

**Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук
Кыргызской Республики
Кыргызско-Российский Славянский университет им. Б.Ельцина**

Диссертационный совет Д 01.21.633

На правах рукописи
УДК: 535.34; 535.35; 535.37;
548.4(043.3)

Эгамбердиева Айсулуу Абдухалиловна

**Радиационно-оптические процессы легированных кристаллов
фторида лития и натрия различной размерности**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Бишкек - 2021

Работа выполнена в лаборатории Кристаллофизики и радиометрии Института физики им. академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики

Научный руководитель: Кидибаев Мустафа Мусаевич, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН КР, заведующий лабораторией Института физики им. академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики

Официальные оппоненты: Тайиров Миталип Муратович, доктор физико-математических наук, профессор Кызыл-Кийского гуманитарно педагогического института Баткенского государственного университета кафедры естественно-математического образования факультета естественных наук и физической культуры

Клименко Олег Ильич, кандидат физико-математических наук, доцент Исык-Кульского государственного университета им. К.Тыныстанова физико-технического факультета кафедры физики и электроснабжения

Ведущая организация: Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан (почтовый индекс 702132, Узбекистан, г. Ташкент, пос. Улугбек) e-mail: info@suninp.tashkent.su

Защита диссертации состоится «23» декабря 2021 года в 14-00ч. на заседании диссертационного совета Д 01.21.633 при Институте физики им. академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики и Кыргызско-Российского Славянского университета им. Б.Ельцина по адресу: г. Бишкек, 720071, проспект Чуй 265-а. Институт физики НАН КР, тел.: (0312) 39-18-67. Идентификационный код онлайн трансляции защиты диссертации в https://vc.vak.kg/b/d_0-6st-be5-w1v

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики по адресу: г. Бишкек, 720071, Чуйский проспект 265-а, гл. корпус и в библиотеке Кыргызско-Российского Славянского университета ул. Киевская 44

Автореферат разослан «23» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор



Н.К. Касмамытов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Особую актуальность приобретают детекторные материалы для радиационного мониторинга территорий, в частности, мониторинга селитебной зоны озера Иссык-Куль, персональной, клинической, высокодозной и аварийной дозиметрии.

Интерес, проявляемый в этом плане к щелочно-галлоидные кристаллы (ЩГК), обусловлен их высокой радиационной чувствительностью, явно выраженными ионными свойствами, прозрачностью в удобной для исследования области спектра и повышенными функциональными характеристиками. ЩГК давно являются объектами пристального внимания со стороны таких известных научных школ как кыргызская, томская, иркутская, уральская, московская, Санкт-петербургская, Прибалтийская, а также научных школ Китая, Японии и США.

Щелочно-галлоидные кристаллы являются весьма удобными модельными объектами для изучения собственных и примесных дефектов в кристаллах. Интерес к их исследованию обусловлен не только простотой их кристаллической структуры и относительной легкостью выращивания крупных однородных монокристаллов, но и тем, что эти материалы обладают весьма ценными свойствами, позволяющими использовать их в приборах и устройствах различного назначения.

Особый интерес представляют кристаллы на основе фторидов лития и натрия с примесью урана. Эти кристаллы дают интенсивное свечение в желто-зелёной области при любом возбуждении. Благодаря этому свойству LiF и NaF применяются для создания сцинтилляторов и термолюминесцентных дозиметров ионизирующего излучения.

Исследование влияния примесей церия, европия и урана на термолюминесцентные и оптические свойства необлученных и облученных кристаллов фторидов натрия особенно при низких температурах является актуальным и представляет определенный научный и практический интерес.

Связь темы диссертации с крупными научными проектами и научно-исследовательскими работами. Научная диссертационная работа выполнялась по линии госбюджета в рамках научно-исследовательских работ, утвержденных Президиумом НАН КР, согласно планам НИР Института физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР в лаборатории «Кристаллофизики и радиометрии».

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы являлось установление строения радиационно-дефектных центров, их оптических свойств, образование и устойчивости радиационных дефектов в кристаллах фтористого натрия и лития, активированных примесями урана и редкоземельными элементами. Определить возможность применения кристаллов фторидов для создания:

1. низкотемпературного термолюминесцентного дозиметра;
2. дозиметра, способного измерять большие дозы ионизирующего излучения;
3. материала для сцинтилляторов;

Поставленная **цель** достигалась решением следующих **задач**:

1. На основе экспериментальных данных определить влияние различных примесей на термолюминесцентные свойства фторидов натрия и лития.
2. Определить структуру и свойства монокристаллов $(\text{Na,Li})\text{F-Me}$ и $(\text{Na,Li})\text{F-U,Me}$ ($\text{Me} = \text{Eu, Ce, Cu}$) различными методами.
3. Выявить влияние примесей на образование электронных центров окраски в кристаллах NaF при воздействии мощного рентгеновского и ионного излучения.
4. Определить устойчивость примесно-радиационных центров окраски к тепловому и термическому воздействию в кристаллах фторида лития и натрия.
5. Определить возможность использования легированных фторидов натрия в качестве оптоволокна.
6. Найти возможность применения допированных кристаллов для создания низкотемпературных дозиметров (4 – 300 К).

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые доказано, что кристаллы NaF с некоторыми примесями могут быть использованы для создания приборов как для флуоресценции, так и для фосфоресценции.

2. Развита теория *образования* ↔ *разрушения* радиационных центров при рентгеновском и оптическом облучении.

3. Установлена возможность создать дозиметра для измерения очень высоких доз излучения.

4. Установлена возможность создания дозиметра для работы при очень низких температурах.

Практическая значимость полученных результатов.

1. Разработан метод создания большого количества M- и M^+ - центров в кристаллах Na Li,F-Me и NaLi,F-U,Me показано, что они достаточно устойчивы к нагреву и свету.

2. Установлена возможность применения кристаллов NaF-U,Ce в качестве термолюминесцентного дозиметра при низких температурах.

3. Результаты экспериментального исследования радиационных центров в кристаллах NaF-Ce и NaF-U,Ce методом термолюминесценции при различных температурах. Влияние термической обработки кристаллов на образование в них радиационных дефектов.

4. Полученные в работе экспериментальные данные расширяют имеющиеся сведения о люминесцентных свойствах кристаллов NaF и LiF , легированных

одновременно ураном и лантаноидами;

5. Впервые доказана возможность применения кристаллов NaF с примесями для создания термолюминесцентных дозиметров нового типа, для измерения радиации при сверхнизких температурах.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований радиационного дефектообразования в кристаллах NaF и LiF с изменяемым примесным составом, а также выявленные при этом закономерности, эффекты и их интерпретацию.

2. Модель центров люминесценции кристаллов, содержащих уран.

3. Кристаллы NaF с некоторыми примесями могут быть использованы для создания приборов как для флуоресценции (сцинтилляции), так и для фосфоресценции.

4. Предложенную концепцию об образовании и разрушении примесных центров под действием ионизирующего излучения.

5. Важнейшую роль урана в переносе энергии ионизирующих излучений к внутренним центрам свечения.

6. Полезная модель детектора ионизирующих излучений и рабочее вещество для ОСЛ-детектора

Личный вклад соискателя: Представленные в диссертации результаты являются итогом самостоятельных исследований автора. Личный вклад заключается в выборе путей и способов достижения цели работы, получении научных результатов, их анализе и формировании выводов, написании и публикации научных статей.

