкция может сопровождаться рекомбинацией электронов со сложными дырочными центрами, в результате чего могут создаваться Н-центры (способные в дальнейшем преобразовываться в V_k -центры) и экситоны, которые участвуют в последующих актах экзоэмиссии и люминесценции. Поскольку для исследуемых нанокристаллов NaF:U наблюдаются пики ТСЭЭ, очень похожие по своим температурным позициям на пики объемных образцов NaF:U (из которых первые были получены), можно предположить, что они имеют близкую природу, т. е. активная ТСЭЭ в области 320–750 К для нанокристаллов NaF:U может быть обусловлена терморазрушением центров окраски. Разрушение и девозбуждение центров окраски сопровождается их люминесценцией. По этой причине для объемных кристаллов NaF:U наряду с ТСЭЭ обычно наблюдается и термостимулированная люминесценция (ТСЛ) примерно при тех же температурах, что и ТСЭЭ [60, 91]. Эксперименты по измерению ТСЛ объемных образцов NaF:U

показали, что доминирующими в этом процессе являются, по-видимому, агрегатные F_2 - и F_3^+ -центры окраски, люминесцирующие в красной ($\lambda_{\text{л}} = 660$ нм) и в зеленой ($\lambda_{\text{л}} = 520\text{--}540$ нм) областях спектра, а не дефекты, ответственные за фиолетовое и УФ-свечение.

Эксперименты по измерению ТСЛ нанокристаллов NaF:U были проведены с использованием ТСЛ-канала спектрометра, снабженного солнечно-слепым ФЭУ, поэтому возможное красное или зеленое свечение F_2 - и F_3^+ -центров в нанокристаллах NaF:U, зарегистрировано не было. Однако при температурах более 700 К была зафиксирована ТСЛ (рис. 7.28), связанная с центрами захвата, обладающими УФ-свечением.

Для определения радиационной устойчивости нанокристаллов были проведены эксперименты, связанные с дополнительным облучением образцов до более высокого флюенса ($5 \cdot 10^{14}\text{--}10^{15}$ см $^{-2}$) или с циклическим облучением (табл. 16).

Т а б л и ц а 16

Параметры ТСЭЭ нанокристаллов NaF:U после тоекратного циклического радиационного воздействия

Номер пика	Полуширина, К	T_{max} , К	W , эВ	Амплитуда	
				имп/с	о.е.
1	44	354	0,736	39740	0,78
2	44	400	0,863	39402	0,77
3	48	436	0,940	16471	0,32
4	42	476	1,026	9115	0,17
5	52	518	1,117	27773	0,55
6	60	560	1,207	50896	1,00
7	44	634	1,367	13856	0,27

Оказалось, что при радиационном воздействии с повышенными флюенсами, даже при циклическом его характере (облучение – отжиг – облучение – отжиг и т. д.), позиции пиков ТСЭЭ нанокристаллов изменяются гораздо более существенно, чем для объемных образцов, что говорит о пониженной радиационной стойкости нанокристаллов в сравнении с объемными кристаллами.

Спектры ТСЛ кристаллов, облученных при температуре жидкого гелия, представлены на рис. 7.29 [359, 499]. Их анализ показал, что об-

разцы 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.

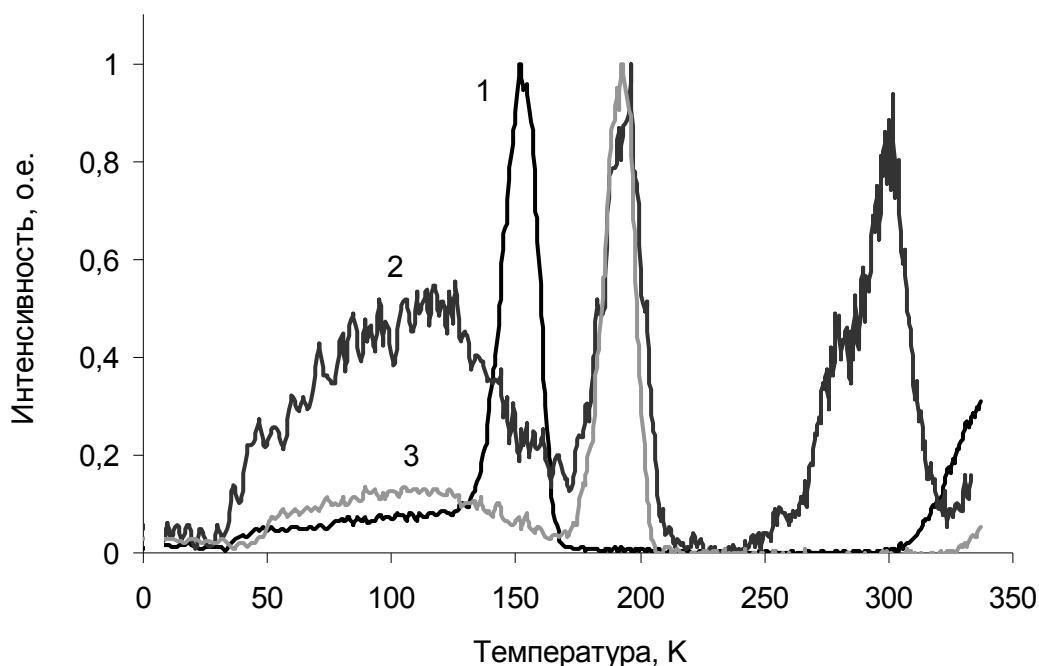


Рис. 7.29. Кривые ТСЛ при температуре жидкого гелия объемных кристаллов LiF:U,Zn (1), NaF:Sc (2), NaF:U,Cu (3)

7.1.4. Обсуждение результатов

Для исследуемых составов позиции пиков ТСЭЭ оказываются сдвинутыми относительно позиций пиков ТСЛ в сторону более высоких температур. Особенностью процессов ТСЭЭ и ТСЛ является то, что они проявляются обычно при близких температурах, что указывает на их возможную корреляцию и связь с одними и теми же центрами захвата.

Рассмотрим термоэмиссионные и термолюминесцентные процессы на поверхности кристалла (рис. 7.30).

Плотность тока экзоэмиссии $j_{\text{эз}}$ с поверхности равна

$$j_{\text{эз}} = ex \frac{dC_{\text{эз}}}{dt} = ex \frac{C_e}{\tau_{\text{э}}}, \quad (7.15)$$

где e – заряд электрона; x – толщина приповерхностного слоя; $C_{\text{эз}}$ – концентрация экзоэлектронов в приповерхностном слое; C_e – концентрация электронов в зоне проводимости; $1/\tau_{\text{э}}$ – вероятность выхода электрона, находящегося в зоне проводимости, за пределы кристалла в единицу времени.

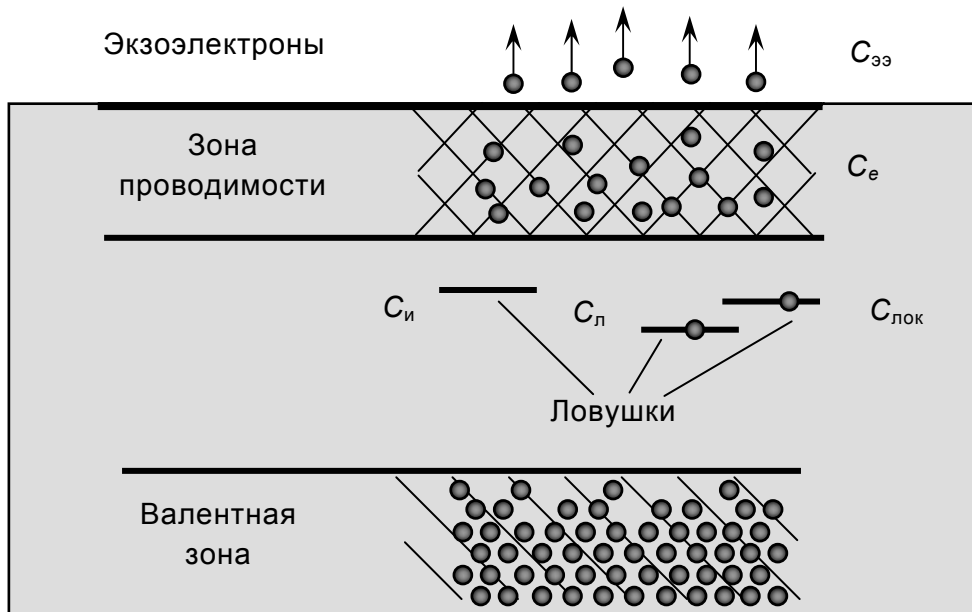


Рис. 7.30. К расчету термостимулированных процессов на поверхности образца

Изменение количества электронов проводимости со временем с учетом канала экзоэмиссии [530] будет иметь вид

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{C_{\text{лок}}}{\tau} - \frac{(C_{\text{л}} - C_{\text{лок}})C_e}{C_1\tau_{\text{л}}} - \frac{C_{\text{и}}C_e}{C_1\tau_{\text{р}}} - \frac{C_e}{\tau_{\text{э}}}, \quad (7.16)$$

где $C_{\text{лок}}$ – концентрация локализованных электронов в приповерхностном слое; $1/\tau$ – вероятность освобождения электронов из ловушки

в единицу времени; $C_{\text{л}}$ – концентрация ловушек в приповерхностном слое; $1/(C_1\tau_{\text{л}})$ – вероятность захвата электронов единичной концентрацией ловушек в единицу времени; $C_{\text{и}}$ – концентрация ионизованных центров люминесценции в приповерхностном слое; $1/(C_1\tau_{\text{р}})$ – вероятность рекомбинации свободных электронов на ионизованных центрах люминесценции при единичной концентрации последних в единицу времени. Динамика локализованных электронов и ионизованных центров люминесценции определяется выражениями:

$$\frac{dC_{\text{лок}}}{dt} = \frac{(C_{\text{л}} - C_{\text{лок}})C_e}{C_1\tau_{\text{л}}} - \frac{C_{\text{лок}}}{\tau}, \quad (7.17)$$

$$\frac{dC_{\text{и}}}{dt} = -\frac{C_{\text{и}}C_e}{C_1\tau_{\text{р}}}. \quad (7.18)$$

Формулы (7.15)–(7.18) справедливы для слабых медленно изменяющихся потоков, когда величина $C_{\text{эз}}$ мала. В этом случае $C_{\text{эз}} \ll C_e$, $C_{\text{эз}} \ll C_{\text{лок}}$, $C_{\text{эз}} \ll C_{\text{и}}$. и $C_{\text{и}} = C_e + C_{\text{лок}} + C_{\text{эз}}$, т. е. можно считать, что все электроны, оторванные от центра люминесценции, находятся либо в зоне проводимости, либо на ловушках, либо вышли из кристалла в виде экзоэлектронов.

Поскольку время жизни на центрах захвата много больше времени жизни в зоне проводимости, то $C_e \ll C_{\text{и}}$, $C_e \ll C_{\text{лок}}$, т. е. $C_{\text{и}} \approx C_{\text{лок}}$. Условие постоянства тока электронов означает в том числе, что $(dC_e/dt) = 0$. С учетом этого из уравнения (7.16) получим

$$C_e = C_1 \frac{C_{\text{лок}}/\tau}{\frac{C_{\text{и}}}{\tau_{\text{р}}} + \frac{C_{\text{л}} - C_{\text{лок}}}{\tau_{\text{л}}} + \frac{C_1}{\tau_{\text{э}}}} \approx C_1 \frac{C_{\text{и}}/\tau}{\frac{C_{\text{и}}}{\tau_{\text{р}}} + \frac{C_{\text{л}} - C_{\text{и}}}{\tau_{\text{л}}} + \frac{C_1}{\tau_{\text{э}}}}. \quad (7.19)$$

Используя равенства (7.18) и (7.19), можно записать выражение для плотности тока люминесценции $j_{\text{люм}}$:

$$j_{\text{люм}} = ex \frac{dC_{\text{и}}}{dt} = -ex \frac{C_{\text{и}}C_e}{C_1\tau_{\text{р}}} = \frac{-ex C_{\text{и}}^2\tau_{\text{л}}\tau_{\text{э}}/\tau}{C_{\text{и}}\tau_{\text{л}}\tau_{\text{э}} + (C_{\text{л}} - C_{\text{и}})\tau_{\text{р}}\tau_{\text{э}} + C_1\tau_{\text{р}}\tau_{\text{л}}}. \quad (7.20)$$

Откуда

$$\frac{dC_{\text{и}}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_{\text{и}}^2 \tau_{\text{л}} \tau_{\text{э}}}{C_{\text{и}} \tau_{\text{л}} \tau_{\text{э}} + (C_{\text{л}} - C_{\text{и}}) \tau_{\text{р}} \tau_{\text{э}} + C_1 \tau_{\text{р}} \tau_{\text{л}}}. \quad (7.21)$$

Интегрируя по времени от $t = 0$ до $t = t$ и считая $C_{\text{и}}(0) = C_0$, получим

$$\int_{C_0}^{C_{\text{и}}} dC_{\text{и}} \left\{ \frac{1}{C_{\text{и}}} + \frac{(C_{\text{л}} - C_{\text{и}}) \tau_{\text{р}}}{C_{\text{и}}^2 \tau_{\text{л}}} + \frac{C_1 \tau_{\text{р}}}{C_{\text{и}}^2 \tau_{\text{э}}} \right\} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau}, \quad (7.22)$$

$$(1 - \tau_{\text{р}}/\tau_{\text{л}}) \ln(C_0/C_{\text{и}}) + \tau_{\text{р}}(C_{\text{л}}/\tau_{\text{л}} - C_1/\tau_{\text{э}})(1/C_{\text{и}} - 1/C_0) = t/\tau. \quad (7.23)$$

Если $(1/\tau_{\text{э}}) \rightarrow 0$, формула (7.23) переходит в уравнение *Адировича* [531]:

$$(1 - \tau_{\text{р}}/\tau_{\text{л}}) \ln(C_0/C_{\text{и}}) + (\tau_{\text{р}}/\tau_{\text{л}})(1/C_{\text{и}} - 1/C_0)C_{\text{л}} = t/\tau. \quad (7.24)$$

Для плотности экзоэмиссионного тока справедливо выражение

$$j_{\text{эз}} = ex \frac{dC_{\text{эз}}}{dt} = ex \frac{C_e}{\tau_{\text{э}}} = \frac{ex C_1 C_{\text{и}} \tau_{\text{р}} \tau_{\text{л}}/\tau}{C_{\text{и}} \tau_{\text{л}} \tau_{\text{э}} + (C_{\text{л}} - C_{\text{и}}) \tau_{\text{р}} \tau_{\text{э}} + C_1 \tau_{\text{р}} \tau_{\text{л}}}. \quad (7.25)$$

Сравнение равенств (7.20) и (7.25) показывает, что $j_{\text{люм}} \sim j_{\text{эз}}$. Формулы (7.20) и (7.24) позволяют исследовать положение максимумов экзоэмиссии и термовысвечивания. Для этого необходимо вычислить производные по температуре $dj_{\text{эз}}/dT$ и $dj_{\text{люм}}/dT$. Зависимость $(1/\tau_{\text{э}})$ определим, предполагая, что электроны в зоне проводимости имеют распределение *Максвелла – Больцмана*. В этом случае вероятность выхода электрона из кристалла («хвост *Максвелла*») будет равна

$$1/\tau_{\text{э}} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W_{\text{л}}}{k_{\text{Б}} T}\right), \quad (7.26)$$

где τ_0 – константа; $W_{\text{л}}$ – глубина ловушки; T – температура поверхности; $k_{\text{Б}}$ – постоянная *Больцмана*.

Согласно (7.20) и (7.25) имеем

$$\left| \frac{dj_{\text{ЭЭ}}}{dT} \right| - \left| \frac{dj_{\text{ЛЮМ}}}{dT} \right| = \frac{ex}{\tau_3^2} \left[\tau_3 \frac{dC_e}{dT} - C_e \frac{d\tau_3}{dT} \right] - \frac{ex}{C_1 \tau_p} \left[C_{\text{и}} \frac{dC_e}{dT} + C_e \frac{dC_{\text{и}}}{dT} \right]. \quad (7.27)$$

В наших экспериментах изменение температуры по времени происходило с постоянной скоростью ($dT \sim dt$), поэтому если $(dC_e/dt) = 0$, то и $(dC_e/dT) = 0$. Таким образом,

$$\left| \frac{dj_{\text{ЭЭ}}}{dT} \right| - \left| \frac{dj_{\text{ЛЮМ}}}{dT} \right| = -exC_e \left[\frac{dC_{\text{и}}}{C_1 \tau_p dT} + \frac{d\tau_3}{\tau_3^2 dT} \right]. \quad (7.28)$$

При температуре $T_{\text{ЛЮМ}}$, когда производная плотности тока люминесценции по температуре равна нулю (позиция максимума термовысвечивания), в левой части уравнения (7.28) останется только производная плотности тока экзоэлектронов, по знаку которой можно судить о положении максимума ТСЭЭ относительно максимума ТСЛ:

$$\left. \frac{dj_{\text{ЭЭ}}}{dT} \right|_{T_{\text{ЛЮМ}}} = exC_e \left[-\frac{1}{C_1 \tau_p} \cdot \left. \frac{dC_{\text{и}}}{dT} \right|_{T_{\text{ЛЮМ}}} - \frac{1}{\tau_3^2} \left. \frac{d\tau_3}{dT} \right|_{T_{\text{ЛЮМ}}} \right]. \quad (7.29)$$

С повышением температуры вероятность $(1/\tau_3)$ выхода электрона, находящегося в зоне проводимости за пределы кристалла, возрастает, т. е.

$$\frac{d(1/\tau_3)}{dT} = -\frac{1}{\tau_3^2} \frac{d\tau_3}{dT} > 0, \quad (7.30)$$

а концентрация локализованных электронов уменьшается, т. е.

$$\frac{1}{C_1 \tau_p} \cdot \frac{dC_{\text{и}}}{dT} \approx \frac{1}{C_1 \tau_p} \cdot \frac{dC_{\text{ЛОК}}}{dT} < 0. \quad (7.31)$$

Таким образом, $dj_{\text{ЭЭ}}/dT$ имеет положительный знак при температуре $T_{\text{ЛЮМ}}$. Следовательно, максимум экзоэмиссии сдвинут относительно

максимума термовысвечивания в сторону более высоких температур (см. также [532]). Именно такой эффект и проявляется практически для всех измеренных нами синхронных кривых ТСЭЭ и ТСЛ.

Наблюдаемое для кристаллов NaF:Eu, NaF:U,Cr и NaF:U,Ti явление резкого лавинообразного нарастания электронной эмиссии (рис. 7.19, 7.20, 7.24) при 440–450 К (при нагревании облученных кристаллов) похоже по ряду признаков на сравнительно недавно открытое (приоритет от 02.07.1966) явление взрывной электронной эмиссии (ВЭЭ), связанное с образованием мощных потоков электронов за счет сверхсильных локальных электрических полей, создающих высокую концентрацию энергии на поверхности катода [533]. За счет резкого перехода конденсированного вещества катода в плотную плазму при разогреве локальных областей катода собственным эмиссионным током происходит взрыв, в момент которого и образуется лавинный поток электронов высокой интенсивности [508]. С процессами ВЭЭ связано также образование электрической искры в вакууме длительностью $\sim 10^{-10}$ – 10^{-11} с [508, 533]. Однако ранее ВЭЭ наблюдалась только для металлов и полупроводников.

Для диэлектриков известны процессы критической электронной эмиссии (КЭЭ) [534], проявляющиеся через 1–30 нс после облучения кристаллов электронными пучками высокой плотности и наносекундной длительности (эффекты *Д. И. Вайсбурда*). Механизм КЭЭ связан с инициированием полевой электронной эмиссии за счет интенсивной генерации носителей тока – зонных или квазисвободных электронов при достижении критической величины электрического поля в объеме и на поверхности диэлектрика благодаря эффектам *Пула – Френкеля* и ударной ионизации ловушек (разнообразных донорных уровней). Локальная плотность тока из эмиссионных центров при КЭЭ достигает рекордной для диэлектриков величины – 10^6 А/см².

Наблюдаемое нами явление, называемое далее явлением термостимулированной «взрывной» экзоэлектронной эмиссии (ТВЭЭ), – обнаружено в образцах фторида натрия, являющихся широкощелевыми диэлектрическими кристаллами, и проявляется в вакууме через несколько минут (и даже часов) после облучения электронами в виде

кратковременного лавинного потока экзоэлектронов при термостимуляции [334]. Ранее явление ТВЭЭ не наблюдалось. В наибольшей степени ТВЭЭ проявляется для составов NaF:Eu и NaF:U,Ti: в высоком вакууме 10^{-5} Па эти образцы, при нагревании играющие роль термокатодов, становятся источниками лавинной (с признаками взрывной) электронной эмиссии, сопровождаемой при определенных условиях искрой, что и было зафиксировано (рис. 7.19, 7.20, 7.24).

Возможный механизм ТВЭЭ связан с распадом ионных возбуждений, концентрация которых на поверхности может достигать высоких значений (см. начало текущего раздела). Выделяющаяся при этом энергия локально разогревает приповерхностный слой до сверхвысоких температур, характерных для вещества в состоянии плазмы. Проявляющаяся в таких температурах сверхвысокая подвижность как самих ион-ионных пар, так и их составляющих, обуславливает формирование на поверхности кристалла сгустков ионной плазмы, которые представляют собой необходимый компонент для формирования центров ВЭЭ и, как показано в работах *Г. А. Месяца* [508, 535], в значительной степени влияют на дальнейшее концентрирование поверхностной энергии и образование новых центров ВЭЭ. Однако интенсивный разогрев поверхности произойдет только в том случае, если большое количество возбуждений одновременно окажется в центре эмиссии, т. е. если существует быстрый транспорт (не диффузионный) доставки возбуждений к поверхности с приповерхностного слоя и окрестностей. Такой транспорт может быть организован по каскадному механизму посредством соударений соседних атомов вещества. При этом формируется так называемый «мост» для передачи фононной энергии на поверхность. Тогда характерное время ТВЭЭ $t_{\text{ТВЭЭ}}$ можно оценить как

$$t_{\text{ТВЭЭ}} \approx \frac{x}{v_{\text{зв}}}, \quad (7.32)$$

где x – толщина приповерхностного слоя (единицы микрон), с которого идет сбор возбуждений к поверхности (длина «моста»); $v_{\text{зв}}$ – скорость каскадной передачи возбуждения по «мосту» (равна примерно скорости распространения звука). Значение $t_{\text{ТВЭЭ}}$, рассчитанное по формуле

(7.32), составляет величину порядка 10^{-10} – 10^{-11} с, т. е. совпадает со временем, характерным для ВЭЭ [508, 533].

