

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Трефілова Лариса Миколаївна

УДК 535.343. 2: [548.55:5391.074.3]

**ЗАКОНОМІРНОСТІ РАДІАЦІЙНОГО УТВОРЕННЯ КОРОТКОЖИВУЧИХ
ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ
КРИСТАЛАХ НА ОСНОВІ CsI**

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків-2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України,
м. Харків

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Савченко Олена Володимирівна,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України, провідна
наукова співробітниця

доктор фізико-математичних наук, професор
Рогачова Олена Іванівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”
МОН України,
професорка кафедри фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
Бойко Юрій Іванович,
Харківський національний університет
ім В. Н. Каразіна МОН України,
професор кафедри фізики кристалів

Захист відбудеться «12» травня 2021 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61072, м.
Харків, пр. Науки, 60)

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту монокристалів
НАН України за адресою 61072, м. Харків, пр. Науки, 60 та на веб-сайті інституту за
адресою: <http://www.isc.kharkov.ua>

Автореферат розісланий « » квітня 2021 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

кандидат фізико-математичних наук



М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед усього різноманіття сцинтиляційних матеріалів, кристали йодиду цезію, такі як "pure" CsI, CsI:Tl, CsI:Na і CsI:CO₃ широко використовуються в якості сцинтиляторів, серед яких неактивований кристал CsI відрізняється швидкодією, а кристали CsI:Tl, CsI:Na, CsI:CO₃ характеризуються високою конверсійною ефективністю перетворення енергії іонізуючого випромінювання в світлові спалахи – сцинтиляції. Оптимальне співвідношення ціни і сцинтиляційної якості цих кристалів, як і кристала NaI:Tl, робить їх і в сучасний час найбільш бажаними для широкого використання як чутливого елемента в сцинтиляційних детекторах. Практичне використання сцинтиляційного методу реєстрації і спектрометрії іонізуючих випромінювань в різних сферах людської діяльності стимулювало численні дослідження процесів формування люмінесцентного відгуку кристалів CsI різного активаторного і домішкового складу на дію іонізуючого випромінювання. Однак, незважаючи на досягнуті успіхи у формуванні уявлень про те, яким чином поглинена енергія іонізуючого випромінювання перетворюється сцинтилятором в світлові спалахи, теплоту і радіаційні дефекти, є ряд експериментальних результатів, які неможливо пояснити в рамках загальноприйнятих уявлень про процеси рекомбінаційної люмінесценції в лужно-галоїдних кристалах, активованих ртутеподібними іонами, включаючи кристали CsI:Tl. Незважаючи на просту кубічну структуру кристала CsI, механізм переносу елементарних електронних збуджень до центрів люмінесценції та процеси релаксації останніх виявляються настільки складними, що досі все ще: 1) не зрозуміла природа центрів, відповідальних за швидко загасаючу високотемпературну люмінесценцію неактивованого кристала CsI; 2) не встановлено причини, через які процес рекомбінації високорухливих двоґалоїдних дірок в ґратці CsI з активаторними електронними Na⁰ і Tl⁰-центрами захоплення завершується утворенням локалізованих екситонів в триплетному, а не в синглетному стані, хоча при низьких температурах в кінетиці загасання активаторної люмінесценції присутня швидка стадія експоненціального загасання наносекундної тривалості; 3) не зрозумілі причини, з яких збудження кристала CsI:Tl оптичними фотонами з енергією приблизно в півтора рази меншою від ширини забороненої зони призводить до утворення довгоживучих активаторних центрів забарвлення, що разом з основними Tl⁺-центрами беруть участь в процесі формування сцинтиляцій; 4) відсутнє розуміння механізму радіаційного забарвлення кристалів CsI:Tl при відносно невеликих дозах опромінення при тому, що ґратка CsI надзвичайно стійка до впливу іонізуючого випромінювання; 5) недостатньо повно вивчено вплив концентрації активатора на параметри, що характеризують стадії розгоряння і загасання сцинтиляційного імпульсу в кристалах CsI:Tl і CsI:Na; 6) не встановлено механізм сцинтиляційного процесу в кристалі CsI:CO₃; 5) не зрозумілі причини, з яких Eu²⁺-іони, що посилюють випромінювальний канал розпаду електронних збуджень в йодидах лужноземельних металів, виявляються малоефективними в кристалі CsI.

Тому **актуальною** є розробка нового комплексного підходу до вивчення рекомбінаційних процесів, що приводять до формування випромінюючих станів в

галоїдних сцинтиляторах, включаючи активовані кристали CsI. В основі цього підходу лежить проведення систематичних досліджень спектрально-кінетичних властивостей короткоживучих центрів забарвлення, наведених імпульсами електронного та двофотонного лазерного випромінювання, і люмінесценції, що виникає в процесі руйнування цих центрів. Результати порівняльного аналізу даних люмінесцентної і абсорбційної спектроскопії з високим часовим розділенням при збудженні кристалів короткими імпульсами іонізуючих випромінювань дозволять більш впевнено інтерпретувати природу центрів люмінесценції та процеси, що передують заселенню їх випромінюючих станів як при збудженні ґратки, так і безпосередньо при внутрішньоцентровому збудженні активатора.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем “Процеси формування оптично активних центрів в халькогенідних і лужногалоїдних сцинтиляторах під впливом газових середовищ”, (2005-2007 рр., номер держреєстрації 0105U003317), “Радіаційна модифікація центрів свічення в кристалах CsI:TI” (2008 р., номер держреєстрації 0108U003553), “Роль донорно-акцепторних пар в формуванні сцинтиляцій в активованих кристалах CsI:TI” (2009 р., номер держреєстрації 0109U005408), “Створення і характеристика властивостей нанокомпозитних сцинтиляційних матеріалів” (2012 р., номер держреєстрації 0112U004620), “Дослідження ролі тунельної рекомбінації в випромінювальній релаксації активованих кристалів йодиду цезію” (2012 р., номер держреєстрації 0112U001901), “Керування процесами розпаду твердого розчину в складно легованих сцинтиляційних кристалах для ефективної ідентифікації частинок за атомним номером і масою” (шифр "Спинодаль" 2012 р., номер держреєстрації 0110U001614)

Під науковим керівництвом здобувача виконана і успішно захищена кандидатська дисертація Алексєєва В.Д. "Особливості процесу переносу енергії в радіаційно-забарвлених кристалах CsI:TI".

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей процесу формування люмінесцентного відгуку сцинтиляційних кристалів CsI:A ($A \equiv \text{TI}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$) на дію коротких імпульсів прискорених електронів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі **основні завдання**:

1. Провести систематичні дослідження спектрально-кінетичних характеристик транзитного поглинання і люмінесценції неактивованого і активованих кристалів CsI з різним вмістом активатора при імпульсному збудженні пучком прискорених електронів і лазерним випромінюванням в режимі одно- і двофотонного поглинання в широкому часовому, спектральному і температурному діапазонах;

2. Дослідити властивості і температурну поведінку об'ємної фотопровідності і активаторної люмінесценції, що збуджується світлом ближнього УФ-діапазону в кристалах CsI:TI з різним вмістом активатора;

3. Використовуючи метод двокаскадного збудження активаторної люмінесценції, провести дослідження фотоіндукованих процесів з переносом заряду в кристалах CsI:TI при низькій температурі;

4. Провести порівняльний аналіз температурної поведінки кінетики катодолюмінесценції кристала CsI:Tl у видимій та інфрачервоній області спектра;

5. Дослідити вплив концентрації активатора на кінетику активаторної люмінесценції кристала CsI:Tl у видимій області спектра;

6. Провести дослідження процесів радіаційно-хімічного забарвлення кристалів CsI:Tl під дією іонізуючого випромінювання та світла в області ближнього УФ-діапазону і встановити роль довгоживучих активаторних центрів забарвлення в процесі формування сцинтиляцій;

7. Визначити особливості формування імпульсів катодолюмінесценції в кристалі CsI:CO₃;

8. Встановити причини, за якими домішка Eu, що посилює випромінювальний канал розпаду електронних збуджень у багатьох галогенідах, виявляється малоефективною для кристала CsI.

Об'єкт дослідження: процеси розпаду короткоживучих центрів забарвлення з заселенням випромінюючих станів центрів люмінесценції та явище внутрішнього фотоэффекту.

Предмет дослідження: спектрально-кінетичні властивості короткоживучих центрів забарвлення і центрів люмінесценції, що утворюються під дією радіації в широкому температурному діапазоні в кристалах CsI, CsI:Tl, CsI:Na, CsI:CO₃ і CsI:Eu з різним вмістом активатора, фотопровідність кристалів CsI:Tl з різним вмістом активатора.

Методи дослідження: абсорбційна і люмінесцентна спектроскопія з часовим розділенням, вимірювання току стаціонарної фотопровідності.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в таких вперше встановлених положеннях:

1. На основі комплексного дослідження закономірностей радіаційного утворення і еволюції центрів забарвлення і люмінесценції в кристалах CsI:Tl методами спектроскопії з високим часовим розділенням отримані докази того, що люмінесценція двогалоїдних екситонів, відповідальних за смуги 2,25 і 2,55 еВ і смугу 3 еВ в спектрах кристалів CsI:Tl і CsI:Na, відповідно, виникає при спонтанному розпаді комплексів [Tl⁰V_k] і [Na⁰V_k], що мають дві структурні морфології і являють собою центри забарвлення, розташовані в сусідніх вузлах ґратки.

2. На основі даних по дослідженню об'ємної фотопровідності кристалів з різним вмістом активатора і люмінесценції при збудженні світлом ближнього УФ-діапазону, а також при двокаскадному збудженні імпульсами електронного та лазерного випромінювань розроблено положення про існування всередині забороненої зони кристала CsI:Tl домішкової зони провідності, що обумовлена верхнім χ -підрівнем 6²P_{3/2} стану Tl⁰-центрів.

3. Доведено, що основним механізмом заселення випромінюючих рівнів центрів свічення, що забезпечує синхронне для всіх трьох смуг наростання і спад інтенсивності люмінесценції CsI:Tl після імпульсного електронного збудження при температурах близьких до кімнатної, є закид електронів з ψ -підрівня Tl⁰-центрів в

домішкову зону провідності в ході утворення $[Tl^0V_k]$ комплексів при рекомбінації рухомих V_k з Tl^0 -центрами.

4. Побудована модель фото-термічних процесів, відповідальних за виникнення струму об'ємної фотопровідності і активаторної люмінесценції при збудженні кристалів CsI:Tl світлом ближнього УФ-діапазону, відповідно до якої А-смугу поглинання слід вважати обумовленою переносом електронів валентної зони в домішкову зону провідності.

5. На основі результатів досліджень катодолюмінесценції кристалів CsI:Tl в інфрачервоному діапазоні з наносекундним часовим розділенням встановлена найважливіша роль збуджених станів Tl^0 -центрів у люмінесцентному процесі і розроблена модель механізму випромінювання видимих і інфрачервоної смуг активаторної люмінесценції.

6. Вперше встановлено, що процес збирання центрів забарвлення в випромінюючі комплекси $[Tl^0V_k]$ протікає за участю автолокалізованих дірок, що є рухливими при температурах вище 90 K, і відбувається виключно в кристалах з низьким вмістом активатора, який забезпечує умови, коли відстань між іонами талію перевищує подвійну довжину пробігу зонної дірки до її автолокалізації. У кінетиці люмінесценції кристалів CsI:Tl з робочою концентрацією активатора ця низькотемпературна стадія відсутня.

7. Запропоновано модель і механізм утворення довгоживучих електронних активаторних центрів забарвлення в ґратці CsI, відповідно до якої $Tl^0v_a^+$ -центри являють собою домішково-вакансійні диполі, в яких Tl^0 центр розташований поруч з аніонною вакансією. $Tl^0v_a^+$ -центри формуються шляхом захоплення Tl^0 -центрами рухомих аніонних вакансій, що утворюються в результаті послідовно протікаючих радіаційно-хімічних реакцій за участю гідроксид і карбонат-іонів, продуктом яких є також міжвузельний водень H_i^0 , CO_3^- -радикали, HCO_3^- -іони і I_3^- -центри забарвлення.

8. Запропоновано концепцію про визначальну роль донорно-акцепторних диполів, що містять домішкові іони, в формуванні люмінесцентних властивостей сцинтиляторів на основі CsI, і відповідно до цієї концепції побудовані моделі механізмів люмінесценції в кристалах CsI:Tl, CsI:Na, CsI:CO₃ і CsI:Eu.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати даної роботи вносять істотний внесок в розуміння процесів формування сцинтиляційного відгуку кристалів на основі CsI і можуть бути використані для пошуку нових матеріалів з прогнозованими сцинтиляційними властивостями.

Підхід, що використовується в даній роботі до дослідження кінетики сцинтиляцій, може бути покладено в основу експрес-методу визначення вмісту талію, натрію та карбонату за формою сцинтиляційного імпульсу як вихідної солі, так і кристалів CsI.

Виявлена в даній роботі відмінність в температурній поведінці кінетики загасання центрів люмінесценції у вигляді мономерів, димерів і тримерів домішково-вакансійних диполів $Eu^{2+}-v_c^-$ може бути використана як критерій для ідентифікації Eu^{2+} -центрів люмінесценції в CsI і, можливо, в інших лужногалоїдних кристалах, активованих Eu.

Встановлений в даній роботі факт того, що процеси радіаційного забарвлення кристалів CsI:Tl обумовлені не фундаментальними властивостями матеріалу, а забрудненням його домішкою гідроксиду, вказує на можливість підвищення радіаційної стійкості сцинтиляційних кристалів на основі CsI за допомогою комплексу додаткових заходів для дегідратації солі на стадії синтезу і передростової обробки, а також для дегідратації розплаву на стадії вирощування кристала.

Особистий внесок здобувача в отримання наукових результатів. Дисертація є результатом багаторічної роботи автора в Інституті сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України і являє собою узагальнення матеріалів досліджень, які були проведені особисто автором і в співавторстві. У роботах, опублікованих у співавторстві, автору належать результати, сформульованих в положеннях і висновках, що захищаються. Автором зроблений значний внесок в постановку загальної проблеми, вибір і обґрунтування методів дослідження, вибір експериментальних зразків з контрольованим активаторним і домішковим складом, проведення експериментів і аналіз отриманих результатів, формулювання висновків і підготовку матеріалів до публікації. Методами абсорбційної і люмінесцентної спектроскопії з часовим розділенням встановлено механізми утворення донорно-акцепторних комплексів в кристалах CsI:Tl [1-4, 20, 23-29, 41-45], CsI:Na [5-8], CsI:CO₂ [9-11] і їх спонтанного розпаду, що супроводжується активаторною люмінесценцією, досліджено явище внутрішнього фотоефекту і люмінесценції при збудженні кристалів CsI:Tl фотонами в ближній УФ-області спектра [12-13, 46], розроблена модель механізму радіаційно-хімічного забарвлення кристалів CsI:Tl [21-22, 31-40, 47-60], досліджена люмінесценція Eu²⁺-центрів і встановлено механізм переносу енергії в кристалах CsI:Eu [14-18, 61, 62].

Публікації та апробація роботи. Основні результати дисертації опубліковано у 62 наукових працях, серед яких 22 статті в міжнародних і вітчизняних фахових журналах (3 у журналах Q1, 11 у журналах Q2, 7 у журналах Q3, 1 у журналі Q4), 17 статей за матеріалами конференцій, 1 стаття у тематичному журналі та 22 тези доповідей на конференціях.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких міжнародних та вітчизняних конференціях: 6th International conference on inorganic scintillators and their industrial application (SCINT-2001), Chaminix, France, 2001; International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter "ICL'02", Budapest, Hungary, 2002; 5th European conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation "Lumdetr-2003", Prague, Czech. Republic, 2003; International conference on defects in insulating materials (ICDIM-2004), Riga, Latvia, 2004; 8th International conference on inorganic scintillators and their industrial application (SCINT-2005), Alushta, Ukraine, 2005; 6th European conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation "Lumdetr-2006", Lviv, Ukraine, 2006; International workshop on advanced spectroscopy and optical materials, Gdansk, Poland, 2006; 1-я Международная конференция по инженерии сцинтилляционных материалов и радиационным технологиям "ИСМАРТ-2008", Харьков, Украина, 2008; 10th International conference on inorganic scintillators and their industrial application (SCINT-2009), Jeju Island, Republic of Korea, 2009; 7th European conference on luminescent

detectors and transformers of ionizing radiation “Lumdetr-7”, Krakow, Poland, 2009; 3-я Международная конференция по инженерии сцинтилляционных материалов и радиационным технологиям “ИСМАРТ-2012”, Дубна, Россия, 2012; Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, т.б. “Песчанка”, Россия, 2012; 3rd International congress on radiation physics and chemistry of condensed matter, high current electronics and modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, Russia, 2012; International conference “Advanced scintillation materials”, Kharkov, Ukraine, 2013; Scientific and technical conference for young scientists “Luminescent processes in condensed state of matter” Kharkiv, Ukraine, 2013; Международный симпозиум “Физика кристаллов 2013”, Москва, Россия, 2013; школа-семинар “Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання” Харків, Україна, 2017.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел із 262 найменувань. Дисертація викладена на 276 сторінках друкованого тексту, містить 122 рисунка і 9 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дана загальна характеристика дисертаційної роботи, обґрунтована актуальність теми, всебічно проаналізовано сучасний стан проблем, пов'язаних з темою дисертації, визначені мета і завдання роботи, представлена інформація про об'єкт, предмет і методи дослідження, сформульована наукова новизна і практична цінність роботи. Вказано на особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію результатів та публікації автора за темою дисертації.