Автор принимал участие в планировании эксперимента, самостоятельно провел большинство экспериментов. Анализ и интерпретацию полученных результатов проведены совместно с научным руководителем.

Обработка и анализ всех экспериментальных данных их интерпретация в рамках новых моделей, разработка самих моделей, подготовка научных публикаций для печати, а также формулировка защищаемых положений и выводов по диссертации проведены лично соискателем.

Апробации результатов исследований. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях:

1. II Международной молодежной научной конференции «Физика, Технологии, Инновации», УрФУ им. первого президента РФ Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 2015.;

2. XI-Иссык-Кульская международная школа-конференция по радиационной физике твердого тела, Иссык-Куль, 2015г.;

3. EFRE international congress one nergy fluxes and radiation effects, Tomsk, Russia, October 2-7, 2016г.;

4. Стратегии и тренды развития науки в современных условиях

II международной научно-практической конференции Уфа, Россия, 15-16 февраля 2016 г.;

5. Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии (ФТТ-2018). Материалы XIV Международной научной конференции 1-4 августа 2018г. Караганда, 2018г.;

6. 33 Международная научная конференция, 26-27 января 2018г., Переяслав-Хмельницкий, 2018.;

7. 68 международная научно-практическая конференция Евразийское научное объединение, Россия, г. Москва. 2020г.

Полнота результатов диссертации отражена в публикациях. Материалы настоящей диссертации нашли свое отражение в 19 публикациях: научных международных журналах, сборниках и республиканских конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение. Диссертация выполнена в рамках научно-исследовательских работ, государственных программ. Работы по теме диссертации выполнялись в соответствии с программами № 0003729 и № 0005487 Лаборатории кристаллофизики и радиометрии Института физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Полный объем - 143 страниц, из них литературный обзор и методика эксперимента - 22 странице. Диссертация включает в себя 7 таблиц, 44 рисунка. В диссертации использовано 144 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении раскрывается проблема и актуальность темы, выбор объекта и предмета исследования, формулируются цели и задачи исследования, научная и практическая значимость полученных результатов, основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту. Коротко описаны основные результаты исследования, полученные автором, его личный вклад в научно-исследовательскую диссертационную работу.

В первой главе «Оптические свойства кристаллов активированных различными примесями» проводится обзор литературных данных, касающихся вопросов влияния некоторых примесей на физические свойства кристаллов NaF и процессы образования и разрушения центров окраски в них.

Рассматриваются предложенные в разное время механизмы люминесценции, а так же модели наводимых радиацией центров окраски.

В результате приведенного литературного обзора выявлено, что несмотря на большое число работ, единого мнения о природе активаторной модели на данный момент не существует.

На основе анализа литературных данных в конце главы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» описаны объекты и предметы исследований, связанные с выбором образцов, с методами выращивания и методами контроля вхождения примесей в кристаллы.

Показано, как выращивались кристаллы, необходимые для исследования.

Объект исследования – Монокристаллы NaF и LiF активированных примесями урана и редкоземельными элементами Eu, Ce, Cu.

Предмет исследования – Определить структуру и свойства монокристаллов (Na,Li)F-Me и (Na,Li)F-U,Me (Me=Eu,Ce,Cu) различными методами.

Сначала фториды лития и натрия выращивались методом Киропулоса, а потом из них получения волоконные кристаллы методом Micro Pulling Down System. Удалось обнаружить пики термолюминесценции при очень низких температурах.

В этой главе кратко описаны методы исследования, параметры и принципы работы используемых экспериментальных установок. Показана установка для изучения оптических свойств кристаллов (рисунок 1). Она позволяет фиксировать люминесценцию образцов при возбуждении образца гамма, рентгеновским излучениями и ионами He⁺, N³⁺.

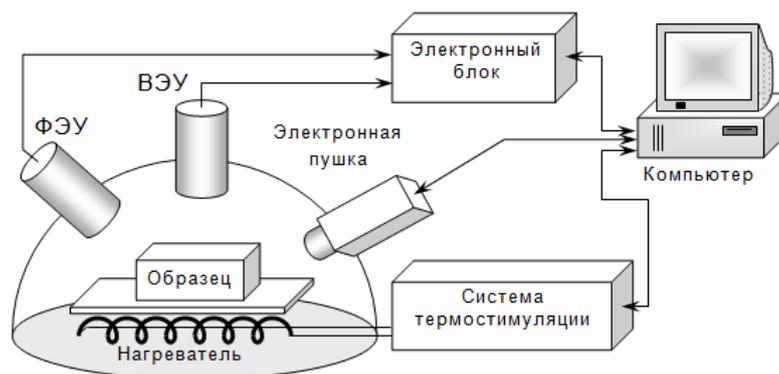


Рисунок 1- Установка для изучения оптических свойств кристаллов

Некоторые эксперименты проводились при сверхнизких температурах (5–77К). Во всех экспериментах погрешность измерений, не превышала 20%.

В третьей главе «Примесные центры в кристаллах NaF» представлены результаты исследования примесных и радиационных центров в щелочно-галогенидных кристаллах, активированных редкоземельными элементами. Полученные спектры оптического поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах, спектры накопления и рентгенолюминесценции. Спектры люминесценции чистых и активированных кристаллов при мягком рентгеновском возбуждении позволяют получить данные о структуре примесных и радиационных центров в кристалле фторида натрия и лития.

Для определения конфигурации центра, образующегося при введении примеси Ce³⁺ в кристаллы NaF, было рассмотрено несколько возможных моделей. Центральный вопрос - способ компенсации двух избыточных зарядов,

появляющихся при гетеровалентном замещении натрия каким-нибудь лантаноидом.

Рассмотрено влияние редкоземельных элементов на свойства кристалла NaF. Физические свойства редкоземельных элементов (лантаноидов) похожи между собой. Все они имеют заполненную s^2 оболочку и незаполненные внутренние оболочки. Поэтому чаще всего у них валентность +2 или +3, за счёт внутренних переходов. К примеру, оболочки некоторых лантаноидов: Eu - $4f^7 5d^0 6s^2$, Ce - $4f^1 5d^1 6s^2$, Ho - $4f^{11} 5d^0 6s^2$, Sm - $4f^6 5d^0 6s^2$. Валентность таких и почти всех других лантаноидных элементов +2 или +3 и наблюдается целая серия полос собственной и примесной люминесценции.

На основе проведённых экспериментов и литературных данных была сделана попытка построить модель кластера. Модели содержат кислород, парные и радиационные центры в кристаллах NaF. Двухвалентный кислород входит в кристалл, замещая одновалентный фтор при росте и проявляется в спектре.

