

На правах рукописи



Шендрик Роман Юрьевич

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

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

Иркутск-2011

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

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

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

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

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

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

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан « »

Общая характеристика работы

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

Исследования кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редкоземельных элементов, проводятся уже более пятидесяти лет, и связаны, например, с применением этих кристаллов в качестве материалов для лазерных сред [5]. Обнаруженное в BaF_2 быстрое свечение ($\tau < 1$ нс) открыло новую сферу применения фторидов в качестве быстрых сцинтилляторов [6]. Однако помимо быстрой компоненты наблюдается интенсивная «медленная» компонента, связанная со свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ) [7]. Одним из возможных способов ее подавления является активация кристаллов фтористого бария ионами редкоземельных элементов. Активаторы – ионы редких земель – характеризуются двумя системами излучательных переходов – разрешенными переходами с d-оболочки на f- оболочку и запрещенными переходами между уровнями f-оболочки. Разрешенные переходы имеют время затухания свечения порядка десятков наносекунд, а значения τ для запрещенных переходов располагаются в микро-миллисекундном диапазоне времен. Для практического применения данных кристаллов в качестве быстрых сцинтилляторов важны разрешенные 5d-4f переходы. Активно исследовались сцинтилляционные свойства кристаллов BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} . В частности, этот

материал рассматривался в качестве потенциального сцинтиллятора для гамма-каротажных исследований [8]. Перспективным является использование в качестве активатора ионов Pr^{3+} , так как в исследуемых материалах наблюдается свечение, связанное с разрешенными d-f излучательными переходами в ионах Pr^{3+} [9].

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

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

Научная новизна:

- Были впервые измерены сцинтилляционные свойства кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных различными концентрациями ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} , такие как световой выход, температурная зависимость светового выхода и энергетическое разрешение.
- Впервые с использованием различных спектроскопических методов исследования было проведено сравнение, механизмов переноса возбуждения от кристаллической решетки к ионам активатора в щелочно-земельных фторидах, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} .
- Впервые был обнаружен перенос возбуждения от off-центровых экситонов (свечение в области 5,5-5,7 эВ), которые стабильны при температу-

рах ниже 140 К, на ионы Pr^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ при низких температурах.

- В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+} , был обнаружен значительный вклад дырочных V_{kA} центров в процесс переноса возбуждения на активатор.

Практическая значимость работы: Результаты представляют практический интерес в плане разработки детекторов для гамма-каротажа на основе сцинтилляционных кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$, которые обладают рядом преимуществ перед используемыми на данный момент в этой области сцинтилляторами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Различие в температурной стабильности светового выхода кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , вызвано отличием в механизмах переноса возбуждения на ионы активатора. В кристаллах, активированных ионами Ce^{3+} , преобладает экситонный перенос энергии, что приводит к значительному уменьшению светового выхода с увеличением температуры выше комнатной. В кристаллах, активированных ионами Pr^{3+} , экситоны при комнатной температуре не участвуют в переносе возбуждения на ион активатора, так как не происходит перекрытия 4f-5d полос поглощения ионов Pr^{3+} и свечения экситонов. Это обуславливает высокую температурную стабильность светового выхода в данных материалах.
2. В кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ происходит перенос возбуждения от off-центровых экситонов, максимум полосы люминесценции которых находится в области 5,5 – 5,7 эВ, к ионам Pr^{3+} . Данный перенос осуществляется при температурах до 140 К, так как при более высоких температурах происходит термическое тушение этих экситонов.
3. В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+} , доминирующим механизмом переноса энергии на ионы активатора является последовательный захват сначала электрона ионом Pr^{3+} с образованием центра Pr^{2+} , а потом дырки, с образованием центра Pr^{3+*} и последующей излучательной рекомбинацией. Наблюдается два конкурирующих процесса: «быстрый» электрон-дырочный захват – когда ион активатора последовательно захватывает «горячие» электрон

и дырку, и «задержанный» электрон-дырочный захват – когда ион активатора захватывает «горячий» электрон, а дырка попадает на активатор через дырочные V_{kA} и V'_{kA} центры. При этом, эффективность второго процесса выше в данных кристаллах.

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

- Грант РФФИ № 07-02-01057-а по теме: «Процессы преобразования энергии синхротронного и ионизирующего излучения во фторидных кристаллах с примесями, не имеющими собственных полос поглощения»;
- Грант РФФИ № 11-02-00717-а по теме: «Процессы преобразования энергии синхротронного и ионизирующего излучения в 5d-4f люминесценцию редкоземельных ионов во фторидных кристаллах»;

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

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

Краткое содержание диссертации

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

Во второй главе описываются характеристики исследуемых кристаллов и основные экспериментальные методики, использованные в данной работе. Проводилось изучение кристаллов щелочно-земельных фторидов:

CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , – активированных примесями редкоземельных ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} . Кристаллы выращивались из расплава методом Бриджмена-Стогбаргера в графитовых тиглях в вакууме. В шихту добавлялись, помимо фторидов редкоземельного элемента, около 2% PbF_2 или CdF_2 для предотвращения заражения кристаллов кислородом [7]. Контроль вхождения примеси редкоземельных ионов в кристалл осуществлялся как оптическими методами (измерение спектров поглощения), так и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Исследования были выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия) Ю. Сокольниковой и А. Осиповой по просьбе автора. Результаты показали, что концентрации ионов Pr^{3+} в кристаллах соответствуют вводимым при росте.