У першому розділі обговорюються процеси утворення центрів забарвлення і рекомбінаційної люмінесценції в лужно-галоїдних кристалах різного активаторного і домішкового складу. Існуючі уявлення про механізми передачі енергії власних електронних збуджень до активаторних центрів в кристалах сформовані на основі аналізу температурної поведінки кінетики їх сцинтиляційного відгуку на дію іонізуючого випромінювання. Висновок про те, що перенос енергії в кристалах CsI:Na і CsI:Tl здійснюється, головним чином, шляхом дифузії автолокалізованих дірок (V_k -центрів) і їх подальшого захоплення атомарними активаторними центрами забарвлення, зроблений на основі експериментально встановленого факту, згідно з яким енергія активації пострадіаційного розгоряння сцинтиляційного імпульсу кристалів CsI:Na і CsI:Tl співпадає за своїм значенням ($E_{\text{rise}} = 0,13$ eV) з енергією активації 0° -ї дифузії V_k -центрів, а енергія активації скорочення часу напівспаду на гіперболічній стадії загасання як сцинтиляційного імпульсу так і смуг поглинання Na^0 і V_k -центрів ($E_d = 0,2$ eV) в кристалі CsI:Na співпадає з енергією активації 90° -дифузійного руху V_k -центрів. Однак це не узгоджується з тим фактом, що пік термовисвічування в області 60 K, який характеризується енергією активації $E_a = 0,13$ eV і приписується 0° -дифузії V_k -центрів, не супроводжується піком термостимульованого струму, що ставить під сумнів загально прийняту інтерпретацію походження стадії пост-радіаційного розгоряння. Крім того, температурна поведінка часу загасання сцинтиляційного імпульсу кристала CsI:Na, що контролюється термічно активованим рухом автолокалізованих дірок з

поворотом на 90° , має визначати енергію активації скорочення часу загасання імпульсу не на гіперболічній, а на експоненціальній стадії, внесок якої в кінетику сцинтиляцій є визначальним.

В рамках загальноприйнятих уявлень [1*] властивості люмінесценції ГЦК кристалів, активованих ртутеподібними іонами, що мають ns^2 електронну конфігурацію, інтерпретуються в термінах Ян-Теллерівських моделей, згідно з якими дві A_T і A_X -смуги активаторної люмінесценції, що збуджуються в довгохвильовій A -смугі активаторного поглинання, обумовлені переходами між станами s^2 -іонів в галюїдному оточенні, яке може мати дві симетрії - тетрагональну і тригональну (або іншу симетрію), відповідно. Але є ряд експериментальних результатів, які неможливо пояснити з точки зору внутрішньоцентрових переходів s^2 -іонів з урахуванням ефекту Яна-Теллера, а саме 1) аномально повільна кінетика загасання внутрішньоцентральної люмінесценції s^2 -іонів при температурах близьких до гелієвих, 2) кубічна симетрія s^2 -центрів люмінесценції за даними поляризаційних вимірювань, 3) явище внутрішнього фотоефекту при збудженні в смугах поглинання s^2 -іонів. Струм об'ємної фотопровідності, що збуджується в смугах активаторного поглинання УФ-світлом з енергією значно меншою ширини забороненої зони кристала, однозначно свідчить про перенос заряду, і цей факт покладено в основу ще однієї менш поширеної моделі ексимероподібних станів комплексного центра, до складу якого поряд з поглинаючим s^2 -іоном входять просторово віддалені активаторні пастки [2*]. В рамках цієї моделі активаторне поглинання слід розглядати як результат катіон-катіонного переносу заряду з утворенням ексимероподібних активаторних станів, руйнування яких супроводжується тунельною люмінесценцією або термічно-активованим закидом електронів в зону провідності. Але в рамках даної моделі неможливо пояснити, яким чином в кристалі CsI:Tl утворюються Tl^+ -локалізовані аніонні екситони. Ряд питань, пов'язаних з розумінням механізмів процесу радіаційного забарвлення кристалів CsI:Tl, також все ще залишаються дискусійними, оскільки, не дивлячись на подібність спектрів оптичного поглинання довгоживучих активаторних центрів забарвлення, моделі цих центрів для ОЦК і ГЦК кристалів, активованих s^2 -іонами, принципово відрізняються одна від одної.

Зроблено важливий висновок про те, що вивчення закономірностей радіаційного утворення і руйнування центрів забарвлення з заселенням випромінюючих станів центрів люмінесценції в сцинтиляційних кристалах на основі CsI є актуальною проблемою.

У другому розділі описані методи отримання кристалів CsI, CsI:Tl, CsI:Na, CsI:CO₃ і CsI:Eu, які були атестовані із застосуванням методів хімічного аналізу і оптичної абсорбційної спектроскопії. Дослідження спектрально-кінетичних властивостей короткоживучих центрів забарвлення і люмінесценції при опроміненні кристалів імпульсним пучком електронів ($0,25\text{ MeV}$, $t_{1/2}=15\text{ нс}$, $j=(2-160)\text{ мДж/см}^2$) і випромінюванням N_2 -лазера ($\lambda=337,1\text{ нм}$; $t_{1/2}=5\text{ нс}$; $j=1\text{ мДж/см}^2$) в спектральному діапазоні $(240\div 1100)\text{ нм}$ при температурах $(77\div 350)\text{ К}$ і часовому розділенні 7 нс проводилося на імпульсному оптичному спектрометрі. Осцилограми катодолюмінісценції кристалів CsI:Tl в спектральній області $(1000\div 1900)\text{ нм}$

реєструвалися за допомогою Ge фотодіода марки 9Е-111А, що працював в вентильному режимі короткого замикання без джерела зовнішнього зміщення. Дослідження спектрів транзитного поглинання в спектральному діапазоні (950-1400) нм при опроміненні кристалів CsI і CsI:Tl другою і третьою гармонікою титан сапфірового лазера ($t_{1/2} = 300$ фс) в режимі двофотонного поглинання проводилися в лабораторії Wake Forest University (м Вінстон-Салем, США).

Струм об'ємної фотопровідності, що збуджувався в стаціонарному режимі випромінюванням ртутної ДРЛ-80 або дейтерієвої ДДС-400 лампи, реєструвався амперметром В7Е-42 за схемою з охоронним електродом для запобігання поверхневих струмів.

Третій розділ присвячено дослідженню процесів утворення центрів забарвлення і люмінесценції в сцинтиляційних кристалах CsI:Tl під дією коротких імпульсів іонізуючої радіації з використанням методів люмінесцентної і оптико-абсорбційної спектроскопії з високим часовим розділенням. У ньому розробляється концепція про найважливішу роль в люмінесцентному процесі тунельних явищ в донорно-акцепторних диполях $[Ti^0V_k]$ за участю домішкової зони провідності, сформованої всередині забороненої зони верхнім χ -підрівнем $6^2P_{3/2}$ збудженого стану Ti^0 центра. Одним з важливих результатів розділу є визначення структури та характеристика люмінесцентних властивостей двох типів стабільних активаторних центрів забарвлення, що являють собою електронейтральні по відношенню до ґратки антиморфні домішково-вакансійні диполі $[Ti^0V_a^+]$ і $[Ti^{2+}V_c^-]$, що виникають під дією радіації.

На основі аналізу спектрів транзитного поглинання кристалів CsI:Tl (Рис. 1.а), виміряних з затримкою в наносекундному і мікросекундному часових діапазонах, встановлено, що вони являють собою суперпозицію п'яти синхронно загасаючих смуг, чотири з яких с максимумами 1,35, 2,25 еВ і 3,0, 1,9 еВ ідентифіковані як смуги поглинання Ti^0 і V_k -центрів забарвлення, відповідно.

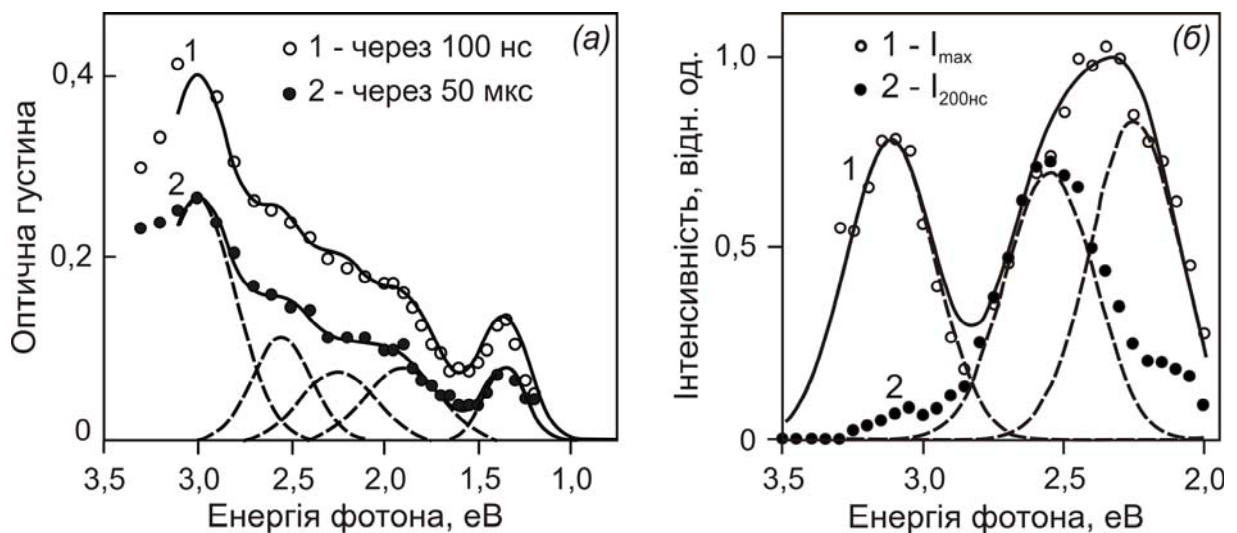


Рис. 1. Спектри транзитного поглинання (а) і катодолумінесценції (б) кристала CsI:Tl, зареєстровані при $T = 77K$ без затримки (б. кр. 1) і з різною затримкою після загасання імпульсу електронного пучка: в 100 нс (а, кр. 1) і 50 мкс (а, кр. 2) і в 200 нс (б, кр.2).

Разом з наведеним поглинанням під дією опромінення збуджується активаторна люмінесценція, спектр якої наведено на Рис. 1.б.

Вимірювання спектрів транзитного поглинання з більш високим часовим розділенням при імпульсному ($t_{1/2} = 300$ фс) опроміненні другою гармонікою титан-сапфірового лазера в режимі двофотонного поглинання показали, що Tl^0 центри утворюються приблизно протягом 4 пс після загасання імпульсу опромінення. Оптичне поглинання спадає синхронно по всьому спектру в мікро- і мілісекундному часових діапазонах (Рис. 2.а). У цьому ж часовому діапазоні загасають смуги люмінесценції з максимумами 2,25 і 2,55 еВ, обумовлені випромінювальною анігіляцією Tl^+ -локалізованих екситонів [3*]. Встановлено, що при $T = 77$ К криві загасання смуг 2,25 і 2,55 еВ мають експоненціальні стадії з постійними часу 14 мкс і 4 мкс, відповідно, (Рис. 2.б, в), які спостерігаються також в кінетиці синхронно загасаючих смуг транзитного поглинання Tl^0 (Рис. 2.а) і V_k -центрів забарвлення.

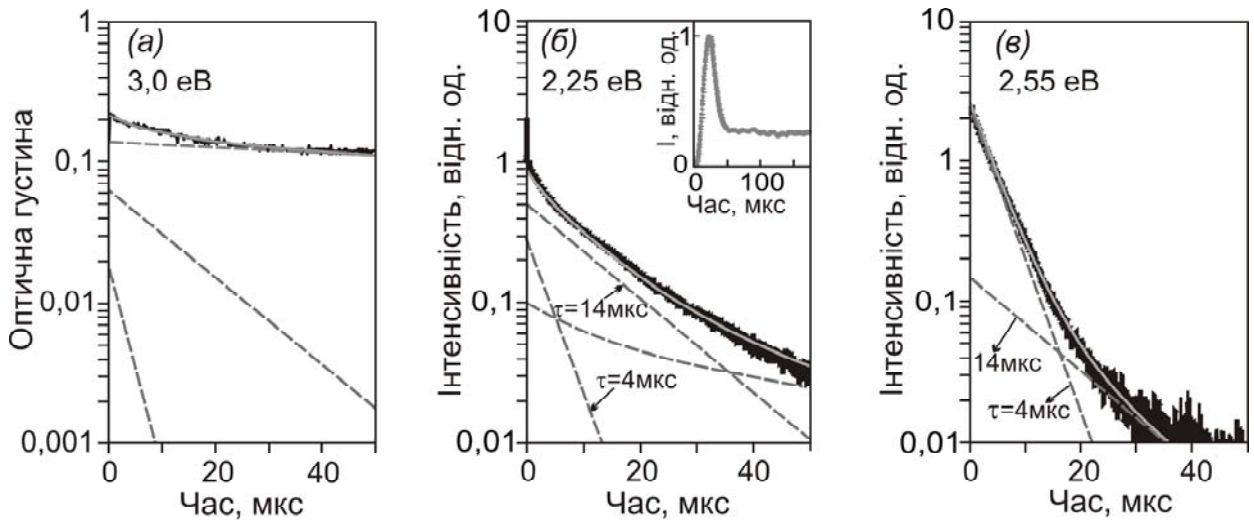


Рис. 2. Криві загасання транзитного поглинання (а) і катодолюмінесценції (б, в) кристала CsI:0,47%Tl в області 3,0 еВ (а), 2,25 еВ (б), 2,55 еВ (в) при $T = 77$ К.

Цей збіг свідчить про те, що постійні часу експоненціального загасання смуг люмінесценції 2,25 і 2,55 еВ визначаються постійною часу тунельного переносу електрона з Tl^0 на V_k -центр у складі двох типів $[Tl^0, V_k]$ комплексів, що являють собою донорно-акцепторну пару Tl^0, V_k -центрів забарвлення, розташованих в сусідніх вузлах ґратки. Згідно [4*], вірогідність тунельного переходу електрона з донора на акцептор визначається перекриттям хвильових функцій електрона і дірки і експоненціально зменшується з відстанню між донором і акцептором:

$$p = \tau^{-1} \sim \exp(-r/a_B) \quad (1),$$

де a_B - половина радіуса Бора носія заряду.

Tl^0 і V_k -центри можуть двояко розміщуватися в найближчих вузлах простої кубічної ґратки CsI (Рис. 3). Відстань між донором (Tl^0 -центр) і акцептором (V_k -центр) в комплексі типу I становить $r = a\sqrt{2}/2$, а в комплексі типу II – $r = a\sqrt{6}/2$. З виразу (1) випливає, що руйнування в часі кожного з двох типів $[Tl^0, V_k]$ комплексів відбувається за моноекспоненціальним законом. З висновком про тунельну природу процесу Tl^0-V_k рекомбінації добре узгоджується відмінність в спектрально-

кінетичних властивостях люмінесценції, обумовленої руйнуванням $[TI^0, V_k]$ комплексів типу I і типу II. Випромінювальна перезарядка комплексів з меншою відстанню між донором і акцептором характеризується більш високою вірогідністю, тобто меншим значенням постійної часу загасання і більш високим значенням потенціалу кулонівського взаємодії, що визначає енергію випромінюваних фотонів в залежності від відстані між донором і акцептором:

$$h\omega = E_g - (E_D - E_A) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (2),$$

де E_g – ширина забороненої зони; E_D і E_A – рівні нейтрального донора і акцептора, відповідно; q – заряд електрона; ϵ – відносна статична діелектрична проникність середовища.

