

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. АКАДЕМИКА А. П. ВИНОГРАДОВА

А. И. НЕПОМНЯЩИХ,
Е. А. РАДЖАБОВ,
А. В. ЕГРАНОВ

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF

Ответственный редактор
д-р физ.-мат. наук, проф. *И. А. Парфианович*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1984

УДК 535.34 : 535.37; 535.373.2 : 548.0; 539.1,074 : 535.377;
621.373.8.029.71.

Испомнящих А. И., Раджабов Е. А.,
Егранов А. В. Центры окраски и люминесценция
кристаллов LiF.— Новосибирск: Наука, 1984.

В монографии рассматриваются собственные и примесные наведенные центры окраски в кристаллах фтористого лития. Показано радиационное восстановление ионов магния до одновалентного и атомарного состояния. Обсуждаются модели восстановленных магниевых центров в кристаллах фтористого лития, а также основные свойства F^- - и F^- -агрегатных центров окраски в LiF и проблемы стабилизации F^- -центров. Приводятся результаты исследования кислородных и кислородсодержащих центров люминесценции в кристаллах фтористого лития и механизмов передачи энергии возбуждения активаторным титаново-кислородным центрам свечения. На основании изложенных результатов анализируются механизмы термостимулированной люминесценции кристаллов LiF : Mg, Ti.

Книга предназначена для специалистов в области физики твердого тела, а также тех, кто занимается разработкой люминофоров для дозиметрии ионизирующего излучения и активных сред перестраиваемых по частоте лазеров.

Ил. 77. Табл. 7. Библиогр. 304.

ВВЕДЕНИЕ

Среди щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) фтористый литий получил самое широкое практическое применение. Одна из областей его использования — термолюминесцентная дозиметрия ионизирующего излучения, в которой детекторы на основе фтористого лития, активированного магнием и титаном, занимают лидирующее положение среди большого числа других термолюминофоров.

В последние годы открылось новое перспективное применение кристаллов фтористого лития в качестве активных элементов перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски для ближней инфракрасной области спектра.

Вместе с тем кристаллы фтористого лития остаются наименее изученной системой среди других ЩГК, в которых детально исследованы центры окраски и люминесценции, механизмы радиационных и рекомбинационных процессов. В какой-то мере это объясняется большой шириной запрещенной зоны кристаллов фтористого лития (~ 14 эВ), что создает определенные трудности в изучении многих собственных и примесных центров окраски, поскольку полосы их поглощения и возбуждения попадают в область вакуумного ультрафиолета. Кроме того, фтористый литий практически нерастворим в воде, что, в свою очередь, затрудняет получение особо чистых кристаллов, а следовательно, и изучение собственных процессов.

Несмотря на широкое применение в термолюминесцентной дозиметрии, детекторы на основе фтористого лития обладают существенными недостатками, в виду чего ограничивается область их возможного использования. Один из таких недостатков — нестабильность показаний детекторов, которая устраняется с помощью специальных режимов термообработки. Так, для повторного использования широко распространенных TLD-100 требуется длительный отжиг (1 ч при 400°C и затем 20 ч при 80°C) [121]. Менее длительные режимы термообработки приводят к изменению чувствительности детекторов после длительного хранения, обусловленному диффузионными процессами [27].

Выход термостимулированной люминесценции (ТСЛ) детекторов на основе LiF значительно ниже, чем у наиболее чувствительных $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ [67].

Активирующие примеси в LiF для термолюминесцентной дозиметрии выбирались в значительной мере эмпирически. Наиболее распространены люминофоры, активированные магнием и титаном. Многочисленными исследованиями центров окраски и люминесценции кристаллов фтористого лития, активированных магнием, показано, что магниевые центры окраски с полосой поглощения при 4 эВ ответственны за пик ТСЛ при 473 К (пик 5), используемый в дозиметрии гамма-бета-излучения. В настоящее время можно выделить два альтернативных мнения относительно природы магниевых центров окраски в LiF. Это модели Z_2 -центров [220, 222, 236, 244] и модели восстановленных магниевых центров [69, 261, 262].

Основываясь на исследованиях Морта [236] и изучая фототермическое преобразование центров окраски с максимумами поглощения при 4,0 и 5,5 эВ, авторы работы [244] пришли к заключению, что полосы поглощения при 4,0 и 5,5 эВ в LiF связаны с Z_2 - и Z_3 -центрами соответственно. В последующих работах [220, 222] эти выводы получили дальнейшее развитие.

Результаты проведенных нами экспериментов по фотопреобразованию магниевых центров в LiF при низких температурах, когда заморожены диффузионные процессы, противоречат этим выводам и объясняются с позиций восстановленных до одновалентного и атомарного состояний магниевых центров [69, 261, 262].

В ряде работ достаточно убедительно показано, что примесь титана и кислорода образует активаторные центры. Считается, что центрами свечения являются титаново-кислородные комплексы [264, 265]. Титановые центры, содержащие трехвалентный титан, после рентгеновского облучения исследованы методом ЭПР [135, 176]. В связи с этим изучение структуры названных центров и механизмов передачи им энергии возбуждения кристалла имеет принципиальный характер для выяснения общей схемы термостимулированных рекомбинационных процессов в LiF.

Одна из наиболее сложных и практически нерешенных задач термолюминесцентной дозиметрии — проблема детектирования быстрых нейтронов на фоне гамма-излучения в смешанных полях гамма-нейтронного излучения. Здесь можно выделить два перспективных направления. Первое заключается в использовании сочетания люминофора, эффективность запасаения в котором зависит от линейных потерь энергии (ЛПЭ) излучения, и внешнего водородсодержащего конвертора [55, 104]. Второе — в применении композиции, состоящей из оптического преобразования энергии регистрируемого излучения и люминофора, обладающего высокой эффективностью запасаения энергии при оптическом возбуждении [52, 100]. Эффективность запасаения светосуммы в высокотемпературном пике ТСЛ при 265°C кристаллов LiF : Mg, Ti зависит от ЛПЭ излучения [180], что может быть использовано для создания детекторов нейтронов. Однако механизм этого явления неясен.

Основная проблема при создании активных сред перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски ЩГК — получение

высокой концентрации термически стабильных F -агрегатных центров окраски. Поэтому изучение центров окраски в ЩГК с двухвалентными металлами с высокими вторыми ионизационными потенциалами (например, Mg^{++}), которые могут служить эффективными ловушками для электронов, имеет особое значение не только для разработки термолюминесцентных детекторов (ТЛД) ионизирующего излучения, но и для проблемы стабилизации F -агрегатных центров окраски.

В связи с этим назрела потребность в обобщении данных исследований магниевых центров окраски в LiF и других ЩГК, активаторных кислородсодержащих центров свечения и механизмов рекомбинационной люминесценции в LiF.

В предлагаемой монографии изложены результаты нашего изучения (с учетом литературных сведений) центров окраски и люминесценции кристаллов фтористого лития, активированных магнием и окисью титана, а также основные достижения и проблемы в использовании кристаллов LiF в качестве активных сред перестраиваемых по частоте лазеров. Кроме того, с позиций общих требований дозиметрии освещены основные дозиметрические характеристики монокристаллических детекторов (ДТГ-4) на основе LiF : Mg, Ti, разработанных в Институте геохимии им. академика А. П. Виноградова СО АН СССР [68].

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiF} : \text{Mg}$

После того как кристаллы фтористого лития, активированные магнием, были предложены для использования в термолюминесцентной дозиметрии, появились работы, посвященные изучению центров окраски в этих кристаллах [121, 276]. Первоначально считалось, что ионы магния под действием ионизирующего излучения захватывают дырки [127, 130]. И только в 1970 г. Мэйх и др. [216, 217] доказали электронную природу магниевых центров. Результаты исследований до 1975 г. обобщены в обзоре [276]. Из трех основных типов магниевых центров в LiF конкретная модель была предложена только для одного [276].

В последнее время в нашей стране, а также в ФРГ [208, 209, 244], Индии [158, 220] и США [195, 222] ведутся исследования по определению структуры магниевых центров в LiF , что, по-видимому, связано с назревшей необходимостью улучшения параметров детектора $\text{LiF} : \text{Mg}$, Ti . В данной главе рассматриваются магниевые и X_3^- -центры в кристаллах LiF , принимающие участие в ТСЛ детекторов $\text{LiF} : \text{Mg}$, Ti .

1.1. МАГНИЕВЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В ЩГК

Спектры оптического поглощения чистых кристаллов LiF после рентгеновского облучения при комнатной температуре характеризуются полосами при 4,96 и 11 эВ (рис. 1.1) [215]. Полосу

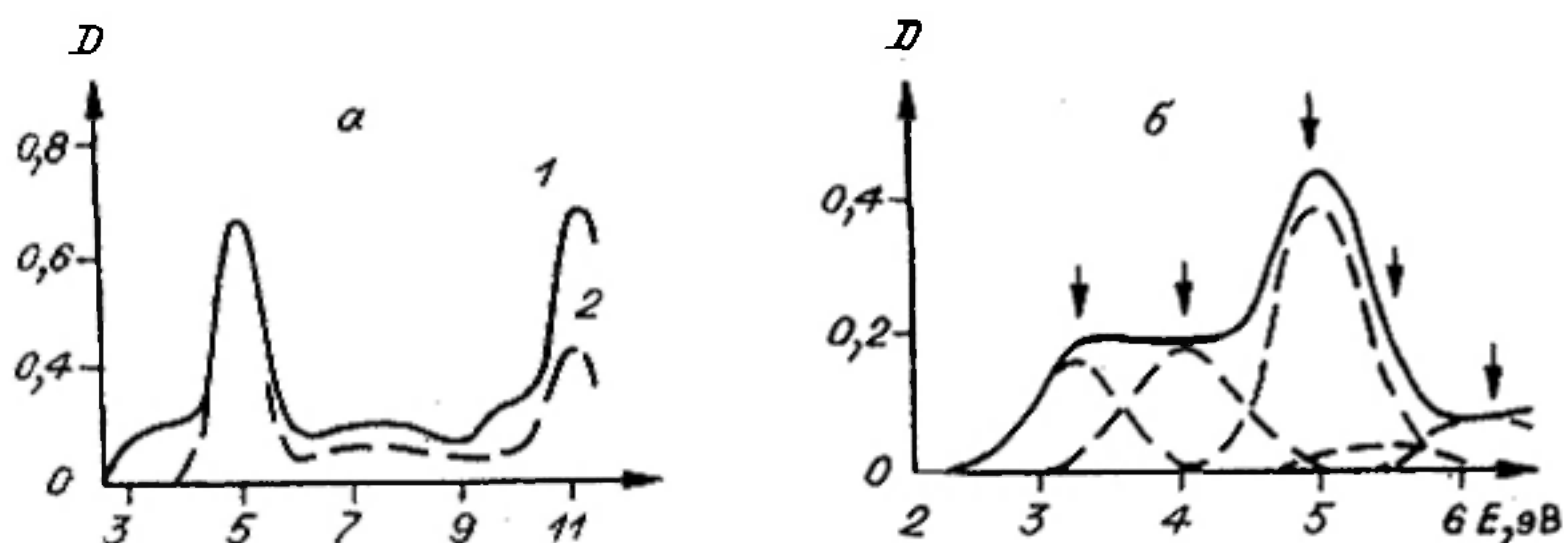


Рис. 1.1. Спектры оптического поглощения кристаллов TLD-100 (1, а) и «чистых» LiF (2, а), облученных при комнатной температуре [215], и разложение спектра поглощения на отдельные полосы (б) [217].

4,96 эВ связывают с поглощением F -центра. Полоса 11 эВ. по-видимому, есть полоса поглощения X_3^- -центров [216]. В кристаллах $\text{LiF} : \text{Mg}$ образуются дополнительные полосы поглощения с максимумами 3,2; 4,0 и 5,5 эВ [217], обусловленные введением магния. При 77 К максимумы этих полос составляют 3,2; 4,0 и 5,7 эВ. Наибольший практический интерес представляет изучение центров окраски с полосой поглощения при 4,0 эВ, поскольку они являются центрами захвата, ответственными за дозиметрический пик ТСЛ при 470 К [190, 217].

Конкретные модели магниевых центров окраски в LiF изложены в работах [158, 208, 209, 220, 222, 244], где предполагается, что полосы при 4,0 и 5,5 эВ обусловлены Z -центрами. Z -центры, образующиеся в щелочно-галогидных кристаллах с примесью двухвалентных ионов редкоземельных и щелочно-земельных металлов, интенсивно изучались длительное время [84, 258]. Поэтому, прежде чем рассматривать результаты по Z -центрам в LiF , приведем основные характеристики Z -центров в ПГК.

Z -центры образуются в щелочно-галогидных кристаллах с примесью ионов щелочно-земельных (Ca , Sr , Ba) или редкоземельных (Sm , Eu , Yb) металлов в результате аддитивного или радиационного окрашивания. Z -центры в ПГК с примесью ионов других металлов не обнаружены.

Известно несколько видов Z -центров, которые нумеровались по мере их открытия. Установлено, что Z_1 -центры, как правило, образуются освещением в F -полосе аддитивно окрашенного кристалла при температурах около комнатной [84, 258], а также в результате радиационного окрашивания при комнатной температуре [114, 159]. Процесс создания Z_1 -центров является ионным, причем энергии термической активации образования Z_1 (Ca , Sr) и F_A (Na , Li) при освещении F -светом равны [170]. Z_1 -полосу можно получить освещением кристалла в F -полосе и при 150 К, если предварительно создать и путем нагрева обеспечить миграцию анионных вакансий [165]. Эти эксперименты ясно показывают, что Z_1 -центры имеют в составе анионные вакансии. Положение максимумов Z_1 -полос очень слабо зависит от сорта двухвалентной примеси и определяется главным образом основой кристалла, как и в случае F -центров [84].

Общепринятой моделью Z_1 -центра считается модель, предложенная Розенбергом и Люти [263], согласно которой Z_1 -центр есть комплекс F -центр и диполь $\text{Me}^{2+}V^-$. При этом основное возмущение F -центр испытывает со стороны катионной вакансии, а ион Me^{++} служит главным образом ее стабилизатором около F -центра. При термическом разрушении Z_1 -центров наблюдаются пики ТСЛ (табл. 1.1).

Z_2 -центры в аддитивно окрашенных кристаллах могут образовываться при термическом разрушении Z_1 -центров. При дальнейшем нагреве Z_2 -центры разрушаются, а F -центры восстанавливаются [272]. При термическом разрушении Z_2 -центров наблю-

Т а б л и ц а 1.1. Пики ТСЛ, возникающие при термическом разрушении Z_1 - и F - центров в ЩГК

Пики ТСЛ	KCl		KBr	NaCl	
	Eu	Ca	Ca	Ca	Ba
(Z_1) , К	363	383	333	408	403
(F) , К	433	433	356	448	448
Литература	[84]		[160]	[159]	

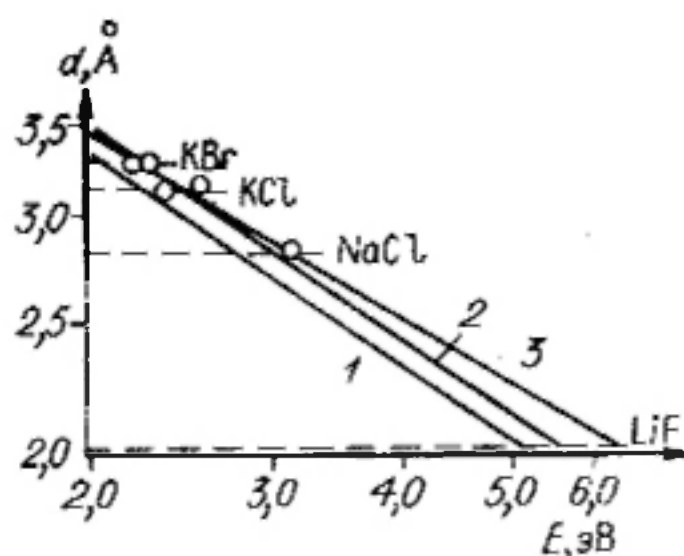
дается увеличение концентрации диполей $Me^{++}V_c^-$. В KBr: Eu около 95% диполей $Me^{++}V_c^-$ преобразуется в Z_2 -центры [291]. Отсутствие сигнала ЭПР Z_2 -центров свидетельствует о наличии в составе центра двух электронов с антипараллельными спинами [246]. Исследование ДЭПР Z_2 (Eu)-центров позволило установить следующее. Две анионные вакансии граничат с Eu по оси [100] центра; изотропные константы сверхтонкого взаимодействия первой и второй оболочек около Eu сравнимы по величине; на оси [100] центра имеется только одно ядро K^+ в четвертой сфере вокруг Eu [291]. Установлено, что 1.28 электронного заряда Z_2 -центра сосредоточено на ионе Eu, так что заряд европия равен -0.7 [291].

Исследование ЭПР Z_3 -центров, созданных аддитивным окрашиванием, в возбужденном (триплетном) состоянии показало, что основными конструктивными элементами центра являются анионная вакансия и двухвалентный примесный ион. Два электрона располагаются в основном на анионной вакансии. В некоторых случаях пара вакансий присоединяется к центру. Без пары вакансий Z_3 -центр имеет ось симметрии C_1 вдоль [100] и может быть ориентирован поляризованным светом [251].

Z_3 -центры образуются путем оптического обесцвечивания при низких температурах кристаллов, содержащих F - и Z_2 -центры, в F - или Z_2 -полосах [272]. При этом создаются также F' -центры, которые после нагрева до комнатной температуры разрушаются, а Z_3 преобразуются в Z_2 -центры [205]. Парамагнетизм Z_3 -центров, заключающийся в сужении сигнала ЭПР F -центров, свидетельствует о том, что Z_3 -центр подобно F -центру является одноэлектронным центром [246]. Все экспериментальные данные приводят к заключению, что Z_3 есть ионизованные Z_2 -центры [84].

Впервые на связь между магниевыми центрами окраски в LiF и Z -центрами указал Морт [236]. Он предположил, что между положением максимумов Z_3 -полос поглощения и межионным расстоянием кристаллической решетки ЩГК существует связь, подобная соотношению Мольво — Айви для F -центров. В логарифмическом масштабе прямая зависимость для Z_3 -центров, как считал Морт, должна быть параллельна зависимости для F -центров (рис. 1.2) и максимум полосы поглощения Z_3 -центров во фтористом литии должен находиться около 5,7 эВ. Однако более точная зависимость для Z_3 -центров выражается прямой с другим накло-

Рис. 1.2. Зависимость положения F -(1) и Z_3 -(2, 3) полос поглощения от межионного расстояния кристаллической решетки (положения полос взяты из [84]; 2 — наклон прямой согласно [236]).



ном (см. рис. 1.2). Поэтому можно лишь приблизительно оценить область возможного положения полосы поглощения Z_3 -центров в LiF (5,6—6,2 эВ).

Позднее подобные оценки Z_1 - и Z_2 -полос поглощения в LiF проведены Нинком и Косом [208, 209, 244], а также Мехтой и др. [220]. Установлено, что полоса поглощения Z_2 -центров в LiF должна находиться около 4,4 эВ, а Z_1 — около 4,6 эВ. Магниево-окрашенные центры с полосой поглощения при 4,0 эВ имеют следующие свойства:

1) положение полосы поглощения этих центров близко к предполагаемому положению полосы поглощения Z_2 -центров в LiF;

2) при фототермическом разрушении они преобразуются в центры с полосой при 5,5 эВ (Z_3);

3) максимум этой полосы практически не зависит от температуры подобно поглощению Z_2 -центров в ЦГК;

4) полосы имеют слабую высокоэнергетическую полосу поглощения подобно F -, Z_1 -, Z_2 -центрам в ЦГК, поскольку разрушаются светом из F -полосы. Все это позволило [220, 244] сделать вывод о том, что центры при 4,0 эВ есть Z_2 -центры в LiF.

Следует отметить, что свойства центров 4,0 эВ, изложенные в пунктах 3 и 4, присущи не только Z_2 , но и восстановленным (из Me^{++}) центрам в ЦГК. Например, высокоэнергетические переходы обнаружены также для Zn^{+} в NaCl [110], Cd^{+} и Hd^{+} в KBr [194], а отсутствие температурной зависимости отмечается и для полос поглощения Mg^0 -центров в NaCl и KCl [294, 301].

Процесс фототермического разрушения центров 4,0 эВ подробно изучен в работах Мэйха и др. [215, 217], Нинка и Коса [209, 244], Мехты и др. [220] при температуре выше комнатной. В результате термического разрушения центров при 4,0 эВ и F -центров наблюдалось образование магневых центров 5,5 и титановых центров 6,2 эВ. Термическое разрушение центров при 5,5 эВ начиналось выше 300°C в LiF : Mg и выше 250°C в LiF : Mg, Ti [244].

Фотообесцвечивание центров 4,0 эВ в LiF : Mg, Ti проводилось также при температуре жидкого азота [195, 220, 222]. Эти эксперименты наиболее интересны, поскольку электронный характер преобразования центров 4,0 в 5,5 эВ, как Z_2 в Z_3 , надежно можно установить только при низких температурах. Результаты, полу-

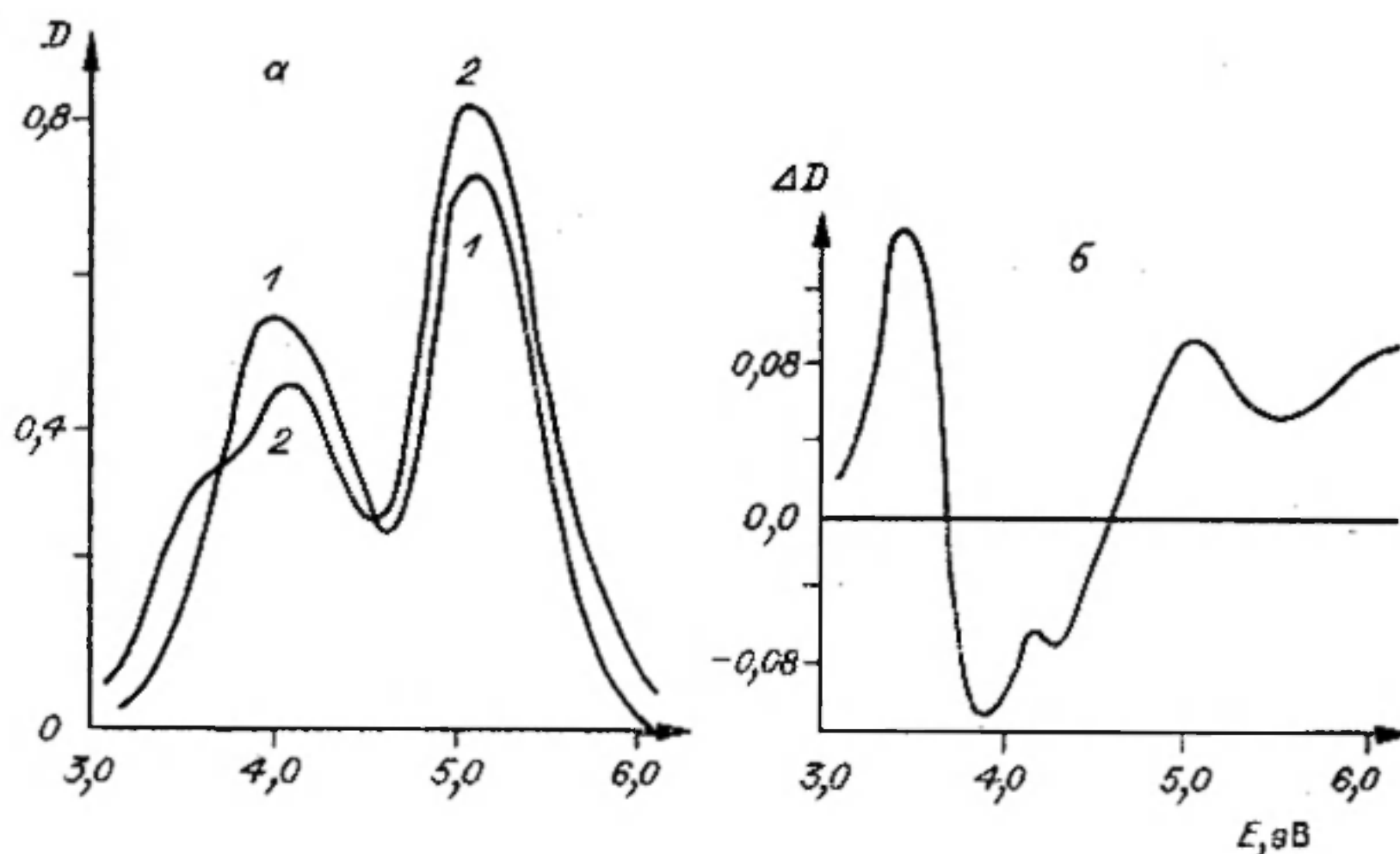


Рис. 1.3. Спектры поглощения кристаллов TLD-100 при 77 К [222].
 а — 1 — после рентгеновского облучения при 295 К; 2 — после обесцвечивания светом при 4,0 эВ при 77 К; б — разность кривых 1, а и 2, а.

ченные Мерклином, представлены на рис. 1.3 [222]. Разрушение центров при 4,0 эВ сопровождается образованием центров, имеющих полосы поглощения около 3,5 эВ и в области 5,0—6,2 эВ. Автор считает, что в процессе фотообесцвечивания центров 4,0 эВ при 77 К, как и при температурах выше комнатной, происходит образование центров 5,5 эВ (Z_3). Однако с полной уверенностью такого вывода сделать нельзя. Результаты Мерклина [222] (см. рис. 1.3) отчетливо показывают, что разрушение центров при 4,0 эВ сопровождается ростом центров 5,0 и 6,2 эВ (последние создаются также при комнатной температуре [244]). При этом образование центров 5,5 эВ возможно, но не очевидно.

Низкотемпературное обесцвечивание центров 4,0 эВ в работе Джена и Мерклина [195] проводилось поляризованным светом, их результаты аналогичны данным Мерклина [222].

Фотообесцвечивание центров 4,0 эВ в $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}$ при 80 К проводилось также в работе Мехты, Мерклина, Доннерта [220]. Чтобы скомпенсировать рост центров 5,0 эВ при фотообесцвечивании, сначала обесцвечивали F -центры, а затем центры 4,0 эВ. В результате увеличивалось поглощение с высокоэнергетической стороны F -полосы, что авторы приписали появлению центров 5,5 эВ. Однако, как показано позднее Мерклином [222], в процессе фотообесцвечивания центров 4,0 эВ образуются титановые центры 6,2 эВ, поглощение которых не учитывалось Мехтой при разложении спектра на отдельные полосы поглощения.

Таким образом, как следует из анализа работ [195, 220, 222, 244], низкотемпературное преобразование центров 4,0 эВ в центры 5,5 эВ надежно не установлено.

Т а б л и ц а 1.2. Параметры электронного парамагнитного резонанса F -, Z_3 -, Mg^{+} -центров в ИГК

Центр	Кристалл	g	H , Гс	Ось сим- метрии	Литература
F	LiF	2,002	150	Нет	[252]
	KCl	1,996	55	»	
	NaCl	1,998	145	»	
Z_3	KCl : Sr	1,996	39 ± 2	»	[246]
?	LiF : Mg	2,000		[100]	[41, 90]
		2,028	33		
Mg^{+}	NaCl	2,002	32	Нет	[294] [298]
		2,0015	22	»	
	KCl	2,002	26 ± 2		

Магниевые центры окраски в кристаллах фтористого лития изучались методом ЭПР Давиташвили [41], Соболевской [90]. После реакторного облучения кристаллов LiF : Mg комнатной температуры в спектрах ЭПР в области F -полосы появляется асимметричная полоса поглощения, которая принадлежит центрам с осью симметрии [100]. Наблюдаемый спектр гораздо уже, чем линия F -центров (табл. 1.2). Несимметричность линии ЭПР в случае $H \parallel [111]$ свидетельствует о вкладе в спектр и других парамагнитных центров.

Отжиг кристалла приводит к перераспределению интенсивности между линиями спектра и выявляет новую линию, которая наиболее интенсивна после нагрева до 370°C . Нагрев кристалла до 420°C существенно понижает интенсивности всех линий спектра [41]. Авторы [41, 90] приписали спектр ЭПР, возникающий после реакторного облучения при комнатной температуре, Z_3 -центрам на том основании, что в облученных в реакторе LiF : Mg наблюдаются F и 5,5 эВ (Z_3) полосы оптического поглощения [22]. Однако реакторное облучение приводит к появлению также полос поглощения 4,0 и 3,2 эВ, которые не регистрируются в чистых кристаллах фтористого лития [201]. Поскольку после реакторного облучения кристаллов LiF : Mg при комнатной температуре образуются магниевые центры при 3,2; 4,0 и 5,5 эВ, отождествление сигнала ЭПР только с центрами при 5,5 эВ некорректно.

В кристаллах KCl : Sr сигнал ЭПР Z_3 -центров по величине g -фактора совпадает с сигналом F -центров, но имеет меньшую полуширину (в 1,5 раза) [246]. Сигнал ЭПР в LiF : Mg значительно уже (в 5 раз), чем сигнал F -центров, и по полуширине близок к сигналу ЭПР Mg^{+} -центров в NaCl, KCl, который также значительно уже сигнала F -центров (см. табл. 1.2). Сигнал ЭПР Mg^{+} -центров в KCl имеет меньшую полуширину, чем у F - или Z_1 (75 Гс)-центров (см. табл. 1.2), что предполагает более сильную локализацию электрона на Mg^{+} -ионе [298].

Данные в [41, 90] не позволяют со всей определенностью соотносить сигнал ЭПР, наблюдавшийся в LiF после реакторного облу-

чения при комнатной температуре, с одним типом магниевых центров окраски, а также с сигналом ЭПР Z_3 -центров.

Таким образом, интерпретация наведенных магниевых полос поглощения в LiF как полос поглощения Z -центров имеет существенные противоречия. Поэтому полезно рассмотреть свойства Mg-центров в других щелочно-галогидных кристаллах.

Полосы оптического поглощения, обусловленные примесью магния, образуются в NaCl и KCl после аддитивного [274] и электролитического окрашивания [294], а также после рентгеновского облучения и F -обесцвечивания при комнатной температуре [298, 300, 301].

Полосы поглощения 4,0 эВ в NaCl (Mg) и 4,22 эВ в KCl (Mg), возникающие после электролитического окрашивания при 580°C и удаления F -центров электрическим полем, приписаны поглощению Mg^0 атомов в дивакансии на основании следующих результатов:

1) $3s^2 \rightarrow 3s^1 3p^1$ -переход в атоме Mg расположен при 4,35 эВ (285,2 нм);

2) не обнаружен ЭПР сигнал этих центров;

3) измерения ионной проводимости показывают, что большинство двухвалентного магния (64% в NaCl и 90% в KCl) не присутствует в форме Mg^{2+} после такой обработки.

В NaCl после рентгеновского облучения при комнатной температуре и последующего F -обесцвечивания между V_3 - и F -полосами появляется новая полоса 3,83 эВ. Длительный отжиг при комнатной температуре либо кратковременный при 370 К преобразует ее в полосу 4,08 эВ. Дальнейший нагрев до 390 К приводит к образованию еще двух полос (3,71 и 3,92 эВ). Модели магниевых центров окраски в NaCl и KCl сведены в табл. 1.3. Результаты работ [297, 301] свидетельствуют о восстановлении ионов магния до одновалентного и нейтрального состояния в NaCl и KCl после окрашивания и F -обесцвечивания.

Двухвалентные металлические примеси в щелочно-галогидных кристаллах условно можно разделить на две группы [192]. К первой относятся примеси, имеющие низкий второй ионизационный потенциал (до 13 эВ). Они образуют Z -центры, а также могут восстанавливаться [84]. Ко второй группе относятся металлы с высоким вторым ионизационным потенциалом, восстанавливающиеся в процессе окрашивания. Магний имеет второй ионизационный потенциал 15,06 эВ и, как показано выше, обладает способностью восстанавливаться. Металлы группы железа Mn, Fe, Co, Ni в ЩГК после окрашивания образуют центры Me^+ и Me^0 . Рассмотрим их поведение в кристаллах LiF, а также модели Me^0 -центров в ЩГК.

Восстановление металлов группы железа в кристаллах LiF изучалось методом ЭПР [171]. До рентгеновского облучения наблюдались ЭПР-спектры Mn^{2+} и Co^{2+} с орторомбической симметрией из-за зарядокомпенсирующей катионной вакансии. После рентгеновского облучения при комнатной температуре получены ЭПР-

Т а б л и ц а 1.3. Основные свойства магниевых центров окраски в NaCl и KCl, наведенных рентгеновским облучением и F-обесцвечиванием при 290 К [297, 301]

Кристалл	Полосы оптиче-ского поглощения, эВ	Температура разрушения, К	Сигнал ЭПР	Фотопрово-димость	Термическое преобразова-ние	Оптическое преобразова-ние	Предполага-емая модель
NaCl	3,9/0,55	348	?	Есть	В 4,13 эВ	В F-центры	Mg_i^0
	4,13/0,77	388	Есть	»	В 3,76 эВ, рекомб. с V_3	Рекомб. с V_3 , в F-центры	$Mg_c^+ V_a^+ V_c^-$
	4,0/0,85	548	Нет	»	Рекомб. с V_3	Рекомб. с V_3	Mg^0 в дива-кансии
KCl	3,76/0,6	513	Есть	»	То же	»	Mg_3^+
	3,79/0,55	410	Есть	?	» »	В F-центры рекомб. с V_3	Mg_c^+
	3,20/1,31	?	?	?	» »	?	?

спектры Cr^+ , Fe^+ , Co^+ в NaF и Fe^+ , Ni^+ в LiF без катионной вакансии в соседнем узле. ЭПР-спектры одновалентных ионов появлялись после облучения при 77 К и нагрева кристаллов до 250 К, когда становятся подвижными катионные вакансии [171].

Сравнение вторых ионизационных потенциалов показывает, что близкие к Mg потенциалы имеют Mn, Ti и Fe. Двухвалентное железо, как было сказано, восстанавливается в LiF. Изучению радиационного поведения Ti во фтористом литии посвящено несколько работ [135, 176, 191, 193]. Авторы [191] обнаружили появление новых полос поглощения в LiF после рентгеновского облучения при комнатной температуре. Этот результат они интерпретировали как захват электрона ионом Ti^{2+} или Ti^{3+} . Однако данные ЭПР и ДЭЯР [135, 176] убедительно свидетельствуют о том, что после гамма- и рентгеновского облучения при комнатной температуре происходит образование Ti^{3+} , по-видимому, путем захвата электрона ионом Ti^{4+} . Вывод о вхождении титана в LiF в четырехвалентной форме делается также в работе [193].

Марганец обладает наиболее близким вторым ионизационным потенциалом к Mg, кроме того, он может регистрироваться по спектрам ЭПР во всех трех зарядовых состояниях (Mn^{++} , Mn^+ и Mn^0). После низкотемпературного облучения в кристаллах KCl: Mn появляется спектр ЭПР Mn^+ -иона с тонкой структурой, обусловленной катионной вакансией. После нагрева до 300 К он преобразуется в изотопный спектр Mn^+ -иона вследствие отхода катионной вакансии. Кроме того, обнаружено пять типов спектров ЭПР Mn^0 [183]:

Mn^0 (A)-центры возникают после рентгенизации при температуре жидкого гелия, разрушаются выше 20 К и представляют собой Mn^0 в катионном узле;

при 77 К образуются $Mn(V)$ -центры, которые нестабильны выше 170 К. Предполагалось, что это Mn^0 , смещенные из катионного узла, однако расчеты Динса с сотр. [142] показали, что более энергетически выгодна модель Mn^0 в дивакансии;

выше 200 К, а также при комнатной температуре образуются $Mn^0(C)$ -центры, которые представляют собой атом марганца в междоузлии;

наиболее термически устойчивыми оказались $Mn^0(D)$ - и $Mn^0(E)$ -центры [183], которые возникают при F -обесцвечивании после рентгенизации кристалла при комнатной температуре. Оба центра являются анионозаменяющими атомами марганца. Основанием для такого вывода послужило следующее.

1. Основной $4s^2 \rightarrow 4s^1p^1$ -переход в $Mn^0(E)$ - и $Mn^0(D)$ -центре сдвинут в коротковолновую сторону вследствие положительного эффективного заряда анионного узла.

2. Оба центра образуются длительным F -обесцвечиванием при комнатной температуре, по-видимому, при участии подвижной анионной вакансии.

Для $Mn^0(D)$ -центра наиболее вероятная модель — атом Mn в линейной тривакансии [142]. В работе Лопеза с сотр. сделана попытка выявить участие Mn-центров в ТСЛ [213]. Сравнение кривой ТСЛ с отжигом Mn-центров, контролируемых по ЭПР, показало, что в пике при 314 К отжигаются $Mn^0(C)$ -центры, а при 341 К $Mn^0(E)$ -центры. В такой же температурной области увеличивается концентрация $Mn^0(D)$ -центров. В пиках при 425 и 489 К отжигаются $Mn^0(D)$ -центры. Механизм ТСЛ в этих пиках неясен.

1.2. ФОТОТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МАГНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

Под действием рентгеновского излучения при 80 К в кристаллах $LiF : Mg$ наводится ряд электронных и дырочных центров окраски. К ним относятся магниевые электронные центры с полосами 3,2 и 4,0 эВ, F (5,1 эВ), V_h (3,57 эВ) и центры при 11,0 эВ. В процессе нагрева кристалла сначала V_h (выше 113 К [139]), а затем V_F (выше 220 К) начинают мигрировать, при этом часть из них рекомбинирует с электронными центрами. После нагрева до комнатной температуры в кристалле остаются магниевые центры с полосами при 4,0 и 3,2 эВ и центры при 11,0 эВ. Центры с полосой при 3,2 эВ отжигаются около 370 К, при этом часть из них преобразуется в центры 4,0 эВ (рис. 1.4). В процессе рентгеновского облучения при комнатной температуре в кристалле образуются центры 3,2; 4,0; 11,0 эВ и F -центры.

Кривая оптического поглощения после рентгеновского облучения кристаллов $LiF : Mg$ при 85 К и нагрева до 380 К асимметрична. Кроме полосы поглощения с максимумом 4,0 эВ и полушириной 0,7 эВ она содержит полосу поглощения с максимумом 4,45 эВ и полушириной 0,6 эВ (рис. 1.5). Отсутствие сильной F -

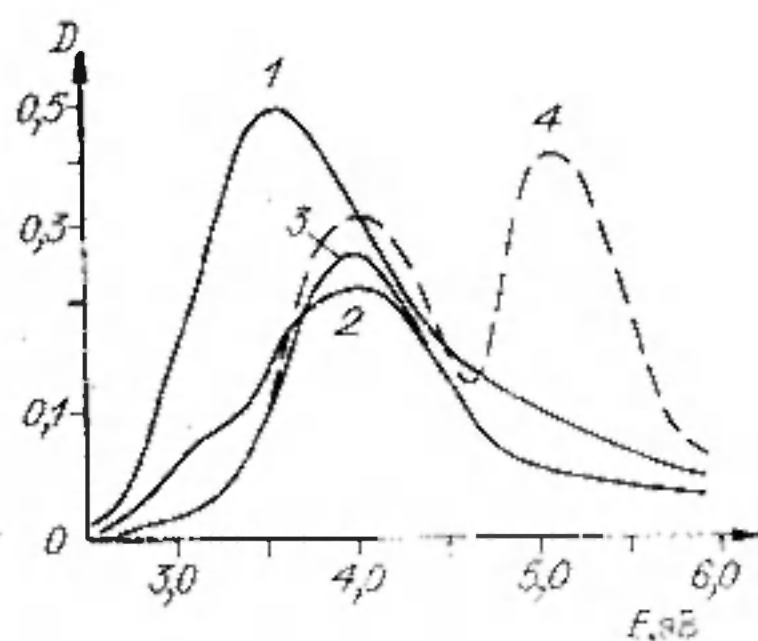


Рис. 1.4. Спектры поглощения кристаллов $\text{LiF}:\text{Mg}$ после рентгеновского облучения при 85 К (1) и последующего нагрева до 290 К (2), 390 К (3), а также после рентгеновского облучения при 290 К и нагрева до 390 К (4).

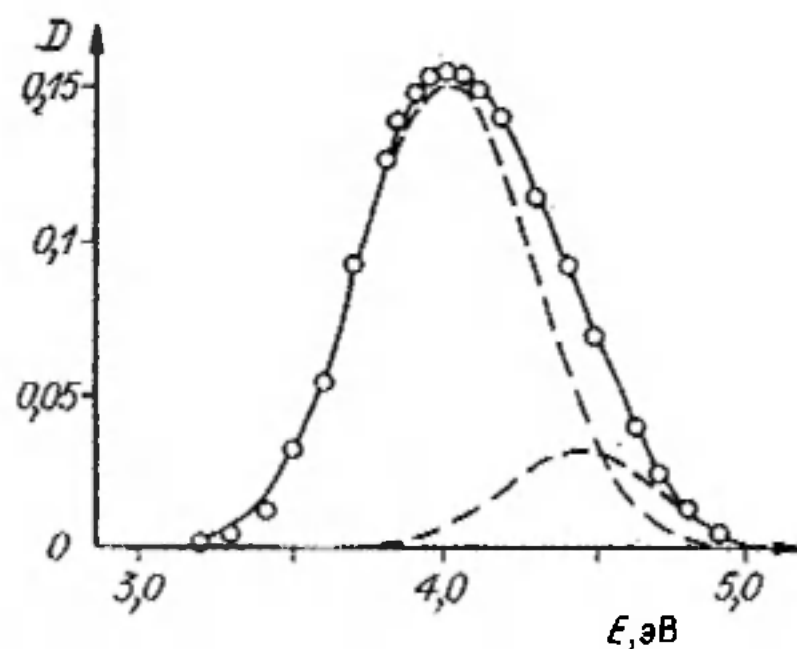


Рис. 1.5. Разложение спектра поглощения (штриховые линии) кристаллов $\text{LiF}:\text{Mg}$, облученных при 85 К и нагретых до 390 К (экспериментальные точки) на полосы при 4,0 и 4,45 эВ. Сплошная линия — суммарная кривая.

полосы (в отличие от работ [158, 220, 222, 244]) в кристаллах позволяет с хорошей точностью проследить за процессами, происходящими при фототермическом разрушении центров с полосой 4,0 эВ.

Центры с полосой 4,0 эВ отжигаются при температурах около 470 К. Одновременно наблюдается пропорциональное увеличение концентрации центров с полосой 5,5 эВ (рис. 1.6). Фотообесцвечивание центров с полосой 4,0 эВ при комнатной температуре сопровождается пропорциональным увеличением концентрации центров как 5,5, так и 5,0 эВ (рис. 1.7).

Полученные результаты как будто укладываются в схему $Z_2 \rightarrow Z_3$ -преобразования [244], хотя в других ЩГК Z_2 -центры термически распадаются на F -центры и диполи ($\text{Me}^{++}\text{V}_c^-$) [272]. Следует отметить и то, что электронный характер процессов, сопровожда-

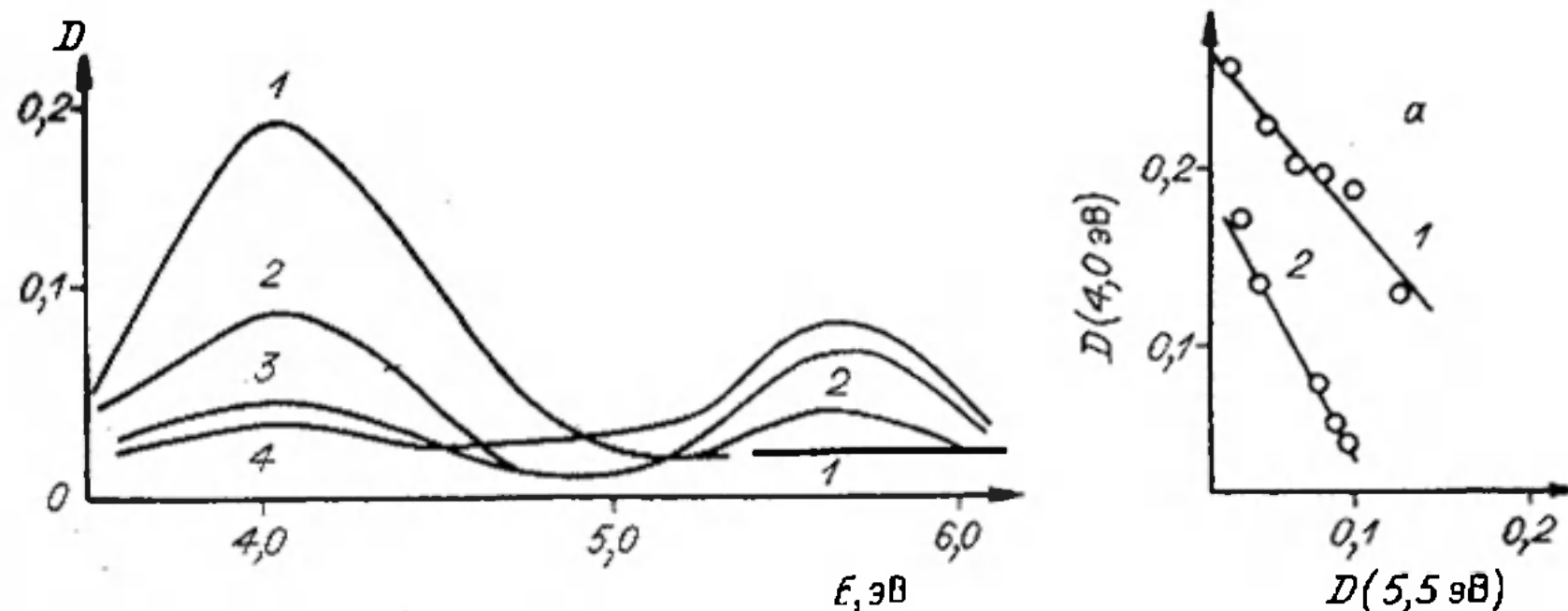


Рис. 1.6. Спектры поглощения кристаллов $\text{LiF}:\text{Mg}$ после рентгеновского облучения при 85 К и нагрева до 390 К (1) и последующего отжига кристаллов в течение 5 (2), 20 (3) и 50 мин (4) при температуре 438 К.

а — увеличение концентрации центров 5,5 эВ при фото (1)- и термообесцвечивании (2) центров 4,0 эВ.

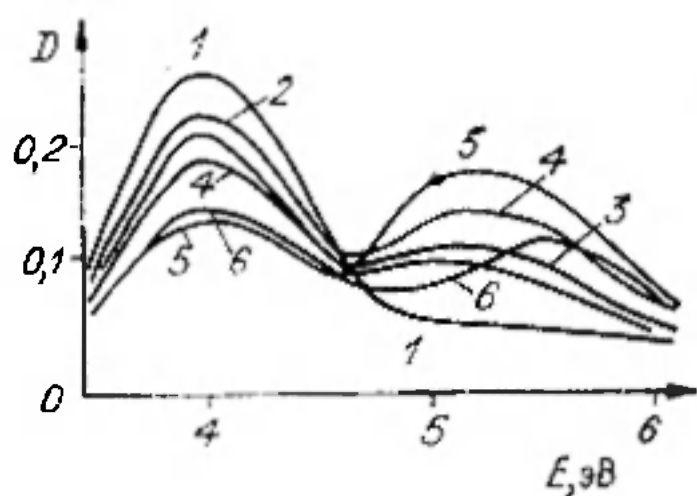


Рис. 1.7. Спектры поглощения кристаллов LiF : Mg после рентгеновского облучения при 85 К, нагрева до 390 К (1) и последующего обесцвечивания кристаллов в полосе 4,0 эВ в течение 15 (2), 30 (3), 45 (4), 285 мин (5) при комнатной температуре; 6 — последующий нагрев кристалла до 370 К.

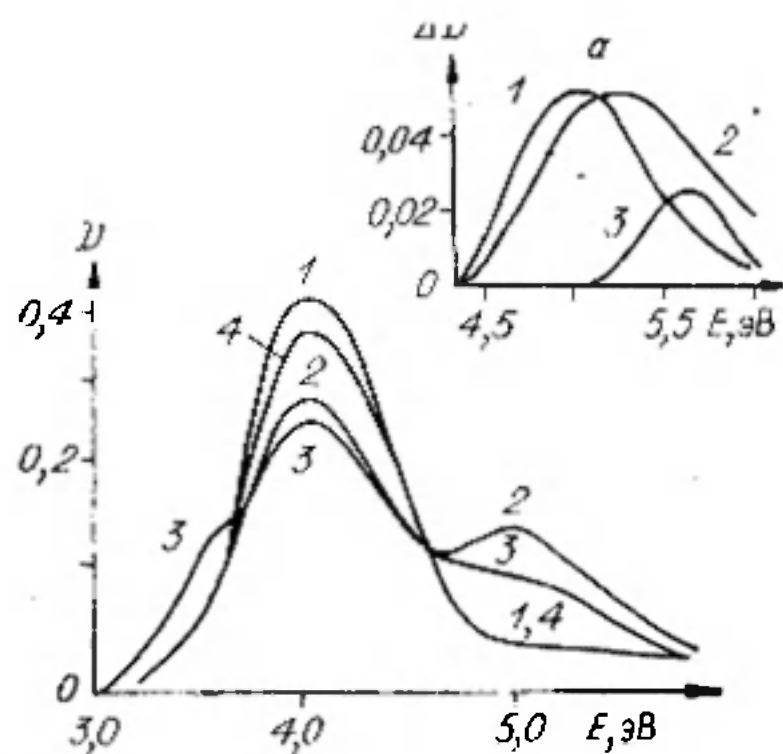


Рис. 1.8. Спектры поглощения кристаллов LiF : Mg после рентгеновского облучения при 85 К и нагрева до 390 К (1) и последующего фотообесцвечивания кристаллов в полосе 4,0 эВ при температуре 257 и 170 (2), 85 К (3), 4 — последующий нагрев кристалла до 330 К.

α — полосы поглощения, наведенные фото (1,2)- и термообесцвечиванием (3) одинакового количества центров 4,0 эВ при температурах 170 (1), 190 (2), 438 К (3).

ющих Z_2 — Z_3 -преобразования, в полной мере можно установить только при низких температурах.

Фотообесцвечивание кристаллов LiF : Mg в полосе поглощения центров окраски 4,0 эВ проводилось при температурах 257, 170 и 85 К (рис. 1.8). В процессе фотообесцвечивания при 85 К образуются центры окраски с полосами поглощения 5,0 и 3,5 эВ. Центры 5,0 эВ имеют полосу поглощения в области F' -полосы, но в отличие от F' -центров при нагревании кристаллов до 370 К полностью отжигаются. Центры окраски с полосой поглощения 3,5 эВ отжигаются после нагрева кристалла до 170 К. После отжига центров при 3,5 и 5,0 эВ концентрация центров 4,0 эВ восстанавливается (см. рис. 1.8).

Рассмотрим, как согласуются полученные результаты с преобразованием Z_2 — Z_3 в ИГК. Фотообесцвечивание Z_2 -центров в щелочногалогидных кристаллах, содержащих F' -центры, приводит к образованию Z_3 - и F' -центров. При нагревании термически неустойчивые F' -центры разрушаются, электроны захватываются Z_3 -центрами и Z_2 -центры восстанавливаются [205]. Можно предположить, что подобный процесс происходит и в кристаллах фтористого лития, т. е. при низкотемпературном фотообесцвечивании центров при 4,0 эВ (Z_2) образуются центры при 5,5 эВ (Z_3):



Электроны захватываются центрами при 3,5 и 5,0 эВ. В процессе нагревания реакция протекает в обратном порядке, т. е. электронные центры при 3,5 и 5,0 эВ разрушаются, электроны захватываются Z_3 (5,5 эВ)-центрами и Z_3 -центры преобразуются в Z_2 (4,0 эВ). Из реакции следует

$$\Delta N(Z_2) = \Delta N(Z_3), \quad (1.2)$$

т. е. одинаковое разрушение Z_2 -центров по реакции (1.1) должно сопровождаться таким же увеличением концентрации Z_3 -центров с понижением температуры. На самом деле в кристаллах $\text{LiF} : \text{Mg}$ число образованных 5,5 эВ (Z_3)-центров при одинаковом количестве обесцвеченных 4,0 эВ центров зависит от температуры (см. рис. 1.8). Результаты показывают, что появление центров 5,5 эВ не связано только с разрушением центров 4,0 эВ, поскольку эффективность образования центров 5,5 эВ сильно уменьшается при температурах ниже комнатной. Следовательно, процесс создания центров 5,5 эВ имеет ионный характер.

1.3. ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАГНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ С ПОЛОСОЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ 5,5 ЭВ

Фотолюминесценция магневых центров с полосой поглощения 5,5 эВ в кристаллах фтористого лития впервые обнаружена Мортом [237]. В работе [262] исследована поляризация свечения этих центров.

При фотовозбуждении 5,5 эВ наблюдается полоса свечения с максимумом 2,0 эВ и полушириной 0,66 эВ (как при 80 К, так и при 300 К) (рис. 1.9). Обнаружена поляризация этого свечения, причем знак поляризации в пределах полосы возбуждения меняется с отрицательного (при $E < 5,5$ эВ) на положительный (при $E > 5,5$ эВ) (см. рис. 1.9). Азимутальная зависимость степени поляризации свечения (рис. 1.10) свидетельствует о том, что излучающие осцилляторы ориентированы по осям симметрии третьего порядка. Положительная поляризация люминесценции центров 5,5 эВ исчезает при 450 К, в то время как отрицательная поляризация при этих температурах еще сохраняется.