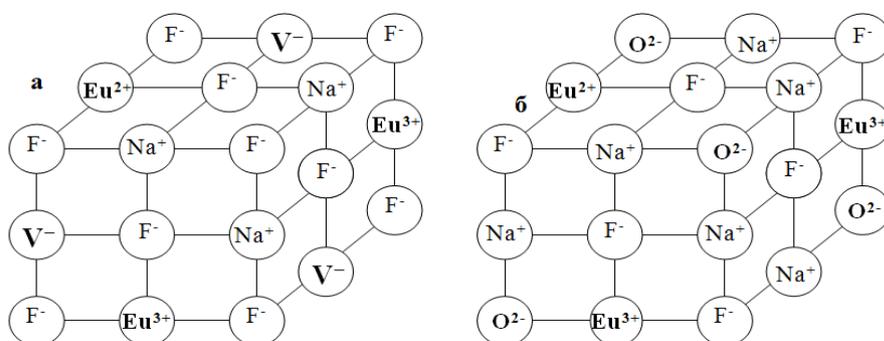


Рисунок 2 - Модели комплексов в кристаллах NaF

- а) компенсация избыточного заряда за счет вакансий иона натрия
 б) за счет примесных ионов кислорода, замещающих ионы фтора

Предлагаемая нами модель термостимулированных процессов строится на предположении о существовании в пределах кристалла электронных и ионных возбуждений, представляющих собой соответственно электрон-дырочные и ион-ионные или ион-вакансионные пары, отличающиеся высокой подвижностью, и способностью перенести энергию, запасенную в кристалле во время облучения, к его поверхности с последующим распадом и эмиссией электрона. В зависимости от примеси, вошедшей в кристалл, спектры люминесценции немного меняются, но базовая модель остаётся неизменной.

Рассматриваются центры люминесценции допированных кристаллов урана, с имеет вид как показано на рисунке 3. Эта модель объясняет все известные эксперименты с кристаллами фтористого лития и натрия, содержащих уран и дополнительно легированных редкоземельными элементами.

Эта базовая модель кристаллов NaF или LiF удовлетворительно описывает экспериментальные данные для разных примесных центров: UO_6 , UO_4F_2 , UO_4Vc , UO_5F , UO_4Ce и др. Некоторые урановые центры дают богатые спектры поглощения

и люминесценцию независимо от способа возбуждения (рисунок 5, рисунок 6а, рисунок 6б, рисунок 7).

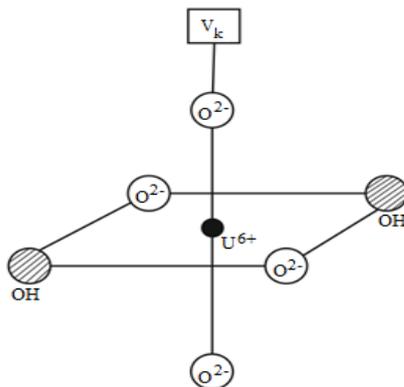


Рисунок 3 - Возможная базовая модель урановского центра в кристаллах LiF и NaF

Кроме того в этой главе представлены результаты экспериментальных и теоретического исследований по быстрой люминесценции различных примесных центров кристаллов (рисунок 4).

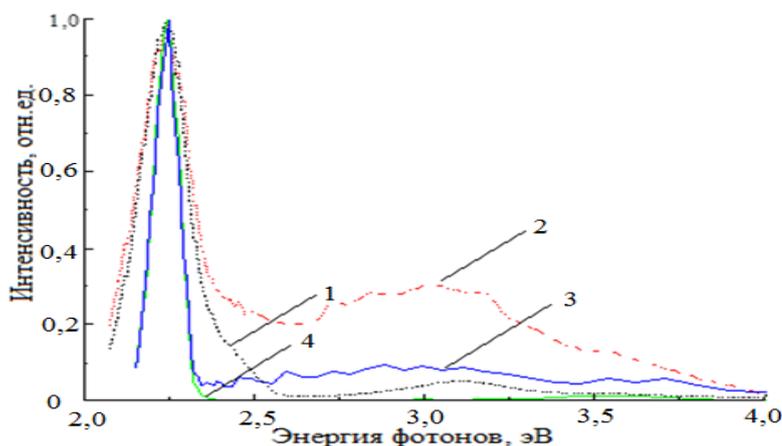


Рисунок 4- Стационарная люминесценция (1,3) и быстрая компонента люминесценции (2,4), $\delta_t = 2,2$ нс, $\Delta_t = 8,2$ нс кристаллов NaF-U,Ce; $E_{exc} = 23$ эВ (1,2), $E_{exc} = 9,9$ эВ (3,4), $T = 295$ К