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

1. Амплитудно-импульсная спектроскопия для измерения светового выхода и энергетического разрешения исследуемых кристаллов.
2. Спектроскопия с временным разрешением при импульсном рентгеновском и синхротронном возбуждении. Возбуждение производилось импульсной рентгеновской трубкой на базе модифицированной установки МИРА-2Д. Длительность возбуждающего импульса составляла 8-10 нс (ширина на полувысоте). Измерения проводились в двух временных окнах: 0-10 нс и 100-200 нс, а также в интегральном по времени режимах при комнатной температуре и 80 К. Эксперименты при синхротронном возбуждении проводились по просьбе автора В. Нагирным на базе станции Superlumi, Hasylab, Desy, г. Гамбург, Германия. Длительность возбуждающего импульса составляла порядка 1 нс. Образец был помещен в гелиевый криостат. Измерения проводились при 11 К в двух временных окнах: коротких времен 1,5-10,5 нс и в окне 114-162 нс. Также снимался интегральный временной спектр.
3. Исследования термолюминесценции проводились в области от 6,8 К до 300 К. Температурные зависимости рентгенолюминесценции измерялись в полосах 5d-4f свечения ионов активатора и в области люминесценции экситонов в интервале температур от 80 К до 500 К.

Первый раздел третьей главы посвящен изучению сцинтилляционных

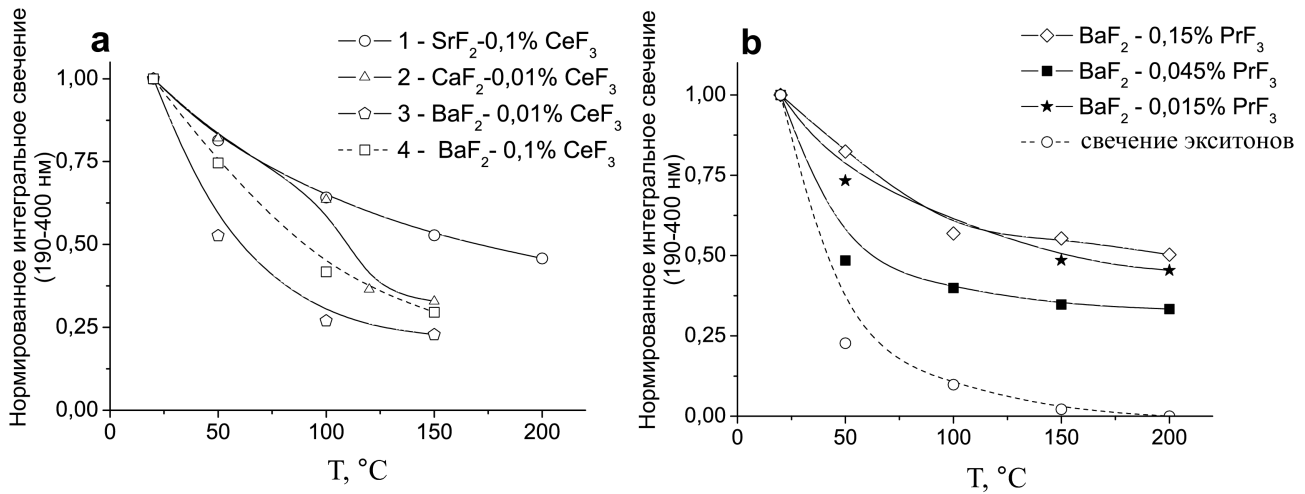


Рис. 1. Температурные зависимости интегрального светового выхода в кристаллах CaF₂, SrF₂ и BaF₂, активированных Ce³⁺ (a), BaF₂-Pr³⁺ (в области 190-400 нм), и интегрального светового выхода свечения экситонов (в области 240-400 нм) (b).

свойств кристаллов CaF₂, SrF₂ и BaF₂, активированных ионами церия и празеодима. Проводились измерения светового выхода и температурных зависимостей светового выхода в области от комнатной температуры до 500 К.

Плотность кристаллов послужила первым критерием при отборе образцов для исследования сцинтилляционных свойств. Наиболее плотными среди исследуемых щелочно-земельных фторидов являются фториды бария (плотность 4,89 г/см³) и стронция (плотность 4,18 г/см³). Плотность фторида кальция (3,18 г/см³) недостаточна для наблюдения пика полного поглощения от калибровочного источника ¹³⁷Cs (энергия гамма-квантов 662 КэВ). Световой выход определялся из амплитудно импульсных спектров кристаллов SrF₂ и BaF₂, активированных ионами Ce³⁺ или ионами Pr³⁺. Сравнение амплитуд в спектрах проводилось с кристаллом Vi₄Ge₃O₁₂ (далее ВГО), который был предоставлен Институтом неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск. Результаты измерения относительного светового выхода приведены Таблице 1.