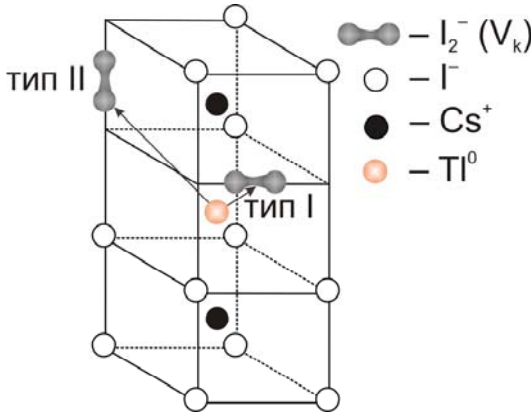


Рис. 3. Модель двох типів $[TI^0 V_k]$ комплексів в ґратці CsI.

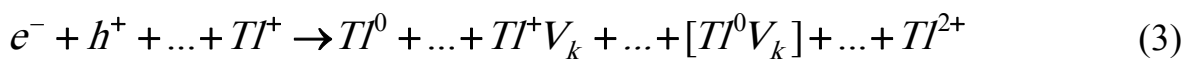
Виходячи з положень теорії донорно-акцепторної рекомбінації походження смуг з максимумами 2,55 еВ і 2,25 еВ інтерпретується в термінах випромінювальної анігіляції екситонів, що утворюються в результаті тунельної рекомбінації центрів забарвлення в $[TI^0 V_k]$ комплексах типу I і типу II, відповідно. Крім двох експоненціальних компонентів з постійними часу загасання 4 і 14 мкс в кінетиці загасання смуги люмінесценції 2,25 еВ присутній ще один експоненціальний компонент з постійною часу загасання 10 нс (вставка на Рис. 2.б), походження якого неможливо

інтерпретувати в термінах відносно повільного процесу тунельної рекомбінації, проте сам факт його існування дозволяє зробити два важливих висновки:

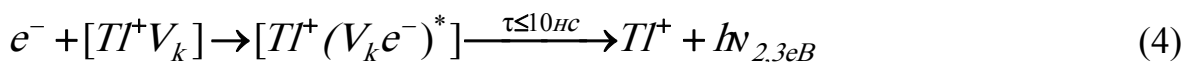
1) при електронному збудженні реалізується специфічний механізм утворення екситонів, відповідальних за смугу 2,25 еВ, наприклад, шляхом прямого захоплення електронів цезієвої зони провідності двогалоїдними дірками, які локалізовані біля TI^+ -іонів, тобто V_{kA} -центрами;

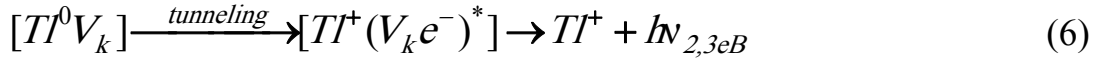
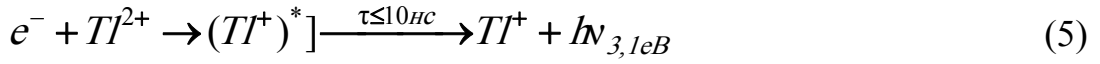
2) власний час життя TI^+ -локалізованих екситонів до їх випромінювальної анігіляції не перевищує 10 нс.

Кінетика люмінесценції TI^+ -локалізованих екситонів істотно змінюється з температурою. Цей факт ілюструють сімейства осцилограм, що зареєстровані в області 2,25 еВ при різних температурах (Рис. 4, 5). Аналіз кінетичних кривих проводився, виходячи з положення про те, що склад створюваних імпульсним опроміненням дефектів визначається переважно захопленням зонних носіїв іонами TI^+ в різних комбінаціях:



Люмінесценція виникає в результаті наступних реакцій:





Кінетичні криві загасання люмінесценції найкращим чином описуються виразом:

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 I_i \cdot e^{-t/\tau_i} + I_{hyp} \cdot (1 + \alpha t)^{-p} \quad (7),$$

де $I_{t=0} = I_1 + I_2 + I_3$; $p = 0,7 \div 1,0$ при $T \leq 130 \text{ K}$; $p = 2$ при $T \geq 130 \text{ K}$

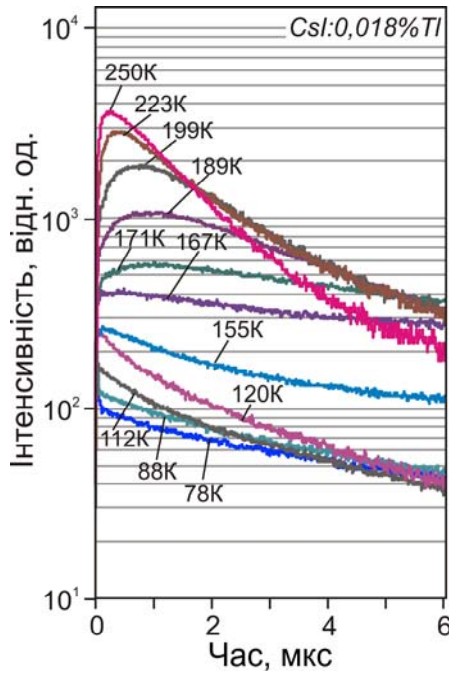


Рис. 4. Сімейство осцилограм катодолюмінесценції кристала CsI:0,018%Tl, зареєстрованих в області 2,2 eV при різних температурах.

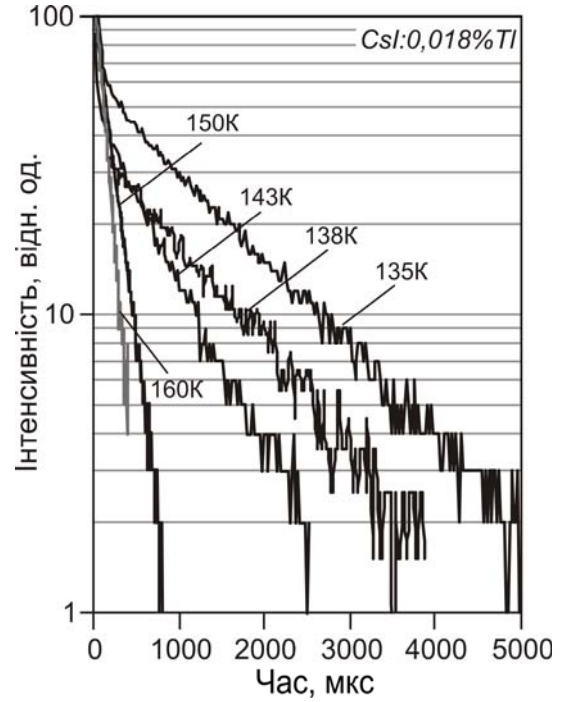


Рис. 5. Осцилограми катодолюмінесценції кристала CsI:0,018%Tl, зареєстрованих в області 2,2 eV при температурах в діапазоні (130÷160) K.

На Рис. 6 представлені приклади деконволюції на елементарні складові кінетичних кривих, що були отримані при температурах нижче (а, б) і вище (в) температури дисоціації V_{kA} -центрів. Зменшення постійної часу експоненціального спаду люмінесценції Tl^+ -локалізованого екситонів з ростом температури, що перевершує 80 K, можна пояснити збільшенням ступеня перекриття хвильових функцій Tl^0 і V_k -центрів у складі донорно-акцепторних диполів $[Tl^0 V_k]$ за рахунок температурного зростання розмаху теплових коливань центрів. Зміна з температурою постійних часу підгінних експонент, що описують різні стадії кінетики катодолюмінесценції в смугах 2,55 eV і 2,25 eV, відображає процеси формування і радіаційного розпаду Tl^+ -локалізованого екситонів, що утворюються в результаті Tl^0 - V_k рекомбінації. Про це свідчить збіг температурних залежностей постійних часу експоненціальних компонентів кінетики загасання смуг люмінесценції 2,55 eV і 2,25 eV і смуги поглинання Tl^0 -центрів з максимумом 1,35 eV (Рис. 7). До цих залежностей дуже близькі температурні залежності постійних часу

τ_3 і τ_5 експоненціальних компонентів кінетики загасання обох смуг люмінесценції Tl^+ -локалізованих екситонів, яку автори [5*] аналізували, використовуючи криві загасання люмінесценції, що були отримані ними при збудженні кристала CsI:Tl в А-смузі активаторного поглинання. Енергія термічної активації скорочення постійних часу τ_1 і τ_2 експоненціального загасання смуги люмінесценції 2,25 еВ, визначена за кутом нахилу їх температурних залежностей, становить $E_1=0,025$ еВ і $E_2=0,28$ еВ, відповідно.

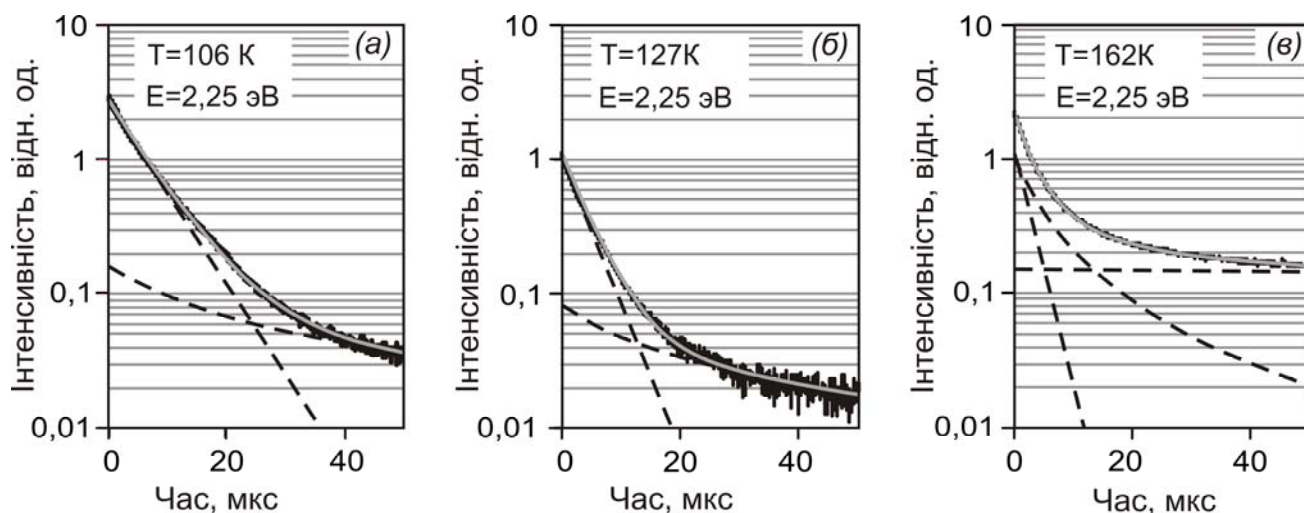


Рис. 6. Приклади деконволюції кінетичних кривих на елементарні складові. Осцилограми імпульсу катодолюмінесценції в області 2,25 еВ при різних температурах: ламані лінії - експеримент, пунктирні лінії - підгінні криві, суцільні лінії - сума підгінних кривих.

На Рис. 7 можна бачити, що в температурному діапазоні (77÷140)K значення постійних часу τ_{slow} і τ_2 експоненціальних стадій загасання смуги люмінесценції 3,1 еВ при збудженні кристала CsI:Tl пучком електронів і при внутрішньоцентровому збудженні в А-смузі активаторного поглинання добре відповідають одне одному, утворюючи групу (I) температурних залежностей. При температурах, що перевершують 170 K, в кінетиці смуги люмінесценції 3,1 еВ з'являються стадії пострадіаційного розгоряння і подальшого повільного експоненціального загасання, при цьому постійні часу експоненціального загасання всіх трьох смуг 3,1, 2,55 і 2,25 еВ при даній температурі приймають одне і те ж значення (Рис. 7).

Група (II) температурних залежностей постійних часу експоненціальних стадій загасання в координатах Арреніуса включає в себе залежності $\tau_1(T)$, $\tau_{slow}(T)$, $\tau_d(T)$ для смуг катодолюмінесценції 2,25, 2,55 і 3,1 еВ, відповідно, залежність $\tau_2(T)$ для смуги поглинання Tl^0 -центрів з максимумом 1,3 еВ і залежностей $\tau_5(T)$ і $\tau_2(T)$ для смуг люмінесценції 2,25, 2,55 і 3,1 еВ, відповідно, що збуджуються в області А-смузи активаторного поглинання.

Третя група (III) аналогічних температурних залежностей включає в себе $\tau_{fast}(T)$ смуги для 2,55 еВ, що збуджується пучком електронів, $\tau_3(T)$ для смуг 2,25, 2,55 еВ, що збуджуються в А-смузі активаторного поглинання, і $\tau_1(T)$ смуги поглинання Tl^0 -центрів в області 1,35 еВ.

У кінетиці катодолюмінесценції при температурах вище 130K присутня також стадія повільного експоненціального загасання, а при температурах вище 170K - стадія пострадіаційного розгоряння. Поява цих стадій пояснюється тим, що при збудженні іонізуючим випромінюванням в кристалі CsI:Tl поряд з $[Ti^0V_k]$ комплексами утворюються просторово розділені електронні Ti^0 і діркові V_{kA} -центри забарвлення. Повільна стадія експоненціального загасання катодолюмінесценції при температурах вище 130 K пов'язана з термічною ($E_2=0,28$ eV) іонізацією V_{kA} -центрів (або $[Ti^+V_k]$ комплексів), в результаті якої в кристалі виникають рухомі V_k -центри, що дифундують до Ti^0 -центрів з утворенням $[Ti^0V_k]$ комплексів.

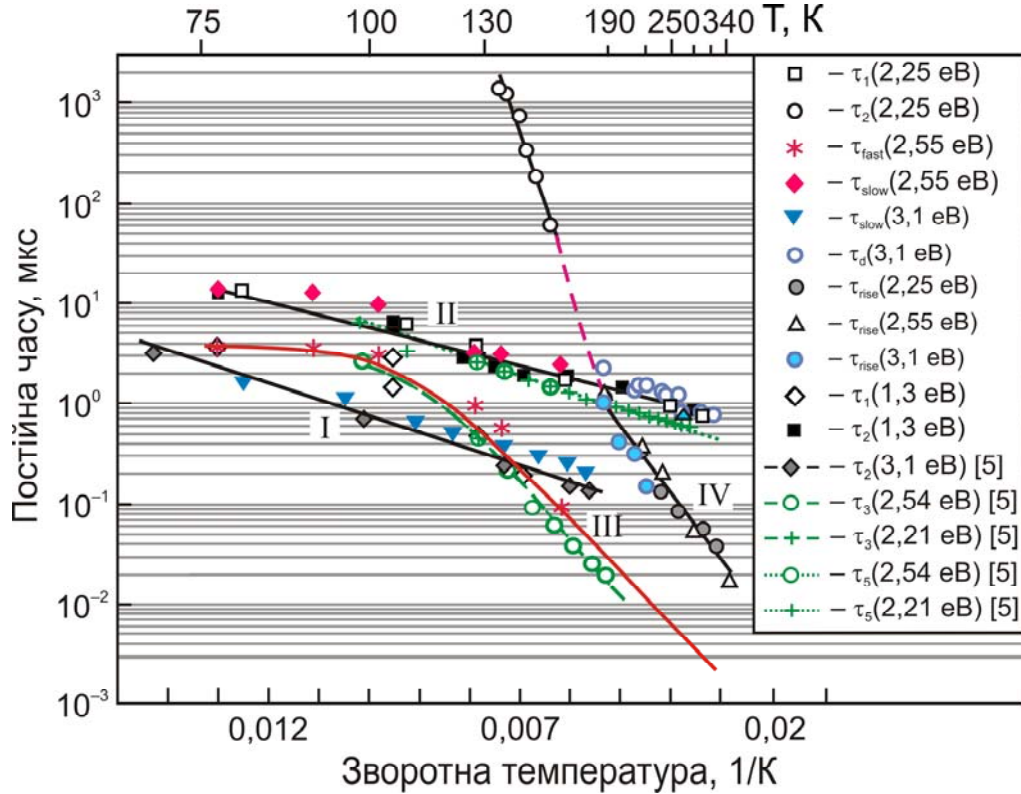


Рис. 7. Температурні залежності постійних часу експоненціальних компонентів загасання катодолюмінесценції CsI:Tl в області 2,25 eV (τ_1, τ_2), 2,55 eV (τ_{fast}, τ_{slow}), 3,1 eV (τ_{slow}, τ_d), поглинання Ti^0 -центрів в області 1,3 eV (τ_1, τ_2) і фотолюмінесценції (τ_2, τ_3, τ_5) в області 2,21 eV (○), 2,54 eV (+) і 3,1 eV (-♦-) при збудженні в А-смузі поглинання [5]. Температурні залежності постійної пострадіаційного розгоряння τ_{rise} імпульсу катодолюмінесценції в області 2,25, 2,55 і 3,1 eV.