Рассмотрим распространение энергии по каскадному механизму в одномерном случае (рис. 7.31). Допустим, что в результате распада ионного возбуждения в глубине кристалла возникает фоновый пакет (первичное колебание). Это колебание передается ближайшему окружению и дальше по цепочке. Поскольку на поверхности кристалла находятся свободные концы колеблющихся цепочек, передача энергии по цепочке к поверхности увеличивает амплитуду колебаний каждого следующего звена, а передача колебаний вглубь, напротив, – уменьшает. Таким образом, можно считать, что наиболее вероятное направление «моста» – это направление на поверхность.

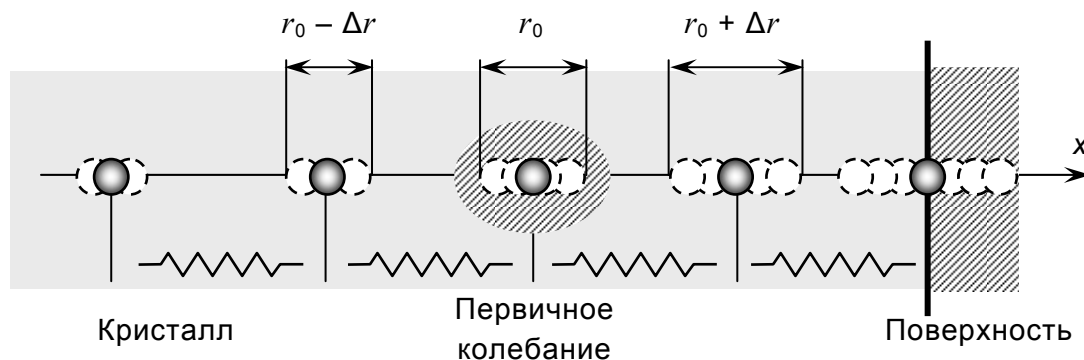


Рис. 7.31. Распространение энергии по каскадному механизму в одномерном случае

Если в трехмерной решетке (рис. 7.32) одновременно распадается несколько возбуждений, колебания решетки, вызванные каждым из них, интерферируют между собой. Суммарная амплитуда в некоторых точках при этом достигает значительных величин, вызывая локальный нагрев нанообъемов вещества (преимущественно на поверхности). Если рассматривать наложение колебаний как их усиление при передаче на поверхность, то критерием развития взрывного процесса будет

$$k_M > 1, \quad (7.33)$$

где k_M – коэффициент усиления колебаний «моста».

В идеально чистом кристалле выполнить условие (7.33) невозможно. Однако если в приповерхностном слое образца существуют примесные атомы, локально нарушающие собственные частоты колебаний решетки и если на таких атомах возможна концентрация энергии, то условие (7.33) может быть выполнено (рис. 7.32).

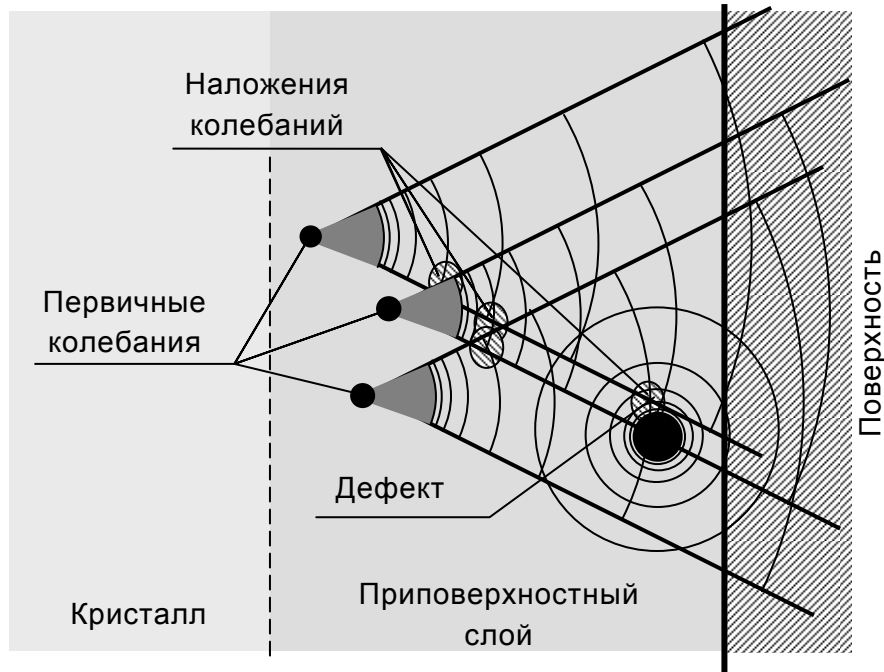


Рис. 7.32. Распространение энергии по каскадному механизму в трехмерном случае

Математическое моделирование процесса формирования «мостов» ТВЭЭ может быть осуществлено методом *Монте-Карло* в рамках теории перколяций по следующему алгоритму:

1. Задать решетку кристалла и число узлов, способных принять участие в формировании «моста».
2. Задать число центров первичных колебаний и их расположение (методом *Монте-Карло*).
3. Задать число примесных центров первичных колебаний и их расположение (методом *Монте-Карло*).
4. Проверить наличие участков с $k_m > 1$.
5. Если таких участков нет, то увеличить начальное число первичных колебаний (пункт 2) или число примесных центров

(пункт 2) и вновь проверить условие $k_m > 1$. Если такие участки существуют, то уменьшить начальное число первичных колебаний (пункт 2) или число примесных центров (пункт 2) и вновь проверить условие $k_m > 1$.

Таким образом может быть найден порог перколяции, представляющий собой зависимость концентрации примеси от количества первичных колебаний, при которых возможна ТВЭЭ (рис. 7.33).

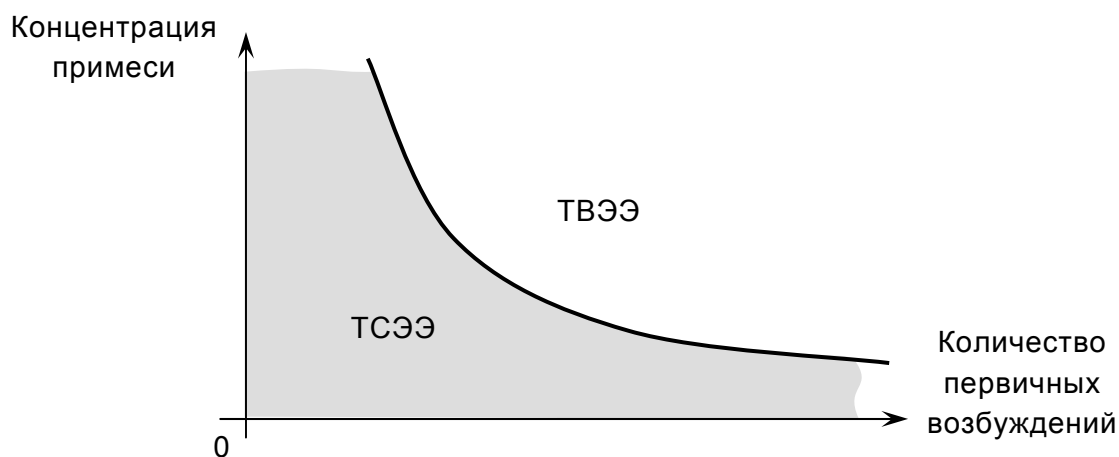


Рис. 7.33. Кривая перколяционного порога

В наших экспериментах экзоэлектронная эмиссия с признаками ТВЭЭ проявлялась только для образцов, активированных примесями Eu, U+Cr и U+Ti. Следовательно, при существующем уровне возбуждений в кристаллах NaF эти примеси могут отвечать условию (7.33) и являться примесями, стимулирующими ТВЭЭ.

Итак, в рамках предлагаемого подхода с учетом моделей *Месяца – Фурсея* и *Вайсбурда* в процессе ТВЭЭ можно выделить несколько этапов (схема процесса показана на рис. 7.34):

1. Появление в приповерхностном слое первичных колебаний за счет энергии, выделяющейся при распаде ионных возбуждений, формирование каскадной передачи энергии через примесные центры на поверхность («моста»), концентрация энергии в локальных областях на поверхности.

2. Формирование локальных сгустков высокоподвижной ионной плазмы в приповерхностном слое и ее движение вокруг микроострий поверхности, а также формирование самих микроострий.

3. Взрывная электронная эмиссия с микроострий поверхности в окружении остатков ионной плазмы, взрывное вскипание вещества, выброс атомов и образование кратеров на поверхности, образование искр.

4. Создание электронных возбуждений с их последующей релаксацией (люминесценция, оже-электроны), см. также гл. 5.

Обсуждаемая здесь возможная модель ТВЭЭ является гипотетической. Для ее убедительного подтверждения требуется проведение экспериментов с образцами разных классов. Образование кратеров на поверхности кристаллов, перенесших ТВЭЭ, было подтверждено экспериментально [373] методами растровой электронной и оптической микроскопии (рис. 7.35).

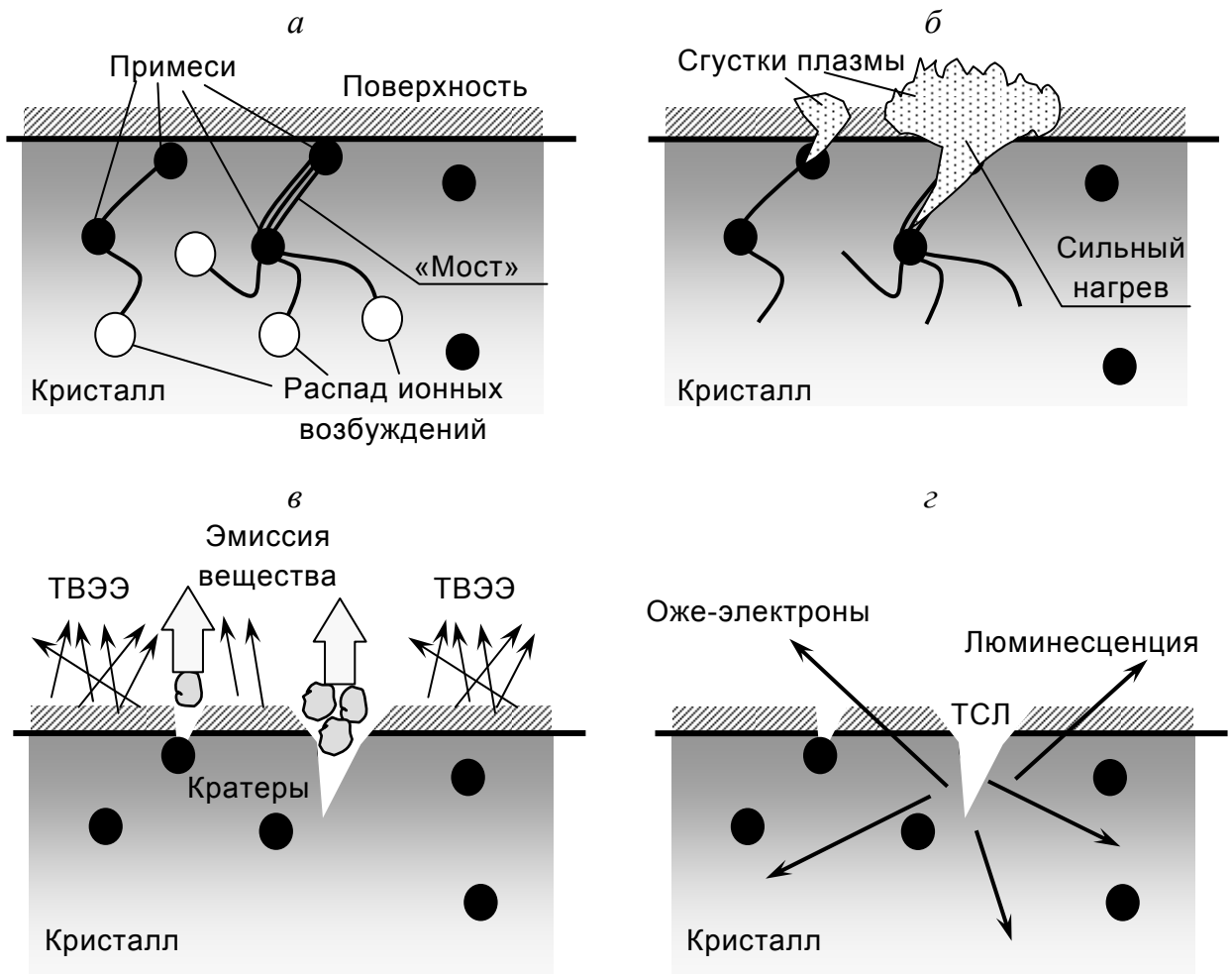
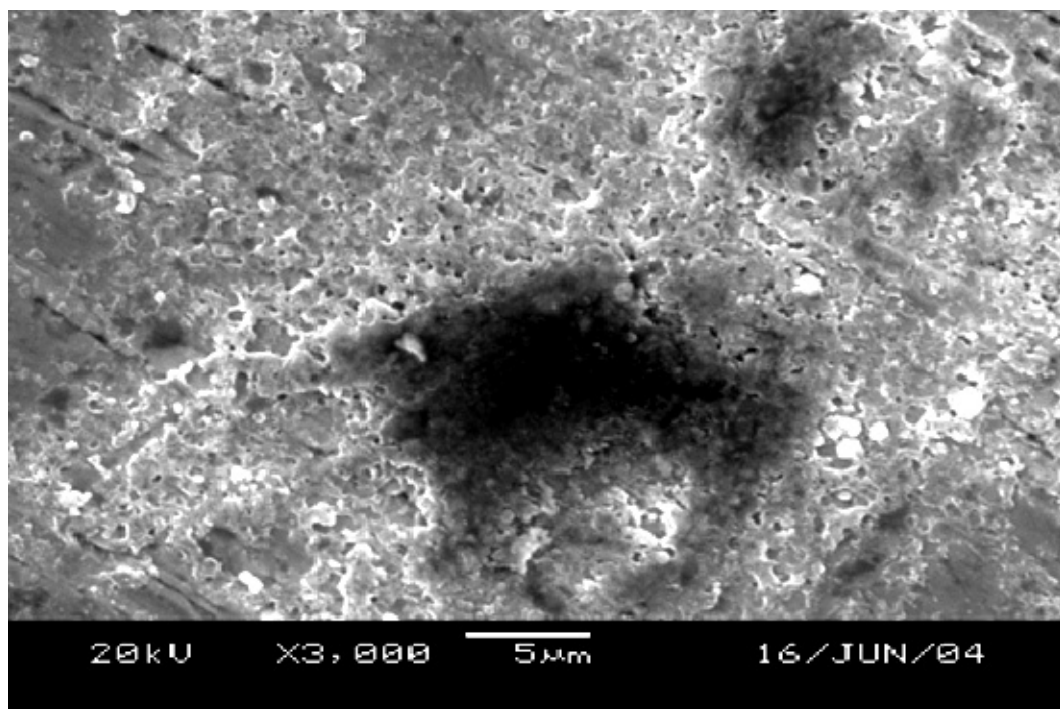


Рис. 7.34. Этапы процесса ТВЭЭ: а – появление первичного колебания и формирование «моста»; б – образование плазмы; в – эмиссия вещества и электронов; г – остаточные явления

а



б

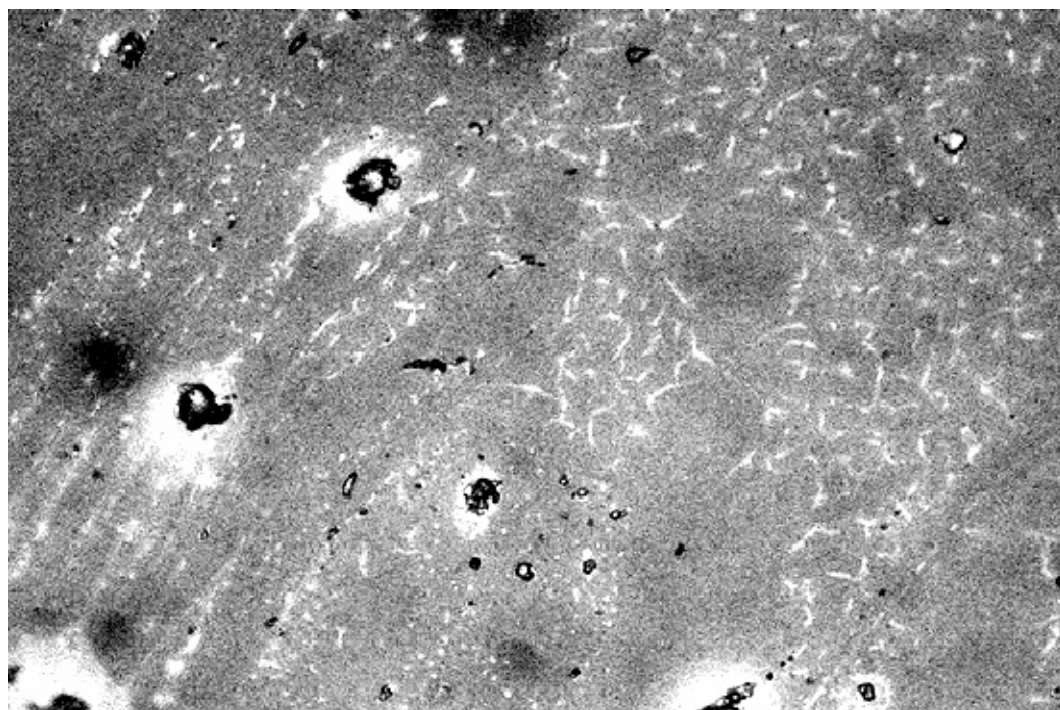


Рис. 7.35. Фотографии кратеров, полученные с помощью электронного (а) и оптического (б) микроскопов

7.2. Практическое применение

7.2.1. Материал для термолюминесцентной дозиметрии

По результатам исследований термоактивационных процессов в кристаллах фторида лития и фторида натрия с различными примесями были предложены новые рабочие вещества для термолюминесцентных детекторов. В частности, на базе состава NaF предложена шихта для получения термолуминофора [405]. Изобретение относится к области низкотемпературной дозиметрии ионизирующих излучений и может быть использовано для определения дозозатрат элементов космического базирования и устройств, изготовленных на основе высокотемпературных сверхпроводников.

Предлагаемая шихта имеет состав, мол. %:

- хлористый скандий 0,1–0,6;
- углекислый натрий 0,003–0,01;
- фторид натрия остальное.

Получаемый из такой шихты термолуминофор после облучения пучками ионов гелия или водорода до флюенсов $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а также после облучения рентгеновским или гамма-излучением или после облучения импульсным электронным пучком до дозы 10^3 Гр обладает достаточно интенсивным низкотемпературным термовысвечиванием в области 30–150 К с максимумами при ~ 50 и 80 К. Имеется также более высокотемпературный пик ТСЛ при 190 К, который при низкотемпературной дозиметрии не является рабочим. Кривые ТСЛ термолуминофора, полученного из предлагаемой шихты, приведены на рис. 7.29 в сравнении с кривыми ТСЛ для других составов: NaF:U,Cu (флюенс до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и LiF:Zn (флюенс до $2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), у которых интенсивность ТСЛ в области 30–150 К в 3–6 раз ниже.

Спектр ионолюминесценции полученного термолуминофора имеет два характерных максимума: один при 400–415 нм (обусловлен электронно-дырочными возбуждениями решётки), другой – при 600 нм (обусловлен примесью Sc). Наблюдается также слабый максимум при 650–660 нм (полоса свечения F_2 -центров окраски, обнаруживаемая

при разложении кривой ТСЛ на составляющие). Такая особенность спектра свечения представляется уникальной. Она позволяет использовать для считывания дозиметрической информации как фотоприёмники (фотоэлектронные умножители – ФЭУ) на сурьмяно-цезиевой основе с максимумом чувствительности в области 400–420 нм (почти стопроцентное совпадение с положением первого максимума свечения), так и мультищелочные фотоприёмники с максимальной чувствительностью в области 500–600 нм. Наличие полос свечения с максимумами в красной области спектра 600 и 650 нм, неплохо согласующееся с областью чувствительности фотодиодов, позволяет на базе предлагаемой шихты и получаемых из неё термолюминофоров изготавливать компактные ТЛД-детекторы с фотодиодной регистрацией (PIN-структуры).

7.2.2. Термолюминесцентный комплекс

На базе волоконных кристаллов фторида лития и фторида натрия предложен термолюминесцентный дозиметрический комплекс нового поколения [410]. Изобретение относится к области ядерного приборостроения. В предложенном термолюминесцентном дозиметрическом комплексе принципиально новым техническим решением является использование термолюминесцентных детекторов не в виде дисков (как это имеет место во всех известных аналогах), а в виде кристаллических волокон из радиационно-чувствительных светозапасающих термолюминофорных материалов, хранящих информацию о дозе облучения.

Схема комплекса приведена на рис. 7.36. Устройство содержит радиационно-чувствительное волокно 1 со светоотражающим покрытием 2 и зеркальным торцом 3. Ближе к одному из краев волокна закреплен нагреватель 4. Волокно 1 через стыковочный узел 5 соединено с помощью волоконно-оптического кабеля 6 с фотоприемником 7, сигнал с которого поступает на электронный блок 8 управления (нагревателем) и обработки сигналов. Блок 8 соединен с нагревателем с помощью кабеля 9. Радиационно-чувствительное волокно 1 вместе с отражающим покрытием 2, зеркальным торцом 3, нагревателем 4 и стыковочным узлом 5 образуют термолюминесцентный датчик 10.

Устройство работает следующим образом. После облучения волокна 1 при температуре 300 К рентгеновским, гамма-излучением,

или электронами в нем накапливается информация о дозе облучения в виде запасенной светосуммы. По сигналу с блока 8 управления и обработки сигналов включается нагреватель 4, обеспечивающий заданную скорость нагрева (например, 0,1–0,4 К/с) термолюминесцентного детектора. При определенной температуре (температуре пика термостимулированной люминесценции (ТСЛ)) происходит высвечивание светосуммы, запасенной в детекторе под действием излучения. Если в качестве термолюминесцентного детектора используют волокно на основе NaF:U,Cu , то основной пик ТСЛ (540–670 нм) наблюдается при температуре 360–420 К. Высвечиваемая светосумма собирается с помощью светоотражающего покрытия 2 и торцевого зеркала 3 в телесном угле, близком к 4π и по волокну 1 через стыковочный узел 5 поступает в волоконно-оптический кабель 6, с помощью которого она поступает на фотоприемник 7. Последний обеспечивает регистрацию ТСЛ. Далее сигналы с фотоприемника 7 поступают на блок 8 управления и обработки сигналов, который выдает информацию о дозе облучения.