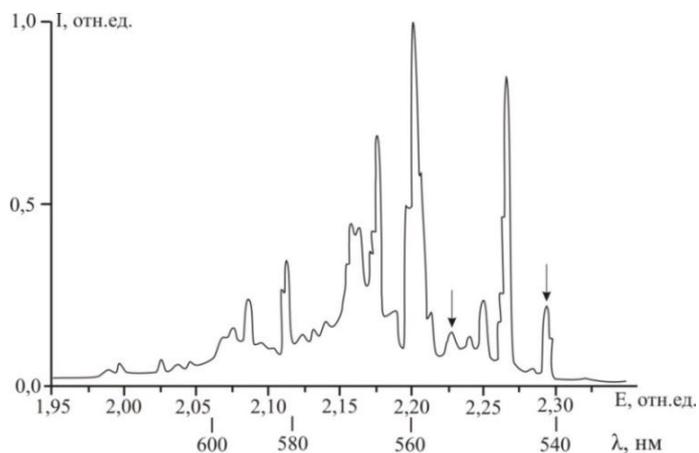


Рисунок 5- Спектр люминесценции кристаллов NaF-U,Me

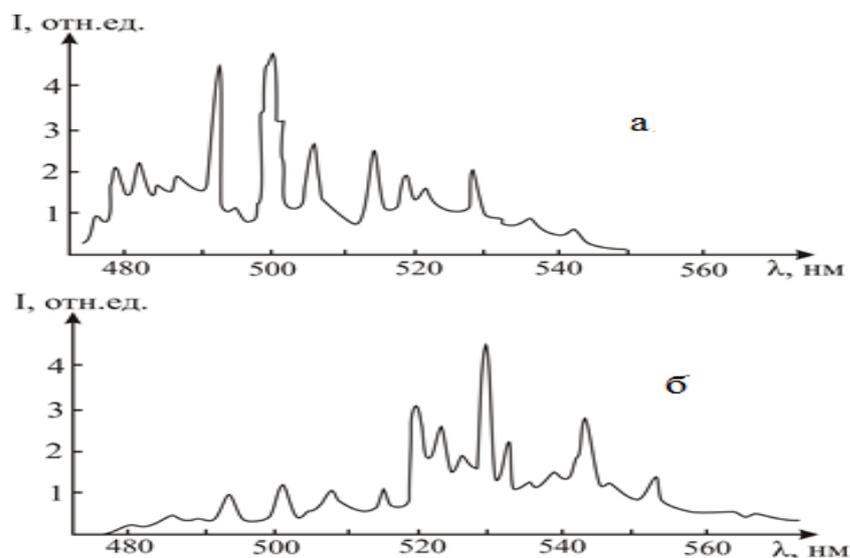


Рисунок 6- Спектры люминесценции кристаллов
 а) LiF-U, OH; б) LiF-U

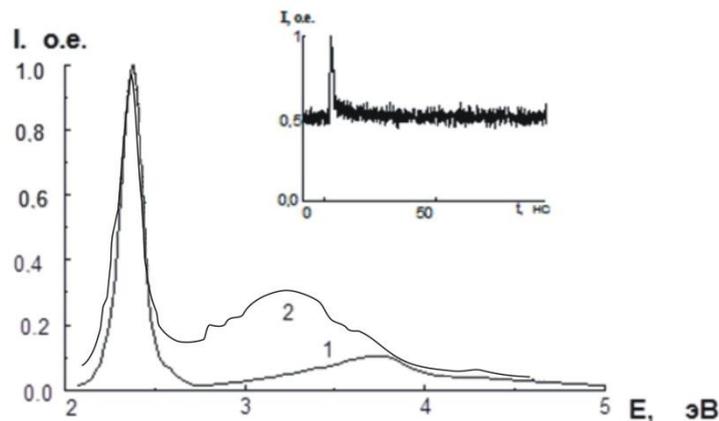


Рисунок 7 - Спектры стационарной люминесценции (2) и быстрого компонента (1) кристаллов NaF-U,Ce; $E_{exc}=28,2$ эВ, $T=295K$. На вставке – кинетика затухания люминесценции $E_{изл}=2,38$ эВ при $E_{exc}=20$ эВ, $T=295K$

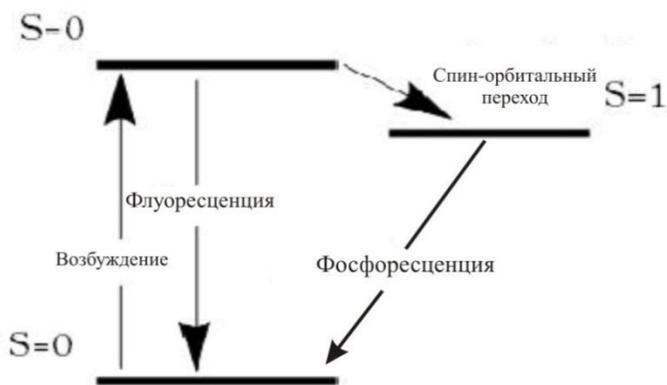


Рисунок 8- Возможные переходы в кристаллах NaF-U,Cu

Волоконные кристаллы. В последнее время исследователей привлекает внимание широкозонные волоконные кристаллы. Так например, кристаллы фторида натрия являются перспективными оптическими материалами, пригодными для создания эффективных детекторов ионизирующих излучений. В частности, широкие перспективы для развития радиационной техники открывает применение кристаллов NaF в виде волокон. Первые образцы волоконных кристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu были синтезированы в Лионского университета Франции из большеразмерных кристаллов, полученных ранее нами модифицированным методом Киропулоса на открытом воздухе в платиновом тигле в Институте физики Национальной академии наук Кыргызстана под руководством профессора М.М. Кидибаева. Первичные исследования структуры и поверхности полученных волоконных кристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu отличались по сравнению с большеразмерными (объемными) кристаллами такого же состава (рисунки 9-10).

Результаты, полученные при исследовании термостимулированных люминесцентных (ТСЛ) процессов и термостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ) в новых волоконных кристаллах NaF:Cu и NaF:U,Cu показывают, что эти волоконные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве рабочих веществ – датчиков термолюминесцентных и термоэмиссионных дозиметров электронного, рентгеновского и гамма-излучения.

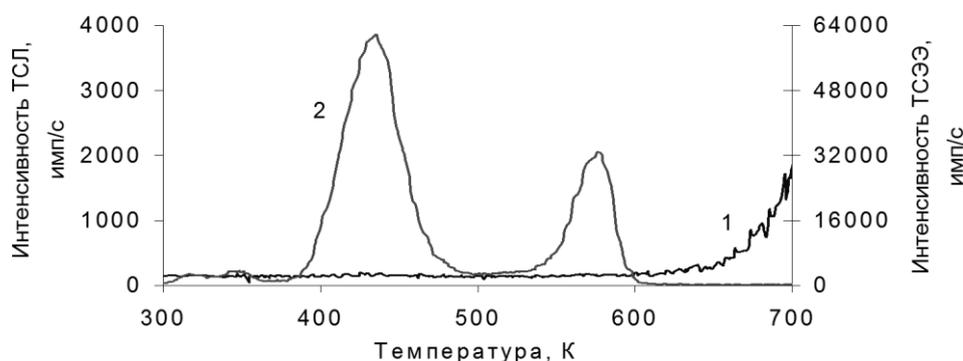


Рисунок 9 – Кривые ТСЛ-1, ТСЭЭ-2 волоконного кристалла NaF:U,Cu

Для облученных (флюенс электронов 10^{12} см^{-2}) волоконных и большеразмерных кристаллов NaF:Cu наблюдается несколько сложных полос ТСЛ и ТСЭЭ в диапазоне температур от 300 до 700 К (рисунок 10). Характерной особенностью этих термостимулированных процессов является смещение пиков ТСЭЭ в сторону более высоких температур в сравнении с пиками ТСЛ. Пик при температуре 329К, проявляющийся на кривых ТСЛ, на кривых ТСЭЭ не наблюдается. При более высоких флюенсах (около $(2-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) низкотемпературный пик 329 К на кривых ТСЭЭ также фиксируется. Результаты, полученные при исследовании термостимулированных процессов ТСЛ и ТСЭЭ в новых волоконных кристаллах NaF:Cu и NaF:U,Cu показывают, что эти волоконные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве рабочих веществ – датчиков

термолюминесцентных и термоэмиссионных дозиметров электронного, рентгеновского и гамма-излучения.

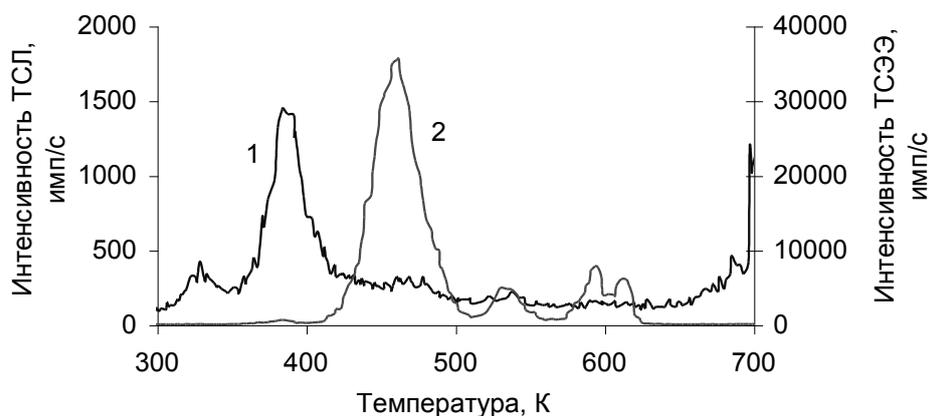


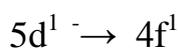
Рисунок 10- Кривые ТСЛ-1, ТСЭЭ-2 волоконного кристалла NaF-Cu

На вставке рисунок 7 показан график зависимости интенсивности свечения от времени. Видно, что время очень мало.

Такое короткое время жизни возможно только внутри РЗЭ, в частности для церия:



Структура церия $4f^1 5d^1 6s^2$. Здесь разрешенные переходы:



Именно они дают короткую вспышку.