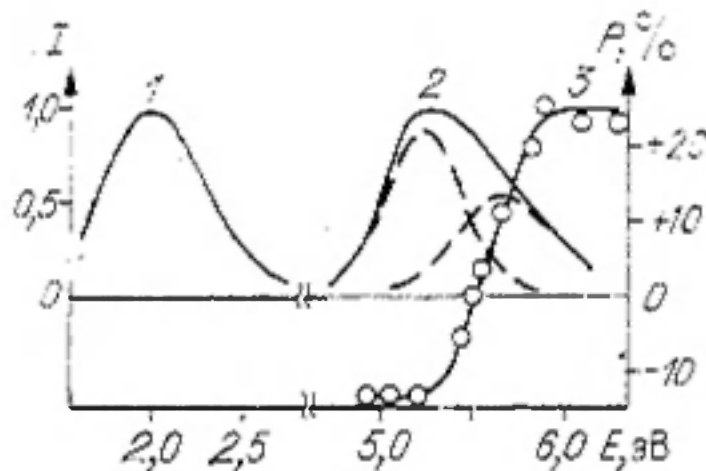


Рис. 1.9. Скорректированные спектры свечения при 80 и 295 К (1), возбуждения (2) и поляризации свечения ($\alpha = 45^\circ$) при 295 К (3) центров 5,5 эВ в кристаллах $\text{LiF} : \text{Mg}$. Пунктиром показаны две полосы возбуждения.

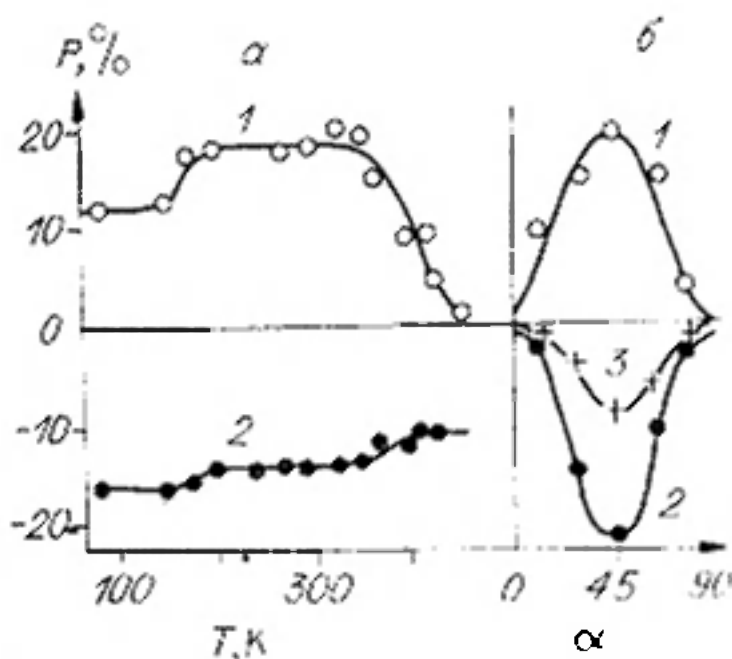


Рис. 1.10. Поляризация свечения центров 5,5 эВ в кристаллах $\text{LiF} : \text{Mg}$ при возбуждении светом 5,8 (1), 5,2 (2) и 5,4 эВ (3). а — температурная ($\alpha = 45^\circ$) и б — азимутальная (при 245 К) зависимости степени поляризации свечения.

Смена знака поляризации люминесценции в пределах полосы поглощения и высокая температурная стабильность поляризации люминесценции указывают на то, что центр люминесценции содержит точечный дефект рядом с активатором [44].

1.4. ДИХРОИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ МАГНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

Фотообесцвечивание кристаллов $\text{LiF} : \text{Mg}$ светом в области 4,0 эВ, поляризованным в $[001]$ направлении, приводит к обесцвечиванию центров 4,0 эВ, ориентированных по направлениям $[001]$, и образованию центров 3,5 и 5,0 эВ, ориентированных по направлению $[001]$. Анизотропный спектр поглощения (рис. 1.11)

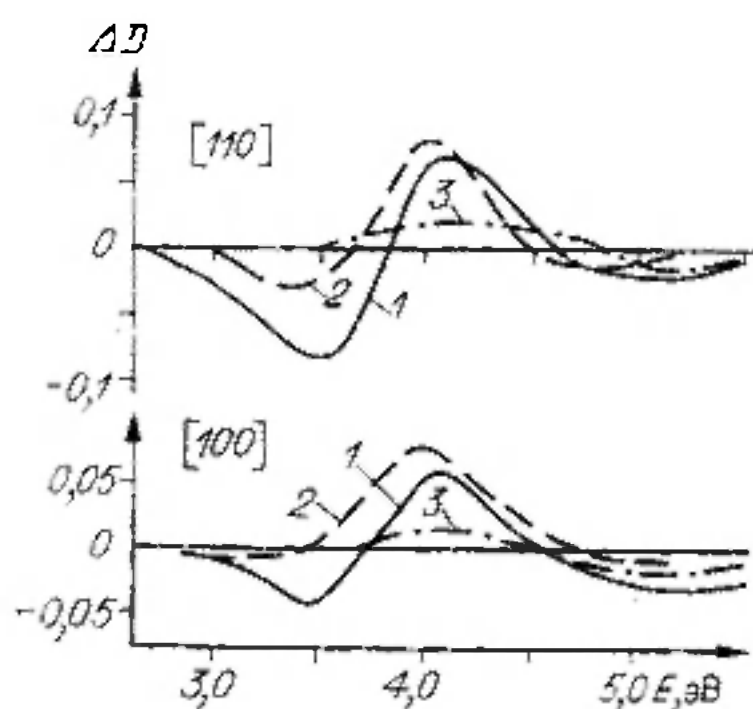


Рис. 1.11. Анизотропные спектры поглощения кристаллов $\text{LiF} : \text{Mg}$, содержащих центры 4,0 эВ, после обесцвечивания светом при 4,14 (1), 4,0 эВ (2) при 80 К и центры 4,14 эВ (3) при температуре 160 К.

получен путем вычитания спектра, измеренного светом, поляризованным по $[001]$, из спектра, полученного $[010]$ -светом, и обычно он обозначается как $[100]$. Подобным образом получен анизотропный спектр поглощения $[110]$ (см. рис. 1.11). Анизотропные спектры поглощения магниевых центров свидетельствуют, что центры окраски с полосами поглощения 3,5, 4,0 и 5,0 эВ ориентированы вдоль осей второго порядка по направлениям $[110]$. Следует отметить, что обесцвечивание кристаллов $\text{LiF} : \text{Mg}$, содержащих центры 3,5 и 5,0 эВ в полосах поглощения этих центров, приводит к очень слабому дихроизму поглощения.

1.5. МОДЕЛИ МАГНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В LiF

Для объяснения полученных результатов с позиции Z_2 — Z_3 -преобразований следует предположить, что фотопреобразование Z_2 -центров в кристаллах фтористого лития в другие электронные центры при низких температурах и обратное термическое преобразование идут без участия Z_3 -центров. Таких преобразований Z -центров в других ШГК не наблюдалось.

Полученные в [69, 261] экспериментальные результаты свидетельствуют об образовании восстановленных магниевых центров в LiF под действием рентгеновского излучения. Рассмотрим возможные модели этих центров.

1.5.1. Центры при 5,5 эВ

Центры окраски с полосой поглощения 5,5 эВ образуются при фототермическом разрушении центров 4,0 эВ выше комнатной температуры либо непосредственно под действием рентгеновского излучения. Отжиг центров 5,5 эВ начинается при температурах около 600 К [244]. В кристаллах KCl и NaCl термически наиболее устойчивыми центрами, восстановленными из Me^{++} , являются центры, содержащие Me^0 , а именно: Mn^0 -центры в NaCl (пик ТСЛ при 489 К) [213] и Mg^0 -центры в NaCl (пик ТСЛ 550 К) и KCl [294, 301]. Можно предположить поэтому, что в состав центров 5,5 эВ входят нейтральные атомы магния.

Атом магния имеет относительно большие размеры. Приведем атомные и ионные радиусы (координационное число 6):

Mg^{++}	Mg^0	Li^+	F^-	Na^+	K^+	Cl^-
0,74	1,40	0,68	1,33	0,98	1,33	1,81

О наиболее выгодном расположении Mg^0 в решетке фтористого лития — в анионном узле — свидетельствует коротковолновый сдвиг основного электронного перехода (полоса поглощения 5,5 эВ) относительно $3s^2 \rightarrow 3s^1p^1$ -перехода в свободном атоме магния (при 4,35 эВ [92]). Величина сдвига около 30%. Подобное коротковолновое смещение уже наблюдалось для электронных переходов в анионозамещающем атоме марганца в NaCl. Величина сдвига для $4s^2 \rightarrow 4s^1p^1$ -перехода в Mn^0 равна 27% [184], что близко к сдвигу электронного перехода в атоме магния в LiF.

Наиболее приемлемая модель центра 5,5 эВ в кристаллах LiF : Mg, на наш взгляд, — это атом магния в анионном узле в дивакансии ($Mg_a^0V_c^-$). Этот центр является электрически нейтральным, что обеспечивает его высокую термическую устойчивость.

Рассмотрим, как согласуются результаты по поляризованной люминесценции с моделью центров окраски 5,5 эВ. В этой модели поглощение и свечение возникают в результате электронных переходов в атомах магния, расположенных в анионных узлах решетки. Для компенсации заряда поблизости от Mg^0 должна находиться катионная вакансия. Поглощение при 5,5 эВ обусловлено переходами $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в атоме магния, которые смещены в сторону высоких энергий вследствие расположения атомов в анионных узлах решетки. Переходы $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ не проявляются в спектрах поглощения и возбуждения из-за малой величины силы осциллятора

$$(f(^3P_1 - ^1S_0)/f(^1P_1 - ^1S_0) = 2 \cdot 10^{-6} [50]).$$

Свечение при 2,0 эВ обусловлено переходами $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в атомах магния.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования поляризованной люминесценции ртутеподобных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах позволяют сделать вывод, что поляризация люминесценции (и симметрия возбужденных

состояний) обусловлена взаимодействием оптических электронов ионов примеси с неполносимметричными колебаниями решетки — эффектом Яна — Теллера [44]. Основное состояние ртутеподобных ионов А-типа является невырожденным, электроны в этом состоянии не взаимодействуют с неполносимметричными колебаниями решетки. Первые возбужденные состояния T -типа (трехкратно вырождены) могут взаимодействовать с тетрагональными (E_g) и тригональными (T_{2g}) колебаниями решетки. Теоретически показано, что адиабатический потенциал возбужденного состояния при взаимодействии электрона T -состояния

— с T_{2g} колебаниями решетки имеет четыре тригональных минимума,

— с тетрагональными E_g колебаниями — три тетрагональных минимума,

— с T_{2g} и E_g колебаниями адиабатический потенциал имеет как тетрагональные, так и тригональные минимумы. Кроме того, при определенных соотношениях констант взаимодействия могут реализоваться и ромбические минимумы [91].

Экспериментально свечение, поляризованное по тригональным осям кристалла, наблюдалось для центров $Pb^{++}V_c^-$ в щелочногалогидных кристаллах [11]. В спектрах свечения выделено две полосы с тригональной ориентацией. Предполагается, что катионная вакансия расположена в $[110]$ узле от иона свинца, поскольку только такое расположение нарушает энергетическую эквивалентность излучательных минимумов адиабатического потенциала.

Атом магния имеет заполненную s -оболочку, как и ртутеподобные ионы. Возможно, что поляризация свечения центров $Mg^0V_c^-$ в кристаллах фтористого лития, как и для других ртутеподобных ионов, обусловлена взаимодействием оптических электронов с неполносимметричными колебаниями решетки, а не местонахождением катионной вакансии, как предполагалось ранее [260]. Два энергетически наиболее выгодных положения катионной вакансии около атома магния в (nn) и (nnn) узлах решетки будут различаться по оптическим спектрам.

При расположении катионной вакансии в (nn) узле в направлении $[001]$ от атома магния вакансия не нарушает энергетической эквивалентности четырех тригональных излучательных минимумов адиабатического потенциала. В спектрах свечения будет наблюдаться одна полоса. Степень поляризации свечения при увеличении энергии возбуждающего фотона будет уменьшаться и, возможно, станет отрицательной. Это связано с увеличением вероятности ухода в «чужие» минимумы адиабатического потенциала при возрастании энергии возбуждающего фотона [51]. Когда катионная вакансия расположена в (nnn) узле решетки в направлении $[111]$ от атома магния, она нарушает энергетическую эквивалентность адиабатических минимумов. Спектры свечения в этом случае имеют две полосы. Поляризация свечения должна менять

знак с плюса на минус при увеличении энергии возбуждающего фотона. И хотя в спектрах свечения $Mg_a^+V_c^-$ -центров обнаружена одна полоса, поляризация в разных областях полосы свечения неодинакова. Возможно, это свидетельствует о существовании двух полос свечения и указывает на расположение катионной вакансии в (nnn) узле решетки в направлении $[111]$ от атома магния.

1.5.2. Центры при 4,0 эВ

В процессе нагрева облученного кристалла $LiF:Mg$ термический отжиг центров 4,0 эВ сопровождается пропорциональным увеличением концентрации центров, содержащих атомы магния (центры при 5,5 эВ). В кристаллах $NaCl$ рост концентрации центров, имеющих в составе Mg^0 и Mn^0 , происходит в процессе термического отжига Mg^{+} - и Mn^{+} -центров [213, 301]. Поэтому можно предположить, что в состав центров 4,0 эВ в кристаллах $LiF:Mg$ входят ионы Mg^{+} .

При температурах ниже 730 К большинство ионов Mg^{++} связано с катионной вакансией [276]. Радиус иона магния немного превышает радиус Li^{+} (см. с. 19). В процессе рентгеновского облучения при 80 К ион Mg^{++} может захватывать электрон. При этом его радиус увеличивается до 0,9 Å [16]. Полоса поглощения 4,0 эВ смещена в длинноволновую сторону относительно основного $3s^1 \rightarrow 3p^1$ -перехода в свободном ионе Mg^{+} (при 4,43 эВ [92]) аналогично поглощению примесных ионов в ШГК, находящихся в катионных узлах [61]. Следовательно, ион Mg^{+} в центре при 4,0 эВ, по всей вероятности, находится в катионном узле.

В кристаллах $NaCl$ образуются два вида центров, содержащих Mg^{+} , их предполагаемые модели Mg_c^{+} и $Mg_c^{+}V_a^{+}V_c^{-}$ [43, 301]. Расчеты [298] показали, что полосы поглощения таких центров должны быть сдвинуты в длинноволновую сторону относительно поглощения свободного Mg^{+} , причем величина сдвига обратно пропорциональна параметру решетки. Основываясь на этом, мы оценили положения полос поглощения Mg_c^{+} и $Mg_c^{+}V_a^{+}V_c^{-}$ -центров во фтористом литии [261]. При этом полагали $E = B/d$, где E — величина сдвига полосы поглощения центра относительно погло-

Т а б л и ц а 1.4. Полосы поглощения Mg^{+} -центров в ШГК

Центр	NaCl			KCl	LiF		
	Полосы поглощения, эВ	E, эВ	$B \cdot 10^4$ эВ·см	Полосы поглощения эВ			
				расч.	эксп.	расч.	эксп.
Mg_c^+	3,76	0,68	1,93	3,83	3,80	3,49	?
$Mg_c^+V_a^+V_c^-$	4,14	0,30	0,85	4,17	4,10?	4,01	4,0

щения свободного иона Mg^+ , d — параметр решетки, B — постоянная, зависящая от вида центра. Для вычислений использовались положения полос поглощения Mg_c^- и $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ в NaCl [301]. Оценочные данные для KCl и LiF приведены в табл. 1.4.

Оценки для фтористого лития дают хорошее согласие вычисленных и экспериментальных значений для центров при 4,0 эВ. Таким образом, вполне вероятно, что центры 4,0 эВ есть $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ -центры.

Преобразование центров при 4,0 эВ в центры 5,5 эВ происходит, по-видимому, путем захвата электрона ионом Mg^+ и смещения образовавшегося атома магния в анионный узел. Этот процесс требует энергии активации и не наблюдается при температурах ниже комнатной.

1.5.3. Центры при 5,0 эВ

Центры при 5,0 эВ наводятся фотообесцвечиванием $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ -центров (см. рис. 1.7, 1.8). Термический отжиг центров 5,0 эВ происходит в три этапа: 110—160, 200—280 и 280—370 К (рис. 1.12). Отжиг центров при 5,0 эВ на каждом из этих этапов сопровождается увеличением концентрации $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ -центров. На первом этапе отжига прирост $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ -центров почти в два раза больше, чем на последующих этапах. В этом же температурном интервале наблюдается отжиг центров 3,5 эВ. По-видимому, процессы отжига центров 3,5 и 5,0 эВ и роста концентрации центров $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ при этих температурах взаимосвязаны. Рост концентрации $Mg_c^+V_a^+V_c^-$ -центров на следующих двух этапах отжига обусловлен отжигом только центров при 5,0 эВ (см. рис. 1.12).

Полоса поглощения 5,0 эВ близка к F -полосе поглощения (при 5,1 эВ). Полоса 5,0 эВ асимметрична (рис. 1.13). Полуширина коротковолновой стороны полосы на 20% больше полуширины длинноволновой. Такую же асимметрию имеет F -полоса в LiF [220]. Предполагается, что это обусловлено близко расположенной K -

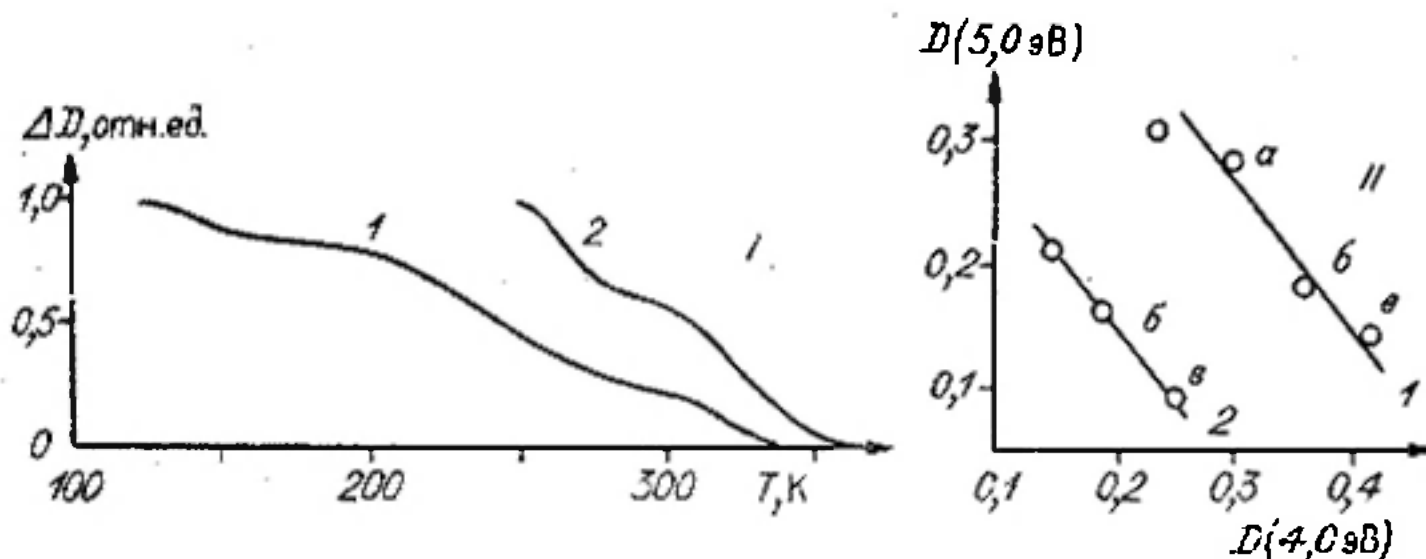


Рис. 1.12. Термический отжиг центров 5,0 эВ (I), наведенных фотообесцвечиванием центров с полосой 4,0 эВ, при 85 (I) и 240 К (2); II — преобразование центров 5,0 эВ в центры 4,0 эВ на первом (а), втором (б) и третьем (в) этапах отжига.

полосой поглощения F -центров [217]. Это подобие в оптическом поглощении позволяет предположить, что центрами, ответственными за полосу 5,0 эВ, являются F -центры, слабо возмущенные соседними дефектами. Вполне вероятно, что при фотообесцвечивании электроны с Mg^{+} -ионов могут захватываться анионными вакансиями, входящими в состав $Mg^{+}V_a^{+}V_c^{-}$ -центров. В отличие от образования центров при 5,5 эВ данный процесс наблюдается при низких температурах и является электронным.

Согласно приведенной модели, обратное термическое преобразование центров 5,0 эВ в центры 4,0 эВ можно рассматривать как переход электрона с F -центра на «свой» ион Mg^{++} . Этот процесс должен следовать кинетике первого порядка. Для кинетики первого и второго порядков имеем

$$dn/dt = -p_1 n \exp(-E/kT), \quad (1.3)$$

$$dn/dt = -p_2 n^2 \exp(-F/kT), \quad (1.4)$$

где n — концентрация центров 5,0 эВ, E — энергия термической активации преобразования центров 5,0 эВ в центры 4,0 эВ. При замене $n^* = n/N_0$ уравнения можно переписать

$$dn^*/dt = -pn^* \exp(-E/kT), \quad (1.5)$$

$$dn^*/dt = -pn^{*2}N_0 \exp(E/kT). \quad (1.6)$$

Возьмем модули правых и левых частей уравнений и прологарифмируем:

$$\ln(dn^*/n^*dt) = \ln p_1 - E/kT, \quad (1.7)$$

$$\ln(dn^*/n^{*2}dt) = \ln(p_2 N_0) - E/kT. \quad (1.8)$$

Для того чтобы выяснить порядок кинетики, кривая термообесцвечивания центров 5,0 эВ на третьем этапе отжига построена в координатах $\ln(dn^*/n^*dt)$ и $\ln(dn^*/n^{*2}dt)$ относительно обратной температуры (рис. 1.14). Видно, что прямая линия получается в координатах $\ln(dn^*/n^*dt)$ от T^{-1} , что соответствует кинетике первого порядка для термического разрушения центров 5,0 эВ. Энергия активации этого процесса равна $(0,51 \pm 0,03)$ эВ. При нагревании электроны с F -центра переходят на ион Mg^{++} . При этом разные этапы отжига могут быть обусловлены разрушением центров с различной конфигурацией и, следовательно, различным удалением F -центра от диполя $Mg^{++}V_c^{-}$.

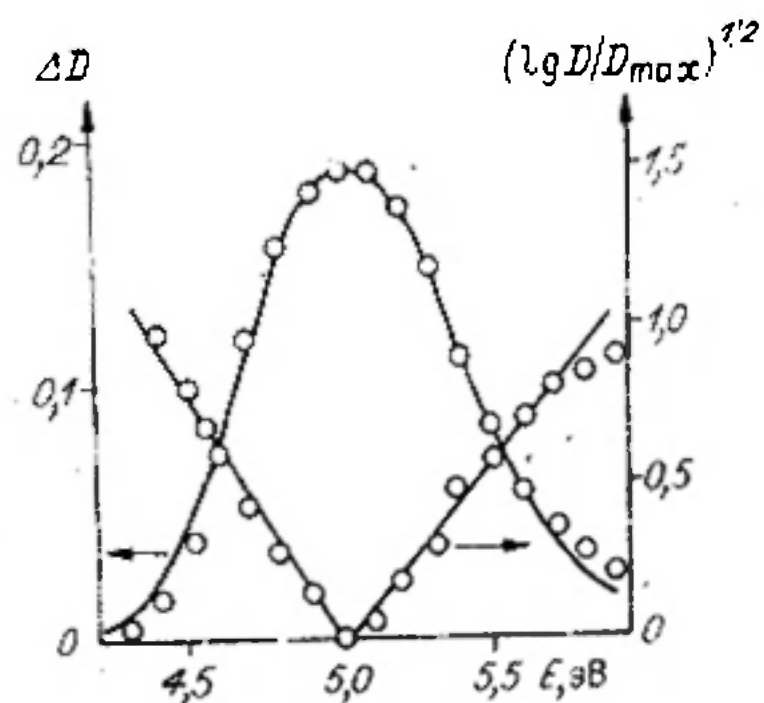


Рис. 1.13. Экспериментальная (кружочки) и гауссова (сплошная линия) форма полосы поглощения 5,0 эВ с учетом уширения коротковолновой стороны полосы.

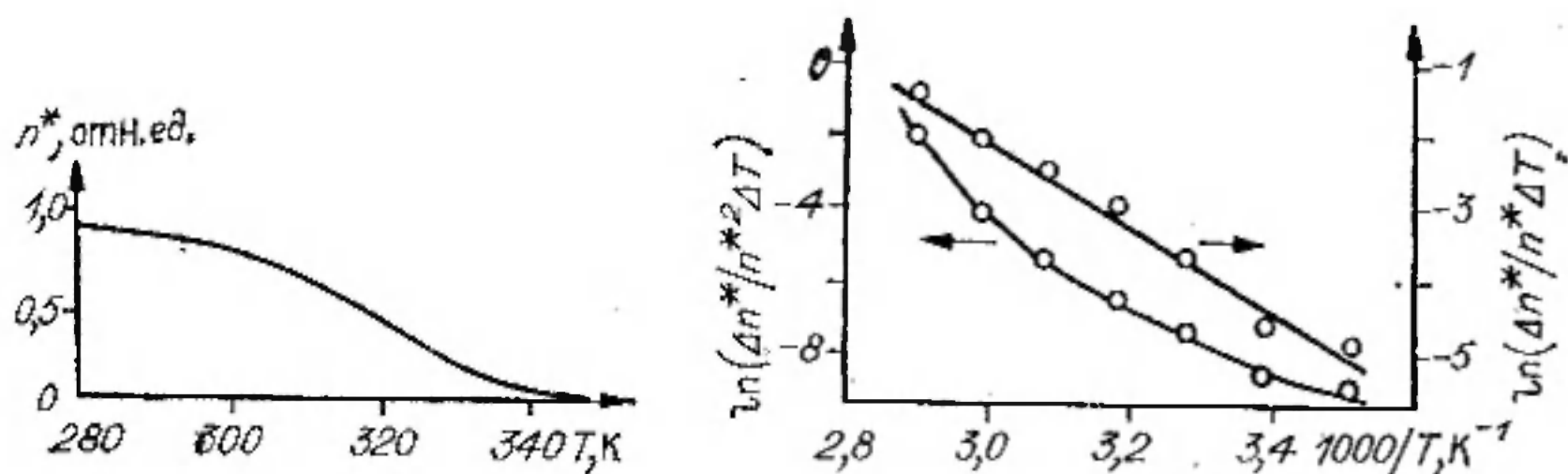


Рис. 1.14. Термический отжиг центров с полосой 5,0 эВ на третьем этапе отжига.

Можно рассчитать соотношение сил осцилляторов переходов при 5,0 и 4,0 эВ. Поскольку в процессе термического разрушения центров 5,0 эВ концентрация центров 4,0 эВ восстанавливается почти до первоначальной величины, можно полагать, что $\Delta N(5,0 \text{ эВ}) = \Delta N(4,0 \text{ эВ})$. Получим $f_{4,0}/f_{5,0} = 1,1 \pm 0,1$ для термического перехода центров 5,0 в центры 4,0 эВ. Поскольку F -центр испытывает незначительное возмущение со стороны $\text{Mg}^{++}V_c^-$ -диполя, сила осциллятора его перехода, по-видимому, не изменяется (аналогично Z_1 -центру [84]), можно написать $f_{4,0}/f_{5,0} = f_{\text{Mg}^{++}}^+/f_F$. Для Mg^+ -центра в KCl определено $f_{\text{Mg}^+}/f_F = 1,19$ [298].

1.5.4. Центры при 3,5 эВ

Отжиг этих центров сопровождается термостимулированной люминесценцией (ТСЛ) (рис. 1.15) и восстановлением $\text{Mg}_c^+V_a^-V_c^-$ -центров [261]. Порядок ТСЛ кинетики можно определить из соотношений:

$$\ln \left(I / \int I dt \right) = \text{const} - E/kT \text{ (для первого порядка)}, \quad (1.9)$$

$$\ln \left(I / \left(\int I dt \right)^2 \right) = \text{const} - E/kT \text{ (для второго порядка)}. \quad (1.10)$$

ТСЛ в пике при 150 К характеризуется вторым порядком кинетики (см. рис. 1.15).

Центры окраски 3,5 эВ также создаются рентгеновским облучением $\text{LiF} : \text{Mg}$ при 85 К, но поглощение их находится под большим поглощением V_k -центров (при 3,57 эВ [139]). V_k -центры в LiF отжигаются после нагрева кристалла до 145 К, после чего пик при 150 К изолирован от V_k -пика ТСЛ. В этом случае ТСЛ в пике 150 К также имеет второй порядок кинетики. Две полосы поглощения в облученных кристаллах $\text{LiF} : \text{Mg}$ отжигаются в интервале 145—170 К (рис. 1.16). Одна полоса — это полоса поглощения центров 3,5 эВ, вторая — находится в пределах поглощения V_k -центров, и, видимо, это V_F -полоса (в литературе нет данных о форме V_F -полосы LiF). Следовательно, нагрев высвобождает электро-

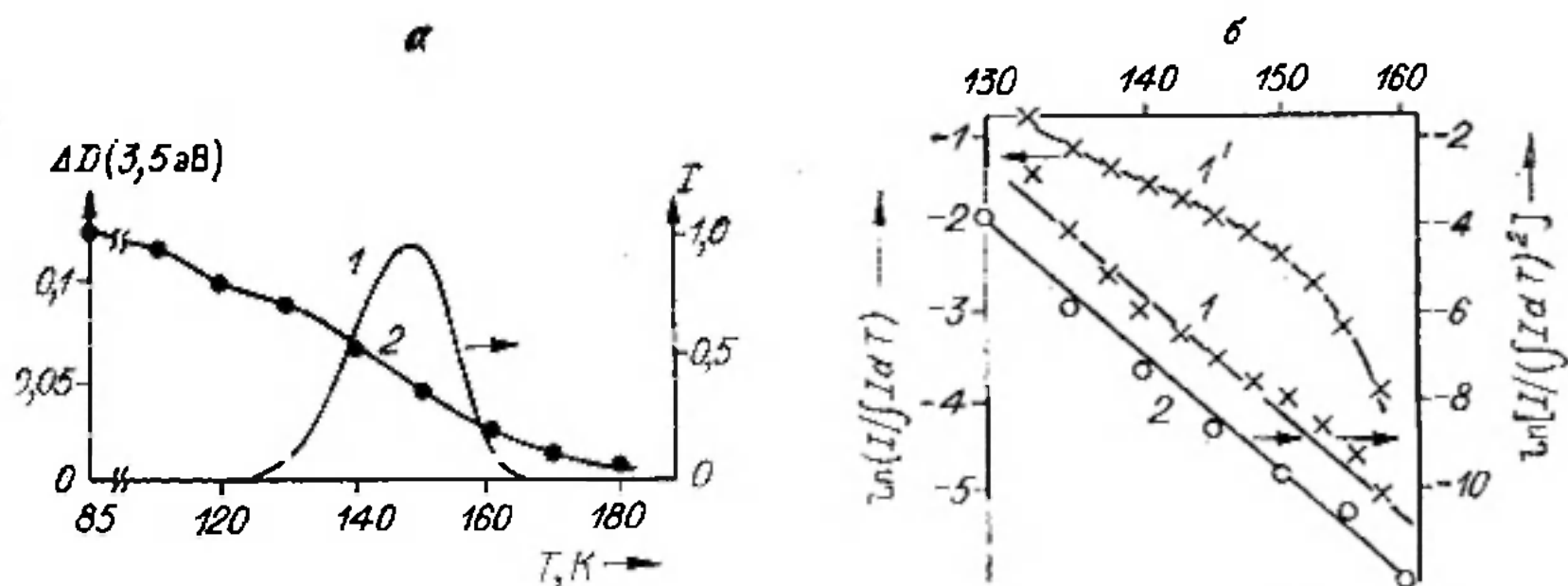


Рис. 1.15. Кривая ТСП (1) и термообесцвечивание в полосе поглощения 3,5 эВ (2) кристаллов $\text{LiF}:\text{Mg}$ после обесцвечивания центров 4,0 эВ при 85 К (а); б — определение порядка кинетики ТСП в пике при 150 К после обесцвечивания (1 и 1') и после рентгеновского облучения кристалла при 85 К (2).

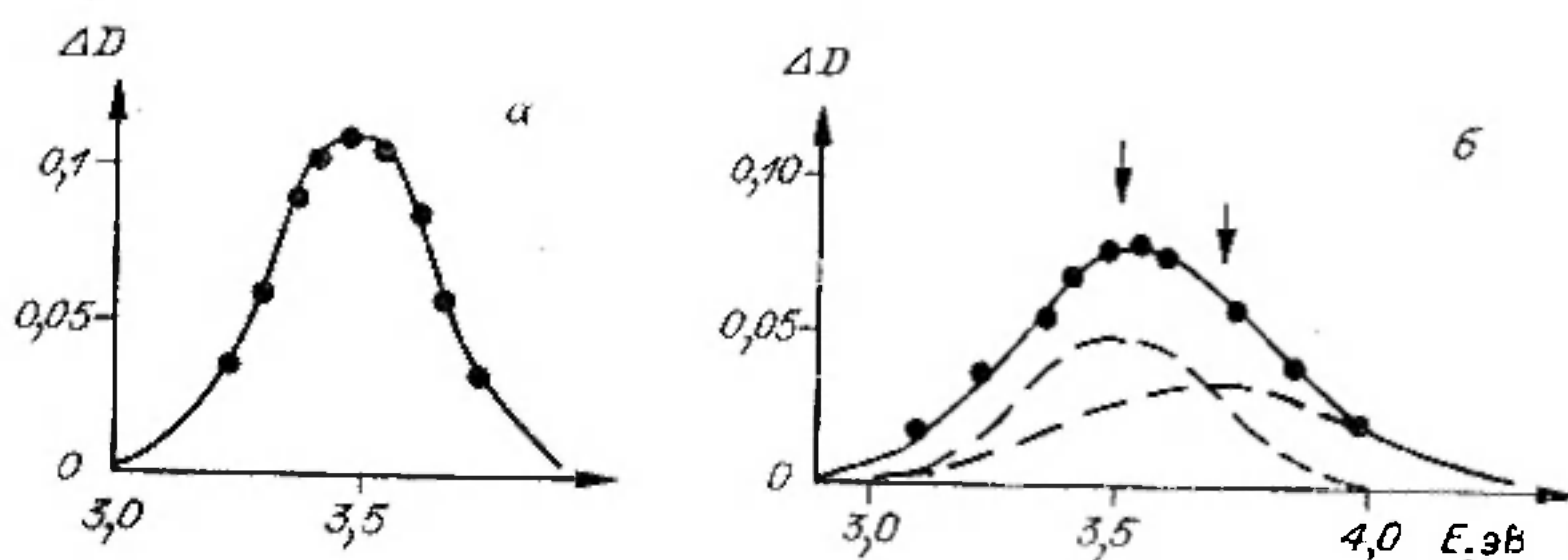


Рис. 1.16. Полоса поглощения центров при 3,5 эВ (а) и полосы поглощения центров в кристаллах $\text{LiF}:\text{Mg}$, отжигающихся в интервале температур 145—170 К (б).

ны из центров 3,5 эВ, и они могут захватываться ловушками или рекомбинировать с дырочными (V_F или X_3^-) центрами.

Расчетная полоса поглощения Mg^+ -центров в LiF должна находиться при 3,49 эВ (см. табл. 1.5). Электронные переходы в Sn^+ в KCl сдвигаются на 0,1 эВ вследствие присутствия катионной вакансии в (nn) узле [138]. Следовательно, $\text{Mg}^+V_c^-$ -центры в LiF должны иметь полосу поглощения около 3,5 эВ. Эти центры ориентированы вдоль $[110]$ направлений. Можно полагать, что центры при 3,5 эВ в $\text{LiF}:\text{Mg}$ представляют собой $\text{Mg}^+V_c^-$ -центры.

1.6. X_3^- -ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ LiF

Полоса поглощения с максимумом около 11,0 эВ появляется после радиационного окрашивания чистых и примесных кристаллов фтористого лития. В чистых кристаллах она наводится рентгеновским излучением [110] и термически разрушается [225] пропорционально с F -полосой, что дало основание авторам этих

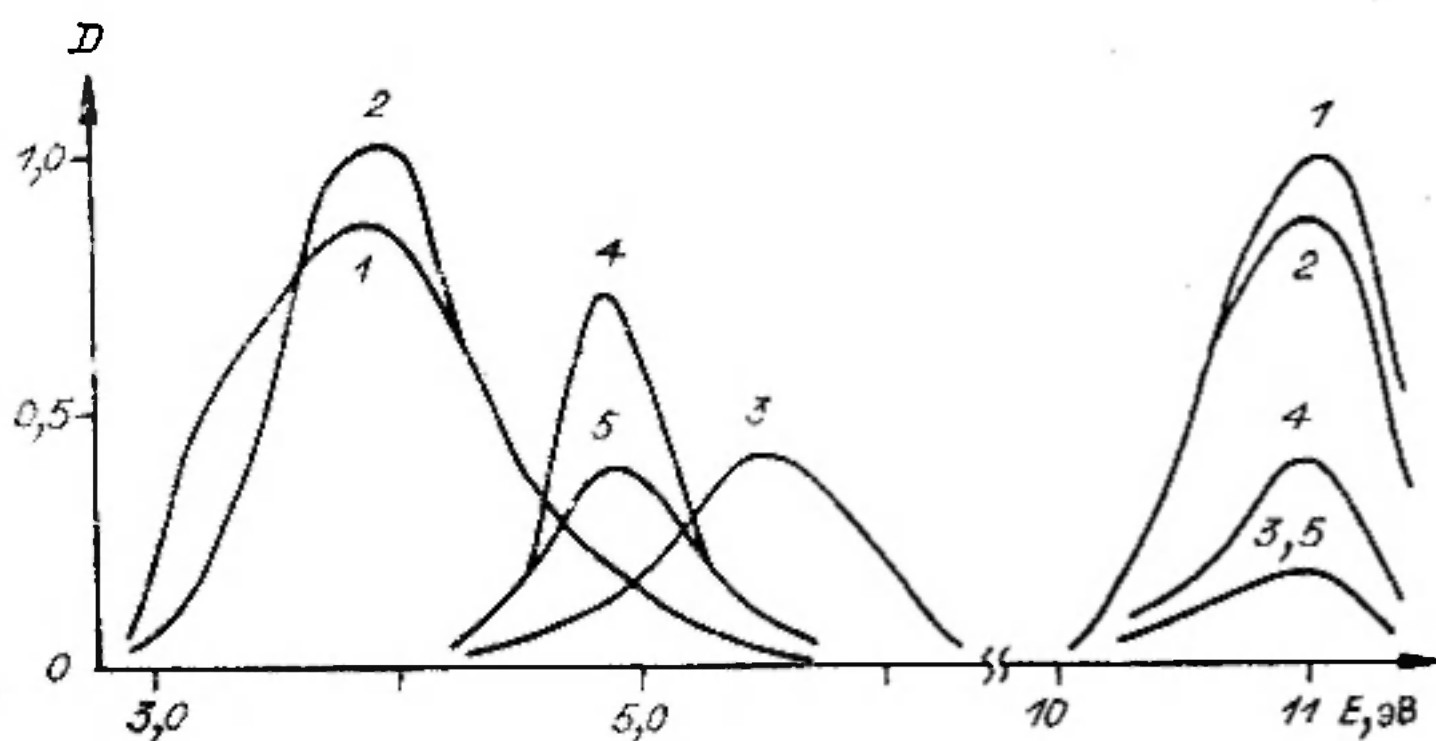


Рис. 1.17. Спектры оптического поглощения при 290 К кристаллов LiF : Mg, облученных при 90 К и прогретых до температур 290 (1), 400 (2), 570 К (3), и кристаллов «чистых» LiF, облученных при 290 (4) и прогретых до 448 К (5).

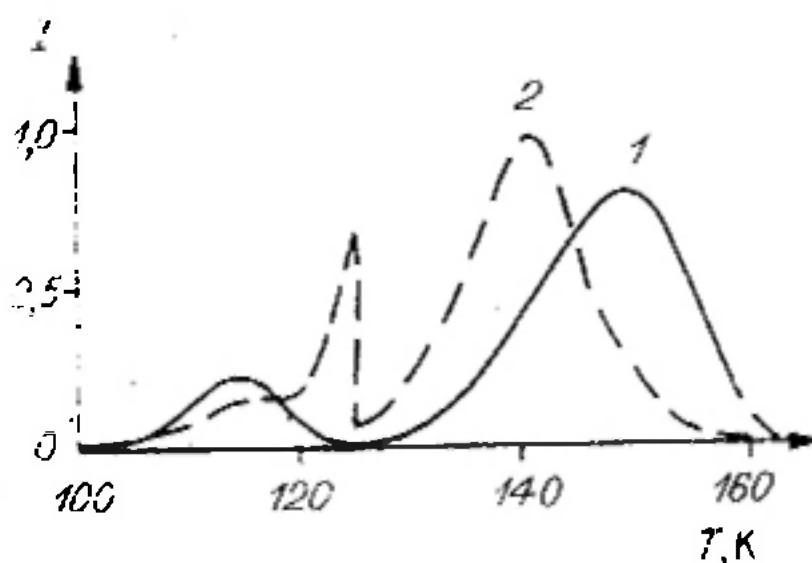
работ интерпретировать ее как β -полосу. Как известно, β -полоса в щелочно-галогидных кристаллах появляется на краю фундаментального поглощения (на 0,2—0,3 эВ от максимума экситонной полосы) и обусловлена экситонными переходами, возмущенными соседними F -центрами [252]. При 90 К для большинства ЩГК полуширина β -полосы 0,2 эВ. Полоса 11,0 эВ имеет полуширину 0,85 эВ, хорошо отделяется от края собственного поглощения (на 1,9 эВ от первого экситонного максимума [297]) и зависит от содержания примесей. Все это не характерно для β -полосы и авторы [216] пришли к заключению, что полоса 11,0 эВ обусловлена поглощением $V_3(X_3^-)$ -центров.

В кристаллах LiF полоса при 11,0 эВ наблюдается, когда в кристалле, кроме центров 11,0 эВ, имеются либо $Mg^+V_a^+V_c^-$, либо F -центры [70]. В обоих случаях максимум и полуширина полосы 11,0 эВ одинаковы. Поэтому можно считать, что полоса 11,0 эВ не является β -полосой. Центры 11,0 эВ в «чистых» LiF разрушаются вместе с F -центрами, в LiF : Mg часть центров 11,0 эВ разрушается вместе с магниевыми центрами 3,2 эВ (около 370 К), а при более высоких температурах центры 11,0 эВ разрушаются вместе с магниевыми центрами 4,0 эВ (около 470 К) (рис. 1.17). Эти результаты свидетельствуют в пользу дырочной природы центров 11,0 эВ.

Для выяснения природы полосы 11,0 эВ нами изучалась рекомбинация электронов с центрами, ответственными за нее. Продукты рекомбинации регистрировались методом ТСЛ. В кристаллах LiF : Mg после рентгеновского облучения при 80 К и последующего прогрева до комнатной температуры, когда F -центров нет, фотообесцвечиванием в Mg^+ -полосе наводится пик ТСЛ с максимумом 115 К (рис. 1.18). Этот пик ТСЛ, идентифицированный ранее как H -пик ТСЛ [286], с учетом данных ДЭЯР [129] следует классифицировать как $H_A(Na)$ -пик ТСЛ. В кристаллах LiF : Mg и LiF-

Рис. 1.18. Пики ТСЛ, наведенные фотообесцвечиванием кристаллов $\text{LiF} : \text{Mg}$ в полосах поглощения Mg^{2+} (4,0) эВ (1) и F -центров (2).

1 — после рентгеновского облучения при 85 К и нагрева до 390 К; 2 — после рентгеновского облучения при 290 К.



«чистых» после рентгеновского облучения при комнатной температуре, когда эффективно образуются F -центры, фотообесцвечиванием в Mg^{2+} -полосе при 80 К наводятся H_A (115 К)- и V_K (140 К)-пики ТСЛ (см. рис. 1.18).

Образование F -подсветкой при 80 К дырочных H_A - и V_K -пигов ТСЛ в кристаллах KCl и KBr интерпретируется как результат рекомбинации электронов F -центров с X_3^- -центрами. После рекомбинации образуются междоузельники $\frac{1}{2}\text{I}_2$ и катионные вакансии. Междоузельники впоследствии могут захватываться примесью или анионными вакансиями, что приводит к образованию H_A - и V_K -пигов ТСЛ. Предполагается, что рекомбинация электрона с X_3^- -центром происходит либо через зону проводимости, либо туннелированием в близких $(F - X_3^-)$ парах [17].

Фотопроводимость, обусловленная F -центрами, в кристаллах фтористого лития при комнатной температуре не обнаружена [243]. Однако фотообесцвечивание F -центров при комнатной температуре в чистых и примесных кристаллах фтористого лития наблюдалось в ряде работ [215, 217, 220]. Следует заметить, что энергия термической активации электрона с первого возбужденного уровня F -центра в зону проводимости в LiF (0,16 эВ) близка к значению E в KCl (0,15 эВ) и KBr (0,135 эВ) [252]. По-видимому, механизмы образования H_A - и V_K -пигов ТСЛ подсветкой в F -полосе при 80 К одинаковы в кристаллах LiF , KCl , KBr .

Как указывалось, появление V_K -пика ТСЛ после F -подсветки при 80 К интерпретировалось как результат захвата H -центра анионной вакансией. Поэтому если в кристалле не создавать свободных анионных вакансий, то при рекомбинации $e^- + X_3^-$, V_K -центры образовываться не будут. Этот результат наблюдается при обесцвечивании магниевых центров при 4,0 эВ в $\text{LiF} : \text{Mg}$ (см. рис. 1.18).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полоса при 11,0 эВ соответствует поглощению X_3^- -центров.

ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ O^{--} , В КРИСТАЛЛАХ LiF

Относительно слабое исследование примесных центров, содержащих ионы кислорода, в кристаллах фтористого лития отчасти обусловлено тем, что полосы поглощения центров находятся в области вакуумного ультрафиолета. В последнее время интерес к изучению таких центров существенно возрос. Во-первых, титано-кислородные комплексы являются центрами люминесценции в дозиметрических кристаллах фтористого лития [264]. Во-вторых, кислородсодержащие примеси, по-видимому, являются стабилизаторами центров окраски, перспективных для создания перестраиваемых лазеров инфракрасного излучения [82]. В данной главе рассматриваются кислородные и кислородсодержащие центры в кристаллах LiF.

2.1. $O^{--}V_{Li}^+$ -ЦЕНТРЫ В LiF

Изучению примесных центров, образованных введением O^{--} -ионов в щелочно-галогидные кристаллы, посвящено несколько обстоятельных работ [153, 154, 166]. В кристаллах KCl после отжига при 600°C и закалки наблюдались три полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра, которые были приписаны поглощению O^{--} -ионов, находящихся в анионных узлах. Предполагалось, что поглощение обусловлено переходами электронов с O^{--} -ионов на электронные уровни соседних ионов калия (при переходе электрона образуется атом калия, несколько полос поглощения соответствует переходам электронов на разные возбужденные уровни атома калия). Для оценки положения первой полосы «переноса заряда» можно воспользоваться формулой [221]

$$E = E(\text{экс}) + A(O^-) - A(H), \quad (2.1)$$

где $E(\text{экс})$ — положение экситонной полосы; $A(O^-)$ и $A(H)$ — энергии сродства к электрону ионов O^- и атомов галоида. Поскольку ион O^- имеет большее сродство к электрону, нежели атомы галогенов, то полоса «переноса заряда» с O^{--} -ионов на соседние ионы щелочных металлов должна находиться «дальше» экситонной полосы. По всей видимости, предположение авторов [153] о природе полос поглощения O^{--} -ионов в кристаллах хлористого калия неверно.

При фотообесцвечивании в высокоэнергетических полосах поглощения O^{--} -ионы преобразуются в O^- -ионы и F -центры.

Процесс преобразования характеризуется энергией активации, которая уменьшается с ростом энергии возбуждения [153]. На основе изучения диэлектрической релаксации в щелочно-галогидных кристаллах, содержащих O^{--} -ионы, сделан вывод о том, что O^{--} -ионы связаны с зарядокомпенсирующими анионными вакансиями. Отжиг кристаллов при температуре выше 50°C приводит к агрегации диполей $O^{--}V_a^+$ [166]. Обнаружена фотолюминесценция $O^{--}V_a^+$ -центров, которая характеризуется двумя полосами: одной в синей области спектра, другой в инфракрасной. Полоса свечения в инфракрасной области немного сдвинута в низкоэнергетическую сторону относительно полосы свечения F -центров.

Предполагается, что переход с возбужденного состояния $O^{--}V_a^+$ -центров на основное происходит двумя путями: первый — прямой переход, что приводит к синей люминесценции, второй — переход на основное состояние F -центров и релаксация на основной уровень $O^{--}V_a^+$ -центров. Вследствие таких переходов наблюдается «возмущенное» свечение F -центров [166].

Ионы серы S^{--} , селена Se^{--} , теллура Te^{--} являются гомологами ионов кислорода O^{--} . В ИГК с примесью этих ионов также наблюдаются три полосы поглощения [173]. Полосы поглощения Se^{--} и $Te^{--}V_a^+$ -центров расщеплены на две каждая. Предполагается, что расщепление обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Обесцвечивание в двух высокоэнергетических полосах поглощения S^{--} , Se^{--} , $Te^{--}V_a^+$ -центров при температурах около 0°C приводит к преобразованию в S^- , Se^- , Te^- -центры и F -центры [109, 173]. Обесцвечивание в низкоэнергетической полосе поглощения не вызывает фотохимических реакций [109, 173], но способствует переориентации $S^{--}V_a^+$ -диполей в кристаллах иодистого калия [257].

Изучение оптического поглощения и фотолюминесценции S^{--} , Se^{--} , $Te^{--}V_a^+$ -центров позволило выявить следующие особенности [173]:

после возбуждения в низкоэнергетической полосе поглощения возвращение в основное состояние происходит с излучением в S^{--} , Se^{--} , $Te^{--}V_a^+$ -центрах, но без излучения в $O^{--}V_a^+$ -центрах;

после возбуждения во второй полосе поглощения видимые и ИК-полосы свечения наблюдаются для $O^{--}V_a^+$ -центров при температурах ниже 60 K:

S^{--} , Se^{--} , $Te^{--}V_a^+$ -центры обладают тремя добавочными полосами свечения в ближней ИК области спектра, при возбуждении в любой из полос поглощения. Полагается, что инфракрасные полосы свечения возникают либо вследствие каскадных переходов, либо вследствие ковалентной связи иона O^- с одним из ближайших ионов щелочного металла. Ион O^- , как считается, образуется при возбуждении иона O^{--} .

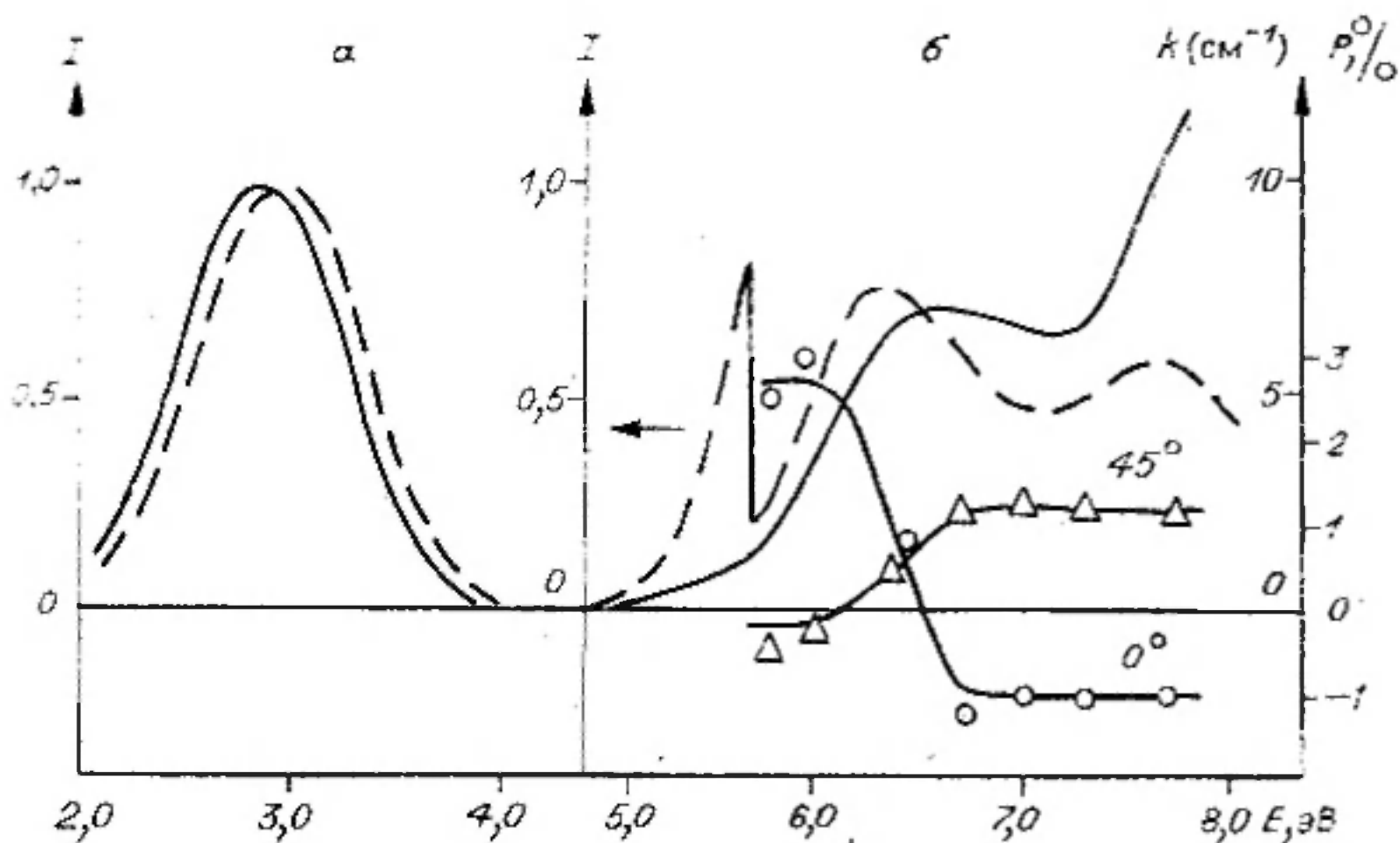


Рис. 2.1. Скорректированные спектры свечения (а), возбуждения (б, штрих), поглощения (б, сплошные линии) и поляризации свечения (б, кружочки и треугольнички) при 295 К кристаллов $\text{LiF}:\text{Li}_2\text{O}$. Свечение возбуждалось светом при 6,4 эВ (сплошная линия) и 7,7 эВ (штрих) и измерено при 85 К.