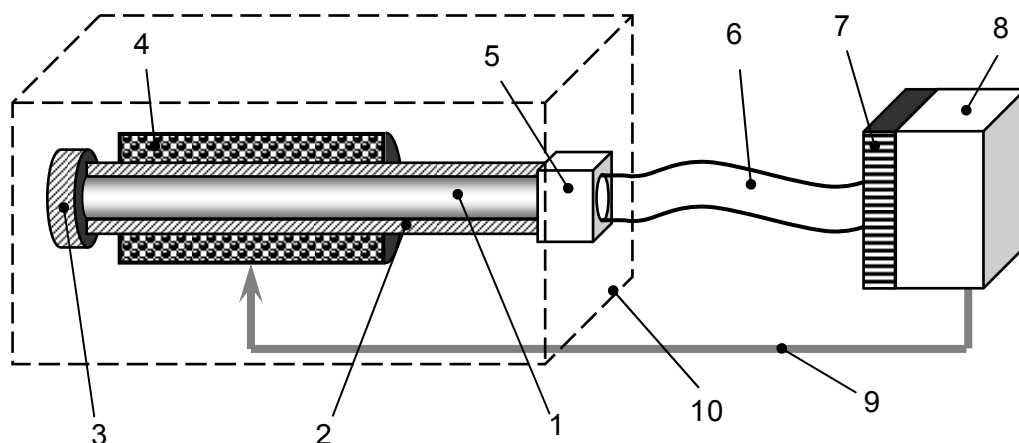


Рис. 7.36. Термолюминесцентный дозиметрический комплекс:
1 – волокно; 2 – светоотражающее покрытие; 3 – зеркало;
4 – нагреватель; 5 – стыковочный узел; 6 – волоконно-оптический кабель; 7 – фотоприемник; 8 – блок управления и обработки сигналов; 9 – кабель; 10 – термолюминесцентный датчик

Принципиальное преимущество предложенного термолюминесцентного дозиметрического комплекса заключается в том, что в нем

в качестве сенсорного элемента используют кристаллические волокна из неорганических радиационно-чувствительных материалов, по сути из тех же материалов, которые применяются для традиционных дискообразных ТЛД-детекторов с теми же самыми позициями пиков ТСЛ. Использование волокна в качестве ТЛД-детекторов повышает удельную (на единицу массы или объема) чувствительность детектора, поскольку обеспечивает светосбор в полном телесном угле, близком к 4π , и создает условия для удаленного расположения фотоприемника, при котором защитные светофильтры и микрохолодильники не требуются.

Повышение удельной чувствительности ТЛД создает условия для микроминиатюризации датчиков, которые могут быть использованы при определении и контроле дозозатрат космонавтов, работающих в открытом космосе, или при определении дозозатрат конструкционных элементов, солнечных батарей или оптико-электронных схем, расположенных на поверхности космических аппаратов, работающих в радиационных поясах Земли.

Дополнительным преимуществом устройства является особенность его работы в полях ионизирующих излучений повышенной интенсивности и в смешанных полях излучений. В первом случае волокно не только запасает в себе светосумму, продолжая работать в режиме накопления и запоминания информации о дозе и флюенсе облучения, но и начинает работать в режиме *on line* как люминесцентный токовый детектор, информируя о превышении опасных пороговых уровней излучения. Во втором случае при работе в смешанных полях излучений термолюминесцентные волоконные детекторы изготавливают из разных веществ. Например, из ${}^6\text{LiF:U,Cu}$ изготавливаются ТЛД-детекторы для регистрации нейтронов и фотонного излучения, а из ${}^7\text{LiF:U,Cu}$ – для регистрации рентгеновского и гамма-излучения. В этом случае применяют несколько термолюминесцентных датчиков типа датчика 10, изображенного на рис. 7.36. Каждый датчик снабжен индивидуальными кабелями волоконно-оптической связи, сигналы с которых попадают на общий фотоприемник.

Приложение

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ

В данном приложении приводятся основные физико-химические параметры эталонных объемных кристаллов фторида лития и фторида натрия (вид материала; симметрия кристалла; молекулярный вес; плотность; постоянные решетки; спайность; твердость по *Кнупу*; твердость по *Моосу*; растворимость; температуры фазовых переходов (точки плавления и кипения); удельная теплоемкость; тепловое расширение; теплопроводность; упругие постоянные; скорости упругих волн; затухание упругих волн; диэлектрические свойства; преломление; пропускание и поглощение; отражение) – табл. П.1 и П.2 соответственно. Эти сведения взяты из справочников [24, 25].

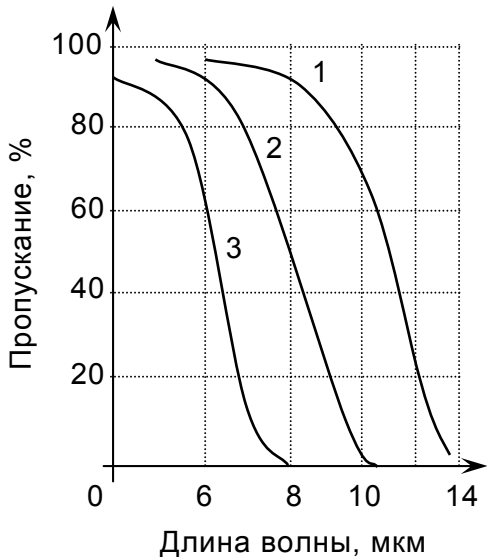
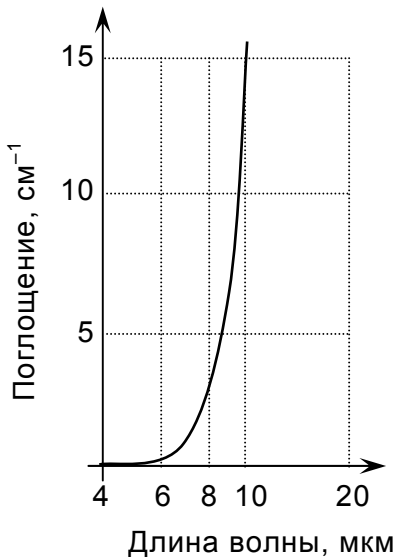
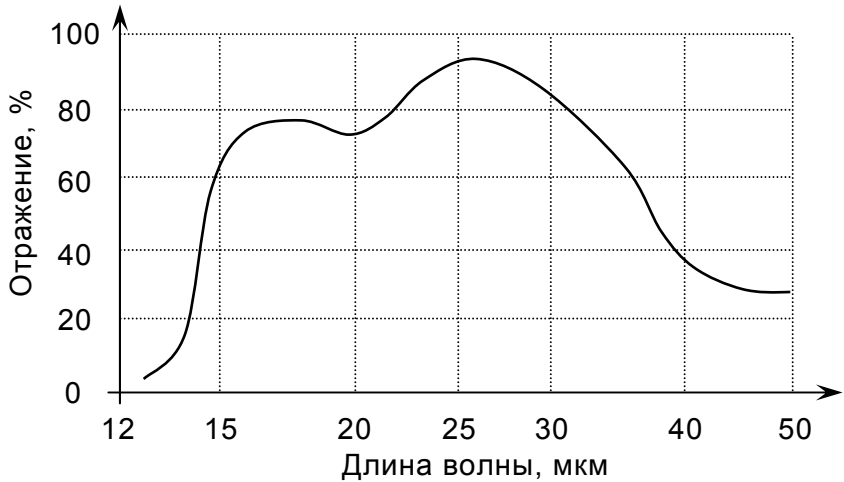
Дополнительно приводятся энергетические и зонные характеристики кристаллов фторида лития и фторида натрия, которые включают в себя основные параметры электронной структуры (ширину запрещенной и валентной зон, позиции экситонных пиков, максимумы полос поглощения V_k -центра и простых и агрегатных F-центров в чистых кристаллах LiF и NaF) и позиции полос поглощения и люминесценции простых и агрегатных F-центров в чистых и активированных примесями образцах – табл. П.3 и П.4 соответственно. Эти сведения взяты из работ [20, 91, 497].

П.1. Фтористый литий

Т а б л и ц а П.1

Физико-химические параметры эталонных кристаллов LiF

Параметр	Значение параметра															
<i>1</i>	<i>2</i>															
Вид материала	Монокристалл синтетический, бесцветный или желтоватый. Выращивается из расплава															
Симметрия кристалла	Кубическая, класс <i>m3m</i> , <i>Fm3m</i> , структурный тип NaCl															
Молекулярный вес	25,94															
Плотность, кг/м ³	2640 при 298 К															
Постоянные решетки, Å	4,02620 ± 5·10 ⁻⁵ при 298 К															
Спайность	Совершенная, по (100)															
Твердость по <i>Кнупу</i> , МПа	972 (инденторная нагрузка 500 кН; направление индентора (100) (и110)). Выращенный на воздухе; 1001 (инденторная нагрузка 500 кН; направление индентора (100) (и110)). Выращенный в вакууме															
Твердость по <i>Моосу</i>	4,5															
Растворимость, г/100 г воды	0,27 при 291 К и 0,135 при 308 К. Растворяется в кислотах, не растворяется в ацетоне и этиловом спирте															
Точка плавления, К	1143															
Точка кипения, К	1949															
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	1562 при 283 К															
Тепловое расширение, К ⁻¹	$\alpha_T = A \cdot 10^{-6} + B \cdot 10^{-8}(T - 273) + C \cdot 10^{-11}(T - 273)^2;$ <table><tr><td><i>T</i>, К</td><td><i>A</i></td><td><i>B</i></td><td><i>C</i></td></tr><tr><td>123–273</td><td>31,95</td><td>5,049</td><td>–4,070</td></tr><tr><td>320–1067</td><td>33,17</td><td>3,075</td><td>2,399</td></tr></table>				<i>T</i> , К	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	123–273	31,95	5,049	–4,070	320–1067	33,17	3,075	2,399
<i>T</i> , К	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>													
123–273	31,95	5,049	–4,070													
320–1067	33,17	3,075	2,399													
Теплопроводность, Вт/(м·К)	14,235 при 299 К; 10,425 при 309 К (выращенный на воздухе); 11,723 при 307 К (выращенный в вакууме)															
Упругие постоянные, ×10 ¹⁰ ·Па	<table><tr><td><i>C</i>₁₁</td><td>11,12;</td></tr><tr><td><i>C</i>₁₂</td><td>4,20;</td></tr><tr><td><i>C</i>₄₄</td><td>6,28</td></tr></table>				<i>C</i> ₁₁	11,12;	<i>C</i> ₁₂	4,20;	<i>C</i> ₄₄	6,28						
<i>C</i> ₁₁	11,12;															
<i>C</i> ₁₂	4,20;															
<i>C</i> ₄₄	6,28															
Скорости упругих волн, м/с	10 ³															
Затухание упругих волн, дБ/м	16 для акустической ветви при 1 ГГц и 15 К															
Диэлектрические постоянные	ϵ_0 = 1,92 (высокочастотная); ϵ = 9,27 (статическая)															

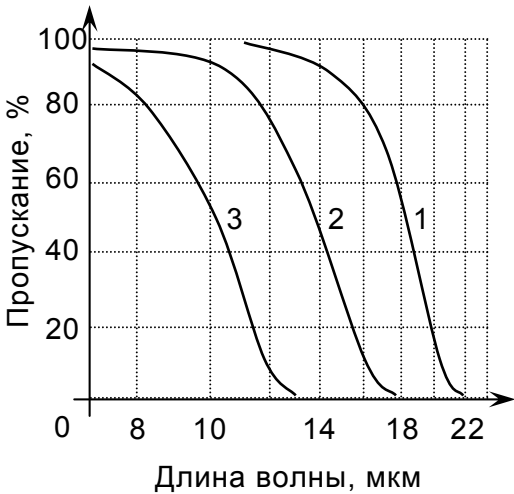
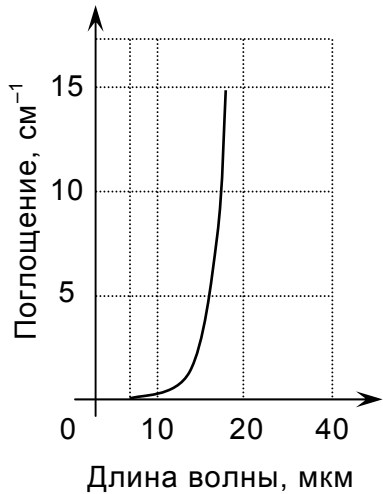
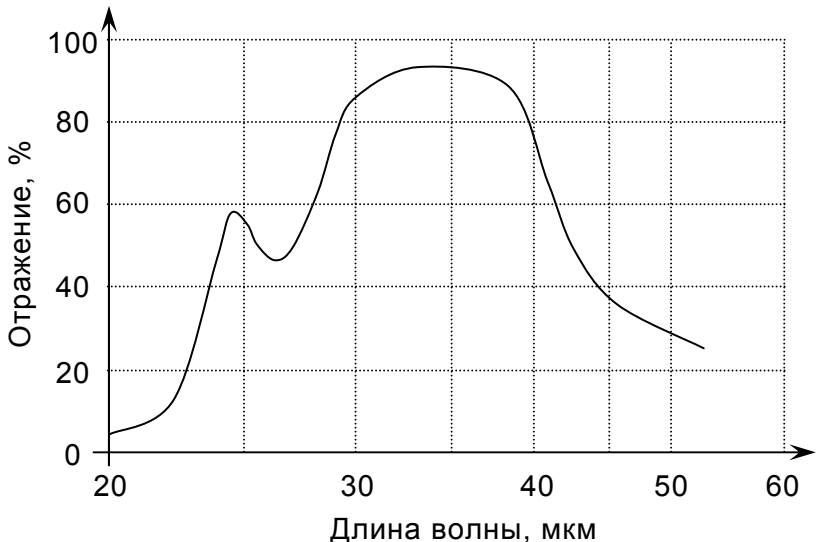
1	2
Преломление	<p>Показатель преломления</p> $n^2 = 1 + \frac{0,92549\lambda^2}{\lambda^2 - 0,07376^2} + \frac{6,96747\lambda^2}{\lambda^2 - 32,790^2},$ <p>где λ приведена в микронметрах. Нелинейный коэффициент показателя преломления, измеренный интерферометрическим методом, $1,05 \pm 0,30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{Вт}$</p>
Пропускание и поглощение	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Рис. П.2. Спектральное пропускание LiF толщиной, мм: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10,0</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Рис. П.3. Коэффициент поглощения LiF</p> </div> </div>
Отражение	<div style="text-align: center;">  <p>Рис. П.4. Коэффициент отражения LiF</p> </div>

П.2. Фтористый натрий

Т а б л и ц а П.2

Физико-химические параметры эталонных кристаллов NaF

Параметр	Значение параметра															
<i>I</i>	<i>2</i>															
Вид материала	Монокристалл синтетический, бесцветный. Выращивается из расплава. Редкий природный минерал вильомит, иногда красного цвета															
Симметрия кристалла	Кубическая, класс <i>m3m</i> , <i>Fm3m</i> , структурный тип NaCl															
Молекулярный вес	42,00															
Плотность, кг/м ³	2790 при 293 К; 2558 при 314 К															
Постоянные решетки, Å	4,628; 4,62344 при <i>T</i> = 20°C; <i>d</i> = 4,6290 + 4·10 ^{−4} (<i>T</i> − 273) + 6,6·10 ^{−8} (<i>T</i> − 273) ² , в диапазоне температур от 120 до 420 К															
Спайность	Совершенная, по (100)															
Твердость по <i>Кнупу</i> , МПа	588															
Твердость по <i>Моосу</i>	3,5															
Растворимость, г/100 г воды	4 при 288 К; 4,03 при 298 К; 4,96 при 367 К; 0,095 г/100 мл этилового спирта при 293 К. Растворяется в кислотах, не растворяется в ацетоне и этиловом спирте															
Точка плавления, К	1253 (для тетрагонального) 1270 (для кубического)															
Точка кипения, К	1973															
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	1089 при 273 К															
Тепловое расширение, К ^{−1}	$\alpha_T = A \cdot 10^{-6} + B \cdot 10^{-8}(T - 273) + C \cdot 10^{-11}(T - 273)^2$; <table><tr><td><i>T</i>, К</td><td><i>A</i></td><td><i>B</i></td><td><i>C</i></td></tr><tr><td>89–273</td><td>23</td><td>—</td><td>—</td></tr><tr><td>303–523</td><td>33,13</td><td>2,92</td><td>—</td></tr></table>				<i>T</i> , К	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	89–273	23	—	—	303–523	33,13	2,92	—
<i>T</i> , К	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>													
89–273	23	—	—													
303–523	33,13	2,92	—													
Теплопроводность, Вт/(м·К)	51,916 при 83 К; 10,551 при 273 К; 9,211 при 298 К															
Упругие постоянные, ×10 ¹⁰ ·Па	<table><tr><td><i>C</i>₁₁</td><td>9,09;</td></tr><tr><td><i>C</i>₁₂</td><td>2,64;</td></tr><tr><td><i>C</i>₄₄</td><td>1,27</td></tr></table>				<i>C</i> ₁₁	9,09;	<i>C</i> ₁₂	2,64;	<i>C</i> ₄₄	1,27						
<i>C</i> ₁₁	9,09;															
<i>C</i> ₁₂	2,64;															
<i>C</i> ₄₄	1,27															
Скорости упругих волн, м/с	10 ³															

1	2
Диэлектрические постоянные	$\varepsilon = 6$ (статическая)
Преломление	<p>Показатель преломления</p> $n^2 = 1,41572 + \frac{0,32785\lambda^2}{\lambda^2 - 0,0117^2} + \frac{3,18248\lambda^2}{\lambda^2 - 40,57^2},$ <p>где λ приведена в микрометрах.</p>
Пропускание и поглощение	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Рис. П5. Спектральное пропускание NaF толщиной, мм: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10,0</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Рис. П6. Коэффициент поглощения NaF</p> </div> </div>
Отражение	 <p>Рис. П7. Коэффициент отражения NaF</p>

П.3. Энергетические и зонные характеристики

Т а б л и ц а П.3

Основные параметры электронной структуры LiF и NaF

Параметр	Кристаллы	
	LiF	NaF
Ширина запрещённой зоны W_g , эВ	14,2	11,7-11,9
Ширина валентной зоны W_v , эВ	6,1	4,9
Позиция экситонного пика, эВ	12,82	10,5
Максимум полосы поглощения F-центра при 5 К, эВ 300 К, эВ	5,08	3,71
	4,93	3,59
Максимум полосы поглощения дырочного V_K -центра, эВ	3,56	
Полосы агрегатных центров F_2 , эВ F_3^+ , эВ	2,82	2,47
	3,96	3,10

Т а б л и ц а П.4

Позиции полос поглощения и люминесценции центров окраски
в кристаллах фторида лития и фторида натрия при 300 К

Тип центра окраски	LiF	LiF:U,Me	NaF	NaF:U,Me
Позиции полос поглощения, нм				
F	240	250	340	333
F_2	443	442–445	500	499
F_2^+	645	643	740 (725)	734 (685)
F_2^-	960	960	1170	1179
F_3^+	390	520	520	518–520
Позиции полос люминесценции, нм				
F	—	745	—	—
F_2	670	660	642	640
F_2^+	900	943	910	945
F_2^-	1120–1150	1280–1320	1145	1280–1320
F_3^+	530–540	520–540	536	590

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Политехнический словарь** / Под. ред. *А. Ю. Ишлинского*. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Советская энциклопедия, 1989. 656 с.
2. **Ehrenberg W.** The penetration of electrons into luminescent material / *W. Ehrenberg, J. Franks* // The proceedings of the physical society. Section B. 1953. Vol. 66, Pt. 12, №408B. P. 1057–1066.
3. Перестраиваемая в диапазоне 1,1–1,34 мкм генерация на кристаллах NaF с центрами окраски в схеме лазера МАЛКАН-2001 / *Басиев Т. Т.* [и др.] // Краткие сообщения по физике. 1988. №1. С. 18–20.
4. *Mesyats G. A., Shpak V. G., Yaladin M. I., Shunailov S. A.* // Proc. 10th IEEE Inter. Pulsed Power Conf. Albuquerque, USA, 1995. P. 539–543.
5. *Catlow C. R. A. and Norgett M. J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. №6. P. 1325.
6. *Gale J. D.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. Vol. 93. P. 629.
7. *Tosi M. P.* // Solid State physics. 1964. Vol. 16. P. 1.
8. *Catlow C. R. A., Chadwick A. V. and Corish. J.* // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 48. P. 65.
9. **Каминский А. А.** Лазерные кристаллы / *А. А. Каминский*. М.: Наука, 1975. 256 с.
10. **Феофилов П. П.** Ориентация центров люминесценции в кристаллах фтористого лития, активированных ураном / *П. П. Феофилов* // Опт. и спектр. 1959. Т. 7, вып. 6. С. 842–843.
11. **Ranciman W. A.** Fluorescent centers in uranium-activated sodium fluoride / *W. A. Ranciman* // Nature. 1955. Vol. 175, №4468. P. 1082.
12. **Парфианович И. А.** Люминесценция кристаллов / *И. А. Парфианович, В. Н. Соломатов*. Иркутск: ИГУ, 1988. 248 с.
13. *Лисицина Л. А.* // Изв. высш. учебн. завед. Физика. 1996. Т. 39, №11. С. 57–75.
14. **Арапов Б.** Радиационные дефектообразования и квазихимические реакции в неметаллических кристаллах / *Б. Арапов, А. Авилов, Б. Оксенгендлер*. Бишкек: Илим, 2003. 120 с.
15. **Осмоналиев К.** Люминесценция электронных возбуждений и их распад с образованием дефектов в ионных кристаллах / *К. Осмоналиев, Б. Арапов*. Бишкек: Илим, 1999. 184 с.
16. **Улманис У. А.** Радиационные явления в ферритах / *У. А. Улманис*. М.: Энергоатомиздат, 1984. 160 с.
17. **Алексеев П. Д.** Молекулярные центры с водородной связью и центры окраски в матрице ионных кристаллов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / *П. Д. Алексеев*. Омск, 1987.
18. **Непомнящих А. И.** Примесные центры, радиационные и фотохимические процессы с их участием в кристаллах фтористого лития: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / *А. И. Непомнящих*. Иркутск, 1988. 376 с.