Пунктирна лінія на Рис. 8, що з'єднує температурні залежності $\tau_2(T)$ постійної часу самого повільного експоненціального компонента загасання і постійної часу розгоряння $\tau_{rise}(T)$ всіх смуг люмінесценції 2,25, 2,55 і 3,1 eV, показує, що друга є продовженням першої, так що постійні часу τ_2 і τ_{rise} утворюють ще одну групу залежностей (IV). Стадію пострадіаційного розгоряння катодолюмінесценції при температурах близьких до кімнатної резонно вважати обумовленою утворенням $[Ti^0V_k]$ комплексів при захопленні атомарним талієм V_k -центрів, вивільнених у результаті термічної дисоціації V_{kA} -центрів.

При вивченні впливу вмісту активатора на кінетику катодолюмінесценції було встановлено, що в кінетичні криві люмінесценції TI^+ -локалізованих екситонів в слабо-активованих кристалах CsI:TI мають низькотемпературну стадію ($T > 95\text{K}$) пострадіаційного розгоряння інтенсивності, яку раніше нікому не вдалося виявити. Показано, що кінетичні криві катодолюмінесценції слабо-активованого кристала $\text{CsI:0,0004\% TI}$ мають тільки низькотемпературну ($T > 95\text{K}$) стадію пострадіаційного розгоряння (Рис. 8.а), в той час як кінетичні криві кристала $\text{CsI:0,003\% TI}$ поряд з низькотемпературною стадією мають високотемпературну ($T > 170\text{K}$) стадію пострадіаційного розгоряння (Рис. 8.б).

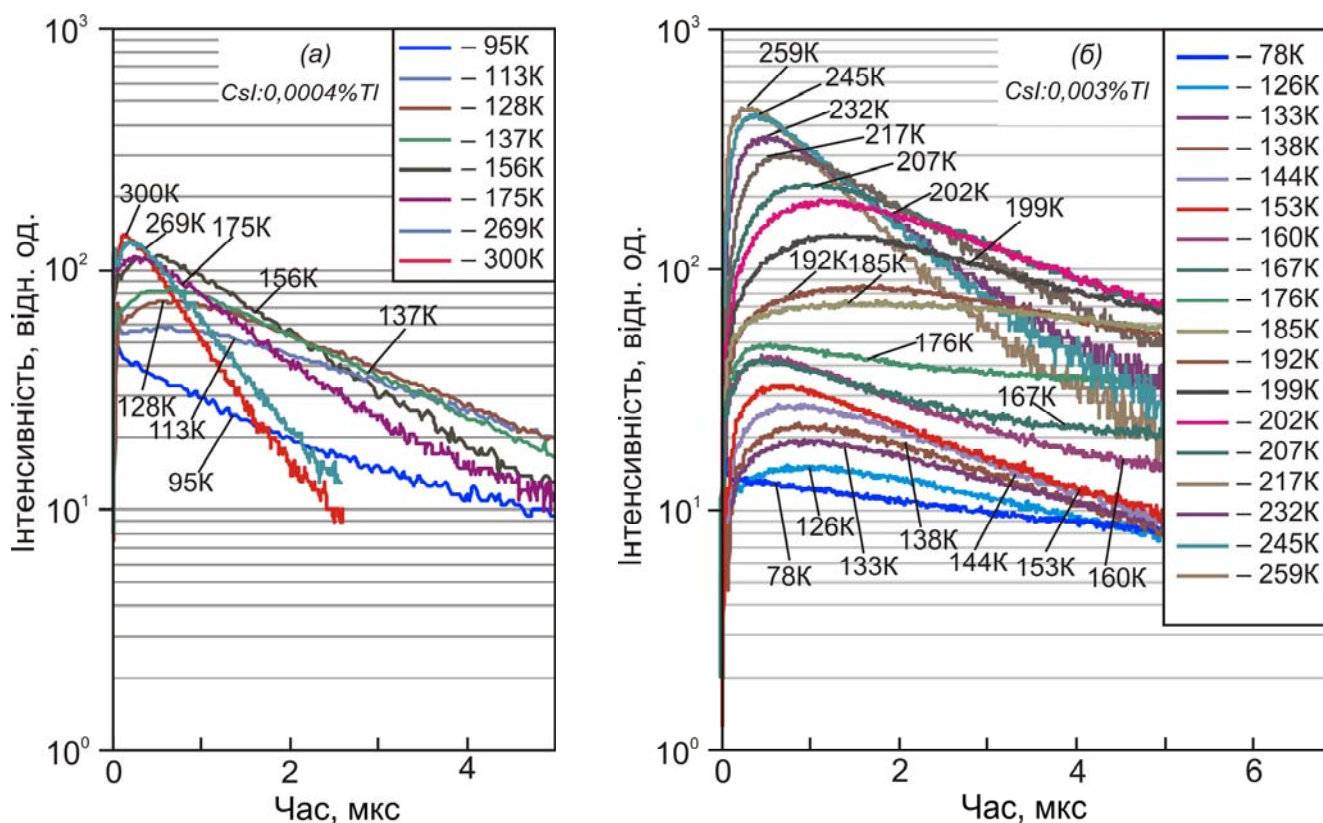


Рис. 8. Сімейства осцилограм в області 2,2 еВ, зареєстрованих при різних температурах для кристалів $\text{CsI: 0,0004\%TI}$ (а) і $\text{CsI: 0,003\%TI}$ (б).

У кристалах з робочою концентрацією активатора ($C_{\text{TI}} \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$) діркові центри забарвлення формуються переважно в вигляді V_{KA} -центрів, термічна іонізація яких призводить до появи високотемпературної стадії розгоряння катодолюмінесценції. Низькотемпературна стадія спостерігається виключно в кристалах з низьким вмістом активатора, що забезпечує умови, коли відстань між іонами талію перевищує подвійну довжину пробігу зонної дірки до автолокалізації.

При вивченні дії світла з області ближнього ультрафіолету (3,0-3,7) еВ на властивості кристалів CsI:TI нами було виявлено виникнення струму об'ємної провідності в кристалі CsI:TI з робочою концентрацією активатора, в той час як фотопровідність слабо-активованого кристала $\text{CsI:0,0004\%TI}$ збуджується фотонами з енергією в області (4,8 - 5,1) еВ, що відповідає області спаду фундаментального поглинання (Рис. 9). Було встановлено, що фотопровідність під дією світла з енергією (3,0 - 3,7) еВ збуджується в кристалі CsI:TI з шириною забороненої зони

$E_g \approx 6\text{эВ}$ в тому випадку, якщо вміст активатора в ньому перевищує порогове значення $C_{\text{lim}} = 0,003\%\text{Tl}$.

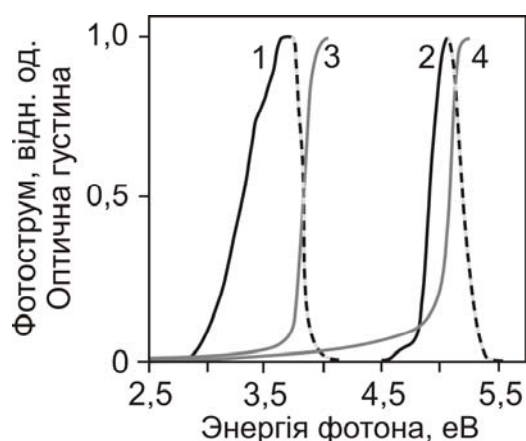


Рис 9. Спектри збудження фотопровідності (1,2) і спектри оптичного поглинання (3,4) кристалів $\text{CsI:0,04\%Tl}$ (1,3) і $\text{CsI:0,0004\% Tl}$ (2,4) при температурі $T = 295\text{K}$.

іонах, відповідно. Всі три смуги загасають синхронно за експоненціальним законом з постійною часу $\tau = 0,6$ мкс. В температурному діапазоні $(80\div 295)$ К значення постійної часу фотолюмінесценції майже не змінюються і близькі до 1 мкс, але при підвищенні температури в діапазоні $(330\div 450)$ К постійна часу скорочується більш ніж на порядок. При температурах, що перевершують 250 К, інтенсивність фотолюмінесценції і ток фотопровідності збільшуються за одним і тим же законом (Рис. 10) з енергією термічної активації $E_a = 0,3$ еВ.

Виникнення люмінесценції і струму фотопровідності можна пояснити фото-термо-індукованим переносом заряду з $5p\Gamma$ орбіталей ліганда на вільні $6p$ орбіталі Tl^+ -іона, які в кристалах з робочою (високою) концентрацією активатора формують всередині забороненої зони кристала домішкову зону провідності. Додатковим (і також прямим) експериментальним свідченням існування домішкової зони провідності в CsI:Tl є результати експериментів з використанням техніки двокаскадного збудження внутрішньоцентрового $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ переходу в Tl^0 -центрах забарвлення. На Рис. 11 показані кінетичні криві загасання оптичної густини в смузі поглинання Tl^0 -центрів (а) і люмінесценції Tl^+ -локалізованих екситонів в області 2,3 еВ (б), зареєстровані при двокаскадному опроміненні кристала CsI:Tl спочатку імпульсом електронів ($E_e = 0,25$ MeV, $t_{1/2} = 15$ нс, $W = 0,1$ Дж/см²), а потім з затримкою в 9 мкс імпульсом випромінювання $\text{YAlO}_3\text{-Nd}_3^+$ лазера ($\lambda = 1080$ нм, $t_{1/2} = 30$ нс) в області $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ переходу Tl^0 -центра. Збудження кристала імпульсом лазерного випромінювання в області спаду смуги поглинання Tl^0 -центрів приводить до руйнування значної частини (більше третини) створених електронним пучком Tl^0 -центрів. Руйнування Tl^0 -центрів супроводжується безінерційним виникненням спалаху люмінесценції в області 2,3 еВ, інтенсивність якої в кілька разів перевершує інтенсивність спалаху катодолюмінесценції (Рис. 11.б).

Результати дослідження явища внутрішнього фотоефекту, що спостерігається при збудженні діелектричного кристала CsI:Tl світлом в області ближнього ультрафіолету (3,0 - 3,7) еВ при 295 К, слід вважати прямим експериментальним свідченням існування домішкової зони провідності всередині забороненої зони кристала.

Поряд з фотопровідністю під дією УФ-світла в кристалі CsI:Tl збуджується люмінесценція, спектр якої являє собою суперпозицію смуг 2,25 еВ, 2,55 еВ і 3,1 еВ, що обумовлені випромінювальним розпадом Tl^+ -локалізованих екситонів і внутрішньоцентровим переходом в Tl^+ -

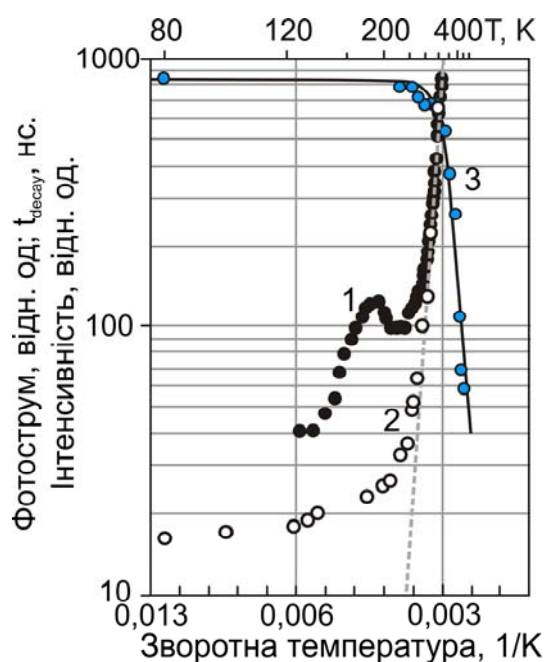


Рис 10. Температурні залежності фотоструму при $\lambda_{\text{exc}}=365$ нм (1), максимальної інтенсивності (2) і постійної загасання (3) імпульсу фотолюмінесценції ($\lambda_{\text{exc}}=337$ нм) в області 2,3 еВ отримані для кристала $\text{CsI:}4,2 \cdot 10^{-2}\% \text{Tl}$.

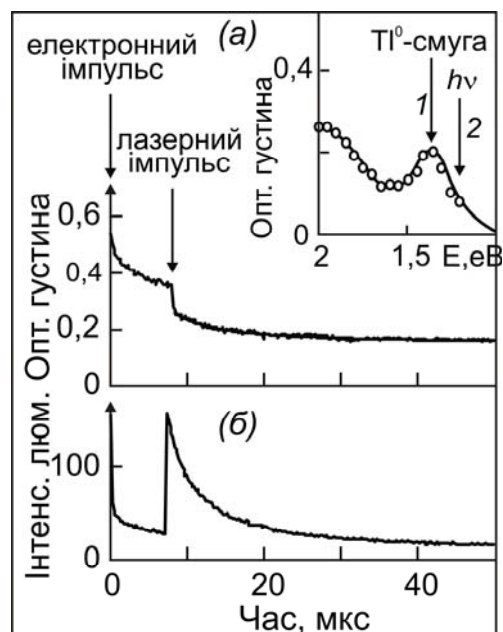


Рис. 11. Кінетичні криві оптичної густини в області 1,33 еВ (а) і катодолюмінесценції в області 2,3 еВ (б) при каскадному імпульсному збудженні кристала CsI:Tl при $T = 80\text{K}$.

Спалах люмінесценції при двокаскадному збудженні обумовлений тим, що під дією лазерного випромінювання ($\lambda = 1080$ нм) в області $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ переходу електрони заселяють χ -рівень збудженого стану $6^2P_{3/2}$ одиночних TI^0 -центрів, тим самим опиняючись в домішковій зоні провідності, після чого вони захоплюються V_{KA} -центрами. Відповідальним за формування домішкової зони провідності в кристалі CsI:Tl , таким чином, слід вважати χ -підрівень збудженого $6^2P_{3/2}$ -стану TI^0 -центрів. Описані явища виникнення струму провідності і активаторної люмінесценції під дією імпульсів лазерного випромінювання з УФ-та ІЧ-областей спектра наочно ілюструються діаграмою рівнів центрів в зонній схемі кристала CsI:Tl на Рис. 12.

Важлива інформація щодо процесу формування сцинтиляційного імпульсу отримана при порівняльному дослідженні кінетики смуг люмінесценції TI^+ -центрів і люмінесценції в ІЧ-області, що обумовлена $\psi \rightarrow \phi$ переходом в TI^0 -центрах. Встановлено, що при кімнатній температурі катодолюмінесценція кристала CsI:Tl у видимій і ІЧ-області спектра має однакову кінетику, яка описується сумою експоненціального і гіперболічного компонентів $I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_d) + I_2(1 + \alpha \cdot t)^{-2}$ при значеннях постійної часу $\tau = 0,8$ мкс, що близька за своїм значенням до постійної часу загасання люмінесценції при внутрішньоцентровому збудженні ($\tau = 0,6$ мкс) (Рис. 13.а, б). При температурах нижче кімнатної ІЧ-люмінесценція загасає

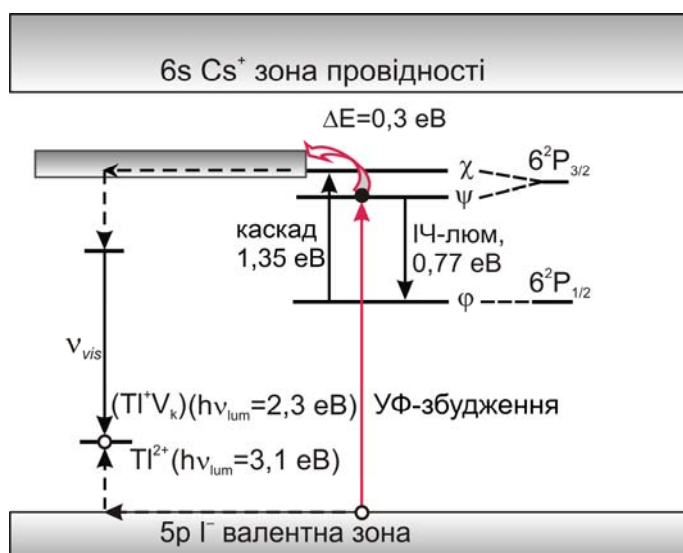


Рис. 12. Діаграма фотоіндукованих електронних переходів в кристалі CsI:Tl.