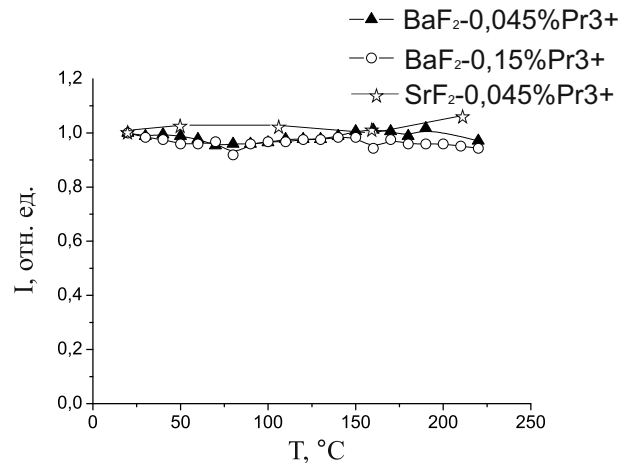


Рис. 2. Температурные зависимости относительного светового выхода 5d-4f свечения ионов Pr³⁺ в кристаллах SrF₂-Pr³⁺ и BaF₂-Pr³⁺.

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

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

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

Различие в температурных зависимостях свечения кристаллов с примесями ионов Ce^{3+} и ионов Pr^{3+} связано с различием в механизмах передачи возбуждения от кристаллической решетки к иону активатора. В дальнейшем эти механизмы будут описаны подробнее.

Таблица 1. Относительный световой выход кристаллов SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} , Ce^{3+} в сравнении с кристаллом $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO).

	Кристалл	Световой выход	Плотность г/см ³
1.	«чистый» BaF_2	1	4,89
2.	BGO	0,9	7,13
3.	«чистый» SrF_2	1,2	4,18
4.	$\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ 0,045 мол.% 0,1 мол.%	1,3	4,18
		0,7	
5.	$\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ 0,045 мол.% 0,1 мол.%	0,9	4,89
		0,5	
6.	$\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ 0,05 мол.% 0,1 мол.%	1,2	4,18
		0,8	
7.	$\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ 0,1 мол.% 0,3 мол.%	0,8	4,89
		0,5	

Также полученные результаты позволяют утверждать, что кристаллы SrF_2 и BaF_2 , активированные малыми концентрациями (до 0,1 мол.%) ионов Pr^{3+} , являются подходящими сцинтилляторами для гамма-каротажных детекторов.

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

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

В кристалле $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ во втором временном окне такая структура является доминирующей (рис. 3а, кривая 2).

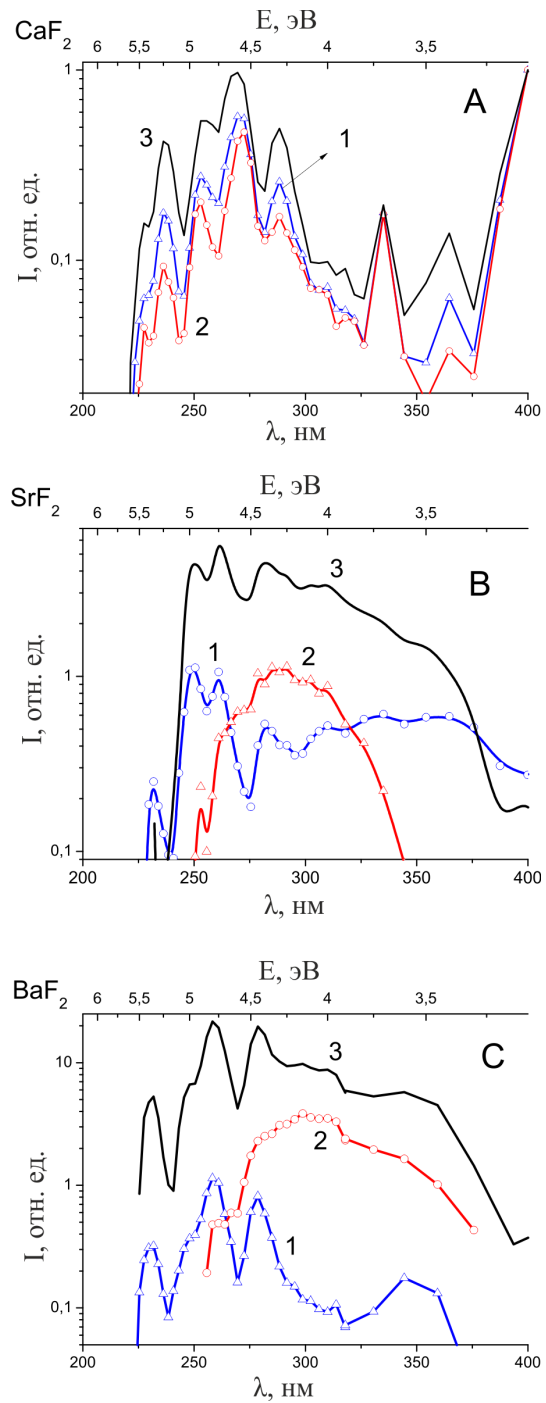


Рис. 3. Спектры с временным разрешением при импульсном рентгеновском возбуждении при 80 К в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-}1\text{ мол.}\% \text{Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{-}1\text{ мол.}\% \text{Pr}^{3+}$, $\text{BaF}_2\text{-}1\text{ мол.}\% \text{Pr}^{3+}$ (1 — временное окно 0-12 нс, 2 — 100-200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