19. **Мартынович Е. Ф.** Преобразование центров окраски и пространственные модуляционные явления в диэлектрических лазерных кристаллах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Е. Ф. Мартынович. Томск, 1995.
20. **Лисицина Л. А.** Малоинерционные процессы радиационно-стимулированного преобразования электронных центров окраски: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Л. А. Лисицина. Томск, 1995.
21. **Хулугуров В. М.** Закономерности образования, структура и лазерные свойства центров окраски в активированных фторидных кристаллах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. М. Хулугуров. Иркутск, 2003.
22. Excitation of intrinsic and extrinsic luminescence by synchrotron radiation in a NaF crystal / M. Kirm [et al.] // Radiation effects and defects in Solids. 1999. Vol. 149. P. 19–23.
23. Shannon R. D. // Acta Cryst. A. 1976. Vol. 32. P. 751.
24. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров. М.: Наука, 1965. 336 с.
25. Акустические кристаллы: справочник / Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
26. Светотехнические материалы на основе фторида натрия / А. А. Алыбаков [и др.] // Всесоюзн. совещ. по материалам для источников света и светотехнич. изделий: тез. докл. Саранск, 1990. С. 25.
27. **Клан Л.** Быстродействующие оптические вычислительные машины и устройства памяти, использующие квантовые переходы / Л. Клан // Зарубежная радиоэлектроника. 1962. №5. С. 85–86.
28. **Roder U.** Storage properties of F_A -centre holograms / U. Roder // Opt. Commun. 1972. Vol. 6, №3. P. 270–274.
29. Особенности радиационного окрашивания и запись объемных голограмм на кристаллах NaCl с дипольными кислородными центрами / В. В. Голубцов [и др.] // Опт. и спектр. 1979. Т. 47, №1. С. 146–150.
30. Лазер на F_2^+ -подобных центрах в кристаллах NaF при ламповой накачке / Н. В. Волкова [и др.] // Опт. и спектр. 1987. Т. 63, №3. С. 552–556.
31. **Donalan J. L.** Flashlamp pumped colour centre lasers in LiF and NaF / J. L. Donalan // Opt. Commun. 1987. Vol. 64, №4. P. 362–366.
32. Сцинтилляционный метод в радиометрии / В. О. Вяземский [и др.]. М.: Госатомиздат, 1961. 430 с.
33. Термолюминесцентная дозиметрия / К. К. Шварц [и др.]. Рига: Зинатне, 1968. 183 с.
34. **Голубев Б. П.** Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений / Б. П. Голубев. М., 1968. 336 с.
35. **Штольц В.** Дозиметрия ионизирующего излучения / В. Штольц, Р. Бернхард. Рига: Зинатне, 1982. 142 с.
36. **Новиков Г. К.** Электретные дозиметры ионизирующего излучения / Г. К. Новиков, М. С. Мецик, Л. Н. Новикова // Российской научно-технической конференции по физике диэлектриков и полупроводников с международным участием «Диэлектрики-93»: тез. докл. Санкт-Петербург, 1993. Ч. 2. С. 202.
37. **Парфианович И. А.** Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1977. 208 с.
38. Influence of oxygen centers on the thermoluminescence of NaF crystals / Alybakov A. A., Gubanov V. A., Denisov G. S., Umurzakov B. S. // Phys. stat. sol. 1984. Vol. 124, №1. P. K75–K78.

39. **Christy R. W.** Thermoluminescence and color centers in LiF / *R. W. Christy, N. M. Jonson, R. P. Wilbarg* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38, №5. P. 2099–2100.
40. **Nakajima T.** Correlation of optical absorption and thermoluminescence of thermoreated LiF crystals / *T. Nakajima* // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39, №10. P. 4811–4814.
41. **Булгаков В. Б.** Влияние примеси серебра на термолюминесцентные свойства монокристалла LiF / *В. Б. Булгаков, К. М. Куделин* // Неорг. материалы. 1969. Т. 5, №9. С. 1641–1643.
42. **Алексеева Е. П.** Зависимость кривых термовысвечивания LiF-фосфоров от природы активатора, предварительной термообработки и дозы рентгеновского облучения / *Е. П. Алексеева* // Журнал прикл. спектр. 1966. Т. 5, №2. С. 1216–1220.
43. **Rao C. M. D.** Role of magnesium in lithium fluoride thermoluminescence / *C. M. D. Rao* // Phys. Stat. Sol. 1973. Vol. A24, №2. P. 519–523.
44. **Townsend P. D.** Thermoluminescence of lithium fluoride / *P. D. Townsend, C. D. Clark, P. W. Levy* // Phys. Rev. 1967. Vol. 155, №3. P. 908–917.
45. **Micke S.** LiF:Ti as a material for thermoluminescent dosimetry (TLD) / *S. Micke, R. Nink* // J. Luminescence. 1979. Vol. 18, №19. P. 411–414.
46. **Непомнящих А. И.** Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF / *А. И. Непомнящих, Е. А. Раджабов, А. В. Егранов* // Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1984. 112 с.
47. **Runciman W. A.** The fluorescence of uranium-activated sodium fluoride / *W. A. Runciman* // Proc. Roy. Soc. 1956. Vol. A237, №1208. P. 39–47.
48. **Феофилов П. П.** Природа центров люминесценции в кристаллах искусственного флюорита, активированного редкими землями и ураном / *П. П. Феофилов* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т. 21, №5. С. 779–780.
49. **Феофилов П. П.** О природе элементарных осцилляторов иона урана / *П. П. Феофилов* // Опт. и спектр. 1960. Т. 8, вып. 6. С. 824–827.
50. **Шапиро И. П.** Люминесценция щелочно-галогидных соединений с примесью ураниловых солей / *И. П. Шапиро* // Опт. и спектр. 1959. Т. 7, вып. 1. С. 126–128.
51. **Runciman W. A.** Electronic structure of the principal uranium centre in alkali fluorides / *W. A. Runciman, B. Srinivasan, S. Saebo* // Austral-J. Phys. 1986. Vol. 39, №4. P. 555–564.
52. **Каплянский А. А.** Пьезоспектроскопический эффект в кристаллах фтористого лития, активированного шестивалентным ураном / *А. А. Каплянский, Н. А. Москвин* // Опт. и спектр. 1962. Т. 13, вып. 4. С. 542–549.
53. **Каплянский А. А.** Комбинированные магнитоэлектрические дипольные переходы в спектрах кристаллов щелочных фторидов с шестивалентным ураном / *А. А. Каплянский, Н. А. Москвин* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148, № 3. С. 558–561.
54. **Каплянский А. А.** Пьезоспектроскопическое исследование центров люминесценции кристаллов щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном / *А. А. Каплянский, Н. А. Москвин* // Опт. и спектр. 1963. Т. 14, вып. 5. С. 676–686.
55. **Гаврилов О. Д.** Линейный эффект Штарка в спектре люминесценции щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном / *О. Д. Гаврилов, А. А. Каплянский, В. Н. Медведев* // Опт. и спектр. 1969. Т. 27, вып. 6. С. 960–964.
56. **Bagai P. K.** Optical absorption spectrum of UO_2^{2+} doped LiF / *P. K. Bagai, A. V. R. Warriar* // J. Phys. C.: Solid. State Phys. 1977. Vol. 10, №15. P. 437–439.
57. **Pant D. D.** Uranium-activated alkali fluoride phosphors: absorption and fluorescence spectra / *Pant D. D., Sanwal D. N., Joshi J. C.* // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1969. Vol. 7, №2. P. 103–106.

58. **Pant D. D.** Uranium-activated alkali fluoride phosphors: luminescence decay and models for emitter of fundamental series / *Pant D. D., Sanwal D. N., Joshi J. C.* // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1969. Vol. 7, №5. P. 354–356.
59. Люминесцентные свойства фтористого лития, активированного ураном / *Беляев Л. М.* [и др.] // Кристаллография. 1960. Т. 5, вып. 5. С. 757–760.
60. **Беляев Л. М.** Люминесценция монокристаллов фторидов лития и натрия, активированных ураном / *Л. М. Беляев, Г. Ф. Добржанский, П. П. Феофилов* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961. Т. 25, №4. С. 548–556.
61. **Bleijenberg K. C.** Luminescence and electrical conductivity of uranium activated sodium fluoride crystals / *K. C. Bleijenberg, C. W. M. Timmermans* // Phys. Stat. Sol. A. 1978. Vol. 47, №2. P. 589–595.
62. **Blasse G.** The luminescence of hexavalent uranium in solids / *G. Blasse, K. C. Bleijenberg, D. M. Krol* // J. Luminescence. 1979. Vol. 18–19, №1. P. 57–62.
63. **Алешкевич Н. И.** Спектрально-люминесцентные свойства и природа центров свечения в кристаллах LiF:U(VI) / *Н. И. Алешкевич, Ю. И. Красилов, В. В. Сытько* // Журн. прикл. спектр. 1982. Т. 37, №4. С. 585–591.
64. Люминесценция октаэдрических центров U(VI) в кристалле NaF / *Н. И. Алешкевич* [и др.] // Опт. и спектр. 1983. Т. 54, №2. С. 279–284.
65. **Dalvi A. G. I.** Trap level spectroscopy of actinoid doped phosphors: LiF:UO₂²⁺ and LiF:²⁴¹Am / *A. G. I. Dalvi, M. D. Sastry, B. D. Joshi* // J. Phys. C: Solid. State Phys. 1984. Vol. 17, №32. P. 5851–5863.
66. Оптические свойства и электронное строение кристаллов LiF:U⁶⁺ / *В. В. Сытько* [и др.] // Журн. прикл. спектр. 1988. Т. 49, №1. С. 163.
67. **Parrot R.** Dye laser selective excitation spectroscopy on U⁶⁺ luminescent molecular centers in LiF:U₃O₈ crystals / *R. Parrot, F. Gendron, C. Nand* // Phys. Lett. A. 1981. Vol. 86, №5. P. 315–317.
68. Люминесценция минералов уранила / *А. Н. Таращан* [и др.] // Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1974. С. 107–122.
69. **Осинов Б. С.** О люминесцентном определении урана в растворах в присутствии металлов-гасителей / *Б. С. Осинов* // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 21, №1. С. 70–75.
70. **Добролюбская Т. Е.** Люминесцентные методы определения урана / *Т. Е. Добролюбская.* М.: Наука, 1968. 95 с.
71. **May I.** A battery-powered fluorimeter for the determination of uranium / *I. May, M. H. Fletcher* // Geol. Survey Bull. 1954. №1006. P. 97–104.
72. **Алыбаков А. А.** Спектры поглощения и люминесценции кристаллофосфоров LiF:U, Mg / *А. А. Алыбаков, В. А. Губанова, Г. С. Денисов* // Изв. АН Кирг. ССР. 1972. №1. С. 23–24.
73. **Губанова В. А.** Спектры поглощения и люминесценции кристаллофосфоров на основе фторидов щелочных металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук / *В. А. Губанова.* Фрунзе, 1972. 135 с.
74. **Айтматова Р. Т.** Инфракрасные спектры поглощения кристаллов фторидов лития и натрия с примесью гидроксила и урана / *Р. Т. Айтматова, А. А. Алыбаков.* М., 1973, С. 1–11. Деп. в ВИНТИ, 1973, № 7554.
75. **Денисов Г. С.** Исследование радиационных дефектов в примесных монокристаллах фторидов лития и натрия: дис. ... канд. физ.-мат. наук / *Г. С. Денисов.* Фрунзе, 1982. 176 с.
76. **Ursu I.** Co-doping effects on the uranium centers in LiF / *I. Ursu, A. Lupei, V. Lupei* // 22 Congr. AMPERE. Magn. Reson. and Relat. Phenom. Proc. Zurich, 10–15 Sept. 1984. Zurich, 1984. P. 204–205.

77. **Lupei A.** Impurities effects on the U^{6+} luminescence in LiF / *A. Lupei, V. Lupei, I. Ursu* // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1985. Vol. 18, №32. P. 6099–6107.
78. **Hollyday K.** Selective excitation and emission of magnesium-related centers in LiF:U / *K. Hollyday, N. V. Manson, W. A. Runciman* // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1987. Vol. 20, №25. P. 3993–4003.
79. **Каплянский А. А.** Исследование электрической и магнитной серий в спектрах люминесценции щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном / *А. А. Каплянский, Н. А. Москвин, П. П. Феофилов* // Опт. и спектр. 1964. Т. 16, вып. 4. С. 619–624.
80. **Lupei V.** The hyperfine structure of U^{5+} in NaF and LiF single crystals / *V. Lupei, S. Georgescu, I. Ursu* // J. Phys. C: Solid. State Phys. 1976. Vol. 9, №13. P. 2619–2626.
81. **Lupei V.** EPR of U^{5+} in alkali fluorides with a new charge compensation mechanism / *V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu* // Phys. Stat. Sol. 1977. Vol. 83, №1. P. 71–75.
82. **Lupei V.** Nature of U^{5+} centers in NaF / *V. Lupei, A. Lupei* // Phys. Stat. Sol. 1979. Vol. 94, №1. P. 301–307.
83. **Толстой Н. А.** Релаксационные спектры люминесценции фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов, активированных ураном / *Н. А. Толстой, Л. Шунь-Фу* // Опт. и спектр. 1962. Т. 13, вып. 1. С. 107–111.
84. **Москвин Н. А.** Спектрально-люминесцентные исследования кристаллов щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / *Н. А. Москвин*. Тарту, 1975. 20 с.
85. Влияние примеси OH^- на оптические спектры кристаллофосфора LiF:U / *Алыбаков А. А.* [и др.] // Спектроскопия щелочно-галогидных и окисных кристаллов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 16–18.
86. **Айтматова Р. Т.** Температурная зависимость локальных колебаний примесных анионов и комплексов в щелочно-галогидных кристаллах: дис. ... канд. физ.-мат. наук / *Р. Т. Айтматова*. Фрунзе, 1973. 120 с.
87. **Чормонов А. Б.** Электропроводность кристаллофосфоров NaF:U, легированных примесью OH^- / *А. Б. Чормонов, А. А. Алыбаков, К. С. Чолоков* // Изв. АН Кирг. ССР. 1975. №5. С. 28–30.
88. **Алыбаков А. А.** Электропроводность кристаллов LiF, легированных ионами урана и гидроксила / *А. А. Алыбаков, А. Б. Чормонов, К. С. Чолоков* // Физические свойства ионных кристаллов. Фрунзе: Илим, 1978. С. 29–33.
89. **Runciman W. A.** Absorption and laser excited fluorescence of hexavalent uranium in LiF / *W. A. Runciman, E. Y. Wong* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. P. 1838–1843.
90. **Алыбаков А. А.** Образование, строение и свойства сложных примесных и радиационных центров в ионных кристаллах / *А. А. Алыбаков*. Бишкек: Илим, 2003. 352 с.
91. **Кидибаев М. М.** Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F:U,Me / *М. М. Кидибаев*. Каракол; Екатеринбург: ИГУ; УГТУ, 1999. 220 с.
92. **Денисов Г. С.** Радиационные дефекты в кристаллах фторидов щелочных металлов / *Г. С. Денисов, М. М. Кидибаев*. Бишкек; Каракол: ИФ НАН КР, 2003. 200 с.
93. **Deubner A.** Untersuchungen zur Absorption Kunstlich gezuchteter Li thiumfluoridkri stal 1 e im nahen Infrarot / *A. Deubner, G. Schreiber, R. Schubert* // Optic. 1958. Vol. 15, №12. P. 734–738.
94. **Zimmerman D. W.** Photo and Thermoluminescence of LiF:Mg,Ti / *D. W. Zimmerman, D. E. Jones* // Appl. Phys. Lett. 1967. Vol. 10, №3. P. 82–84.
95. **Radzhabov E. A.** A model of titanium luminescence center in Lithium and sodium fluorides / *E. A. Radzhabov* // Phys. Stat. Sol. B. 1983. Vol. 115, №1. P. 83–88.

96. **Jain S. C.** Charge transfer spectra of LiF:Ti in VUV region / *S. C. Jain, A. V. R. Warriar, R. K. Bagai* // Phys. Stat. Sol. B. 1975. Vol. 68, №1. P. K95–K98.
97. **Chase D. B.** The 3d–4s bands of transition metal ions in LiF and NaF / *D. B. Chase, D. S. McClure* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, №1. P. 74–80.
98. **Непомнящих А. И.** Механизм передачи возбуждения кристалла активаторным центром в LiF:TiO₂ / *А. И. Непомнящих, Е. А. Раджабов* // Опт. и спектр. 1980. Т. 48, №4. С. 825–827.
99. Люминесцентные свойства кристаллов фтористого натрия активированного ионами свинца методом имплантации / *З. М. Казакбаева* [и др.] // Свердловск, 1990. Деп. в ВИНТИ, 1990, №2592-B90.
100. Новые парамагнитные центры в кристаллах NaF:Cu и влияние на них ионизирующего излучения / *Б. К. Кенжебаев, М. М. Кидибаев, Н. Тойчиев, Б. Джолдошов* // Радиационная физика твердого тела: тез. докл. I Регион. конф. республик Средней Азии и Казахстана. Самарканд, 1991.
101. Manifestation of a dynamical *Jahn-Teller* effect in the excitation spectra of NaF:U,Pb²⁺ single crystals / *A. A. Alybakov, V. A. Gubanov, Z. M. Kazakbaeva, M. M. Kidibaev* // Phys. Stat. Sol. B. 1991. Vol. 167. P. k73–k74.
102. **Kidibaev M. M.** Thermostimulated luminescence (TSL) of NaF:U, Pb single crystals / *M. M. Kidibaev, Z. M. Kazakbaeva, V. A. Gubanov* // Int. Symposium Luminescent Detectors and Transformations of Ionizing Radiation. Riga, 1991.
103. Термосимулированная люминесценция активированных кристаллов NaF:U,Pb / *З. М. Казакбаева* [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 1992. Т. 56. №1. С. 48–53.
104. The study of color centers in NaF:U single crystals co-doped with Pb²⁺ / *A. A. Alybakov* [et al.] // Crystal Research. 1992. Vol. 27. №3. P. K45–K48.
105. *Feofilov P. P.* // Acta Phys. Polon. 1964. Vol. 26. P. 331.
106. **Каминский А. А.** Неорганические лазерные кристаллы с ионной структурой / *А. А. Каминский, В. В. Осико* // Неорганические материалы. 1965. Т. 1. №12. С. 2049; 1969. Т. 3, №3. С. 417; 1970. Т. 4, №4. С. 629.
107. **O'Connor I. R.** Lithium fluoride-uranium system / *I. R. O'Connor* // Solid. State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol. 1963. Vol. 3. P. 16–17.
108. Влияние ионизирующих излучений на возникновение центров окраски и фотолюминесценцию кристаллофосфора NaF:U / *А. А. Алыбаков* [и др.] // Опт. и спектр. 1966. Т. 21, вып. 3. С. 395–396.
109. **Алыбаков А. А.** Оптические свойства кристаллов фторидов щелочных металлов, активированных ураном / *А. А. Алыбаков, В. А. Губанов* // Влияние примесей и дефектов на свойства кристаллов. Фрунзе: Илим, 1970. С. 5–13.
110. **Lupei V.** EPR of U⁵⁺ ion in X-ray irradiated NaF:U / *V. Lupei, S. Georgescu, I. Ursu* // Rev. Roumaine Phys. 1976. Vol. 21, №1. P. 25.
111. **Lupei A.** Luminescence and EPR of uranium-activated sodium fluoride / *A. Lupei, V. Lupei, I. Ursu* // J. Phys. C: Solid. State Phys. 1982. Vol. 15, №26. P. 5489–5496.
112. **Yariv A.** Paramagnetic resonance and charge compensation of tetravalent uranium (U⁴⁺) in calcium, strontium and barium fluorides / *A. Yariv* // Phys. Rev. 1962. Vol. 128, №4. P. 588–1592.
113. Optical spectra and paramagnetic resonance of U⁴⁺ ions in alkaline earth fluoride lattices / *R. S. Title* [et al.] // Phys. Rev. 1962. Vol. 128, №1. P. 62–66.
114. **Eisenstein J. S.** The electronic structure and magnetic properties of uranyl-like ions / *J. S. Eisenstein, M. H. L. Pryce* // Proc. Roy. Soc. A. 1955. Vol. 229, №1176. P. 20–38.

115. **Алексеева Е. П.** Люминесценция кристаллов LiF, активированных азотнокислым уранилом / Е. П. Алексеева // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961. Т. 25, №4. С. 545–546.
116. **Sootha G. D.** Optical and electrical properties of uranium doped LiF and KCl / G. D. Sootha, S. Radhakrishna, S. K. Agarwal // Nuovo cimento. B. 1968. Vol. 64, №1. P. 19–27.
117. **Runciman W. A.** The formation energy oh point defects in ionic crystals / W. A. Runciman, B. Srinivasan, D. D. Richardson // Austral. J. Phys. 1985. Vol. 38, №5. P. 741–748.
118. **Сен-Жам В.** Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах // Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах / В. Сен-Жам. М: ИИМ, 1958. С. 84–124.
119. **Воробьев А. В.** Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах / А. В. Воробьев. Томск: Томск. ун-т, 1968. 388 с.
120. **Mc'Clure D. S.** Colour centers / D. S. Mc'Clure, L. Kiss // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 3251.
121. **Кац М. Л.** Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галоидных соединений / М. Л. Кац. Саратов: Саратовск. ун-т, 1960. 271 с.
122. **Самойлович М. И.** Осбенности радиационных центров окраски и микроизоморфизм в кристаллах / М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер // Кристаллография. 1969. Т. 14, №4. С. 755–766.
123. **Roesler D. M.** Electronic spectrum of crystalline lithium fluoride / D. M. Roesler, W. C. Walker // J. Phys. Chem. Sol. 1967. Vol. 28, №8. P. 1507–1515.
124. **Schulman J. H.** Color centers in solids / J. H. Schulman, W. D. Compton. London: Pergamon Press, 1963.
125. **Markham J. J.** F-centers in alkali halides / J. J. Markham. New York: Academic Press, 1966.
126. **Ivey H. F.** Spectral position of absorption due to colour centers in alcali halide crystals / H. F. Ivey // Phys. Rev. 1947. Vol. 72, №4. P. 341–343.
127. **Лобанов Б. Д.** F-подобные центры в кристаллах LiF, содержащих кислородно-вакансионные $O^{2-}V_a^+$ диполи / Б. Д. Лобанов, В. Н. Саломатов, Т. Г. Юрьева // ФТТ. 1993. Т. 35, №7. С. 1791–1796.
128. **Саломатов В. Н.** Влияние ионов H^- и Mg^{2+} на энергетические параметры F-центров во фторидах щелочных металлов / В. Н. Саломатов, Л. И. Щепина, Т. Г. Юрьева // ФТТ. 1994. Т. 36, №9. С. 2481–2485.
129. **Konrad K.** F-aggregate centers in sodium fluonde / K. Konrad, T. J. Neubert // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47, №12. P. 4946–4950.
130. Использование синхротронного излучения для исследования механизма образования F_2 -центров окраски в LiF / Ю. М. Александров [и др.] // ФТТ. 1982. Т. 24, №6. С. 1696–1700.
131. **Эварестов Р. А.** Происхождение F(M)-полос в спектре поглощения щелочно-галоидных кристаллов / Р. А. Эварестов // Опт. и спектр. 1964. Т. 16, №2. С. 361–362.
132. **Meyer A.** Electronic structure of the M-center in LiCl and LiF / A. Meyer, R. F. Wood // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 133. P. 1436–1439.
133. **Klick C. C.** Properties of electron centers. / C. C. Klick // Point Defects in Solids. Ed. by J. H. Crawford and A. M. Sijfkin. 1972. Vol. 5.
134. **Pick H.** Color centers. Optical properties of solids / H. Pick. Amsterdam; London, 1972. 653 p.