в дві стадії, одна з яких описується експонентою з постійною часу близькою до 1 мкс, а друга стадія має таку ж кінетику, як і люмінесценція у видимій області спектра (Рис. 13.в, г). При температурах близьких до кімнатної значення постійної часу експоненціального компонента загасання смуг люмінесценції і інфрачервоної і видимій областях спектра приймають однакові значення. Той факт, що при всіх значеннях температури в області (77 ÷ 450 К) кінетика загасання ІЧ-люмінесценції містить стадію, що в точності збігається з кінетикою загасання

люмінесценції у видимій області спектра, вказує на те, що розпад $[TI^0V_k]$ комплексів при всіх значеннях температури відбувається з випромінюванням як інфрачервоної, так і видимої люмінесценції. Схема розвитку процесу розпаду комплексу описується реакцією:

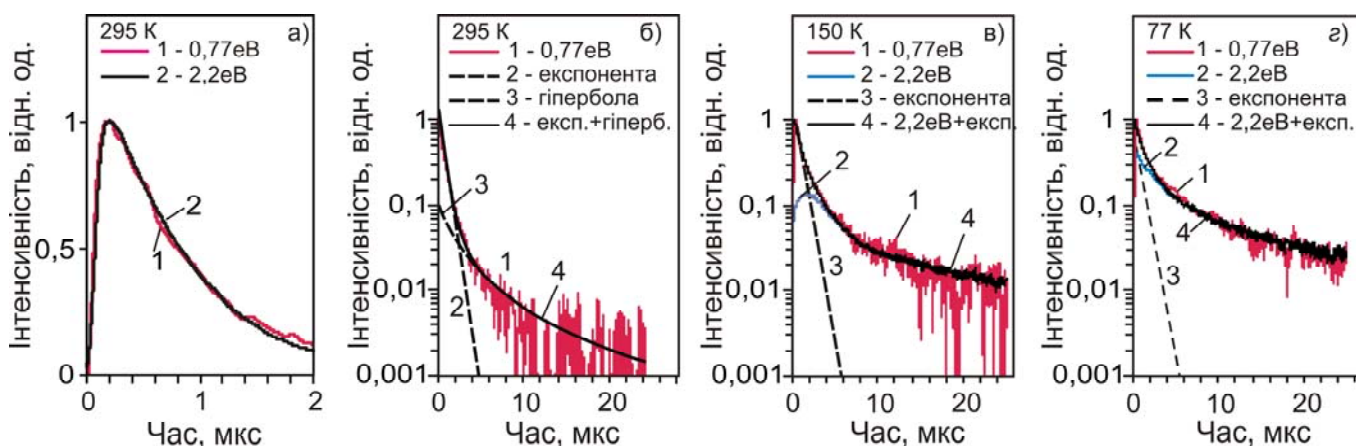
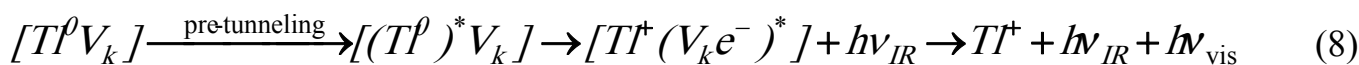


Рис. 13. Осцилограми кристала CsI:Tl в області 0,77 eV (1) і 2,2 eV (2) і результати їх апроксимації.

Просторовому переносу електрона з донора на акцептор передуює перехід електрона з основного $6^2P_{1/2}$ рівня атома талію на ψ -підрівень $6^2P_{3/2}$ стану Tl^0 центра. Центром свічення в цій схемі є комплекс $[(TI^0)^*V_k]$ - це майже класичний центр свічення з заселеним метастабільним збудженим ψ -рівнем і складовим дірковим ядром; енергетична релаксація цього центру має двостадійний характер - в електронній підсистемі послідовно реалізується $\psi \rightarrow \phi$ перехід в атомі талію з

випромінюванням кванта ІЧ-люмінесценції і дозволені правилами відбору випромінювальні синглет-синглетні переходи двоголоїдних TI^+ -локалізованих екситонів, сформованих на першій стадії, які є відповідальними за смуги люмінесценції 2,25 і 2,6 еВ.

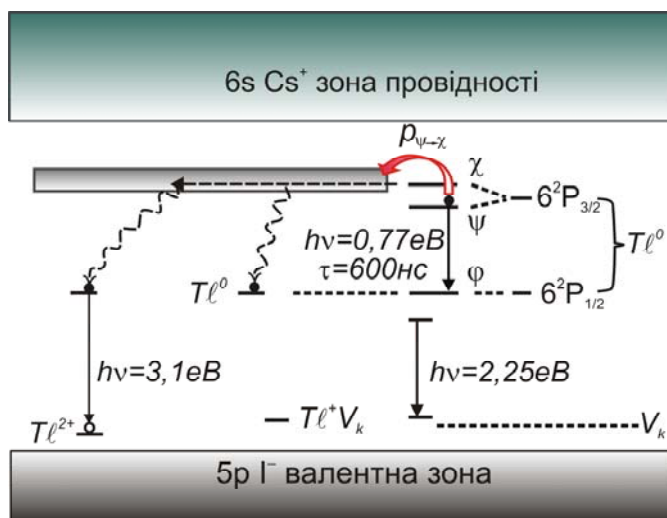


Рис. 14. Схема електронних переходів в $[(\text{TI}^0)^*V_k]$ комплексах, що утворюються при опроміненні в кристалі CsI:Tl.

всіх трьох смуг люмінесценції 3,1, 3,55 і 2,25 еВ, яка визначається часом життя TI^0 центра в метастабільному збудженому стані. Досліджено процеси радіаційно-хімічного забарвлення кристалів CsI:Tl, що призводять до утворення довгоживучих активаторних центрів забарвлення, спектр яких перекривається зі спектром люмінесценції TI^+ -центрів (Рис. 15).

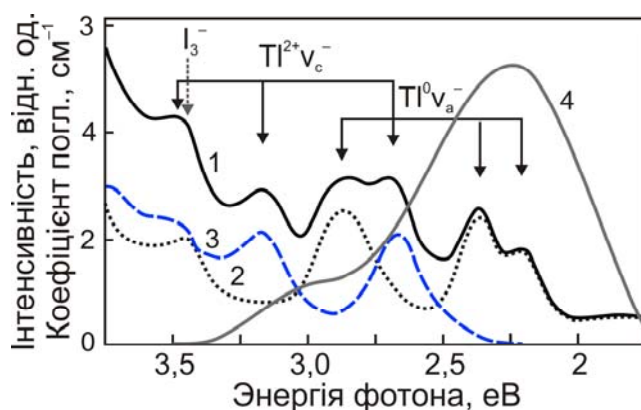


Рис. 15. Спектри поглинання (1-3) γ -опроміненого кристала CsI:Tl при $T = 295\text{K}$ до (1) після (2) відпалу при $T = 370\text{K}$ і їх різницевий спектр (3). Спектр люмінесценції неопроміненого кристала CsI:Tl (4).

виращування через хімічну взаємодію гідроксиду з продуктами піролізу солі і розплаву у вигляді оксиду і двооксиду вуглецю, які утворюються через органічне походження йоду, що використовується для синтезу CsI. Для компенсації свого надлишкового заряду CO_3^{2-} -іони вносять в кристал аніонні вакансії, які беруть

Зонна діаграма кристала CsI:Tl (Рис. 14) ілюструє два канали руйнування $[\text{TI}^0V_k]$ комплексів. Один з них пов'язаний з тунельною TI^0-V_k рекомбінацією, а другий реалізується за допомогою фононів, які закидують електрон з ψ на χ -підрівень, який формує домішкову зону провідності. Рухаючись по зоні провідності, електрони захоплюються V_{kA} і TI^{2+} -центрами з заселенням синглетних рівнів двох типів TI^+ -локалізованих екситонів і TI^+ -іона в галоїдних оточенні. При температурах вище 220 K цей процес стає домінуючим, що пояснює ідентичну кінетику загасання

Показано, що утворення двох типів довгоживучих активаторних центрів забарвлення обумовлено не фундаментальними властивостями кристала CsI, а забрудненням його домішками гідроксиду і карбонату. Визначальну роль в радіаційному пошкодженні кристала CsI:Tl грають OH^- -іони, роль яких зводиться не тільки до безпосередньої участі в радіаційно-хімічних перетвореннях з утворенням водневих центрів, α -центрів і стабільних центрів забарвлення, а також до забруднення кристала CO_3^{2-} -іонами на стадії

участь в процесі утворення довгоживучих електронних активаторних центрів забарвлення стійких до відпалу при температурах до 370K.

Показано, що кожен з двох типів довгоживучих активаторних центрів забарвлення несе заряд протилежного знака. Запропоновано модель і механізм утворення електронних центрів забарвлення $Tl^0v_a^+$, які формуються шляхом захоплення Tl^0 -центрами рухомих аніонних вакансій v_a^+ . Останні утворюються в результаті послідовно протікаючих радіаційно-хімічних реакцій за участю гідроксид- і карбонат-іонів, продуктом яких є також міжвузельний водень H_i^0 , CO_3^- -радикали, HCO_3^- -іони і діркові I_3^- -центри забарвлення.

Спектрально-кінетичні властивості активаторних центрів забарвлення другого типу інтерпретуються в рамках моделі, згідно з якою ці центри $Tl^{2+}v_c^-$ є антиморфом $Tl^0v_a^+$ центрам і являють собою домішково-вакансійний диполь, в якому дірковий Tl^{2+} -центр і катіонна вакансія розташовані в сусідніх вузлах ґратки. В області поглинання $Tl^{2+}v_c^-$ -центрів збуджується люмінесценція, спектр якої складається з двох смуг з максимумами 2,1 і 1,82 еВ при 80 К. Виявлено канал термічного ($E_a=0,27$) заселення метастабільного рівня, відповідального за повільно загасаючу ($\tau_d = 1$ мкс) довгохвильову смугу з рівня, що є відповідальним за швидкозагасаючу ($\tau_d = 14$ нс) короткохвильову смугу $Tl^{2+}v_c^-$ -центрів.

Досліджена роль $Tl^0v_a^+$ і $Tl^{2+}v_c^-$ -центрів забарвлення в сцинтиляційному процесі. Показано, що при збудженні іонізуючим випромінюванням в кристалі CsI:Tl здійснюється випромінювальний і безвипромінювальний резонансний перенос енергії від Tl^+ до $Tl^0v_a^+$ і $Tl^{2+}v_c^-$ -центрів забарвлення, відповідно. Односмугова люмінесценція $Tl^0v_a^+$ -центрів ($\lambda_m=2,1$ еВ при $T=80K$) погашена при температурах вище 200K, тому, поглинаючи випромінювання Tl^+ -центрів при температурах близьких до кімнатної, вони діють як центри гасіння і є відповідальними за деградацію світлового виходу. Безвипромінювальний резонансний перенос енергії від Tl^{2+} до $Tl^{2+}v_c^-$ -центрів проявляється в довгохвильовому зсуві спектра сцинтиляційного імпульсу (Рис. 3.16) і збільшенні його тривалості (Рис. 3.17) через термічне заселення випромінювального рівня, відповідального за довгохвильову смугу люмінесценції $Tl^{2+}v_c^-$ -центрів, яка загасає з постійною часу $\tau=0,76$ мкс при кімнатній температурі.

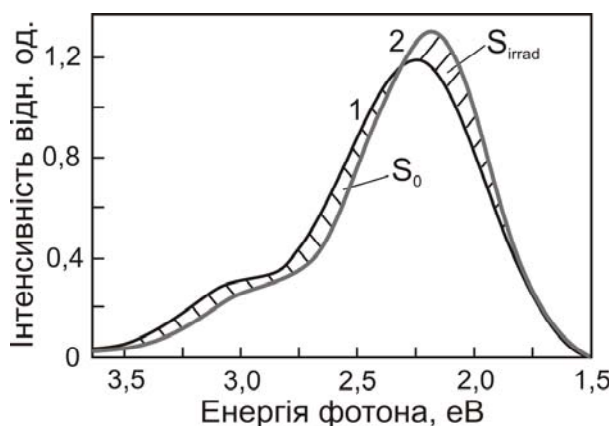


Рис. 16. Спектри радіолюмінесценції кристала CsI:Tl при $T = 295K$ до (1) і після (2) γ -опромінення (^{60}Co , $1 \cdot 10^6$ Гр).

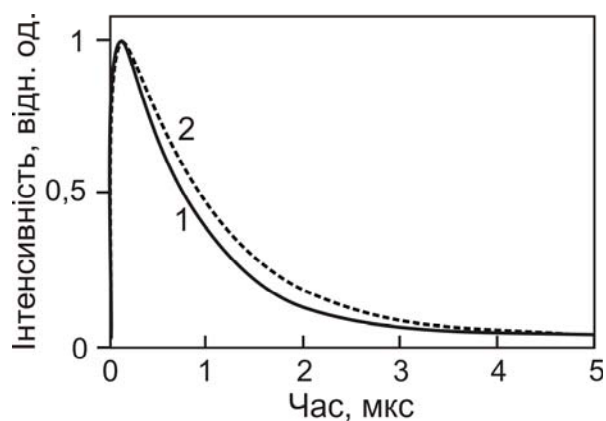


Рис. 17. Осцилограми катодолімінесценції в області 2,25 еВ і 1,82 еВ при $T=295K$ для γ -опроміненого кристала CsI:Tl.

Зменшення світлосуми (S_0), що випромінюється в короткохвильовому діапазоні спектра сцинтиляцій повністю компенсується збільшенням світлосуми, що випромінюється в довгохвильовій області (S_{irrad}). Це свідчить про те, що радіаційне пошкодження не призводить до зменшення конверсійної ефективності кристала CsI:TI.

У четвертому розділі наведені результати дослідження спектрально-кінетичних властивостей поглинання і люмінесценції кристалів CsI:Na с різним вмістом активатора. Спектри короткоживучого поглинання, наведеного в цих кристалах опроміненням імпульсним пучком електронів, являють собою суперпозицію смуг V_k і Na^0 -центрів забарвлення з максимумами 3,02 і 1,72 еВ, відповідно (Рис.18.а), руйнування яких супроводжується односмужовою люмінесценцією Na^+ -центрів з максимумом 3,0 еВ при 80 К (Рис. 3.18.б).

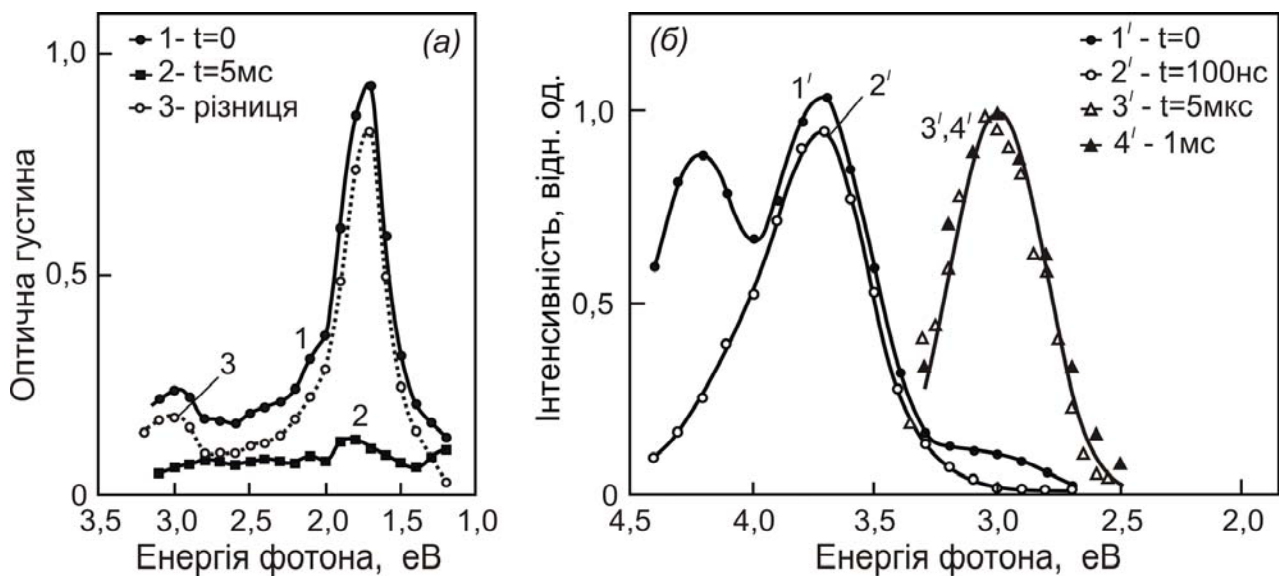


Рис. 18. Спектри поглинання (а) і катодолумінесценції (б) кристала CsI:2,8·10⁻³%Na виміряні при T=80K: 1,1' - зареєстровані відразу після загасання імпульсу опромінення і з затримкою в 100 нс (2'), 5 мкс (3'), 1 мс (4'), 5мс (2). 3 – різницевого спектра поглинання.

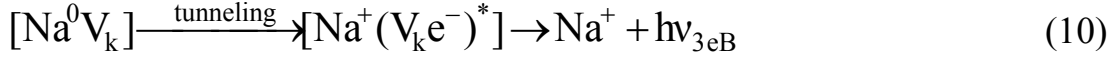
У діапазоні температур (77÷130) К криві загасання активаторної люмінесценції апроксимуються сумою експоненціальних і гіперболічного компонентів:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 I_i \cdot e^{-t/\tau_i} + I_{\text{slow}} \cdot (1 + \alpha t)^{-p} \quad (9),$$

де I_i – початкова інтенсивність і-го компонента, $\tau_1 \leq 10$ нс.