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

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

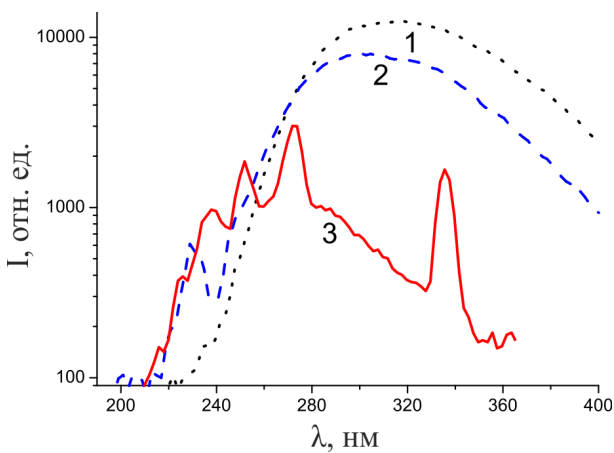


Рис. 4. Спектры с временным разрешением измеренные во временном окне 114-162 нс в кристаллах BaF_2 (кривая 1), SrF_2 (кривая 2) и CaF_2 , активированные 0,1 мол.% Pr^{3+} , возбуждаемые в полосах возбуждения АЛЭ (9,93 эВ для BaF_2 и 10,33 эВ для SrF_2 и CaF_2).

Спектры, измеренные во втором временном окне, изменяются при возбуждении в области межзонных переходов (9,9 – 10 эВ) (рис. 3.16). Широкие бесструктурные полосы свечения АЛЭ появляются в спектрах свечения $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 4 (кривые 1 и 2)). Довольно необычно появление в спектрах свечения $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ ярко выраженных полос, соответствующих 5d-4f свечению ионов Pr^{3+} (рис. 4, кривые 2 и 3). Наличие медленной компоненты в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} при прямом экситонном возбуждении (область 9,9 – 10,3 эВ) указывает на то, что при низкой температуре в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и

$\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ возбуждение ионов Pr^{3+} происходит вследствие экситонного переноса энергии на активатор. Перенос возбуждения автолокализованными экситонами в данном случае невозможен, так как 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} находится в более высокоэнергетической области, чем свечение АЛЭ.

При 80 К полоса свечения экситонов в области 300 нм изменяется. Регистрируется дополнительная полоса в спектре свечения экситонов, смещенная относительно свечения АЛЭ на 1 эВ в область высоких энергий. Это свечение связано с люминесценцией экситонов off-центрового типа в

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

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

данных кристаллах. Наблюдение и теоретические расчеты таких центров проводились в работе [10]. В исследуемых кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ имеет место перекрытие спектров свечения off-центровых экситонов со спектрами поглощения ионов Pr^{3+} (низкоэнергетическая полоса поглощения, связанная с 4f-5d переходами). Поэтому существует возможность резонансной передачи возбуждения от таких off-центровых экситонов к ионам Pr^{3+} . В случае диполь-дипольного взаимодействия энергия донорных центров (мы будем обозначать величины, связанные с такими центрами, индексом D) энергия передается к акцепторному центру A. Для оценки использовалась формула для критического расстояния диполь-дипольного переноса возбуждения [11] (1):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

дипольного взаимодействия (12,5 Å в $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$; 15,3 Å в $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ и 18 Å в $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$) имеют значения близкие к среднему расстоянию между ионами церия, при котором происходит тушение свечения экситонов (12,7 Å – $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$; 13,5 Å – $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$; 14,5 Å – $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$). Следовательно, можно говорить о большой эффективности резонансной передачи энергии от автолокализованных экситонов к ионам Ce^{3+} в исследуемых кристаллах.

В четвертой главе обсуждается механизм последовательного электрон-дырочного захвата в исследуемых кристаллах. В данной главе приведены результаты исследования кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в области 80 – 300 К и температурных зависимостей интенсивности люминесценции, измеренной в полосах, соответствующих 5d-4f переходам (рис. 5, 6, 7) и свечению экситонов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} . Обнаружено несколько пиков в кривых термолюминесценции (ТСЛ) в области 100 – 240 К при измерении в коротковолновой полосе 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} (228 нм в $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 6 сплошная линия) и $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 5 сплошная линия) и 240 нм в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 7 сплошная линия)).

Обнаруженные пики ТСЛ в полосе 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в области 80 – 260 К в исследуемых кристаллах (рис. 5, 6, 7) совпадают по положению и энергии активации с пиками ТСЛ, обнаруженными в более ранних работах [12, 13] в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редких земель. Эти пики связаны с освобождением дырок из дырочных центров захвата. При этом низкотемпературные пики ТСЛ в области 80 – 110 К связаны с V_k центрами, то есть с автолокализованными дырками, а более высокотемпературные пики относятся к разрушению так называемых V_{kA} и V'_{kA} центров. Эти центры представляют собой дырку, автолокализованную вблизи иона редкой земли. Дырочная природа таких центров подтверждается и ЭПР исследованиями [13]. Таким образом, пики ТСЛ, которые появляются в результате

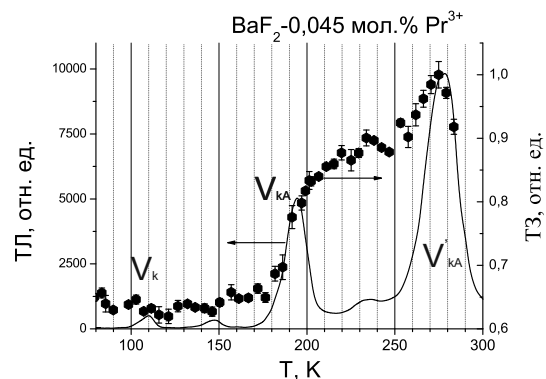


Рис. 5. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные точки) в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-0,045}$ мол.% Pr^{3+} в полосе 229 нм.