135. Relaxed excited state of F_A -centers in KCl / *H. Ohkura* [et al.] // *J. Luminescence*. 1976. №12–13. P. 435–439.
136. Physics of Color Centers / Ed. by *W. B. Fowler*. New York; London: Academic Press, 1968.
137. **Berg K. J.** Formation of Z_1 -centers in KCl doped with alkali earth ions under the X-irradiation / *K. J. Berg, F. Fronlich* // *Kristall und Technik*. 1978. Vol. 13, №5. P. 481–489.
138. **Nishimaki N.** New Z-center in KCl crystal / *N. Nishimaki, S. Shimanuki* // *Phys. stat. sol.* B. 1980. Vol. 97, №2. P. K119–K122.
139. **Jain V. K.** Thermoluminescence of Z_A -centers and sensibilization mechanism in LiF / *V. K. Jain* // *Phys. stat. sol. A*. 1981. Vol. 66, №1. P. 341–346.
140. **Jain V. K.** Thermoluminescence of Z_3 -centers in LiF (TLD-100) phosphor / *V. K. Jain, S. P. Kathuria* // *Phys. stat. sol. A*. 1978. Vol. 50, №1. P. 329–332.
141. **Mollenauer L. F.** Broadly tunable lasers using color centers / *L. F. Mollenauer, D. H. Olson* // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46, №7. P. 3109–3118.
142. **Гусев Ю. Л.** Генерация на A_2^+ - и F_2^- -центрах окраски в кристалле LiF в спектральной области 0,88–1,2 мкм / *Ю. Л. Гусев, С. И. Маренников, В. П. Чеботаев* // *Письма в ЖТФ*. 1977. Т. 3, вып. 7. С. 305–307.
143. Fading properties of a NaF: F_2^{++} color center laser / *H. Eisele* [et al.] // *J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 54, №9. P. 4821–4825.
144. Свойства активных сред на основе F_2^+ и F_2^- -центров окраски в кристаллах NaF / *А. А. Алыбаков* [и др.] // *Перестраиваемые по частоте лазеры: мат. IV Всесоюз. конф.* Новосибирск, 1984. С. 124–129.
145. **Леушин А. М.** К теории электронной структуры агрегатного центра окраски F_2^+ в кристалле LiF / *А. М. Леушин, Н. В. Бородин* // *ФТТ*. 1993. Т. 35, №7. С. 1921–1925.
146. **Барышников В. И.** Взаимодействия мощных наносекундных оптических вспышек и лазерных импульсов с центрами окраски фторида лития / *В. И. Барышников, Т. А. Колесникова* // *Опт. и спектр.* 1994. Т. 77, №1. С. 57–60.
147. **Kanzig W.** The electronic structure of H-centers / *W. Kanzig, T. O. Woodruff* // *J. Phys. Chem. Sol.* 1958. Vol. 9, №1. P. 70–92.
148. **Dakss M. L.** Electron-nuclear double-resonance study of H-center in LiF / *M. L. Dakss, R. L. Mieher* // *Phys. Rev. Lett.* 1967. Vol. 18. P. 1056–1058.
149. **Лущик Ч. Б.** Электронно-дырочный механизм создания центров окраски в ионных кристаллах / *Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, М. А. Эланго* // *ФТТ*. 1964. Т. 6, №8. С. 2256–2262.
150. **Лущик Ч. Б.** Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов / *Ч. Б. Лущик, И. К. Витол, М. А. Эланго* // *ФТТ*. 1968. Т. 10, №9. С. 2753–2759.
151. **Вилу Р. О.** О роли дырочных процессов при создании F-центров в ионных кристаллах на начальной стадии радиационного окрашивания / *Р. О. Вилу, М. А. Эланго* // *ФТТ*. 1965. Т. 7, №12. С. 3673–3675.
152. **Подинь А. В.** Центры окраски и термолюминесценция кристаллов LiF:Mg / *А. В. Подинь, Л. Г. Заславская* // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук*. 1967. №6. С. 43–47.
153. **Mort J.** Photo-luminescence of Z_3 -center in LiF:Mg / *J. Mort, D. W. Zimmerman* // *Phys. Lett.* 1966. Vol. 21, №3. P. 273–274.
154. Thermoluminescence and color centers in LiF:Mg / *G. C. Klick, E. W. Claffy, S. G. Gorbic, F. H. Attix, J. H. Shulman, J. G. Allard* // *J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 38, №10. P. 3867–3870.

155. **Алексеева Е. П.** Люминесценция активированных кристаллов LiF / *Е. П. Алексеева* // Физика щелочно-галогидных кристаллов. Рига, 1962. С. 211–215.
156. **Умурзаков Б. С.** Стабилизация центров окраски в кристаллах фторида натрия и создание активных сред для перестраиваемых лазеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук / *Б. С. Умурзаков*. Алма-Ата, 1986.
157. **Панова А. Н.** Оптические свойства рентгенизованных кристаллов LiF разной чистоты / *А. Н. Панова, В. В. Угланова, Т. А. Маркина* // Радиационная физика. Рига, 1965. №3. С. 27.
158. **Gorlich P.** Studies on the coloration of LiF crystals / *P. Gorlich, H. Karras, G. Kotits* // Phys. Stat. Sol. 1963. Vol. 3. P. 1629–1637.
159. **Nahum J.** Optical properties and formation kinetics of M^+ -centers in NaF / *J. Nahum* // Phys. Rev. 1968. Vol. 174, №3. P. 1000–1003.
160. **Chandra A.** Taxonomy of F-aggregate centers in NaF / *A. Chandra, D. F. Holcomb* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, №4. P. 1509–1523.
161. **Alybakov A. A.** Stability of electronic color centers in NaF:Li single crystals / *A. A. Alybakov* // Crystal Res and technol. 1982. Vol. 17, №1. P. 115–122.
162. **Stiles L. F.** F_3^+ -center in NaF / *L. F. Stiles, D. B. Fitchen* // Phys. Rev. Lett. 1966. Vol. 17, №13. P. 689–691.
163. **Baumann G.** R-center luminescence in LiF / *G. Baumann, W. Von der Osten, W. Waidelich* // Phys. Lett. 1966. Vol. 20. P. 579–581.
164. **Ивахненко П. С.** О люминесценции F-агрегатных центров γ -облученных кристаллов LiF / *П. С. Ивахненко, С. С. Костенко* // Влияние электронного излучения на физические свойства материалов. Хабаровск, 1987. С. 29–42.
165. О природе предколлоидальных центров окраски в кристаллах LiF как металлических аналогов F- и F-агрегатных центров / *Б. Д. Лобанов, В. М. Костюков, К. Т. Максимова, В. Н. Саломатов, Л. И. Щепина, Т. Г. Юрьева* // ФТТ. 1995. Т. 37, №9. С. 2545–2549.
166. Additive and electrolytic coloration of NaF / *W. C. Collins, I. Schneider, P. M. Klein, L. R. Jonson* // Appl. Phys. Lett. 1974. Vol. 4, №9. P. 403–404.
167. Влияние катионных примесей на термостойкость F_2 -центров окраски в радиационно окрашенных кристаллах LiF / *В. А. Архангельская, Е. В. Гусева, Н. Е. Королев, А. Е. Полетимов* // Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по радиац. физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Ч. 1. С. 142–143.
168. **Piacentini M.** Thermoreflectance of LiF between 12 and 30 eV / *M. Piacentini, D. M. Lynch, C. G. Olson* // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, №12. P. 5530–5540.
169. **Sano R.** Optical properties of NaF single crystals in VUV region / *R. Sano* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. Vol. 27, №3. P. 695–705.
170. **Channey R. C.** Energy band structure of lithium fluoride crystals by method of tight binding / *R. C. Channey, E. E. Laton, C. C. Lin* // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4, №8. P. 734–741.
171. **Drost D. M.** A self-consistent procedure for line-ar-combination-of-atomic orbital method. Application to LiF / *D. M. Drost, F. L. Fry* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, №2. P. 684–697.
172. **Laramore G. E.** Low-energy-electron-diffraction intensity profiles and electronic energy bands for lithium fluoride / *G. E. Laramore, A. C. Switendick* // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7, №8. P. 3615–3628.
173. **Perrot F.** Hartree-Fock band structure of alkali fluorides and chlorides / *F. Perrot* // Phys. Stat. Sol. B. 1972. Vol. 52, №1. P. 163–173.

174. **Brener N. E.** Convergence of reciprocal lattice expansion and self-consistent energy bands of NaF / *N. E. Brener, J. L. Fry* // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 6, №10. P. 4016–4024.
175. **Лущик Ч. Б.** Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / *Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик*. М.: Наука, 1989. 263 с.
176. Люминесценция одногалоидных экситонов и внутризонная люминесценция в щелочно-галоидных кристаллах / *Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, Е. А. Васильченко, Ф. А. Савихин* // *ФТТ.* 1995. Т. 37, №2. С. 525–535.
177. **Klick C. C.** Point defects in insulators / *C. C. Klick* // *Science.* 1965. Vol. 150, №3695. P. 451–458.
178. *Varley J. H. O.* // *J. Nuc1. Energy.* 1954. Vol. 1. P. 130–147.
179. Исследование спектров создания радиационных дефектов в кристаллах при возбуждении синхротронным излучением / *А. В. Кожевников, Л. А. Лисицина, Н. А. Тимченко, А. А. Шевцов* // *Радиационные гетерогенные процессы: тез. докл. V Всесоюзн. совещ. Кемерово, 1990. Ч. 2. С. 65.*
180. Релаксированные и нерелаксированные возбуждения в кристаллах типа NaCl / *Ч. Б. Лущик, А. Е. Васильченко, Н. Е. Лущик, Л. А. Пунг* // *Тр. ИФА АН ЭССР.* 1972. № 3. С. 3–46.
181. **Алукер Э. Д.** Миграция дырок в щелочно-галоидных кристаллах / *Э. Д. Алукер, С. А. Чернов* // *Радиационная физика.* Рига: Зинатне, 1973. Вып. 7. С. 9–59.
182. **Адуев Б. П.** Исследования переноса дырок валентной зоны в LiF при наносекундном облучении плотными потоками электронов / *Б. П. Адуев, Д. И. Вайсбурд* // *ФТТ.* 1978. Т. 20, №12. С. 3739–3740.
183. **Schoemaker D.** G- and hyperfine components of V_K-centers / *D. Schoemaker* // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 7, №2. P. 786–801.
184. **Пунг Л. А.** Исследование электронных и дырочных процессов в ионных кристаллах по неизотермической релаксации ЭПР и рекомбинационной люминесценции / *Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре* // *Тр. ИФА АН ЭССР.* 1970. №38. С. 50–84.
185. **Алукер Э. Д.** Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов / *Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов*. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.
186. **Колк Ю. В.** Структура и краудийонный механизм движения Н-интерстициалов в щелочно-галоидных кристаллах / *Ю. В. Колк, А. Ч. Лущик* // *ФТТ.* 1986. Т. 28, №5. С. 1432–1438.
187. **Мотт Н.** Электронные процессы в ионных кристаллах / *Н. Мотт, Р. Герни*. М.: ИЛ, 1950.
188. **Лущик Ч. Б.** Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов / *Ч. Б. Лущик, И. К. Рэйол, М. А. Эланго* // *ФТТ.* 1968. Т. 10, №9. С. 2753–2759.
189. Экситонные процессы в щелочно-галоидных кристаллах / *Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик* // *Тр. ИФА АН ЭССР.* 1969. №36. С. 3–56.
190. **Лущик Ч. Б.** Люминесценция, автолокализация и распад экситонов в ионных кристаллах / *Ч. Б. Лущик, И. Л. Куусманн* // *УФН.* 1977. Т. 120, №3. С. 504–505.
191. **Лущик Ч. Б.** Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах / *Ч. Б. Лущик, И. К. Витол, М. А. Эланго* // *УФН.* 1977. Т. 122, №2. С. 223–251.
192. **Gorlich P.** On the fluorescence of synthetic LiF crystals / *P. Gorlich, H. Karras, G. Kotitz* // *Phys. Stat. Sol.* 1963. Vol. 3. P. 1803–1807.
193. **Pringsheim P.** Absorption bands and luminescence of lithium fluoride, irradiated at low temperature / *P. Pringsheim, P. Yuster* // *Phys. Rev.* 1950. Vol. 78, №1. P. 293–296.

194. **Вертхейм Г.** Электронная структура точечных дефектов / Г. Вертхейм, А. Хаусманн, В. Зандер. М.: Атомиздат, 1977. 205 с.
195. **Глауберман А. Е.** Об одной модели образования Х-центров в щелочно-галоидных кристаллах / А. Е. Глауберман, Н. А. Цаль // ФТТ. 1968. Т. 10, №3. С. 935–937.
196. **Васильев А. Н.** Введение в спектроскопию твердого тела / А. Н. Васильев, В. В. Михайлин. М: МГУ, 1987. 192 с.
197. **Randall J.** Phosphorescence and electron traps / J. Randall, M. Wilkins // Proc. Roy. Soc. (London). 1945. Vol. A184, №1. P. 366–372.
198. **Алукер Э. Д.** Исследование процессов тушения радиolumинесценции щелочно-галоидных кристаллов / Э. Д. Алукер // Радиационная физика. Рига, 1967. Вып. 5. С. 7–77.
199. **Антонов-Романовский В. В.** Кинетика фотolumинесценции кристаллофосфоров / В. В. Антонов-Романовский. М.: Наука, 1966. 342 с.
200. **Антонов-Романовский В. В.** О диффузионной кинетике рекомбинационной люминесценции / В. В. Антонов-Романовский // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. №7. С. 1290–1300.
201. **Белкин А. И.** Комплексное исследование неизотермических релаксационных процессов в щелочно-галоидных кристаллофосфорах / А. И. Белкин, Р. И. Календарев, Г. Ю. Бердичевская // ФТТ. 1966. Т. 8, №9. С. 2532–2535.
202. **Chen R.** Calculation of activation energy and frequency factors from glow curves / R. Chen // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, №2. P. 570–586.
203. **Chen R.** Glow curves with general order kinetics / R. Chen // J. Electrochim. Soc. 1969. Vol. 116, №9. P. 1254–1257.
204. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Луцик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. М.: Наука, 1985, 214 с.
205. **Lambert M.** Imperfections de structure der LiF irradié aux neutrons: reassemblés d'atomes interstitiels / M. Lambert, A. Guinier // C. R. Acad. Sci. 1957. Vol. 245, №5. P. 526–528.
206. Nouvelles preuves de la precipitation de lithium metallique dans les sels de fluorure de lithium irradiés par neutrons thermiques / M. Lambert, P. Berge, C. Mazieres, A. Quinier // C. R. Acad. Sci. 1959. Vol. 249. P. 2054–2056.
207. **Lambert M.** Precipitation de lithium dans les monocristaux de fluorure de lithium irradiés aux neutrons thermiques / M. Lambert, Ch. Mazieres, A. Guinier // J. Phys. Chem. Sol. 1961. Vol. 18, №2/3. P. 129–131.
208. **Ворожейкина Л. Ф.** Центры окраски в облученных кристаллах фторида лития / Л. Ф. Ворожейкина // Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1968. Вып. 3. С. 16–26.
209. **Ворожейкина Л. Ф.** Квазиметаллические центры в кристаллах LiF / Л. Ф. Ворожейкина, Н. Г. Политов // ФТТ. 1970. Т. 12, №1. С. 124–127.
210. **Политов Н. Г.** Термические превращения радиационных дефектов в кристаллах фторида лития / Н. Г. Политов, Л. Ф. Ворожейкина // ФТТ. 1970. Т. 12, №2. С. 343–350.
211. **Ворожейкина Л. Ф.** Металлические и квазиметаллические центры в ионных кристаллах / Л. Ф. Ворожейкина, Н. Г. Политов // Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1971. Вып. 4. С. 36–87.
212. **Kubo K.** Colloidal Li metal in neutron-irradiated LiF crystals / K. Kubo // J. Phys. Soc. Japan. 1963. Vol. 18, №11. P. 1703.
213. **Радченко И. С.** Коллоидальные центры окраски в кристаллах фторида лития / И. С. Радченко // ФТТ. 1969. Т. 1, №7. С. 1829–1831.

214. **Ring P. J.** Li⁷ and F¹⁹ nuclear magnetic resonance in neutron-irradiated LiF / *P. J. Ring, J. G. O'Keefe, P. J. Bray* // Phys. Rev. Lett. 1958. Vol. 1, №12. P. 453–455.
215. **Kaplan R.** Electron-spin paramagnetic resonanse studies of neutron-irradiated LiF / *R. Kaplan, P. J. Bray* // Phys. Rev. 1963. Vol. 129. P. 1919–1921.
216. **Knitson C. D.** A nuclear magnetic resonance study of decomposition in neutron-irradiated LiF / *C. D. Knitson, H. O. Hoopers, G. J. Bray* // Phys. Chem. Sol. 1966. Vol. 27, №1. P. 147–149.
217. **Kirn J. W.** Investigation of metal lithium in neutron irradiated LiF by ESR technique / *J. W. Kirn, R. Kaplan, P. J. Bray* // Phys. Rev. 1960. Vol. 117, №3. P. 740–742.
218. **Витол А. Я.** Природа парамагнитных дефектов в облученных на реакторе кристаллах LiF / *А. Я. Витол, К. К. Шварц* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1968. №2. С. 48–52.
219. **Витол А. Я.** Парамагнитная релаксация в радиационных коллоидах лития / *А. Я. Витол, К. К. Шварц, Ю. А. Экманис* // ФТТ. 1970. Т. 1, №2. С. 487–491.
220. ЭПР коллоидов лития в облученных нейтронами кристаллах LiF / *Л. И. Джорджишвили, Т. Л. Калабегишвили, Н. Г. Политое, С. В. Соболевская* // ФТТ. 1967. Т. 9, №10. С. 2986–2987.
221. **Давиташвили Д. Т.** Центры окраски и коллоиды в кристаллах фтористого лития / *Д. Т. Давиташвили, Н. Г. Политов, С. В. Соболевская* // Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1973. Вып. 5. С. 36–55.
222. Коллоидальные центры и процессы радиолиза в щелочно-галоидных кристаллах / *В. И. Готлиб, Я. Ж. Кристансон, К. К. Шварц, Ю. А. Экманис* // Радиационная физика. Рига: Зинатне, 1973. Вып. 7. С. 143–196.
223. **Scott A. B.** Alkali halides colored by colloidal metal / *A. B. Scott, W. A. Smith, M. A. Thomson* // J. Phys. Chem. 1953. Vol. 57, №8. P. 757–759.
224. **Безручко В. М.** [и др.] // Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Ч. 1. С. 244–245.
225. **Кристансон Я. Ж.** Радиационные коллоидальные центры в щелочно-галоидных кристаллах / *Я. Ж. Кристансон* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1970. №1. С. 34–46.
226. **Шварц К. К.** Коллоидальные центры в облученных кристаллах LiF:Mg / *К. К. Шварц, А. Ф. Люшина, А. Я. Витол* // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 1885–1887.
227. **Ивахненко П. С.** Влияние термического отжига на преобразования центров окраски в γ-облученных кристаллах LiF различной чистоты / *П. С. Ивахненко, С. С. Костенко, Е. И. Шуралева* // Электронные возбуждения и структурные дефекты кристаллов. Хабаровск, 1986. С. 33–52.
228. **Morehead F. F.** Storage of Radiation energy in crystallin lithium fluoride and metamict materials / *F. F. Morehead, F. Daniels* // J. Phys. Chem. 1952. Vol. 56, №2. P. 546–548.
229. **Алыбаков А. А.** Радиационные дефекты в кристаллах LiF:OH и LiF:U,Na / *А. А. Алыбаков, В. М. Буйко, М. М. Кидибаев* // Тез. докл. V всесоюзн. совещ. по радиационной физике и химии кристаллов. Рига, 1983.
230. **Alybakov A. A.** Thermal destruction of centers due to hydroger atoms in X-irradiated LiF:OH single crystals / *A. A. Alybakov, V. M. Bujko, M. M. Kidibaev* // Crystal Reseach and Technology. 1982. Vol. 18, №11. P. K129–K131.
231. **Alybakov A. A.** EPR and optical absorption spectra of X-irradiated NaF:U,Li crystals / *A. A. Alybakov, M. M. Kidibaev, N. Tojchiev* // Crystal Research and Technology. 1984. Vol. 19, №11. P. K97–K99.