За стационарную люминесценцию ответственны запрещенные переходы. Видимо реакция протекает с переносом заряда:



Проведенные эксперименты показывают что волоконные (низкоразмерные кристаллы обладают особыми свойствами, отличных от поли и монокристаллов с такого же состава.

В четвертой главе «Радиационные центры в кристаллах (Na,Li)F-Eu и (Na,Li)F-U,Eu» приводятся результаты исследования оптической и термической устойчивости различных радиационных центров окраски и рассмотрены вопросы создания и свойства радиационно-примесных центров в кристаллах NaF-U,Eu. при возбуждении импульсным электронным пучком. Также изучено влияние кислорода на термолюминесцентные (ТЛ) свойства кристаллов.

Была исследована кинетика накопления электронных центров окраски при рентгеновском облучении в, NaF-Eu, NaF-Ce, NaF-U, NaF-U,Eu, а так же в кристаллах LiF. Измерения показали, что количество F - центров во всех образцах достигает насыщения при небольших дозах облучения, остальные центры образуются гораздо медленнее.

В кристаллах NaF-Eu количество M-, M⁺ - центров стремится к насыщению быстрее, чем в кристаллах NaF и соответствующие линии кинетических кривых

накопления являются более крутыми. Накопление R - центров (рисунок 4) идет интенсивнее, а F - центры имеют практически одинаковые кривые накопления.

Для кристалла NaF-U, Eu наблюдается довольно значительное увеличение кривой роста F-, M-, M⁺ - центров по сравнению с накоплением у кристалла NaF-U. Можно считать, что примесь европия способствует образованию электронных центров окраски. Точно такие же результаты получены для другого лантаноида – церия (Ce). В наших исследованиях обе примеси проявляют себя почти одинаково.

Под действием облучения примесь европия или церия теряет электрон по схеме:



После этого свободный электрон захватывается свободными вакансиями, порождая центры окраски.

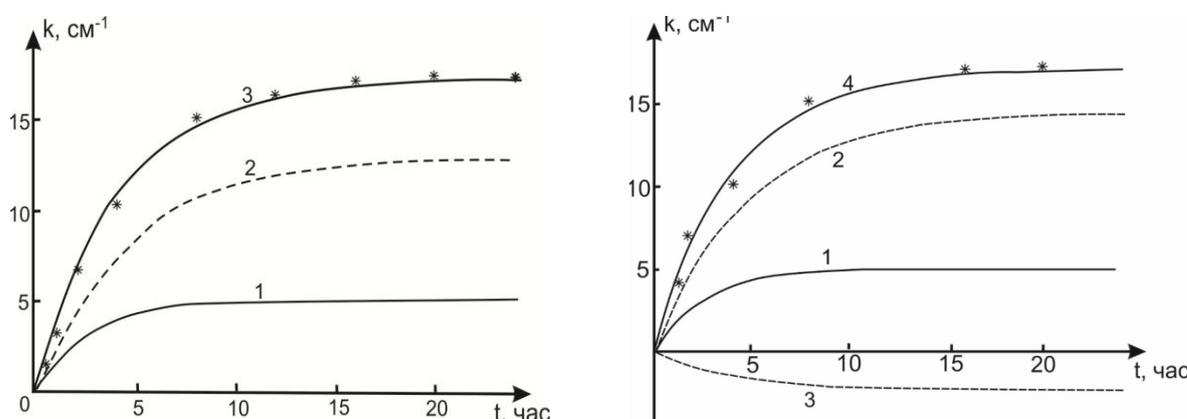


Рисунок 11 - Накопление F-центров в кристалле NaF+0.01вес.%U+0.03вес.%Eu
Экспериментальные точки-4, быстрая стадия-1, медленная-2, распад-3

Процесс образования радиационных центров не является простым, нет линейной зависимости их количества от времени облучения. Все вакансии заполняются одновременно, но с разной скоростью (рисунок 9).

Пример разложения приведён на рисунке 11.

В связи с этим для математического описания кинетики накопления различных центров окраски мы использовали следующее выражение:

$$n = n_1(1 - e^{-b_1 t}) + n_2(1 - e^{-b_2 t}) - n_3(1 - e^{-b_3 t})$$

Здесь первые два члена описывают накопление центров, а третий – их разрушение. Определён их физический смысл.

Кроме того, при лазерном облучении удалось зафиксировать не только стационарную, но и импульсную люминесценцию с очень малым временем жизни.

По специальной программе в соответствии с этой формулой определены параметры такие, что сумма трёх кривых (1, 2 и 3) даёт кривую 4, хорошо совпадающую с экспериментом (*). После этого сравнивая параметры для разных

кривых можно делать вывод о физических свойствах кристаллов, облученных ионизирующим излучением. Численные значения всех параметров сведены в табл. 1 и 2. Анализ результатов показывает, в каких кристаллах много, а в каких мало радиационных центров; где они легче возникают, где более устойчивы.

Таблица 1 –Параметры разложения F- полос

	n_1 (К,см ⁻¹)	b_1 (ч.)	n_2 (К,см ⁻¹)	b_2 (ч.)	n_3 (К,см ⁻¹)	b_3 (ч.)	Σ
NaF	28.8	0.57	5.8	0.48	14.2	0.25	20.4
NaF-Ce	25.0	0.59	5.9	0.49	10.2	0.23	20.7
NaF-U	16.8	0.54	5.7	0.48	5.7	0.16	16.8
NaF- U, Ce	22.9	0,55	8.0	0.49	9.1	0.21	21.8

Таблица 2 –Параметры разложения M- полос

	n_1	b_1	n_2	b_2	n_3	b_3	Σ
NaF	6.9	0.46	17.8	0.09	6.2	0.11	18.5
NaF-Ce	6.0	0.46	22.8	0.14	5.1	0.16	23.7
NaF-U	1.6	0.53	19.0	0.04	1.4	0.04	19.2
NaF- U, Ce	4.3	0.47	19.6	0.08	1.3	0.08	22.6

В пятой главе «Термостимулированные процессы в кристаллах NaF» исследована оптическая стимулированная люминесценция детекторных материалов на основе кристаллов фторида натрия. Измеренные характеристики оптические стимулированные люминесценции (ОСЛ) детекторных материалов на основе фторида натрия показали, что эти материалы являются перспективными для применения в ОСЛ дозиметрии. Предложены полезная модель детектора ионизирующих излучений и рабочее вещество для ОСЛ-детектора. Получен патент РФ №131502 для полезной модели детектора ионизирующих излучений.

Выше было показано, что кристаллы фтористого натрия с двойными примесями обладают весьма интенсивной термолюминесценцией при низкой температуре. Этот факт навёл на мысль попытаться создать термолюминесцентный дозиметр ионизирующего излучения. Дозиметр должен обладать следующими свойствами:

а) кристалл должен иметь один единственный или изолированный пик термолюминесценции, не перекрывающийся с расположенными по соседству термопиками;

б) выход термолюминесценции должен быть достаточно интенсивным, причем интенсивность дозиметрического термопика должна быть прямо пропорциональна полученной образцом дозе в широком интервале доз;

в) спектр термолюминесцентного свечения дозиметра должен соответствовать области максимальной чувствительности фотоприемника;

г) дозиметр должен обеспечивать длительное сохранение дозиметрической информации, чтобы исключалась возможность самопроизвольного высвечивания запасенной светосуммы во время хранения при комнатной температуре;

д) желательно, чтобы при многократном использовании кристаллов не требовалось дополнительной промежуточной термообработки.