Согласно другой модели, широкие полосы свечения и возбуждения, появляющиеся в кристаллах фтористого кадмия после введения ионов кислорода, обусловлены электронными переходами «внутри» ионов O^{--} [177]. Ионы кислорода O^{--} имеют заполненную электронную p -оболочку подобно атомам благородных газов Ne, Ar, Kr. Основное электронное состояние $2p^6(^1S_0)$, первые возбужденные состояния (3P_1 , 1P_1). Ультрафиолетовая полоса поглощения в кристаллах фтористого кадмия, как полагают авторы, обусловлена разрешенными $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -переходами. Свечение ($\approx 2,8$ эВ) возникает вследствие $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -переходов в ионах O^{--} .

В спектрах оптического поглощения кристаллов фтористого лития с примесью окиси лития, измеренных до 8 эВ, наблюдается полоса поглощения с максимумом при 6,6 эВ (рис. 2.1) [259]. В спектре возбуждения обнаружены полосы при 6,4, и, возможно, 7,7 эВ. Спектр свечения состоит из одной полосы, максимум которой расположен при 2,7 эВ при возбуждении светом 6,4 и 7,7 эВ. С понижением температуры до 85 К максимум полосы свечения незначительно смещается в высокоэнергетическую сторону (менее чем на 0,03 эВ), что свидетельствует о «сильной» локализации оптических электронов центра свечения.

Центры свечения в кристаллах фтористого лития с примесью окиси лития имеют две компоненты времени затухания — «быструю» (в наносекундном диапазоне) и «медленную» (в микросекундном диапазоне) (рис. 2.2). Величины обеих компонент времени затухания растут с понижением температуры. Подобные темпера-

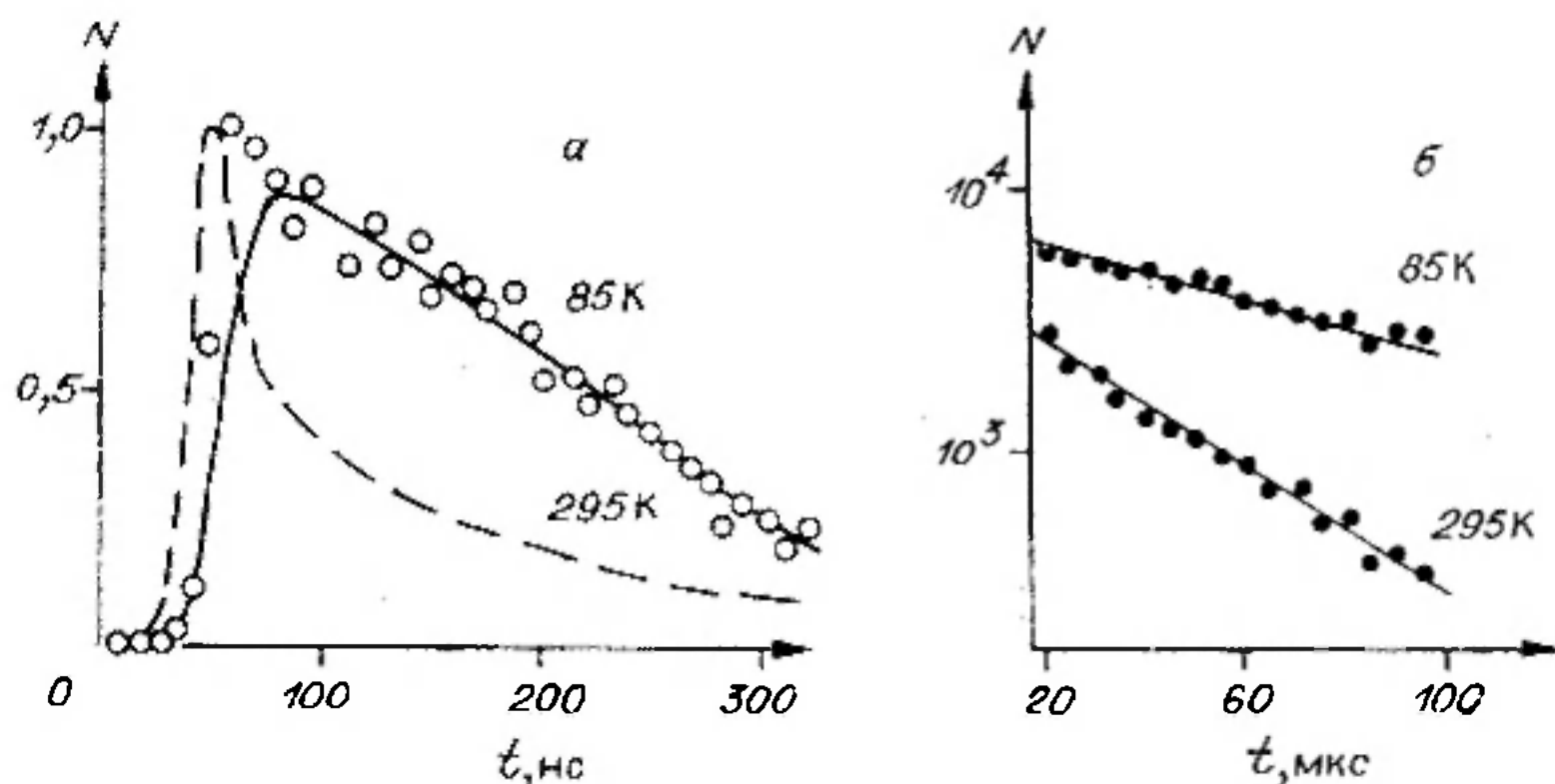


Рис. 2.2. «Быстрая» (а) и «медленная» (б) компоненты времени затухания свечения кристаллов $\text{LiF} : \text{Li}_2\text{O}$. Свечение возбуждалось при 6,25 эВ.

Сплошная кривая (а) рассчитана на основе формы возбуждающего импульса. Время затухания τ_1 — 35 нс и τ_2 — 86 мкс при 85 К. «Быстрая» компонента затухания при 295 К менее 5 нс, «медленная» — равна 85 мкс при 85 К и 35 мкс при 295 К.

турные зависимости времени затухания наблюдались в ЩГК с примесью ионов таллия [46]. Полученные результаты (см. рис. 2.2) можно объяснить существованием метастабильного уровня под излучательным. «Медленная» компонента времени затухания обусловлена термическими переходами электронов с метастабильных уровней на излучательные. Температурная зависимость «быстрой» компоненты времени затухания свидетельствует о том, что требуется некоторая энергия активации для перехода электрона с излучательного на метастабильный уровень.

Смена знака поляризации свечения указывает на наличие зарядокомпенсирующего дефекта, по всей вероятности, анионной вакансии, возле иона O^{--} . В кристаллах KCl и KBr существование зарядокомпенсирующего дефекта (анионной вакансии) определено по пику диэлектрических потерь. Экспериментальные результаты (см. рис. 2.1, 2.2) находятся в соответствии с моделью «внутриионных» переходов в ионах кислорода O^{--} . Ниже излучательного 3P_1 -уровня должен находиться метастабильный 3P_0 (или 3P_2)-уровень, электронные переходы на который приводят к существованию «медленной» компоненты времени затухания свечения. Величина «быстрой» компоненты времени затухания равна 35 нс при температуре 85 К. Расчетная сила осциллятора эмиссионного перехода равна 0,076, что также соответствует интеркомбинационным $^3P_1 - ^1S_0$ -переходам.

2.2. ПРИМЕСНЫЕ «ТИТАНОВЫЕ» ЦЕНТРЫ В LiF

Изучению титановых центров в кристаллах LiF посвящено незначительное количество работ, в основном вследствие того, что интенсивные полосы поглощения этих центров находятся в отно-

сительно труднодоступной области вакуумного ультрафиолета (энергия фотонов более 6 эВ). Ион Ti^{3+} имеет один электрон на d -оболочке и является представителем элементов первого переходного периода с незаполненной d -оболочкой. В кристаллическом поле октаэдрической симметрии пять вырожденных d -уровней иона Ti^{3+} расщепляются на две группы уровней: t_{2g} (три уровня) и e_g (два уровня). Величина расщепления $10 Dq$ для ионов Ti^{3+} около 2,5 эВ [288], и переходы $t_{2g} \rightarrow e_g$ должны находиться в видимой области, сила осциллятора запрещенных по четности переходов должна быть около 10^{-3} — 10^{-4} . В ряде кристаллов с примесью титана обнаружены интенсивные полосы поглощения в дальней ультрафиолетовой области, сила осциллятора для которых (10^{-1} —1) соответствует разрешенным дипольным переходам [125, 193, 288]. На этом основании эти полосы поглощения приписаны переходам с «переносом заряда» — разрешенным дипольным переходам, в которых электроны с $2p^6$ -уровней лигандов переходят на d -уровни титана.

2.2.1. Оптическое поглощение

Спектры оптического поглощения кристаллов фтористого лития с примесью титана содержат несколько полос. Многими исследователями наблюдалась полоса поглощения с максимумом при 6,2 эВ. Сила осциллятора этого перехода оценена как 0,23 [264] и 0,47 [125]. Обнаружена прямо пропорциональная зависимость между концентрацией титана во фтористом литии и величиной поглощения в максимуме полосы при 6,2 эВ [293] (рис. 2.3). Отмечены и более высокоэнергетические переходы с максимумами полос при 7,3 [125, 262], 8,0 [193] и 9,2 эВ [125] (рис. 2.4), по величине не уступающие полосе поглощения при 6,2 эВ. По-видимо-

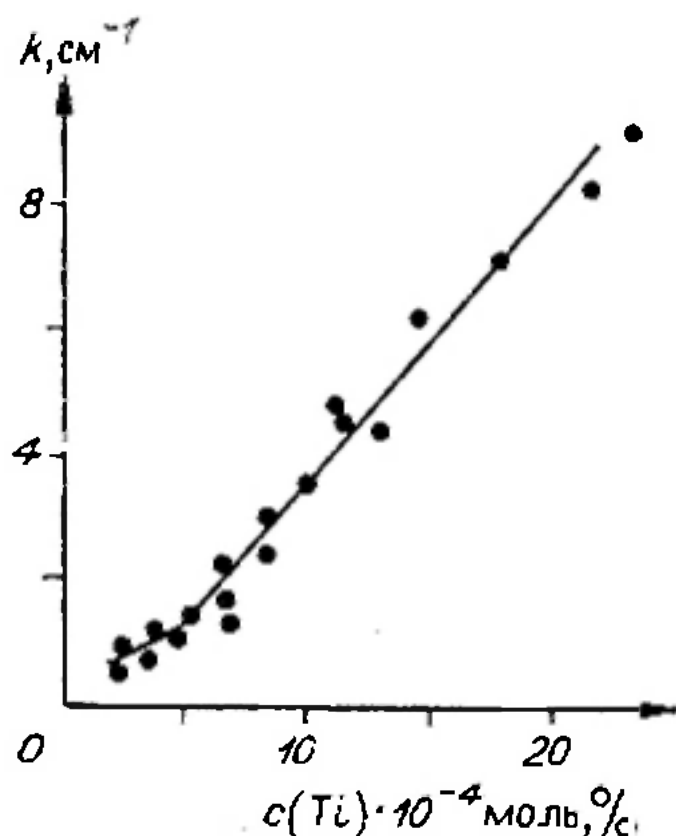


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента поглощения в полосе при 6,2 эВ от концентрации титана в кристаллах фтористого лития [264].

му, ВУФ полосы поглощения кристаллов $LiF : Ti$ относятся к полосам «переноса заряда». В кристаллах с относительно большой концентрацией титана (60 ppm [125] и 100 ppm [264]) наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом около

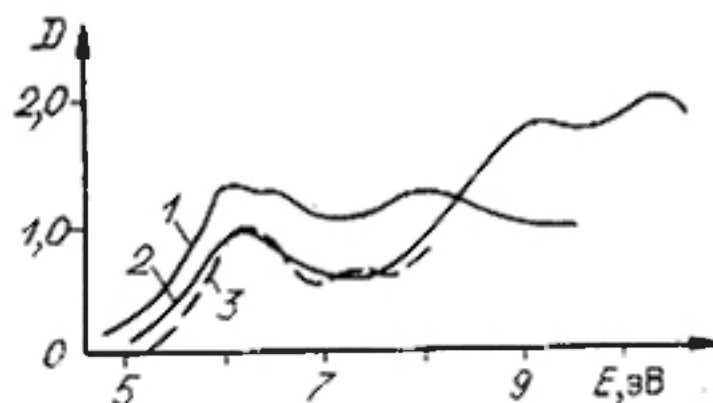


Рис. 2.4. Спектры поглощения кристаллов фтористого лития с примесью титана 1 [93], 2 [125], 3 [262] в области вакуумного ультрафиолета.

1,9 эВ и силой осциллятора 2×10^{-3} , которую авторы приписали $t_{2g} \rightarrow e_g$ -переходам в ионах Ti^{3+} . Следует отметить, что во всех исследованных кристаллах помимо титана содержалось значительное количество кислорода, поэтому соотносить полосы поглощения только с титаном без дополнительных данных, вероятно, нельзя. Эффективность вхождения титана в кристалл фтористого лития в значительной степени зависит от наличия в кристалле примеси кислорода или гидроксидов [293, 264]. Видимо, кислород или гидроксид является частью титановых центров [293]. Кроме того, в кристаллах с высоким содержанием титана (100 ppm) около 80% примеси находится в высокоагрегатном состоянии, как следует из измерений ионной проводимости [191].

Вопрос о зарядовом состоянии ионов титана в кристаллах фтористого лития нетривиальный. Как отмечалось, полоса поглощения с максимумом 1,9 эВ связывалась с присутствием ионов трехвалентного титана в кристаллах фтористого лития. Однако спектра ЭПР, характерного для ионов Ti^{3+} , при этом не регистрируется [125, 135]. Спектр ЭПР трехвалентного титана появляется только после рентгеновского или гамма-облучения кристаллов $LiF : Ti$ [135, 176]. Рассмотрим подробнее результаты исследований ЭПР и ДЭПР титановых центров во фтористом литии.

2.2.2. ЭПР ионов титана

После рентгеновского или гамма-облучения кристаллов фтористого лития с примесью титана (10 ppm) при температуре 4 К наблюдается анизотропный спектр парамагнитного поглощения, который легко отделяется от широкого сигнала F -центров [135]. Спектр описывается спин-гамильтонианом

$$H = g_{\parallel} B_z C_z + g_{\perp} (B_y S_y + B_x S_x), \quad (2.2)$$

где $S = 1/2$, ось симметрии направлена вдоль [111]. Рассчитаны $g_{\parallel} = 1,971$, $g_{\perp} = 1,815$. Наблюдаемый сигнал ЭПР приписан ионам Ti^{3+} по следующим соображениям:

а) сигнал не обнаружен в облученных «чистых» кристаллах;
 б) не зарегистрирована сверхтонкая структура сигнала ЭПР, следовательно, доминирующий изотоп должен иметь нулевой спин. Естественное содержание изотопов титана ^{47}Ti — 7,3% (ядерный спин 5/2) и ^{49}Ti — 5,5% (ядерный спин 7/2). Сигнал от этих изотопов, по-видимому, не будет регистрироваться, поскольку его интенсивность мала и ожидаемое сверхтонкое расщепление порядка ширины линии сигнала ЭПР от четных изотопов ^{46}Ti , ^{48}Ti , ^{50}Ti (общее содержание 87,2%);

в) величина и знак g и величина спина (1/2) соответствуют ионам Ti^{3+} в кристаллическом поле наблюдаемой симметрии;

г) относительно малая полуширина (4,5 мТ) и отсутствие ясной сверхтонкой структуры показывают, что примесь слабо взаимодействует с окружением. Ион с d -конфигурацией также слабо

взаимодействует с окружением вследствие того, что связи с окружающими ионами лигандов являются преимущественно π -связями.

Исследование ДЭЯР показало, что ионы Ti^{3+} сдвинуты из катионных узлов на $0,1-0,15R_0$ в $[111]$ направлениях (R_0 — анион-катионное расстояние).

Спектр ЭПР в кристаллах фтористого лития с примесью Ti после рентгеновского облучения дозой 10^6 Р также наблюдался при комнатной и азотной температурах [176]. Зарегистрирован сложный спектр парамагнитного поглощения с относительно широкими линиями. Спектр разложен на отдельные составляющие при помощи вычислительной машины. Авторы полагают, что неспаренный электрон иона Ti^{3+} может находиться как на $3d$ -, так и на $4s$ -уровнях, а также возле иона Ti^{3+} могут располагаться ионы O^{--} и анионные вакансии.

Таким образом, результаты исследований ЭПР фтористого лития с примесью титана доказывают, что ионы Ti^{3+} во фтористом литии образуются только после возбуждения кристалла ионизирующим излучением. До облучения ионы титана находятся, по всей видимости, в четырехвалентном состоянии; под воздействием ионизирующего излучения происходит реакция

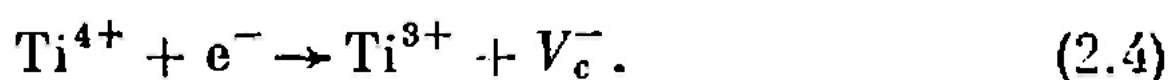


2.2.3. Фотолюминесценция $LiF : TiO_2$

Фотолюминесценция кристаллов $LiF : Ti$ при возбуждении светом из области полосы поглощения 6,2 эВ впервые наблюдалась Циммерманом и Джолсом [304]. При комнатной или более высоких температурах преобладала полоса излучения с максимумом 3,1 эВ, при азотных температурах появлялось также свечение в районе 2,4 эВ. Спектр возбуждения (измерен до 6,5 эВ) практически повторяет полосу поглощения.

В работе [262] исследованы действие рентгеновского облучения на фотолюминесценцию и поляризация свечения титановых центров в кристаллах $LiF : TiO_2$. При облучении $LiF : TiO_2$ меняется зарядовое состояние ионов титана и уменьшается интенсивность фотолюминесценции титановых центров. Поскольку изменение зарядового состояния титана может сопровождаться миграцией ионов, была изучена температурная зависимость уменьшения фотолюминесценции (см. рис. 2.5). Уменьшение фотолюминесценции около 140 К объясняется тем, что титановые центры свечения могут захватывать дырки [71]. При температурах около 140 К дырки во фтористом литии начинают интенсивно мигрировать и захватываются титановыми центрами. Это приводит к изменению зарядового состояния титана и уменьшению фотолюминесценции этих центров. Радиационное уменьшение фотолюминесценции титановых центров при температурах около 205 К, по всей видимости, связано с отходом катионных вакансий от них (рис. 2.5). Катионные вакансии во фтористом литии начи-

нают мигрировать при температурах около 220 К. В процессе рентгеновского облучения захват ионами Ti^{4+} электронов становится эффективным, когда он сопровождается отходом зарядокompенсирующих катионных вакансий:



Ранее на основе исследований ионной проводимости Джейн и Сутха [191] сделали вывод о том, что ионы титана в кристаллах фтористого лития связаны с катионными вакансиями [191]. Результаты [262] свидетельствуют о том, что катионные вакансии включены в состав титановых центров люминесценции.

Таким образом, в состав титановых центров люминесценции входят: ион Ti^{4+} в катионном узле, одна или несколько катионных вакансий [262], ионы кислорода или гидроксила [264, 293]. Вхождение ионов кислорода в состав центров люминесценции более вероятно, нежели ионов гидроксила, поскольку спектры возбуждения и свечения кристаллов $LiF : TiO_2$ и $LiF : Li_2O$ близки [259, 262].

В кристаллах фтористого лития с примесью окиси титана наблюдаются две полосы фотолюминесценции с максимумами 3,1 и 2,42 эВ при температуре 85 К [262] (рис. 2.6, 2.7). Центры люминесценции 3,1 эВ ориентированы по C_2 -осям кристалла. Свечение при 2,42 эВ имеет азимутальную зависимость степени поляризации, подобную зависимости для излучателей, ориентированных по C_2 -осям кристалла. Степень поляризации свечения с максимумом при 3,1 эВ не изменяется вплоть до 570 К, тогда как поляризация свечения с максимумом 2,42 эВ уменьшается при температурах выше 330 К (рис. 2.8). Высокая температурная устойчивость степени поляризации полос свечения позволяет сделать вывод о том, что в обоих случаях поляризация свечения обусловлена точечными дефектами в составе центров люминесценции.

Можно полагать, что титановый центр люминесценции состоит из иона Ti^{4+} , двух катионных вакансий и иона кислорода O^{--} . Высокоэнергетические полосы свечения в кристаллах фтористого лития и натрия с примесью TiO_2 по положению максимума и полуширине близки к полосе свечения ионов O^{--} в кристаллах с примесью окиси лития [259] и, по-видимому, также обусловлены электронными переходами в ионах кислорода O^{--} . Полоса свечения ионов кислорода O^{--} в кристаллах с примесью титана не

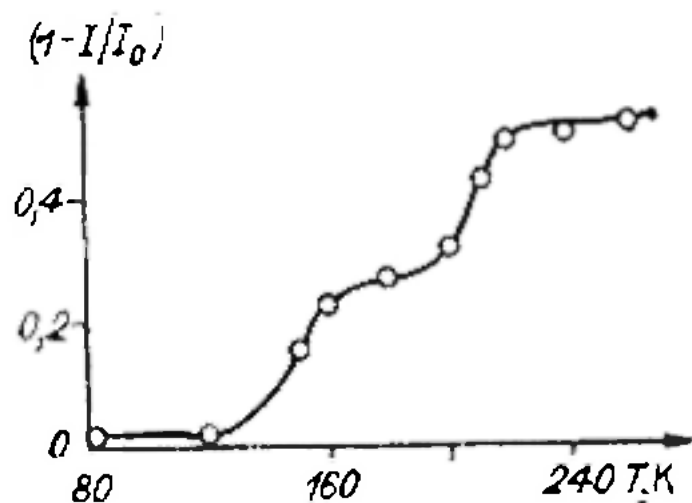


Рис. 2.5. Температурная зависимость уменьшения фотолюминесценции титановых центров в кристаллах $LiF : TiO_2$ под действием рентгеновского облучения.

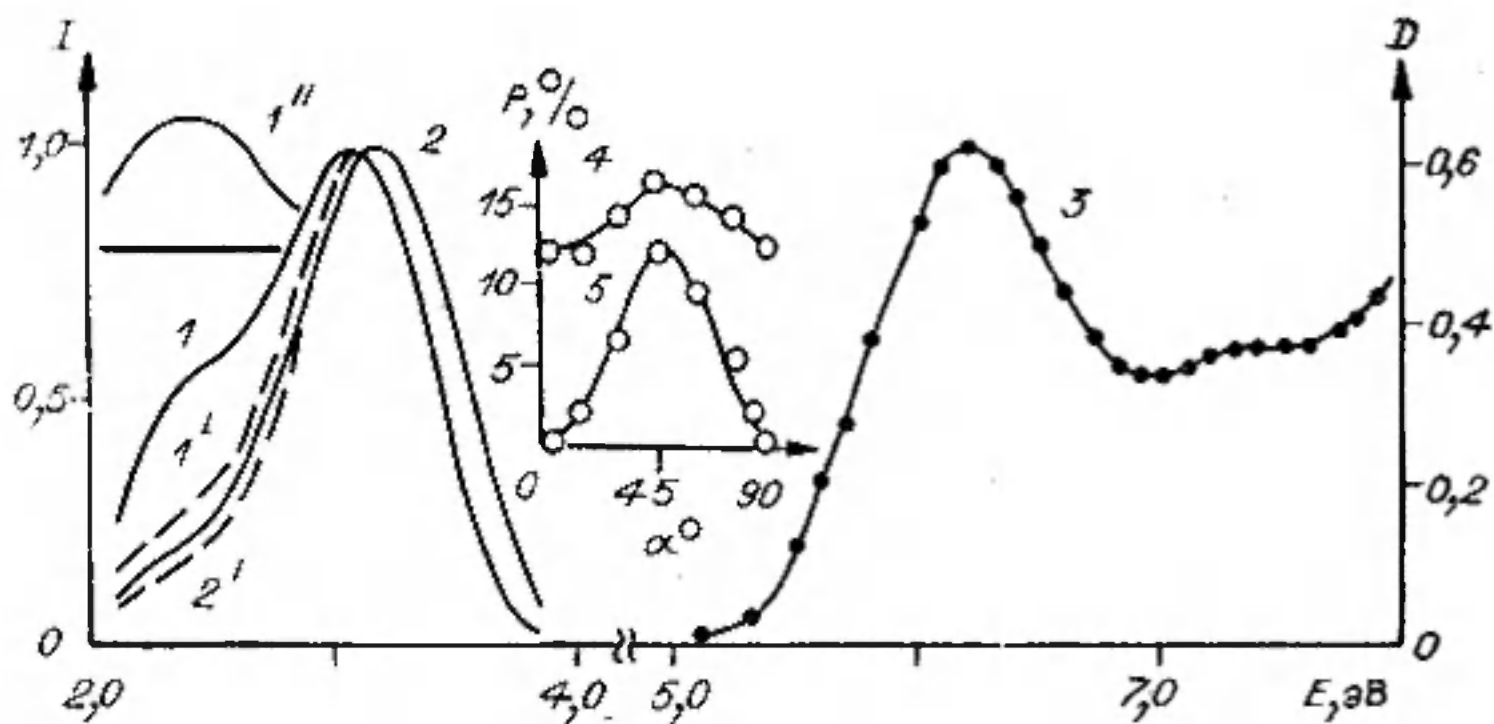


Рис. 2.6. Скорректированные спектры свечения (1, 2), поглощения (3) и азимутальные зависимости степени поляризации свечения при 2,42 эВ (4), 3,1 эВ (5) кристаллов $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ при 80 К (1, 1') и 295 К (2—5). Спектры свечения измерены при возбуждении светом 6,2 эВ (1, 2) и 7,2 эВ (1' 2'). Кривая (1'') — разность кривых (1) и (1').

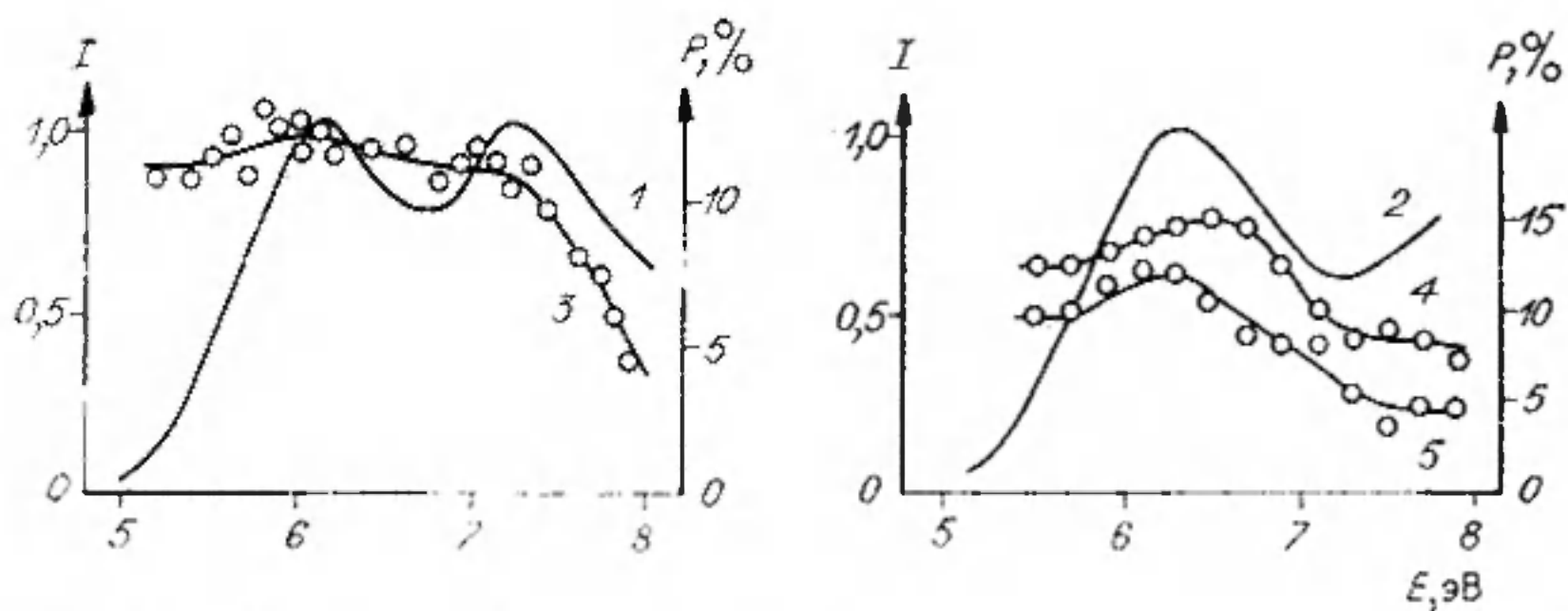


Рис. 2.7. Спектры возбуждения (1, 2) и поляризационные спектры (3—5) свечения 3,1 эВ (1, 3) и 2,42 эВ (2, 4, 5) кристаллов $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ при 295 К.

смещается при возбуждении в области первой полосы поглощения, т. е. излучательный уровень иона кислорода в $\text{Ti}^{4+}\text{O}^{--}2V_c^-$ -центре не расщеплен. Расщепление для 3T_1 (3P_1)-уровня иона O^{--} может отсутствовать только в случае расположения дефекта в направлении [111]. Вероятно, ион титана Ti^{4+} расположен в (nnn) узле решетки в направлении [111] от иона кислорода O^{--} (рис. 2.9 по оси 1). В настоящий момент невозможно решить, является ли тригональная поляризация ионов O^{--} в $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ только взаимодействием оптических электронов с ионом титана Ti^{4+} , как считалось в [262], или взаимодействием оптических электронов с тригональными (T_{2g}) колебаниями решетки.

Низкоэнергетические полосы свечения в кристаллах фтористого лития и натрия с примесью TiO_2 связаны с ионами титана Ti^{4+} . Они не наблюдаются в кристаллах с другими кислородсодержащими примесями. Уменьшение поляризации свечения при высоких температурах, по-видимому, обусловлено «вращением»

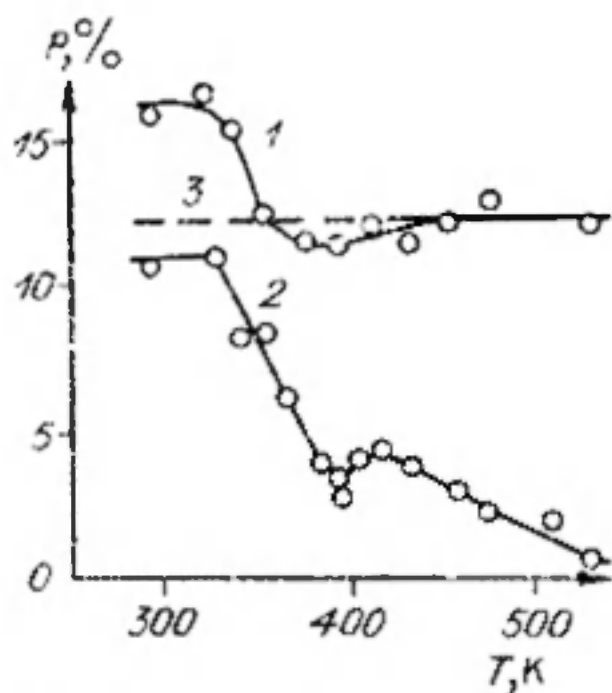


Рис. 2.8. Температурная зависимость степени поляризации свечения при 2,42 эВ (1, 2), 3,1 эВ (3) кристаллов $\text{LiF} : \text{TiO}_2$.

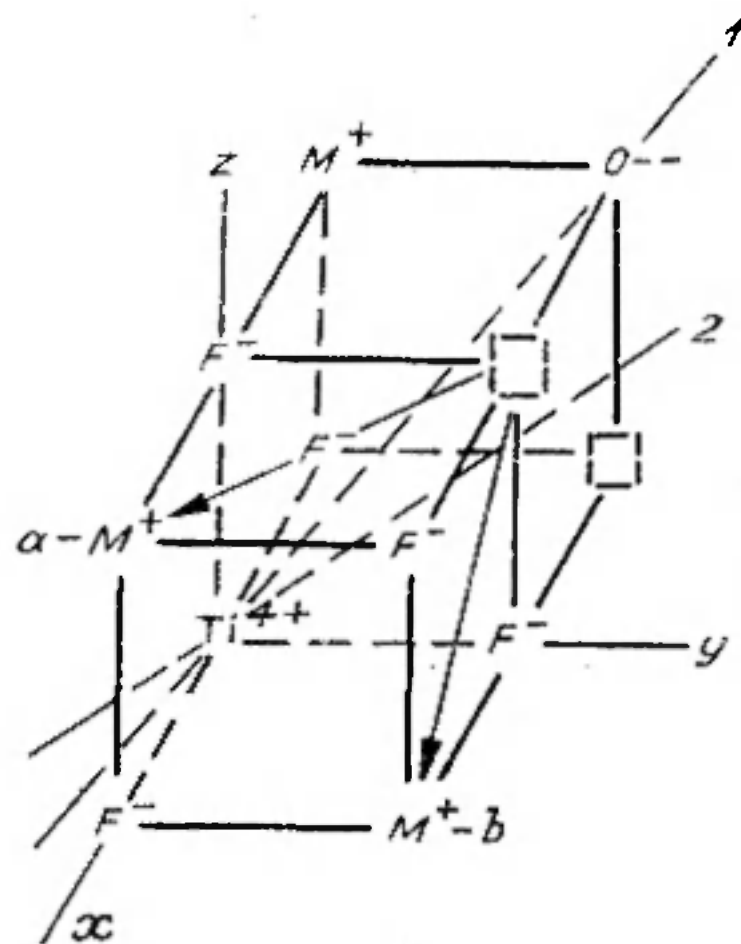


Рис. 2.9. Модель титанового центра свечения.

катионных вакансий вокруг иона титана (см. рис. 2.8). При температурах выше 330 К катионная вакансия начинает двигаться настолько быстро, что за время жизни электрона на излучательном уровне вакансия успевает перескочить в другой узел, вследствие чего поляризация свечения уменьшается. Электронные переходы в комплексе $(\text{TiF}_6)^{2-}$ совершаются с заполненных орбиталей лигандов на d -уровни иона титана и являются переходами с переносом заряда. Для таких переходов характерны широкие полосы поглощения и свечения, большой стоксовый сдвиг, сильное температурное тушение свечения. Тушение обусловлено уменьшением перекрывания орбиталей лигандов и центрального иона при термическом расширении кристалла. Все эти особенности спектров с переносом заряда характерны для низкоэнергетических полос свечения в $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ и $\text{NaF} : \text{TiO}_2$. Увеличение интенсивности свечения полос при понижении температуры от комнатной до азотной в 3—5 раз больше, чем для свечения O^{2-} ионов в кристаллах фтористого лития и натрия. Основное состояние системы как целое есть $^1A_{1g}$, а ближайшее возбужденное состояние $^1T_{1u}$.

Азимутальная зависимость степени поляризации свечения довольно необычна (см. рис. 2.6). Поскольку ион Ti^{4+} может смещаться из литиевого узла (подобно иону Ti^{3+} [135]), электростатически наиболее выгодным положением катионных вакансий оказываются узлы [011], [110], [101] (см. рис. 2.9). Осцилляторы полосы свечения 2,42 эВ при этом будут ориентированы по осям 2 (см. рис. 2.9). Азимутальная зависимость степени поляризации при такой ориентации излучателей для электростатического взаимодействия определена по методу Феофилова. Расчетная азимутальная зависимость степени поляризации при наблюдении «напросвет» совпадает с зависимостью для осцилляторов, ориен-

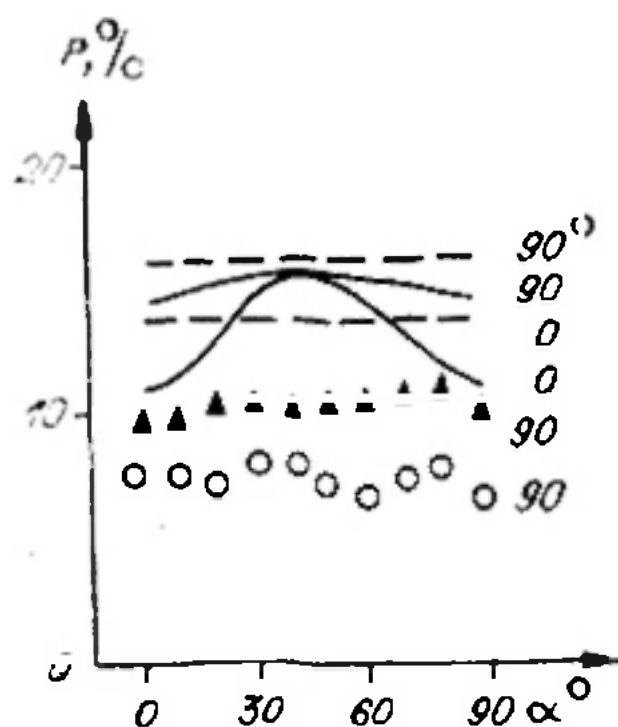


Рис. 2.10. Расчетные (линии) и экспериментальные азимутальные зависимости степени поляризации свечения при 2,2 эВ в $\text{NaF}:\text{TiO}_2$ (треугольники) и 2,42 эВ в $\text{LiF}:\text{TiO}_2$ (кружки).

Угол между направлением свечения и направлением возбуждающего света указан на рисунке. Штриховые линии показывают азимутальную зависимость для центров, в которых часть катионных вакансий перешла в узлы a , b (см. рис. 2.9).

тированных по C_2 -осям кристалла. Однако расчетная азимутальная зависимость степени поляризации свечения при наблюдении под 90° близка к прямой линии [262]. Теоретические результаты качественно согласуются с экспериментальными (рис. 2.10).

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что титановый центр люминесценции в кристаллах фтористого лития состоит из иона Ti^{4+} в катионном узле, иона O^{2-} в анионном узле и двух зарядокомпенсирующих катионных вакансий.

2.2.4. Примесные титановые центры в кристаллах и стеклах

Все полосы свечения, поглощения и возбуждения титановых центров в кристаллах фтористого натрия сдвинуты на 0,2 эВ в низкоэнергетическую сторону по отношению к полосам центров в кристаллах фтористого лития (рис. 2.11) [262]. Азимутальные зависимости степени поляризации свечения в обоих кристаллах также подобны. Все это позволяет считать, что титановые центры свечения в кристаллах фтористого лития и натрия имеют одинаковую природу [262].

Люминесценция титанатных групп, в которых центральный ион окружен четырьмя, пятью или шестью ионами кислорода, — хорошо известное явление. Оптические переходы относятся к переходам с «переносом заряда» [133]. Вероятность излучательных переходов и время затухания люминесценции очень чувствительны к положениям окружающих ионов кислорода. Полосы свечения и возбуждения титанатных групп обычно имеют большую полуширину и стоксовый сдвиг около 2 эВ [133]. В гамма-облученных кордиеритовых стеклах с примесью титана обнаружен сигнал ЭПР, который приписан ионам трехвалентного титана, находящимся в тетрагонально-искаженных октаэдрах из ионов кислорода [285], т. е. под действием облучения ионы четырехвалентного титана захватывают электроны и преобразуются в ионы трехвалентного титана (подобно тому, как это происходит в кристаллах фтористого лития [135]).

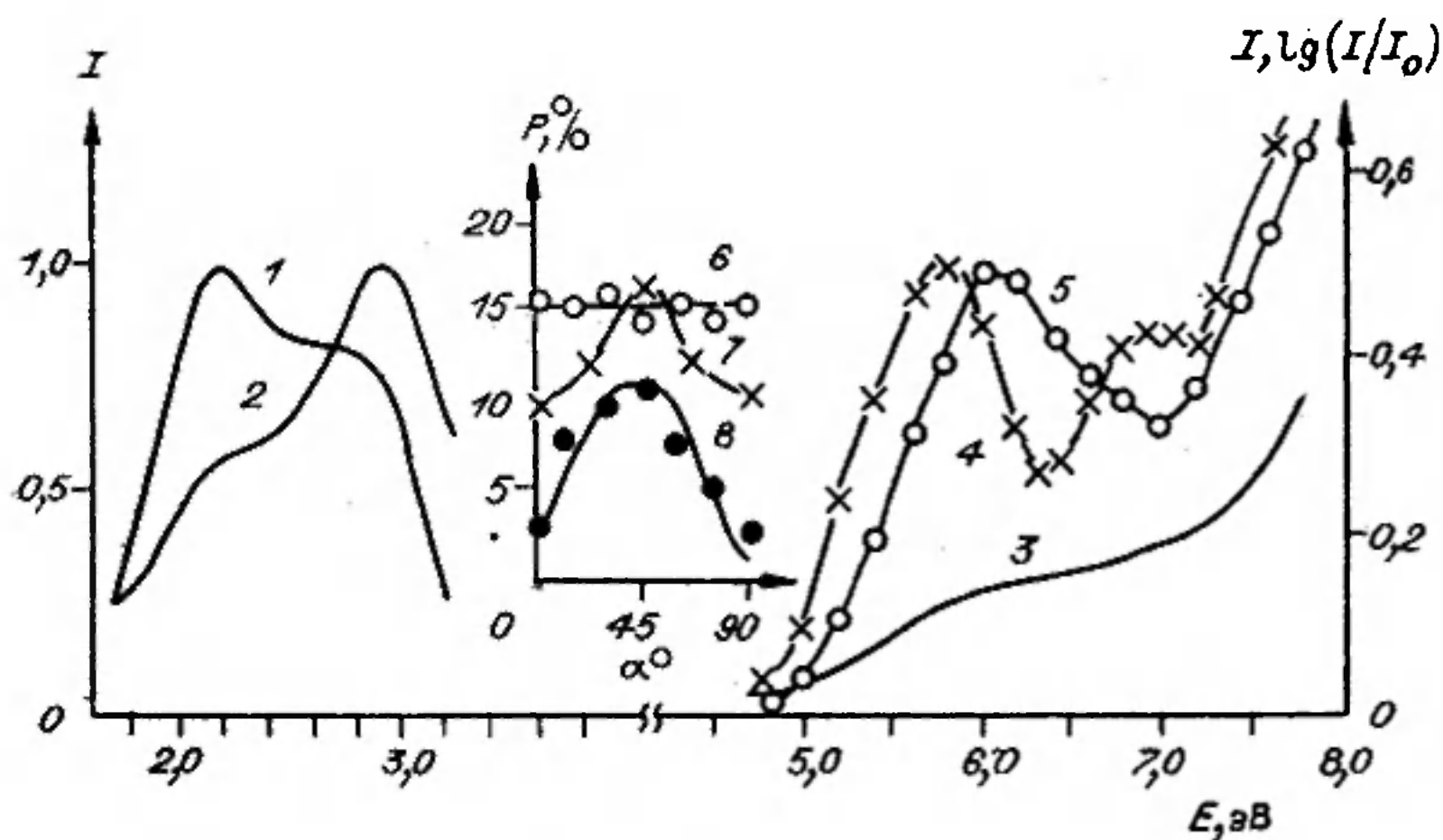


Рис. 2.11. Скорректированные спектры свечения (1, 2), поглощения (3), возбуждения (4, 5) и азимутальная зависимость степени поляризации свечения при 2,2 эВ (6, 7) и 2,95 эВ (8) кристаллов $\text{NaF}:\text{TiO}_2:\text{MgF}_2$ при температурах 80 (1), 200 (7) и 295 К (2—6, 8).

Спектры свечения измерены при возбуждении светом 5,8 эВ, спектры возбуждения — для 2,2 эВ (4) и 2,95 эВ (5) свечения.

2.3. ПРИМЕСНЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ ЦЕНТРЫ

Кремниевые центры в $\text{LiF}:\text{Si}$ исследовались методом ЭПР в работе [109а]. После облучения кристаллов наблюдался спектр ЭПР трехвалентного кремния. В [59] показано, что при облу-

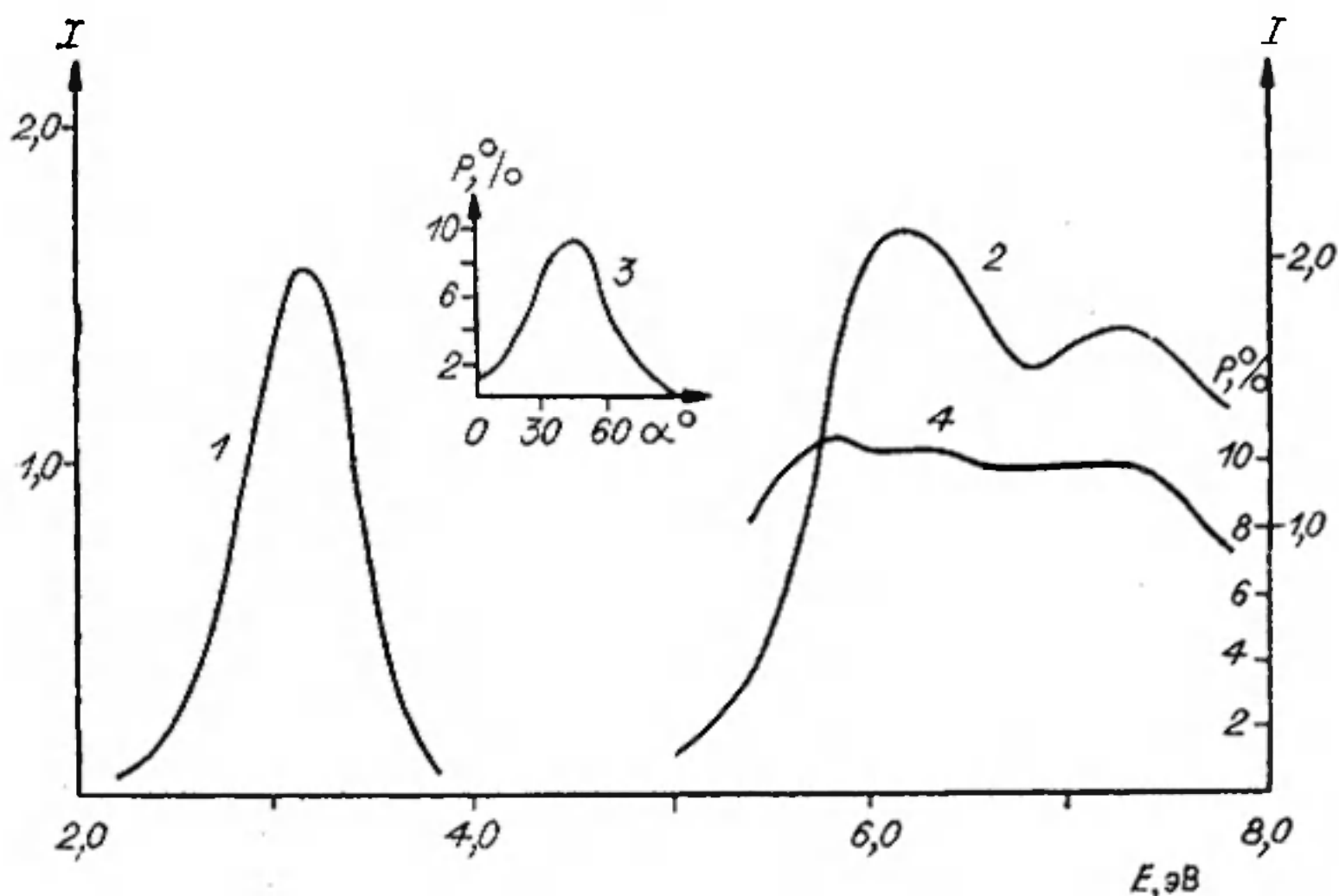


Рис. 2.12. Скорректированные спектры свечения (1), возбуждения (2), поляризации (под углом 0° (4)) и азимутальная зависимость степени поляризации свечения (3) кристаллов $\text{LiF}:\text{SiO}_2$ при 295 К.

цеппи кремниевые центры могут захватывать как электроны, так и дырки.

Фотолюминесценция кристаллов $\text{LiF} : \text{SiO}_2$ возбуждается в ВУФ-области с максимумами полос возбуждения 6,2 и 7,2 эВ (рис. 2.12). В спектре люминесценции как при комнатной, так и при азотной температуре наблюдается одна полоса с максимумом 3,15 эВ. Азимутальная зависимость поляризации люминесценции показывает, что центр ориентирован по C_3 -осям кристалла, как и центры люминесценции при 3,1 эВ в $\text{LiF} : \text{TiO}_2$.

Сопоставление результатов исследования кремниевых и титановых центров позволяет сделать вывод, что кремниевый центр люминесценции состоит из Si^{4+} и O^{2-} , а свечение при 3,15 эВ связано с ионами O^{2-} . Ион кислорода находится в анионном узле решетки в направлении [111] от иона кремния, и центр свечения ориентирован по C_3 -осям кристалла.

ГЛАВА 3

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF

Необходимой стадией термостимулированных рекомбинационных процессов является передача центрам свечения энергии, запасенной кристаллом при воздействии ионизирующим излучением. В связи с этим целесообразно рассмотреть особенности рентгенолюминесценции в кристаллах LiF . В данной главе кратко рассмотрим туннельную и собственную рекомбинационную люминесценцию ШГК и механизм возбуждения активаторной люминесценции в $\text{LiF} - \text{TiO}_2$.

3.1. $V_K + e$ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ШГК

Из работ Каблера [200], Мюррея и Келлера [238] известно, что низкотемпературная рекомбинационная люминесценция в щелочно-галогидных кристаллах является собственной и не зависит от примесей. Изучением поляризованного свечения они показали, что люминесценция осуществляется через возбужденное состояние, характерное для V_K -центров со слабо связанным электроном. Мюррей и Келлер обнаружили, что люминесценция с одним и тем же спектром возбуждается ионизирующей радиацией, рекомбинацией $V_K + e^-$ и прямым межзонным возбуждением.

Во многих ШГК рекомбинационная собственная люминесценция состоит из двух широких полос с различными свойствами. Люминесценция в коротковолновой полосе поляризована параллельно оси X_2^- -молекулярного иона и поэтому названа σ -полосой [200, 238]. Время жизни σ -перехода мало (порядка 10^{-8} с) [115].

Люминесценция в длинноволновой полосе поляризована перпендикулярно оси X_2^- -молекулы и обозначена как π -полоса. Время жизни π -перехода относительно велико (от 10^{-7} до 10^{-8} с) и уменьшается с увеличением атомного номера аниона [91]. Каблер и Паттерсон [199] предположили, что π -полоса образуется при переходе электрона из возбужденного $^3\Sigma_u^+$ (смешанного с $^1\Pi_u$) в основное $^1\Sigma_g^+$ состояние, а σ -полоса: $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$. Тепловое тушение π -полосы начинается в основном при температурах ниже температуры делокализации V_K -центров и осуществляется, по видимому, путем безызлучательных переходов в молекуле X_2^{2-} [255]. Для объяснения наличия σ -полосы модель X_2^{2-} оказывается недостаточной, необходимо учитывать переходы заряда на ближайшие катионы [115].

В ЩГК, активированных одновалентными и двухвалентными катионами, в области делокализации дырок растут полосы свечения, смещенные относительно собственных σ - и π -полос. Предполагается, что они обусловлены свечением $V_K + e^-$ около возмущающих катионов [186, 187]. Показано, что с ростом потенциала ионизации примесного одновалентного катиона растет возмущение молекулы X_2^{2-} [185]. Для примесных двухвалентных катионов Икейя [186] обнаружил четыре дополнительные полосы рентгенолюминесценции. Им предложены следующие механизмы свечения в полосах.

П е р в а я полоса (5,0 эВ в NaCl) очень близка к σ -полосе, отчетливо наблюдается для примесей с большим первым ионизационным потенциалом. Поэтому свечение в ней может возникать вследствие σ -переходов в (X_2^{2-}) , возмущенных либо Me^{+-} , либо Me^{++} -ионом.

В т о р а я полоса (4,0 в NaCl), интенсивность которой увеличивается закалкой кристаллов от высоких температур; возможно, это σ -полоса, возмущенная Me^{++} или $Me^{++}V_c^-$.

Т р е т ь я — очень близка к π -полосе и образуется в кристаллах NaCl с Li^+ - или V_a^+ -центрами, действующими как электронные ловушки [184]. Поскольку эта полоса наблюдается для катионов с высоким ионизационным потенциалом, вполне вероятно, что она обусловлена рекомбинацией V_K с электроном, туннелировавшим с $Me^+V_c^-$ -центра.

Ч е т в е р т а я полоса наблюдается в кристаллах со всеми двухвалентными катионами, максимум ее почти не зависит от сорта примеси, вероятно, она обусловлена рекомбинацией $V_K + e^-$.