232. Радиационные дефекты в монокристаллах NaF:U,Li / *А. А. Алыбаков, В. М. Буйко, М. М. Кидибаев, К. Тойчиев* // Радиационная физика полупроводников и родственных материалов: тез. докл. Ташкент, 1984.
233. **Кидибаев М. М.** Изменение спектров оптического поглощения кристаллов LiF:U,Na под действием облучения / *М. М. Кидибаев* // Изв. АН Кирг. ССР. 1986. Т. 2. С. 17–18.
234. **Алыбаков А. А.** Изменение оптических спектров кристаллов LiF:U,Ti под действием радиации / *А. А. Алыбаков, В. А. Губанова, М. М. Кидибаев* // Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке: тез. докл. IX Всес. конф. Харьков, 1986.
235. **Alybakov A. A.** Anomalous change of absorption spectra of X-irradiated LiF:U and LiF:U,Na crystals when heating / *A. A. Alybakov, V. A. Gubanova, M. M. Kidibaev* // Phys. State. Sol. 1986. Vol. 135, №1. P. K49–K52.
236. **Alybakov A. A.** Absorption bands of U^{4+} and U^{3+} ions in X-irradiated LiF:U,Me crystals / *A. A. Alybakov, V. A. Gubanova, M. M. Kidibaev* // Phys. Stat. Sol. 1986. Vol. 137. P. 3.
237. **Алыбаков А. А.** Спектры оптического поглощения облученных кристаллов LiF:U,Cu и их аномальное изменение при нагревании / *А. А. Алыбаков, В. М. Буйко, М. М. Кидибаев* // Изв. АН Кирг. ССР. 1986. С. 5.
238. **Кидибаев М. М.** Радиационные эффекты в кристаллах NaF:U,Cu и NaF:U,Ti / *М. М. Кидибаев, А. А. Алыбаков, В. М. Буйко* // Тез. докл. VII Всес. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1986. С. 304–305.
239. Радиационно-стимулированные эффекты в активированных кристаллах фтористого натрия / *В. М. Буйко [и др.]* // Радиационные гетерогенные процессы: тез. докл. V Всесоюзн. совещ. Кемерово, 1990. С. 42.
240. **Алыбаков А. А.** Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов LiF:U; LiF:U,Sc и LiF:U,Sr / *А. А. Алыбаков, М. М. Кидибаев, Б. К. Кенжебаев* // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Свердловск: УПИ, 1989. С. 86–90.
241. Изменение зарядового состояния примесных ионов U^{6+} в кристаллах LiF:U,Me / *А. А. Алыбаков [и др.]* // Тез. докл. VIII конф. по радиационной физике и химии неорганич. материалов РФХ-8. Томск, 1993. С. 34–35.
242. **Braunlich P.** Ein einfaches model fur die deutung der termolumineszens und der thermisch stimulierten leitfahigkeit von alkalihalogeniden / *P. Braunlich, A. Scharmann* // Zs. Phys. 1964. Bd. 177, №3. P. 320–336.
243. **Закревский В. А.** Влияние деформации на термостимулированную люминесценцию облученных кристаллов LiF / *В. А. Закревский, Т. Е. Орлова, А. В. Шульдинер* // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 675–681.
244. *Rao K. V., Scharma J.* // Physica. 1962. Vol. 28. P. 653–657.
245. *Rao K. V.* // Zs. Phys. 1963. Vol. 172. P. 258–262, 274.
246. **Dalvi A. G. U.** Trap level spectroscopy of actinide-doped phosphors: LiF:UO₂²⁺ and LiF:²⁴¹Am / *A. G. U. Dalvi, M. D. Sastry, B. D. Itoh* // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1984. Vol. 17, №32. P. 5851–5863.
247. Radiation dosimeter utilizing the thermoluminescence of LiF / *J. R. Cameron, F. Daniels, N. Johnson, G. Kenney* // Science. 1961. Vol. 134. P. 333–334.
248. Thermoluminescent radiation dosimetry utilizing LiF / *Cameron J. R. [et al.]* // Health Phys. 1964. Vol. 10, №1. P. 25–29.
249. **Cameron J. R.** Thermoluminescent radiation dosimetry with lithium fluoride / *J. R. Cameron, D. Zimmerman, G. Kenney* // Rad. Res. 1963. Vol. 19, №1. P. 199–200.
250. Thermoluminescent dosimetry with lithium fluoride / *M. Frank, H. J. Dubrau, H. Lindertat, I. Herforth* // Keruenergie. 1964. Vol. 7, №3. P. 570–573.

251. **Hartin W. J.** An improved LiF dosimetry system / *W. J. Hartin* // Health Physics. 1966. Vol. 12. P. 1181.
252. **Karzmark C. J.** LiF thermoluminescent dosimetry / *C. J. Karzmark, J. White, J. F. Fowler* // Phys. Med. Biol. 1964. Vol. 9, №1. P. 273–286.
253. **Goldstein N.** Millired and megared dosimetry with LiF / *N. Goldstein, E. Tochilin, W. G. Miller* // Health Physics. 1968. Vol. 14. P. 159–162.
254. Influence of impurities on the optical properties of irradiated lithium fluoride / *M. Dubois, P. Berge, M. Benveniste, G. Blanc* // J. Phys. 1964. Vol. 25. P. 1017–1023.
255. **Kawai K.** The effect of impurities (various ions) on the thermoluminescence of LiF / *K. Kawai, N. Itoh, N. Suita* // Radioisotopes (Tokyo). 1966. Vol. 15, №5. P. 215–220.
256. **Claffy E. W.** Impurity absorption bands in thermoluminescent LiF / *E. W. Claffy* // Phys. Stat. Sol. 1967. Vol. 22, №1. P. 71–76.
257. Фтористый литий: оптические свойства и применение в термолуминесцентной дозиметрии / *К. К. Шварц, Я. Ж. Кристансон, Д. Ю. Лусис, А. В. Подиный* // Радиационная физика. Рига: Зинатне, 1967. Вып. 5. С. 179–236.
258. **Stoebe T. G.** Thermoluminescence and lattice defects in LiF / *T. G. Stoebe, S. Watanabe* // Phys. State. Sol. A. 1975. Vol. 29, №1. P. 11–29.
259. **Франк М.** Твердотельная дозиметрия ионизирующего излучения / *М. Франк, В. Штольц*. М: Атомиздат, 1973. 247 с.
260. Получение однородных по чувствительности монокристаллических детекторов на основе LiF / *Н. С. Мироненко, А. И. Непомнящих, А. И. Селявко, А. П. Кузнецова* // Тез. докл. IV Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Иркутск, 1982. С. 76.
261. **Куделин К. М.** Термолуминесцентные LiF-детекторы (обзор) / *К. М. Куделин* // ПТЭ. 1979. №3. С. 21–28.
262. New LiF (Mg, Dy) phosphors for thermoluminescent dosimetry / *P. Ayappan* [et al.] // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1981. Vol. 19, №4. P. 323–325.
263. **Nakajima T.** Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescent dosimeter and its applications / *T. Nakajima, Y. Murayama, T. Matsusama* // Nucl. Instrum. Methods. 1978. Vol. 157, №1. P. 155–162.
264. Термолуминесцентные и дозиметрические свойства высокочувствительного LiF / *О. Н. Криволапов* [и др.] // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Ч. 2. С. 7530.
265. **Шварц К. К.** Некоторые вопросы техники измерения в термолуминесцентной дозиметрии / *К. К. Шварц, Т. К. Межс, М. М. Грубе* // Радиационная физика. Рига: Зинатне, 1967. Вып. 5. С. 237–257.
266. **Niewiadomski I.** Doping methods and some thermoluminescence and dosimetric properties of LiF:Cu,Ag and CaF:Mn / *I. Niewiadomski* // Nucleonica. 1967. Vol. 12, №4. P. 281–301.
267. **Михальченко Г. А.** Радиолуминесценция и послесвечение щелочно-галогидных кристаллофосфоров / *Г. А. Михальченко* // Радиационная физика. Рига: Зинатне, 1967. Вып. 5. С. 103–122.
268. Диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация V_k -центров в кристаллах LiF и NaF, сопровождаемая эмиссией электронов / *В. И. Курна, В. С. Кортов, А. И. Слесарев, И. А. Тале* // Радиационная физика и химия неорганических материалов: тез. докл. 7 Всесоюз. конф. Рига, 1989. С. 250–251.
269. **Курна В. И.** Термоактивационная экзoeлектронная спектроскопия фторидов лития и натрия: дис. ... канд. физ.-мат. наук / *В. И. Курна*. Екатеринбург, 1992. 197 с.

270. **Alybakov A. A.** Thermostimulated exoelectron emission of X-irradiated LiF:U,Na single / *A. A. Alybakov, V. A. Gubanova, M. M. Kidibaev* // The 9-th international symposium of exoelectron emission and applications. Wroclav, Poland, 1989. Vol. 2. P. 465–469.
271. Изменение спектров поглощения кристаллов NaF:U,Cu при облучении и последующем нагревании / *А. А. Алыбаков, В. А. Губанова, М. М. Кидибаев, Б. К. Кенжебаев* // Оптика анизотропных сред: тез. докл. Москва, 1990.
272. TSEE and TSL doped NaF single crystals / *M. M. Kidibaev* [et al.] // Proc. 10-th Int. SymP. on Exoelectron Emission and Appli. Tbilisi, 1991. P. 356.
273. **Moszynski M.** Determination of the scintillation light yield for NaF / *M. Moszynski, Th. Lindblad* // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1988. Vol. A264, №2–3. P. 388–390.
274. Неорганические сцинтилляционные материалы / *Л. В. Викторов, В. М. Скориков, В. М. Жуков, Б. В. Шульгин* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27, №10. С. 2005–2029.
275. *Charkina T. A.* [et al.] // Book of Abstracts Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft, 1995. P. 105.
276. **Rhodes N. J.** The role of inorganic scintillators in neutron detector technology / *N. J. Rhodes, M. W. Johnson* // Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft, 1996. P. 73–83.
277. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства активированных кристаллов фтористого натрия / *С. А. Алыбакова, М. М. Кидибаев, И. А. Соболев, В. Т. Обухов* // Тез. докл. II Республ. конф. по физике твердого тела. Ош, 1989. С. 164.
278. Сцинтилляционные свойства активированных кристаллов LiH и LiF (NaF) / *Т. А. Бетенекова, Б. В. Шульгин, А. А. Алыбаков, М. М. Кидибаев, З. М. Казакбаева* // Тез. докл. Межгосударств. конф. «Сцинтилляторы-93». Харьков, 1993. С. 36.
279. Выращивание активированных кристаллов фтористого лития / *Л. М. Беляев* [и др.] // Кристаллография. 1959. Т. 4, вып. 5. С. 794–795.
280. **Клемент Ф. Д.** Связь между спектральными свойствами и явлениями тушения в кристаллофосфорах / *Ф. Д. Клемент* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1951. Т. 15. №5.
281. **Ферсман А. Е.** Геохимия / *А. Е. Ферсман*. Л.: ГХТИ, 1934. Т.1.
282. **Бокий Г. Б.** Кристаллохимия / *Г. Б. Бокий*. М.: МГУ, 1960. 357 с.
283. **Lupei V.** EPR of Mn⁴⁺ in LiF:U,Mn / *V. Lupei, I. Voicu* // J. Phys. and Chem. Solids. 1976. Vol. 37. P. 1093–1096.
284. **Ребане К. К.** Теория квазилинейчатых электронно-колебательных спектров в кристаллах / *К. К. Ребане, В. В. Хижняков* // Опт. и спектр. 1963. Т. 14, №3. С. 362–370.
285. **Воробьев А. А.** Ионные и электронные свойства щелочно-галогидных кристаллов / *А. А. Воробьев*. Томск, 1968. 304 с.
286. *Frenkel J.* // Phys. Rev. 1931. Vol. 37, №1. P. 17–25.
287. **Динс Дж.** Радиационные эффекты в твердых телах / *Дж. Динс, Дж. Винйард*; пер. с англ. *А.Х. Брегера*; под ред. *Г.С. Жданова*. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 244 с.
288. **Алексеев П. Д.** Новая методика дозиметрии γ -излучения на кристаллах LiF:H⁻ / *П. Д. Алексеев, В. И. Дубовик* // Физика твердого тела и новые области ее применения: Тез. докл. II Республ. конф. Караганда, 1990. С. 81.
289. **Давиташвили Т. Ш.** ЭПР частиц металлического лития в кристаллах LiF / *Т. Ш. Давиташвили, С. В. Соболевская* // Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1974. Вып. 7. С. 19–28.
290. **Игитханишвили Д. Д.** Влияние превращений радиационных дефектов на электропроводность и ЭПР кристаллов LiF / *Д. Д. Игитханишвили, С. В. Соболевская* // Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1975. Вып. 8. С. 19–28.

291. *Давиташвили Т. Ш.* Эволюция частиц металлического лития при отжиге кристаллов LiF / *Т. Ш. Давиташвили, С. В. Соболевская* // Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1977. Вып. 9. С. 39–45.
292. *Ген М. Я.* Электронный парамагнитный резонанс на мелкодисперсном литии / *М. Я. Ген, В. И. Пертинов* // Журн. exper. и теор. физики. 1965. Т. 48, №1. С. 29–33.
293. *Lord N. W.* Hyperfine structure of F-center spin resonance in lithium fluoride and sodium fluoride / *N. W. Lord* // Phys. Rev. 1957. Vol. 105, №2. P. 756–757.
294. *Гурвич А. М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров / *А. М. Гурвич*. М.: Высшая школа, 1971. 336 с.
295. *Кюри Д.* Люминесценция кристаллов / *Д. Кюри*. М.: ИЛ, 1961. 199 с.
296. *Луцик Ч. Б.* Исследование центров захвата в кристаллах методом термического обесцвечивания / *Ч. Б. Луцик* // ЖЭТФ. 1956. Т. 30, №3. С. 488–499.
297. *Реало З. Х.* О нарастании и затухании сцинтилляций в активированных таллием щелочных иодидах / *З. Х. Реало, Т. А. Совик* // Тр. ИФА АН ЭССР. 1966. №31. С. 275–277.
298. *Свэнк Р. К.* Характеристики сцинтилляторов / *Р. К. Свэнк* // Успехи физ. наук. 1956. Т. 58, вып. 3. С. 519–553.
299. *Биркс Дж.* Сцинтилляционные счетчики / *Дж. Биркс*. М.: ИЛ, 1955. 150 с.
300. Окрашивание кристаллов LiF:U,Cu и NaF:U,Cu циклотронными пучками ионов гелия / *М. М. Кидибаев, Т. А. Белых, Ф. Г. Нешов, В. К. Слепухин, Б. В. Шульгин* // Вопросы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. Екатеринбург: УГТУ; УрГУ, 1997. С. 28–32.
301. **А. с. 1304584 СССР.** Неорганический сцинтиллятор / *А. А. Алыбаков, М. М. Кидибаев, С. М. Ерухимович, В. С. Старцев, Б. В. Шульгин*. 1986.
302. **А. с. 1382206 СССР.** Неорганический сцинтиллятор / *М. М. Кидибаев, А. А. Алыбаков, Л. В. Викторов, А. В. Кружалов, Б. В. Шульгин*. 1987.
303. **А. с. 1384028 СССР.** Термолюминесцентный дозиметр / *А. А. Алыбаков, В. А. Губанова, М. М. Кидибаев, Б. К. Кенжебаев*. 1987.
304. Радиационные дефекты в монокристаллах LiF:U,Fe и LiF:U,Pb / *А. А. Алыбаков, З. М. Казакбаева, М. М. Кидибаев, Т. С. Королева* // Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 165.
305. *Кидибаев М. М.* Спектры ЭПР ионов U^{5+} в облученных кристаллах LiF:U, Me / *М. М. Кидибаев, Н. Тойчиев* // Изв. АН Респ. Кыргызстан. Физ.-тех. сер. Фрунзе, 1991. Т. 2. С. 71–73.
306. Термолюминесцентные детекторы и кристаллофосфор для ультрафиолетовой области на основе фторидов щелочных металлов / *А. А. Алыбаков, С. А. Жапарова, М. М. Кидибаев, Т. С. Королева* // Тез. докл. Российской научно-технич. конф. по физике диэлектриков с международным участием «Диэлектрик-93». СПб, 1993. С. 167–168.
307. *Kidibaev M. M.* Thermostimulated exoelectron emission (TSEE) and thermoluminescence (TSL) of X-irradiated LiF:U,Me crystals / *M. M. Kidibaev, T. S. Koroleva* // Book of Abstracts 11-th Int. Simposiurn of Exoelectron emission. Poland, 1994. P. 74.
308. *Кидибаев М. М.* Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов LiF:U,Me / *М. М. Кидибаев, Т. С. Королева, Б. С. Умурзаков* // Информ. листок №38 (7145). Бишкек, 1995. С. 1–7.
309. Some properties of scintillators on the basis of LiF and NaF single crystals / *M. M. Kidibaev [et al.]* // Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT-95. Netherlands, 1995. P. 147.

310. Some properties of scintillators on the basis of the LiF and NaF single crystals / *М. М. Кидибаев* [et al.] // Циклотроны и их применение: Тез. докл. Технического совещания. Екатеринбург, 1995. С. 40–42.
311. **Умурзаков Б. С.** Влияние акцепторной примеси на эффективность перестраиваемых лазеров на центрах окраски / *Б. С. Умурзаков, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев* // Новое в лазерной медицине: материалы междунар. конф. Бишкек, 1995. С. 181–183.
312. Исследование термической устойчивости радиационных дефектов в активированных кристаллах LiF:U,Zn / *А. А. Алыбаков* [и др.] / Тез. докл. 9-й Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-9). Томск, 1996. С. 10–11.
313. Влияние второй катионной примеси на эффективность образования электронных центров окраски в кристаллах LiF:U,Me / *Т. С. Королева, В. А. Губанова, Б. С. Умурзаков, М. М. Кидибаев* // Тез. докл. Казахстанской научной конф. по физике твердого тела. Караганда, 1996. С. 63.
314. Исследование влияния второй примеси на эффективность образования электронных центров окраски в кристаллах LiF:U / *Т. С. Королева, В. А. Губанова, М. М. Кидибаев, Б. С. Умурзаков* // Физика и промышленность: тезисы докл. Международной конф. ФИЗПРОМ-96. Голицино, Московской обл., 1996. С. 275–276.
315. **Кидибаев М. М.** Стабилизация центров окраски примесью цинка в кристаллах LiF:U / *М. М. Кидибаев, Т. С. Королева, Б. С. Умурзаков* // Тез. докл. Междунар. конф. по проблемам развития естественных наук. Каракол, 1996.
316. **Kidibaev M. M.** Thermal destruction of centers due to uranium ions in X-irradiated LiF:U,Me single crystals / *M. M. Kidibaev, T. S. Koroleva, B. S. Umurzakov* // Int. conf. Advanced optical materials and devaces. Book of Abstracts. Riga, 1996. P. 137.
317. Анализ энергетических распределений ионов, обратнорассеянных монокристаллами фторида лития и кальция, активированных тяжелыми примесными ионами / *С. В. Багаев* [и др.] // Физика ион-атомных столкновений в твердых телах: межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург, 1996. С. 112–121.
318. **Кидибаев М. М.** Генерация центров окраски и их термоустойчивость в кристаллах LiF:U,Me / *М. М. Кидибаев, Т. С. Королева, Б. С. Умурзаков* // Детектирование ионизирующих излучений: Межвуз. сб. Екатеринбург, УГТУ, 1996. С. 15–23.
319. *Королева Т. С., Кидибаев М. М., Умурзаков Б. С.* // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: тез. докл. научно-практ. конф. с междунар. участием. СПб, 1997. Т. 3. С. 113–114.
320. **Алыбаков А. А.** / Выращивание ионных кристаллов с малой плотностью дислокаций / *А. А. Алыбаков, Г. Ф. Добржанский, В. А. Губанова* // Кристаллография. 1964. Т. 9, вып. 6. С. 940–942.
321. Определение содержания и местоположения примесей урана и церия в кристаллах NaF / *В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, М. М. Кидибаев* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. №8. С. 49–51.
322. Модифицирующее влияние ионных пучков на монокристаллы фторида натрия и лития / *Т. С. Королева, Ch. Pedrini, P. Moretti, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. №4. С. 3–8.
323. Модификация приповерхностных слоев монокристаллов фторидов натрия и лития пучками ионов / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Ch. Dujardin* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. №6. С. 47–52.

324. The particularity of radiation modification of surface of (Li,Na)F single crystals for thin scintillation layers preparation / *T. S. Koroleva, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov, F. G. Neshov, V. S. Kulikauskas, Ch. Pedrini, M. M. Kidibaev* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 2005. Vol. 537. P. 286–290.
325. New scintillation materials and scintiblocs for neutron and γ -rays registration / *T. S. Koroleva, B. V. Shulgin, Ch. Pedrini, V. Yu. Ivanov, D. V. Raikov, A. N. Tcherepanov* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 2005. Vol. 537. P. 415–423.
326. ИонOLUMИНЕСЦЕНЦИЯ клаСТЕРОВ Eu^{2+} – Eu^{3+} в монокристаллах NaF:Eu / *Б. К. Джолдошов, М. М. Кидибаев, Т. С. Королева, А. Н. Черепанов, Д. В. Райков, В. Ю. Иванов, О. В. Рябухин* // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 8. С. 1415–1416.
327. РадиOLUMИНЕСЦЕНТНЫЕ свойства крупноразмерных, волоконных и наноразмерных кристаллов NaF:U / *Т. С. Королёва, М. М. Кидибаев, Б. К. Джолдошов, Ch. Pedrini, B. Hautefeuille, K. Lebbou, O. Tillement, J.-M. Fourmigue, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. И. Соломонов, М. Г. Иванов* // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 8. С. 1417–1419.
328. Локальная кристаллическая структура примесных ионов Zn^{2+} в кристалле LiF:U,Zn / *В. А. Чернышев, А. В. Абросимов, Т. С. Королева, А. Н. Черепанов* // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 8. С. 1420–1422.
329. Материалы для однокристалльных и комбинированных сцинтилляционных детекторов на центрах окраски / *Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Д. В. Райков, А. Н. Черепанов, В. Л. Петров, М. М. Кидибаев, А. А. Жамангулов, Т. С. Королева, В. И. Соломонов* // Сб. науч. тр. междунар. науч.-практ. конф. Снежинск Челябинской обл.: СГТФТА, 2003. С. 92–94.
330. Эффекты модификации приповерхностных слоёв монокристаллов (Li,Na)F и (Li,Na)F:Me пучками ионизирующих излучений / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Д. В. Райков, В. С. Куликаускас, Ch. Pedrini, Т. С. Королёва, М. М. Кидибаев* // Тр. междунар. науч. конф. SCORPh 2003 (20–27 июля 2003 г.). Бишкек; Каракол, 2003. С. 61–62.
331. Поведение агрегатных центров окраски в кристаллах фторидов лития и натрия под действием радиации / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Д. В. Райков, Ф. Г. Нешов, Ch. Pedrini, Т. С. Королёва, М. М. Кидибаев* // Proc. 12-th International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials. Tomsk, 2003. P. 555–559.
332. New optical properties of sodium fluoride-based materials and their potentialities for non-destructive control application / *T. S. Koroleva, C. Dujardin, C. Pedrini, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov* // Proceedings of NDE 2003, National Seminar on Non-destructive Evalution, Thiruvananthpuram, India, 11–13 December, 2003. P. 353–357.
333. The new scintillation systems for registration of neutrons, gamma-rays and X-rays / *B. V. Shulgin, V. L. Petrov, V. Yu. Ivanov, A. N. Tcherepanov, A. V. Anipko, T. S. Koroleva, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin, K. Lebbou, O. Tillement, B. Hautefeuille* // Scintillating crystals. Proceedings of the KEK-PCNP International School and Mini-workshop for Scintillating Crystals and their Applications in Particle and Nuclear Physics. November 17–18, 2003. High Energy Accelerator Research Organization. KEK Proceedings, 2004. P. 71–86.
334. Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия крупноразмерных, волоконных и наноразмерных кристаллов фторида натрия / *Т. С. Королева, А. И. Слесарев, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, М. М. Кидибаев, Б. К. Джолдошов, В. И. Соломонов, М. Г. Иванов, Ch. Pedrini, J.-M. Fourmigue* // Труды IV Междунар. науч. конф. «Ра-

диационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск: ТПУ, 2004. С. 48–51.