Приклад апроксимації осцилограми катодолумінесценції рівнянням (9) ілюструє Рис. 19. Наявність швидкої стадії загасання з постійною часу $\tau \leq 10$ нс в кінетиці смуги 3 еВ вказує на те, що випромінювальний перехід в Na^+ -центра дозволений правилами відбору. Походження інших стадій загасання - двох експоненціальних в мікросекундному діапазоні і повільної гіперболічної стадії, що простирається в мілісекундний діапазон, обумовлені існуванням декількох каналів заселення випромінювального рівня Na^+ -центра люмінесценції. Оскільки обидва типи центрів

забарвлення Na^0 і V_k є нерухомими при температурі 80 К, то єдиним механізмом їх випромінювальної рекомбінації може бути тунелювання електрона з Na^0 на збуджений рівень V_k -центра з утворенням Na^+ -локалізованого екситону. Походження двох стадій експоненціального загасання в кінетиці люмінесценції кристала $\text{CsI}:\text{Na}$, як і $\text{CsI}:\text{Tl}$, слід вважати обумовленим випромінювальною тунельною перезарядкою $[\text{Na}^0 V_k]$ комплексів двох типів (реакція 10), до складу яких входять розташовані в сусідніх вузлах Na^0 і V_k -центри.



З ростом температури вище 130 К поряд з експоненціальними стадіями з $\tau_2 \approx 1,0$ мкс і $\tau_3 \approx 3,0$ мкс в кінетиці виникає повільна експоненціальна стадія загасання в мілісекундному діапазоні, значення постійної часу якої швидко зменшуються з температурою до одиниць мікросекунд при $T = 200$ К (Рис.19).

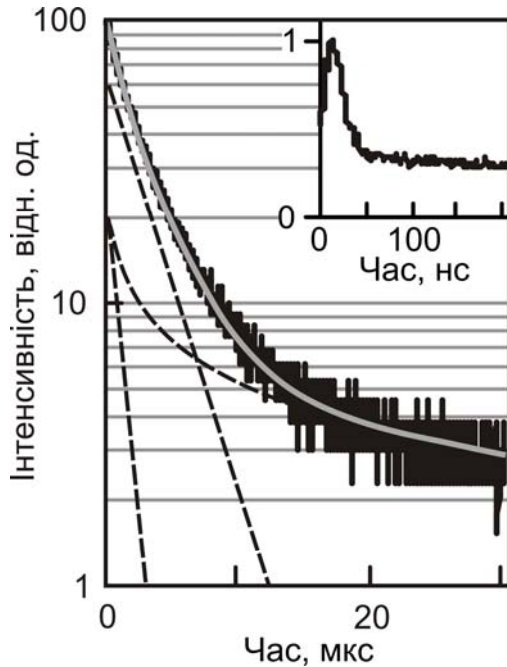


Рис. 19. Крива загасання катодолюмінесценції $\text{CsI}:2,8 \cdot 10^{-3}\% \text{Na}$ в області 2,9 еВ при $T = 80$ К. Вставка: швидка експоненціальна стадія загасання з $\tau \leq 10$ нс.

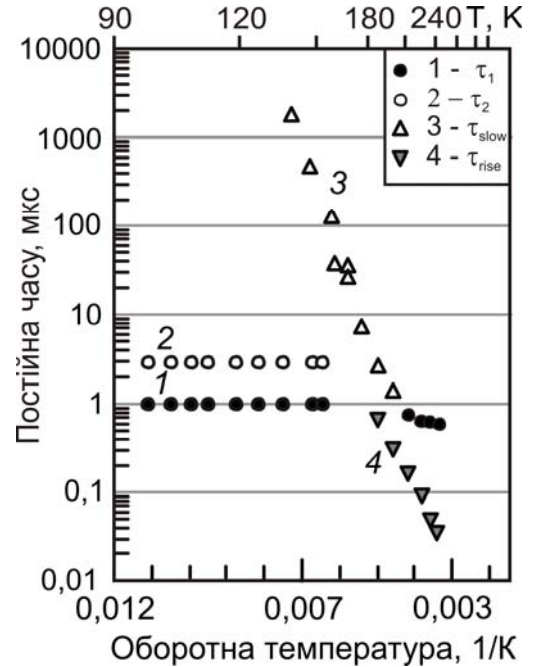


Рис. 20. Температурні залежності постійних загасання τ_1 (1), τ_2 (2), τ_{slow} (3), τ_{rise} (4) компонентів кінетики катодолюмінесценції $\text{CsI}:2,8 \cdot 10^{-3}\% \text{Na}$.

При температурах вище 170 К в кінетиці з'являється експоненціальна стадія пострадіаційного розгоряння, і вираз, що описує кінетику, має вигляд:

$$I(t) = [I_1 + I_2 \cdot (1 - \alpha \cdot e^{-t/\tau_{\text{rise}}})] \cdot \left(k_1 \cdot e^{-t/\tau_{\text{slow}}} + \frac{k_2}{(1 + \alpha t)^2} \right) \quad (11)$$

Результати апроксимації осцилограм катодолюмінесценції виразом (11) показані на Рис. 21 в напівлогарифмічних і в подвійних логарифмічних координатах. Поява повільної експоненціальної стадії в кінетиці спаду активаторної

люмінесценції пояснюється вивільненням V_k -центрів в результаті термічної дисоціації V_{kA} -центрів. Підставою для такого висновку служить відсутність залежності постійної часу загасання τ_{slow} від потужності опромінення і той факт, що енергія активації зменшення τ_{slow} з ростом температури, яка була визначена за кутом нахилу температурної залежності $\tau_{\text{slow}}(T)$ в координатах Арреніуса (Рис. 20, кр. 3), за своїм значенням ($E_a = 0,24$ еВ) близька до енергії активації термічної дисоціації V_{kA} -центрів ($E_a = 0,28$ еВ) в кристалі CsI:Tl. Стадія пострадіаційного розгоряння активаторної люмінесценції в кристалі CsI:Na обумовлена рекомбінацією Na^0 -центрів з рухомими V_k -центрами, коли швидкість руху останніх забезпечує час, необхідний для утворення $[Na^0V_k]$ комплексів, який за своїм значенням менший, ніж час випромінювальної тунельної перезарядки комплексів, тобто менше трьох мікросекунд.

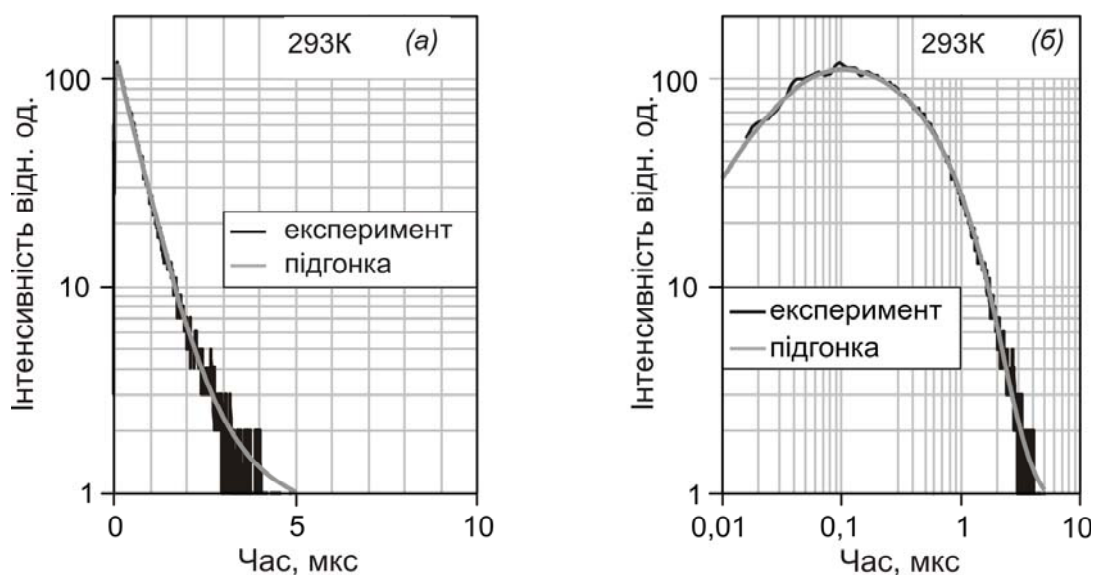


Рис. 21. Осцилограма імпульсу катодолюмінесценції кристала $CsI:2,8 \cdot 10^{-3}\%Na$ при $T=293$ К в напівлогарифмічних (а) і в логарифмічних координатах (б).

Таким чином, швидкодія сцинтиляційних кристалів CsI:Na лімітована часом життя донорно-акцепторних $[Na^0V_k]$ диполів до їх тунельної випромінювальної перезарядки.

В п'ятому розділі наведено результати дослідження, на основі яких було встановлено механізм процесу формування люмінесцентного відгуку кристала CsI:CO₃ на дію іонізуючого випромінювання і природа власної високотемпературної люмінесценції. Показано, що в спектрі катодолюмінесценції цього кристала, зареєстрованому відразу після загасання імпульсу опромінення, спостерігається тільки смуга власної люмінесценції з максимумом 4,1 еВ, в той час як в спектрі, зареєстрованому з часовою затримкою, з'являється широка асиметрична активаторна смуга з максимумом 3,0 еВ (Рис. 22.а). Спектр активаторної люмінесценції кристала CsI:CO₃ апроксимується сумою двох смуг однакової напівширини ($FWHM = 0,5$ еВ) з максимумами 2,8 і 3,15 еВ. Разом люмінесценцією опромінення імпульсом пучка електронів призводить також до сильного забарвлення кристала. Спектр наведеного поглинання охоплює область (1 ÷ 2,5) еВ

(Рис.22.б). Довгохвильова частина цього спектру описується гаусіаною з максимумом 1,45 еВ і напівшириною 0,5 еВ, яка за своїми спектральними параметрами близька до параметрів смуги F-центрів забарвлення в кристалі CsI.

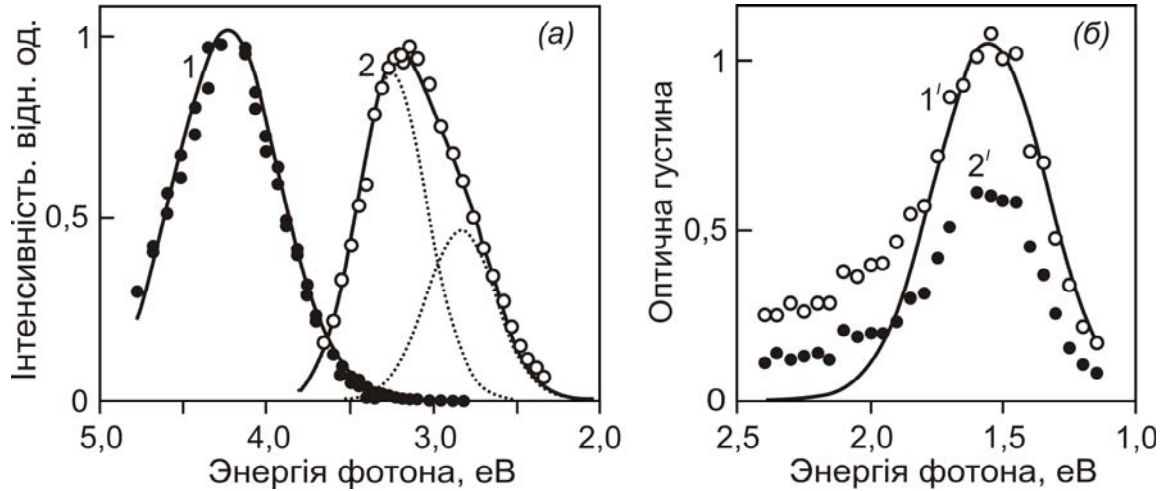


Рис. 22. Спектри катодолумінесценції (а) і поглинання (б) кристала CsI:CO_3 , зареєстровані при $T=295$ К відразу (1), через 250 (1'), 400 нс (2), 1мкс (2') після загасання імпульсу пучка електронів.

Імпульс катодолумінесценції в області 3,0 еВ має дві стадії - пострадіаційного розгоряння і експоненціального загасання з постійними часу 0,12 і 1,7 мкс, відповідно (Рис. 24).

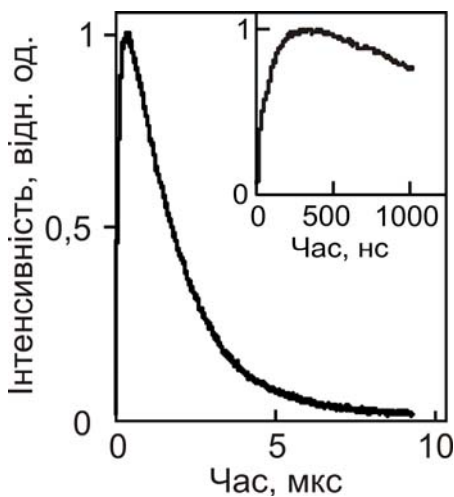


Рис. 23. Осцилограма катодолумінесценції кристала CsI:CO_3 області 3 еВ при $T = 295$ К.

Кінетика активаторної люмінесценції кристала CsI:CO_3 , що збуджується пучком електронів, найкращим чином описується виразом:

$$I(t) = I_{\max} \cdot (1 - e^{-t/\tau_{\text{rise}}}) \cdot e^{-t/\tau_{\text{decay}}} \quad (12),$$

де τ_{rise} – постійна часу розгоряння, τ_{decay} – постійна часу загасання.

Наведене опроміненням оптичне поглинання (Рис. 24) загасає в дві стадії - експоненціальній і гіперболічній. Зміна оптичної густини в часі описується виразом:

$$D(t) = D_1 e^{-t/\tau_{\text{abs}}} + D_2 (1 + \alpha \cdot t)^{-1} \quad (13),$$

де τ_{abs} и α - постійні часу експоненціальної і гіперболічної стадії загасання, відповідно.

Рис. 24 ілюструє той факт, що значення постійних часу експоненціального загасання активаторної люмінесценції в області 3,0 еВ і спаду оптичної густини в області 1,45 еВ збігаються між собою $\tau_{\text{abs}} = \tau_{\text{lum}}$. Встановлено, що зниження температури від 295К призводить до збільшення тривалості як стадії розгоряння, так і стадії спаду інтенсивності катодолумінесценції. Температурні залежності постійних часу обох стадій показані

в координатах Арреніуса на Рис. 25. Енергія термічної активації, розрахована за кутом нахилу залежностей $\tau_{\text{rise}}(1/T)$ і $\tau_{\text{decay}}(1/T)$, становить $E_a = 0,1$ еВ і $E_a = 0,05$ еВ, відповідно.

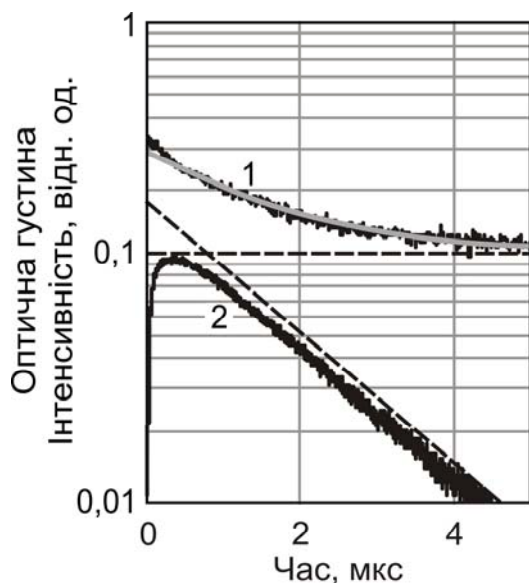


Рис. 24. Осцилограми оптичної густини в області 1,45 еВ (1) і катодолюмінесценції в області 3,0 еВ (2) кристала CsI:CO₃ при 295K.