облучения кристаллов при 80 К, связаны с дырочными центрами.

То, что в спектре ТСЛ наблюдается не только экситонная составляющая, но и 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} , указывает на то, что рекомбинация освобожденной дырки и электрона происходит непосредственно на ионе Pr^{3+} . Самое простое, в этом случае, было бы считать, что электрон до рекомбинации локализуется на ионе празеодима, то есть образуются центры Pr^{2+} . Наличие двухвалентных ионов празеодима и ионов редких земель в кристаллах CaF_2 было обнаружено в работе [12] при температуре 80 К. Для наведения таких центров, авторы производили рентгеновское облучение кристаллов при низкой температуре.

При охлаждении от комнатной температуры во всех кристаллах наблюдается падение интенсивности рентгенолюминесценции в области пиков ТСЛ: в $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в области 180 – 210 К (рис. 5); в $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в области 125 – 150 К (рис. 6); в $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в области 220 – 240 К (рис. 7). В диссертации приводится сравнение интегральной кривой ТСЛ и нормированной на разность температурной зависимости рентгенолюминесценции. Наблюдается хорошее согласие между интегральной кривой ТСЛ и температурной зависимостью рентгенолюминесценции. Следовательно, имеется связь между кривой ТСЛ и температурной зависимостью рентгенолюминесценции. Интегральная кривая ТСЛ показывает значения запасенной светосуммы к данной температуре; если наблюдается корреляция между интегральной кривой ТСЛ и рентгенолюминесценцией, то можно сделать вывод о том, что ловушки, связанные с пиками ТСЛ (рис. 5, 6, 7), принимают участие и в процессе свечения при рентгеновском возбуждении.

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

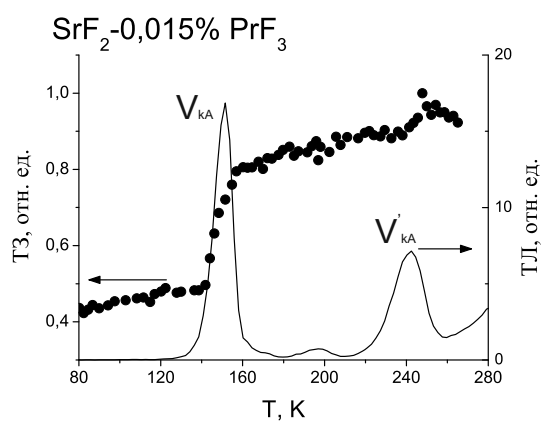


Рис. 6. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные точки) в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-0,015}$ мол.% Pr^{3+} в полосе 229 нм.

сначала электрона, а потом дырки.

В случае, если реализуется первый способ, падение интенсивности рентгенолюминесценции с температурой связано с тем, что происходит локализация электронов в неких электронных ловушках. В данном случае спад интенсивности рентгенолюминесценции должен находиться в области пика ТСЛ, связанного с разрушением электронных ловушек. В нашем случае наблюдается связь спада рентгенолюминесценции и пика ТСЛ, связанного с разрушением дырочных центров. То есть на ионе активатора локализуется не дырка, а электрон, в свою очередь, дырка захватывается ионом активатора уже вследствие разрушения дырочных центров. То есть, можно говорить, что в кристаллах щелочно-земельных фторидов, реализуется второй механизм, то есть механизм последовательного захвата ионом редкой земли сначала электрона, а потом дырки. Косвенным подтверждением такого механизма является и обнаружение двухвалентных ионов празеодима в данных кристаллах при низкой температуре [12].

Еще одним доказательством может являться величина энергии активации E_f , оцененная в области температур, где наблюдается резкое падение интенсивности рентгенолюминесценции. Грубая оценка может быть произведена, используя простое соотношение (2):

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

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

Итак, возможны два механизма последовательного электрон-дырочного захвата. В первом механизме сначала происходит за-

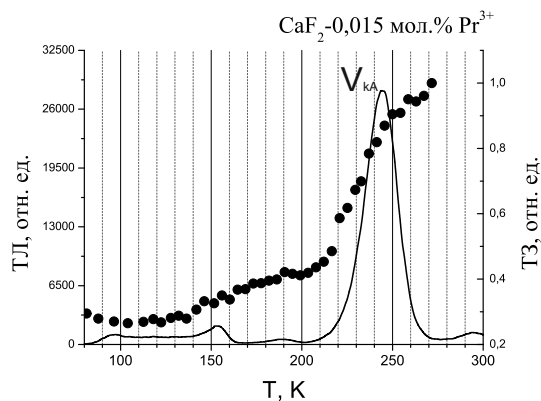


Рис. 7. Интенсивность 5d-4f свечения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-}0,045$ мол.% Pr^{3+} как функция от температуры, нормированная на разность максимальной и минимальной интенсивности, (2) и интегральная кривая ТСЛ (1).