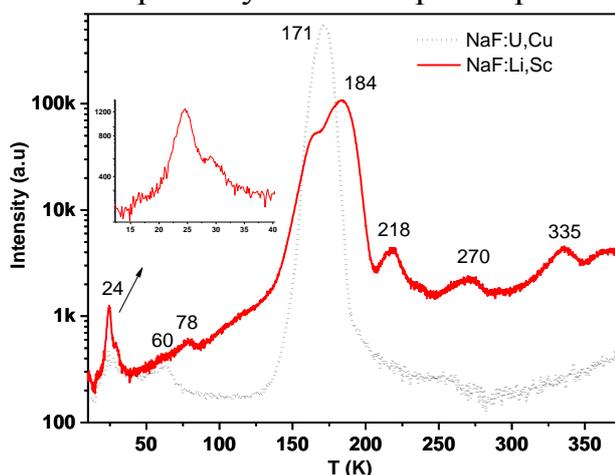


Рисунок 12- Термолюминесценция кристаллов NaF-U при низких температурах

Кроме традиционных термолюминесцентных дозиметров в последнее время развивается дозиметрия на основе термостимулированной экзоэлектронной эмиссии. Как было показано выше, в ряде случаев ТСЭЭ – дозиметры менее чувствительны, чем ТСЛ-дозиметры, поэтому их можно применять для измерения больших доз радиации (рисунок 12).

Нами были проведены исследования по поиску веществ, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к термолюминесцентным дозиметрам.

Наблюдаемое экстенсивное изменение интенсивности диапазонов для кристаллов NaF-Li,Sc, как правило, связано с появлением эффективных центров электронного захвата, определяющих возможность радиационной рекомбинации. Этот эффект, вызванный рекомбинацией горячих носителей, легче разделить в оксидах металлов, где энергия электронных возбуждений выше, чем значение величины запрещенной зоны. Шестивалентные ионы U^{6+} , легированные Cu в щелочи натрия, увеличивают величину запрещенной зоны. Следовательно, они имеют относительно слабую интенсивность диапазона (полосы) ТСЛ, чем NaF-Li,Sc.

Для термоэкзоэлектронной дозиметрии высокоэнергетического электронного излучения предложено рабочее вещество NaF-Li,Cu. Представлены результаты термостимулированной люминесценции. Измерения ТСЛ и ТСЭЭ выполнены на автоматизированном экзоэмиссионном спектрометре в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па. Показано что, NaF-Li,Cu может использоваться для термоэкзоэлектронной дозиметрии электронного излучения. Результаты исследования могут быть использованы для разработки термолюминесцентных дозиметров, работающих

при низких температурах. Дозиметры на основе NaF-Li,Cu могут применяться для высокодозной дозиметрии. Нам удалось найти вещество, которое удостоверяет условиям, необходимым для создания низкотемпературной дозиметрии (рисунок 12). На него получен патент (Россия, г.Екатеринбург).

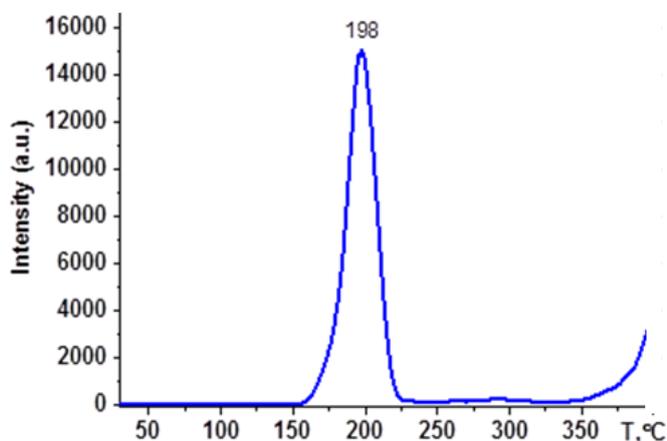


Рисунок 12 - Термолюминесценция кристалла NaF- Li,Cu

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что основные пики ТСЭЭ и ТСЛ для всех видов образцов наблюдаются в области температур 310-650 К с энергиями активации 0,716-1,345 эВ. Позиции пиков ТСЭЭ зависят от дозы облучения и типа активатора. Область обнаруженных пиков ТСЛ и ТСЭЭ приходится на температурный диапазон диссоциации F, F₂ и F₃⁺-центров окраски. Обнаружены новые высокотемпературные пики ТСЭЭ: для кристалла NaF-U,Eu в области 740К (глубина ловушки 1,6 эВ), для кристалла NaF:U,Ce при 770К (1,66 эВ) для кристалла NaF:Ce при 755 эВ (1,63 эВ). Их природа связывается с деструкцией около активаторных центров окраски.

2. Они могут быть использованы для создания космического радиационного ТСЛ дозиметра.

3. Впервые найдено, что возбуждение поверхности кристаллов LiF и NaF содержащего уран в любой форме, приводит к тому, что фотоны распространяются по всему объёму кристалла.

4. В качестве моделей парных центров в NaF и других ЩГК были предложены гетеровалентные кластерные центры, состоящие из пары разнотипных ионов РЗЭ, кислорода и ростовых F-центров. Установлена структура парных центров, редкоземельных Eu²⁺- Eu³⁺ в кристаллах NaF.

5. Доказано, что кристаллы NaF-U,Me и LiF-U,Me могут использоваться как в виде флуоресценции, так и в виде фосфоресценции.

6. Установлена модель центра, объясняющая все оптические свойства кристаллов (LiNa)F-U,Me.

7. Доказано, что примеси урана и РЗЭ способствует образованию кислородно - водородных центров в кристаллах фторида натрия, хотя кислород специально не

добавляли. В ближайшем окружении европия и урана одновалентные атомы фтора заменяются двухвалентным кислородом.

8. Впервые найдены пики термолюминесценции, которые появляются при гелиевых температурах. Их можно использовать для создания низкотемпературных дозиметров.

9. Впервые показано, что вещество NaF-Li,Cu пригодно для термоэкзоэлектронной (ТСЭЭ) дозиметрии электронного излучения и может применяться для измерения высоких энергий (до 10 МэВ).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. **Эгамбердиева, А.А.** Рентгенолюминесценция активированных кристаллов фторида лития [Текст] / А.А.Эгамбердиева // «Физика, Технологии, Инновации», II Международной молодежной научной конференции УрФУ им.первого Б.Н. Ельцина, (20-24 апреля 2015 г.). Екатеринбург - 2015. - С.36.

2. **Эгамбердиева, А.А.** Термостимулированные процессы в наноразмерных кристаллах [Текст] / М.М.Кидибаев, А.А.Эгамбердиева, И.Салих, Т.С.Королева // Сборник трудов. XI-Иссык-Кульская международная школа-конференция по радиационной физике твердого тела SCORPh-2015, Бишкек-2015, - С.177-181.

3. **Эгамбердиева, А.А.** Термостимулированные процессы в волоконных кристаллах [Текст] / А.А.Эгамбердиева, Ж.К.Мамытбеков, М.М.Кидибаев // Научный журнал физика, Бишкек- 2016. №1.- С.151-154.