Рентгенолюминесценция кристаллов фтористого лития при температуре жидкого гелия характеризуется двумя полосами: коротковолновой 5,6 эВ и длинноволновой 3,4 эВ [143]. В кристаллах, активированных магнием и таллием, эти полосы не элементарны [143, 255]. Обе полосы уменьшаются при нагреве до температур жидкого азота. В $LiF : Mg$ и $LiF : Tl$ наблюдается длительная фосфоресценция в полосе 5,6 эВ, которая не зависит от

температуры до 77 К. После оптической ориентации V_k -центров свечение в полосе 5,6 эВ поляризуется вдоль [011] направления (σ -поляризация). Предполагается, что наблюдаемая фосфоресценция обусловлена туннельной рекомбинацией электрона из ловушки с соседним V_k -центром [143]. Полосы свечения 5,6 и 3,4 эВ в чистом LiF, по-видимому, обусловлены рекомбинацией $V_k + e^-$ [143, 255]. Увеличение температуры сдвигает максимум коротковолнового свечения до 5,0—4,5 эВ. В области делокализации дырок (130—140 К) эта полоса сильно увеличивается. По-видимому, она обусловлена свечением $V_k + e^-$ [88, 287] или $V_k + e^-$ -свечением около анионной вакансии (α -люминесценция) [103].

3.2. ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЩГК

Изучению туннельной люминесценции в ЩГК в последнее время уделяется большое внимание. Это обусловлено, во-первых, тем, что туннельные рекомбинации играют существенную роль в процессе образования радиационных дефектов (как эффективный канал рекомбинации образовавшихся пар дефектов), во-вторых, туннельная люминесценция наблюдается во всех диффузионно-контролируемых процессах в ЩГК [21]. Следует заметить, что во многих случаях термостимулированная люминесценция включает диффузию одного из партнеров.

Вероятность туннельной рекомбинации в единицу времени экспоненциально убывает с расстоянием, что можно записать в виде

$$p(R) = p_0 \exp(-R/R_0), \quad (3.1)$$

где p_0 и R_0 — константы. Кинетика затухания туннельной люминесценции в ЩГК описывается формулой Беккереля:

$$I(t) = I(t_0)/(1 + bt)^m. \quad (3.2)$$

Затухание туннельной люминесценции определяется начальным распределением туннелирующих пар электронно-дырочных центров по расстояниям между партнерами. Считая распределение пар электронно-дырочных центров случайным, авторы [137] получили

$$tI(t) = C - (t/t_0) \ln [1 + (t/t_0)], \quad (3.3)$$

где t_0 — время возбуждения кристалла. Наблюдаемая кинетика затухания туннельной люминесценции в KCl:Ag и KCl:Tl хорошо описывается уравнением (3.3) [137].

В работе [25] поставлена обратная задача — получить распределение пар электронно-дырочных центров по расстояниям, основываясь на экспериментальной кривой затухания туннельной люминесценции. Для интерпретации кинетику туннельной люминесценции удобнее представить в виде парциальных светосумм S_a от времени, S_a измеряется в логарифмически растущих интерва-

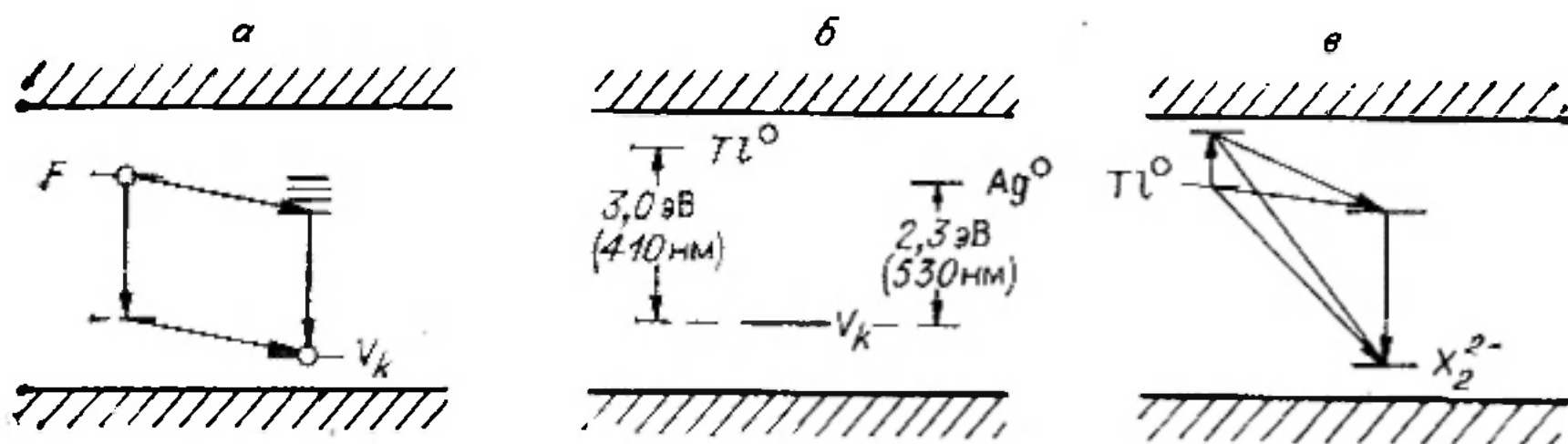


Рис. 3.1. Схемы электронных переходов между электронными и дырочными центрами в ЩГК [21].

лах времени (t/a , at , где $a > 1$). В этом случае S_a от t отображает искомую функцию плотности распределения партнеров по расстояниям.

Вероятность туннельной рекомбинации в парах $Me^0 \dots V_k$ является анизотропной и имеет наибольшее значение для атомов примеси, расположенных на молекулярной оси V_k -центра. Повидимому, вследствие этого туннельная люминесценция поляризована вдоль молекулярной оси V_k -центра [137]. Анизотропный характер туннельной рекомбинации проявляется и в том, что затухание люминесценции при $t \sim 10^{-4}$ с в $KCl : Ag$ и $NaCl : Ag$ не описывается законом Беккереля [279].

Существует несколько альтернативных схем переходов между F - и V_k -центрами. Из них наиболее вероятны следующие [21] (рис. 3.1).

1. Электронные уровни орбиталей галоида рядом с F -центром сдвинуты вверх и образуют локальные состояния в запрещенной зоне. Электронный переход с этого уровня на V_k -центр образует экситон рядом с анионной вакансией.

2. Электрон F -центра туннелирует на возбужденное состояние X_2^{2-} , затем происходит передача энергии на возбуждение локализованного экситона (см. рис. 3.1, а).

В работе [137] предполагается, что энергия фотонов, испускаемых в результате туннельной рекомбинации в парах $Me^0 \dots V_k$, равна разности между энергетическими уровнями Me^0 - и V_k -центров в запрещенной зоне (см. рис. 3.1, б). Оценка энергетических уровней Ag^0 , Tl^0 и V_k в запрещенной зоне KCl не противоречит этому предположению [137]. Авторы [137] также считают, что в процессе туннельной рекомбинации в парах $Ag^0 \dots V_k$ и $Tl^0 \dots V_k$ в KCl не образуется автолокализованный экситон. Во-первых, туннельная люминесценция $Me^0 \dots V_k$ в KCl поляризована вдоль молекулярной оси V_k -центра, тогда как экситонное свечение поляризовано перпендикулярно оси. Во-вторых, температурное тушение экситонного свечения в KCl начинается около 20 К, в то время как интенсивность туннельной люминесценции не зависит от температуры в интервале 4,2—77 К [137].

В работе [49] наблюдалась люминесценция, возникающая при туннелировании электрона с возбужденного Tl^0 на V_k -центр.

Спектр свечения в этом случае практически совпадает со спектром туннельной люминесценции в парах $Tl^0 \dots V_k$. Следовательно, в обоих случаях туннельная рекомбинация протекает через образование одного и того же промежуточного возбужденного состояния X_2^{2-} -центра, т. е. через образование автолокализованного экситона, возмущенного присутствием поблизости активатора (см. рис. 3.1, в).

3.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ И ПОЛОЖЕНИЯ МАКСИМУМОВ ПОЛОС РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В LiF

В спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) при 60 К в LiF : Mg и «чистых» LiF наблюдаются две полосы свечения: 5,2 (а) и 3,2 эВ (б) (рис. 3.2). При повышении температуры до 100 К их интенсивность падает (рис. 3.3, 3.4). При дальнейшем повышении температуры на кривой температурной зависимости рентгенолюминесценции наблюдаются максимумы РЛ при 140—150, 260—270, 360—380 К (см. рис. 3.3, 3.4).

В работе [255] показано, что температурное тушение полосы $V_k + e^-$ -свечения во многих кристаллах начинается при температурах много ниже температуры миграции дырок и сопровождается уменьшением времени жизни $(X_2^{2-})^*$ -состояния. Этот процесс можно понимать как внутреннее тушение в молекуле $(X_2^{2-})^*$. В кристаллах LiF свечение в полосах 5,6 и 3,4 эВ сильно уменьшается в интервале 5—77 К (точная температура начала тушения неизвестна) [143]. В наших экспериментах интенсивность полос $V_k + e^-$ -свечения с повышением температуры от 60 до 100 К падает, а их максимум смещается в длинноволновую сторону (этот эффект сильнее выражен в «чистых» LiF (см. рис. 3.2—3.4).

Автолокализованные дырки в LiF начинают мигрировать выше 113 К [139], и вполне вероятно, что максимум РЛ при 140—150 К

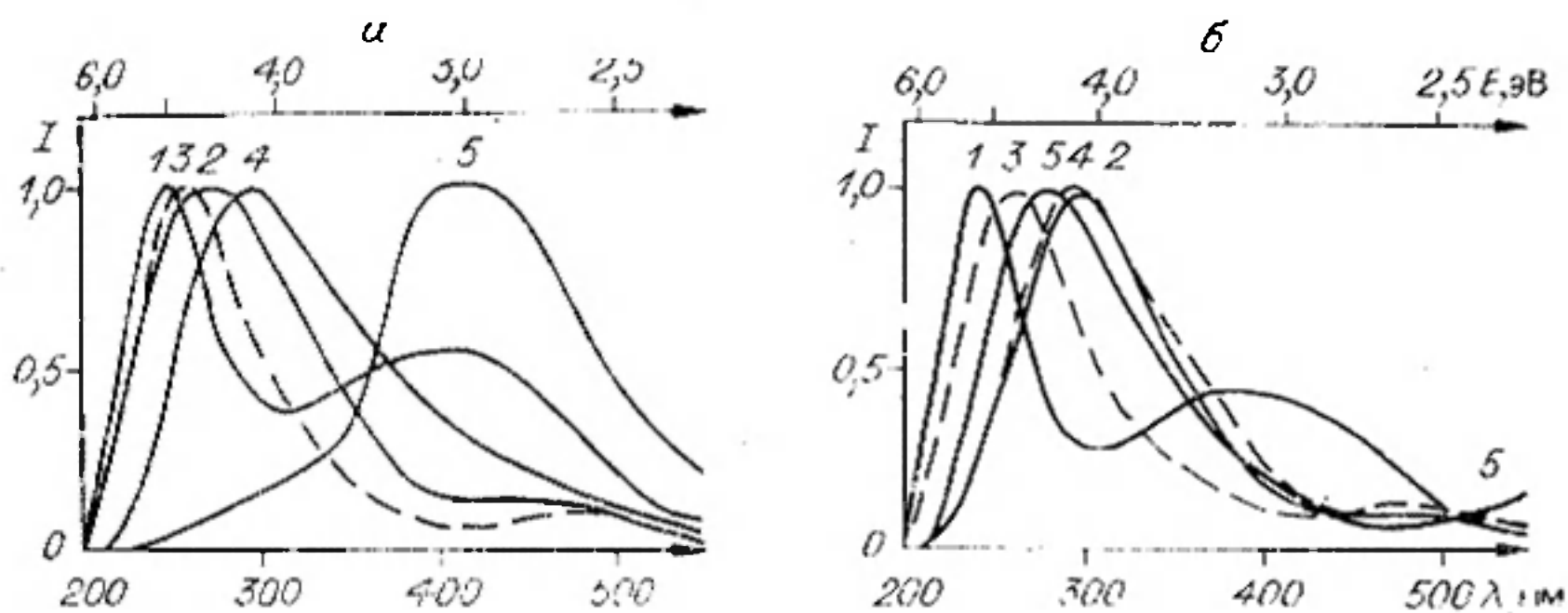


Рис. 3.2. Нормированные спектры РЛ LiF : Mg (а) и «чистых» LiF (б) при температурах (К):

1 — 63, 2 — 100, 3 — 140, 4 — 275, 5 — 422.

связан с миграцией дырок к электронным центрам. При этом длительность послесвечения, обусловленная миграцией дырок, будет на несколько порядков превышать длительность собственного $V_k + e^-$ -свечения. Вклад, вызванный миграцией дырок, в общую РЛ можно определить по кривым затухания или разгорания. Начальный резкий скачок будет обусловлен рекомбинацией зонных электронов с дырками, а дальнейшее медленное изменение — миграцией дырок к электронным ловушкам. Вклад, связанный с миграцией дырок, определен по кривым затухания (см. рис. 3.3, 3.4).

Свечение в пике 140—150 К в основном обусловлено миграцией дырок. Вклад их в общее свечение начинает расти при температурах выше 100 К в кристаллах $\text{LiF} : \text{Mg}$ и выше 120 К в «чистых» LiF . Разница в температурах объясняется, по-видимому, разной длиной пути дырки к электронному центру. Основными электронными центрами, наведенными при этих температурах рентгеновским излучением, являются F -центры в «чистых» LiF и $\text{Mg}^+V_a^+V_c^-$ -центры в $\text{LiF} : \text{Mg}$. Одновременно с ростом вклада мигрирующих дырок в общее свечение начинает смещаться максимум полосы свечения в коротковолновую сторону.

Для интерпретации температурной зависимости положения максимумов полос РЛ (см. рис. 3.2—3.4) необходимо выделить полосы свечения, соответствующие рекомбинациям между различными дефектами. Для решения этой задачи мы изучали туннельную люминесценцию, ТСЛ и вспышку рептеполиминесценции в кристаллах LiF .

Кинетика затухания и спектр туннельной люминесценции измерены после облучения кристаллов при 125 К и охлаждения их до 80 К. Кинетика люминесценции хорошо описывается уравнением (3.2), что свидетельствует об ее туннельном характере (рис. 3.5). Спектр туннельной люминесценции характеризуется полосами при 4,9 и 2,65 эВ (рис. 3.6). В процессе рентгеновского облучения при 80 К в кристалле образуется несколько магниевых электронных центров (см. главу 1). Поэтому наблюдаемая туннельная люминесценция обусловлена совокупностью электропно-дырочных рекомбинаций около различных дефектов. Вклад в интенсивность люминесценции каждого вида электропных центров будет увеличиваться с увеличением их концентрации. Поскольку концентрация $\text{Mg}^+V_a^+V_c^-$ -центров в несколько раз больше концентрации других магнитных центров, можно предположить, что наблюдаемый спектр свечения (см. рис. 3.6) в основном обусловлен туннельными рекомбинациями в парах $\text{Mg}^+V_a^+V_c^- \dots V_k$.

После рептегеновского облучения при температурах ниже 100 К кристаллы $\text{LiF} : \text{Mg}$ обладают длительным послесвечением со спектром свечения, практически совпадающим со спектром туннельной люминесценции (см. рис. 3.6). Кинетика затухания послесвечения не описывается уравнением Беккереля (3.2), ее можно представить в виде суммы экспонент, что указывает на термо-

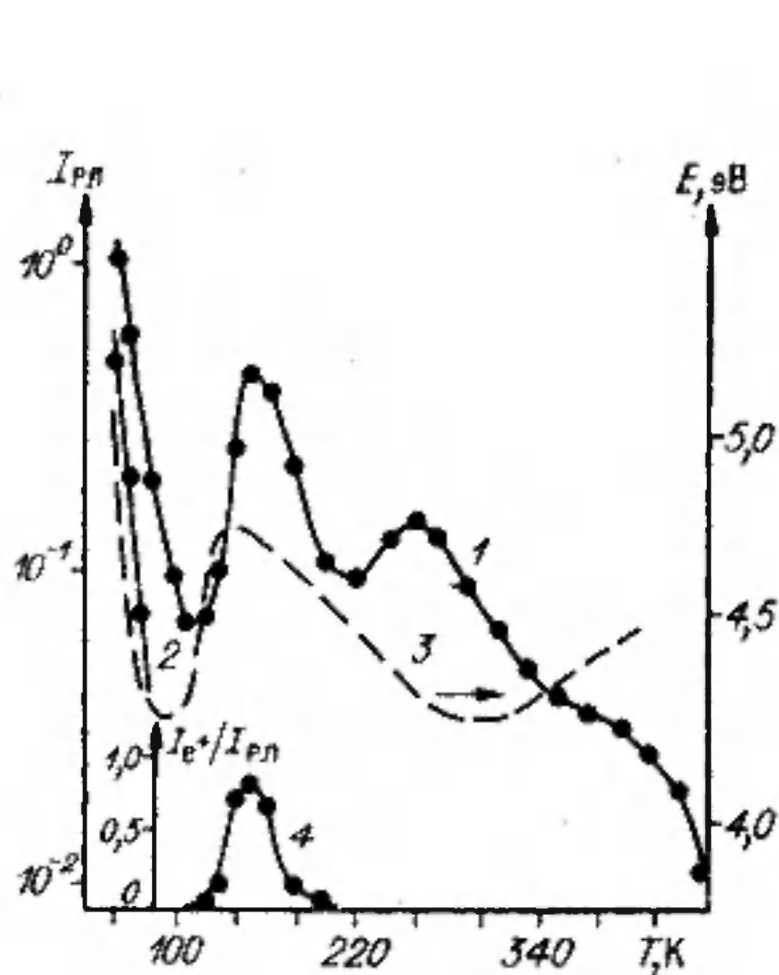


Рис. 3.3. Температурная зависимость светосуммы (1) и положения максимума (3) коротковолновой и интенсивности длинноволновой (2) полос экситонного свечения в «чистых» LiF; 4 — вклад в интенсивность РЛ, обусловленный миграцией дырок.

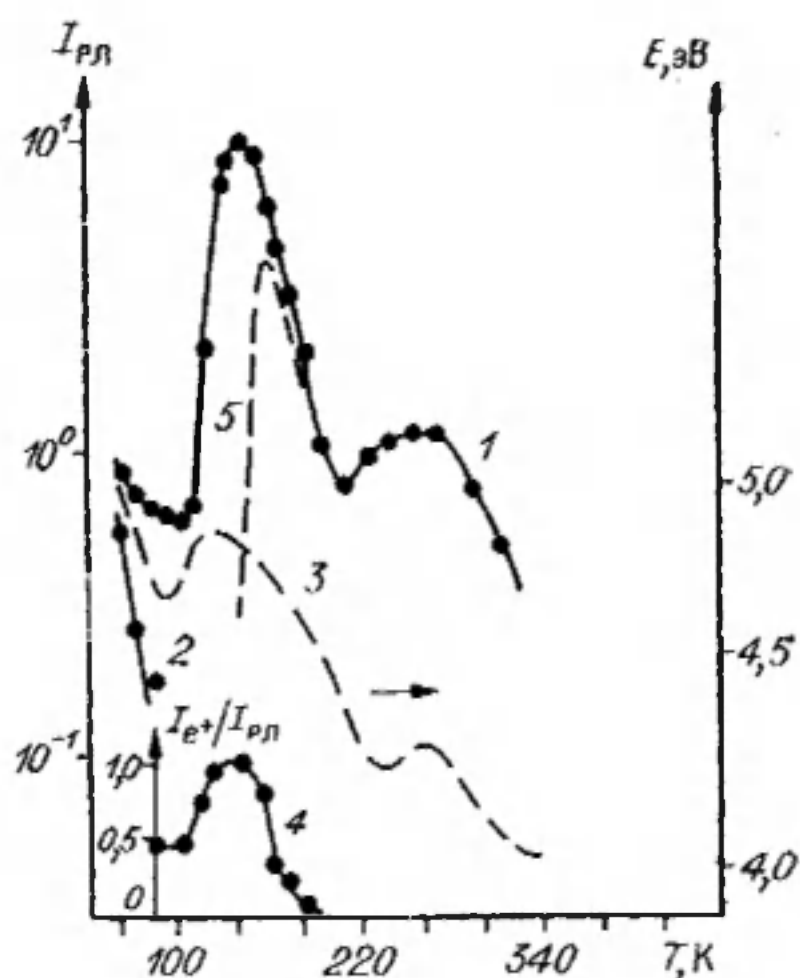


Рис. 3.4. Температурная зависимость светосуммы (1) положения максимума (3) коротковолновой и интенсивности длинноволновой (2) полос экситонного свечения в LiF:Mg; 4 — вклад в интенсивность РЛ, обусловленный миграцией дырок; 5 — интенсивность РЛ после вычитания вклада мигрирующих дырок из общего свечения.

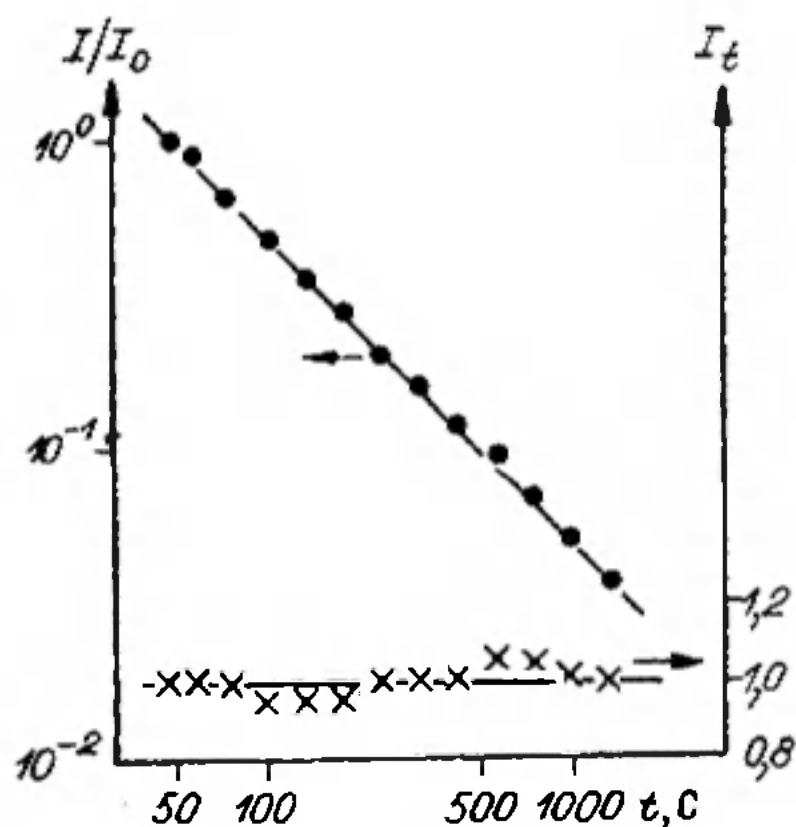


Рис. 3.5. Кинетика затухания люминесценции кристаллов LiF:Mg при 80 К после их рентгеновского облучения при 125 К в течение 10 с.

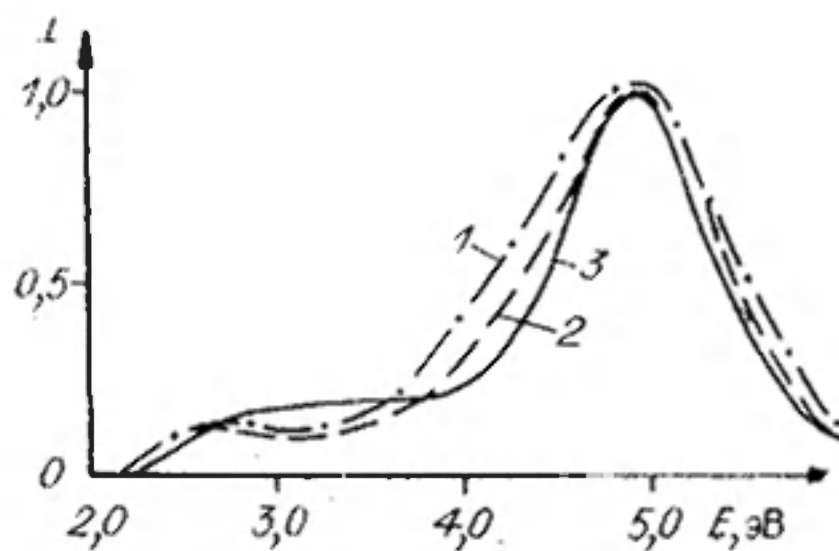


Рис. 3.6. Спектры туннельной люминесценции (1) и послесвечения (2, 3) кристаллов LiF:Mg при 80 К (3) — кристалл предварительно облучен при 77 К и нагрет до 400 К для образования $Mg^+V_{\text{Li}}^+V_{\text{F}}^-$ -центров.

стимулированный характер затухания. Поскольку спектр послесвечения отличается от спектра рентгенолюминесценции при 80 К и совпадает со спектром туннельной люминесценции, можно полагать, что послесвечению также возникает в результате туннельных рекомбинаций. Этому могут предшествовать либо термическое освобождение электронов из мелких ловушек и захват на ловушки поблизости от V_K -центров (большая вероятность повторных захватов), либо термоактивированные скачки V_K -центров в зону эффективных туннельных рекомбинаций.

Для того чтобы выделить полосы свечения $Mg^+V_a^+V_c^- \dots V_K$ на фоне других туннельных рекомбинаций, в кристалле предварительно создавали высокую концентрацию $Mg^+V_a^+V_c^-$ -центров, а затем измеряли спектр его послесвечения при 80 К. Полученный спектр характеризуется теми же полосами свечения, что и спектр туннельной люминесценции (полосы при 4,9 и 2,65 эВ), и дополнительной полосой в интервале 3,0—3,5 эВ. Последняя обусловлена образованием дырочных активаторных центров. Таким образом, можно полагать, что туннельная рекомбинация в парах $Mg^+V_a^+V_c^- \dots V_K$ характеризуется полосами свечения при 4,9 и 2,65 эВ.

Полосы свечения $V_K + F$ — 4,7 и 2,6 эВ определены по спектрам РЛ и ТСЛ «чистых» LiF в интервале температур 140—150 К. При нагревании облученных кристаллов LiF : Mg в интервале 110—150 К разрушаются V_K , F и электронные магниевые центры окраски (см. главу 4). Следовательно, полосы 4,85 и 2,6 эВ рентгенолюминесценции при 140 К в этих кристаллах обусловлены рекомбинацией V_K с магниевыми и F -центрами. Рост интенсивности РЛ в интервалах 100—140 К в LiF : Mg и 120—150 в «чистых» LiF обусловлен миграцией дырок к электронным центрам и рекомбинацией с ними.

В процессе миграции дырки могут закрепляться у катионных вакансий, образуя термически более устойчивые V_F -центры [202]. При использовании импульсного нагрева (с двухминутной выдержкой при постоянной температуре) образование V_F -центров происходит в интервале температур 120—155 К, а разрушение — в интервале 240—270 К [85]. Некоторую информацию о вкладе свечения V_F -центров в пик РЛ 260—270 К может дать всыпка РЛ. Механизм этого явления, как известно, заключается в пересадке дырок на центры свечения во время частичного отжига, что проявляется в увеличении низкотемпературной рентгенолюминесценции. Усиление рентгенолюминесценции в кристаллах LiF при 90 К, обусловленное образованием V_F -центров, наблюдалось после нагрева до 150 К и пропадало после нагрева до 260 К [59]. Следует отметить, что наличие активаторного свечения помешало авторам этой работы [59] выделить полосу свечения $V_F + e^-$.

В кристаллах LiF : Mg полоса свечения около 3,0 эВ, обусловленная посторонними примесями, начинает проявляться лишь

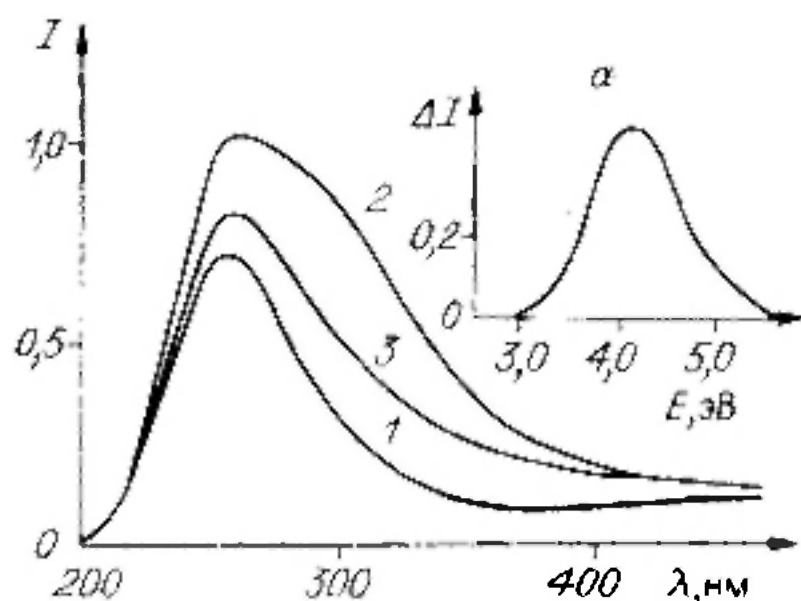


Рис. 3.7. Спектры РЛ кристаллов LiF:Mg при 80 К после рентгеновского облучения при 80 К (10 Гр) (1) и последующего нагрева до температур 240 (2) и 270 К (3).

α — разность кривых 2 и 3 с учетом спектральной чувствительности регистрирующей системы.

при температурах выше комнатной (см. рис. 3.2). Вспышка РЛ в кристаллах LiF:Mg при 80 К появляется и растет после нагрева облученного кристалла до 130—150 К и уменьшается в интервале 240—266 К. Такое же увеличение РЛ получено после рентгеновского облучения при 140 К. В процессе термической миграции дырки могут пересаживаться не только на V_F^- , но и на другие более устойчивые дырочные центры, вследствие чего после отжига V_F -центров в спектре РЛ остается добавочная полоса. Полоса свечения $V_F + e^-$ определена как полоса РЛ, исчезающая после нагрева облученного кристалла в интервале 240—270 К. Полоса имеет максимум 4,15 эВ и полуширину 1,05 эВ с учетом спектральной чувствительности регистрирующей системы (рис. 3.7).

Как указывалось ранее, после рентгеновского облучения LiF:Mg при 80 К наблюдается длительное послесвечение, обусловленное туннельными рекомбинациями в близких электронно-дырочных парах. После затухания свечения при 80 К туннельная люминесценция будет возникать в том случае, когда дырки получат возможность подойти ближе к электронным центрам. Туннельная люминесценция с таким же свечением появляется каждый раз после импульсного прогрева до температур ниже 130 К. Нагрев выше этой температуры приводит к изменению туннельной люминесценции, а именно: уменьшению времени затухания и смещению максимума полосы свечения в длинноволновую сторону. Одновременно начинает наблюдаться вспышка РЛ, обусловленная появлением V_F -центров. Максимум полосы туннельной люминесценции при этом ($E_{\max} = 4,5$ эВ) занимает промежуточное положение между свечением $Mg^+V_F^+V_F^- + V_h$, $V_F + e^-$. После прекращения роста вспышки РЛ пропадает и туннельная люминесценция. Люминесценция в данном случае возникает при рекомбинации V_F -центра с электроном, туннелировавшим с соседнего иона магния.

Вклад в РЛ, обусловленный миграцией дырок, уменьшается при повышении температуры выше 140 К, когда начинается сильный рост вспышки РЛ, обусловленный образованием V_F -центров (см. рис. 3.4). При этом часть дырок закрепляется у катионных вакансий и не участвует в миграции. На рис. 3.3 под кривой пика РЛ 140 К приведен пик, полученный путем вычитания вклада

мигрирующих дырок из общего свечения. Данный пик РЛ 160 К обусловлен рекомбинацией зонных электронов с V_F -центрами. Положение полосы свечения, близкой к свечению $V_K + e^-$ около Mg^{++} , указывает на то, что V_F -центр находится, по-видимому, в поле Mg^{++} .

Катионные вакансии во фтористом литии становятся подвижными выше 200 К (пик деполяризации $Me^{++}V_c^-$ — 215 К) [212, 122]. Они могут отходить от $Mg^+V_c^-$ и, захватывая дырки, преобразовываться в V_F -центры. При этих же температурах начинается рост пика РЛ 260—270 К, спектр свечения в котором близок к спектру свечения $V_F + e^-$. Когда температура выше 220 К, V_F -центры в LiF начинают мигрировать [62]. Некоторая часть V_F -центров может мигрировать к электронным ловушкам и рекомбинировать. Доля свечения, обусловленного данным процессом при 260 К, невелика — около 9% в LiF : Mg. Следовательно, основная доля экситонного свечения при указанных температурах обусловлена рекомбинацией зонных электронов с V_F -центрами.

3.4. МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛА АКТИВАТОРНЫМ ЦЕНТРАМ В LiF : TiO₂

Известно несколько способов передачи энергии, поглощенной кристаллом, центру свечения [5, 63, 136]. Для выяснения конкретного механизма передачи нами использовалась температурная зависимость интенсивности активаторного свечения кристаллов LiF : TiO₂ в рентгенолюминесценции. В спектрах РЛ названных кристаллов наблюдается интенсивное свечение при 3,0 эВ (рис. 3.8).

Один из возможных механизмов передачи энергии — резонансная передача энергии экситона центру свечения. При этом наблюдается уменьшение эффективности и длительности экситонного свечения [63]. Необходимое условие резонансной передачи — перекрытие полос экситонного свечения и возбуждения активатора. Для кристалла KJ : Eu, в котором резонансная передача очень эффективна, температурные зависимости экситонного и активаторного свечений при возбуждении в экситонной полосе совпадают [63]. Для кристаллов LiF : TiO₂ имеется небольшое перекрытие полос возбуждения активатора и свечения экситонов (см. рис. 3.8), и можно ожидать, что некоторая доля энергии экситонов может передаваться активаторным центрам посредством резонансного взаимодействия или реабсорбции.

Однако температурные зависимости экситонного и активаторного свечений при рентгеновском возбуждении не совпадают (рис. 3.9). Следует учесть, что в области активаторного свечения при этих температурах растет длинноволновая полоса экситонного свечения, и при 64 К она может составлять от 30 до 50% ин-

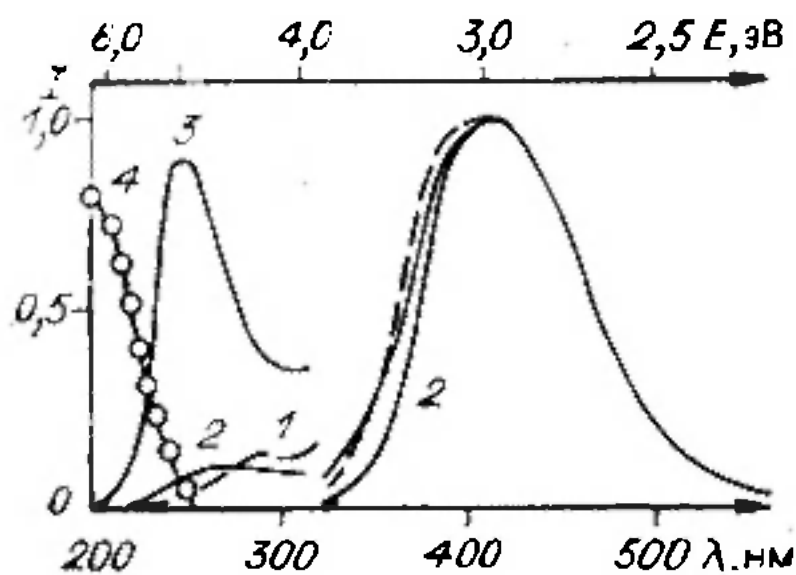


Рис. 3.8. Нормированные спектры РЛ кристаллов $\text{LiF}:\text{TiO}_2$ при 80 и 140 (1), 290 (2), 64 К (3) и спектр возбуждения активаторной люминесценции с полосой 3,0 эВ при 290 К (4).

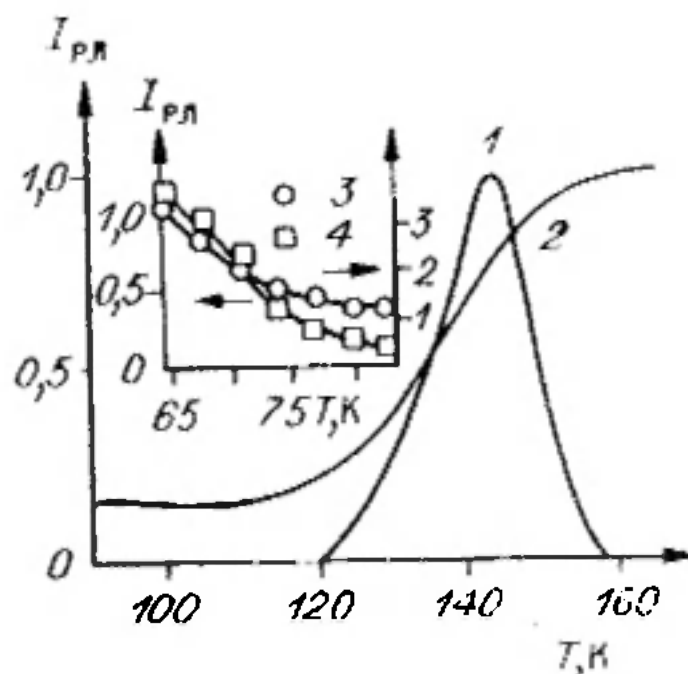


Рис. 3.9. Кривая ТСЛ (1) и температурная зависимость интенсивности РЛ (2—4) кристаллов $\text{LiF}:\text{TiO}_2$; измерение в полосах свечения с максимумами при 3,0 (1—3) и 5,0 эВ (4).

тенсивности коротковолновой экситонной полосы в разных образцах. Так как абсолютный рост интенсивности активаторного свечения примерно в два раза больше, чем экситонного, надо полагать, что некоторая часть свечения активатора обусловлена резонансной передачей энергии или реабсорбцией свечения экситона. Учитывая рост длинноволновой экситонной полосы и используя данные рис. 3.9, можно оценить вклад свечения активатора, обусловленный резонансной передачей энергии или реабсорбцией свечения экситонов, в интенсивность РЛ при 80 К. Относительная величина вклада около 20%.

При понижении температуры наблюдается сильный спад активаторного свечения в интервале температур 160—120 К (см. рис. 3.9), обусловленный автолокализацией дырок. Следовательно, либо прекращается миграция дырок к электронным активаторным центрам и последующая рекомбинация дырок с электронами активатора (дырочно-электронная рекомбинация), либо прекращается образование дырочных активаторных центров и последующая рекомбинация зонных электронов с ними (электроно-дырочная рекомбинация).

На образование электронных активаторных центров в $\text{LiF}:\text{TiO}_2$ указывают следующие обстоятельства: а) в этих кристаллах наблюдается интенсивный пик ТСЛ при температурах делокализации V_k -центров (см. рис. 3.9), спектр свечения в котором совпадает со спектром РЛ при 140 К; б) после прекращения рентгеновского возбуждения при 140 К в полосе 3,0 эВ первоначально наблюдается резкий спад, совпадающий по величине с РЛ ниже 110 К, а затем следует затухание свечения, обусловленного миграцией дырок. Кривую затухания можно разложить на несколько экспонент. Физически это будет соответствовать разной длине пути релаксированной дырки к электрону активатора. Активаторная рентгенолюминесценция при 140 К возникает в основном

в результате дырочно-электронных рекомбинаций. В противном случае при рекомбинации зонного электрона с дыркой на активаторе спад свечения после прекращения рентгеновского возбуждения происходил бы практически мгновенно.

Возможность образования дырочных активаторных центров в кристаллах $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ можно выяснить с помощью вспышки рентгенолюминесценции. Исследования показали, что после низкотемпературного облучения кристаллов (дозой 10^4 Р) и нагрева до 150 К активаторная РЛ при 80 К увеличивается примерно в три раза. Добавочная РЛ начинает уменьшаться после прогрева до температур выше 400 К .

Обнаружено также послесвечение в кристаллах $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ в условиях 80 К со спектром, совпадающим со спектром РЛ при этой температуре. Свечение, очевидно, возникает вследствие туннельной рекомбинации электрона активатора с соседней дыркой, и тогда образуется околоактиваторный экситон и происходит возбуждение активатора. Около 10% интенсивности активаторной РЛ при 80 К обусловлено послесвечением. Можно полагать, что возбуждение активатора при дырочно-электронной рекомбинации также происходит через образование околоактиваторного экситона.

Таким образом, в $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ активатор так же, как Tl и Ag в ЩГК [136], может захватывать либо электрон, либо дырку, и возбуждение активатора происходит как при дырочно-электронной, так и при электронно-дырочной рекомбинации. Кроме того, часть активаторной РЛ обусловлена резонансной передачей энергии или реабсорбцией свечения экситонов.

ГЛАВА 4

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF

В связи с применением фтористого лития для дозиметрии исследованию ТСЛ в LiF с различными примесями посвящены многие работы (см., например, обзорные [52, 67, 94, 96, 102, 121, 276]). Несмотря на это, механизмы ТСЛ в разных пиках остаются дискуссионными. При нагреве кристалла от 90 К после воздействия ионизирующего излучения обнаружено более 10 пиков (рис. 4.1) [256]. В работе [256] на основе наведенной F -обесцвечиванием при 90 К ТСЛ (см. рис. 4.1) показано, что все пики, кроме 140 и 250 К , являются электронными.

В данной главе рассмотрим механизм термостимулированной люминесценции в низкотемпературных пиках, а также в пиках, представляющих наибольший практический интерес для термолюминесцентной дозиметрии.

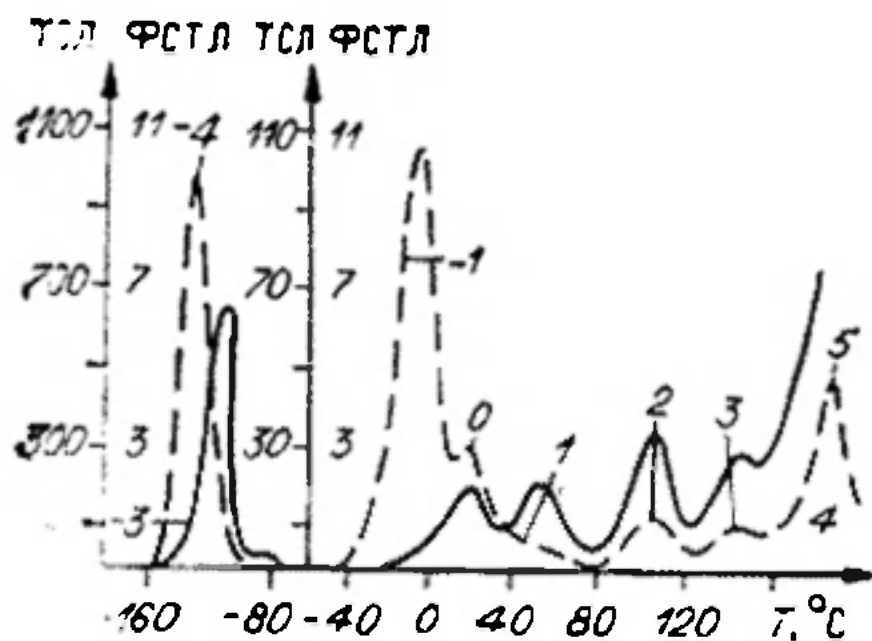


Рис. 4.1. Типичная кривая ТСЛ LiF (TLD-100) после рентгеновского облучения (штрих) и кривая ТСЛ (сплошная линия), наведенная F-обесцвечиванием кристалла при температуре жидкого азота (20 мин 20 мВт/см²) [256].

4.1. ПИК ТСЛ ПРИ 115 К

После рентгеновского облучения кристаллов фтористого лития при температуре жидкого азота Кепциг и Вудраф регистрировали сигнал ЭПР дефектов с осью симметрии [110], отличающийся от сигнала V_k -центров. На основе анализа спектра сделано заключение, что наблюдаемый сигнал обусловлен H -центрами. Термическое разрушение полученных центров начинается около 100 К [202]. Впоследствии Дакс и Майер [136] на основе измерения ДЭЯР уточнили модель H -центров, показав, что в ближайшем катионном узле от F_2^- в направлении [100] находится ион Na^+ . Собственные H -центры в LiF имеют ось симметрии [111] и устойчивы до 60 К [129].

Основываясь на данных Кепцига, Таунсенд [286] и Бохм [119] предположили, что пик ТСЛ 107—115 К в LiF обусловлен разрушением H -центров. С учетом данных ДЭЯР правильнее связать его с разрушением $H_A(Na)$ -центров.

Изучение кристаллов LiF : Na было предпринято нами с целью определения полосы поглощения $H_A(Na)$ -центров и пика ТСЛ, появляющегося при термическом разрушении этих центров [86].

После рентгеновского облучения при 80 К спектр оптического поглощения кристаллов LiF : Na приведен на рис. 4.2. Нагрев кристалла до температуры 100—130 К приводит к разрушению полосы поглощения 2,95 эВ с полушириной 0,7 эВ. Эти центры окраски наблюдаются также в кристаллах LiF : Mg, Na и не образуются в «чистых» LiF и в LiF : Mg, что доказывает их связь с примесью натрия в LiF. При дальнейшем нагревании в области 130—160 К разрушаются V_k (3,57 эВ)- и частично F (5,1 эВ)-центры. Следует отметить, что разрушение центров 2,95 эВ не сопровождается измеримым разрушением V_k - или F -центров.

Рентгеновское облучение ЩГК с одновалентными катионными примесями при температуре жидкого азота может приводить к образованию I_A , H_A , V_{kA} -центров окраски, кроме того, возможен захват электрона примесью и образование Me^0 в катионном узле. Рассмотрим возможные модели центров 2,95 эВ в LiF : Na с учетом полученных нами результатов.

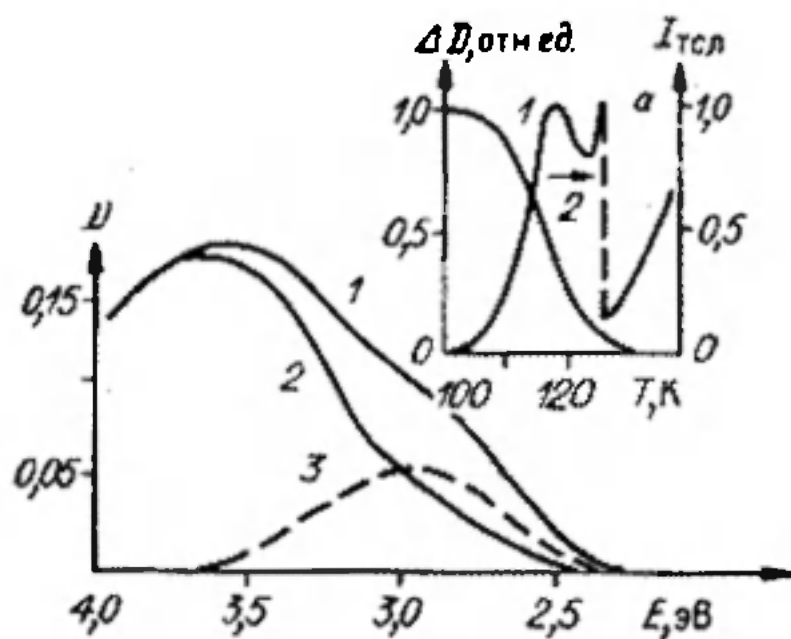


Рис. 4.2. Спектры поглощения кристаллов LiF : Na после рентгеновского облучения при 85 К (1) и нагрева до 130 К (2); 3 — разность кривых 1 и 2; а — кривые ТСЛ (1) и термообесцвечивания в полосе поглощения при 2,95 эВ (2).

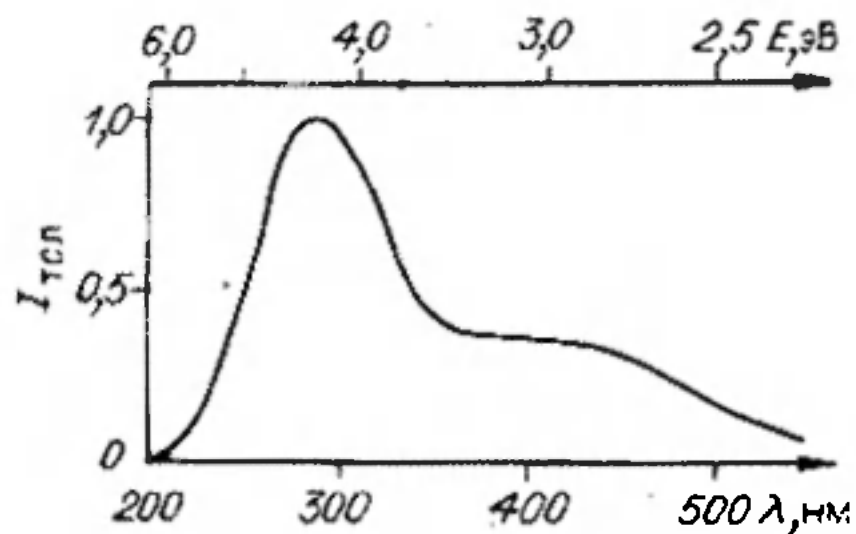


Рис. 4.3. Спектр свечения в пике ТСЛ при 115 К в LiF : Na.

1. В ЦГК I_A -центры имеют полосу поглощения около экситонных полос [189] и для фтористого лития должны наблюдаться в области вакуумного ультрафиолета (около 10 эВ).

2. Термически более устойчивы V_{KA} , чем V_K -центры, тогда как центры 2,95 эВ разрушаются при меньших температурах, чем V_K -центры в LiF.

3. В кристаллах KBr Na^0 -центры термически разрушаются около 115 К [60]. Радиусы атома натрия 1,89 Å, а ионов K^+ и Li^+ 1,33 и 0,68 Å соответственно. Поскольку радиус атома Na в 2,8 раза больше иона Li^+ , маловероятно образование Na_i^0 -центров в кристаллах фтористого лития. Кроме того, термическое разрушение электронных Na^0 -центров должно приводить к эффективному разрушению V_K -центров, чего не наблюдается.

4. Центры 2,95 эВ есть $H_A(Na)$ -центры. Эта модель находится в соответствии со всеми экспериментальными результатами. Центры 2,95 эВ и $H_A(Na)$ в LiF имеют одинаковую термическую устойчивость, оба связаны с примесью натрия.

Таким образом, вполне вероятно, что $H_A(Na)$ -центры в кристаллах фтористого лития имеют полосу поглощения 2,95 эВ при 80 К.

Разрушение H_A -центров сопровождается пиком ТСЛ (115 К) (см. рис. 4.2). В кристаллах KCl и KBr при термической делокализации H -центров наблюдались экситонные полосы свечения [107]. Как считают авторы [107], прямая рекомбинация $H + F$ с образованием экситона маловероятна. Свечение возникает с захватом H -центров анионными вакансиями, далее происходит туннельная рекомбинация электронов F -или F^- -центров с образовавшимися V_K -центрами [107].

В кристаллах LiF : Na спектр свечения в пике 115 К содержит полосы 4,3 и 3,0 эВ (рис. 4.3). Полоса 4,3 эВ наблюдается также в спектре послесвечения при 80 К, которое возникает вследствие туннелирования электронов с F и других электронных центров на

V_k -центры. Следовательно, можно предположить, что при термическом разрушении H_A -центров H -центры захватываются анионными вакансиями и преобразуются в V_k -центры; свечение возникает в результате туннельной рекомбинации.

4.2. ПИК ТСЛ ПРИ 140 К

В процессе термической миграции дырки в ИГК могут захватываться дефектами решетки либо рекомбинировать с электронными центрами. В кристаллах фтористого лития величина сигнала ЭПР V_k -центров уменьшается в интервале температур 120—160 К, пик ТСЛ 140 К (рис. 4.4) связан с отжигом V_k -центров [85]. Небольшая часть дырок при нагревании облученного кристалла LiF захватывается катионными вакансиями и преобразуется в V_F -центры [208]. В кристаллах LiF : Mg параллельно разрушению полосы поглощения V_k -центров разрушаются полосы поглощения электронных центров, лежащие с коротковолновой стороны V_k -полосы (рис. 4.5). При нагревании облученного кристалла V_k -центры мигрируют к магниевым и F -центрам и рекомбинируют с ними, что приводит к разрушению соответствующих полос поглощения.

Спектр свечения в пике 140 К характеризуется полосами с максимумами при 4,8 и 2,6 эВ (рис. 4.6) и совпадает со спектром туннельной люминесценции, наблюдаемой после прекращения рентгеновского возбуждения кристаллов при температурах ниже

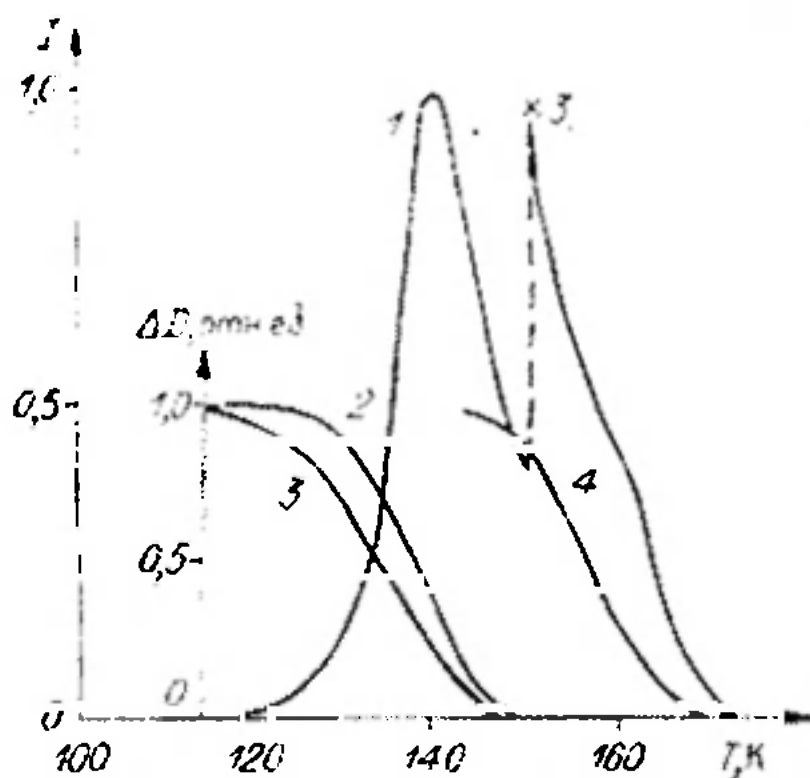


Рис. 4.4. Кривые ТСЛ (1) и термообесцвечивания в полосах поглощения при 4,0 (2) и 3,57 эВ (3, 4) кристаллов LiF : Mg. Кривая 4 получена после нагрева облученного кристалла до 145 К.