хват «горячего» электрона на ионе празеодима с образованием центров Pr^{2+} , далее «горячая» дырка может последовательно быть захвачена ионом Pr^{2+} , с образованием возмущенного иона Pr^{3+*} и последующей рекомбинацией. То есть имеет место так называемый «быстрый» последовательный захват электрона и дырки. В другом случае «горячая» дырка сначала автолокализуется, с образованием V_{kA} и V'_{kA} центров, и лишь потом, вследствие разрушения этих центров, она попадает на ион Pr^{2+} . Такой процесс называется «задержанным» последовательным захватом электрона и дырки. Он дает значительный вклад в процесс переноса энергии при температурах выше температур разрушения дырочных центров в исследуемых кристаллах. И объясняет появление пиков ТСЛ в области спада интенсивности рентгенолюминесценции.

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

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

где S – частотный фактор, E – глубина ловушки, T – температура, а k_B – постоянная Больцмана. При достаточно низкой температуре время жизни дырки в ловушке существенно дольше, чем время регистрации спектра рентгенолюминесценции. С увеличением температуры время жизни дырки в ловушке уменьшается, и при комнатных температурах составляет порядка десятков микросекунд. После термического освобождения происходит захват дырки ионом активатора. На рис. 8 и 9 представлены зависимости времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} от температуры. Наблюдалась сильная температурная зависимость медленных компонент. В таблице 3 эти результа-

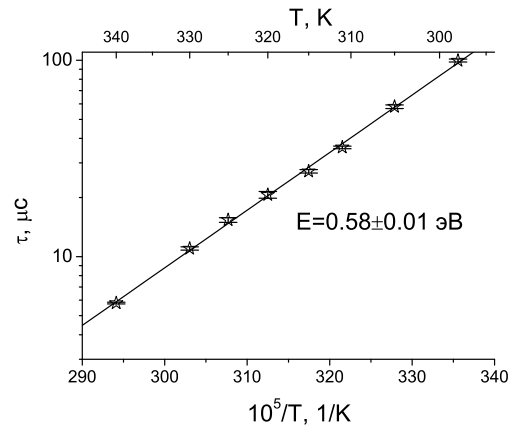


Рис. 8. Температурная зависимость времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах BaF_2 , активированных 0,045 мол. % ионов Pr^{3+}

ты не отражены, вследствие того, что интенсивность длительных компонент очень мала по сравнению с «быстрым» свечением празеодима. Энергия активации, оцененная с помощью выражения (3), дает значения энергии активации равные для кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ с малыми концентрациями активатора (до 0,1 мол. %) 0,31; 0,36 и 0,45 эВ. Две компоненты с близкими энергиями активации (рис. 6, круги и треугольники) можно связать с центрами V_{kA} , которые в кристаллах с малой концентрацией могут находиться на разных расстояниях от ионов активатора, что и обуславливает появление нескольких компонент с разными временами затухания свечения. Энергии активации, вычисленные из температурной зависимости времени затухания свечения, имеют значения близкие к энергии активации V_{kA} центров, вычисленной по кривым ТСЛ (рис. 6, пик ТСЛ при 151 К, энергия активации $E=0,35\pm 0,03$ эВ). Третья компонента (энергия активации от 0,52 эВ) связана с центрами V'_{kA} (рис. 6, пик ТСЛ при 195 К, $E=0,49\pm 0,03$ эВ).

В кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ наличие температурной зависимости времени затухания медленного 5d-4f свечения (рис. 8) связано с тем, что дырка не сразу захватывается ионов активатора, а сначала локализуется на V_{kA} центре. Значения энергии активации, вычисленной из температурных зависимостей времени затухания медленной компоненты 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} (рис. 8, $E=0,48$ эВ), очень близки к значению энергии активации пика ТСЛ, связанного с V_{kA} центрами в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ (рис. 5, пик ТСЛ при 194 К, $E=0,49\pm 0,03$ эВ). Таким образом, обнаруженная температурная зависимость медленных компонент в 5d-4f свечении ионов Pr^{3+} свидетельствует в пользу предложенного выше механизма последовательного электрон-дырочного захвата.

Описанные выше механизмы изображены на следующей схеме рис. 10. Представлена запрещенная зона кристалла CaF_2 , активированного ионами Pr^{3+} . Уровни f и d находятся в запрещенной зоне кристалла. Сначала происходит захват горячего электрона ионом Pr^{3+} (рис. 10, 1a) с образованием

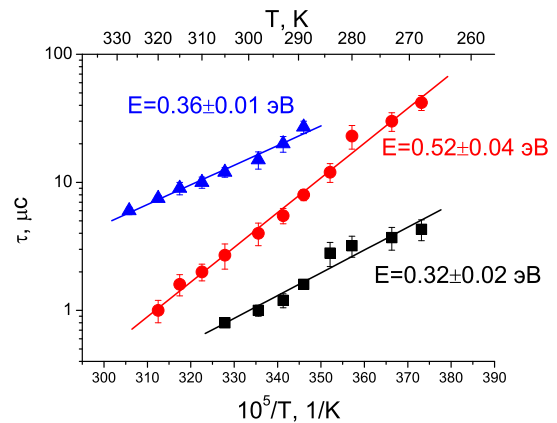


Рис. 9. Температурная зависимость времен затухания медленных компонент 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} в кристаллах SrF_2 , активированных 0,045 мол. % ионов Pr^{3+}