4. **Эгамбердиева, А.А.** Новые термоэкзоэмиссионные детекторы на основе кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F:Me}$ для высокодозной дозиметрии электронных пучков [Текст] / Ж.К.Мамытбеков, А.И.Слесарев, М.М.Кидибаев, Ши Циуфен, В.Ю.Иванов, К.В.Ивановских, Б.В.Шульгин, А.А.Эгамбердиева // Преприинт. Под редакцией проф. Б.В. Шульгина. УРФУ, Екатеринбург- 2016.- С.1-20.

5. **Эгамбердиева, А.А.** Thermally stimulated luminescence process in $(\text{Li Na})\text{F:Me}$ crystals under the electron irradiation [Текст] / А.Тcherepanov, J.K.Mamytbekov, M.M.Kidibaev, A.A.Egamberdieva, Shi Qiufen, K.V.Ivanovskikh, V.U.Ivanov, B.V.Shulgin, A.Slesarev // EFRE international congress on energy fluxes and radiation effects, October 2-7, Tomsk, Russia-2016. - С. 378.

6. Пат. 2622240 Российская Федерация, МПК G01T 1/00 (2006.01). Рабочее вещество для термоэкзоэлектронной дозиметрии высокоэнергетического электронного излучения [Текст] / Эгамбердиева А.А., Слесарев А.И., Кидибаев М.М., Ж.К.Мамытбеков, Ши Циуфен, В.Ю.Иванов, К.В.Ивановских, Б.В.Шульгин и др. г. Екатеринбург. – № 2622240; заявл. 30.05.2016; опубл. 13.06.2017, Бюл. №173. – 5 с.

7. **Эгамбердиева, А.А.** Кинетика процессов термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии [Текст] / А.А.Эгамбердиева, Б.К.Жолдошев, Ж.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев

// Научный журнал физика, Бишкек 2017. №1.-С. 20-22.

8. Эгамбердиева, А.А. Радиационно-оптические процессы в кристаллах фторида натрия [Текст] / М.М.Кидибаев, А.А. Эгамбердиева, Г.С. Денисов // Наука новые технологии и инновации Кыргызстана. Бишкек 2016. №12.- С.8-11.

9. Эгамбердиева, А.А. Сцинтилляционные свойства кристаллов $\text{Sr F}_2:\text{Ce}$ [Текст] / А.А. Эгамбердиева, М.М.Кидибаев, Г.С. Денисов // Стратегии и тренды развития науки в современных условиях. Материалы II международной научно-практической конференции Уфа, 15-16 февраля, Уфа 2016 г. – С.119-123.

10. Эгамбердиева, А.А. Термостимулированные процессы в кристаллах $(\text{Li, Na})\text{F}:\text{Me}$, облученных электронами с энергией 10 МэВ [Текст] / А.А.Эгамбердиева, А.И.Слесарев, Ж.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Ши. Циуфен, К.В.Ивановский, В.Ю.Иванов, Б.В.Шульгин. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вузовско-академический сборник научных трудов. Выпуск 35. Екатеринбург.Урфу. 2016.-С.5-18.

11. Эгамбердиева, А.А. Влияние дозы электронного облучения на термоактивационные процессы в кристаллах $\text{NaF}:\text{Sc}$ [Текст]/ А.А.Эгамбердиева, А.И. Слесарев, Ж.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, А.Н.Черепанов, Ши.Циуфен, А.О.Окенов, У.К.Мамытбеков // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вузовско-академический сборник научных трудов. Выпуск 35. Екатеринбург.Урфу. 2016.-С.19-23.

12. Эгамбердиева, А.А. Рабочее вещество для термоэлектронной дозиметрии [Текст] / А.И.Слесарев, Ж.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Ши.Циуфен, К.В.Ивановский, В.Ю.Иванов, Б.В.Шульгин, А.А.Эгамбердиева // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вузовско-академический сборник научных трудов. Выпуск 38. Екатеринбург. Урфу. 2017. – С.29-46.

13. Эгамбердиева, А.А. Спектры люминесценции, отражения и возбуждения кристаллов $(\text{Li,Na})\text{F-U,Cu}$ [Текст] /А.А.Эгамбердиева, У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Г.С.Денисов, Б.К.Жолдошов //Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии (ФТТ-2018). (Материалы XIV Международной научной конференции 1-4 августа 2018г.) Бишкек-Караганда 2018,-С.197-201.

14. Эгамбердиева, А.А. Термостимулированные процессы в волоконных кристаллах облученных электронами [Текст] / М.М.Кидибаев, У.К.Мамытбеков, А.Эгамбердиева, Г.С.Денисов, К.Шаршеев // Актуальные научные исследования в современном мире. Выпуск 1, Часть 5, 33 Международная научная конференция, 26-27 января, 2018. г.Переяслав-Хмельницкий, 2018.-С.39-43.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32366542>

15. Exoemission spectroscopy of Li and Cu doped sodium fluorides irradiated with electron beams of ultra-high dose [Text] / U.K.Mamytbekov, M.M. Kidibaev, A.A Egamberdieva, G.S. Denisov, Z.M. Kazakbaeva // European Journal Of Natural History №5. 2019. – С.15-18. <https://world-science.ru/en/article/view?id=34005>

16. Эгамбердиева, А.А. Низкотемпературная люминесценция кристаллов NaF: Cu, U или NaF: U, Sc [Текст] /А.А.Эгамбердиева, И.Салих, Ж.К.Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Г.С.Денисов //Эффективные исследования современности. 68 международной научная конференция. Евразийское научное объединение.г.Москва-2020.-С.37-41.<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32366542>.

17. Эгамбердиева, А.А. Исследование кристаллов KCl, активированных европием [Текст] / А.А.Эгамбердиева, Г.С.Денисов, М.М. Кидибаев, К.У.Утемисов // Научный журнал физика, Бишкек 2021. №1.- С.63-67.

18. Эгамбердиева, А.А. Образование центров окраски в кристаллах (Li,Na)F,Me облученных ионами [Текст] / А.А.Эгамбердиева // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана-2021. Бишкек-2021. №3. –С.3-7.

19. Эгамбердиева, А.А. Кичине өлчөмдөгү кристаллдарды лазердик ысытуу ыкмасы (LHPG) менен өстүрүү [Текст] / А.А.Эгамбердиева // Известия вузов 2021. №1. Бишкек-2021. – С.3-7.

Эгамбердиева Айсулуу Абдухалиловнанын
«Ар кандай өлчөмдөгү фторлуу литий жана натрий кошулган
кристаллдардын радиациялык -оптикалык процесстери» деген темадагы
01.04.07 - конденсирленген абалдын физикасы адистиги боюнча физика -
математика илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасын изденип
алуу үчүн жазылган диссертациялык ишинин
РЕЗЮМЕСИ

Түйүндүү сөздөр: Монокристалл, өстүрүү, кошулма, нурлануу, люминесценция, спектр, жутулуу, радиациялык дефект, дислокация, фединг, топтолуу, ыдыроо, эмиссия, тилкелер, жаркыроо, дозиметр.

Изилдөөнүн объектиси - Уран жана сейрек кездешүүчү Eu, Ce, Cu элементтеринин кошулмалары менен активдештирилген NaF жана LiF монокристаллдары.