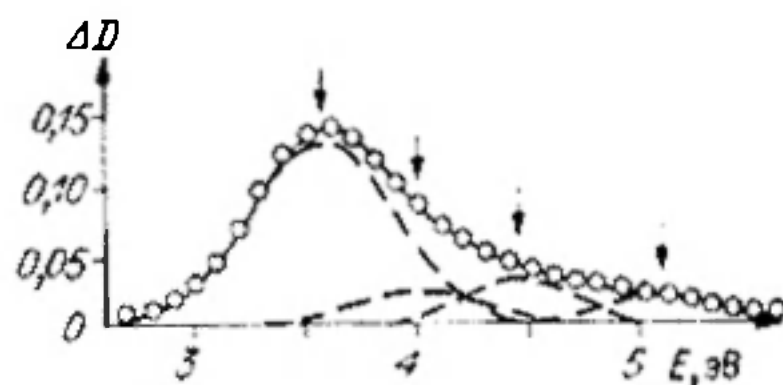


Рис. 4.5. Разностная кривая (кружочки) между спектром поглощения LiF : Mg, облученных при 85 К, и спектром поглощения кристаллов, прогретых до 145 К.

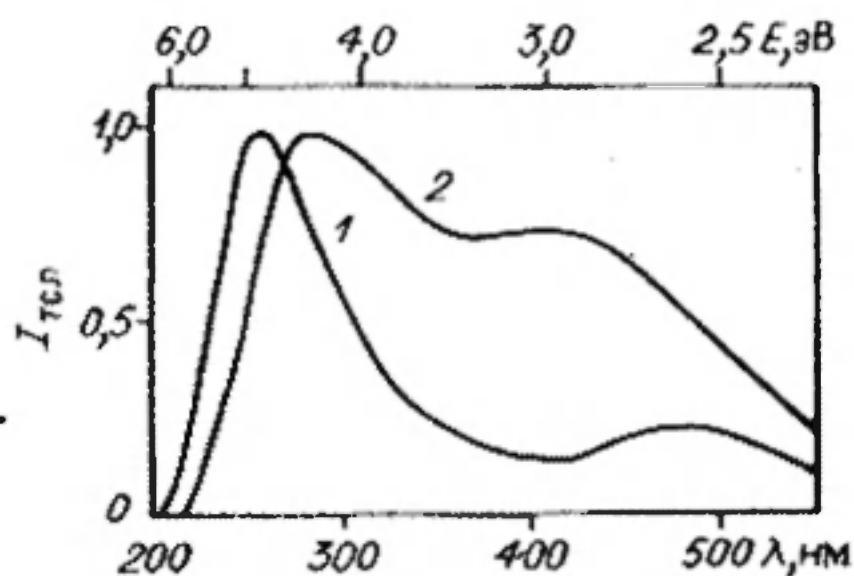


Рис. 4.6. Спектры свечения кристаллов LiF : Mg в пиках ТСЛ 140 (1), 230 и 247 К (2).

температуры автолокализации дырок. Свечение в обоих случаях возникает вследствие туннельной рекомбинации электрона с соседней дыркой.

4.3. ПИК ТСЛ ПРИ 150 К

Пик ТСЛ с максимумом при 150 К наводится как рентгеновским облучением кристаллов $\text{LiF} : \text{Mg}$, так и фотообесцвечиванием $\text{Mg}^+V_a^+V_c^-$ -центров.

Пик ТСЛ 150 К, наведенный рентгеновским облучением кристаллов при 85 К, сильно перекрывается с V_R -пиком ТСЛ. Пик ТСЛ при 150 К может быть выделен с помощью предварительного нагрева кристалла до 145 К. Свечение в пике описывается кинетикой второго порядка (см. рис. 1.15). Во время отжига облученного кристалла в интервале температур 145—170 К разрушаются центры окраски, суммарная полоса поглощения которых изображена на рис. 1.11. Электронными центрами окраски, отжигающимися в этом температурном интервале, являются $\text{Mg}^+V_c^-$ -центры с полосой поглощения 3,5 эВ. Термически стабильными дырочными центрами с близкой к 3,5 эВ полосой поглощения будут V_R -центры. Поэтому можно предположить, что электроны рекомбинируют с V_R -центрами.

Спектр свечения кристалла в пике ТСЛ 150 К после рентгеновского облучения при 80 К характеризуется полосой с максимумом при 4,6 эВ и близок к спектру туннельной люминесценции при 80 К, возникающей после нагрева облученного кристалла до 140 К. Туннельная люминесценция в данном случае обусловлена рекомбинацией локализованных электронов с V_R -центрами. При рекомбинации образуются экситоны, локализованные около катионных вакансий и дефектов, с которых происходило тунелирование электронов. Близость спектров туннельной люминесценции и ТСЛ позволяет заключить, что в последнем случае также происходит образование локализованных экситонов. Термостимулированная люминесценция с таким спектром свечения может в принципе возникать либо путем туннельной рекомбинации электронов с V_R -центрами, либо путем рекомбинации зонных электронов с V_R -центрами, расположенными около дефектов. Во втором случае, т. е. при наличии в кристалле комплексов V_R -центр — соседний дефект, полоса термостимулированной люминесценции при 150 К должна совпадать с полосой свечения, появляющейся в спектрах РЛ при 80 К после нагрева облученного кристалла до 140 К. Однако максимумы обеих полос свечения значительно отличаются — 4,6 и 4,15 эВ. Следовательно, ТСЛ при 150 К возникает в результате туннельных рекомбинаций в парах $\text{Mg}^+V_c^-$ — V_R -центр.

Таким образом, в процессе нагревания облученного кристалла около 150 К начинается термическое освобождение электронов из

$Mg^+V_c^-$ -центров с максимумом полосы поглощения при 3,5 эВ. Освобожденные электроны после ряда повторных локализаций (кинетика второго порядка) захватываются центрами, находящимися поблизости от V_F -центров. Свечение возникает в результате туннельных рекомбинаций.

4.4. ПИКИ ТСЛ ПРИ 230, 247 К

При температурах выше 200 К в кристаллах фтористого лития начинается движение катионных вакансий [62] и уменьшение сигнала ЭПР V_F -центров [202]. В кристаллах KCl V_F -центр мигрирует целиком без отрыва дырки от катионной вакансии [138]. Уменьшение сигнала ЭПР V_F -центров в LiF сопровождается пиком ТСЛ 245 К [85] (рис. 4.7). Свечение при этом, по-видимому, связано с рекомбинацией V_F - и F -центров [60, 136]. В кристаллах LiF : Mg практически все F -центры, образованные низкотемпературным рентгеновским облучением, разрушаются в V_k пике ТСЛ (140 К) (см. рис. 4.5). Поэтому V_F -центры при нагревании мигрируют к электронным $Mg^+V_a^+V_c^-$ -центрам и рекомбинируют с ними, что проявляется в спектре разностного поглощения (рис. 4.8). Спектр свечения в пиках ТСЛ 230, 247 К одинаков и состоит из полос с максимумами при 4,4 и 3,0 эВ (см. рис. 4.6). Полоса свечения с максимумом при 3,0 эВ обусловлена присутствием неконтролируемой примеси TiO_2 в кристаллах LiF : Mg. Полоса при 4,4 эВ практически совпадает с полосой туннельной люминесценции в парах электронный магнийевый центр — V_F -центр (максимум полосы 4,5 эВ). Поэтому можно полагать, что ТСЛ при 230 и 247 К

в кристаллах LiF : Mg возникает в результате туннелирования электронов с $Mg^+V_a^+V_c^-$ на V_F -центры.

Таким образом, нагрев облученных кристаллов LiF : Mg в

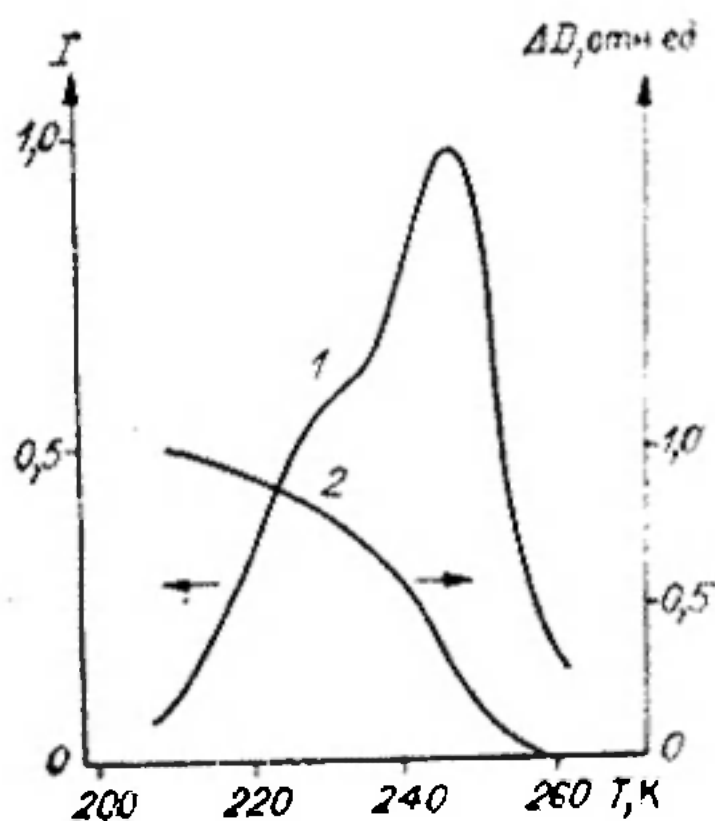


Рис. 4.7. Кривые ТСЛ (1) и термообесцвечивания в полосе поглощения при 3,6 эВ (2) кристаллов LiF : Mg.

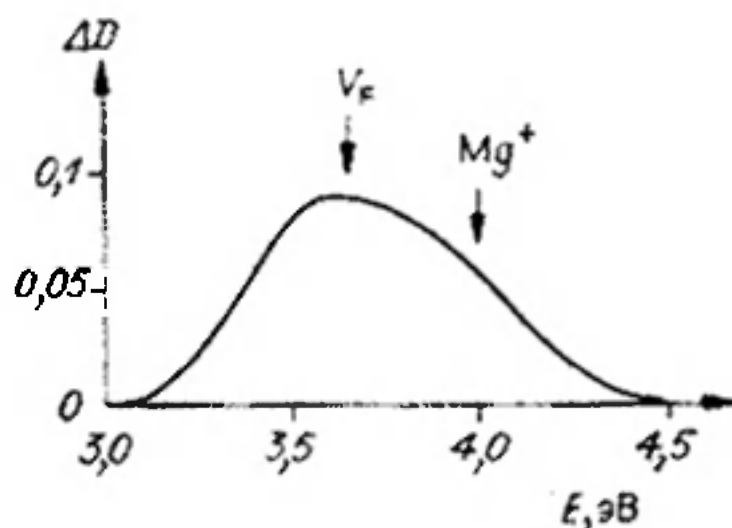


Рис. 4.8. Разностный спектр поглощения кристаллов LiF : Mg (между спектрами после рентгеновского облучения при 85 К, нагрева до 210 К и дальнейшего прогрева до 260 К).

интервале температур 210—260 К приводит к миграции V_F^- к $Mg^+V_a^+V_c^-$ -центрам, электрон туннелирует на V_F^- -центр и наблюдается свечение.

4.5. МЕХАНИЗМЫ ТСЛ В ПИКАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КОМНАТНОЙ В КРИСТАЛЛАХ LiF : Mg, Ti

После воздействия ионизирующим излучением в LiF : Mg, Ti при температурах выше комнатной наблюдается несколько пиков ТСЛ при 383 К (пик 2), 413 (пик 3), 443 (пик 4), 473 (пик 5) [256] и 535 К (пик 7) (см. рис. 4.1). Пик 5 используется в термолюминесцентной дозиметрии гамма-излучения в качестве рабочего пика, пик 7 хорошо проявляется при облучении тяжелыми заряженными частицами и тепловыми нейтронами [180]. Для разработки конкретных предложений по улучшению параметров детекторов из LiF необходимо детальное выяснение механизмов термостимулированной люминесценции в этих пиках. Остальные пики нежелательны для ТЛД, поэтому исследование их природы также имеет большое значение прежде всего для разработки конкретных рекомендаций по борьбе с ними.

По механизму, предложенному в 1970 г. Мэйхом [217], освобожденные с центров захвата электроны рекомбинируют с $V_3(X_3^-)$ -центрами (полоса поглощения 11,0 эВ) с преобразованием последних в V_F^- -центры. Затем V_F^- -центры захватываются комплексами нейтральный активаторный центр — F^- -центр. Свечение наблюдается при туннельной рекомбинации электрона F^- -центра с дыркой, захваченной активаторным комплексом. Этот механизм требует уточнения. В механизме Мэйха не определены конкретные модели центров захвата и люминесценции. Кроме того, последняя стадия требует пересмотра, так как противоречит имеющимся к настоящему времени экспериментальным данным. F^- -центры не принимают участия в ТСЛ кристаллов, если температуры выше комнатной [78, 225]. Эффективность образования F^- -центров в облученных при 80 К кристаллах практически на порядок меньше, чем при комнатной температуре, однако выход ТСЛ в пике 5 практически такой же, как и после облучения кристалла такой же дозой при комнатной температуре. В последнее время появилось большое количество работ, в которых пики ТСЛ в кристаллах LiF : Mg, Ti связывают с Z^- -центрами: пик 5 с Z_2^- -центрами [210, 245], пик 7 с Z_3^- -центрами [158]. В работе [178] дана критика моделей Z^- -центров и механизмов ТСЛ на их основе в кристаллах LiF : Mg, Ti.

В пике 5 термостимулированной люминесценции (473 К) отжигаются $Mg^+V_a^+V_c^-$ -центры (полоса поглощения 4,0 эВ) и X_3^- (полоса поглощения 11,0 эВ) (см. рис. 1.17), а в пике 7 (535 К) — $Mg_a^+V_c^-$ -центры (полоса поглощения 5,5 эВ) [244]. Свечение в обоих пиках

соответствует люминесценции нейтральных титаново-кислородных центров. После рентгеновского облучения кристаллов $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ наблюдается уменьшение оптической плотности полосы при 6,2 эВ, соответствующей поглощению $\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}2V_c^-$, и появление новых полос в области F -поглощения. В процессе рентгеновского облучения кристаллов активаторные центры захватывают электроны и дырки, что приводит к уменьшению полосы поглощения при 6,2 эВ и появлению новых полос. При нагревании облученных кристаллов $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ с постоянной скоростью наблюдаются отчетливо выраженные этапы увеличения плотности в полосе 6,2 эВ и уменьшения плотности в полосе около 5,0 эВ в интервале температур 400—430 К. В этой же области температур уменьшается добавочная РЛ (см. раздел 3.4) и фотостимулированная в $\text{Mg}^+V_a^-V_c^-$ -полосе светом лазера ЛГН-21 (3,62 эВ) активаторная люминесценция (ФСЛ) (см. рис. 4.9).

Совокупность полученных результатов позволяет считать, что дырочные титаново-кислородные центры отжигаются в интервале температур 400—430 К. В этой же области температур наблюдается интенсивный пик ТСЛ в $\text{LiF} : \text{TiO}_2$ [223, 224], который, вероятно, обусловлен делокализацией дырок с дырочных активаторных центров и последующей их рекомбинацией на электронных активаторных центрах, которые термически значительно устойчивее.

На основе изложенных данных можно предложить механизмы ТСЛ кристаллов $\text{LiF} : \text{Mg}$, Ti в пиках 5 и 7:

1. В пике 5 (473 К) электроны освобождаются с $\text{Mg}^+V_a^+V_c^-$ -центров, а в пике 7 (535 К) — с $\text{Mg}_a^0V_c^-$ -центров.

2. После термической делокализации электроны рекомбинируют с X_3^- -центрами. Продуктами этих рекомбинаций являются H -центры и экситоны.

3. Возбуждение активаторной люминесценции может происходить двумя путями: а) преобразованием H -центров в V_R -центры (при захвате H -центра анионной вакансией) и последующей рекомбинацией V_R -центров с электронными активаторными центрами свечения; б) резонансной передачей энергии мигрирующего экситона нейтральным активаторным центром свечения.

В ТСЛ ниже 430 К осуществляются также прямые рекомбинации электронов, освобождаемых из электронных ловушек, с дырочными активаторными центрами свечения.

Предложенные механизмы позволяют понять причины сравнительно низкой эффективности ТСЛ кристаллов в пике 473 К, которая почти на два порядка ниже, чем в V_R -пике (см. рис. 4.1), в то

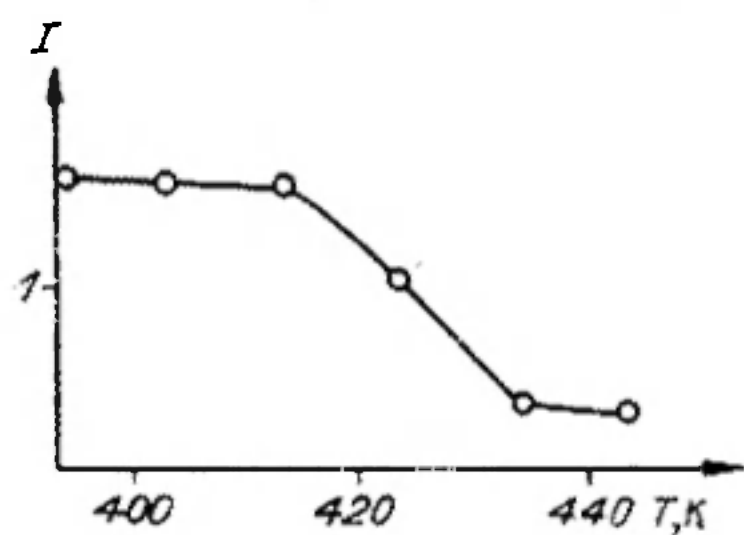


Рис. 4.9. Температурная зависимость активаторной фотостимулированной в $\text{Mg}^+V_a^+V_c^-$ -полосе люминесценции кристаллов.

время как эффективность образования V_h -центров определяется вероятностью образования электронных $Mg^{+}V_h^{+}V_c^{-}$ -центров. В самом деле, максимальная эффективность ТСЛ реализовалась бы в том случае, когда делокализуемые с $Mg^{+}V_h^{+}V_c^{-}$ -центров электроны рекомбинировали бы с дырочными активаторными центрами свечения. Однако вследствие низкой термической стойкости дырочных активаторных центров свечение в пиках выше 430 К возникает через промежуточную рекомбинацию электронов с X_3^{-} -центрами. Это и приводит к значительным безызлучательным потерям запасенной энергии.

ГЛАВА 5

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ $LiF : Mg, Ti$

Одно из наиболее важных практических применений фтористого лития — его использование в качестве детекторов ионизирующего излучения в термолюминесцентной дозиметрии. В связи с этим целесообразно рассмотреть основные характеристики детекторов с точки зрения комплекса тех требований, которые предъявляют к ним современные задачи дозиметрии.

5.1. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ДЕТЕКТОРАМ ДЛЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ

Основные требования к детекторам изложены в ряде работ (см., например, [67, 94, 96]) и обобщены в обзоре [52]. Однако, как нам представляется, параметры детекторов целесообразно анализировать в свете современных задач дозиметрии, и поэтому их кратко рассмотрим в этом разделе.

В различных областях применения термолюминесцентной дозиметрии требуется обеспечение широкого диапазона детектируемых доз (10^{-5} — 10^2 Гр) в широком диапазоне энергий и мощностей доз, хорошую сохраняемость дозиметрической информации при хранении детекторов при температурах до $+50^{\circ}C$, высокую сходимость показаний детекторов при многократном использовании.

В связи с этим детектор — чувствительный элемент термолюминесцентного дозиметра — должен удовлетворять широкому комплексу требований [52]:

- а) достаточно высокий выход ТСЛ;
- б) низкий уровень эквивалента собственного фона;

Т а б л и ц а 5.1. Сводная таблица свойств люминофоров [52]

Люминофор	а	б	в	г	д	е	ж
$\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$	+	+	+	±	—	—	—
$\text{CaSO}_4 : \text{Sm}$	+	±	—	±	±	+	—
$\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$	+	±	±	+	±	+	—
$\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$	+	±	+	±	±	+	—
CaF_2 (природный)	+	—	+	+	—	+	—
$\text{CaF}_2 : \text{Mn}$	+	—	+	+	+	+	—
$\text{CaF}_2 : \text{Dy}$	+	+	±	±	—	+	—
LiF	±	—	+	±	±	+	+
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Mn}$	±	+	—	±	±	+	+
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Ag}$	±	+	+	+	±	+	+
BeO	—	+	+	±	±	+	+
$\text{BeO} : \text{Li}$	+	+	+	±	±	+	+
$\text{BeO} : \text{Na}$	+	+	+	±	±	+	+
ТЛ-стекла	±	+	+	±	+	+	—
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cs, Tb}$	±	+	+	+	+	+	—
$\text{SrSO}_4 : \text{Dy, Co, Tm}$	+	+	±	±	—	+	—
$\text{BaSO}_4 : \text{Dy, Ce, Tm}$	+	+	±	±	—	+	—

П р и м е ч а н и е. 1. Графы «а—ж» соответствуют пунктам «а—ж» требований. 2. Степень удовлетворения требованиям по пунктам «а—ж»: (+) — удовлетворяет полностью; (±) — удовлетворяет частично; (—) — не удовлетворяет.

в) соответствие спектра излучения детектора области максимальной чувствительности фотоприемника;

г) постоянство выхода ТСЛ в заданном диапазоне доз;

д) узкий спектр энергий активаций центров захвата достаточной глубины;

е) отсутствие зависимости выхода ТСЛ от мощности дозы;

ж) тканеэквивалентность — зависимость запасенной светосуммы от энергии излучения, подобная зависимости массового коэффициента поглощения для мягкой биологической ткани;

з) высокая избирательность или биоэквивалентность при детектировании смешанного гамма-нейтронного излучения;

и) комплекс физико-химических свойств: радиационная, термическая и химическая стойкости, петоксичность и др.

Несмотря на широкий класс люминофоров, предложенных и используемых в дозиметрии, ни один из них в полной мере не соответствует всему комплексу требований. В табл. 5.1, взятой из обзора [52], приведены основные люминофоры, предложенные или используемые в дозиметрии, и рассмотрено их соответствие комплексу требований.

5.2. ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ

Начиная с развития термолюминесцентного метода дозиметрии, когда Даниелс предложил в качестве детектора монокристалл LiF [42, 234], детекторы на основе фтористого лития занимают ведущее положение среди многих известных к настоящему времени термолюминофоров. Интерес к ним определяется прежде всего близостью по эффективному атомному номеру (8, 14) к биологической ткани (7, 42), т. е. «тканезквивалентностью» к фотонному излучению, и комплексом других свойств, обеспечивающих наиболее полное соответствие среди других детекторов требованиям многих областей дозиметрии.

В большинстве случаев фтористый литий применяется в виде изделий из тефлона с диспергированным в нем порошком, поликристаллических таблеток и таблеток, полученных методом спекания [48]. Всем этим детекторам присущ общий недостаток — значительный фоновый сигнал, который определяется развитой поверхностью, соприкасающейся с воздухом. Для уменьшения фонового сигнала измерительную камеру продувают азотом [121]. Поликристаллические таблетки ТЕЛДЕ Института физики АН ЛатвССР [94] для уменьшения фонового сигнала подвергают химической полировке, а при измерении малых доз также используют продувку азотом блока термовысвечивания.

В монокристаллических детекторах естественно устраняется этот недостаток благодаря малой поверхности взаимодействия с атмосферой, прозрачности в широкой области спектра и, как следствие этих свойств, малым значениям фонового сигнала и увеличению чувствительности детектора.

Однако применение монокристаллических детекторов было ограничено трудностью получения однородных по чувствительности крупных монокристаллов фтористого лития [67, 94].

В Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР разработаны монокристаллические детекторы (ДТГ-4) на основе $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}$ и способы выращивания однородных по чувствительности монокристаллов заданной конфигурации [68], с разбросом по чувствительности не превышающим $\pm 15\%$.

Рассмотрим их основные характеристики.

5.2.1. Нижний предел детектируемой дозы (НПДД)

Одна из основных характеристик термолюминесцентного детектора, определяющая области его возможного применения, — нижний предел детектируемой дозы. НПДД определяется совокупностью выхода ТСЛ, фонового сигнала детектора и степенью соответствия спектра излучения детектора области максимальной чувствительности ФЭУ.

Выход ТСЛ различных детекторов из $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}$ лежит в пределах $10^9 \div 10^{10}$ квант $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1}$ [52, 94]. Максимальное зна-

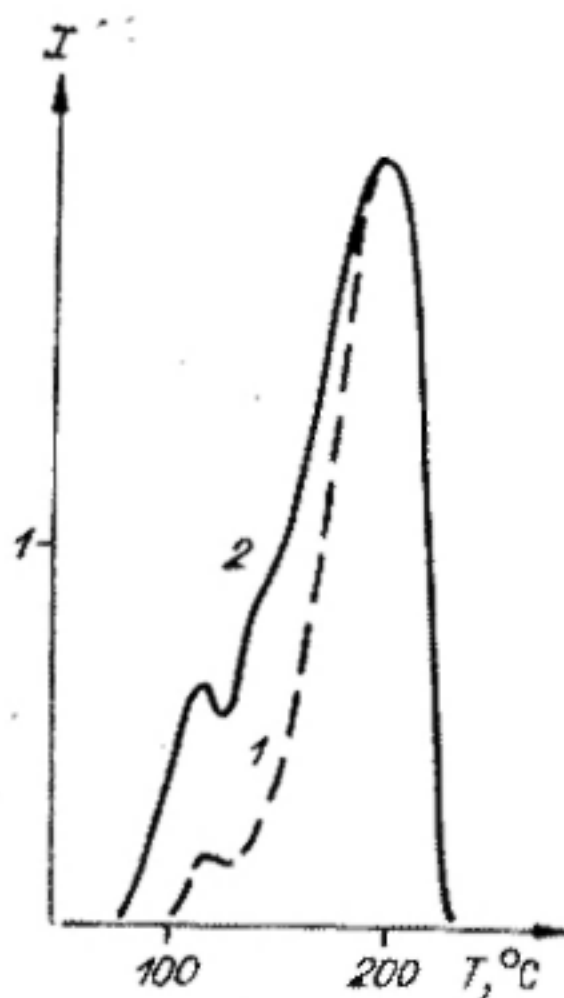


Рис. 5.1. Кривые ТСЛ кристаллов LiF : Mg (1) и LiF : Mg, Ti (2).

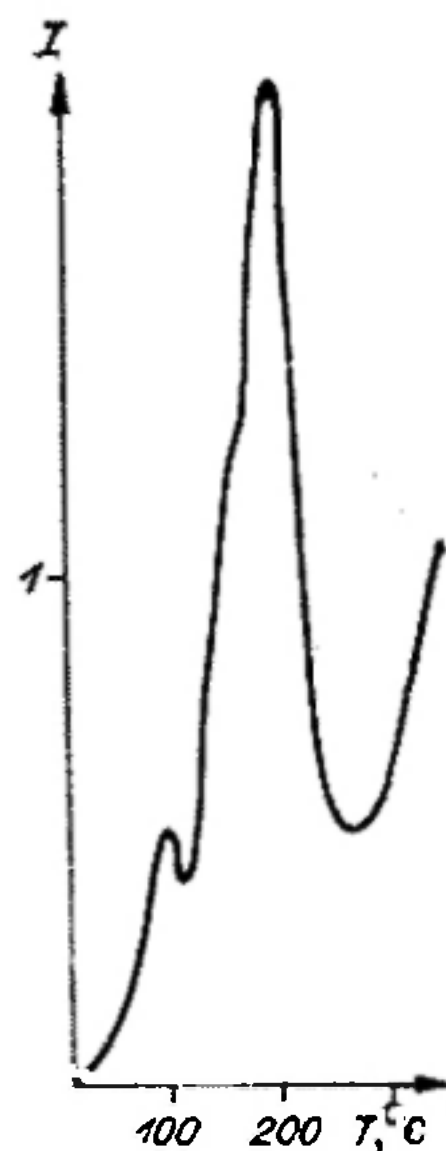


Рис. 5.2. Кривая ТСЛ детектора ДТГ-4 при дозе 10^{-3} рад.

чение выхода ТСЛ, полученное нами для монокристаллических детекторов LiF : Mg, Ti, равно $3 \cdot 10^{10}$ квант $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ рад $^{-1}$, а оптимальное, по-видимому, в пределах $(0,5 \div 1) \cdot 10^{10}$ квант $\cdot$ г $^{-1}$ $\cdot$ рад $^{-1}$. Выход ТСЛ практически не зависит от концентрации магния в достаточно широких пределах $(0,03 \div 0,5\%)$. Увеличение же концентрации окиси титана приводит к значительному возрастанию низкотемпературных пиков (рис. 5.1). Это связано с тем, что за счет увеличения концентрации активаторных центров возрастает вклад в низкотемпературные пики ТСЛ прямых электронно-дырочных рекомбинаций на дырочных активаторных центрах, стабильных при этих температурах.

На основе анализа механизмов ТСЛ, рассмотренных в разд. 4.5, можно предложить пути повышения эффективности ТСЛ в LiF, используя: а) электронные центры захвата, термическое разрушение которых начинается раньше, чем разрушение дырочных активаторных центров; б) термически более стабильные дырочные центры свечения; в) центры свечения с высокой эффективностью возбуждения экситонами.

В практическом отношении первый путь, вероятно, наименее оптимальный, так как при этом будет уменьшаться глубина центров захвата и соответственно увеличиваться потери запасенной светосуммы при хранении детекторов. Наиболее перспективны второй и третий путь. В Японии синтезированы люминофоры на основе LiF : Mg, Cu, P, эффективность ТСЛ которых в 25 раз выше, чем у TLD-100 фирмы «Harshaw» [242]. По-видимому, в таких люминофорах реализуется второй путь повышения эффективности ТСЛ.

При выходе ТСЛ порядка 10^{10} квапт·г⁻¹·рад⁻¹ измерительные устройства на современной электронной базе, особенно при использовании метода счета фотонов, позволяют регистрировать с достаточной степенью точности дозы порядка 10^{-3} рад и ниже, а спектр излучения детекторов на основе LiF : Mg, Ti соответствует области максимальной чувствительности фотоумножителей. Таким образом, ИПДД будет ограничен уровнем собственного фонового сигнала детектора. Для монокристаллических детекторов значение уровня собственного фонового сигнала значительно меньше 10^{-3} рад, и поэтому они позволяют детектировать с достаточной степенью точности дозы 10^{-3} рад и ниже (рис. 5.2).

5.2.2. Многократность применения детекторов

Одна из основных эксплуатационных характеристик детектора — многократность его использования. Практически для всех известных детекторов на основе фтористого лития при их многократном применении необходимы специальные режимы дополнительной термической обработки.

При кратковременных режимах термообработки [26] для повторного применения детекторов системы ТЕЛДЕ используются двукратный нагрев до 260—370°C со скоростью 2—4 град/С и охлаждение со скоростью 1—2 град/С до комнатной температуры. Общий недостаток кратковременных режимов термообработки — изменение чувствительности детекторов при их длительном хранении [27].

Широкое распространение получил режим Камерона, заключающийся в отжиге детектора при 400°C в течение 1 ч, быстром охлаждении и последующей выдержке при 80°C в течение 20—24 ч [121, 168]. Но этот режим занимает слишком много времени и создает существенные неудобства в практике термолюминесцентной дозиметрии. Рассмотрим влияние предварительной температурной обработки на ТСЛ кристаллов LiF : Mg.

При температурах ниже 720 К Mg^{++} -ионы начинают объединяться с катионными вакансиями в форме диполей $Mg^{++}V_c^-$ [276]. По этой причине сделано несколько попыток связать диполи и их комплексы с центрами захвата, ответственными за пики термостимулированной люминесценции выше комнатной температуры. Авторы работы [165], измеряя зависимость концентрации диполей от времени отжига при 340 К, нашли, что концентрация диполей пропорциональна высоте пика ТСЛ при 380 К. В работе [145] эти эксперименты повторены при разных температурах (от 340 до 420 К) и найдено соответствие высоты пика 380 К и концентрации диполей только при 343 К. Для других температур наблюдается значительное различие. В работе [190] считается, что преобразование центров с полосой поглощения 3,2 эВ, разрушение которых дает пик 380 К, вызвано агрегацией диполей в димеры $(Mg^{++}V_c^-)_2$. Вывод о связи пика 473 К с димерами сделан также в [145], где

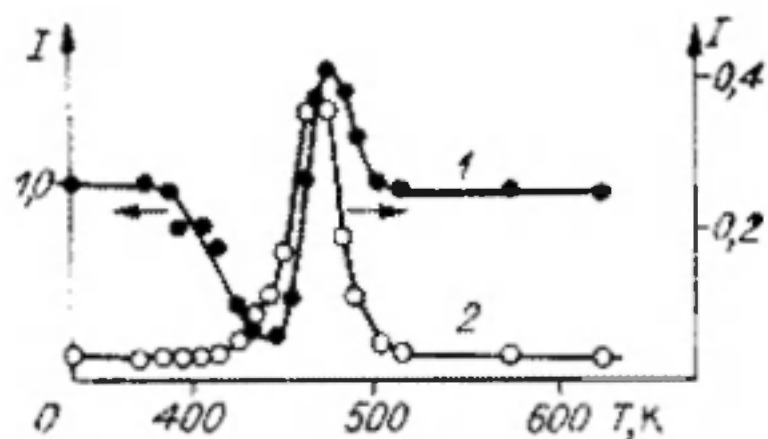
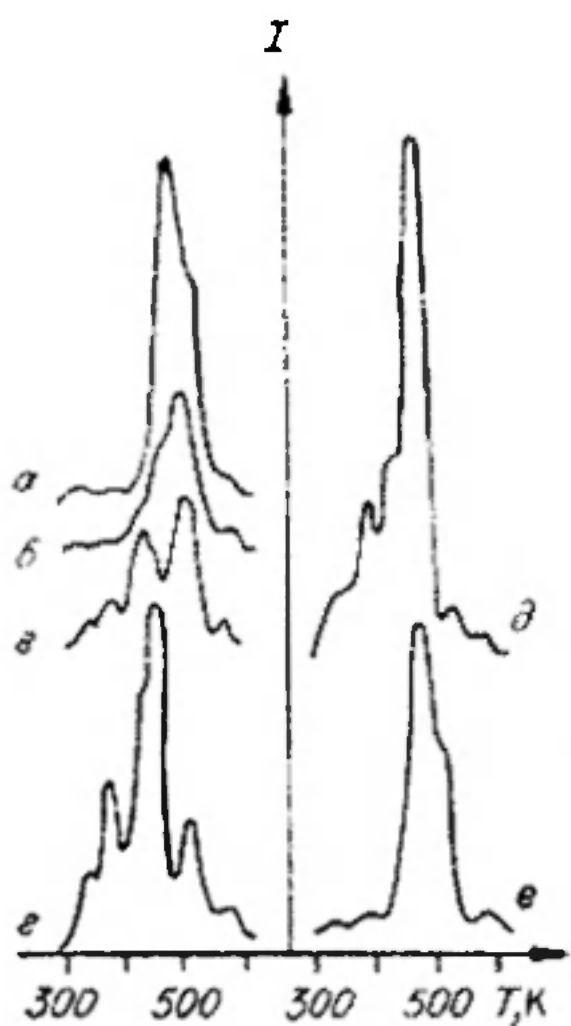


Рис. 5.4. Зависимость интенсивности пиков ТСЛ 473 (1) и 380 К (2) от температуры 5-минутного предварительного отжига.

Рис. 5.3. Кривые ТСЛ кристаллов $\text{LiF}:\text{Mg}$, облученных без предварительного отжига (а) и после 5-минутного отжига при температурах 423 (б), 443 (в), 463 (г), 473 (д) и 513 К (е).

обнаружено резкое уменьшение интенсивности пика на второй стадии агрегации диполей, связанной с образованием более сложных комплексов, чем димеры или тримеры. Такой же вывод сделан в работе [197], где наблюдалось увеличение пика 473 К после 10-часового предварительного отжига при температурах ниже 370 К. Этот процесс объяснен агрегацией диполей в простые дипольные комплексы — димеры. Однако, как следует из изучения полной проводимости, образование крупных кластеров из диполей начинается уже при температуре 470 К [120], что свидетельствует о некорректности связи величины пика 473 К с концентрацией димеров.

На рис. 5.3 показано влияние предварительного отжига в течение 5 мин при разных температурах на ТСЛ кристаллов LiF .

Предварительный отжиг кристаллов от 383 до 513 К оказывает сильное влияние на форму кривых термовысвечивания и интенсивность пиков. Поскольку ТСЛ является следствием электронно-дырочного рекомбинационного процесса, вызванного нагревом облученного кристалла, вариации кривой ТСЛ могут быть вызваны изменениями концентраций как центров люминесценции, так и центров захвата. Для исследования стабильности центров люминесценции измерялись спектральный состав РЛ и ТСЛ, а также интенсивность РЛ кристаллов после предварительного отжига. Измерения показали, что спектральный состав РЛ и ТСЛ, отожженных при различных температурах и псотожженных образцов, одинаков, а интенсивность РЛ в отожженных образцах изменяется незначительно (не более 10%). На основании этих результатов можно считать, что предварительная температурная обработка не оказывает влияния на центры люминесценции, а изменения кривой ТСЛ (см. рис. 5.3), по-видимому, вызваны влиянием предварительного отжига на образование центров захвата.

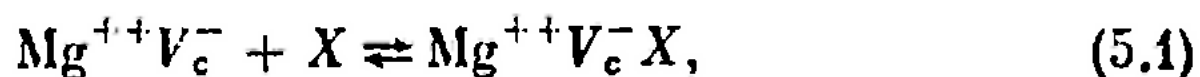
Поведение пиков ТСЛ 380 и 473 К в исследованном интервале температур отжига различно (рис. 5.4). Пики ТСЛ с максимумами при 333 и 438 К ведут себя подобно пику 380 К (см. рис. 5.4). Интенсивность пика 473 К увеличивается в интервале 503—463 К с максимумом при температуре отжига 473 К, а в интервале 453—383 К уменьшается с минимумом при 353 К.

При температурах ниже 473 К начинается процесс агрегации диполей в димеры [276]. Наблюдаемая корреляция между уменьшением концентрации диполей вследствие их агрегации и величиной пика 473 К позволяет сделать вывод о связи пика с диполями $Mg^{++}V_c^-$ [73]. На основании такой модели можно объяснить зависимость интенсивности пика 473 К от предварительного отжига (рис. 5.3, 5.4). После быстрого охлаждения кристалла от 640 до 460—500 К и выдержки при температуре отжига диполи являются преобладающими дефектами ввиду низкой эффективности процессов агрегации, что приводит к увеличению интенсивности пика 473 К (см. рис. 5.4). Отжиг в течение 5 мин при 380 К из-за малой подвижности диполей не сказывается на величине пика. В то же время более длительные эксперименты [145] показывают, что концентрация диполей $Mg^{++}V_c^-$ в течение низкотемпературного отжига уменьшается значительно быстрее, чем интенсивность пика 473 К. Таким образом, центры, ответственные за пик 473 К, при низких температурах более устойчивы к процессам агрегации, чем диполи $Mg^{++}V_c^-$.

При увеличении температуры отжига от 470 до 500 К интенсивность пика 473 К уменьшается и остается постоянной (равной величине пика перотожженного кристалла) при дальнейшем увеличении температуры (см. рис. 5.4, кривая 2). Такое поведение можно объяснить полной диссоциацией комплексов, ответственных за пик, при температурах выше 500 К. Как показано в обзоре [276], образование диполей $Mg^{++}V_c^-$ в кристаллах начинается при 720 К, и при 510 К их концентрация максимальна. Следовательно, центры захвата, ответственные за пик 473 К, связаны с диполями $Mg^{++}V_c^-$, но менее устойчивы при высоких температурах.

Влияние предварительного изотермического отжига на интенсивность пиков ТСЛ представлено на рис. 5.5. Вторая стадия кинетики — уменьшение интенсивности пика 473 К (кривые 1—3), — по-видимому, связана с процессами агрегации диполей в димеры и т. д. Однако увеличение пика 5 на первой стадии кинетики указывает на то, что центры захвата гораздо сложнее, нежели простые диполи.

Можно рассчитать кинетику образования центров захвата пика ТСЛ 473 К (далее просто центров захвата) в процессе предварительного отжига. Будем считать, что увеличение концентрации центров захвата на первой стадии отжига обусловлено объединением диполей с некоторыми дефектами (X):



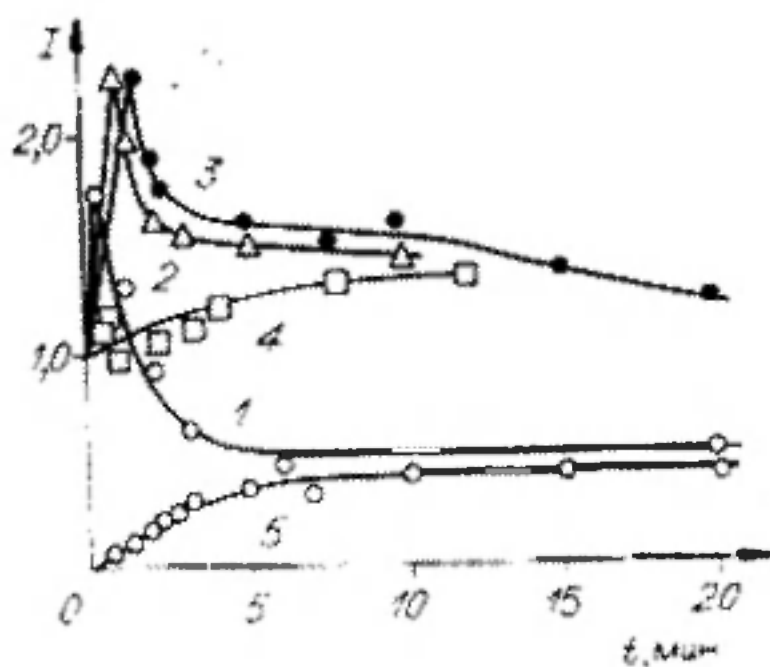


Рис. 5.5. Зависимость интенсивности пиков ТСЛ 473 (1—4) и 380 К (5) от времени предварительного отжига при температурах отжига 443 (1), 463 (2), 473 (3, 5) и 483 К (4).

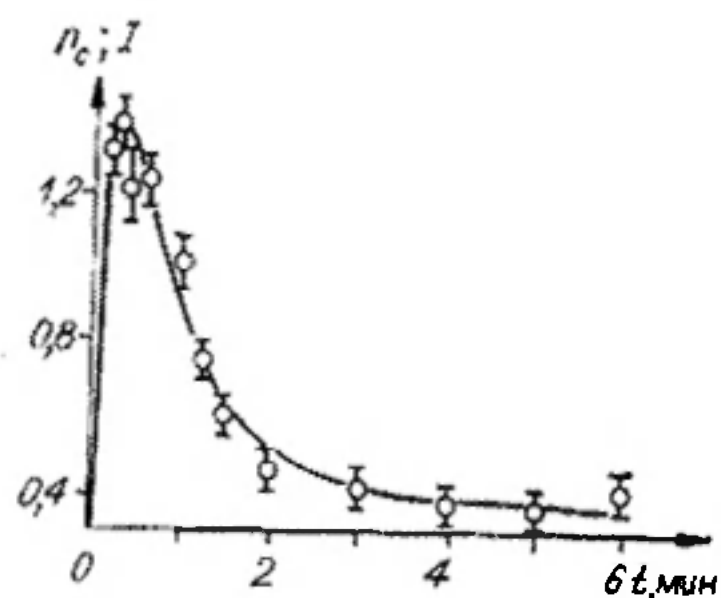
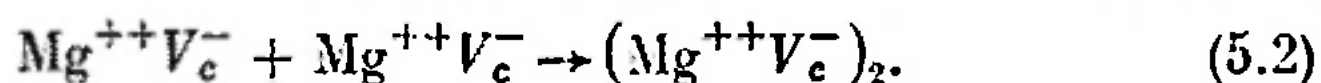


Рис. 5.6. Кинетика предварительного отжига пика ТСЛ 473 К при температуре отжига 343 К (экспериментальные значения) и расчетная кривая отжига центров захвата (сплошная линия).

а процесс уменьшения концентрации центров захвата на второй стадии отжига — с агрегацией свободных диполей в димеры:



Тогда для концентрации центров захвата (n_c) можно написать

$$dn_c/dt = P_1 n_d n_x - P_2 n_c, \quad (5.3)$$

где n_x и n_d — концентрация X-центров и диполей соответственно. В правой части уравнения (5.3) первый член описывает образование центров захвата путем объединения диполей и X-центров, а второй член описывает диссоциацию центров. Для концентрации X-центров и диполей можно написать

$$dn_x/dt = -dn_c/dt, \quad (5.4)$$

$$dn_d/dt = -dn_c/dt - P_3 n_d^2. \quad (5.5)$$

Уравнение (5.3) можно упростить следующим образом. Из (5.4) имеем

$$n_x = N_x - n_c. \quad (5.6)$$

Увеличение концентрации центров захвата при отсутствии агрегации диполей описывается насыщающей кривой. Линейное увеличение концентрации центров захвата в экспериментальной зависимости (рис. 5.6) на первой стадии отжига показывает, что максимальное количество центров захвата в этом случае много меньше возможного, т. е.

$$n_c \approx N_x, \quad n_x \approx N_x \approx \text{const.} \quad (5.7)$$

Тогда уравнение (5.3) перепишем в виде

$$dn_c/dt = (\alpha n_d - n_c)/B, \quad (5.8)$$

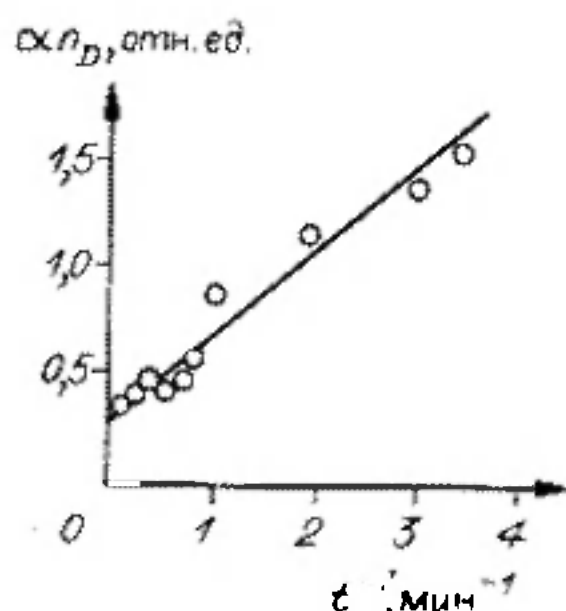


Рис. 5.7. Зависимость концентрации динолей от времени отжига.

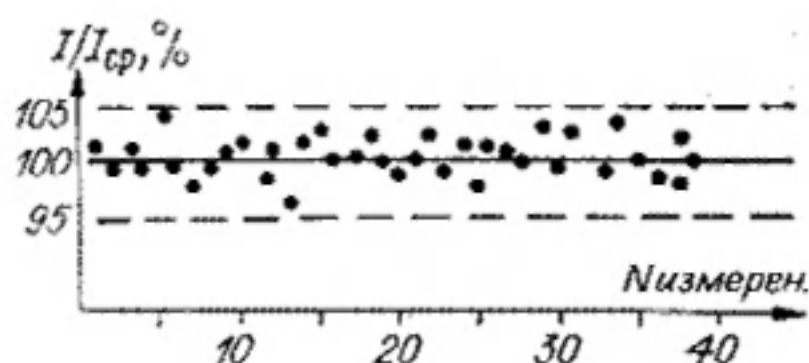
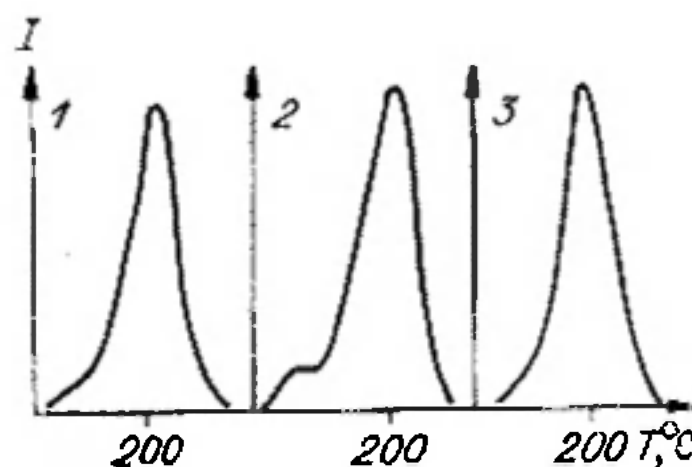


Рис. 5.8. Сходимость показаний детекторов при многократном применении.

Рис. 5.9. Кривые ТСМ детекторов ДТГ-4:

1 — «свежих»; 2 — последующее высвечивание; 3 — после хранения необлученного детектора 7,5 мес.



где $\alpha = P_1 N_2 / P_2$ и $B = 1/P_3$ — постоянные. Отсюда следует

$$\alpha n_d = B(dn_c/dt) + n_c. \quad (5.9)$$

Зависимость αn_d от $1/t$ для кинетики второго порядка, определенная по формуле (5.8) из экспериментальных значений, приведена на рис. 5.7. Наблюдаемая зависимость достаточно хорошо описывается кинетикой второго порядка. Таким образом, для αn_d имеем

$$\alpha n_d = at^{-1} + b, \quad (5.10)$$

где $a = 0,41$; $b = 0,26$. Окончательное уравнение для расчета концентрации центров захвата

$$dn_c/dt = (at^{-1} + b - n_c)B \quad (5.11)$$

рассчитано на ЭВМ «Наири-К» в дифференциальной форме (см. рис. 5.6).

Удовлетворительное совпадение расчетной и экспериментальной кривых показывает, что образование центров захвата, ответственных за пик ТСМ 473 К, путем объединения диполя с некоторым дефектом вполне вероятно.

Скорость диффузионной агрегации $Mg^{++}V_c^-$ -динолей зависит от концентрации магния. При уменьшении последней скорость агрегации соответственно уменьшается и при некоторых значениях концентраций изменения чувствительности детектора при хранении не будет, что и наблюдается для монокристаллических детекторов ДТГ-4.

Для многократного использования детекторов ДТГ-4 дополнительной термообработки не требуется (рис. 5.8). Сходимость результатов измерений дозы одним детектором на приборах ТЕЛДЕ и VICTOREEN менее 3%. Детекторы применяют не менее 500 раз.

Не изменяются характеристики детекторов ДТГ-4 и после длительного их хранения необлученными (рис. 5.9). Отличительная особенность детекторов, хранившихся достаточно длительное время, — отсутствие пика 2 (383 К).

5.2.3. Зависимость выхода ТСЛ от дозы, мощности дозы и энергии излучения

В большинстве работ указывается, что зависимость светосуммы от дозы не является линейной функцией в области малых (на уровнях фоновых сигналов) и в области больших доз [96]. При дозах выше 3 Гй, как правило, начинается область сверхлинейной зависимости [96]. Область линейной зависимости дозовой характеристики в сторону больших может быть значительно расширена сенсibilизацией люминофора (рис. 5.10). При этом увеличивается выход ТСЛ, но, несмотря на это, сенсibilизация не позволяет расширить предел измерений в сторону малых доз, так как сильно возрастает фоновое свечение. Поскольку у сенсibilизированного люминофора дозовая характеристика линейна при больших дозах, его предпочтительно используют в клинической дозиметрии в диапазоне доз от 0,1 до 10^{-5} Гй [96].