335. The new scintillators and scintillation systems for registration of gamma-rays and neutrons / *B. V. Shulgin, V. L. Petrov, A. V. Kruzhalov, V. Yu. Ivanov, D. V. Raikov, A. N. Tcherepanov, S. I. Gorcunova, T. S. Koroleva* // Радиационная физика: труды междунар. Летней школы (Бишкек; Каракол, 27 июля – 1 августа 2004 г.) / Отв. ред. д-р физ.-мат. наук, проф. *М. М. Кидибаев*. Бишкек; Каракол, 2004. С. 20–21.
336. The ionoluminescence of Eu^{2+} – Eu^{3+} clusters in $\text{NaF}:\text{Eu}$ and $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ single crystals / *B. K. Dzholdoshev, M. M. Kidibaev, K. V. Ivanovskikh, T. S. Koroleva, D. V. Raikov, O. V. Ryabuhin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov, V. A. Chernyshov* // Радиационная физика: труды междунар. Летней школы (Бишкек; Каракол, 27 июля – 1 августа 2004 г.) / Отв. ред. д-р физ.-мат. наук, проф. *М. М. Кидибаев*. Бишкек; Каракол, 2004. С. 21.
337. **Черепанов А. Н.** Особенности термостимулированных процессов в монокристаллах фторида натрия и лития / *А. Н. Черепанов* // Радиационная физика: труды междунар. Летней школы (Бишкек; Каракол, 27 июля – 1 августа 2004 г.) / Отв. ред. д-р физ.-мат. наук, проф. *М. М. Кидибаев*. Бишкек; Каракол, 2004. С. 37–38.
338. Образование агрегатных центров окраски в кристаллах $\text{NaF}:\text{U}:\text{Sc}$ при различных радиационных воздействиях / *Т. С. Королева, М. М. Кидибаев, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов* // Радиационная физика: труды междунар. Летней школы (Бишкек; Каракол, 27 июля – 1 августа 2004 г.) / Отв. ред. д-р физ.-мат. наук, проф. *М. М. Кидибаев*. Бишкек; Каракол, 2004. С. 46–47.
339. Planar, fiber and nanocrystal optical media on the base of $\text{NaF}:(\text{U},\text{Me})$ compounds / *Ch. Pedrini, T. S. Koroleva, A. N. Tcherepanov, Ch. Dujardin, V. Yu. Ivanov, M. M. Kidibaev, B. K. Dzholdoshev, B. V. Shul'gin*. Preprint. Lyon; Ekaterinburg: USTU–UPI, 2004. 52 p.
340. Роль соактиваторов в формировании спектров свечения кристаллов $(\text{Li},\text{Na})\text{F}:\text{U},\text{Me}$ / *А. А. Жамангулов, М. К. Сатыбалдиева, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2001. Вып. 5. С. 136–140.
341. **Антонов К. Л.** Автоматизированный привод гониометра для поиска минимума обратного рассеяния, обусловленного эффектом каналирования / *К. Л. Антонов, А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2001. Вып. 8. С. 40–45.
342. Определение вхождения примесных ионов U и Ce в кристаллы NaF методом резерфордского обратного рассеяния / *В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, Ф. Г. Нешов, Е. Г. Голиков, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ УГТУ–УПИ, 2002. Вып. 9, ч. 1. С. 52–56.
343. Определение содержания и местоположения примесных ионов в кристаллах NaF / *В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, А. Н. Черепанов, Г. С. Денисов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ УГТУ–УПИ, 2002. Вып. 10. С. 32–33.
344. Влияние электронных пучков на оптические свойства кристаллов NaF и $\text{NaF}:\text{U},\text{Cu}$ / *Д. В. Райков, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Ф. М. Клинов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев, Б. В. Шульгин* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 11. С. 113–120.
345. Эволюция агрегатных центров свечения кристаллов $(\text{Li},\text{Na})\text{F}$ под действием радиации / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Д. В. Райков, Ф. Г. Нешов,*

- Е. С. Шлыгин, Ch. Pedrini, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. 2003. Вып. 12. С. 27–38.
346. **Черепанов А. Н.** Влияние пучков тяжёлых ионов на состояние дефектности поверхностных слоёв кристаллов NaF / *А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. 2003. Вып. 12. С. 39–40.
347. **Черепанов А. Н.** Исследование кристаллов NaF методом резерфордовского обратного рассеяния / *А. Н. Черепанов, В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 12. С. 41–45.
348. Сцинтилляционные материалы и устройства для регистрации ионизирующих излучений / *Б. В. Шульгин, А. В. Кружалов, А. Н. Черепанов, Л. В. Викторов, В. Л. Петров, Д. В. Райков, Т. С. Королева* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 14. С. 4–28.
349. Сцинтилляционные экраны на базе фторидов / *Б. В. Шульгин, Ф. Г. Нешов, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 14. С. 50–53.
350. The use of radiation modification of (Li,Na)F single crystals for preparation of thin scintillation layers and screen / *T. S. Koroleva, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov, F. G. Neshov, V. S. Kulikauskas, Ch. Pedrini, M. M. Kidibaev* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 14. С. 107–114.
351. **Черепанов А. Н.** Исследование кристаллов NaF методом обратного рассеяния. Теоретический анализ спектров ядерных реакций / *А. Н. Черепанов, В. Н. Багаев* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 50–61.
352. **Черепанов А. Н.** Исследование кристаллов NaF:Me методом обратного рассеяния. Расчет местоположения примеси / *А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 62–69.
353. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия и их свойства. Часть I / *K. Lebbou, J.-M. Fourmigue, Ch. Pedrini, T. С. Королева, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 114–121.
354. Люминесцено-оптические свойства кристаллов NaF:U, NaF:Sc и NaF:U,Sc / *Т. С. Королева, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, Ch. Pedrini, P. Moretti* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 122–128.
355. Влияние ионных пучков на люминесцентно-оптические свойства монокристаллов фторида натрия и лития / *Т. С. Королева, Ch. Pedrini, P. Moretti, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Д. В. Райков, К. В. Ивановских* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 129–134.
356. Оптические свойства кристаллов LiF:U при низких температурах / *Т. С. Королева, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, Ch. Pedrini* // Проблемы спектроскопии и спектро-

- метрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 135–136.
357. Изменение оптических свойств кристаллов LiF:Sc высокоэнергетическим электронным пучком / *А. Н. Черепанов, Е. С. Шлыгин, Е. Ю. Журавлева, Т. С. Королева* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 137–139.
358. The new scintillation systems for registration of neutrons and X-rays / *B. V. Shulgin, V. L. Petrov, V. Yu. Ivanov, A. N. Tcherepanov, T. S. Koroleva, Ch. Pedrini, K. Lebbou, O. Tillement* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 15. С. 158–175.
359. **Королева Т. С.** Спектрально-кинетические характеристики кристаллов фторида лития и натрия / *Т. С. Королева* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 63–79.
360. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия и их свойства. Часть II / *K. Lebbou, Ch. Pedrini, T. S. Koroleva, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. И. Соломонов, А. В. Расулева* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 80–92.
361. Спектры ионолюминесценции кристаллов NaF:Eu / *Б. К. Джолдошов, К. В. Ивановских, Т. С. Королева, Д. В. Райков, О. В. Рябухин, А. Н. Черепанов, В. А. Чернышев* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 93–98.
362. Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия нанокристаллов NaF:U / *А. И. Слесарев, Б. К. Джолдошов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев, В. С. Кортов, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. В. Платонов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 99–107.
363. Термоактивационные эффекты в облученных кристаллах NaF:Me и NaF:U,Me / *Б. К. Джолдошов, А. И. Слесарев, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев, А. А. Жамангулов, Б. В. Шульгин* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 108–122.
364. Термостимулированная люминесценция и экзоэлектронная эмиссия волоконных кристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu / *Т. С. Королева, А. И. Слесарев, А. Н. Черепанов, М. М. Кидибаев, Б. К. Джолдошов, А. А. Жамангулов, Б. В. Шульгин, Ch. Pedrini, K. Lebbou, J.-M. Fourmigue, B. Hautefeuille, L. Grosvalet* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 123–136.
365. Локальная кристаллическая структура примесного центра Zn^{2+} в кристалле LiF:U,Zn / *В. А. Чернышев, А. В. Абросимов, Т. С. Королева, А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 137–144.
366. Радиационно-оптические свойства фторида натрия в различных формах / *А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, А. И. Слесарев, М. М. Кидибаев, Б. К. Джолдошов, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin, K. Lebbou, В. В. Платонов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 180.
367. Автоматизация установки для измерения спектров фотолюминесценции / *А. В. Ищенко, П. В. Райков, К. В. Ивановских, В. Л. Петров, А. Н. Черепанов, К. О. Хохлов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 181–187.

368. **Черепанов А. Н.** Экспресс-метод поиска минимумов интенсивностей обратного рассеяния ионов от монокристаллов / *А. Н. Черепанов, В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 188–190.
369. NaF:U bulk, fiber and nanocrystals as detector materials / *T. S. Koroleva, M. M. Kidibaev, B. K. Dzholdoshev, B. Hautefeuille, K. Lebbou, O. Tillement, Ch. Pedrini, J.-M. Fourmigue, B. V. Shulgin, A. I. Slesarev, A. N. Tcherepanov, V. I. Solomonov, V. V. Platonov* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 224–225.
370. The radiation-optical properties of NaF:U, Me bulk single crystals, fibers and nanocrystals / *B. V. Shulgin, V. L. Petrov, V. Yu. Ivanov, A. N. Tcherepanov, A. I. Slesarev, T. S. Koroleva, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin, K. Lebbou, V. I. Solomonov, V. V. Platonov, M. M. Kidibaev, B. K. Dzholdoshev* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 16. С. 226.
371. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия и их свойства. Часть III / *Т. С. Королева, Ch. Pedrini, K. Lebbou, L. Grosvalet, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 17. С. 4–12.
372. Импульсная катодолюминесценция низкоразмерных кристаллов на основе LiF и NaF / *А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, В. Б. Малков, Д. В. Райков, В. И. Соломонов, М. Г. Иванов, В. В. Платонов, О. А. Снигирева* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 17. С. 13–20.
373. Особенности взрывной термостимулированной экзоэлектронной эмиссии кристаллов фторида натрия / *А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, А. И. Слесарев, В. Б. Малков, Б. К. Джолдошов, Б. В. Шульгин* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 17. С. 21–26.
374. **Черепанов А. Н.** Теоретические основы выращивания волоконных монокристаллов: метод микровытягивания / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, Т. С. Королева* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. Вып. 18. С. 21–32.
375. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия методом микровытягивания / *Т. С. Королева, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, К. Педрини, К. Лебу, Б. Отефёй, Д. Перроден* // Материаловедение. 2005. №10. С. 32–37.
376. **Черепанов А. Н.** Теоретические основы выращивания волоконных монокристаллов: метод лазерного разогрева / *А. Н. Черепанов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. Вып. 18. С. 33–40.
377. Выращивание волоконных монокристаллов фторида натрия методом лазерного разогрева / *Т. С. Королева, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, К. Педрини, К. Лебу, Б. Отефёй, Д. Перроден* // Материаловедение. 2005. №11. С. 36–40.
378. Кластерная модель формирования кристаллической структуры волоконных монокристаллов / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Б. К. Джолдошов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. Вып. 18. С. 41–48.
379. Формирование кристаллической структуры волоконных монокристаллов фторида натрия / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, Т. С. Королёва, В. Ю. Иванов, К. Педрини, К. Дюжарден, Л. Гросвале* // Материаловедение. 2005. №12. С. 37–42.

380. Модель формирования поверхности волоконных монокристаллов / *А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, Ю. Р. Яковлев, Т. С. Королева, Б. К. Джолдошов* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. Вып. 18. С. 49–60.
381. Модель формирования нанокристаллов фторида натрия методом лазерной абляции / *Б. В. Шульгин, В. Ю. Иванов, А. Н. Черепанов, Т. С. Королева, В. В. Платонов, М. Г. Иванов, В. Б. Малков* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. Вып. 18. С. 61–68.
382. Время-разрешенная ВУФ-спектроскопия объемных и волоконных кристаллов фторида натрия / *В. Ю. Иванов, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, М. М. Кидибаев, Б. К. Джолдошов, Т. С. Королева, С. Pedrini* // Вестник Карагандинского университета. Сер. Физика. 2005. №4(40). С. 48–61.
383. Определение содержания и местоположения примесных ионов в кристаллах NaF / *В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, А. Н. Черепанов, Г. С. Денисов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев* // Тезисы докладов XXXII междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (27–29 мая 2002 г.). Москва: МГУ, 2002. С. 140.
384. Determination of contents and position of U and Ce impurity ions in lattice of NaF scintillation single crystals / *V. N. Bagaev, V. S. Kulikauskas, A. N. Tcherepanov, D. V. Raikov, G. S. Denisov, T. S. Koroleva, M. M. Kidibaev* // III Ural workshop on advantaged scintillation and storage optical materials: Program and abstracts. Ekaterinburg: USTU–UPI, 2002. P. 40–41.
385. The particularity of radiation modification of surface of (Li,Na)F single crystals for thin scintillation layers preparation / *B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov, F. G. Neshov, V. S. Kulikauskas, Ch. Pedrini, T. S. Koroleva, M. M. Kidibaev* // Book of abstracts (Program and Participant List) SCINT 2003, 7-th International Conference on Inorganic Scintillators and Industrial Applications, Valencia, Spain, 8–12 September, 2003. P. 97–98.
386. Color centers scintillation materials on the base of LiF and NaF single crystals / *A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov, D. V. Raikov, B. V. Shulgin, M. M. Kidibaev, S. A. Zhaparova, T. S. Koroleva, S. G. Mikhailov, V. I. Solomonov* // Book of abstracts of 5-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, LUMDETR, Praha, Czech Republic, 2003. P. 162.
387. New optical properties of sodium fluoride-based materials and their potentialities for non-destructive control application / *T. S. Koroleva, C. Dujardin, C. Pedrini, B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov* // Book of abstracts NDE 2003, National Seminar on Non-destructive Evaluation, Thiruvananthpuram, India, 11–13 December, 2003. TP-105.
388. Growth and properties of NaF:U bulk, fiber and nanocrystals / *T. S. Koroleva, M. M. Kidibaev, B. Hautefeuille, K. Lebbou, O. Tillement, C. Pedrini, J.-M. Fourmigue, B. V. Shul'gin, A. N. Tcherepanov, V. I. Solomonov, V. V. Platonov, A. V. Rasuleva, O. A. Snigireva* // 14-th Int. conf. on the crystal growth. 2004. C. 91.
389. The comparative radiation-optical properties of NaF:U,Me bulk single crystals, fibers and nanocrystals / *B. V. Shulgin, V. L. Petrov, V. Yu. Ivanov, A. N. Tcherepanov, A. I. Slesarev, T. S. Koroleva, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin, K. Lebbou, V. I. Solomonov, V. V. Platonov, M. M. Kidibaev, B. K. Dzholdoshev* // Book of abstract. The 15-th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM-2004. July 11–16, 2004. Riga, Latvia. P. 46.
390. Радиационно-оптические свойства фторида натрия в различных кристаллических модификациях / *А. Н. Черепанов* [и др.] // Химия твердого тела и функциональные

материалы. Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы–2004» и IV семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С. 249.

391. Модифицирующее влияние ионных пучков на монокристаллы фторида натрия и лития / Т. С. Королева, Ch. Pedrini, P. Moretti, Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов // Тезисы докладов XXXIV междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под. ред. проф. А. Ф. Тулинова. М.: УНЦ ДО, 2004. С. 114.
392. The new scintillators and scintillation systems for registration of gamma-rays and neutrons / B. V. Shulgin [et al.] // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstracts and program. Ekaterinburg: Ural State Technical University – UPI, 2004. С. 34.
393. The radioluminescence and scintillation properties of NaF:U bulk, fiber and nanocrystals / T. S. Koroleva [et al.] // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstracts and program. Ekaterinburg: Ural State Technical University – UPI, 2004. С. 41.
394. The ionoluminescence of Eu^{2+} – Eu^{3+} clusters in NaF:Eu and SrF_2 :Eu single crystals / B. K. Dzholdoshev [et al.] // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstracts and program. Ekaterinburg: Ural State Technical University – UPI, 2004. С. 47.
395. Local crystalline structure of the Zn^{2+} impurity center in LiF:U,Zn crystal / V. A. Chernyshev [et al.] // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstracts and program. Ekaterinburg: Ural State Technical University – UPI, 2004. С. 132.
396. **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.
397. **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.
398. **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.
399. **Пат. 2242025 РФ.** Сцинтиллятор для визуализации рентгеновского излучения / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, В. Л. Петров, Т. С. Королёва, М. М. Кидибаев. Заявл. 11.09.2003; опубл. 10.12.2004. Бюл. №34.
400. **Пат. 2248011 РФ.** Световолоконный сцинтилляционный детектор рентгеновского излучения / Б. В. Шульгин, Л. В. Жукова, В. Л. Петров, Д. В. Райков, А. Н. Черепанов. Заявл. 27.07.2003; опубл. 10.03.2005. Бюл. №7.
401. **Пат. 2251124 РФ.** Спектрометрический датчик электронного и β -излучения / А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, В. Л. Петров, Т. С. Королева. Заявл. 14.10.2003; опубл. 27.03.2005. Бюл. №12.
402. **Пат. 2262722 РФ.** Световолоконный сцинтилляционный детектор / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королёва, Ch. Pedrini, B. Hautefeuille, O. Tillement, K. Lebbou, J.-M. Fourmigue. Заявл. 29.01.2004; опубл. 20.10.2005. Бюл. №29.

403. Пат. 2261459 РФ. Сцинтиллятор для визуализации рентгеновского излучения / А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, Т. С. Королёва, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin. Заявл. 29.01.2004; опубл. 27.09.2005. Бюл. №27.
404. Пат. 2259573 РФ. Сцинтилляционный детектор быстрых и тепловых нейтронов / Б. В. Шульгин, Д. В. Райков, В. И. Арбузов, К. В. Ивановских, Л. В. Викторов, А. Н. Черепанов, В. С. Андреев, В. Л. Петров, А. В. Кружалов, В. В. Соколкин. Заявл. 23.03.2004; опубл. 27.08.2005. Бюл. №24.
405. 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.
406. Пат. 2264634 РФ. Шихта для получения термолюминофора / Б. В. Шульгин, Т. С. Королёва, А. Н. Черепанов, М. М. Кидибаев. Заявл. 23.03.2004; опубл. 20.11.2005. Бюл. №32.
407. Заявка 2004133470 РФ. Сцинтилляционный детектор нейтронов / Д. В. Райков, Б. В. Шульгин, В. И. Арбузов, А. В. Кружалов, А. Н. Черепанов, В. Л. Петров, П. В. Райков, А. В. Ищенко. Заявл. 16.11.2004.
408. 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.
409. Заявка 2004138913 РФ. Сцинтиллятор для регистрации нейтронов / К. В. Ивановских, В. Ю. Иванов, В. Л. Петров, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин. Заявл. 30.12.2004.
410. Пат. 2270462 РФ. Термолюминесцентный 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, B. Hautefeuille, J.-M. Fourmigue. Заявл. 28.07.2004; опубл. 20.02.2006. Бюл. №5.
411. Черепанов А. Н. Особенности радиационно-оптических свойств объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов (Li,Na)F: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. Н. Черепанов. Екатеринбург, 2005. 208 с.
412. Багаев В. Н. Обработка и моделирование спектров резерфордовского обратного рассеяния: методические указания / В. Н. Багаев, А. Н. Черепанов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. 32 с.
413. Рост кристаллов: Сборник статей. М.: Наука, 1957–1968. Т. 1–8.
414. Гиббс Дж. Термодинамические работы / Дж. Гиббс. М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
415. Балицкий В. С. Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней / В. С. Балицкий, Е. Е. Лисицина. М.: Недра, 1981. 160 с.
416. Малин Дж. Кристаллизация / Дж. Малин. М.: Metallurgia, 1965.
417. Лодиз Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. М.: Мир, 1974.
418. Бакли Г. Рост кристаллов / Г. Бакли. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
419. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов / К. Т. Вильке. Ленинград: Недра, 1968.
420. Гузик С. Искусственные монокристаллы / С. Гузик, Я. Облаковский. М., Metallurgia, 1975.
421. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация / В. Д. Кузнецов. М.: Госгеолтехиздат, 1954.
422. Рябцов Н. Г. Материалы квантовой электроники / Н. Г. Рябцов. М.: Советское радио, 1972.

423. **Вигдорович В. Н.** Направленная кристаллизация и физико-химический анализ / В. Н. Вигдорович, А. Е. Вольпян, Г. М. Курдумов. М.: Химия, 1976. 200 с.
424. **Curie P.** Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leur differentes faces / P. Curie // Bull. Soc. Mineral. France. 1885. Vol. 18. P. 145.
425. **Вульф Ю. В.** Механизм и кинетика кристаллизации / Ю. В. Вульф. Минск, 1969. С. 399–407.
426. **Volmer M.** Kinetic der Phasenbildung / M. Volmer. Dresden; Leipzig, 1939. 220 p.
427. **Странский И. Н.** К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / И. Н. Странский, Р. Каишев // УФН. 1939. Т. 21, вып. 4. С. 408–465.
428. **Kossel W.** Zur Theorie des Kristallwachstums / W. Kossel // Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl. 1927. P. 135–143.
429. **Stranski I. N.** Zur Theorie des Kristallwachstums / I. N. Stranski // J. Phys. Chem. 1928. №136. P. 259–278.
430. **Джексон К.** Проблемы роста кристаллов / К. Джексон. М., 1968. С. 13–26.
431. **Кан Дж.** Теория роста кристалла и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах / Дж. Кан // УФН. 1967. Т. 91, вып. 4. С. 677–689.
432. **Черепанова Т. А.** Кинетика кристаллизации многокомпонентных сплавов / Т. А. Черепанова // Докл. АН СССР, 1978. Т. 238, №1. С. 277–331.
433. **Чернов А. А.** Слоисто-спиральный рост кристаллов / А. А. Чернов // УФН. 1961. Т. 73, вып. 2. С. 277–331.
434. **Чернов А. А.** Физико-химические проблемы кристаллизации / А. А. Чернов. Алма-Ата, 1969. С. 8–40.
435. **Burton W. K.** Role of Dislocations in Crystal Growth / W. K. Burton, N. Cabrera, F. S. Frank // Nature. 1949. Vol. 163, №4141. P. 398–399.
436. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев. // Успехи химии. 1978. Т. XLVII, вып. 3. С. 385–427.
437. **Власов К. А.** Изумрудные копи / К. А. Власов, Е. И. Кутикова. М.: АН СССР, 1960.
438. **Куттель Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Куттель. М.: Наука, 1978. 792 с.
439. **Kyropoulos S.** Dielektrizitätskonstanten regularer Kristalle / S. Kyropoulos // Zs. Phys. 1930. Bd. 63. P. 849–854.
440. **Белов А. А.** Исследование нелинейной математической модели расчета тепловых полей кристаллов, выращиваемых по методу Чохральского / А. А. Белов, В. Ю. Захаров, В. И. Стрелов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №6. С. 99–102.
441. **Шипатов Э. Т.** Обратное рассеяние быстрых ионов: теория, эксперимент, практика / Э. Т. Шипатов. Ростов: Ростовский ун-т, 1988. 160 с.
442. **Мейер Дж.** Ионное легирование полупроводников (кремний и германий) / Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. Пер. с англ. под ред. канд. физ.-мат. наук В. М. Гусева М.: Мир, 1973. 296 с.
443. **Уббеллоде А.** Плавление и кристаллическая структура / А. Уббеллоде; пер. с англ. С. Н. Горина и А. М. Зацепина; под. ред. А. И. Китайгородского. М.: Мир, 1969. 420 с.
444. **Уббеллоде А.** Расплавленное состояние вещества / А. Уббеллоде; пер. с англ. В. А. Польского; под. ред. Ю. Н. Тарана. М.: Мир, 1982. 375 с.
445. Crystal growth from the melt / Editor T. Fukuda. Springer-Verlag. 2003. 178 p.
446. **Yoshikawa A., Akagi T., Nikl M., Solovieva N., Lebbou K., Dujardin C., Pédrini C., Fukuda T.** // Nucl. Instr. and Meth. A. 2002. Vol. 486. P. 79.