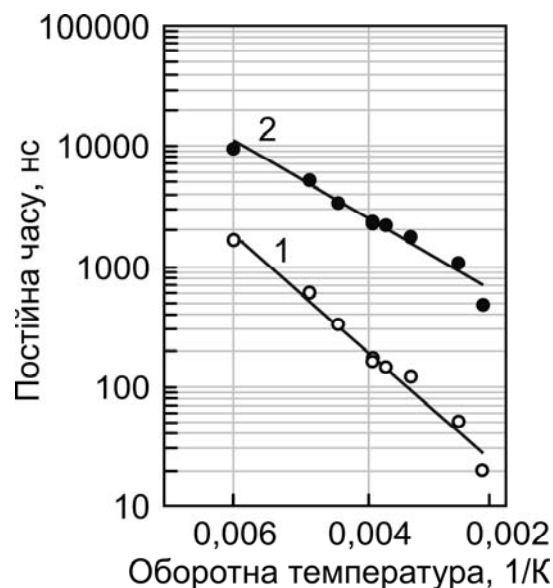
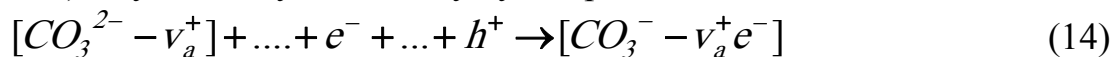


Рис. 25. Температурні залежності параметрів кінетики постійної розгоряння τ_{rise} (1) і загасання τ_{decay} (2) кінетики катодо-люмінесценції кристала CsI:CO₃ в області 3 еВ.

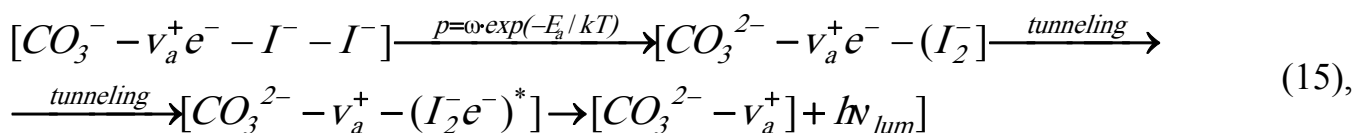
Суттєвими для розуміння механізму люмінесцентного процесу в цих кристалах вбачаються встановлені в даній роботі закономірності:

- Експоненціальний характер стадій наростання і спаду інтенсивності люмінесценції після імпульсного опромінення з незалежними від густини пучка електронів значеннями постійних часу розгоряння і спаду доводить, що обидва процеси, відповідальних і за стадію розгоряння, і за стадію спаду люмінесценції, мають мономолекулярну природу.
- Збіг значень постійних часу експоненціальної стадії спаду F-смуги поглинання і загасання люмінесценції вказує на існування прямого зв'язку люмінесцентного процесу з процесом руйнування F-центрів.
- Наявність в спектрі люмінесценції двох близько розташованих смуг з однаковим значеннями напівширини і постійних часу стадій розгоряння і спаду дозволяє вважати, що центри люмінесценції відповідальні за ці смуги, утворюються і руйнуються єдиними механізмами.

Запропоновано модель люмінесцентного процесу, згідно з якою рухомі носії заряду протилежного знаку, що утворюються при опроміненні, захоплюються домішково-вакансійними диполями $[CO_3^{2-}-v_a^+]$, що приводить до перезарядки останніх з утворенням комплексів, які включають в себе в себе CO_3^- -радикал і F-центр ($v_a^+e^-$) в сусідньому аніонному вузлі ґратки:



При підвищених температурах CO_3^- -радикал відновлюється до CO_3^{2-} -іона, в результаті чого $[\text{CO}_3^- - v_a^+ e^-]$ трансформується в комплекс $[\text{I}_2^- - v_a^+ e^-]$, що являє собою донорно-акцепторний диполь $[\text{F}, \text{V}_k]$. Фрагмент ґратки з можливим розташуванням V_k і F-центрів в донорно-акцепторному диполі $[\text{F}, \text{V}_k]$ ілюструє Рис. 26. Тунелювання електрона з F на V_k -центр приводить до утворення локалізованих двогалоїдних екситонів. В цілому, процес утворення цих пертурбованих CO_3^{2-} -іонами екситонів може бути описаний набором послідовно протікаючих реакцій:



де ω – частотний фактор; $E_a = 0,1$ eV – енергія термічної активації, яка необхідна для утворення V_k -центра (або I_2^-) в процесі відновлення радикала CO_3^- до CO_3^{2-} -молекулярного аніона, що має високу стабільність в кристалах лужних галогенідів.

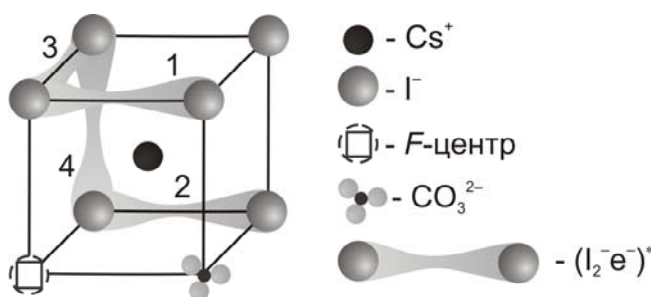


Рис. 26. Фрагмент кристалічної ґратки CsI з домішково-вакансійним диполем $[\text{CO}_3^{2-} - v_a^+]$.

За своїм положенням локалізовані екситони можуть відрізнятися відстанню від CO_3^{2-} -іона, значення якої становить a (постійна ґратки) і $a\sqrt{2}$ в центрах типу I (позиція 1,2) і типу II (позиція 3,4) на Рис. 26, відповідно. Тривалість стадії експоненціального розгоряння катодолюмінесценції визначається ймовірністю утворення V_k -центра в процесі відновлення CO_3^- -радикала до CO_3^{2-} -іона, у якого всі

валентні електрони є спареними. Тривалість стадії експоненціального загасання активаторної люмінесценції визначається вірогідністю тунельного переходу електрона з F-центра на сусідній V_k -центр.

Виявлено, що наявність CO_3^{2-} -іонів в кристалі CsI приводить до різкого скорочення постійної часу загасання інтенсивності власної люмінесценції з максимумом 4,1 eV (Рис. 27), яка за своїм спектральним складом не відрізняється від люмінесценції неактивованого кристала (Рис. 28). Криві загасання УФ-люмінесценції неактивованого кристала мають дві експоненціальні стадії - швидко з $\tau = 15$ нс і повільну з $\tau = 120$ нс (Рис. 27.а), в той час як в кінетиці кристала CsI:CO₃ повільна стадія з $\tau = 120$ нс відсутня (Рис. 27.б).

Проведено порівняльний аналіз температурної поведінки кінетики власної люмінесценції кристалів CsI і CsI:CO₃. При азотній температурі в спектрі власної люмінесценції обох кристалів спостерігаються дві смуги з максимумами 4,3 і 3,7 eV, які обумовлені, згідно з [6*], випромінювальною анігіляцією двогалоїдних екситонів з синглетного та триплетного спінового станів, відповідно. Свічення в смузі 3,7 eV загасає експоненціально з постійною часу $\tau = 1,0$ мкс (Рис. 29, кр. 1); в кінетиці загасання смуги з максимумом 4.3 eV (Рис. 29, кр. 2) поряд зі швидким експоненціальним компонентом з постійною часу $\tau = 10$ нс (вставка на Рис. 29) присутній повільний компонент експоненціального загасання з постійною часу, яка

за своїм значенням збігається з постійною часу експоненціального загасання смуги 3,7 еВ.

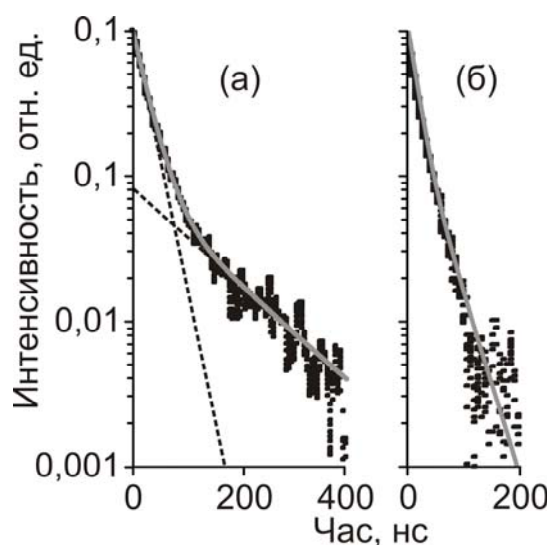


Рис. 27. Осцилограми загасання люмінесценції в області 4,1 еВ для кристалів CsI (а) і CsI:CO₃ (б) при T=295K.

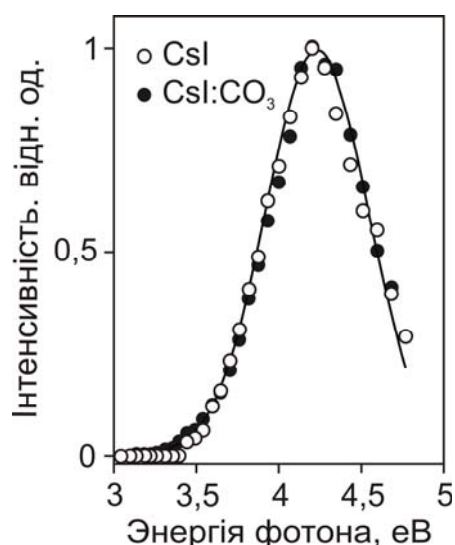


Рис. 28. Спектри люмінесценції кристалів CsI і CsI:CO₃, зареєстровані відразу після загасання імпульсу електронного опромінення при T=295 K.

З ростом температури спостерігається збільшення інтенсивності повільно загасаючого компонента смуги 4,3 еВ, яке супроводжується зменшенням інтенсивності смуги 3,7 еВ (Рис. 30), при цьому в кінетиці повільного компонента, яка при T = 80 K є моноекспоненціальною, виникає ще один експоненціальний компонент з меншим значенням постійної часу загасання.

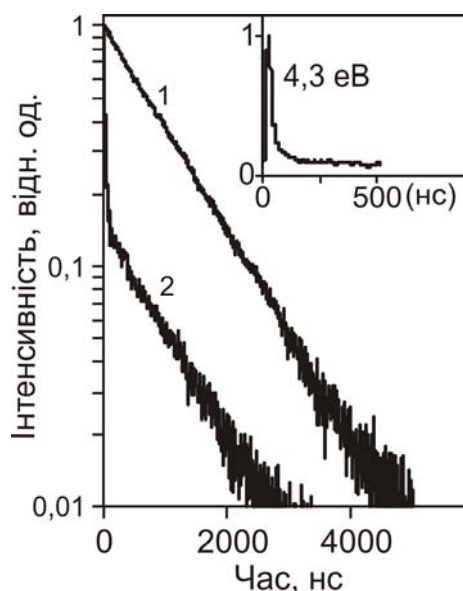


Рис. 29. Осцилограми катодолумінесценції, зареєстровані в області 3,7 еВ (1) і 4.3 еВ (2) для кристала CsI при T=80 K.

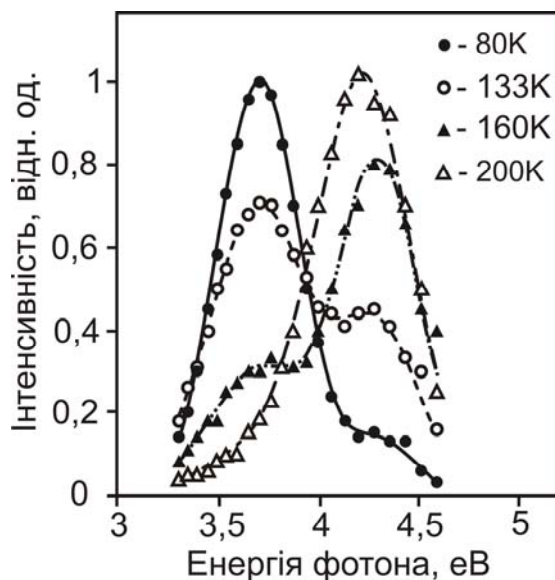


Рис. 30. Спектри люмінесценції кристала CsI, зареєстровані при різних температурах з затримкою в 100 нс після загасання імпульсу опромінення.

При температурах, що перевершують 110 K, кінетика загасання інтенсивності власної люмінесценції добре описується сумою двох експонентів:

$$I(t) = I_{slow} \cdot e^{-t/\tau_{slow}} + I_{fast} \cdot e^{-t/\tau_{fast}} \quad (16),$$

де I_{slow} , I_{fast} – значення інтенсивності експоненціальних компонентів відразу після загасання імпульсу опромінення; τ_{slow} , τ_{fast} – постійні часу загасання. Приклади підгонки осцилограм рівнянням (11) представлені на Рис. 31.

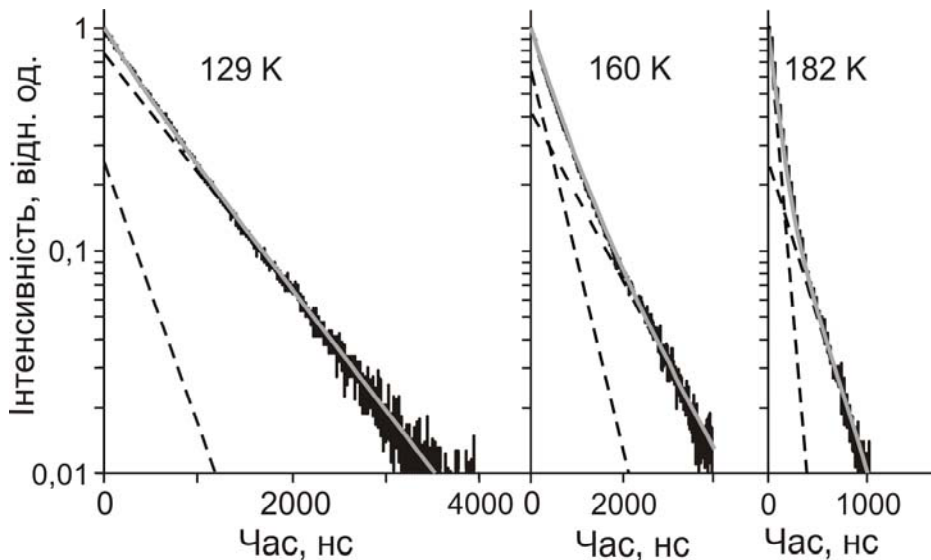


Рис. 31. Осцилограми УФ-люмінесценції кристала CsI при різних температурах.

Люмінесценція, що загасає в швидкій і повільній стадіях, має однаковий спектральний склад, і її інтенсивність I_{slow} і I_{fast} на цих стадіях змінюється протилежним чином; зменшення інтенсивності повільного компонента I_{slow} з ростом температури в точності відповідає зменшенню інтенсивності смуги 3,7 eV, а збільшення інтенсивності швидкого компонента I_{fast} відповідає збільшенню інтенсивності смуги 4,3 eV (Рис. 32). Експериментальні дані, отримані для кристала CsI:CO₃ ідентичні даним, які представлені на Рис. 28-31 для неактивованого кристала CsI. Температурні залежності часів загасання (τ_{slow} і τ_{fast}) люмінесценції кристалів CsI і CsI:CO₃ ілюструє Рис. 33, де можна бачити, що при даній температурі часи загасання в швидкій стадії τ_{fast} для обох кристалів практично збігаються у всій температурній області, в той час як хід залежностей $\tau_{slow}(T)$ для цих кристалів істотно різниться. У кристалі CsI:CO₃ постійна часу загасання τ_{slow} з ростом температури монотонно зменшується від 1 мкс при 78 K до ~ 30 нс при 295 K; в неактивованому кристалі CsI температурна залежність постійної часу $\tau_{slow}(T)$ має виражений двостадійний характер і поряд з низькотемпературної стадією, такою ж як і в кристалі CsI:CO₃, в кінетиці неактивованого кристала є високотемпературна стадія, де в діапазоні (230-320) постійна часу повільного компонента τ_{slow} не змінює своє значення, яке становить 120 нс.