В работах Савихина, подробно исследовавшего нелинейности

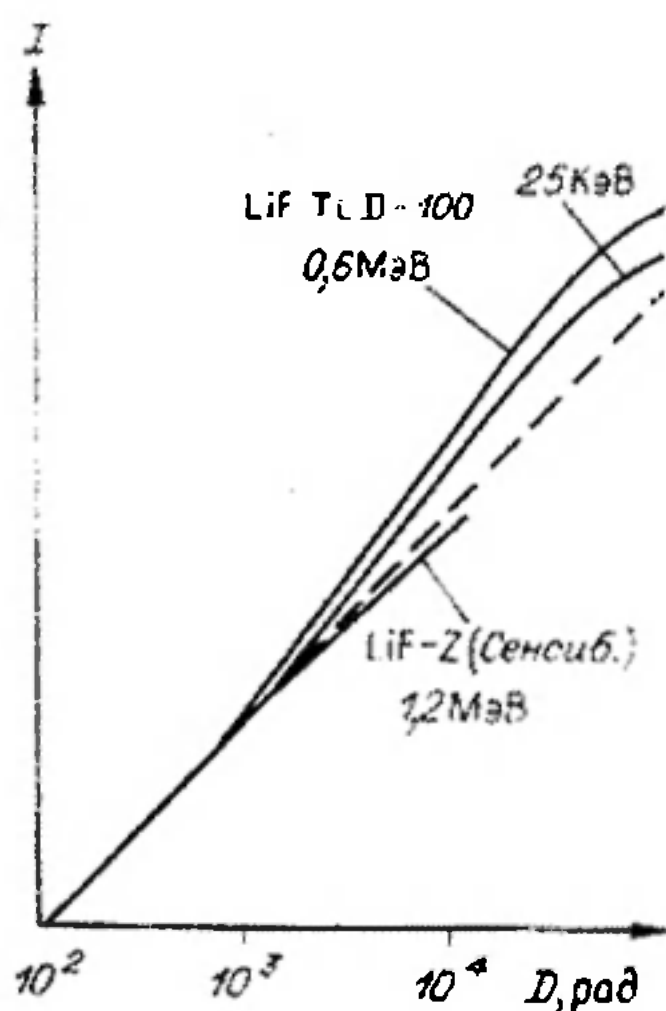


Рис. 5.10. Дозовые характеристики детекторов LiFTLD-100 и сенсibilизированного LiF-Z [96].

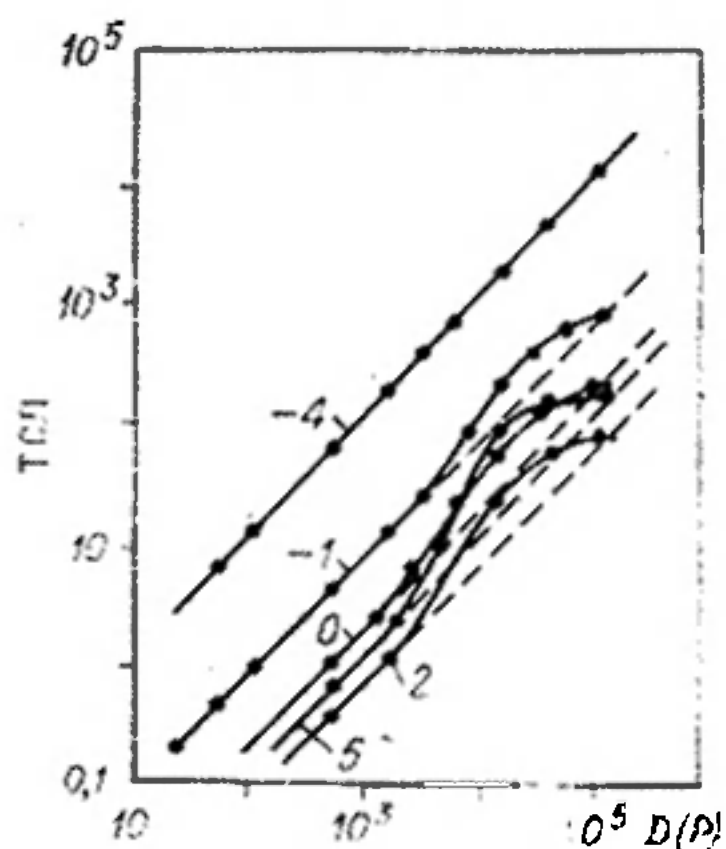
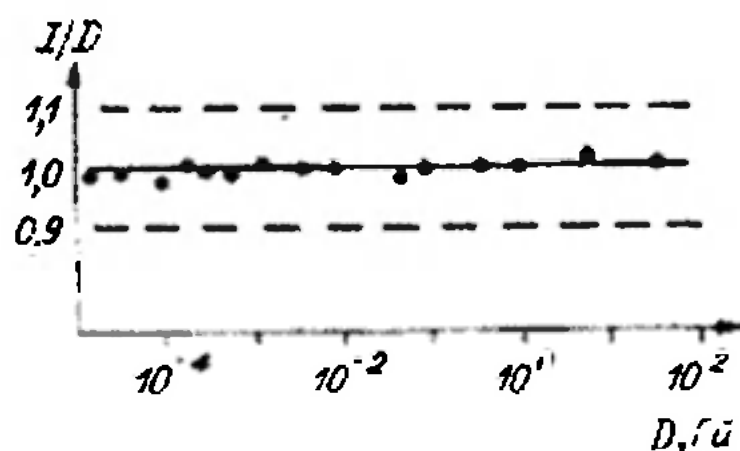


Рис. 5.11. Дозовые зависимости пиков —4; —1; 0; 2 и 5 в LiF [256].

Рис. 5.12. Зависимость показаний детекторов ДТГ-4 от дозы рентгеновского излучения.



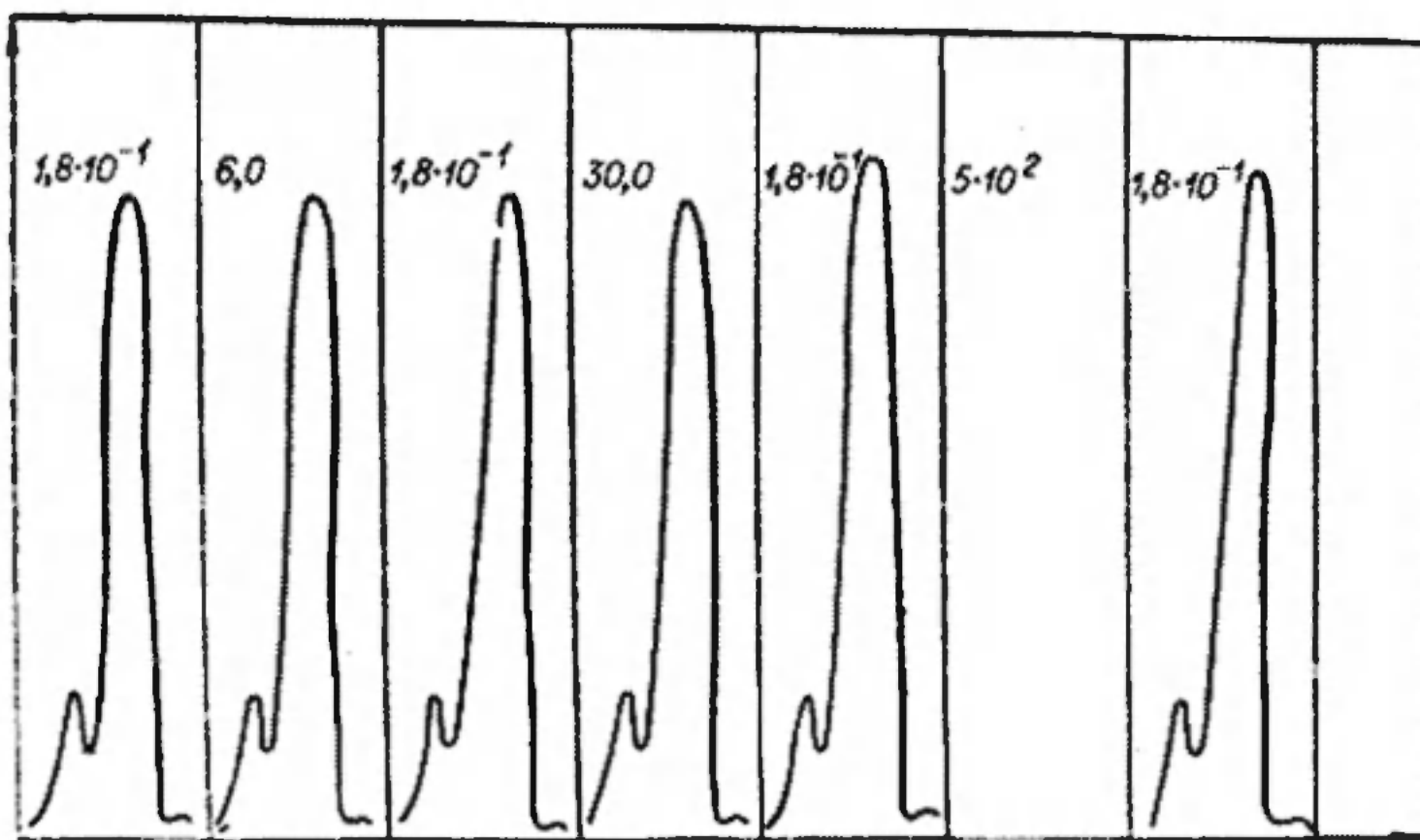


Рис. 5.13. Стабильность показаний детекторов после больших доз.

дозовой зависимости в ряде люминофоров [89], показано, что наиболее распространенной причиной сверхлинейного роста светосуммы является наличие более глубоких по сравнению с «рабочими» уровней захвата, для которых в процессе возбуждения изменяется соотношение полных сечений рекомбинации и захвата. В пике (—4) (рис. 5.11) при 140 К, обусловленном делокализацией V_A -центров и последующей туннельной рекомбинацией их с электронами электронных центров, дозовая зависимость линейна в широком интервале доз [250]. В остальных же пиках наблюдается область сверхлинейной зависимости [256].

Зависимость выхода ТСЛ монокристаллических детекторов ДТГ-4 от дозы показана на рис. 5.12. После облучения дозами выше 3 Гй детектор нагревался до 640 К и выдерживался в течение 15—60 с. Как видно из рисунка, дозовая характеристика линейна во всем интервале доз от 10^{-5} до 10^2 Гй, а характеристики детектора не изменяются после воздействия больших доз до $5 \cdot 10^4$ Гй, после чего возможно измерение малых доз без изменения чувствительности детектора (рис. 5.13).

Основное преимущество детекторов из LiF — тканезквивалентность, что позволяет биоэквивалентно детектировать дозу фотонного излучения. Эффективные атомные номера фтористого лития и мягкой биологической ткани отличаются незначительно (8, 14 и 7,42 соответственно), и расчет показывает, что относительный мас-

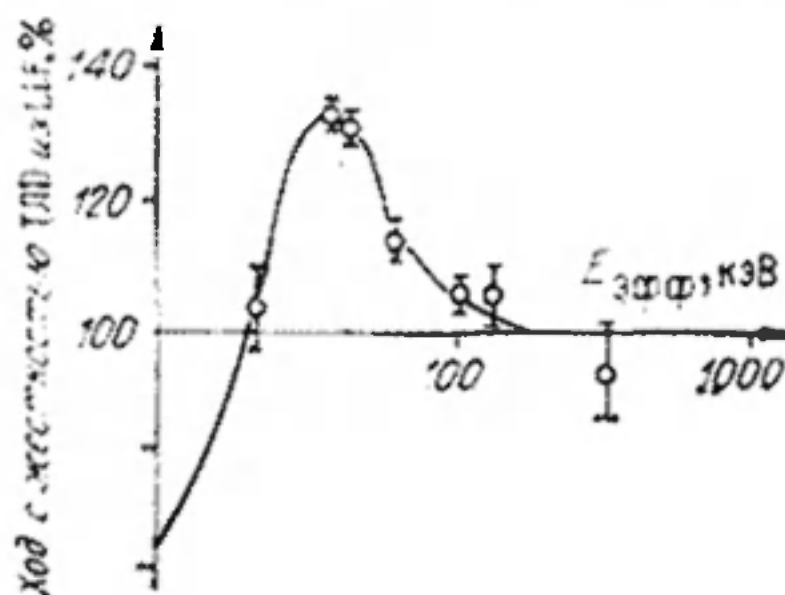


Рис. 5.14. Экспериментальная кривая «хода с жесткостью» ТЛД на основе LiF по отношению к воздуху [28].

совый коэффициент поглощения энергии LiF даже при $E\gamma \approx \approx 30$ кэВ всего на 33% выше, чем при 1,25 МэВ [28] (рис. 5.14).

Одно из важнейших преимуществ термoluminesцентных детекторов перед другими — независимость выхода ТСЛ от мощности дозы. Для детекторов на основе LiF : Mg, Ti выход ТСЛ от мощности дозы не зависит вплоть до 10^9 Гр/с.

5.2.4. Потери запасенной светосуммы при хранении детекторов

Сохраняемость запасенной детектором светосуммы (дозиметрической информации) определяется характеристиками центров захвата (энергией активации ΔE и частотным фактором P_0) и температурой окружающей среды.

Количество заполненных ловушек (n) при температуре T к моменту времени t (в случае кинетики первого порядка) можно описать выражением

$$n = n_0 \exp[-P_0 t \exp(-\Delta E/kT)], \quad (5.12)$$

где n_0 — количество заполненных ловушек в начальный момент времени.

Для обеспечения длительной сохранности запасенной светосуммы необходимо, чтобы центры захвата, ответственные за основной дозиметрический пик ТСЛ, имели достаточно высокую энергию активации. Кроме того, не должно быть более мелких ловушек или их концентрация должна быть значительно ниже концентрации основных ловушек, т. е. на кривой ТСЛ светосумма, запасаемая в низкотемпературных пиках, должна быть в процентном отношении к светосумме основного пика ниже допускаемого значения потерь дозиметрической информации.

На рис. 5.15 представлены расчетные зависимости (на основе зависимости (5.12)) потерь запасенной светосуммы детектора ДТГ-4 от времени хранения при разных температурах и экспериментальные значения. Для расчета приняты значения $\Delta E = 1,25$ эВ и $P_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

Как видно из рис. 5.15, потери дозиметрической информации при хранении детекторов в течение одного года при температуре $+20$ и $+35^\circ\text{C}$ не превышают 3 и 7% соответственно. При температуре $+50^\circ\text{C}$ для получения надежных результатов измерения время хранения детекторов следует ограничить тремя месяцами.

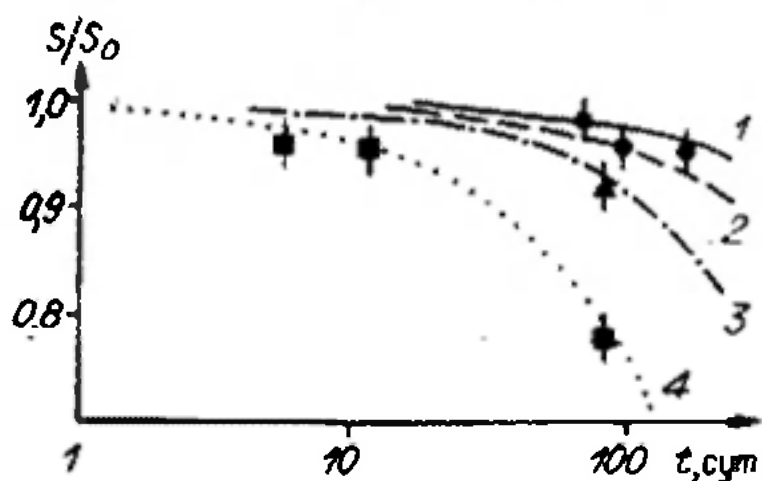


Рис. 5.15. Потери дозиметрической информации от времени хранения детектора при температурах 20 (1), 35 (2), 40 (3) и 50°C (4).

Приведем основные дозиметрические характеристики монокристаллических детекторов на основе LiF : Mg, Ti:

Диапазон детектируемых доз, Гр	$10^{-5} \div 10^2$
Выход ТСЛ, квант/г·рад	$1 \div 3 \cdot 10^{10}$
Уровень собственного фона, Гр	Ниже 10^{-5}
Положение максимума пика ТСЛ, °С	200
Потери запасенной светосуммы, % за год	Не более 3 при $\pm 20^\circ\text{C}$, 7 при $\pm 35^\circ\text{C}$
Многочисленность использования	Не менее 500
Изменение чувствительности при длительном хранении	Отсутствует
Необходимость дополнительной термообработки	До 2 Гр отсутствует, от 2 до 10^2 $30-60^\circ\text{C}$

5.3. ПРОБЛЕМЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ

Одна из наиболее сложных и нерешенных проблем термолюминесцентной дозиметрии — проблема детектирования быстрых нейтронов в смешанных гамма-нейтронных полях.

Достаточно хорошо решена задача детектирования тепловых нейтронов на основе детекторов из фтористого лития. Варьируя содержание изотопа ^6Li , который имеет большое сечение реакции $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ (950 барн), можно получить необходимую эффективность запасаения энергии. Методы детектирования тепловых нейтронов хорошо рассмотрены в обзорах [52, 94, 102, 121], и поэтому на них останавливаться не будем.

В области разработки термолюминесцентных детекторов быстрых нейтронов можно выделить два перспективных направления. Первое связано с использованием нейтрон-протонного конвертора и люминофора, в котором эффективность запасаения светосуммы зависит от ЛПЭ излучения [55, 104]. Избирательная чувствительность при этом достигается за счет подавления гамма-сигнала [104].

Второе направление связано с использованием композиционных детекторов, в которых разделены функции поглощения энергии излучения и запасаения светосуммы между оптическим преобразователем энергии нейтронов и люминофором, обладающим высокой эффективностью запасаения светосуммы при оптическом возбуждении [52, 100].

Для решения проблемы детектирования быстрых нейтронов необходим поиск путей реализации особенностей взаимодействия нейтронного излучения с веществом. Наиболее удобным для практического использования видом взаимодействия нейтронов с твердым телом является упругое рассеяние нейтронов на легких ядрах, в результате которых возникающие ядра отдачи могут понизовать решетку. Треки тяжелых заряженных частиц характеризуются высокой объемной плотностью ионизации, которая в сотни раз выше плотности ионизации в гамма-треке.

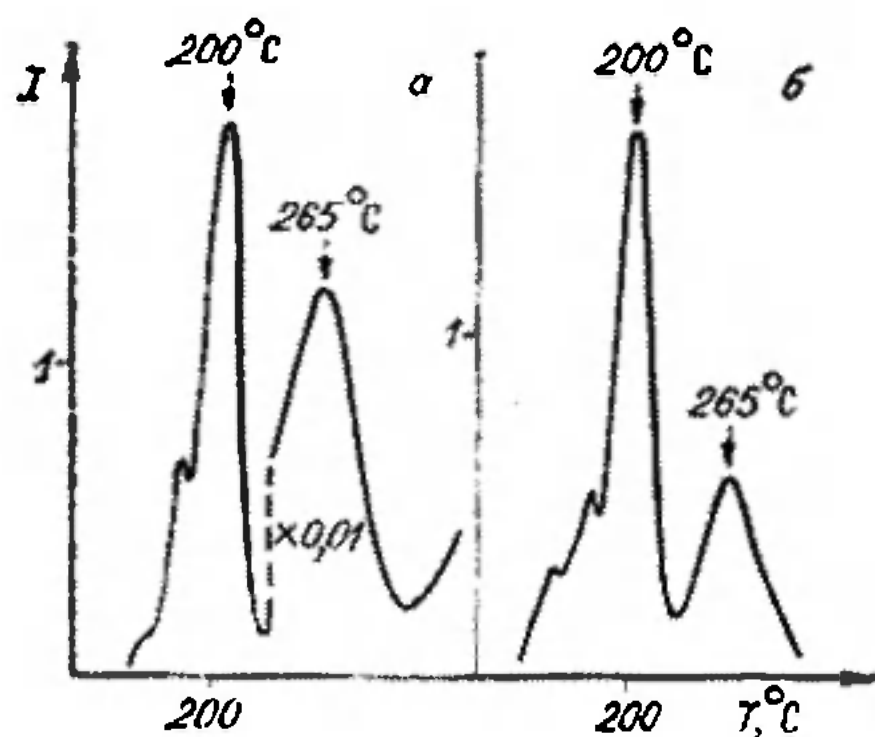


Рис. 5.16. Кривые ТСЛ кристаллов $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$, облученных гамма-излучением (а) и α -частицами (б).

Высокая плотность ионизации в треках тяжелых заряженных частиц может быть реализована при использовании двухступенчатых процессов радиационного образования примесных центров захвата, когда концентрация примеси сравнима с плотностью ионизации в треке [79]. Такие процессы установлены нами в $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$ при образовании $\text{Mg}_a^0\text{V}_c^-$ -центров, когда наблюдаются два пика ТСЛ при 200 и 265°C, эффективность которых зависит от ЛПЭ излучения (рис. 5.16).

Полученные результаты открывают новое направление в разработке люминесцентных детекторов смешанного гамма-нейтронного излучения. Оно базируется на использовании двухступенчатых процессов образования центров захвата, в результате которых наводятся два пика ТСЛ, обладающих различной чувствительностью к излучению с различной ЛПЭ. На основе выявленных механизмов зависимости эффективности запасаения в разных пиках ТСЛ от ЛПЭ излучения возможна целенаправленная разработка термолюминесцентных детекторов смешанного гамма-нейтронного излучения произвольного состава. Подобные зависимости интенсивности высокотемпературных пиков ТСЛ при облучении тяжелыми заряженными частицами и гамма-излучением наблюдаются и в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ [180].

ГЛАВА 6

ЛАЗЕРЫ НА ЦЕНТРАХ ОКРАСКИ В LiF

В последнее время выяснилась возможность применения щелочно-галлоидных кристаллов в качестве лазерных материалов для ближней ИК-области спектра. Широкая область оптической прозрачности ЩГК и возможность получения в них собственных центров окраски с широкими полосами люминесценции и высоким квантовым выходом позволяют рассчитывать на перспективность развития этих лазерных сред.

Спектры излучения центров окраски перекрывают значительную область спектра 0,8—3 мкм, освоение которой имеет важное значение для молекулярной спектроскопии, физики узкозонных

полупроводников, волоконной оптической связи и т. д. В указанной области лазеры на центрах окраски имеют наибольшее преимущество, так как отсутствуют органические красители, генерирующие в области спектра с $\lambda > 1$ мкм, а другие источники ИК-излучения, например параметрические генераторы, громоздки и дорогостоящи.

Впервые генерация на центрах окраски в щелочно-галогидных кристаллах получена в 1965 г. Фритцем и Менке [156]. В качестве активной среды ими использован кристалл $KCl : Li$ с $F_A(II)$ -центрами, а накачка осуществлялась импульсной лампой. Однако интенсивное исследование активных сред лазеров на центрах окраски в ЩКГ началось с 1975 г., когда была показана возможность перестройки частоты излучения и перспективы использования этих лазеров [229].

Созданию лазеров на основе ионных кристаллов с центрами окраски посвящено большое количество работ и обзоров (например, [7, 14, 35]). Получение активных сред перестраиваемых по частоте лазеров тесно связано с образованием, разрушением и структурой F -агрегатных центров. В данной главе кратко рассмотрим все перечисленные вопросы.

6.1. F -АГРЕГАТНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

6.1.1. F_2 -центры

M -центр представляет собой агрегат из двух F -центров, находящихся в соседних анионных узлах в направлении $[110]$. В ЩКГ эти центры хорошо описываются моделью молекулы водорода H_2 , помещенной в диэлектрическую среду. При расстоянии R между вакансиями и в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ собственные значения могут быть получены из уравнения

$$E_M = \epsilon^{-2} E_{H_2}(R/\epsilon), \quad (6.1)$$

где ϵ и R подбираются так, чтобы давать результаты как можно ближе к наблюдаемым для M -центра. На основании данной модели с хорошей точностью могут быть подсчитаны энергии переходов, излучательные времена жизни и силы осцилляторов [116].

M -центр имеет три основных оптических перехода. Первый индуцирует светом с электрической напряженностью вдоль оси. Этот σ -переход образует главную полосу поглощения — M_1 и связан с оптическим переходом $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$, положение которой подчиняется правилу Мольво — Айви:

$$\lambda_{M_1} = 1,40 \times d^{1,55}. \quad (6.2)$$

Остальные два π -перехода индуцируются светом с вектором напряженности, перпендикулярным оси центра. Их энергия близка к энергии F -полосы и, по-видимому, также подчиняется правилу

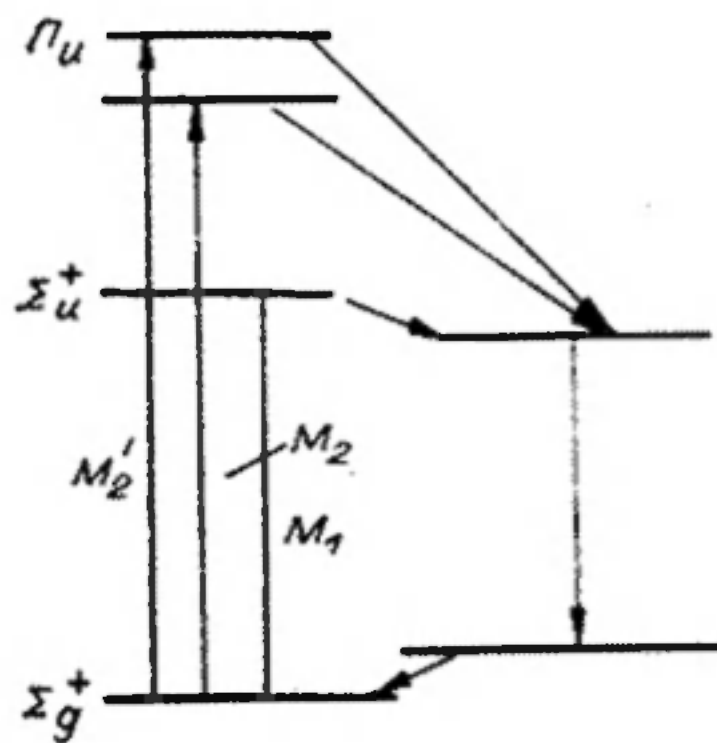


Рис. 6.1. Схема энергетических уровней F_2 -центра.

Мольво — Айви. Полоса M_2 индуцируется светом с вектором напряженности в направлении $[1\bar{1}0]$, а M_2' — вдоль $[001]$. M_2 и M_2' -полосы поглощения соответствуют оптическому переходу с Σ_g^+ на Π_u -уровень. Расщепление Π_u -уровня целиком обусловлено анизотропией центра и не предсказывается в модели молекулы водорода в диэлектрической среде. Кроме того, имеются полосы поглощения на больших энергиях, аналогичные K - и L -полосам F -центра (рис. 6.1).

На основании оптических измерений и данных ЭПР установлено, что освещение светом в области F — L -полос поглощения в кристаллах, уже содержащих F -агрегатные центры, вызывает образование метастабильного триплетного состояния M -центра. В КСl при температуре жидкого азота 3M -центр в триплетном состоянии имеет время жизни порядка минуты. Переход центра из основного триплетного состояния в основное синглетное состояние с переворотом спина рассматривается в модели, которая предполагает процесс радиационного и термически-активационного разрушения по формуле

$$1/\tau = 1/\tau_0 + \nu \exp(-E/kT) \quad (6.3)$$

для КСl $\tau_0 = 69$ с, $E = 0,064$ эВ [218].

С M_1 -полосой в кристаллах LiF связывают полосу поглощения с максимумом 2,82 эВ при 77 К, положение которой незначительно сдвигается в длинноволновую сторону при увеличении температуры (2,80 эВ при 300 К) [218]. Положение этой полосы не зависит от вида облучения и чистоты кристалла. Форма M_1 -полосы поглощения описывается гауссовой кривой. Полуширина полосы поглощения $H(T)$ зависит от температуры следующим образом:

$$H(T)^2 = 8(\hbar\omega_0)^2 S_0 \ln 2 \operatorname{cth}(\hbar\omega_0/2kT) = H(0)^2 \operatorname{cth}(\hbar\omega_0/2kT), \quad (6.4)$$

где ω_0 — эффективная фононная частота; S_0 — «эффективный фактор Хуапа — Риса», являющийся мерой электрон-фононного взаимодействия. Для M_1 -полосы поглощения в кристаллах LiF $\omega_0 = 2\pi \times 8,12 \times 10^{12}$ с⁻¹, $H(0) = 0,133$ эВ, $S_0 = 2,83$ [241]. Значение силы осциллятора для M_1 -полосы поглощения в кристаллах LiF определялось экспериментально с использованием химических методов $(0,11 \pm 0,02)$ [24].

При излучении наблюдается лишь σ -переход, соответствующий M_1 -полосе. Это свечение эффективно возникает при прямом возбуждении в M -полосах, при возбуждении ионов галогена около F_2 -центров (10—12 эВ), а также при создании фотонами разделен-

ных электронов и дырок при межзонных переходах ($h\nu > 14,2$ эВ) или при оптическом создании возбужденных состояний экситонов ($h\nu > 13,5$ эВ).

В кристаллах LiF при возбуждении в M -полосах возникает красное свечение с максимумом 1,85 эВ при 77 К [240]. Радиационное время жизни в возбужденном состоянии мало, у LiF $\tau_n = 17,2$ нс [116, 117], при этом оно не зависит от полосы возбуждения (M_1, M_2, M_2'). При увеличении температуры до комнатной $\tau(M)$ уменьшается на 1 нс.

Стоксовый сдвиг незначителен. Это указывает на то, что релаксированное возбужденное состояние очень близко к нерелаксированному.

Электрон-фононное взаимодействие относительно слабое (для LiF $S_0 = 2,83$), но вибропная структура полосы поглощения и свечения для M -центров в ЦГК не обнаружена вплоть до 2 К [235].

Квантовый выход люминесценции F_2 -центров в LiF не зависит от длины возбуждающего света в спектральной области 425–450 нм и для «чистых» LiF составляет $0,41 \pm 0,02$ при 90 К и $0,34 \pm 0,02$ при 300 К [83].

Генерация на M -центрах наблюдалась в кристаллах LiF. Накачка осуществлялась с помощью лазера на красителе «Радуга», с излучением 0,436 мкм [40, 211]. M -центры оптически не стабильны под воздействием лазерной накачки. По-видимому, разрушение M -центров происходило за счет двухфотонного поглощения. Установлено, что фотоустойчивость F_2 -центров окраски связана с наличием примесных центров [14]. В кристаллах LiF : Mg, OH при накачке излучением лазера на красителе ($\lambda = 0,447$ мкм) оптическая стабильность M -центров на порядок выше, чем в «чистых» кристаллах [292]. В связи с этим возможны схемы получения более долговременной генерации и практического использования этих центров для создания перестраиваемых лазеров.

6.1.2. F_2^+ -центры

F_2^+ -центры представляют собой однократно понижованные F_2 -центры. Для описания центра предложена модель молекулярного иона водорода H_2^+ , помещенного в диэлектрическую среду [174], которая хорошо описывает состояния F_2^+ -центра и дает удовлетворительное согласие для энергии переходов [105]. Хотя и известно, что такая модель обладает рядом неточностей, достигнутое согласие очень полезно для идентификации уровней. При расстоянии R и в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ собственные значения могут быть получены из уравнения

$$E_{F_2^+} = \epsilon^{-2} E_{H_2^+}(R/\epsilon), \quad (6.5)$$

где величины ϵ и R , так же как и в случае M -центра, подбираются для лучшего соответствия с экспериментальными результатами.

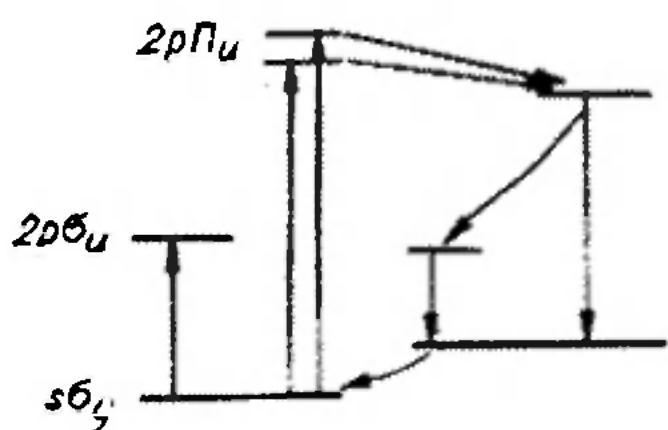


Рис. 6.2. Схема энергетических уровней F_2^+ -центра.

В работе [233] исследовалась возможность применения данной модели к высокоэнергетическим переходам с релаксированного возбужденного $2p\sigma_u$ уровня: $2p\sigma_u \rightarrow 3d\pi_g$, $2p\sigma_u \rightarrow 2s\sigma_g$, $2p\sigma_u \rightarrow 3d\sigma_g$ в кристаллах KF. Оценка на основании модели молекулярного иона дала хорошее подтверждение первым двум переходам, в то время как положение уровня $3d\sigma_g$ значительно отличалось от вычисленного.

Основным оптическим переходом является o-переход $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$, расположенный в инфракрасной области спектра. Два более высокоэнергетических π -перехода на расщепленный $2p\pi$ -уровень $1s\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$ расположены в районе F-полосы поглощения [106] (рис. 6.2).

В кристаллах LiF при 4K оптическому переходу в F_2^+ -центре $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ соответствует полоса поглощения с максимумом при 1,913 эВ [150]. Для F_2^+ -центров в кристаллах LiF, как и для F_2^+ -центров в других ИГК [105, 214], наблюдается необычное смещение максимума полосы поглощения в сторону коротких длин волн при увеличении температуры. В случае кристаллов KCl показано, что максимум полосы поглощения E_a (эВ) линейно изменяется с температурой [105].

Положение максимума полосы поглощения F_2^+ -центров для кристаллов LiF в зависимости от температуры дается величинами: 1,913 эВ при 4 K [150], 1,922 эВ при 77 и 1,983 эВ при 300 K [284].

Относительная сила осциллятора определена экспериментально по преобразованию $F_2^+ \rightarrow F_2$ и составила $f_M/f_{F_2^+} = 1,1$ [240]. Изменение полуширины полосы поглощения с температурой определено по спектру возбуждения со значениями: $H(0) = 0,304$ эВ, $\omega_0 = 2\pi \times 6,8 \times 10^{12}$ с⁻¹, $S_0 = 21,1$ [240]. Форма кривой полосы поглощения несимметрична и не может быть выражена Гауссианом, но, по-видимому, наименьшее отличие о Гауссиана наблюдается для поглощения в кристаллах LiF, так как фактор Хуанг — Риса S_0 для этих кристаллов наибольший [150, 283].

При температуре жидкого гелия в кристаллах KCl наблюдали свечение с $2p\pi_u$ -уровня. Это свечение постоянно до 35 K, а затем быстро убывает практически до нуля при увеличении температуры до 100 K [105]. При температурах выше 100 K наблюдается лишь свечение с $2p\sigma_u$ -уровня. При возбуждении на уровень $2p\pi_u$ происходит безызлучательный переход на $2p\sigma_u$ и излучение с этого уровня. Безызлучательный переход с релаксированного возбужденного состояния $2p\pi_u$ на первый возбужденный уровень является важным в процессе переориентации F_2^- и F_2 -центров при низких температурах [270].

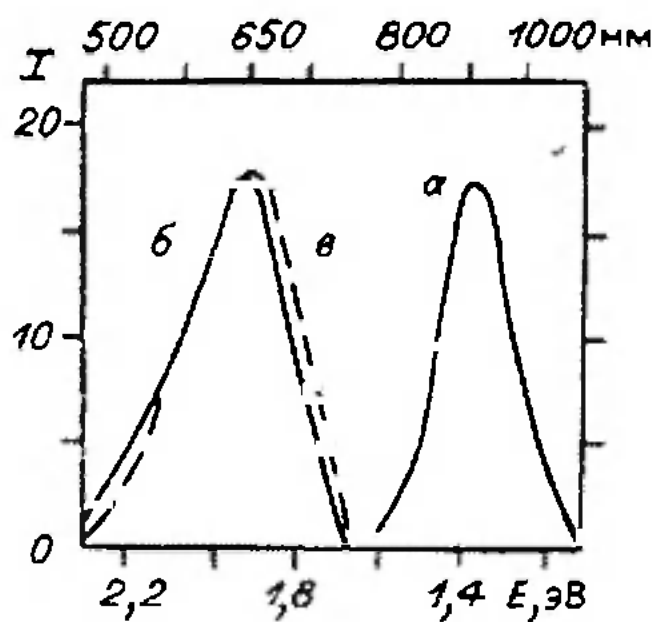


Рис. 6.3. Спектры свечения (а), поглощения (б) и возбуждения (в) F_2^+ -центров в кристаллах LiF при 77 K [240].

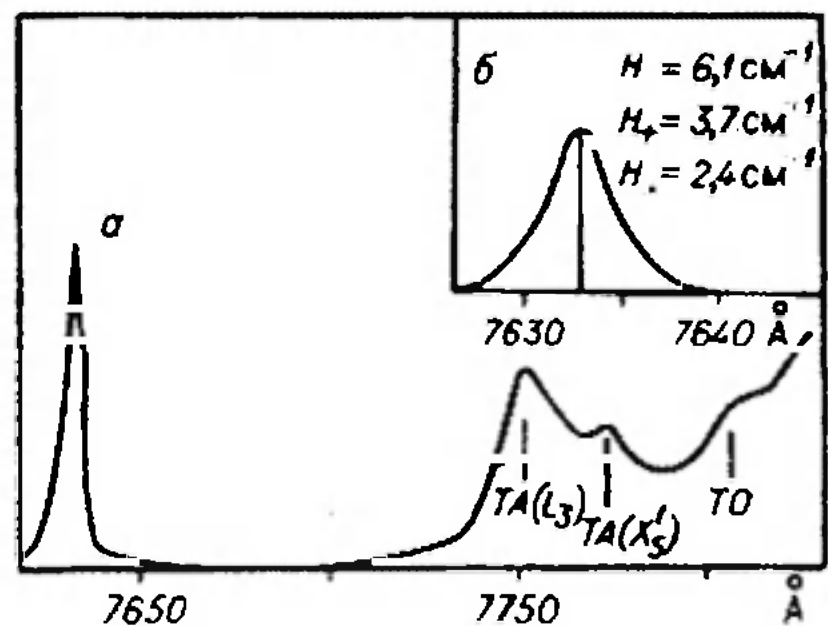


Рис. 6.4. Спектр свечения (а) и форма нуль-фононной линии (б) F_2^+ -центров в кристаллах LiF при 4 K [150].

Оптическому переходу $2p\sigma_u \rightarrow 1s\sigma_g$ в кристаллах LiF при 80 K соответствует полоса свечения при 1,36 эВ с полушириной 0,215 эВ (рис. 6.3). Изменение полуширины полосы свечения с температурой определяется по формуле (6.4) со следующими параметрами: $H(0) = 0,213$ эВ, $\omega_0 = 2\pi \times 7,4 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $S_0 = 8,74$. Форма полосы свечения F_2^+ -центров в кристаллах LiF может быть описана гауссовой кривой [240]. Интенсивность свечения уменьшается в три раза при увеличении температуры от 80 до 300 K. Радиационное время жизни релаксированного возбужденного состояния F_2^+ -центра в LiF равно $\tau_R = 29 \pm 0,7$ нс [118]. Эта величина типична для разрешенных переходов и хорошо совпадает с величиной, подсчитанной на основании модели H_2^+ -иона.

Как и в других щелочно-галогидных кристаллах, свечение F_2^+ -центров эффективно возбуждается в M_1 -полосе поглощения [239], при этом свечение M_1 -центров значительно уменьшается. Авторы [240] считают, что этот факт невозможно объяснить простым перекрытием полос поглощения F_2^+ - и свечения M -центров, так как в обычных условиях в исследуемых образцах концентрация M -центров значительно превышает концентрацию F_2^+ -центров. Возможное объяснение подобного уменьшения свечения M -центров при наличии F_2^+ -центров — резонансная передача энергии от M -к F_2^+ -центрам при возбуждении в M_1 -полосе поглощения.

Электрон-фононное взаимодействие для F_2^+ -центра в кристаллах LiF довольно велико. Оценка величины фактора Хуанг — Риса по формуле $E_a - S_0 \hbar \omega_0 = E_0$, где E_0 — положение нуль-фононной линии, при $T = 0$ K дает величину S_0 около 10. Однако при гелиевой температуре в спектрах поглощения наблюдается слабая бесфононная линия при 7633 Å с плохо выраженной одно-фононной вибронной структурой. В спектре свечения в этом месте наблюдается довольно широкая асимметричная нуль-фононная линия [150] (рис. 6.4).

Молленауэр и Олсон по сходству ионных конфигураций F_2^+ - $F_A(II)$ -центров в релаксированном возбужденном состоянии предположили, что кристаллы с F_2^+ -центрами представляют собой перспективный лазерный материал [229]. Квантовый выход люминесценции F_2^+ -центров во фтористом литии довольно высок: при 90 К $\eta = 0,52$, при 300 К $\eta = 0,15$ [83].

Генерацию на F_2^+ -центрах наблюдали в различных щелочно-галогидных кристаллах: LiF [99, 167], NaF [98], KF [228], KCl [164], NaCl [164]. F_2^+ -центры оптически стабильны под действием лазерной накачки, но термически разрушаются при комнатной температуре.

6.1.3. F_2^- -центры

Помимо ионизованных F_2^+ -центров в щелочно-галогидных кристаллах возможно образование M -центров, захвативших добавочный электрон — $F_2^-(M')$ -центров.

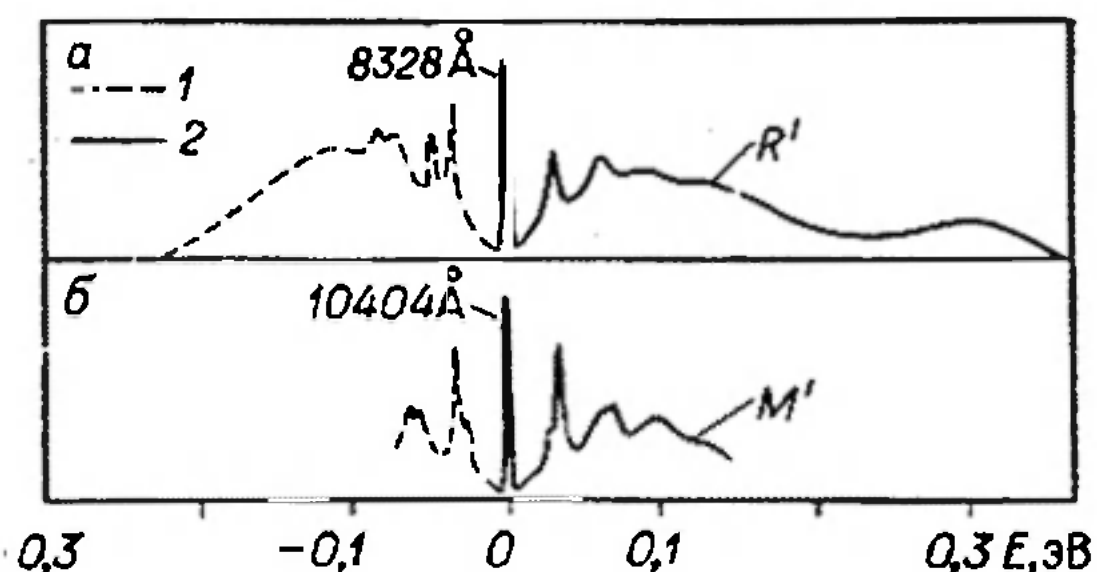
Широкие полосы поглощения, связанные с F_2^- -центрами, впервые наблюдались в кристаллах KCl и KBr [175].

В кристаллах LiF с F_2^- -центрами связывают полосу поглощения с максимумом около 1,29 эВ и полушириной 0,15 эВ при 90 К, положение которой практически не изменяется при увеличении температуры до комнатной [249]. Полуширина полосы поглощения изменяется с температурой по обычной формуле (6.4) со следующими величинами: $S_0 = 2,95$, $\omega_0 = 2\pi \times 7,5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $H(0) = 0,125 \text{ эВ}$ [283].

Свечение F_2^- -центров с максимумом около 1,11 эВ при 77 К наблюдается при возбуждении в полосах поглощения F_2^- -, F_2^+ - и F_2^0 -центров. Возбуждение в M_1 -полосе поглощения в отсутствие F_2^+ -центров не вызывает свечения F_2^- -центров, даже если последние имеются в достаточном количестве. Как и в случае F_2^+ -центров, предполагают [240], что подобный факт объясняется не простым перекрытием полос свечения и поглощения указанных центров, а резонансной передачей энергии между центрами. При увеличении температуры до 300 К максимум полосы свечения незначительно сдвигается в длинноволновую сторону — 1,098 эВ. Время жизни релаксированного возбужденного состояния 105 нс при 300 К [37].

Электрон-фононное взаимодействие F_2^- -центров невелико ($S_0 = 2,95$ для кристаллов LiF) и вибронная структура с узкой бесфононной линией при 10 404 Å проявляется в спектре поглощения уже при азотной температуре [152, 240]. Кроме того, имеется несколько узких полос, связанных с мультифононными переходами. При 4 К наблюдается и нуль-фононная линия в спектрах свечения, совпадающая по положению с нуль-фононной линией

Рис. 6.5. Спектры свечения (1) и поглощения (2) F_3^- - (а) и F_2^- -центров (б) в кристаллах LiF при 4 К [151].



поглощения [152]. Позднее вибронную структуру в спектре свечения наблюдали при 77 К [65] (рис. 6.5, б).

F_2^- -центры в кристаллах LiF термически стабильны при 300 К и разрушаются при нагревании с энергией активации 0,44 эВ около 420 К [249]. Центры оптически стабильны при действии лазерной накачки в основной полосе поглощения, но разрушаются при одновременном воздействии излучения 1-й и 2-й гармоник неодимового лазера или при воздействии 3-й гармоники того же лазера [36, 37].

Генерация на F_2^- -центрах получена в кристаллах LiF [167]. Основная проблема при получении лазерной среды с F_2^- -центрами окраски — сложность создания высокой концентрации активных центров с сохранением малых неактивных потерь.

6.1.4. F_3 -центры

В области между поглощением F - и M -центров в щелочно-галлондных кристаллах расположены две основные полосы поглощения F_3 -центров: R_1 - и R_2 -полосы. $F_3(R)$ -центр представляет собой агрегат из трех F -центров, образующих равносторонний треугольник. Дефект имеет ось [111]. В кристаллах LiF с R_1 - и R_2 -полосами связывают поглощение при 320 и 380 нм. При обесцвечивании в этих полосах R -центр разрушается [157]. Выход люминесценции R -центров становится очень малым при увеличении температуры до комнатной [116]. По-видимому, эти центры не будут использованы для получения перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски в ближней ИК-области.

6.1.5. F_3^- -центры

В сильно облученных щелочно-галлондных кристаллах наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами в F_3^- (R')-центрах, обладающих точечной группой симметрии C_{3v} и представляющих собой F_3 -центры, захватывающие избыточный электрон. С этим центром в кристаллах LiF связывают полосы поглощения 1,82 и 1,57 эВ при 77 К. Полосы поглощения при 1,82 и 1,57 эВ удовлетворяют соотношению Мольво — Айви для

R_1^- - и R_2^- -центров [240]. С увеличением температуры до 300 К положение R_2^- -полосы сдвигается до 1,51 эВ [182, 249]. При азотной температуре R_2^- -полоса имеет вибронную структуру с бесфоновой линией при 8328 Å.

Положение полос люминесценции F_3^- -центров можно оценить по соотношению Мольво—Айви

$$\lambda = 0,2142 \times \lambda^{0,95} \quad (6.6)$$

При возбуждении в F_3^- -полосе в кристаллах LiF возникает свечение с максимумом при 1,38 эВ, которое так же, как и поглощение при 77 К, имеет сильную нуль-фононную линию и хорошо разрешенную вибронную структуру.

Основной оптический переход в F_3^- -центре — переход с основного невырожденного состояния 3A_2 на первый возбужденный дважды вырожденный уровень 3E . Состояние E взаимодействует с решеточными модами той же симметрии, что приводит к эффекту Яна — Теллера. Уровень E расщепляется на два подуровня, и в спектре поглощения наблюдаются две полосы, в то время как обратный переход $E \rightarrow A$ имеет одну полосу (см. рис. 6.5, а). В излучении есть острый пик на 0,049 эВ от нуль-фононной линии, соответствующий взаимодействию с E -модой, он должен быть и при поглощении. Однако пик не наблюдается. Отсутствие его, по-видимому, означает, что колебательные моды E не имеют единую частоту. Вибронные пики при 0,076 и 0,083 эВ соответствуют одновременному излучению E -фонона с энергией 0,049 эВ и фонона с симметрией A (рис. 6.6) [151].

Изучение спектров свечения при одноосном сжатии в направлении [100] позволило установить симметрию колебательных мод, ответственных за различные вибронные пики. При низкой температуре заселены только нижние уровни. Правило отбора в этом случае показывает, что σ -переходы разрешены лишь в том случае, если они сопровождаются испусканием нечетного числа E -фононов (с любым количеством A -фононов) (рис. 6.7). Все разрешенные вибронные пики в спектре поглощения приписаны взаимодействию с решеточными модами A -симметрии. Взаимодействие с полносимметричными колебаниями относительно слабое и характеризуется фактором Хуанга — Риса порядка единицы [151, 248]. Эти же вибронные пики наблюдаются и в спектрах поглощения и свечения F_2^- - и F_2^- -центров, спектры поглощения и свечения которых в отличие от F_3^- обладают зеркальной симметрией.

Радиационное время жизни в релаксированном возбужденном состоянии 10 нс [118].

Термический отжиг R_2^- -полосы в кристаллах «чистых» LiF происходит с энергией активации 0,44 эВ и предэкспоненциальным множителем около 100 с^{-1} . Это соответствует времени жизни центра при комнатной температуре порядка двух недель. Показано [182],

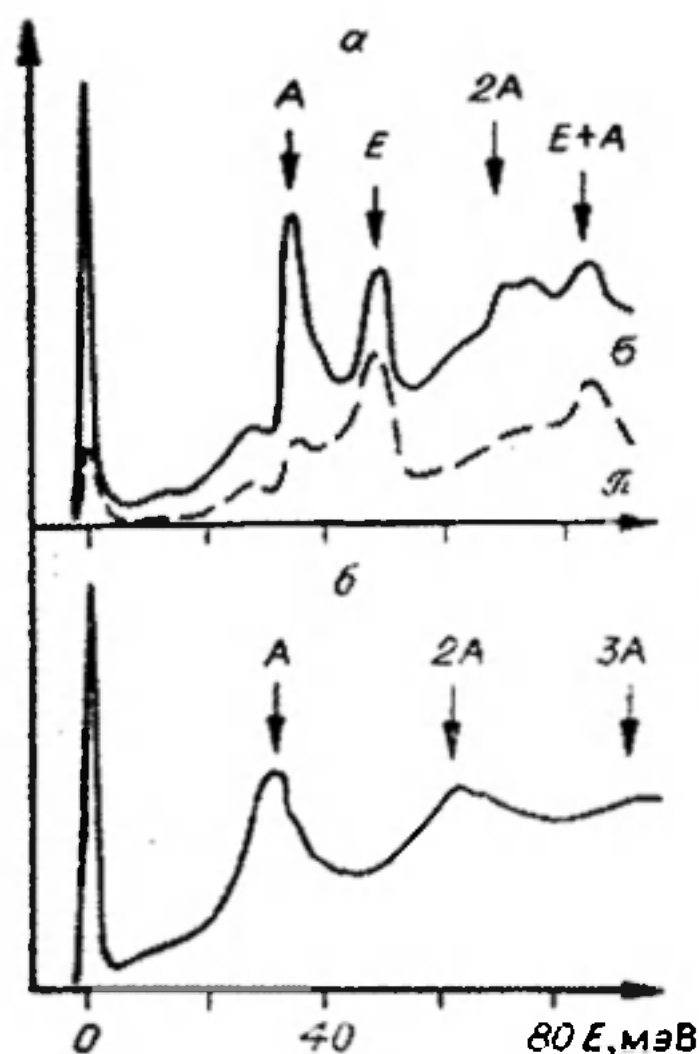


Рис. 6.7. Расщепление переходов $A-E$ для F_3^- -центров.

Рис. 6.6. Спектры поляризованного свечения (а) при одноосном сжатии в направлении $[100]$ и поглощения (б) F_3^- -центров в кристаллах LiF при 1 К [151].

что термическая стабильность F_3^- -центра в кристаллах LiF с примесью магния значительно увеличивается. Центр разрушается с энергией активации $0,70 \pm 0,15$ эВ по кинетике первого порядка.

При возбуждении излучением рубинового лазера в R_1^- -полосе наблюдается частичное разрушение F_3^- -центров окраски, но они оптически стабильны, если длина волны лазерного излучения совпадает с поглощением M_2^- -центров. Квантовый выход люминесценции при комнатной температуре порядка $\eta = 0,1$ [45].

О получении генерации на F_3^- -центрах в кристаллах NaF сообщается в работе [36, 37]. Однако Молленауэр [231] высказал сомнение по поводу данных результатов и предположил, что полученная генерация возможно осуществляется на возмущенных ионами переходных металлов F_2^+ -центрах, которые имеют полосы поглощения и свечения в этой же области.

6.1.6. F_3^+ -центры

F_3^+ -центры представляют собой однократно ионизованные F_3^- -центры. В кристаллах LiF с этими центрами связывают полосу поглощения с максимумом 2,71 и полушириной 0,238 эВ при 77 К [240], положение которой незначительно сдвигается при увеличении температуры до комнатной [219]. Полоса поглощения F_3^+ -центров в кристаллах LiF сильно перекрывается с M_1 -полосой поглощения. Отношение коэффициентов поглощения при кратковременном дополнительном облучении дается величиной $\Delta\alpha_{R_2}/\Delta\alpha_{F_3^+} = 0,5$ [240]. Форма кривой поглощения несиммет-

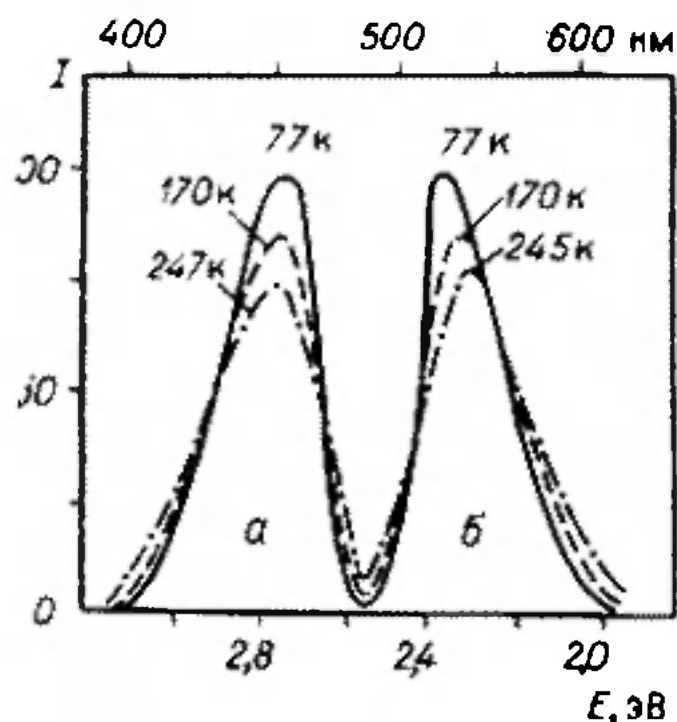


Рис. 6.8. Спектры оптического поглощения (а) и свечения (б) F_3^+ -центров в LiF при 77 К [240].