центра Pr^{2+} . Далее ион Pr^{2+} может захватить «горячую» дырку (рис. 10, 1b) с последующей излучательной рекомбинацией (рис. 10, 3). Это, в частности, происходит при низких температурах. Также этот процесс зависит от концентрации ионов активатора в кристалле, так как с увеличением концентрации происходит увеличение вероятности захвата «горячей» дырки редкоземельным ионом. Такой механизм получил название «быстрый» последовательный электрон-дырочный захват. При более высоких температурах, в частности при комнатной температуре, важную роль в процессе передачи возбуждения на ион активатора начинают играть дырочные ловушки. Как было установлено выше, это V_{kA} и V'_{kA} центры. В этом случае сначала происходит захват «горячего» электрона ионом Pr^{3+} (рис. 10, 1a) с образованием Pr^{2+} , а захват «горячей» дырки идет не ионом активатора, а дырочным центром, на рисунке это V_{kA} центр (рис. 10, 1c). Далее идет освобождение дырки из этого центра и ее захват ионом активатора Pr^{2+} (рис. 10, 2c) с последующей излучательной рекомбинацией (рис. 10, 3). Такой механизм получил название «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата.

К сожалению, наличие «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах щелочно-земельных фторидов является крайне нежелательным фактором при использовании данных материалов в качестве сцинтилляторов. Такой механизм присутствует во многих сцинтилляционных материалах, в частности, как было отмечено выше, в оксидах и силикатах.

Но принципиальным моментом является природа ловушек, которые «задерживают» носители заряда на пути к редкоземельному иону. В случае электронных ловушек введением дополнительных примесей можно понизить их концентрацию и добиться увеличения вклада «быстрого» механизма передачи возбуждения. В кристаллах щелочно-земельных фторидов в роли «задерживающих» ловушек выступают дырочные V_{kA} и V'_{kA} центры, которые образуются в кристаллах при введении редкоземельной примеси. Таким образом, наличие «задержанного» переноса возбуждения является фундаментальным ограничением для сцинтилляторов на основе щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редкоземельных

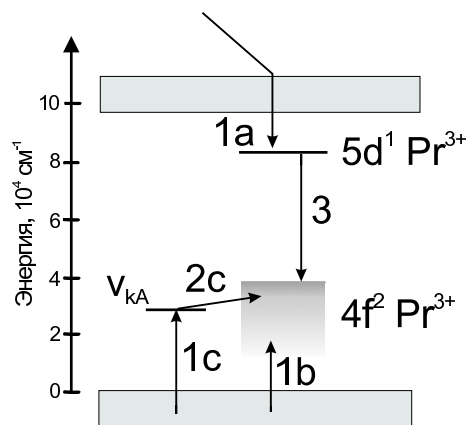


Рис. 10. Процессы последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$

элементов.

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

Основные результаты работы

1. Показано, что температурная стабильность светового выхода в кристаллах щелочно-земельных фторидов при температурах выше комнатной определяется механизмом передачи возбуждения от кристаллической решетки, возникающего в результате поглощения частицы высокой энергии кристаллом, к ионам активатора. В материалах, активированных ионами Ce^{3+} , вследствие наличия экситонного механизма передачи возбуждения, наблюдается значительное уменьшение светового выхода с увеличением температуры, в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+} , световой выход $5d-4f$ свечения не зависит от температуры, из-за отсутствия экситонной передачи возбуждения при данных температурах.
2. Изучение спектров с временным разрешением, измеренных при синхротронном и рентгеновском возбуждении, показывает, что основным механизмом переноса возбуждения от кристаллической решетки к ионам празеодима является последовательный электрон-дырочный захват, экситонный механизм не наблюдается вплоть до низких температур. Это связано с тем, что не происходит перекрытия полосы свечения экситонов с полосами поглощения Pr^{3+} .
3. При температурах ниже 140 К в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных ионами Pr^{3+} , наблюдается перенос возбуждения от экситонов off-центральной конфигурации (полоса свечения в области 5,6 – 5,7 эВ) на ионы Pr^{3+} . При более высоких температурах такой перенос не наблюдается вследствие тушения этого типа экситонов.
4. Наличие пика термолюминесценции, связанного с разрушением дырочных центров, в области уменьшения интенсивности $5d-4f$ свечения в исследуемых кристаллах позволяет заключить, что большой вклад в $5d-4f$ свечение ионов Pr^{3+} вносят дырочные центры захвата. Этим обусловлено резкое падение интенсивности свечения в исследуемых кристаллах при охлаждении от комнатной до температуры 80 К.

5. В кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами редких земель, эффективность захвата «горячей» дырки ионом активатора крайне мала. Дырка попадает на ион редкой земли через дырочные ловушки (V_{kA} центры). Такой механизм «задержанного» электрон-дырочного захвата является доминирующим в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} .
6. Установлено, что в передача возбуждения на ионы празеодима в исследуемых кристаллах осуществляется путем последовательного захвата сначала электрона ионом активатора, а уже потом дырки с последующей рекомбинацией.