447. **Физический энциклопедический словарь** / гл. ред. *А. М. Прохоров*; ред. кол. *Д. М. Алексеев* [и др.]. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 928 с.
448. **Исаченко В. П.** Теплопередача: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. / *В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел*. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
449. **Feigelson F.** The Laser Heated Pedestal Growth method: a powerful tool in the search for new high performance laser crystals / *F. Feigelson* // Springer Ser. Opt. Sci. 1985. Vol. 47. P. 129.
450. Кластерная модель структуры расплавов в погранслое и ее гидродинамическое описание при моделировании процессов кристаллизации полупроводников в космосе / *А. В. Картавых, М. Г. Мильвидский, В. П. Гинкин, М. А. Забудько, О. М. Науменко* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №6. С. 91–98.
451. **Эрдеи-Груз Т.** Основы строения материи / *Т. Эрдеи-Груз*; пер. с нем. *В. Ф. Смирнова*; под ред. и с предисл. *Г. Б. Жданова*. М.: Мир, 1976. 488 с.
452. **Ашкрофт Н.** Физика твердого тела / *Н. Ашкрофт, Н. Мермин*; под ред. проф. *М. И. Каганова*; пер. с англ. канд. физ.-мат. наук *К. И. Кугеля* и канд. физ.-мат. наук *А. С. Михайлова*. Т. 2. М.: Мир, 1979. 424 с.
453. *Yoffe A. D.* // Adv. Phys. 1993. Vol. 42. P. 173–264.
454. **Gaponenko S. V.** Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals / *S. V. Gaponenko*. Cambridge, 1998. 312 p.
455. **Андреевский Р. А.** Размерные эффекты в нанокристаллических материалах / *Р. А. Андреевский, А. М. Глейзер* // ФММ, 1999. Т. 88, №1. С. 50–73.
456. **Феофилов С. П.** Спектроскопия диэлектрических нанокристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов / *С. П. Феофилов* // ФТТ. 2002. Т. 44, вып. 8. С. 1348–1355.
457. **Гончаров В. К.** Формирование нанокструктуры на поверхности пленки, осажденной из лазерно-эрозионной плазмы в вакууме / *В. К. Гончаров, С. А. Петров, М. В. Пузырев* // Инж.-физ. журнал. 2004. Т. 77, №4. С. 83–85.
458. Evidence for long-range interactions of rare earth ions doped in nanocrystals embedded in amorphous matrices with two-level systems of the matrix / *R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. Tissue, H. B. Yuan* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64, №10. P. 100201(R)-1-4.
459. Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices / *R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. Tissue, H. B. Yuan* // J. Lumin. 2001. Vol. 94&95. P. 217–220.
460. Interaction of rare earth ions doped in nanocrystals embedded in amorphous matrices with two-level systems of the matrix / *R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. Tissue, H. B. Yuan* // J. Lumin. 2001. Vol. 94&95. P. 221–224.
461. Relaxation between closely spaced electronic levels of rare earth ions doped in nanocrystals embedded in glass / *R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, №22. P. 224202-1-6.
462. **Kuhn H.-R.** Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma / *H.-R. Kuhn, M. Guillon, D. Gunther* // Anal. Bioanal. Chem. 2004. Vol. 378. P. 1069–1074.
463. **Lenk A.** In situ investigation of laser ablation / *A. Lenk, T. Witke* // J. Anal. Chem. 1995. Vol. 353. P. 333–336.
464. Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation / *R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu and J. Gonzalez* // J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 1084–1089.

465. **Bogaerts A.** Nanosecond laser ablation of Cu: modeling of the expansion in He background gas, and comparison with expansion in vacuum / *A. Bogaerts and Zh. Chen* // J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 1169–1176.
466. **Motelica-Heino M.** Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength / *M. Motelica-Heino, O. F. X. Donard and J. M. Mermet* // J. Anal. At. Spectrom. 1999. Vol. 14. P. 675–682.
467. **Durrant S. F.** Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects / *S. F. Durrant* // J. Anal. At. Spectrom. 1999. Vol. 14. P. 1385–1403.
468. Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP / *J. Koch, I. Feldmann, N. Jakubowski, K. Niemax* // Spectrochimica Acta. 2002. Part B 57. P. 975–985.
469. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? / *A. Bogaerts* [et al.] // Spectrochimica Acta. 2003. Part B 58. P. 1867–1893.
470. **Russo R. E.** Laser ablation sampling / *R. E. Russo, X. Mao, O. V. Borisov* // Trends in analytical chemistry. 1998. Vol. 17. P. 8.
471. **Зисман Г. А.** Курс общей физики. В 3 т. / *Г. А. Зисман, О. М. Тодес*. М.: Наука, 1972.
472. *Frenkel J.* // Phys. Rev. 1931. Vol. 37, №17. P. 1276.
473. *Mott N. F.* // Trans. Faraday Soc. 1938. Vol. 84. P. 809.
474. *Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М.* // Доклады АН СССР. 1954. Т. 99. №231. С. 527.
475. *Rao K. K., Moravec T. J., Rife J. C. and Dexter R. N.* // Phys. Rev. 1975. Vol. B 12. P. 5937.
476. *Lushchik A. Ch., Vasil'chenko E. A., Galaganov V. G., Kolk J. V., Seeman V. O., Frorip A. G.* // Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Fiz. Tekh. 1990. Vol. 3. P. 33.
477. *Pustovarov V. A., Shul'gin B. V., Kirm M., Kidibaev M. M., Zhamangulov A. A.* // Optics and Spectroscopy. 2000. Vol. 88. P. 713.
478. *Goldberg A. B., McClure D. S. and Pedrini C.* Optical absorption and emission spectra of Cu⁺:NaF single crystals // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 8, №5. P. 508–511.
479. *Song K. S. and Williams R. T.* // Self-trapped Excitons. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
480. Excitation of intrinsic and extrinsic luminescence by synchrotron radiation in NaF crystal / *M. Kirm, A. Lushchik, B. Steeg, E. Vasilchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer* // Radiation Effects and Effects in Solids. 1999. Vol. 149. P. 19–23.
481. *McClure D. S. and Pédrini C.* // Phys. Rev. 1985. Vol. B 32. P. 8465.
482. *Moine B., Courtois B. and Pédrini C.* // J. Phys. France. 1989. Vol. 50. P. 2105
483. *Moine B., Pédrini C. and Courtois B.* // J. Lumin. 1991. Vol. 50. P. 31.
484. *Winter N. W., Pitzer R. M., Temple D. K.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. P. 3549.
485. *Chernov V.* [et al.] // Radiation measurements. 1998. Vol. 29, №3–4, P. 365–372.
486. **Орешкин П. Т.** Физика полупроводников и диэлектриков / *П. Т. Орешкин*. М.: Высшая школа, 1997. 604 с.
487. **Соломонов В. И.** Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ / *В. И. Соломонов, С. Г. Михайлов*. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 184 с.
488. **Физические величины:** справочник / *А. П. Бабичев* [и др.]; под ред. *И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
489. **Бете Г.** Квантовая механика: пер. с англ. / *Г. Бете*. М.: Мир, 1965.
490. **Абрамов А. И.** Основы экспериментальных методов ядерной геофизики / *А. И. Абрамов, Ю. А. Казанский, Е. С. Матусевич*. М.: Атомиздат, 1975.

491. **Пшеничный Г. А.** Взаимодействие излучений с веществом и моделирование задач ядерной геофизики / **Г. А. Пшеничный**. М.: Энергоатомиздат, 1982. 224 с.
492. **Богданкевич О. И.** Полупроводниковые лазеры с накачкой электронным пучком / **О. И. Богданкевич** // Квант. электр. 1994. Т. 21, №12. С. 1113–1136.
493. Лазер на R6G с катодолюминесцентной накачкой / **В. М. Лисицин** [и др.] // Квант. электр. 1984. Т. 11, №8. С. 1670–1671.
494. **Петров В. И.** Катодолюминесцентная микроскопия / **В. И. Петров** // УФН. 1996. Т. 166, №8. С. 859–870.
495. **Богданкевич О. И.** Полупроводниковые лазеры / **О. И. Богданкевич, С. А. Дарзник, П. Г. Елисеев**. М.: Наука, 1975. 416 с
496. Высокоэнергетическая электроника твердого тела / **Д. И. Вайсбурд** [и др.]. Новосибирск: Наука, 1975. 327 с.
497. **Райков Д. В.** Радиационно-оптические и сцинтилляционные свойства материалов для комбинированных радиационных детекторов: дис. ... канд. физ.-мат. наук / **Д. В. Райков**. Екатеринбург, 2003.
498. Динамическая теория биологических популяций / под ред. **Р. А. Полуэктова**. М.: Наука, 1974. 456 с.
499. **Королева Т. С.** Электронные спектры, радиационно- и термостимулированные процессы в активированных ураном кристаллах (Li,Na)F/ **Т. С. Королева**. Препринт. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. 55 с.
500. **Каплянский А. А., Москвин Н. А., Феофилов П. П.** // Опт. и спектр. 1964. Т. 16, вып. 4. С. 619–627.
501. **Runciman W. A., Wong E. Y.** // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. P. 1838–1843.
502. **Lupei A., Lupei V., Ursu I.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. Vol. 18, №32. P. 6099–6107.
503. **Королева Т. С.** Спектроскопия радиационных дефектов в активированных кристаллах фторида лития: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / **Т. С. Королева**. Каракол, 1996.
504. **Shulgin B. V.** [et al.] // Collected Abstracts of Int. Conf. on Lum. And Opt.Spectroscopy of Condensed Matter. Osaka, Japan. 1999. PD2-9. P. 171.
505. **Жамангулов А. А.** [и др.] // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2001. Вып. 5. С. 136–140.
506. **Алешкевич Н. И., Красилов Ю. И., Сытько В. В.** // Журн. прикл. спектр. 1982. Т. 37, №4. С. 585–591.
507. **Fisher F., Grundig H., Hilsh R.** // J. Phys. 1966. Vol. 189. P. 79–83.
508. **Месяц Г. А.** Эктоны. Ч. 1 / **Г. А. Месяц**. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993.
509. **Bohun A.** // Acta Phys. Austriaca. 1957. Bd. 10. P. 353–364.
510. **Bohun A., Dolejsi J.** // Czech. J. Phys. 1959. Vol. 9. P. 578–589.
511. **Снайсер В.** Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / **В. Снайсер**. М., 1981. С. 61–97.
512. **Блекмор Дж.** Статистика полупроводников / **Дж. Блекмор**. М., 1964. 392 с.
513. **Пеннин Н. А.** О длине экранирования в примесном полупроводнике / **Н. А. Пеннин** // ФТП. 1983. Т. 17, вып. 3. С. 431–436.
514. **Дехтяр Ю. Д.** Влияние поверхностного изгиба зон на экзоэлектронную эмиссию / **Ю. Д. Дехтяр, С. С. Моливер, Г. Л. Сагалович** // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах: межвуз. сб. науч. тр. Свердловск: УПИ, 1985. Вып. 7. С. 13–19.
515. **Ландау Л. Д.** Квантовая механика / **Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц**. М., 1974. 752 с.

516. **Huntington H. B.** Mechanism for self-diffusion in metallic copper / *H. B. Huntington, F. Seitz* // Phys. Rev. 1942. Vol. 61. P. 315.
517. **Huntington H. B.** Self-consistent treatment of the vacancy mechanism for metallic diffusion / *H. B. Huntington* // Phys. Rev. 1942. Vol. 61. P. 325.
518. **Huntington H. B.** Mobility of interstitial atoms in face centered cubic metal / *H. B. Huntington* // Phys. Rev. 1953. Vol. 91. P. 1092.
519. **Brooks H.** Lattice vacancies and interstitials in metals in impurities and imperfections / *H. Brooks*. American society for metals. Cleveland, 1955.
520. **Fumi F. G.** Vacancies in monovalent metal / *F. G. Fumi* // Phil. Mag. 1955. Vol. 46. P. 1007.
521. **Mott N. F.** Conduction in polar crystals / *N. F. Mott, M. J. Littleton* // J. Electrolytic conduction in Solid Salts, Trans. Farad. Soc. 1938. Vol. 34. P. 485.
522. **Dienes G. J.** Activation energy for diffusion of coupled pairs of vacancies in alkali halide crystals / *G. J. Dienes* // Journ. Chem. Phys. 1948. Vol. 16. P. 620.
523. **Cotrell A. H.** Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron / *A. H. Cotrell* // Proc. phys. Soc. 1949. Vol. A62. P. 49.
524. **Woods W. K.** Radiation damage to artificial graphite / *W. K. Woods, L. P. Bupp, J. F. Fletcher* // Proc. of Int. Conf. on the Peaceful Uses Atomic Energy, United nations. 1956. Vol. 7. P. 455. Paper №746.
525. **Kosiba W. L.** Some effects produced in graphite by neutron irradiation in the BLN Reactor / *W. L. Kosiba, G. J. Dienes, D. H. Gurinsky* // Proc. of Conf. on Carbon. Buffalo, New York, 1956.
526. **Слесарев А. И., Жамангулов А. А., Кидибаев М. М., Кортков В. С., Шульгин Б. В.** // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 9. С. 60–64.
527. **Кортков В. С.** [и др.] // Дефектоскопия. 1996. №1. С. 50–59.
528. **Исаков В. Г., Главатских И. А., Кортков В. С.** // Дефектоскопия. 1998. №12. С. 14–27.
529. **Moharil S. V., Kathuria S. P.** // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1983. Vol. 16. P. 2017–2025.
530. **Фок М. В.** Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / *М. В. Фок*. М.: Наука, 1964. 412 с.
531. **Адирович Э. И.** Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов / *Э. И. Адирович*. М.–Л.: ГИТТЛ, 1951. 386 с.
532. **Шульгин Б. В.** Фото- и радиолюминесценция гидрида лития и цирконосиликатов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / *Б. В. Шульгин*. Свердловск, 1966.
533. **Конюшая Ю. П.** Открытия советских ученых / *Ю. П. Конюшая*. М.: МГУ, 1988. Ч. 1. С. 287–288.
534. **Вайсбурд Д. И.** Критическая (взрывная) электронная эмиссия из диэлектриков, индуцированная инжекцией плотного пучка электронов / *Д. И. Вайсбурд, С. И. Твердохлебов, Т. А. Тухфатуллин* // Изв. вузов. Физика. 1997. №11. С. 45–67.
535. **Месяц Г. А.** Импульсный электрический разряд в вакууме / *Г. А. Месяц, Д. И. Проскуровский*. Новосибирск: Наука, 1984.



Черепанов Александр Николаевич – старший преподаватель ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», кандидат физико-математических наук. Основные научные интересы *А. Н. Черепанова* связаны с экспериментальным исследованием и теоретическим описанием структуры и радиационно-оптических свойств кристаллов

фторида лития и фторида натрия различной размерности (объемных, планарных, волоконных и наноразмерных). Им опубликовано более 150 печатных работ, в том числе более 70 статей, 50 докладов и тезисов докладов международных научных конференций, 25 изобретений.



Иванов Владимир Юрьевич – доцент ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», кандидат физико-математических наук. Специалист в области радиационно-лучевых технологий и радиационной модификации вещества. Научные интересы *В. Ю. Иванова* связаны с исследованиями электронной структуры твердых

тел и электронных возбуждений в широкощелевых диэлектрических кристаллах, а также синхротронного излучения и время-разрешенной оптической спектроскопии вакуумного ультрафиолетового и видимого диапазонов. Им опубликовано порядка 200 печатных работ: 120 статей, 70 докладов и тезисов докладов международных научных конференций, 10 изобретений.



Королева Татьяна Станиславна – старший научный сотрудник Института физики Национальной академии наук Кыргызстана, кандидат физико-математических наук. Специалист по выращиванию кристаллов. Научные интересы *Т. С. Королевой* связаны с исследованием влияния примесей и радиационных дефектов на люминесцентно-оптические

свойства кристаллов. Ею опубликовано порядка 120 печатных работ: 60 статей, 40 докладов и тезисов докладов международных научных конференций, 10 изобретений.



Шульгин Борис Владимирович – профессор ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», доктор физико-математических наук, член-кор. РАЕН, действительный член Международной Академии авторов научных изобретений и открытий. Основные научные интересы *Б. В. Шульгина* связаны с исследованием радиационно-стимулированных и дис-

сипативных процессов в кристаллах и стеклах, электронных возбуждений и электронной структуры оптических материалов многоцелевого назначения. Им опубликовано более 700 печатных работ: 4 монографии, 7 обзоров, более 300 статей, 200 докладов и тезисов докладов международных научных конференций, 200 изобретений.

Контакты:

Профессор *Б. В. Шульгин*

✉: ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», Россия, 620002, К-2, Екатеринбург, Мира, 19.

☎: +7 (343) 375-48-76; Факс: +7 (343) 374-43-91.

E-mail: bvs@dpt.ustu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА.....	3
СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. ОБЪЕМНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ	11
1.1. РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ	12
1.1.1. Общие сведения	12
1.1.2. Модели роста кристаллов.....	14
1.2. МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ	17
1.2.1. Обзор методов выращивания.....	17
1.2.2. Метод Киропулоса.....	18
1.3. СОСТАВ И МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ	24
1.3.1. Экспериментальный комплекс метода ROP	24
1.3.2. Анализ спектров ROP	27
ГЛАВА 2. ВОЛОКОННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ.....	33
2.1. СИНТЕЗ ВОЛОКОН МЕТОДОМ МИКРОВЫТЯГИВАНИЯ	34
2.1.1. Основы метода.....	34
2.1.2. Аппаратура метода	43
2.1.3. Примеры выращивания.....	44
2.2. СИНТЕЗ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО РАЗОГРЕВА.....	53
2.2.1. Основы метода.....	53
2.2.2. Аппаратура метода	58
2.2.3. Примеры выращивания.....	59
2.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВОЛОКОН.....	61
2.3.1. Образцы и методика эксперимента	61
2.3.2. Экспериментальные результаты	61

2.3.3. Кластерная модель структуры волокон	63
2.4. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН	66
2.4.1. Образцы и методика эксперимента	66
2.4.2. Экспериментальные результаты.....	66
2.4.3. Модель структуры поверхности волокон	72
ГЛАВА 3. НАНОРАЗМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ	79
3.1. СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ.....	80
3.1.1. Модель метода лазерной абляции	80
3.1.2. Аппаратура метода лазерной абляции	85
3.2. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	86
3.2.1. Образцы и методика исследования.....	86
3.2.2. Результаты измерений.....	86
ГЛАВА 4. ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	95
4.1. ОПТИЧЕСКОЕ ПРОПУСКАНИЕ	96
4.1.1. Модель оптического пропускания	96
4.1.2. Образцы и аппаратура эксперимента.....	99
4.1.3. Экспериментальные результаты.....	101
4.1.4. Анализ экспериментальных результатов	102
4.2. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ	105
4.2.1. Общие сведения.....	105
4.2.2. Образцы и аппаратура эксперимента.....	109
4.2.3. Экспериментальные результаты.....	112
4.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ.....	122
4.3.1. Волоконные оптические среды.....	122
4.3.2. Сцинтилляционные экраны	122
ГЛАВА 5. КАТОДОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	123
5.1. ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ.....	124
5.1.1. Общие сведения.....	124
5.1.2. Экспериментальные исследования.....	130
5.1.3. Результаты и обсуждение	131
5.2. ЭВОЛЮЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ.....	143
5.2.1. Общие сведения.....	143
5.2.2. Экспериментальные исследования.....	149

5.2.3. Результаты и обсуждения	153
5.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	165
ГЛАВА 6. ИОНОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ	167
6.1. ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ	168
6.1.1. Общие сведения	168
6.1.2. Экспериментальные исследования	177
6.1.3. Результаты и обсуждение	178
6.2. ЭВОЛЮЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ	197
6.2.1. Общие сведения	197
6.2.2. Экспериментальные исследования	197
6.2.3. Результаты и обсуждение	197
6.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	206
6.3.1. Гетероструктуры	206
6.3.2. Сцинтилляционные экраны	209
6.3.3. Светофильтры	212
ГЛАВА 7. ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ	213
7.1. ТСЭЭ- и ТСЛ-ПРОЦЕССЫ	214
7.1.1. Общие представления	214
7.1.2. Экспериментальные исследования	226
7.1.3. Результаты экспериментов	228
7.1.4. Обсуждение результатов	247
7.2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	259
7.2.1. Материал для термолюминесцентной дозиметрии	259
7.2.2. Термолюминесцентный комплекс	260
ПРИЛОЖЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ	263
П.1. ФТОРИСТЫЙ ЛИТИЙ	264
П.2. ФТОРИСТЫЙ НАТРИЙ	266
П.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ЗОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	268
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	269
ОБ АВТОРАХ	299

Научное издание

Черепанов Александр Николаевич

Иванов Владимир Юрьевич

Королева Татьяна Станиславна

Шульгин Борис Владимирович

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОБЪЕМНЫХ, ВОЛОКОННЫХ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ LiF И NaF

Редактор *И. Г. Южакова*

Компьютерная верстка *А. Н. Черепанова*

Дизайн обложки *В. С. Черемных*

ИД №06263 от 12.11.2001

Подписано в печать 16.03.2006	Плоская печать	Формат 60×841/16
Бумага писчая		Усл. печ. л. 17,67
Уч.-изд. л. 16,7	Тираж 350	Заказ
		Цена «С»

Редакционно-издательский отдел ГОУ ВПО УГТУ–УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

ООО «Издательство УМЦ УПИ»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 17

А. Н. Черепанов

В. Ю. Иванов

Т. С. Королева

Б. В. Шульгин

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ОБЪЕМНЫХ,
ВОЛОКОННЫХ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ LiF и NaF**