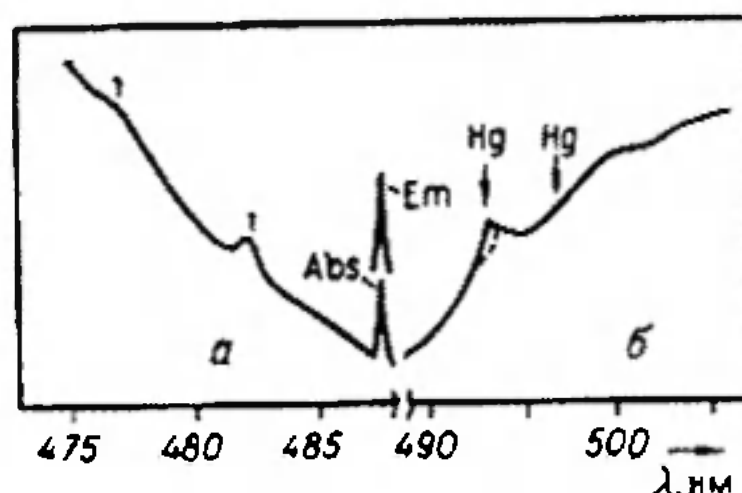


Рис. 6.9. Спектры оптического поглощения (а) и свечения (б) F_3^+ -центров с LiF при 4,2 К [112].

рична. Полуширина полосы возбуждения изменяется с температурой по формуле (6.4) с параметрами: $H(0) = 0,234$ эВ, $\omega_0 = 2 \times 7,6 \times 10^{12}$ с $^{-1}$, $S_0 = 10$ [240].

При возбуждении в полосе поглощения F_3^+ -центров в кристаллах LiF возникает зеленое свечение с максимумом 2,45 эВ и полушириной 0,218 эВ при 77 К. Как и для поглощения, форма кривой полосы свечения не может быть представлена гауссовой кривой (рис. 6.8). Изменения полуширины с температурой имеют следующие величины: $H(0) = 0,213$ эВ, $\omega_0 = 2\pi \times 7,0 \times 10^{12}$ с $^{-1}$, $S_0 = 9,76$. Радиационное время жизни составляет $\tau_R = 11,5 \pm 1$ нс.

При гелиевой температуре спектры поглощения и свечения имеют нуль-фононную линию и вибронную структуру [112, 204, 253]. Нуль-фононная линия 4874 Å соответствует оптическому переходу $^1A_1 \rightarrow ^1E$ в F_3^+ -центре, имеющему точечную группу симметрии C_{3v} [198]. Так же как и в случае F_3^- -центра, дважды вырожденное состояние E взаимодействует с колебательной модой симметрии E , что приводит к снятию вырождения (эффект Яна — Теллера). Однако такого ярко выраженного эффекта, как для F_3^- -центров, не наблюдается. Велико взаимодействие центра с носимметричными колебаниями. Спектры поглощения и свечения имеют почти зеркальную симметрию [112] (рис. 6.9). В кристаллах LiF F_3^+ -центры стабильны при комнатной температуре. Они разрушаются около 350 К. При обесцвечивании M -центров под действием лазерного излучения разрушаются и F_3^+ -центры [227], по-видимому, за счет захвата освобожденного электрона. В отсутствие же M -центров F_3^+ -центры оптически устойчивы под действием лазерной накачки [23]. Генерация на F_3^+ -центрах еще не получена.

6.1.7. Электрон-фононное взаимодействие

Вибронная структура спектров поглощения и свечения несет в себе информацию о взаимодействии центра с колебательными модами решетки. В случае небольших или средних значений фактора Хуанг — Риса ($1 < S_0 < 6$) можно наблюдать при низких температурах более или менее разрешенную вибронную структуру в спектрах поглощения и свечения. Однако бывают и исключения. Для M -центров фактор Хуанг — Риса имеет относительно небольшую величину, но вибронная структура не наблюдается ни в спектрах поглощения, ни в спектрах свечения, в то время как у F_2^+ -центров фактор Хуанг — Риса довольно значителен, а вибронная структура проявляется в оптических спектрах.

Так как правила отбора для вибронных переходов в случае F -агрегатных центров еще недостаточно изучены, обычным способом получения информации является простое сравнение различных вибронных пиков в спектрах поглощения и свечения с распределением фононной плотности кристалла. Теоретически [203] или с использованием экспериментальных данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов [144] такие распределения получены для ряда кристаллов. Для интерпретации различных процессов с участием колебаний решетки наиболее существенны фононы в критических точках зоны Бриллюэна, так как с ними связаны особенности плотности состояний. Фононная плотность состояний с указанием энергии фонона в критических точках зоны Бриллюэна изображена на рис. 6.10 [144].

Эффективные значения энергии фонона, полученные из температурной зависимости полуширины полос поглощения и свечения для F_2^- , F_2^+ , F_3^- , F_2^- -центров, в пределах экспериментальной ошибки имеют одинаковую величину: $E = 0,028 \div 0,03$ эВ [283, 240, 241]. Эта величина близка к значению энергии поперечного акустического фонона в точке X_3' .

В табл. 6.1 даны значения энергии однофононных пиков относительно бесфононной линии, соответствующие взаимодействию с полносимметричными модами A , а также значения энергии фононов в некоторых точках зоны Бриллюэна.

Однозначно можно отождествить первые два вибронных пика, связанные с поперечными акустическими модами (TA), в то время как поперечному оптическому фонону (TO), ответственному за третий вибронный пик, нельзя приписать какую-либо критическую точку зоны Бриллюэна.

Для F -агрегатных центров, в которых отсутствует двукратно вырожденный E -уровень и эффект Яна — Теллера не наблюдается (F_2^+ , F_2^- -центры), спектры поглощения и свечения зеркально-симметричны относительно нуль-фононной линии, что соответствует линейному электрон-фононному взаимодействию. При таком взаимодействии влияние дефекта состоит в смещении решеточных мод без их перемешивания или изменения их частот. Так

Т а б л и ц а 6.1. Положение однофононных пиков F -агрегатных центров в LiF, эВ

Тип центра	$TA (L_1)$	$TA (X'_1)$	TO	Литературный источник
Энергия фонона	0,025	0,03	0,036— —0,038	[144]
F_2^+ -свечение	0,025	0,029	0,035	[150]
F_2^- -свечение	0,026	0,031	0,036	
F_3^+ -поглощение		0,027		[112]
F_3^+ -свечение		0,030		
F_3^- -свечение	0,026	0,035	0,038	[151]
F_3^- -поглощение	0,026	0,031	0,036	

что, по крайней мере F_2^+ - и F_2^- -центров, подобное сравнение однофононных пиков с распределением фононной плотности выглядит правдоподобно.

Преимущественное взаимодействие F -агрегатных центров с акустическими колебаниями решетки установлено и на основании изотопического сдвига положений однофононных пиков относительно нуль-фононной линии при замене ^7Li на ^6Li . Энергия оптического фонона связана в основном с колебанием более легкого иона лития, в то время как энергия акустического фонона — с ионом фтора. При замене ^7Li на ^6Li обнаружено, что однофононные пики при 0,026 и 0,029 эВ не изменяются. На основании этого их можно связать с акустическими модами, в то время как четыре слабых однофононных пика в районе 0,033—0,043 эВ сдвигаются в коротковолновую сторону. Они соответствуют, по-видимому, взаимодействию с оптическими модами [182].

Во всех случаях ширина полос и вибронные пики определяются в основном взаимодействием с решеточными модами.

6.2. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ F -АГРЕГАТНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

Механизм образования F -агрегатных центров через процесс миграции анионных вакансий впервые предложил Люти. Изучая $F \rightarrow M$ -преобразование, он высказал мысль, что создание M -центров связано с кулоновским взаимодействием между F' - и α -центрами. Делбек предложил механизм, в котором первоначально возникают заряженные F_2^+ -центры, которые затем захватывают электрон с образованием нейтрального M -центра по реакции [141]



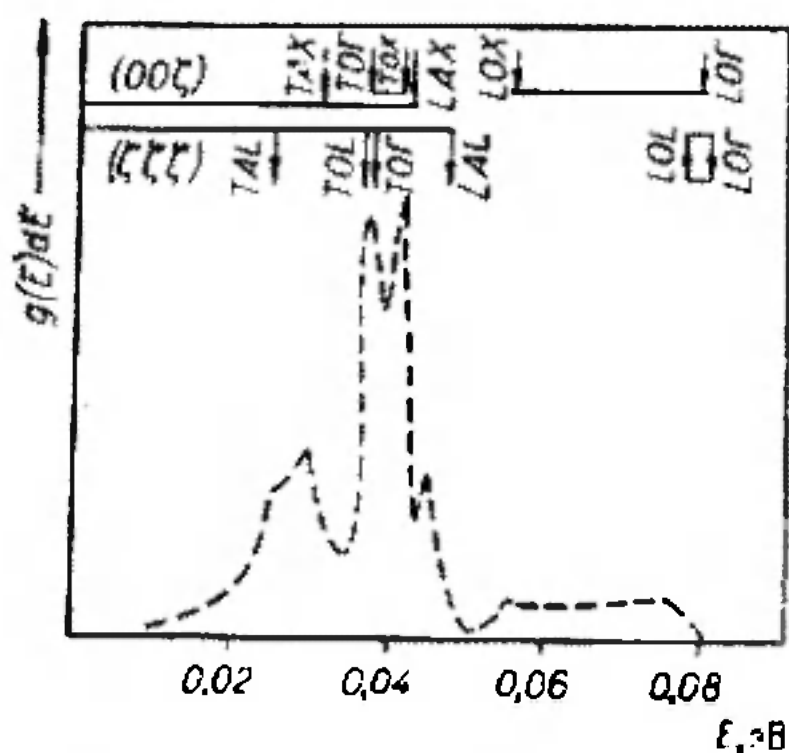


Рис. 6.10. Распределение фононной плотности LiF [144].

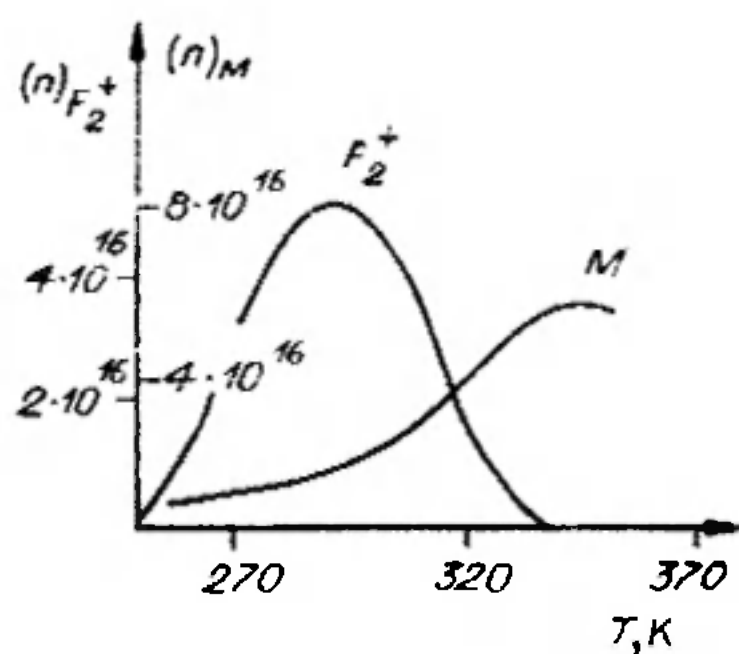


Рис. 6.11. Кривые роста F_2^+ - и M -центров в зависимости от температуры в LiF [149].

Процесс образования F_2^- -центров должен происходить с энергией E_a , равной энергии активации миграции анионной вакансии.

Проверка механизма, предложенного Делбеком, на кристаллах LiF сделана в работе [149]. Процесс образования F_2^+ - и M -центров изучался двумя способами:

- 1) кристаллы LiF предварительно облучались при 248 К, а затем последовательно выдерживались при различных температурах в пределах 250—370 К (рис. 6.11) в течение 13 мин;
- 2) кристаллы LiF последовательно облучались потоком электронов в течение определенного времени при выбранной температуре в этом же интервале.

В обоих случаях установлено, что первоначально растет F_2^+ -полоса и, когда она достигает максимума (~ 290 K), наблюдается наибольший рост M -полосы. При дальнейшем увеличении температуры в момент, когда F_2^+ -полоса практически исчезает, отмечается максимальная концентрация M -центров. Процесс образования F_2^+ -центров происходил по кинетике первого порядка с энергией активации $E = 0,67$ эВ и $1/\tau_0 = 2,0 \times 10^9$ с $^{-1}$.

Похожие результаты получены в работе [239] при изучении процессов образования F_2^+ -центров в кристаллах NaF и LiF. Процесс образования F_2^+ -центров в кристаллах LiF также происходил по кинетике первого порядка с несколько отличной энергией активации $E = 0,74$ эВ и $1/\tau_0 = 1,1 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Аналогичные эксперименты, подтверждающие предложенную Делбеком модель, проделаны и на других щелочно-галогидных кристаллах: KCl [214, 268], NaCl [275] и NaF [239].

Во всех случаях, независимо от концентрации F -центров, процесс образования F_2^+ -центров происходил по кинетике первого порядка. При этом наблюдаемая энергия активации была несколько ниже, чем энергия активации движения анионной вакансии, определенной другими способами (для LiF $E = 1,1$ эВ [146]).

Делбек предполагал кулоновское взаимодействие между α -центром и поляризованным F -центром. Но полученное понижение энергии активации, как показали авторы работы [148], невозможно объяснить кулоновским взаимодействием между центрами. Поэтому было предложено, что между центрами существует ковалентное взаимодействие и реакция образования F_2^+ -центров ограничена количеством взаимодействующих пар $F-\alpha$.

На основании модели молекулярного иона H_2^+ , помещенного в диэлектрическую среду, сделана оценка понижения энергии активации движения анионной вакансии при образовании F_2^+ -центров в кристаллах LiF [148] и KCl [214]. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Впервые поглощение F_2^+ -центров в кристаллах KCl и KBr наблюдали Шнейдер и Рабин при температуре жидкого гелия [271]. Кристаллы, в которых уже созданы M - и F -центры, облучались рентгеновским излучением при гелиевой температуре с последующим обесцвечиванием в дырочных полосах. Такая операция дала возможность получить F_2^+ -центры в кристаллах KCl и KBr. Авторы связали подобное получение F_2^+ -центров с захватом дырки, освобожденной при УФ-обесцвечивании, нейтральным F -агрегатным центром. Созданные таким образом F_2^+ - и F_3^+ -агрегатные центры практически полностью разрушались при нагревании кристалла до 77 К. Попытка этих авторов получить аналогичным образом заряженные F -агрегатные центры в кристаллах NaF и LiF окончилась неудачей. Позднее было показано [207], что создание F_2^+ -центров в кристаллах NaF обесцвечиванием в дырочных полосах при 80 К возможно, но менее эффективно, чем в кристаллах KCl и KBr.

Долгое время не удавалось добиться подобных результатов в кристаллах LiF [271, 240]. В работе [1, 2] исследовался процесс накопления F_2^+ -центров в кристаллах LiF при импульсном облучении плотными пучками электронов. Кристаллы предварительно облучались до накопления F_2 -центров $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$. Кривая роста концентрации F_2^+ -центров содержала три составляющих: медленная составляющая порядка 10 с с энергией активации $0,7 \pm 0,05$ эВ обусловлена образованием F_2^+ -центра за счет движения анионной вакансии; вторая составляющая с характерным временем 3 нс, обусловленная, по мнению авторов [1, 2], захватом горячей дырки нейтральным M -центром:



третья составляющая порядка 3 мкс связана с движением V_K -центров, и процесс идет с энергией активации, равной $0,32 \pm 0,02$ эВ, по реакции

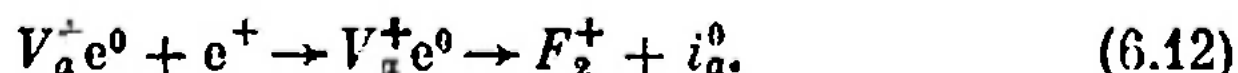


По-видимому, эффективность взаимодействия нейтральных F -агрегатных центров с дырками уменьшается в ряду KCl , KBr , NaF , LiF при переходе от KCl к LiF .

Авторы работы [3] показали, что в кристаллах LiF , выращенных на воздухе, после предварительного создания экситонов фотонами 12,7 эВ увеличивается эффективность создания M -центров. Подобное увеличение, по-видимому, можно объяснить результатом взаимодействия экситонов с α -центрами по реакции



Возможно также возникновение F_2^+ -центров в результате взаимодействия дырок с F -центрами:



Сообщается также об образовании F_2^+ -центров прямой ионизации нейтральных M -центров при облучении кристаллов частицами больших энергий [283, 284]. Несмотря на то, что в создании F_2^+ -центров, вероятно, участвуют несколько механизмов образования, в обычных условиях наиболее эффективен, как показывают температурные исследования, механизм за счет движения анионных вакансий. При температуре, когда анионные вакансии неподвижны, создается значительно меньше F -агрегатных центров, чем при температуре 300 К (например, [269]).

Аналогично образованию F_2^+ - и F_3 -центров предложен механизм F_3^+ - и F_3 -центров по реакции [149]



Создание F_2^+ -центров в кристаллах LiF происходит по кинетике первого порядка с энергией активации $E = 0,87$ эВ и $1/\tau_0 = 10^7$ с⁻¹ [149]. Полученная энергия значительно отличается от энергии образования F_2^+ -центра. Такое же существенное различие в энергиях активации этих центров наблюдается в кристаллах KCl [214].

Во многих случаях при отсутствии электрона в процессе разрушения F_2^+ -центров отмечается рост не M -полосы, а увеличение концентрации F_3^+ -центров. При этом происходит уменьшение поглощения в F -полосе. Используя эти результаты, Наум [240] предложил механизм образования F_3^+ - и F_3 -центров через процесс миграции F_2^+ -центров по реакции



Процесс образования N -центров, концентрация которых значительно увеличивается при нагревании кристалла LiF до 380 К

[247] и в этом же диапазоне наблюдается разрушение F_2^+ -центров, можно также связать с движением F_2^+ - взаимодействием с F -центрами и образованием N^+ -центров [149]. Хотя, по-видимому, при высоких температурах возможна диффузия F - к F_2^+ -центрам с созданием N -центра [247]. Энергия активации для движения F -центра в LiF $E = 1,4$ эВ [148].

6.3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ F_2^+ -ЦЕНТРОВ

Процесс разрушения F_2^+ -центров нельзя описать одним механизмом. В различных условиях при их разрушении образуются разные центры окраски. Остановимся на трех основных механизмах.

1. Захват центром электрона и образование нейтрального F_2 -центра, по механизму образования M -центра, предложенному Делбеком [141]:



2. Термический распад F_2^+ -центра на анионную вакансию и F -центр.



с последующим образованием более стабильных F -агрегатных центров. В кристаллах KCl F_2^+ -центры разрушаются при температуре 280 К независимо от того, какие электронные ловушки содержал кристалл (Tl, Pb, Ag), и авторы [214] предположили, что происходит термический распад F_2^+ -центра по реакции (6.18).

3. В ряде случаев при разрушении F_2^+ -центров наблюдается рост F_3^+ -полосы [283]. Предполагается, что механизм образования F_3^+ -центров происходит посредством миграции F_2^+ -центров по реакции



Термическое разрушение F_2^+ -центров протекает по кинетике первого порядка [239, 240]. В кристаллах NaF разрушение F_2^+ - и образование F_3^+ -центров совершается по кинетике одного порядка с энергией активации $E = 0,82$ эВ одинаковой в обоих случаях, что подтверждает возможность осуществления механизма по реакции (6.19) [239].

В кристаллах LiF разрушение F_2^+ -центров происходит с энергией активации $E = 0,75 \pm 0,04$ эВ и $1/\tau_0 = 2 \cdot 10^8$ с⁻¹, не равной энергии образования F_2^+ -центра, $E = 0,87$ эВ и $1/\tau_0 = 10^7$ с⁻¹ [149]. Возможно, что в этом случае при разрушении F_2^+ -центра участвует несколько механизмов, что и приводит к различию в энергиях активации.

6.4. ПРОБЛЕМА СТАБИЛИЗАЦИИ F_2^+ -ЦЕНТРОВ

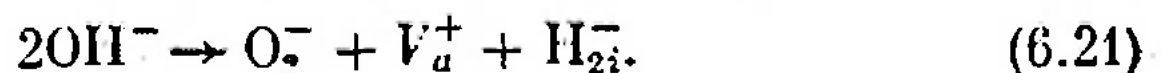
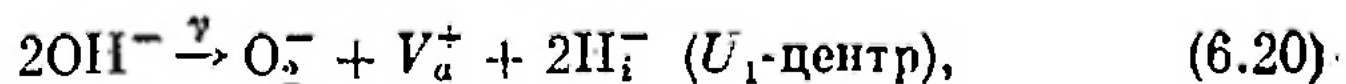
Хорошо известно, что F_2^+ -центры термически неустойчивы при комнатной температуре. В кристаллах LiF они распадаются с постоянной времени около 12 ч. В других ЩГК этот распад осуществляется значительно быстрее. Поэтому основной проблемой широкого применения указанных центров при создании лазеров на центрах окраски является трудность получения значительной концентрации стабильных центров.

Необходимое условие для создания стабильных F_2^+ -центров — наличие в кристалле глубоких электронных ловушек, которые предотвращают захват электрона F_2^+ -центром. О некоторых таких ловушках сообщается в работе [228]. В кристаллах NaF хорошо себя зарекомендовали примеси ионов двухвалентных переходных металлов Mn, Ni, Cr, в кристаллах KF — примесь Pb. Тип двухвалентного катиона должен тщательно выбираться для каждой матрицы и концентрация должна держаться на относительно низком уровне (<100 ppm) во избежание процессов агрегации.

Получение стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров только за счет создания глубоких электронных ловушек, по-видимому, невозможно даже для кристаллов LiF и NaF, в которых энергия активации миграции анионных вакансий максимальна и движение наблюдается при температуре выше 270 K.

Повышение стабильности центров окраски может быть достигнуто подбором соответствующей примеси, роль которой сводится не только к захвату избыточного электрона, но и к образованию различных F_2^+ -центров, возмущенных ионами примеси или продуктами ее радиационного распада. Одной из таких примесей является OH^- [58, 83, 123, 124, 164, 231].

Впервые влияние кислородных примесей OH^- и O^- на концентрацию и стабильность заряженных F -агрегатных центров в кристаллах NaF исследовал Чандра [123, 124]. Автор показал, что с примесью OH^- образуются в основном положительно заряженные F -агрегатные центры, в то время как с примесью O^- — отрицательно заряженные центры. Предполагается, что при радиационном распаде OH^- образуются избыточные анионные вакансии, которые и являются источником образования положительно заряженных F -агрегатных центров:



Междоузельные ионы водорода H_i^- термически неустойчивы при комнатной температуре (в кристаллах KCl они становятся подвижными при 200 K). В работе [164] при изучении спектров ИК-поглощения наблюдали небольшой сдвиг поглощения H_i^- в ряде щелочно-галогидных кристаллов (LiF, NaF, KF, NaCl и KCl).

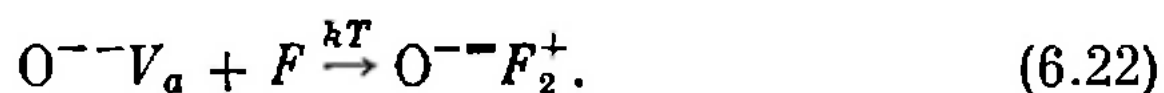
активированных OH^- . Этот сдвиг авторы приписали образованию H_i^- около примесного иона (по-видимому, OH^-). В результате комплексы $\text{H}_i^-(\text{OH}^-)$ обладают повышенной стабильностью, что обеспечивает наличие устойчивой электронной ловушки.

При облучении кристаллов $\text{LiF}-\text{OH}$, по мере уменьшения поглощения в полосе 3525 см^{-1} , обусловленной комплексами OH^- — примесь [221], в добавлении к поглощению $1900-2200 \text{ см}^{-1}$ растет широкая полоса 2850 см^{-1} . Обнаружена аналогия этих спектров со спектрами ИК-поглощения растворов спиртов и других соединений в неполярной среде, содержащих водородную связь. С учетом такой аналогии сделано предположение об образовании при радиационном облучении водородной связи между группой OH^- и междоузельным атомом фтора F_i^0 . Полученный комплекс также обеспечивает образование излишка анионных вакансий, но термически распадается при комнатной температуре [4]. Ряд полос в районе $1900-2100 \text{ см}^{-1}$ приписывают поглощению $\text{H}_i^-(U_1)$ -центров, возмущенных различными дефектами, которые разрушаются около 200°C [108].

Аналогичные результаты по стабилизации F_2^+ -центров получены при введении в кристалл примеси SH^- [163]. Полученные F_2^+ -центры в ряде исследуемых кристаллов не разрушались в течение месяца. Авторы считают, что стабилизация заряженных центров осуществляется созданием устойчивых электронных ловушек и избытка анионных вакансий.

Существует ряд работ с другим объяснением стабилизирующего действия кислородных примесей [58, 82, 83, 231]. Обнаружено, что в кристаллах с примесью OH^- полосы поглощения и свечения F_2^+ -центров сдвинуты относительно этих же полос в «чистых» кристаллах. Стабилизирующее действие приписывают дефекту, возмущающему F_2^+ -центр и сдвигающему полосы поглощения и свечения.

В работах [57, 58, 83] исследовались кристаллы LiF с примесями O^{--} и OH^- . В обоих кристаллах обнаруженные F_2^+ -центры обладают повышенной стабильностью и полосы поглощения и свечения сдвинуты в длинноволновую сторону. Положение и форма полос совпадали для обоих кристаллов. На основании этого авторы представили стабильные F_2^+ -центры в виде $\text{O}^{--}F_2^+$, а процесс образования этих центров — как миграцию диполей $\text{O}^{--}V_a$ к F -центру:



Разрушение комплекса, как считают авторы, происходит в результате отхода анионной вакансии. Энергии активации для разрушения F_2^+ -центров ($E = 0,38 \pm 0,01 \text{ эВ}$) и $\text{O}^{--}F_2^+$ -центров ($E = 0,64 \pm 0,03 \text{ эВ}$) значительно меньше энергии активации для

миграции анионной вакансии в кристаллах LiF, и поэтому едва ли возможен такой механизм разрушения.

Сдвиг полос поглощения и свечения F_2^+ -центров при введении OH^- обнаружен и в кристаллах NaF [231]. Предполагается, что этот эффект обусловлен нахождением в соседних анионном и катионном узлах молекулярного водорода H_2 .

Образованию стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров в кристаллах LiF способствует и введение в кристалл примесей Mg, Ni и Ti [82]. Как и в случае примеси OH^- , наблюдаются изменения в полосах поглощения и свечения, что указывает на образование по соседству с F_2^+ -центром возмущающего дефекта.

Похожий эффект наблюдается при введении в кристаллы NaF примесей переходных металлов: Mn, Cr, Ni, Pb [232].

Из сказанного видно, что стабилизирующее действие примеси сводится не только к образованию устойчивых электронных ловушек и дополнительных анионных вакансий, но и к образованию по соседству с F_2^+ -центром различных возмущающих дефектов, которые не только позволяют увеличить термическую устойчивость центра, но и расширить спектральный диапазон используемых лазеров. Природа возмущающих дефектов, будь то кислородные примеси или примеси двухвалентных металлов, еще недостаточно исследована, и предлагаемые модели едва ли можно считать достоверными.

Исключение составляют центры, исследованные в [10, 66]. В ряде щелочно-галлоидных кристаллов с примесью серебра обнаружены центры, в состав которых входит нейтральный атом серебра и анионная вакансия Ag_F^0 . В работе [162] обнаружено, что в активированных серебром щелочно-галлоидных кристаллах можно получить F_2^+ -центры по соседству с ионом серебра Ag^+ , которые стабильны вплоть до 200°C. Отмечается необычно большой стоксовый сдвиг. Авторы предполагают, что наблюдаемый сдвиг может быть объяснен внецентровым положением небольшого по размеру иона серебра в релаксированном возбужденном состоянии и образовании седловидной конфигурации, аналогичной релаксированному возбужденному состоянию F_A (II)-центра.

Один из возможных механизмов по стабилизации заряженных F -агрегатных центров с примесями двухвалентных металлов — образование около соответствующего F -агрегатного центра восстановленного до одновалентного состояния иона двухвалентного металла.

В кристаллах NaCl : Mg после рентгеновского облучения обесцвечивание F -светом при 300 К вызывает образование полосы поглощения 3,92 эВ. Одновременно в районе F -полосы поглощения при 80 К четко выражены два максимума: 3,15 и 2,60 эВ. При фотообесцвечивании полосы 3,92 эВ в температурном диапазоне 80—300 К наблюдается рост поглощения в полосах 3,15 и 2,60 эВ. Обесцвечивание линейно-поляризованным светом вызывает ди-

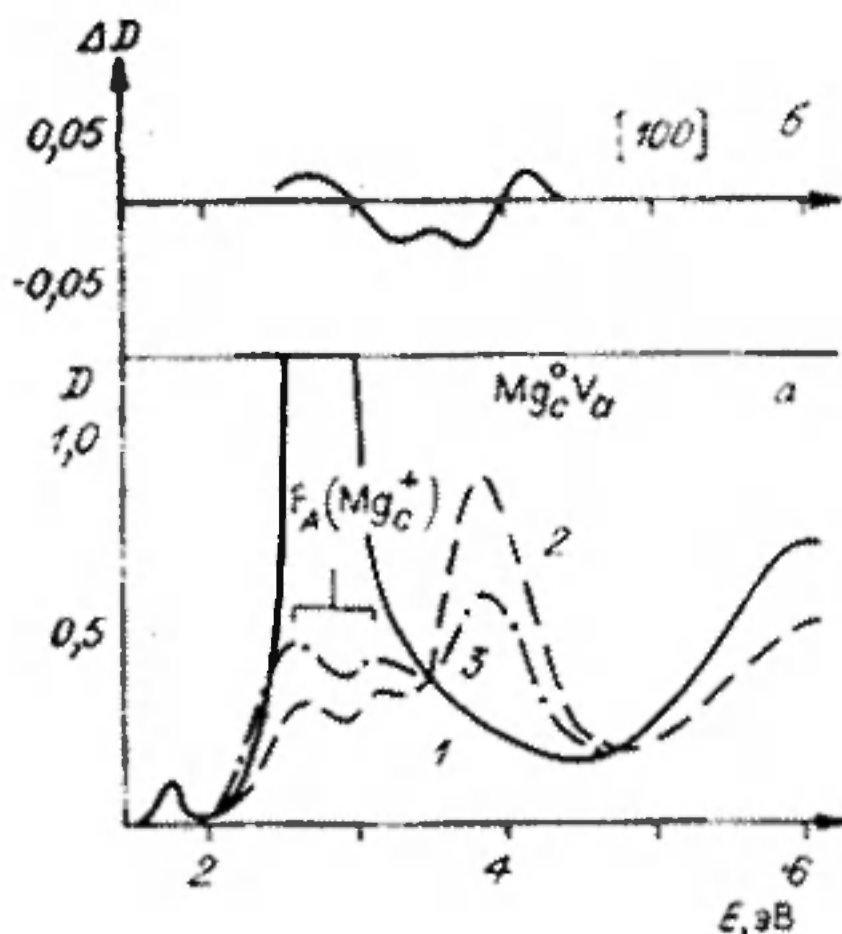


Рис. 6.12. Спектры поглощения (а) после рентгеновского облучения при 200 К (1) и последующего F-обесцвечивания при 300 К (2), фотообесцвечивание полосы 3,92 эВ при 80 К (3) и дихроизма (б) в NaCl : Mg при 80 К [43].

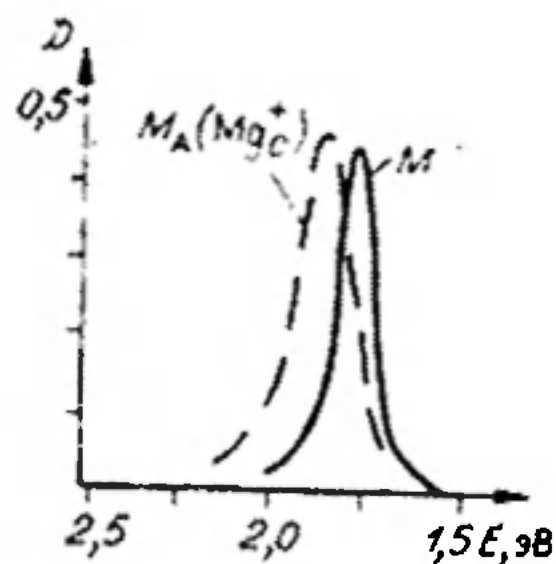
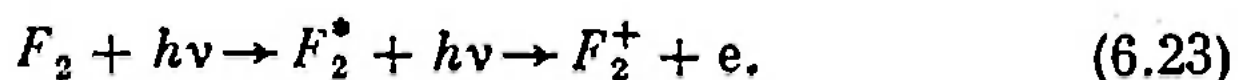


Рис. 6.13. Спектр оптического поглощения M- и $M_A(Mg_c^+)$ -центров в кристаллах NaCl при 80 К.

хронизм в направлении [100] (рис. 6.12). На основании этих результатов полоса поглощения 3,92 эВ отождествлена как $Mg_c^+V_a^+$, а полосы 3,15 и 2,6 эВ соответствуют поглощению $F_A(Mg_c^+)$ -центров. При разрушении центров, ответственных за поглощение 3,15 и 2,60 эВ, восстанавливается F-полоса [43]. При обесцвечивании F-полосы при 300 К или при термическом разрушении $F_A(Mg_c^+)$ -центров образуется новая полоса поглощения с коротковолновой стороны от M-полосы 1,85 эВ с полушириной 0,15 эВ (рис. 6.13). В работе [300] полоса была отождествлена как поглощение Z-центров. На основании вышеизложенного эту полосу более вероятно связать с поглощением в $M_A(Mg_c^+)$ -центре. Преимущества при использовании такого механизма стабилизации заключаются в наличии в одном центре и электронной ловушки и возмущающего дефекта.

В ряде случаев проблему термической стабильности F_2^+ -центров можно решить другим путем: разработкой простого и эффективного метода восстановления центров [12, 13, 81, 227]. При мощном возбуждении F_2 -центров лазерным излучением происходит двухфотонная ионизация центра. Выбор длины волны излучения накачки в области перекрытия спектров поглощения F_2 - и F_2^+ -центров позволяет непосредственно в лазерном устройстве создавать и поддерживать необходимую концентрацию F_2^+ -центров. Этот метод был продемонстрирован на кристалле LiF [12]. В качестве накачки использовалось излучение второй гармоники ($\lambda = 0,532$ мкм) неодимового лазера. В течение нескольких минут при возбуждении наблюдалась генерация на F_2 -центрах в области 0,67—0,75 мкм, затем происходило переключение генерации на F_2^+ -центры. Механизм процесса разрушения F_2 -центров при мощ-

ном лазерном возбуждении можно представить следующим образом:



При этом скорость обесцвечивания F_2 -центров квадратично зависит от интенсивности возбуждаемого света, что, по-видимому, также подтверждает двухфотонный механизм ионизации [34].

6.5. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ПО ЧАСТОТЕ ЛАЗЕРОВ НА ЦЕНТРАХ ОКРАСКИ

Характеристики лазеров на центрах окраски в кристаллах фтористого лития представлены в табл. 6.2 [14]. Улучшение генерационных характеристик и дальнейшая разработка активных сред для перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски будет стимулироваться их практическим применением.

В спектральной области 2—10 мкм расположены многочисленные линии ряда соединений, загрязняющих атмосферу, и применение для их обнаружения перестраиваемых лазеров может сыграть важную роль в решении экологических проблем.

Авторы [8] считают, что наиболее перспективными лазерами для применения в методе внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) в ближней ИК-области спектра являются лазеры на центрах окраски в щелочно-галондных кристаллах. Теоретические оценки метода ВРЛС дают величину предельной чувствительности, которая ограничена спонтанным излучением активной среды, около 10^{-12} см⁻¹. Экспериментально достигнута чувствительность 10^{-9} см⁻¹ в области 0,6 и 1,06 мкм [9].

В работе [8] исследован спектр поглощения атмосферного воздуха, C₂H₂, C₂H₃OH и CH₄ в области 0,9—0,98 мкм. Для этого использовался лазер на F₂⁺-центрах в кристаллах LiF, стабилизированных примесью OH⁻. Накачка осуществлялась излучением рубинового лазера в режиме свободной генерации. Область генерации 0,84—1,13 мкм. При длительности генерации 1 мкс чувствительность составила $3 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. После перехода к квазинепрерывному режиму генерации на этих же кристаллах с длительностью импульса $3 \cdot 10^{-4}$ с чувствительность метода ВРЛС повышается почти на два порядка [97]. Разработан также внутрирезонаторный спектрометр на основе перестраиваемого лазера с устойчивыми F₂⁻-центрами в кристалле LiF. Источником возбуждения служил неодимовый лазер. В неселективном резонаторе получена генерация в области 1,156—1,168 мкм. Чувствительность составила $3 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹ при длительности импульса лазера на центрах окраски 1 мкс. На спектрометре зарегистрировано 19 линий поглощения атмосферного воздуха в ИК-диапазоне [32].

Таблица 6.2.

Основные характеристики лазеров на центрах окраски в LiF

Тип центра	$\lambda_{\text{возб.}}$, мкм	Область перестройки, мкм	$P_{\text{вх}}$	$\frac{P_{\text{л}}}{P_{\text{вх}}}$	КПД, %	Режим	T, K	Порог генерации, мВт	Литературный источник
F_1^+	Kr 0,647	0,86—1,00	280		10	Непрерывный	300	400	[33]
F_2^+	Kr 0,647	0,82—1,07	1800		60	»	77	90	[228]
F_2^-	Nd 1,06	1,14—1,2	70		2(10)	»	300	2400	[30]
F_1^-	0,45	0,66—0,72		250 мкВт/Дж	13	Импульсный	300	0,4 мДж	[211]
F_2^-	Nd 1,06	1,08—1,23	200	0,2 мВт	25(50)	»	300		[14]
$F_2^+(OH^-)$	0,69	0,84—1,02		0,02 Дж	6,5	»	300		[14]

Так как минимальный определяемый коэффициент поглощения связан с длительностью непрерывной генерации и предельная чувствительность метода достигается в режиме непрерывной генерации, то перспективы применения лазеров на центрах окраски в методе ВРЛС будут реализованы по мере совершенствования лазеров данного типа и перехода к режиму непрерывной генерации при комнатной температуре.

Лазер непрерывного действия на F_2^+ (II)-центрах в кристаллах KCl:Li был впервые сконструирован Молленауэром и Олсоном [229, 230]. Диапазон перестройки его составил 2,5—3,1 мкм. Недостатки этих кристаллов — их гигроскопичность, необходимость охлаждения до температуры кипения жидкого азота и нестабильность центров при 300 К. При комнатной температуре о создании непрерывного перестраиваемого лазера сообщалось в работе [33]. Генерация осуществлялась на F_2^+ -центрах в кристаллах LiF. Область перестройки 0,86—1 мкм. Накачка производилась криптоновым лазером ($\lambda = 0,647$ мкм) с порогом генерации 400 мВт. Выходная мощность составила 280 мВт при мощности накачки 3 Вт. Ранее непрерывная генерация на таких центрах была осуществлена при 77 К [228]. Непрерывный режим генерации получен и на F_2^- -центрах в кристаллах LiF в перестраиваемой области 1,14—1,2 мкм. При 300 К мощность генерации составила 70 мВт с накачкой неодимовым лазером ($\lambda = 1,06$ мкм), работающим в непрерывном режиме [30]. В кристаллах LiF со стабильными $F_2^+O^{--}$ -центрами при накачке «длинным импульсом» ру-

бинового лазера получена генерация с длительностью порядка 300 мкс [82, 97].

Эффект нелинейной зависимости коэффициента поглощения центров окраски от интенсивности светового облучения, обнаруженный в [31, 39], был положен в основу использования кристаллов LiF с F_2^+ -, F_2^- - и F_2^{++} -центрами в качестве пассивных затворов в рубиновых и неодимовых лазерах [19, 29, 45, 64]. Пассивные лазерные затворы на основе кристаллов LiF с F_2^+ -центрами в неодимовом лазере дали возможность создать режим модулированной добротности с частотой до 30 кГц [31, 82]. γ -облученные кристаллы LiF по своей устойчивости к лазерному излучению могут быть применены в качестве пассивных затворов для мощных лазеров. При совершенствовании технологии их получения принципиально возможно достичь в широких лазерных пучках высоких порогов разрушения (до 10 ГВт/см²) [18].

Поэтому кристаллы LiF с центрами окраски в лазерной технике представляют значительный интерес в связи с их высокой устойчивостью к действию мощного лазерного излучения, большим сроком хранения при комнатной температуре, а также высоким коэффициентом перехода от свободной генерации к режиму гигантских импульсов. Благодаря перечисленным факторам кристаллы LiF имеют преимущества по сравнению с существующими методами пассивной синхронизации мод, использующими поглотители на основе растворов органических красителей. Эти растворы обладают существенными недостатками: низкой фототермической устойчивостью, быстро разрушаются в процессе хранения, требуют прокачки при работе в квазинепрерывном режиме. Затворы с центрами окраски открывают путь к получению пикосекундных импульсов [29].

Для ряда спектроскопических задач требуется ширина линии генерации порядка 10^{-2} — 10^{-3} см⁻¹. Без использования селективных элементов в резонаторе ширина линии генерации составляет несколько сот обратных сантиметров [167]. В работе [38] в качестве частотного селектора применялись интерферометр Фабри — Перо и дифракционная решетка. Генерация осуществлялась в кристаллах LiF на F_2^- -центрах, накачка — неодимовым лазером ($\lambda = 1,06$ мкм). Средняя ширина линий, обусловленная флуктуациями частоты генерации, составляла 0,01 см⁻¹ в спектральной области 1,1—1,26 мкм. Применение подобного резонатора с одной призмой и интерферометром Фабри — Перо позволило получить одночастотный режим генерации на $F_A(II)$ - и $F_B(II)$ -центрах в кристаллах KCl и KBr с шириной линии, определяемой лишь флуктуациями мощности накачки и составляющей 260 кГц (9×10^{-6} см⁻¹) [113].

В лазере на F_2^+ -центрах в кристаллах LiF, работающем при комнатной температуре, путем использования в качестве селективного элемента голографического селектора полного внутреннего отражения добились ширины линии генерации 0,06 нм

($0,7\text{ см}^{-1}$) в области перестройки $0,85\text{—}1\text{ мкм}$ [15]. Таким образом, в лазерах на центрах окраски можно получить узкую спектральную ширину линии при достаточно простой конструкции резонатора. Дальнейшие работы в этом направлении должны привести к созданию лазеров в ИК-области с шириной линии несколько десятков килогерц ($\text{менее } 10^{-6}\text{ см}^{-1}$) [113].

При исследовании быстрых спектрально-селективных молекулярных процессов необходимо получить короткие и сверхкороткие монохроматические импульсы в близкой ИК-области спектра. Лазеры на центрах окраски перспективны для генерирования подобных импульсов. Получена пикосекундная генерация с принудительной синхронизацией мод на кристалле LiF со стабильными F_2^+ -центрами. Источником накачки служила вторая гармоника неодимового лазера, работающего с частотой повторения 10 Гц в режиме самосинхронизации мод. Длительность пикосекундных импульсов перестраиваемой генерации около $\sim 30\text{ пс}$ [11]. О создании на этих же центрах пикосекундных импульсов 25 пс при накачке цугом импульсов рубинового лазера с синхронизацией мод сообщается в работе [20]. Осуществлена генерация пикосекундных импульсов в спектральной области $1,61\text{—}1,25\text{ мкм}$ и в лазере на F_2^- -центрах окраски в кристаллах LiF при синхронной накачке цугом импульсов неодимового лазера. Длительность импульса составила $12\text{—}53\text{ пс}$ [56].

Лазеры на центрах окраски находятся на самой начальной ступени развития, но тем не менее ряд уникальных свойств этих систем теперь уже не вызывает сомнения в перспективности их развития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами обобщены результаты исследований центров окраски и механизмов рекомбинационных процессов в кристаллах фтористого лития, широко используемых в термолюминесцентной дозиметрии и являющихся перспективными материалами для создания перестраиваемых по частоте лазеров. Последняя обобщающая работа по оптическим свойствам фтористого лития в отечественной литературе опубликована К. К. Шварцем с сотрудниками более 15 лет назад [102]. Естественно, за это время накопился большой экспериментальный материал, требующий систематизации и обобщения. Особое внимание уделено анализу природы Mg-центров окраски. Они являются эффективными электронными центрами захвата в термолюминесцентных детекторах и могут рассматриваться в качестве стабилизирующих *F*-агрегатные центры дефектов.

С выяснением природы $Mg_aV_c^-$ -центров, ответственных за полосу поглощения при 5,5 эВ и пик ТСЛ при 265°C, появилась возможность объяснить наблюдаемые экспериментальные зависимости эффективности запасаения светосуммы от линейных потерь энергии излучения с точки зрения двухступенчатых процессов радиационного образования центров захвата. Это, в свою очередь, открывает новое направление в разработке люминесцентных детекторов для избирательной дозиметрии гамма-нейтронного излучения произвольного состава, основанной на использовании двухступенчатых процессов запасаения энергии в ионных кристаллах.

Исследование основных свойств кислородсодержащих центров и механизмов передачи энергии возбуждения кристалла титаново-кислородным центрам свечения позволило установить общую схему термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах LiF: Mg, Ti и предложить основные пути повышения эффективности ТСЛ детекторов на основе LiF.

Авторы сочли возможным не рассматривать подробно характеристики известных детекторов, так как они были освещены ранее в ряде монографий. Поэтому в книге изложены только основные дозиметрические характеристики монокристаллических детекторов (ДТГ-4) на основе LiF: Mg, Ti.

В последней главе на основе анализа литературных данных авторы показали состояние исследований в области разработки и применения активных сред перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски в LiF и других ИГК. Дальнейшее эффективное развитие этого направления требует детального исследования механизмов создания и стабилизации используемых центров окраски.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адуев Б. П., Вайсбурд Д. И. Исследование переноса дырок валентной зоны в LiF при наносекундном облучении плотными пучками электронов.— ФТТ, 1978, т. 20, № 12, с. 3739—3740.
2. Адуев Б. П., Вайсбурд Д. И. Создание и разрушение F_2^+ -центров в кристаллах LiF при импульсном облучении плотными пучками электронов.— ФТТ, 1981, т. 23, № 6, с. 1869—1871.
3. Александров Ю. М., Лушик И. Б., Махов В. И. и др. Использование синхротронного излучения для исследования механизма образования F_2^+ -центров окраски в LiF.— ФТТ, 1982, т. 24, № 6, с. 1666—1670.
4. Алексеев П. Д., Баранов Г. И. Образование водородной связи в кристаллах LiF—OH при облучении γ -излучением Co^{60} .— ФТТ, 1980, т. 22, № 4, с. 1213—1214.
5. Алукер Э. Ц., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электропные возбуждения и радиoluminesценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.
6. Анисенков Ю. М., Титова Л. В., Кишеня С. М. Исследование электронных центров захвата в аддитивно окрашенных ЩГК, легированных двухвалентными примесями.— Изв. вузов. Физика, 1969, № 10, с. 26—32.
7. Архангельская В. А., Феофилов П. П. Перестраиваемые лазеры на центрах окраски в ионных кристаллах (обзор).— Квантовая электроника, 1980, т. 7, № 6, с. 1141—1160.
8. Басев В. М., Гамалий В. Ф., Лобанов Б. Д. и др. Применение лазеров на центрах окраски в щелочно-галогидных кристаллах для внутрирезонаторной лазерной спектроскопии.— Квантовая электроника, 1979, № 1, с. 92—97.
9. Басев В. М., Беликова Т. П., Свириденко Э. А., Сучков А. Ф. Внутрирезонаторная спектроскопия с использованием лазеров непрерывного и квазинепрерывного действия.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, № 1, с. 43—56.
10. Баранов П. Г., Вещунов Ю. П., Житников Р. А., Романов Н. Г. А-центры в щелочно-галогидных кристаллах.— Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, № 3, с. 479—485.
11. Басев Т. Т., Воробьев Н. С., Мирон С. Б. и др. Исследование пикосекундной генерации на F_2^+ -центрах окраски в кристалле LiF с перестраиваемой частотой.— Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, № 5, с. 316—320.
12. Басев Т. Т., Воронько Ю. К., Мирон С. Б. и др. Кинетика накопления и генерация F_2^+ -центров в кристаллах LiF (F_2).— Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, № 10, с. 661—665.
13. Басев Т. Т., Мирон С. Б., Прохоров А. М. Импульсно-периодический, перестраиваемый лазер на кристалле LiF с F_2^+ -центрами, возбуждаемый излучением второй гармоники лазера на гранате с Nd^{3+} .— Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 1, с. 72—74.
14. Басев Т. Т., Воронько Ю. К., Мирон С. Б. и др. Твердотельные перестраиваемые лазеры на центрах окраски в ионных кристаллах.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 8, с. 1600—1610.

15. Басиев Т. Т., Воронько Ю. К., Кирпичникова Е. О. и др. Перестраиваемый лазер на $\text{LiF} : F_2^+$ -центрах окраски с голографическим селектором. — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 2, с. 419—421.
16. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М.: Изд-во МГУ, 1959. 320 с.
17. Белова Н. С., Шуралева Е. И., Ивахненко И. С. Создание V_h - и H -центров при освещении в I -полосе поглощения рентгенизированных щелочно-галогидных кристаллов. — В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1978, с. 103—105.
18. Бессонова Т. С., Даниленко Ю. К., Николаев В. Н., Сидорин А. В. О лазерной прочности кристаллов LiF . — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 10, с. 2262—2263.
19. Бученков В. А., Калинин А. Г., Мак А. А. и др. Характеристики лазеров на АИГ: Nd^{3+} при пассивной модуляции добротности кристаллами LiF с центрами окраски. — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 10, с. 2239—2241.
20. Варнаевский О. И., Леонтович А. М., Парфианович П. А. и др. Генерация ультракоротких импульсов света на стабилизированных F_2^- -центрах окраски в кристалле LiF при синхронной накачке рубиновым лазером. — Письма в ЖТФ, 1980, т. 6, № 16, с. 961—964.
21. Витол И. К. Механизмы фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице AlBVII . Автореф. докт. дис. Тарту. 1975. 32 с.
22. Вороженина Л. Ф. Радиационно-термические нарушения в кристаллах KCl и LiF . Автореф. канд. дис. Иркутск, 1971. 16 с.
23. Гадонас Р., Даниелюс Р., Камалов В. Ф. и др. Нестационарная активная спектроскопия лазерно-активных центров окраски в кристалле фтористого лития. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 10, с. 1979—1984.
24. Горбовская Т. И., Канте Л. К., Лея Г. В. и др. Применение химических методов для исследования центров окраски во фториде лития. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1980, № 6, с. 44—50.
25. Грабовские В. Я., Витол И. К. Расстояние между гетерическими партнерами радиационных дефектов в KBr , определяемое методом парциальных светосумм. — Изв. АН СССР. Сер. физ. наук, 1974, т. 38, № 6, с. 1223—1224.
26. Грубе М. М., Грант З. А. Влияние термической обработки на термолюминесценцию фтористого лития. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1968, № 6, с. 40—46.
27. Грубе М. М., Экманс А. Я. Причины изменения чувствительности термолюминесцентных детекторов при многократном их использовании. — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Рига, 1976. 29 с.
28. Губатова Д. Я. «Ход с жесткостью» термолюминесцентного дозиметра на основе LiF . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1969, № 5, с. 9—16.
29. Гусев Ю. Л., Кирпичников А. В., Лисицын В. Н., Маренников С. И. Спектральные характеристики излучения АИГ: Nd_3^+ лазера с насыщающимся поглотителем на F_2^- -центрах в кристалле LiF . — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 5, с. 1141—1143.
30. Гусев Ю. Л., Коноплин С. И. Непрерывный лазер на F_2^- -центрах в кристалле LiF . — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 6, с. 1343—1345.
31. Гусев Ю. Л., Коноплин С. И., Кирпичников А. В., Маренников С. И. Нелинейное поглощение света центром окраски в щелочно-галогидных кристаллах. — В кн.: Лазеры с перестраиваемой частотой. Новосибирск, 1980, с. 116—118.