Благодарности

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

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

Работы, опубликованные по теме диссертации

1. R. Shendrik. Temperature dependence of Ce^{3+} and Pr^{3+} emission in CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 . / R. Shendrik and E. Radzhabov // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. - Volume 57. - No 3. - Part 2. - p. 1295-1299.
2. R. Shendrik. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in Pr^{3+} doped alkali-earth fluorides. / R. Shendrik, E. Radzhabov, and V. Nagirnyi // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 15. – p. 012083
3. R. Y. Shendrik. Применение сцинтиллятора $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ для гамма-каротажа. / R. Y. Shendrik, E. A. Radzhabov // Известия ВУЗов. Физика. - 2009. - N8/2. - С. 563-565.
4. Pologrudov, V. V. Transfer and Trapping of Electrons in the Crystals $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$ and $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ by the Low-Energy Impurity Excitation. / Pologrudov, V. V.; Shendrik, R. Y. // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – V. 55. – p. 1111-1113.
5. В. В. Пологрудов. Фосфоресценция фторида кальция с примесями кислорода и двухвалентного европия, возбуждаемая в длинноволновой полосе поглощения активатора. / В. В. Пологрудов, Р.Ю. Шендрик, А.П. Редина // Известия вузов, физика. - 2009. - 12/3. - с. 255-258
6. Р.Ю. Шендрик. Низкотемпературная термолюминесценция в кристаллах фторида кальция, активированных европием и кислородом. / Р.Ю. Шендрик, В. В. Пологрудов // Известия вузов, физика. - 2009. - 12/3. - с. 325-329.
7. R. Shendrik. 5d-4f EMISSION AND SCINTILLATION PROPERTIES OF $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ AND $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ CRYSTALS / R. Shendrik and E. Radzhabov. // XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. – 2010. – p. We-O-23
8. R. Shendrik. Time-resolved spectroscopy of 5d-4f transitions in Pr^{3+} doped alkali-earth fluorides. / R. Shendrik, E. Radzhabov, and V. Nagirnyi // Book of abstracts Eurodim. – 2010. – p. B70.

9. Р. Шендрик. Спектроскопия с временным разрешением кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных Pr^{3+} . / Р. Шендрик, Е. Раджабов // Тезисы лекций и докладов XII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ (ЛЛФ-2010). – 2010. – с. 223-224.
10. Раджабов Е.А. Синглетные экситоны в кристаллах щелочно-земельных фторидов. / Раджабов Е.А., Мысовский А.С., Шендрик Р. // Тезисы лекций и докладов XII Международной школы-семинара по ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ (ЛЛФ-2010). – 2010. – с. 186-187.
11. Р. Шендрик. Применимость сцинтиллятора $\text{BaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ для гамма-каротажа. / Р. Шендрик // Тезисы Конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии», Иркутск. – 2009. – С. 225-228.
12. R. Shendrik. Applicability of scintillator $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ for well-logging. / R. Shendrik, E. Radzhabov. // Abstracts of 14th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials (RPC-14), Astana. – 2009.
13. Р. Ю. Шендрик. Монокристаллические и нанокристаллические сцинтилляторы. / Р. Ю. Шендрик, Е. А. Раджабов // Тезисы Всероссийской Байкальской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по наноструктурным материалам. – 2009. – С. 27-28.
14. R. Shendrik. Temperature dependence of Ce^{3+} and Pr^{3+} emission in CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 . / R. Shendrik, E. Radzhabov, V. Ivashechkin // Abstracts of Tenth Inorganic scintillators and their application (SCINT 2009) conference, Jeju, Korea. – 2009. – p. P1-20.

Список цитируемой литературы

1. Lecoq, P. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Korzhik M. Annenkov, A. Gektin, C. Pedrini. — Springer, 2006.
2. Dorenbos, P. Fundamental limitations in the performance of Ce^{3+} and Pr^{3+} and Eu^{2+} activated scintillators / P. Dorenbos // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — Pp. 1162–1167.
3. Ellis, D.V. Well Logging for Earth Scientists and 2nd ed. / D.V. Ellis, J.M. Singer. — Springer and Berlin, 2007.
4. Baberdin, A. $(\text{Lu}-\text{Y})\text{AlO}_3$: Ce Scintillator for Well Logging / A. Baberdin, A. Korzhik M. Ligoun V. Missevitch O. Kazak V. Vinokurov A. Dutova, A. Fedorov, S. Zagumenov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 55, no. 3. — Pp. 1170 –1173.
5. Melcher, C.L. Perspectives on the future development of new scintillators / C.L. Melcher // Nucl.Instrum.Meth.A. — 2005. — Vol. 537. — P. 6.
6. Rodnyi, P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi. — CRC Press and New York, 1997.
7. Radzhabov, E. Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals / E. Radzhabov, A. Egranov A. Istomin, A. Nepomnyashikh, V. Ivashechkin // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A. — 2005. — Vol. 537. — Pp. 71–75.
8. Melcher, C.L. Applicability of barium fluoride and cadmium tungstate scintillators for well logging / C.L. Melcher, R.A. Manente, J.S. Schweitzer // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 1989. — Vol. 36. — Pp. 1188–1192.
9. Rodnyi, P.A. Variation of 5d-level position and emission properties of BaF_2 : Pr crystals / P.A. Rodnyi, C.W.E. Stryganyuk, G.B. van Eijk, A.S. Voloshinovskii // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 195112.
10. Mysovsky, A. The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in CaF_2 and SrF_2 Crystals: An *Ab Initio* Study / A. Mysovsky, E. Radzhabov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — Pp. 1200–1203.
11. Henderson, B. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids / B. Henderson, , G.F. Imbusch. — Clarendon Press and Oxford, 1989.
12. Merz, J.L. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride. I / J.L. Merz, P.S. Pershan // Phys.Rev. — 1967. — Vol. 162. — Pp. 217–235.
13. Hayes, W. Crystals with Fluorite Structure / W. Hayes. — Clarendon and Oxford, 1974.