Изилдөөнүн предмети - (Na,Li)F-Me жана (Na,Li)F-U,Me (Me=Eu,Ce,Cu) монокристаллдарынын түзүлүшүн жана касиеттерин ар кандай ыкмалар менен аныктоо.

Иштин максаты: Нурлануу-дефект борборлорун, алардын оптикалык касиеттерин; уран жана сейрек кездешүүчү элементтердин кошулмалары менен активдештирилген натрий жана литий фторидинин кристаллдарында радиациялык дефектилеринин пайда болушун жана туруктуулугун изилдөө.

Изилдөө ыкмалары жана жабдуулары: ЦГК өстүрүү үчүн, Киропулостун ыкмалары колдонулган, ошондой эле микрочоюу ыкмасы менен өстүрүү үчүн жапон өндүрүшүнүн Micro Pulling Down System S08-4521 аппараты колдонулган, ал өсүү камерасынан, механикалык туташмалардан жана электрондук башкаруу блокторунан турат. Кристаллдардын люминесценциялык спектрлери УРС-55 рентген аппаратынын (U=40кВ, I=10мА), МДР-4 монохроматору жана ФЭУ-106 фотомультипликаторунун негизинде фотондорду эсептөөчү каналдын жардамы менен бөлмө температурасында АСНИ, РОСТТ (катуу заттардын радиациялык-оптикалык касиеттерин илимий изилдөө үчүн автоматташтырылган система) орнотмосунда өлчөнгөн.

Алынган натыйжалар жана алардын илимий жаңылыгы: NaF кристаллдары кээ бир кошулмалар менен флуоресценцияга да, фосфоресценцияга да приборлорду түзүү үчүн колдонууга боло тургандыгы биринчи жолу далилденди.

Рентген жана гамма нурлануунун астында нурлануу борборлорунун *пайда болуу ↔ ыдыроо* теориясы иштелип чыкты.

Радиациянын өтө жогорку дозаларын өлчөө үчүн дозиметрлерди түзүү мүмкүнчүлүгү түзүлдү.

Өтө төмөн температурада иштөө үчүн дозиметрди түзүү мүмкүнчүлүгү аныкталды.

Колдонуу чөйрөсү: (Na,Li)F-U, Me кристаллдарын төмөн температурада термолюминесценттүү дозиметр катары колдонуу мүмкүнчүлүгү аныкталды.

РЕЗЮМЕ

диссертации Эгамбердиевой Айсулуу Абдухалиловны на тему
«Радиационно-оптические процессы легированных кристаллов фторида
лития и натрия различной размерности» на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Ключевые слова: Монокристалл, выращивание, примесь, излучение, люминесценция, спектр, поглощение, дефект, дислокация, фединг, накопления, разрушения, эмиссия, полосы, свечение, дозиметр.

Объект исследования – Монокристаллы NaF и LiF активированных примесями урана и редкоземельными элементами Eu, Ce, Cu.

Предмет исследования – Определить структуру и свойства монокристаллов (Na,Li)F-Me и (Na,Li)F-U,Me (Me=Eu,Ce,Cu) различными методами.

Цель работы: Изучить радиационно-дефектных центров, их оптических свойств; образование и устойчивости радиационных дефектов в кристаллах фтористого натрия и лития, активированных примесями урана и редкоземельными элементами.

Методы исследования и аппаратуры: Для выращивания ЩГК использовались методы Киропулоса а также для выращивания методом вытягивания использовалась установка Micro Pulling Down System S08-4521 японского производства состоящая из ростовой камеры, механических приводов штока и электронных блоков управления. Спектры люминесценции кристаллов измерены на установке АСНИ, РОСТТ (автоматизированная система научных исследований радиационно-оптических свойств твёрдых тел) при комнатной температуре с использованием рентгеновского аппарата УРС-55 (U=40кВ, I=10мА), монохроматора МДР-4 и счетно-фотонного тракта на основе фотоумножителя ФЭУ-106.

Полученные результаты и их новизна: Впервые доказано, что кристаллы NaF с некоторыми примесями могут быть использованы для создания приборов как для флуоресценции, так и для фосфоресценции.

Развита теория *образование ↔ разрушение* радиационных центров при рентгеновском и гамма облучении.

Установлена возможность создания дозиметров для измерения очень высоких доз излучения.

Установлена возможность создания дозиметра для работы при очень низких температурах.

Область применение: Установлена возможность применения кристаллов (Na,Li)F-U,Me в качестве термолюминесцентного дозиметра при низких температурах.

ABSTRACT

of the dissertation written by Egamberdieva Aisuluu Abduhalilovna on the topic "Radiation-optical processes of doped crystals of lithium and sodium fluoride of various dimensions" for the degree of candidate of physical and mathematical sciences in specialty 01.04.07 - condensed matter physics

Key words: single crystal, growth, impurity, radiation, luminescence, spectrum, absorption, defect, dislocation, attenuation, accumulation, destruction, emission, bands, glow, dosimeter.

Object of the Research – Single crystals of NaF and LiF doped with uranium impurities and rare earth elements Eu, Ce, Cu.

Subject of the Research – Determine the structure and properties of single crystals (Na,Li)F-Me and (Na,Li)F-U,Me (Me=Eu,Ce,Cu) by various methods.

Goal of the research work: Study radiation-defect centers, their optical properties; formation and stability of radiation defects in crystals of sodium and lithium fluoride, activated by uranium impurities and rare earth elements.

Research methods and apparatus: For the growth of alkali halide crystals, the Kyropoulos methods were used, and for the growth by the pull method, a Japanese-made Micro Pulling Down System S08-4521 installation was used, consisting of a growth chamber, mechanical stem drives and electronic control units. The luminescence spectra of crystals were measured on an ASNI, ROSTT device (an automated system for scientific research of the radiation-optical properties of solids) at room temperature using a URS-55 X-ray apparatus (U=40 kV, I=10 mA), an MDR-4 monochromator, and a photon-counting channel based on photomultiplier FEU-106.

Obtained results and their novelty: It has been proved for the first time that NaF crystals with some impurities can be used to create devices for both fluorescence and phosphorescence.

The theory of *formation* ↔ *destruction* of radiation centers under X-ray and gamma irradiation has been developed.

The possibility of creating dosimeters for measuring very high radiation doses has been established.

The possibility of creating a dosimeter for operation at very low temperatures has been established.

Scope of application: The possibility of using (Na,Li)F-U,Ce crystals as a thermoluminescent dosimeter at low temperatures has been established.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

I_c	-	межузельный катион
X	-	ионы галоиды
V_A^+	-	анионная вакансия
V_c^+	-	катионная вакансия
V_F	-	дырка в поле катионной вакансии
V_k	-	автолокализованная дырка
e^0	-	экситон
СЛ	-	спектры люминесценции
РЗЭ	-	редкоземельные элементы
ТЛ,	-	термолюминесценция
ТСЛ	-	термостимулированная люминесценция
ОСЛ	-	оптическая стимулированная люминесценция
ТСЭЭ	-	термостимулированная экзоэлектронная эмиссия
ИКЛ	-	импульсная катодолюминесценция
ЩГК	-	щелочно-галоидные кристаллы
ALY	-	absolute light yield (абсолютный выход света)