32. Гусев Ю. Л., Иванов А. Ф., Маренников С. И., Силица Л. П. Внутррезонаторный лазерный спектрометр на основе лазера на F_2^- -центрах в кристалле LiF.— Там же, с. 113—115.
33. Гусев Ю. Л., Кирпичников А. В., Круглов С. П., Маренников С. И. Непрерывный перестраиваемый в спектральной области 0,86—1 мк лазер на F_2^+ -центрах окраски в кристалле LiF, работающий при комнатной температуре.— Квантовая электроника, 1980, т. 7, № 5, с. 1125—1127.
34. Гусев Ю. Л., Круглов С. И., Коноплиц С. И. и др. Исследование энергетических характеристик лазера на F_2^+ -центрах и образование активных центров окраски под действием лазерного излучения.— ЖТФ, 1980, т. 50, № 1, с. 210—212.
35. Гусев Ю. Л., Маренников С. И., Чеботаев В. П. Перестраиваемые лазеры на центрах окраски.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, № 10, с. 2018—2028.
36. Гусев Ю. Л., Коноплиц С. И., Кирпичников А. В., Маренников С. И. Генерация перестраиваемого по частоте излучения на F_3^- -центрах окраски. Препринт 43—79. Новосибирск: изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1979. 7 с.
37. Гусев Ю. Л., Коноплиц С. И., Кирпичников А. В., Маренников С. И. Генерация перестраиваемого по частоте излучения на F_3^- -центрах окраски.— В кн.: Нелинейная оптика. Новосибирск, 1979, с. 257—261. (Тр. 6-й Вавиловской конференции).
38. Гусев Ю. Л., Кирпичников А. В., Маренников С. И. Исследование спектральных характеристик импульсного лазера на F_2^- -центрах, перестраиваемого по частоте в диапазоне 1,1—1,26 мкм.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, № 12, с. 2623—2625.
39. Гусев Ю. Л., Маренников С. И., Новожилов С. Ю. Генерация когерентного, перестраиваемого по частоте излучения на F -центрах.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 8, с. 1685—1687.
40. Гусев Ю. Л., Коноплиц С. И., Маренников С. И. Генерация когерентного излучения на F_3^- -центрах окраски в монокристалле LiF.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 9, с. 2024—2025.
41. Давиташвили Т. Ш., Политов П. Г., Соболевская С. В. Центры окраски и коллоиды в кристаллах фтористого лития.— В кн.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниерсба, 1973, с. 36—55.
42. Даниелс Р., Бонд Ч., Саулере Д. Термолюминесценция как средство научного исследования.— Успехи физ. наук, 1953, т. 51, с. 271—286.
43. Егранов А. В., Непомнящих А. И. Магниево-центры окраски в кристаллах NaCl—Mg.— Оптика и спектроскопия, 1982, т. 53, № 5, с. 954—956.
44. Зазубович С. Г. Исследование структуры возбужденных состояний ртутеподобных центров в кубических кристаллах методом поляризованной люминесценции.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 2, с. 273—279.
45. Иванов П. А., Парфиапович Н. А., Хулугуров В. М., Чепурной В. А. Нелинейные насыщающиеся фильтры на основе щелочно-галогидных кристаллов с центрами окраски.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 10, с. 1985—1991.
46. Интенберг Л. Э. О затухании быстрого компонента примесной люминесценции 430 нм при возбуждении в λ -полосе поглощения в кристаллах KJ—Tl.— Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1980, № 1, с. 15—20.
47. Казапская В. А., Кузьмин В. В., Минаева Е. Е., Соколов А. Д. Таблетированные радиотермолюминесцентные детекторы рентгеновского и гамма-излучения.— В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения. М., 1974, с. 124—127.

48. Кеирим-Маркус И. Б. Люминесцентные методы дозиметрии применительно к рентгеновскому излучению. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, № 7, с. 1342—1345.
49. Киик М. Ф., Язк И. В. Туннельные переходы с возбужденных Tl^{0+} центров в кристаллах KCl. — В кн.: Физические процессы в ионных кристаллах. Вып. 39. Тарту, 1972, с. 316—319.
50. Козлов М. Г. Спектры поглощения паров металлов в вакуумном ультрафиолете. М.: Наука, 1981. 263 с.
51. Кристофель П. И. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974. 336 с.
52. Кропгауз В. Г., Шавер И. Х. Люминофоры для термолюминесцентной дозиметрии. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 35 с.
53. Куделин К. М. Относительная энергетическая эффективность LiF-детектора. — ПТЭ, 1972, № 4, с. 68—69.
54. Куделин К. М. Термолюминесцентный детектор с малым ходом с жесткостью. — Измерительная техника, 1973, № 1, с. 92—93.
55. Кузьмин В. В., Луцник Ч. Б., Савихин Ф. А. и др. Термолюминесцентный дозиметр быстрых нейтронов. — Атомная энергия, 1967, № 22, с. 482—488.
56. Лисицын В. Н., Пестряков Е. В., Трунов В. И., Гусев Ю. И. Генерация пикосекундных импульсов на F_2^{+} центрах окраски в диапазоне 1.1—1,25 мк. — Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, с. 396—399.
57. Лобанов Б. Д., Максимова Н. Т., Хулугуров В. М., Парфианович И. А. F_2^{+} -агрегатные центры в кристаллах LiF—Mg, OH. — ЖПС, 1980, т. 32, № 6, с. 1079—1083.
58. Лобанов Б. Д., Хулугуров В. М., Парфианович И. А. F-агрегатные центры в кристаллах LiF—Li₂O. — Изв. вузов. Физика, 1978, № 4, с. 81—85.
59. Лобанов Б. Д., Смольская Л. П., Непомнящих А. И., Георгиевская Л. М. О рекомбинационной люминесценции кристаллов LiF. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 6, с. 1312—1313.
60. Луцник Ч. Б., Гиндина Р. И., Ийги Х. В. и др. Распад электронных возбуждений на катионные френкелевские дефекты в ЦГК. — В кн.: Оптические и электрические явления в ионных кристаллах. Тарту, 1975, с. 7—62.
61. Луцник И. Е., Луцник Ч. Б. Спектроскопия центров люминесценции в ЦГК, активированных гомологическими рядами ионов. — Оптика и спектроскопия, 1960, т. 8, № 6, с. 839—846.
62. Луцник Ч. Б., Гиндина Р. И., Пуиг Л. А. и др. Радиационное создание катионных вакансий в нитевидных кристаллах AlBVII. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 6, с. 1219—1223.
63. Луцник Ч. В., Лийдья Г. Г., Луцник И. Е. и др. Экситонные механизмы возбуждения люминесценции примесных центров в ионных кристаллах. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, № 2, с. 334—340.
64. Майоров А. И., Макуха В. К., Смирнов В. А. и др. Использование кристаллов LiF с F_2 -центрами в качестве нелинейных фильтров в лазерной системе на стекле с неодимом. — Письма в ЖТФ, 1980, т. 6, № 15, с. 941—943.
65. Мартынович Е. Ф., Григоров В. А. Оптические свойства F_2^{-} центров в монокристаллах фторида лития. — ФТТ, 1980, т. 22, № 5, с. 1543—1545.
66. Мельников И. И., Баранов И. Г., Житников Р. А., Романов И. Г. Анизотропные центры серебра в кристаллах KCl. — ФТТ, 1976, т. 13, № 8, с. 2276—2282.
67. Метод дозиметрии ИКС/Бочвар И. А., Гимадова Т. И., Кеирим-Маркус И. Б. и др. М.: Атомиздат, 1977. 224 с.
68. Мироненко С. И., Непомнящих А. И., Селявко А. И., Кузнецова А. П. Получение однородных по чувствительности монокристаллических детекторов на основе LiF. — В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Иркутск, 1982, с. 76.

69. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. Магнетиные электронные центры окраски в кристаллах $\text{LiF}:\text{Mg}$.— Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, № 2, с. 273—276.
70. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. X_3^- -центры в кристаллах LiF .— Там же, № 3, с. 618—619.
71. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. Механизм передачи возбуждения кристалла активаторным центрам в $\text{LiF}-\text{TiO}_2$.— Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, № 4, с. 825—827.
72. Непомнящих А. И., Бобр-Сергеев А. А., Антипина И. Е., Егранов А. В. О природе центров захвата в кристаллах $\text{LiF}-\text{Mg}$.— В кн.: Ежегодник СибГЕОХИ-1972. Иркутск, 1973, с. 416—420.
73. Непомнящих А. И., Ланидес Н. Л., Бобр-Сергеев А. А., Антипина М. Е. Термостимулированная люминесценция дозиметрических кристаллов $\text{LiF}-\text{Mg}$.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 6, с. 1315—1316.
74. Непомнящих А. И., Лобанов Б. Д., Смольская Л. П. и др. Дозиметрические свойства, рентгенолюминесценция и термолюминесценция кристаллов LiF .— В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения. М., 1974, с. 106—110.
75. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. Температурная устойчивость центров захвата в LiF .— В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск, 1977, с. 132—135.
76. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Антипина И. Е. и др. Дозиметрические свойства кристаллов LiF .— В кн.: Ежегодник СибГЕОХИ-1973. Иркутск, 1974, с. 320—324.
77. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. О природе центров захвата в кристаллах $\text{LiF}:\text{Mg}$. Рукопись деп. в ВИНТИ, 1979, № 1316—79. Деп. 7 с.
78. Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. Эффективность ТСЛ в кристаллах $\text{LiF}:\text{Mg}$, Ti — В кн.: Тезисы докладов XXVII совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Эгернеки, 1980, с. 111.
79. Непомнящих А. И. Двухступенчатые процессы образования центров окраски в избирательной дозиметрии. — В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Иркутск, 1982, с. 199.
80. Оборин А. В., Фоминых В. И., Волинцев Ф. К., Демиденко В. А. Исследование дозиметрических характеристик термолюминесцентных детекторов на основе LiF , изготовленных методом рекристаллизационного прессования в вакууме. — ПТЭ, 1981, № 2, с. 76—79.
81. Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков Н. А. Активные среды твердотельных лазеров. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, № 8, с. 1698—1715.
82. Парфианович И. А., Хулугуров В. М., Иванов Н. А. и др. Лазеры на центрах окраски в щелочно-галогидных кристаллах. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45, № 2, с. 309—314.
83. Парфианович И. А., Хулугуров В. М., Лобанов Б. Д., Максимов Н. Т. Люминесценция и вынужденное излучение центров окраски в LiF . — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1979, т. 43, № 6, с. 1125—1132.
84. Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд.-во, 1977. 208 с.
85. Пунг Л. А. Изотермическая релаксация ЭПР автолокализованных дырок в кристаллах LiF и NaF . — Тр. ИФА АН ЭССР, 1966, № 34, 164 с.
86. Раджабов Е. А., Непомнящих А. И. H_2 -центры в кристаллах LiF . — Оптика и спектроскопия, 1980, т. 49, № 2, с. 409—410.
87. Раджабов Е. А., Непомнящих А. И. Температурная зависимость рентгенолюминесценции в LiF . — Там же, № 1, с. 184—188.
88. Родный П. А. Ультрафиолетовые полосы люминесценции фтористого лития. — Оптика и спектроскопия, 1975, т. 39, № 2, с. 409—411.
89. Савихин Ф. А. Линейные и сверхлинейные эффекты в термостимулированной люминесценции кристаллофосфоров при фоно-, γ -и α -возбуждении. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1974, № 42, с. 137—173.
90. Соболевская С. В. ЭПР радиационных дефектов в кристаллах фтористого лития. Автореф. канд. дис. Тбилиси, 1975. 16 с.

91. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 1. М.: Мир, 1978. 375 с.
92. Стриганов А. Р., Свентицкий А. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.
93. Соколов А. Д. Люминесцентные детекторы рентгеновского и γ -излучения. — В кн.: Материалы III Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Ставрополь, 1980, с. 75—81.
94. Термолюминесцентная дозиметрия/Шварц К. К., Грант З. А., Меж Т. К., Грубе М. М. Рига: Зинатне, 1968. 183 с.
95. Феофилов И. И. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Физматгиз, 1959. 288 с.
96. Франк М., Штольц В. Твердотельная дозиметрия ионизирующего излучения. М.: Атомиздат, 1973. 248 с.
97. Хулугуров В. М., Иванов И. А., Синица Л. Н., Сердюков В. И. Квазинепрерывная генерация вынужденного излучения $F_2^+O^{--}$ -центров в кристалле LiF. — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, № 4, с. 801—802.
98. Хулугуров В. М., Лобанов Б. Д. Генерация вынужденного излучения на центрах окраски в кристаллах NaF при 300 К. — Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, № 19, с. 1175—1177.
99. Хулугуров В. М., Лобанов Б. Д. Генерация на центрах окраски в кристаллах LiF — OH при 300 К в спектральной области 0,84—1,13 мк. — Там же, № 24, с. 1471—1474.
100. Шавер И. Х., Кронгауз В. Г., Рожков В. Д. Новый люминесцентный метод детектирования рентгеновского, гамма и нейтронного излучения. — ЖТФ, 1980, т. 50, с. 154—157.
101. Шахнович М. И., Чубенко А. И. Оптические свойства кристаллов фтористого лития с примесью О₂. — В кн.: Радиационная физика. Вып. 4. Рига: Зинатне, 1966, с. 125—132.
102. Шварц К. К., Кристансон Я. Ж., Луисе Д. Ю., Подинь А. В. Фтористый литий: оптические свойства и применение в термолюминесцентной дозиметрии. — В кн.: Радиационная физика. Вып. 5. Рига: Зинатне, 1967, с. 179—235.
103. Шварц К. К., Алукар Э. Д., Интенберг Л. Э., Чернов С. А. Температурная зависимость выхода и спектров испускания радиолюминесценции фтористого лития. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1967. № 4, с. 51—54.
104. Яэк И. В. Избирательная люминесцентная дозиметрия быстрых нейтронов на основе AII⁺BVI⁻. — Автореф. докт. дис. Тарту, 1975. 27 с.
105. Aegerter M. A., Lüty F. The F_2^+ -center in KCl crystal. Part I: formation and bleaching kinetics. — Phys. Status Sol., 1971, v. 43, N 1, p. 227—243.
106. Aegerter M. A., Lüty F. The F_2 -center in KCl crystal. Part II: optical properties and analogy with the H₂⁺ molecule. — Phys. Status Sol., 1971, v. 43, N 1, p. 245—261.
107. Aboltin D. E., Grabovskis V. I., Kangro A. R. e. a. Thermally stimulated and tunneling luminescence and Frenkel defects recombinations in KCl and KBr at 4,2 to 77 K. — Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 47, N 2, p. 667—675.
108. Akhvlediani Z. G., Berg K.-J., Berg C. Formation and annealing of hydrogen centers in OH⁻ containing X-irradiated LiF crystals. — Cryst. Lattice Defects, 1980, v. 8, N 4, p. 167—175.
109. Baba M., Ikeda T., Yoshida S. Production of F-centers by ultraviolet irradiation in sulphur-doped NaCl crystal. — Jap. J. Appl. Phys., 1976, v. 15, p. 231—235.
- 109a. Bacquet G., Dugas J. Résonance paramagnétique électronique associée au silicium dans le fluorure de lithium. — C. R. Acad. Sci., Paris (B), 1969, t. 268, p. 1087—1089.
110. Baranov P. J., Zhitnikov R. A., Khramtsov V. A. ESR and optical absorption of Zn⁺ ions in NaCl crystals. — Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 86, N 1, p. K67—K70.

111. Bass I. L., Micher R. L. Electron-nuclear-double-resonance study of self-trapped hole associated with lithium in NaF.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 175, N 2, p. 421—438.
112. Bauman G., von der Osten W., Waidelich W. On the F_3^+ colour center in LiF.— *Z. Angew. Phys.*, 1967, v. 22, N 3, p. 246—248.
113. Beigang R., Litfin G., Welling H. Frequency behaviour and linewidth of cw single mode colour center lasers.— *Opt. Commun.*, 1977, v. 22, N 3, p. 269—271.
114. Berg K. J., Frolich F. Formation of Z_1 -centers in KCl crystal doped with alkali earth ions under X-irradiations.— *Kristal und Tech.*, 1978, v. 13, N 5, p. 481—489.
115. Blair J. M., Pooley D., Smith D. The lifetime of fast recombination luminescence transitions in alkali halides.— *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 1972, v. 5, N 12, p. 1537—1552.
116. Bosi L., Bussolati C., Cova S. Radiative lifetimes of excited M and R centers in alkali halides.— *Phys. Stat. Sol.*, (b), 1972, v. 50, N 1, p. 311—318.
117. Bosi L., Bussolati C., Spinolo G. Lifetime studies on the relaxed excited state of colour centers.— *Phys. Rev.*, 1970, v. 1, N 2, p. 890—895.
118. Bosi L., Bussolati C., Spinolo G. Lifetime of the first excited state of the F_2^+ -center in LiF.— *Phys. Lett.*, 1970, v. 32A, N 3, p. 159—160.
119. Bohm M., Sharnan A. Zur thermolumineszenz und thermisch stimulierten elektrischen leitfähigkeit von LiF.— *Z. Phys.*, 1969, Bd 225, N 1, S. 44—59.
120. Bradbury M. H., Lillev E. Precipitation reactions in thermoluminescence dosimetry crystals (TLD — 100).— *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1977, v. 10, N 9, p. 1261—1266.
121. Cameron J. R., Sutaralingam N., Cenney G. N. Thermoluminescent dosimetry.— *Madison: Univ. Wisconsin*, 1968. 228 p.
122. Capeletti R., Gianotti A. Ionic thermoconductivity as a method to study nucleation of the Suzuki phase in KCl: Pb and impurity clusters in LiF: Be.— *J. Phys.*, 1976, v. 37, NC7, p. 316—321.
123. Chandra A. Impurity effects on the ionization states of F -aggregate colour centers in sodium fluoride.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, N 4, p. 1499—1509.
124. Chandra A. Taxonomy of F -aggregate centers in NaF.— *Ibidem*, p. 1509—1523.
125. Chase D. B., McClure D. S. The 3d—4s bands of transition metal ion in LiF and NaF.— *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, N 1, p. 74—80.
126. Chowdary B. V. R., Itoh N. X-ray coloration of Eu^{++} doped KCl.— *Phys. Stat. Sol.* (b), 1971, v. 46, N 2, p. 549—557.
127. Christy R. W., Johnson N. M., Wilbard R. R. Thermoluminescence and colour center in lithium fluoride.— *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, N 5, p. 2099—2106.
128. Chu J. H., Micher R. L. Dipole-dipole hyperfine and lattice relaxation of interstitial defects in LiF.— *Phys. Rev.*, B, 1971, v. 3, N 2, p. 488—491.
129. Chu J. H., Micher R. L. ENDOR study of a [111] interstitial defect in LiF.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 188, N 3, p. 1311—1319.
130. Click C. C., Claffy E. W., Gorbies S. C. e. a. Thermoluminescence and colour center in LiF: Mg.— *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, N 10, p. 3867—3874.
131. Cooke D. W. The thermoluminescent mechanism in LiF (TLD — 100): Extension of the Mayhugh — Christy model.— *J. Appl. Phys.*, 1978, v. 49, N 7, p. 4206—4215.
132. Cooke D. W. Trapping mechanism of thermoluminescent lithium fluoride based on Z -centers.— *Phys. Stat. Sol.* (a), 1980, v. 58, p. K167—K171.
133. Dalhoeven G. A. H., Blasse G. On the luminescence of titanium-doped lithium zirconate (Li_2ZrO_3).— *J. Sol. Stat. Chem.*, 1981, v. 39, p. 35—38.
134. Dakes M. L., Micher R. L. Endor study of the II-center in LiF.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 187, N 3, p. 1053—1061.

135. Davies J. J. ESR and ENDOR of titanium-doped lithium fluoride.— *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 1974, v. 7, N 3, p. 599—609.
136. Delbecq C. J., Gosh A. K., Yuster P. H. Trapping and annihilation of electrons and positive holes in $\text{KCl} : \text{TlCl}$.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 151, N 2, p. 599—609.
137. Delbecq C. J., Toyozawa Y., Yuster P. H. Tunneling recombination of trapped electrons and holes in $\text{KCl} : \text{AgCl}$ and $\text{KCl} : \text{TlCl}$.— *Phys. Rev.*, B, 1974, v. 9, N 10, p. 4497 —4505.
138. Delbecq C. J., Shoemaker D., Yuster P. H. ESR and optical absorption study of BrCl^- and associated centers in doped KCl crystals. III.— *Ibidem*, N 4, p. 1913—1920.
139. Delbecq C. J., Hayes W., Yuster P. H. Absorption spectra of F_2^- , Cl_2^- , Br_2^- and J_2^- in alkali halides.— *Phys. Rev.*, 1961, v. 121, N 4, p. 1043—1050.
140. Delbecq C. J., Hutchinson E., Shoemaker D. e. a. ESR and optical absorption study of the V_1 -center in $\text{KCl} : \text{NaCl}$.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 187, N 3, p. 1103—1127.
141. Delbecq C. J. A study of M-center formation in additively coloured KCl.— *Z. Phys.*, 1963, v. 171, N 3, p. 560—581.
142. Dienes C. J., Hatcher R. D., Lasareth O. W. e. a. Theory of Mn^{IV} -centers in NaCl.— *Phys. Rev.*, B, 1973, v. 7, N 12, p. 5332—5335.
143. Dietrich H. B., Murray R. B. Low temperature luminescence in LiF.— *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1969, ser. 2, v. 14, N 1, p. 131.
144. Dolling G., Smith H. G., Nicklow R. W. e. a. Lattice dynamics of lithium fluoride.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 168, N 3, p. 970—979.
145. Dryden J. H., Shuter B. The dependence of thermoluminescence of LiF : Mg crystals on state aggregation of the Mg^{++} ions.— *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 1973, v. 6, N1, p. 123—130.
146. Eisenstadt M. Nuclear magnetic relaxation of LiF at high temperatures.— *Phys. Rev.*, 1963, v. 132, N 2, p. 630—635.
147. Elango A. A., Nurachmetov T. N. Structure and generation mechanism of Br_3^- -centers in X-rayed KBr.— *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1976, v. 78, N 2, p. 529—536.
148. Farge Y., Lambert M., Smoluchowski R. Covalent interaction in the process of M^+ -center formation.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 159, N 3, p. 700—702.
149. Farge Y., Lambert M., Smoluchowski R. Mecanism de formation des centres M et R.— *Solid State Communs*, 1966, v. 4, N 7, p. 333—336.
150. Farge Y., Fontana M. P. Dynamics of F_2^+ -centers in LiF: one phonon sideband and Raman scattering.— *Solid State Communs*, 1972, v. 10, N 4, p. 333—336.
151. Fetterman H. R., Fitch D. B. Jahn-Teller vibronic structure of the R' -center in LiF.— *Solid State Communs*, 1968, v. 6, N 7, p. 501—503.
152. Fitch D. B., Fetterman H. R., Pierce C. B. Zero-phonon transitions at M' and R' -centers in alkali halides.— *Solid State Communs*, 1966, v. 4, N 5, p. 205—209.
153. Fischer F., Grümmer G. Quanteausbente für den photochemischen Abbau von O^{--} -zentren in KCl.— *Z. Phys.*, 1966, Bd 189, N 1, S. 97—112.
154. Fischer F., Gründig H., Hilch R. Definierter einbau und optische absorption von O_2^- -und O^{--} -zentren in KCl krystallen.— *Z. Phys.*, 1966, Bd 189, N 1, S. 79—96.
155. Frank M., Edelman B. U. Process for the production of a lithium fluoride storage phosphorescent substance.— Patent Specification 1126777, Int. Cl: C 09 k 1/06, data appl. 15—4—1966, The Patent Office, London, 1968.
156. Fritz B., Menke E. Laser effect in KCl with $\text{F}_A(\text{Li})$ centers.— *Solid State Communs*, 1965, v. 3, N 3, p. 61—63.
157. Fukuda K., Okuda A., Uchida Y. Optical bleaching of R bands in LiF crystals.— *J. Phys. Soc. Jap.*, 1960, v. 15, N 3, p. 538—539.
158. Gartia R. K. Thermoluminescence of Z_3 -centers in X-irradiated Mg-doped LiF crystals.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, v. 44, N 1, p. K21—K24.

159. Gartia R. K., Acharya B. S. On the production of Z_1 -centers.— Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 47, N 2, p. K165-K168.
160. Gartia R. K., Acharya B. S., Ratham R. Effect of re — irradiation on Z -centers.— Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 48, N 1, p. 235—239.
161. Gassineili R., Mieher R. L. Electron nuclear double resonance of self-trapped hole in LiF.— Phys. Rev., 1968, v. 175, N 2, p. 395—411.
162. Gellerman W., Lüty F. Absorption, emission and possible tunable laser operation of complex colour center in Ag-doped alkali halides.— Inter. conference 'Detect in insulating crystals'. Riga, 1981, p. 352—353.
163. Gellerman W., Luty F., Koch K. P., Welling H. Tunable laser operation of F_2^+ and $(F_2^+)_A$ -centers in OH^- and SH^- doped alkali halides.— Opt. Commun., 1980, v. 35, N 3, p. 430—434.
164. Gellerman W., Lüty F., Koch K. P., Litfin G. F_2^+ -center stabilization and tunable laser operation in OH^- -doped alkali halides.— Phys. Stat. Sol. (a), 1980, v. 57, N 1, p. 411—418.
165. Grant R. M., Cameron J. R. Effects of pre-irradiation annealing on the thermoluminescence and dielectric loss of LiF:Mg.— J. Appl. Phys., 1966, v. 37, N 10, p. 3791—3795.
166. Grümm G. O^{--} -lücken-dipole in Alkalihalogenid-kristallen.— Z. Phys., 1968, Bd 215, N 3, S. 256—278.
167. Gusev Y. L., Marennikov S. L., Chehotayev V. P. Tunable laser via F_2^+ and F_2^- -colour centers in the spectral region 0,88—1,25 nm.— Appl. Phys., 1977, v. 14, N 1, p. 121—122.
168. Harshaw Chemical Company. Phosphors. Patent Specification 1059518, Int. Cl: C 09 k 1/06, data appl. 3—11—1964. The Patent Office, London, 1967.
169. Harshaw Chemical Company (prospect). High sensitivity lithium fluoride thermoluminescent dosimetr. Solon, 1972.
170. Hartel H., Lüty F. Zur bildungskinetik der F -folgenzentren in KCl, teil II.— Z. Phys., 1964, Bd 182, N 2, S. 111—129.
171. Hayes W. Effect of ionising radiations on alkali halides containing divalent impurities.— J. Appl. Phys. Suppl., 1962, v. 33, N 1, p. 329—331.
172. Hayes W., Nikols J. N. Paramagnetic resonance and optical absorption of a V -center.— Phys. Rev., 1960, v. 117, N 4, p. 993—998.
173. Henul P. Optical properties of chalcogen — vacancy centers in alkali halides.— Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 46, N 1, p. 147—152.
174. Herman R., Wallis M. C., Wallis R. F. Intensities of the R_1 and R_2 bands in KCl crystals.— Phys. Rev., 1956, v. 103, N 1, p. 87—99.
175. Hirai M., Ikerawa M., Veta M. F^+ -type new absorption bands associated with complex centers in alkali halide crystals.— J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, N 9, p. 1483—1488.
176. Hoffman K., Pöss D. Electron spin resonance investigations on lithium fluoride doped with titanium.— Phys. Stat. Sol(a), 1978, v. 45, N 1, p. 263—268.
177. Hommel D., Langer J. H. Nature of the charge transfer of the trigonal and tetragonal Eu^{3+} centers in CdF₂ crystals.— J. Luminescence, 1979, v. 18/19, p. 281—284.
178. Horowitz Y. S. Criticism of the Z -center model in LiF—TLD.— Phys. Stat. Sol.(a), 1982, v. 69, N 1, p. K29—K32.
179. Hoshi J. J., Saidoh M., Itoh N. Stabilization of interstitial center by divalent impurities in alkali halides.— Cryst. Lattice Defects, 1975, v. 6, N 1, p. 15—20.
180. Hübner K., Henniger J., Negwer D. LET dependence of the TL response and range measurements of heavy charged particles in TL detectors.— Nucl. Instrum. Methods, 1980, v. 175, p. 34—36.
181. Hughes A. Stability and production of R^+ -centers in lithium fluoride.— Solid State Commun., 1966, v. 4, N 7, p. 337—339.
182. Hughes A. E. Isotope shifts for zero-phonon and phonon-assisted transitions in lithium fluoride.— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 88, p. 2, № 560, p. 449—462.

183. Ikeya M., Itoh N. Electron paramagnetic resonance and optical studies of monovalent manganese center in NaCl.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1971, v. 32, N 11, p. 2569—2581.
184. Ikeya M. Neutral manganese centers at the anion site in NaCl.— *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1972, v. 51, N 1, p. 407—414.
185. Ikeya M. Recombination luminescence in alkali halides doped with monovalent cations ($V_h + e$)_A-type emission.— *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1977, v. 79, N 2, p. 559—566.
186. Ikeya M. Recombination luminescence in alkali halides doped with divalent cations: ($V_h + e$)_Z-type emission.— *Phys. Stat. Sol.*, 1975, v. 69, N 1, p. 275—284.
187. Ikeya M., Crawford J. F. Perturbation of intrinsic luminescence by lattice defects in NaCl.— *Phys. Lett.*, 1973, v. 45A, N 3, p. 213—214.
188. Ishii T., Rolfe J. V-centers in potassium bromide crystals.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 141, N 3, p. 758—767.
189. Iton N. Interstitial and trapped-hole center in alkali halides.— *Cryst. Lattice Defects*, 1972, v. 3, p. 115—143.
190. Jackson J. H., Harris A. M. Annealing effect and optical absorption of thermoluminescent LiF.— *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 1970, v. 3, N 9, p. 1967—1974.
191. Jain S. C., Sootha G. D. Electrical and optical properties of titanium doped lithium fluoride crystals.— *Phys. Stat. Sol.*, 1967, v. 22, N 2, p. 505—516.
192. Jain S. C. Behaviour of divalent cation impurities in alkali halide crystals.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1971, v. 44, N 2, p. 11—28.
193. Jain S. C., Warriar A. V. R., Bagai R. K. Charge transfer spectra of LiF : Ti in VUV region.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1975, v. 68, N 1, p. K95—K98.
194. Jain S. C., Warriar A. V. R., Agarwal S. K. Electronic absorption and internal and external vibrational data of atomic and molecular ions doped in alkali halide crystals.— *Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, Nat. Bur. Standard (U. S.), Washington, 1974, 51 p.
195. Jen L. C., Merklin J. F. Optically induced dichroism of Z_2 -centers in LiF : Mg, Ti (TLD — 100).— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1978, v. 50, N 2, p. 469—475.
196. Jain V. K. Radiation-induced sensitization and UV effects in lithium fluoride TLD phosphor.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1980, v. 60, p. 351—356.
197. Jain V. K. Effects of annealing on thermoluminescence of LiF (TLD-100).— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, v. 38, N 1, p. K65—K68.
198. Johanson G., Osten W., Piehe R., Waidelich W. Linear stark and pseudo-stark effect of the F_3^+ -centre in LiF and NaF.— *Phys. Stat. Sol.*, 1969, v. 34, N 2, p. 699—709.
199. Kabler M. N., Patterson D. A. Evidence for a triplet state of the self-trapped exciton in alkali halide crystals.— *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 19, N 11, p. 652—654.
200. Kabler M. N. Low-temperature recombination luminescence in alkali halide crystals.— *Phys. Rev.*, 1964, v. 136 A, N 5, p. 1296—1302.
201. Kamikawa T., Kasumata Y., Ozawa K. Optical absorption of LiF crystals irradiated with neutrons at LNT.— *Phys. Stat. Sol.*, 1966, v. 14, N 2, p. 435—443.
202. Kansig W. Paramagnetic resonance study of radiation damage in LiF.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1960, v. 17, N 1—2, p. 88—92.
203. Karo A. M., Hardy J. R. Lattice dynamics and specific heat data for rocksalt-structure alkali halides.— *Phys. Rev.*, 1963, v. 129, N 5, p. 2024—2036.
204. Kazumata Y., Kamikawa T., Ozawa K. Zero-phonon lines of colour centers in LiF and NaF.— *Phys. Stat. Sol.*, 1966, v. 17, N 1, p. 131—138.
205. Kojima K. Studies on Z_2 -centers in alkali halide crystals.— *J. Phys. Soc. Jap.*, 1964, v. 19, N 6, p. 868—880.
206. Konijendijk W. Luminescence of Ba, $SrSi_3O_9$: Ti^{4+} compared to $BaZrSi_3O_9$: Ti^{4+} .— *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1981, v. 17, N 51b, p. 129—132.

207. Konrad K., Neubert T. J. *F*-aggregate centers in sodium fluoride. I.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 12, p. 4946—4950.
208. Kos H.— J., Nink R. Mechanism of restored thermoluminescence in lithium fluoride.— Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v. 44, N 2, p. 505—510.
209. Kos H.— J., Nink R. Z_1 -center in Mg-doped lithium fluoride.— Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v. 41, N 1, p. K157—K161.
210. Kos H.— J., Nink R. Lithium fluoride dosimetry. Part 2. The Z -center model—origin and relevance to some dosimetry phenomena.— Nucl. Instrum. Methods, 1980, v. 175, p. 24—25.
211. Kulinski T., Kaczmazek F., Ludvick M., Blaszcak Z. Emission characteristics of an LiF : F_2 colour center laser in the visible.— Opt. Commun., 1980, v. 35, N 1, p. 120—124.
212. Lay C., Berge P. On the enhancement of ray coloration by Mn^{++} and Mg^{++} in lithium fluoride.— J. Phys. Chem. Sol., 1969, v. 30, N 4, p. 845—850.
213. Lopes F. J., Laque F., Fort A. I. e. a. Thermoluminescence and electron spin resonance after room-temperature X-irradiation NaCl : Mn^{++} .— J. Phys. Chem. Sol., 1977, v. 38, N 9, p. 1101—1109.
214. Matsuyama T., Hirai M. Thermal formation of F_2^+ -centers in KCl crystals.— J. Phys. Soc. Jap., 1969, v. 27, N 6, p. 1526—1534.
215. Mayhugh M. R. Colour center and the thermoluminescence mechanism in LiF.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, N 12, p. 4776—4782.
216. Mayhugh M. R., Christy R. W. V_3 band in LiF.— Phys. Rev., B, 1970, v. 2, N 8, p. 3330—3333.
217. Mayhugh M. R., Christy R. W., Johnson N. M. Thermoluminescence of colour centers in LiF.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, N 7, p. 2968—2976.
218. McCall R. T., Grossweiner L. I. Metastable *F*-aggregate colour center in irradiated KCl.— J. Appl. Phys., 1967, v. 38, N 1, p. 284—288.
219. Medvedev V. N., Damm J. Z. On optical properties of the '450 nm' band in γ -irradiated LiF crystals.— Acta Phys. Polonica, 1974, v. A 46, N 1, p. 33—38.
220. Mehta S. K., Merklin J. F., Donnert H. J. Thermoluminescence related centers in LiF : Mg, Ti. — Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v. 44, N 2, p. 679—685.
221. Meistrich M. L. U. V. and I. R. absorption in OH^- -doped NaF.— J. Phys. Chem. Sol., 1968, v. 29, N 7, p. 1119—1125.
222. Merklin J. F. Optical bleaching of defect centers in TLD — 100 (LiF : Mg, Ti).— Nucl. Instrum. Method, 1978, v. 157, p. 519—524.
223. Micke S., Nink R. LiF : Ti as a material for thermoluminescence dosimetry (TLD).— J. Luminescence, 1979, v. 18, N 19, p. 411—414.
224. Micke S., Nink R. On the TL mechanism of LiF : Ti.— Nucl. Instrum. Methods, 1980, v. 175, p. 10—11.
225. Miller L. D., Bude R. H. Luminescence, trapping and *F* centers in lithium fluoride crystals.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, N 9, p. 3687—3697.
226. Moharil S. V., Kathuria S. P. Supralinearity, sensitisation and phototransferred thermoluminescence in LiF TLD — 100.— J. Phys. D : Appl. Phys., 1982, v. 15, p. L145—L148.
227. Mollenauer L. F., Bloow D. M., Guggenheim H. Simple two step photoionization yield high densities of laser-active F_2^+ -centers.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, N 6, p. 506—509.
228. Mollenauer L. F., Bloom D. M., DelGaudio A. M. Broadly tunable CW lasers using F_2^+ -centers for the 1,26—1,48 and 0,82—1,07 nm bands.— Opt. Lett., 1978, v. 3, N 2, p. 48—50.
229. Mollenauer L. F., Olson D. H. Broadly tunable lasers using colour centers.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, N 7, p. 3109—3118.
230. Mollenauer L. F., Olson D. H. A broadly tunable CW laser using colour centers.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, N 8, p. 386—388.
231. Mollenauer L. F. Laser-active, defect-stabilized F_2^+ center in NaF : OH and dynamics of defect-stabilized center formation.— Opt. Lett., 1981, v. 6, N 7, p. 342—344.

232. Mollenauer L. F. Room-temperature-stable F_2^+ -like center yields CW laser tunable over the 0,99—1,22 μm range.— *Opt. Lett.*, 1980, v. 5, N 5, p. 188—190.
233. Mollenauer L. F. Excited-state absorption spectrum of F_2^+ centers and the H_2^+ molecular-ion model.— *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 43, N 20, p. 1524—1528.
234. Morehead Jr. F., Daniels F. Storage of radiation energy in crystalline lithium fluoride and metamict materials.— *J. Phys. Chem.*, 1952, v. 56, p. 546—548.
235. Morrison S. R., Rolte' J. An anomalous absorption spectrum: the missing zero-phonon line of the F_2 -center in KCl crystals.— *Sol. State Commun.*, 1976, v. 18, N 5, p. 617—619.
236. Mort J. An empirical Mollwo-Ivey relation for Z_3 -centers in alkali halides.— *Phys. Lett.*, 1966, v. 21, N 2, p. 124—125.
237. Mort J., Zimmerman D. B. Photoluminescence of Z_3 -centers in LiF.— *Phys. Lett.*, 1966, v. 21, N 3, p. 273—274.
238. Murray R. B., Keller F. J. Recombination luminescence from V_K -centers in potassium iodide.— *Phys. Rev.*, 1965, v. 137A, N 3, p. 942—948.
239. Nahum J. Optical properties and formation kinetics of M^+ -centers in NaF.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 174, N 3, p. 1000—1003.
240. Nahum J. Optical properties and mechanism of formation of some F-aggregate centers in LiF.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 158, N 3, p. 814—825.
241. Nahum J., Wiegard D. A. Optical properties of some F-aggregate centers in LiF.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 154, N 3, p. 817—830.
242. Nakajima T., Murayama Y., Matsusama T., Koyano A. Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its applications.— *Nucl. Instrum. Methods*, 1978, v. 157, p. 155—162.
243. Nelson W. E., Merklin J. F., Lee R. S. Photoconductivity of irradiated LiF.— *Nucl. Instrum. Methods*, 1976, v. 133, N 2, p. 387—389.
244. Nink R., Kos H. J. On the role of Z-centers in trapping mechanism of thermoluminescent lithium fluoride.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, v. 35, N 1, p. 121—129.
245. Nink R., Kos H. J. Lithium fluoride dosimetry. Part 1. The Z-center model — a new concept for the description of the trapping process in dosimetric LiF : Mg, Ti.— *Nucl. Instrum. Methods*, 1980, v. 175, p. 15—16.
246. Ohkura H. Z_2 and Z_3 colour centers in KCl and KBr.— *Phys. Rev.*, 1964, v. 136, N 2A, p. 446—451.
247. Okada M., Atobe K., Masuo Nakagawa. Higher F-aggregate centers produced during thermal annealing in LiF crystals irradiated at pile temperature.— *Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.*, 1976, v. 9, p. 160—164.
248. Osten W. Vacancy aggregate centers in ionic crystals.— 'Defects and their struct. nonmetal solids', N. Y.— London, 1976, p. 237—259.
249. Osten W., Waidelelch W. Ultrarot-absorption und phononen freie übergänge in strahlungsverfärbtem LiF.— *Z. Phys.*, 1964, Bd 178, N 3, S. 244—252.
250. Pattern F. W., Keller F. J. KPR identification of the structure of the V_1 colour center in KCl.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 187, N 3, p. 1120—1127.
251. Paus H. I., Strohm K. M. ESR on the triplet state of F_2 -centers in potassium chloride crystals doped with strontium.— *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 1980, v. 13, N 1, p. 57—69.
252. *Physics of colour centers*/Ed. by Fowler W. B. N. Y.— London: Academic Press, 1968. 655 p.
253. Pierce C. R. Discrete phonon and zero-phonon optical absorption spectra in alkali halides.— *Phys. Rev.*, 1964, v. 135, N 1A, p. 83—86.
254. Planque G., Julius H. W., Verhoet C. W. Effects of storage intervals on the sensitivity and fading of LiF TLDs.— *Nucl. Instrum. Methods*, 1980, v. 175, p. 177—179.
255. Pooley D., Runciman W. A. Recombination luminescence in alkali halides.— *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 1970, v. 3, N 8, p. 1815—1824.
256. Podgorsak E. B., Moran P. R., Cameron J. R. Thermoluminescent beha-

- viour of LiF (TLD — 100) from 77 to 500 K.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, N 7, p. 2761—2767.
257. Prakash J., Fisher F. Ionic thermocurrent and optical absorption studies of S^{--} -vacancy dipoles in K1.— Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v. 39, N 2, p. 499—507.
 258. Radhachrishna S., Chowdari B. V. R. Z-centers in impurity-doped alkali halide.— Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 14, p. 11—39.
 259. Radzhabov E. Luminescence centers in LiF:Li₂O.— Phys. Stat. Sol. (b), 1983, v. 115, N 1, p. K25—K28.
 260. Radzhabov E. A., Nepomnyachikh A. I. Neutral magnesium atoms on anion sites in LiF.— Phys. Stat. Sol. (b), 1981, v. 108, p. K75—K78.
 261. Radzhabov E. A., Nepomnyachikh A. I. Magnesium colour centers at 3.5 and 5.0 eV in lithium fluoride.— Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 68, p. 77—81.
 262. Radzhabov E. A. A model of titanium luminescence center in lithium and sodium fluorides.— Phys. Stat. Sol. (b), 1983, v. 115, N 1, p. 83—88.
 263. Rosenberger F., Lüty F. Stark effect of Z_1 - and Z_2 -centers in KCl.— Solid State Communs, 1969, v. 7, p. 249—252.
 264. Rossiter M. J., Rees-Evans D. B., Ellis S. C., Griffiths A. B. Titanium as luminescence center in thermoluminescent lithium fluoride.— J. Phys. D: Appl. Phys., 1971, v. 4, N 8, p. 1245—1251.
 265. Rossiter M. J., Rees-Evans D. B., Ellis S. C. Preparation of thermoluminescent lithium fluoride.— J. Phys. D: Appl. Phys., 1970, v. 3, N 12, p. 1816—1823.
 266. Saidoh M., Itoh N. H -center interaction during thermal annealing in KBr.— J. Phys. and Chem. Sol., 1973, v. 34, N 7, p. 1165—1171.
 267. Saidoh M., Itoh N. Interaction of interstitial center with monovalent impurities in KBr crystals.— J. Phys. Soc. Jap., 1970, v. 29, N 1, p. 156—162.
 268. Seager C. H., Welch D. O., Royce B. S. H. Conversion and equilibrium between F and F_2 -centers in X-irradiated KCl. I. Slow warm up experiments.— Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 49, N 2, p. 609—617.
 269. Seager C. H., Welch D. O., Royce B. S. H. Conversion and equilibrium between F - and F_2 -centers in X-irradiated KCl. II. Dynamic equilibrium experiments.— Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 50, N 1, p. 241—252.
 270. Schneider I. Reorientation of H -centers in KCl.— Phys. Rev. Letters, 1970, v. 24, p. 1296—1298.
 271. Schneider I., Rabin H. Ionized electron centers in alkali halide crystals.— Phys. Rev., 1965, v. 140, N 6A, p. 1983—1991.
 272. Seitz F. Colour centers in alkali halide crystals. II.— Rev. Mod. Phys., 1954, v. 26, N 1, p. 7—94.
 273. Shoemaker D., Yasaitis E. L. Reorientation motion of the H (Li⁺) center in KCl:Li.— Phys. Rev., 1972, v. B5, N 12, p. 4970—4986.
 274. Sootha G. D., Sign D. Optical, electrical and ESR studies of additively coloured KCl doped with magnesium.— Phys. Rev., 1969, v. 3, N 8, p. 842—845.
 275. Sonder E. Temperature dependence of F -center production and aggregation in NaCl.— Phys. Rev., 1970, v. B2, N 10, p. 4189—4194.
 276. Stoebe T. G., Watanabe S. Thermoluminescence and lattice defects in LiF.— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 29, N 1, p. 11—29.
 277. Tanimura K. The H -center interaction with a Rb⁺ ion during irradiation and thermal annealing in KBr.— J. Phys. Chem. Sol., 1978, v. 39, N 7, p. 735—741.
 278. Tanimura K., Okada T., Suita T. Thermo-chemical reaction of freed halogen interstitials in KBr:Na.— Solid State Communs, 1974, v. 14, N 2, p. 107, 110.
 279. Tashiro T., Takeuchi S., Saidoh M., Itoh N. Luminescence induced by tunneling recombination between neutral silver atoms and V_h centers in alkali halides.— Phys. Stat. Sol. (b), 1979, v. 92, N 2, p. 611—619.
 280. Taylor G. T., Lilley E. Clustering and precipitation in LiF (TLD — 100) crystals: I.— J. Phys. D: Appl. Phys., 1982, v. 15, p. 1243—1251.

281. Taylor G. C., Lilley E. Effect of clustering and precipitation on thermoluminescence in LiF(TLD — 100) crystals: II.— Ibidem, p. 1253—1263.
282. Taylor G. C., Lilley E. Rapid readout rate studies of thermoluminescence in LiF (TLD — 100) crystals: III.— Ibidem, p. 2053—2065.
283. Thevenard P., Perer A., Davenas J., Dupuy C. H. S. Colouration of LiF by 56 Mev α -particles and 28 Mev deuterons. I. Observation of colour centers produced at room temperature.— Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 9, N 2, p. 517—522.
284. Thevenard P., Perer A., Davenas J., Dupuy C. H. S. Colouration of LiF by 56 Mev α -particles and 28 Mev deuterons. II. F_2^+ -center evolution.— Ibidem, v. 10, N 1, p. 67—72.
285. Thorp J. S., Huttod W. Radiation induced paramagnetic centers in MgO—Al₂O₃ — SiO₂ glasses containing TiO₂.— J. Phys. Chem. Sol., 1981, v. 42, N 9, p. 843—855.
286. Townsend P. D., Clark C. D., Levy P. V. Thermoluminescence in lithium fluoride.— Phys. Rev., 1967, v. 165, N 3, p. 908—917.
287. Tomita A., Hirai N., Tsutsumi K. Correlation between thermally stimulated exo-electron emission and thermoluminescence of pure LiF single crystals.— Jap. J. Appl. Phys., 1976, v. 15, N 10, p. 1899—1908.
288. Tippins H. H. Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum.— Phys. Rev., B, 1970, v. 1, N 1, p. 126—135.
289. Trinkler M. F., Zolovkina I. S. A-luminescence of alkali halides activated by monovalent mercuri, like ions.— Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 70, p. 49—59.
290. Ulrich W. Charge-transfer spectra of transition metal ions in silver halides.— Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 51, p. 493—497.
291. Umbach K. H., Kenntner G., Paus H. J. Lanthanide Z-centers in alkali halides.— J. Phys. 1973, v. 34, N C9, p. 107—111.
292. Vilira N. D. Jr., Ranieri I. M., Morato S. P. Room temperature visible laser action of F -aggregated centers in LiF : Mg, OH crystals.— Phys. Stat. Sol. (a), 1982, v. 73, N 1, p. K115—K117.
293. Vora H., Jones J. H., Stoebe T. G. Hydroxyl ions and absorption band in Mg and Ti doped thermoluminescent LiF single crystal.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, N 1, p. 71—77.
294. Voszka R., Watterich A. Experimental study of a new Mg center in NaCl and KCl.— Phys. Stat. Sol. (b), 1973, v. 55, N 2, p. 787—792.
295. Wachter W., Vana N. J., Aiginger H. The influence of hydroxyl ions on the thermoluminescence properties of LiF : Mg, Ti.— Nucl. Instrum. Methods, 1980, v. 175, p. 21—23.
296. Warnek P. LiF colour center formation and UV transmission losses from argon and hydrogen discharges.— J. Opt. Soc. Amer., 1965, v. 55, N 8, p. 921—925.
297. Watanabe M., Nishida H., Ejiri C. The absorption spectra of alkali fluorides in extreme ultraviolet.— Vac. Ultraviolet Rad. Phys., 1974, p. 370—374.
298. Watterich A., Raksanyi K. Optical and ESR investigations of Mg centers in X-irradiated and F -bleached KCl crystals at RT.— Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 80, N 1, p. K105—K108.
299. Watterich A., Gees M., Voszka R. ESR studies of V-centers in NaCl(Ca⁺⁺) crystals.— Phys. Stat. Sol., 1969, v. 31, N 2, p. 571—577.
300. Watterich A. Z₄ like centers in NaCl doped by divalent metals: Mg, Mn, Ni, Cd.— Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 88, N 1, p. K51—K54.
301. Watterich A., Voszka R. The experimental study of Mg centers stable at RT in X-irradiated NaCl(Mg) crystals.— Acta Phys. Acad. Sci., Hungary, 1973, v. 33, N 3—4, p. 323—334.
302. Winter E. M., Wolfe D. R., Christy R. W. V-band in potassium and rubidium halides.— Phys. Rev., 1969, v. 186, N 3, p. 949—952.
303. Wintersgill M. C., Townsend P. D., Gusso-Perez F. The role of oxygen and titanium in the luminescence of LiF : Mg, Ti.— J. Phys., 1976, v. 37, N C7, p. 123—126.
304. Zimmerman D. W., Jones D. E. Photo and thermoluminescence of LiF : (Mg, Ti).— Appl. Phys. Lett., 1967, v. 10, N 3, p. 82—84.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Г л а в а 1. Центры окраски в кристаллах $\text{LiF}:\text{Mg}$	6
1.1. Магниеые центры окраски в ЦГК	—
1.2. Фототермическое преобразование магниевых центров окраски	14
1.3. Поляризованная люминесценция магниевых центров с полосой поглощения при 5,5 эВ	17
1.4. Дихроизм поглощения магниевых центров окраски	18
1.5. Модели магниевых центров окраски в LiF	—
1.5.1. Центры при 5,5 эВ	19
1.5.2. Центры при 4,0 эВ	21
1.5.3. Центры при 5,0 эВ	22
1.5.4. Центры при 3,5 эВ	24
1.6. X_3^- -центры окраски в кристаллах LiF	25
Г л а в а 2. Примесные центры, содержащие ионы O^{--} , в кристаллах LiF	28
2.1. $\text{O}^{--}\text{V}_\text{a}^+$ -центры в LiF	—
2.2. Примесные «титановые» центры в LiF	31
2.2.1. Оптическое поглощение	32
2.2.2. ЭПР ионов титана	33
2.2.3. Фотолюминесценция $\text{LiF}:\text{TiO}_2$	34
2.2.4. Примесные «титановые» центры в кристаллах и стеклах	38
2.3. Примесные кремниевые центры	39
Г л а в а 3. Рентгенолюминесценция кристаллов LiF	40
3.1. V_h^- -с-люминесценция в ЦГК	—
3.2. Туннельная люминесценция в ЦГК	42
3.3. Температурная зависимость интенсивности и положения максимумов полос рентгенолюминесценции в LiF	44
3.4. Механизм передачи возбуждения кристалла активаторным центром в $\text{LiF}:\text{TiO}_2$	49
Г л а в а 4. Термостимулированная люминесценция кристаллов LiF	51
4.1. Пик ТСЛ при 115 К	52
4.2. Пик ТСЛ при 140 К	54
4.3. Пик ТСЛ при 150 К	55
4.4. Пики ТСЛ при 230, 247 К	56
4.5. Механизмы ТСЛ в пиках при температурах выше комнатной в кристаллах $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$	57
Г л а в а 5. Монокристаллические термолюминесцентные детекторы на основе $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$	59
5.1. Требования, предъявляемые к детекторам для термолюминесцентной дозиметрии	—

5.2. Дозиметрические характеристики монокристаллических детекторов	61
5.2.1. Нижний предел детектируемой дозы (НПДД)	—
5.2.2. Многократность применения детекторов	63
5.2.3. Зависимость выхода ТСЛ от дозы, мощности дозы и энергии излучения	68
5.2.4. Потери запасенной светосуммы при хранении детекторов	70
5.3. Проблемы детектирования быстрых нейтронов	71
Г л а в а 6. Лазеры на центрах окраски в LiF	72
6.1. F-агрегатные центры окраски	73
6.1.1. F_2 -центры	—
6.1.2. F_2^+ -центры	75
6.1.3. F_2^- -центры	78
6.1.4. F_3 -центры	79
6.1.5. F_3^- -центры	—
6.1.6. F_3^+ -центры	81
6.1.7. Электрон-фононное взаимодействие	83
6.2. Механизмы образования F-агрегатных центров окраски	84
6.3. Термическое разрушение F_2^+ -центров	88
6.4. Проблема стабилизации F_2^+ -центров	89
6.5. Применение перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски	93
Заключение	97
Литература	98

Александр Иосифович Непомнящих,
Евгений Александрович Раджабов,
Александр Васильевич Егранов

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF

Ответственный редактор *Иосиф Антонович Парфианович*

Утверждено к печати Институтом геохимии
им. академика А. П. Виноградова СО АН СССР

Редактор издательства М. М. Гребенникова
Художник Е. Ф. Гришин
Художественный редактор Т. Ф. Каминина
Технический редактор Н. М. Остроумова
Корректоры О. Д. Першина, Е. Н. Зимица

ИБ № 23496

Сдано в набор 4.10.83. Подписано в печать 30.03.84. МН-02522. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 3. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 7. Усл. кр.-отт. 7,2. Уч.-изд. л. 9,8. Тираж 1000 экз. Заказ № 801. Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука», 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.