Спектрально-кінетичні властивості швидко загасаючої високотемпературної люмінесценції інтерпретуються в рамках уявлень про співіснування в ґратці CsI слабких і сильних "off-центрових" автолокалізованих екситонів $(I_2^-e^-)^*$ з однаковим

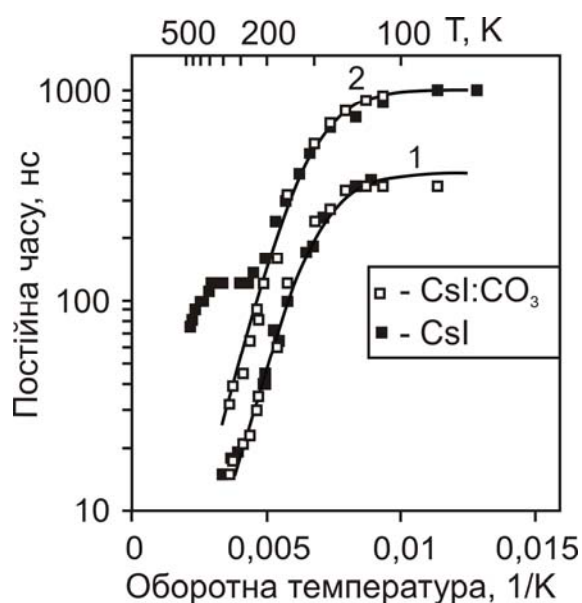
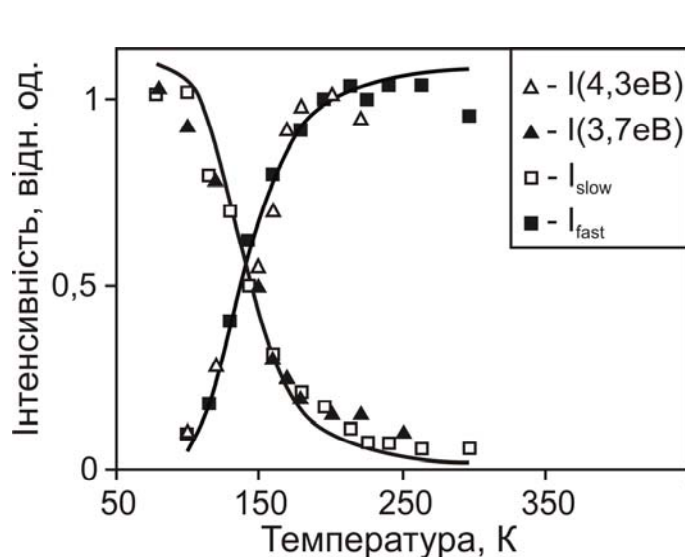


Рис. 32. Температурні залежності інтенсивностей швидкого I_{fast} і повільного I_{slow} компонентів кінетики загасання смуг люмінесценції з максимумами 4,3 еВ і 3,7 еВ.

Рис. 32. Температурні залежності постійних часу загасання швидкого τ_{fast} (1) і τ_{slow} (2) для кристалів CsI і CsI:CO₃.

будовою електронних рівнів, але з різним часом життя до їх випромінювальної анігіляції. Стани цих екситонів, що відрізняються один від одного взаємним розташуванням діркового (I_2^-) і електронного компонентів, об'єднані спільною адіабатичною поверхнею (Рис. 34).

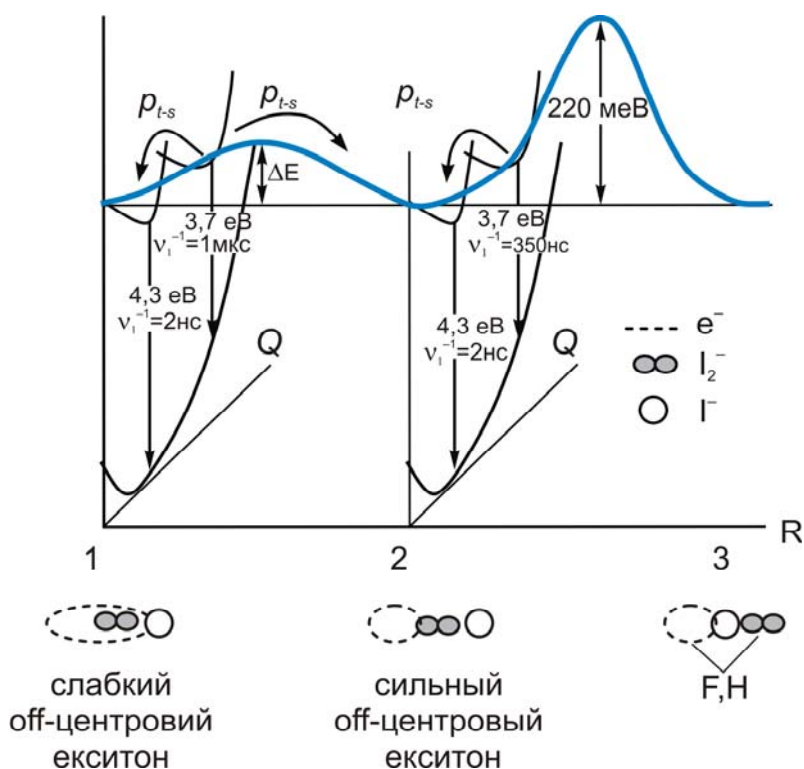


Рис. 34. Перетин адіабатичної потенційної поверхні, що з'єднує стани АЛЄ двох типів зі станом дефектної пари F,H - центрів забарвлення.

Зростання температури призводить до монотонного збільшення ступеня розділення компонентів АЛЕ аж до утворення пар просторово розділених F і H центрів. Встановлено, що всі три термічно активовані процеси - зростання виходу люмінесценції, яка загасає в швидкій стадії, збільшення інтенсивності смуги 4,3 еВ і скорочення часу життя екситонів з ростом температури, управляються енергетичним бар'єром, що розділяє їх триплетний і синглетний збуджені рівні. Можливою причиною впливу домішки карбонату на кінетику загасання власної люмінесценції при температурах вище 200 К є пригнічення каналу утворення сильних "off-центрових" екситонів через наявність в ґратці кристалів CsI:CO₃ домішково-вакансійних диполів CO₃²⁻-v_a⁺.

У шостому розділі досліджені спектрально-кінетичні властивості люмінесценції Eu²⁺-центрів і встановлено механізм переносу енергії до цих центрів при опроміненні кристала CsI:Eu імпульсним пучком електронів.

Показано, що спектрально-кінетичні властивості активаторної люмінесценції

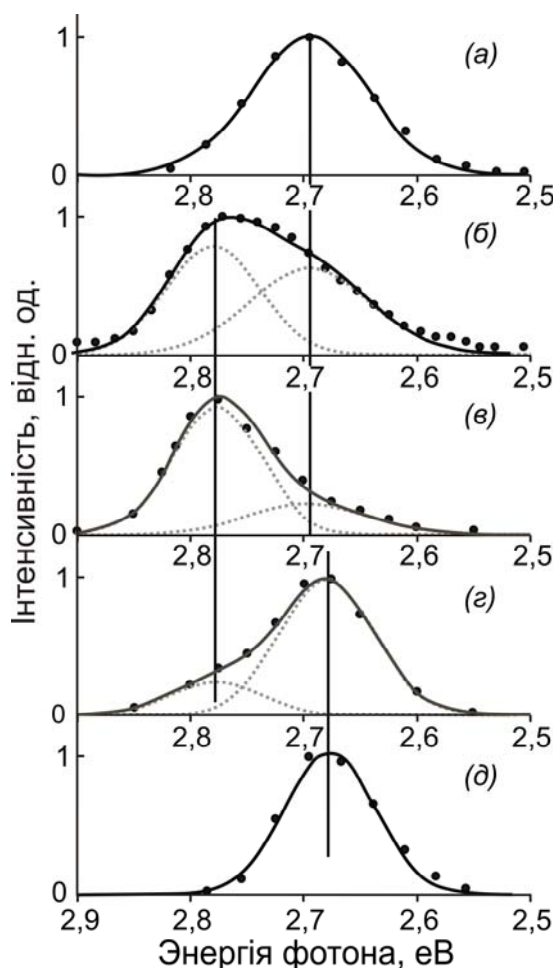


Рис. 35. Спектри фотолюмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 337$ нм) кристала CsI з різною концентрацією Eu (мас%), зареєстровані при $T = 78$ К через 100 нс після загасання імпульсу опромінення: $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ (а), $5 \cdot 10^{-3}\%$ (б), $2,5 \cdot 10^{-2}\%$ (в), $1,3 \cdot 10^{-1}\%$ (г), $3,9 \cdot 10^{-1}\%$ (д).

при внутрішньоцентровому збудженні випромінюванням N₂ лазера ($\lambda = 337,1$ нм) залежать від концентрації Eu і ступеня релаксації свіжовирощеного або загартованого кристала CsI:Eu в його термодинамічно рівноважний стан. Eu²⁺-іон несе надлишковий позитивний заряд по відношенню до кристалічної ґратки і тому входить в кристал разом з катіонною вакансією у вигляді диполя Eu²⁺-v_c⁻.

Показано, що в залежності від вмісту активатора спектри люмінесценції, що обумовлена міжконфігураційними $4f^6 5d \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$ випромінювальними переходами Eu²⁺-іонів, апроксимується однією смугою або сумою двох смуг з набору, до складу якого входять три смуги з максимумами 2,69, 2,78 і 2,67 еВ, відповідно, (Рис. 35). Рис. 36 демонструє релейне зростання інтенсивностей зазначених смуг в міру збільшення концентрації Eu. На основі аналізу отриманих експериментальних результатів і літературних даних про схильність Eu до агрегації, походження смуг 2,69, 2,78 і 2,67 еВ інтерпретується наступним чином. У кристалах CsI:Eu з низькою концентрацією активатора ($< 0,01$ мас%) центрами люмінесценції, відповідальними за смугу 2,69 еВ, є одиночні диполі (Eu²⁺-v_c⁻), які в

кристалах з концентрацією (0,005-0,03) мас% Eu об'єднуються в димери $2(\text{Eu}^{2+}-\text{v}_\text{c}^-)$, відповідальними за смугу 2,78 еВ. При концентраціях Eu (0,005-0,03) мас% одиночні диполі об'єднуються з димерами, утворюючи тримери $3(\text{Eu}^{2+}-\text{v}_\text{c}^-)$, і при високих концентраціях Eu ($> 0,03$ мас%) активаторні центри присутні в кристалі тільки у вигляді тримерів $3(\text{Eu}^{2+}-\text{v}_\text{c}^-)$, відповідальних за смугу люмінесценції 2,67 еВ.

Виявлено, що тривалість загасання односмугової люмінесценції з максимумом 2,67 еВ зростає з температурою від 0,85 мкс при $T = 78$ К до 1,6 мкс при $T = 380$ К (Рис. 37, кр.1), в той час вихід люмінесценції S падає за законом гасіння Мотта (Рис. 37, кр.2). Аномальна температурна поведінка постійної часу експоненціального загасання смуги люмінесценції 2,67 еВ пояснюється в термінах обмінної взаємодії, при якій кінетика загасання свічення Eu^{2+} -іонів визначається не імовірністю випромінювального внутрішньо центрального переходу одиночного диполя $\text{Eu}^{2+}\text{v}_\text{c}^-$, а частотою переходів збудження від диполя до диполя в тримері $3(\text{Eu}^{2+}-\text{v}_\text{c}^-)$, частота яких залежить від ступеня перекриття хвильових функцій донора і акцептора, що експоненціально зменшується зі збільшенням відстані між ними відповідно до рівняння $p = \tau^{-1} \sim \exp(-r/a_B)$. При допущенні, що причиною збільшення відстані між диполями зростом температури є теплове розширення кристала, залежність сталої загасання люмінесценції від температури набуває вигляду:

$$\tau(T) = A\tau_0 \cdot \exp\left[\frac{r_0 \cdot (1 + \beta T)}{a_B}\right] \quad (17),$$

де τ_0 - постійна часу загасання, a - параметр ґратки при $T = 78$ К, $\beta = 0,0035 \text{ K}^{-1}$ - тангенс кута нахилу температурної залежності коефіцієнта теплового розширення кристала CsI, $r_B = 0,15$ нм - половина радіуса Бора центра.

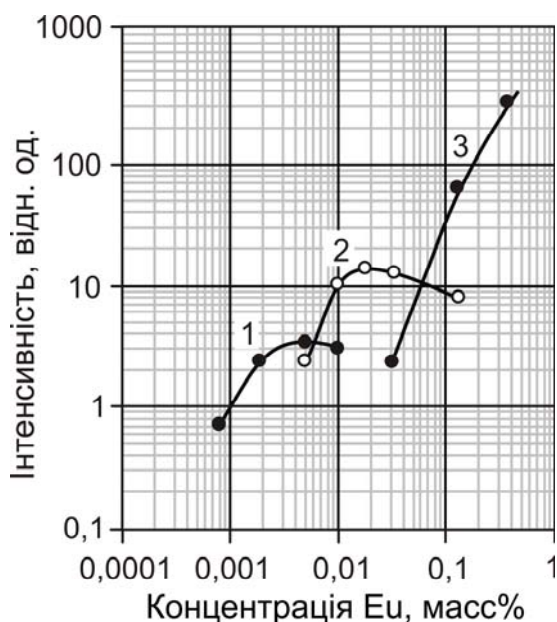


Рис. 36. Залежність максимальної інтенсивності смуг люмінесценції 2,69 (1), 2,78 еВ (2) і 2,67 еВ (3) від концентрації активатора в кристалі CsI:Eu.

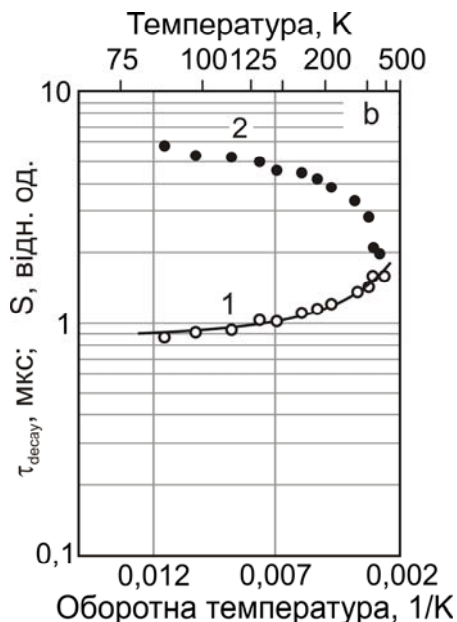


Рис. 37. Температурні залежності постійних часу загасання (1) та виходу люмінесценції (2) при $\lambda_{\text{exc}} = 337$ нм для кристала CsI:0,39%Eu. Суцільна лінія — крива підгонки рівнянням (12).

Междипольній передачі енергії збудження відповідає модель тримера в вигляді замкнутого шестикутника (Рис. 38), що була запропонована авторами [7*]. Ця структура тримера, здатна забезпечити циклічність переходів енергії збудження від одного диполя до іншого.

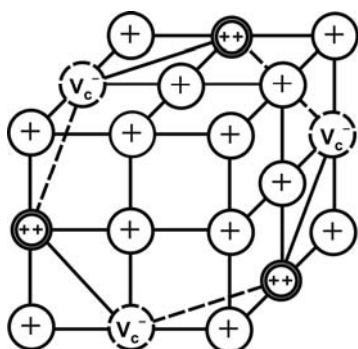


Рис. 38. Модель тримера $3(\text{Eu}^{2+}-\text{V}_c^-)$ в кристалі CsI:Eu [7*].

Збільшенням температури від 78 К до 300К тривалість цієї стадії скорочується. При всіх значеннях температури кінетика люмінесценції Eu^{2+} -центрів добре апроксимується виразом:

$$I(t) = I_0(1 - \exp(-t/\tau_{\text{rise}})) \cdot \exp(-t/\tau_{\text{decay}}) \quad (18)$$

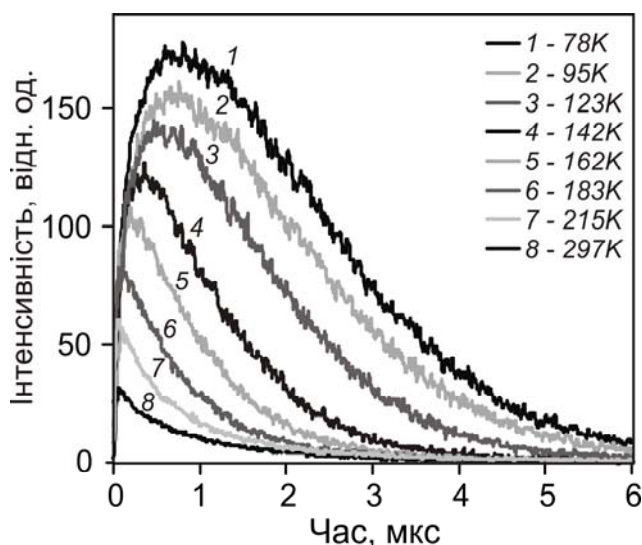


Рис. 40. Сімейство осцилограм катодолумінесценції кристала CsI:Eu, зареєстрованих в області 2,68 еВ при різних температурах.

Показано, що при внутрішньоцентровому збудженні Eu^{2+} -центрів кінетика загасання смуг 2,69 і 2,67 еВ є мономолекулярною і описується експонентою з постійними часу 0,42 і 0,49 мкс (при $T = 78\text{K}$), відповідно, а мономолекулярна кінетика загасання смуги 2,78 еВ описується сумою двох експонент з постійними часу 0,15 і 0,51 мкс (при $T = 78\text{K}$). При збудженні кристала CsI:Tl пучком електронів в кінетиці люмінесценції Eu^{2+} -центрів спостерігається стадія пострадіаційного розгоряння (Рис. 40), і зі

виходячи з того факту, що спектр поглинання Eu^{2+} -центрів перекривається зі спектром люмінесценції АЛЕ, був проведений порівняльний аналіз параметрів кінетики імпульсу катодолумінесценції, зареєстрованої в смугах власної і активаторної люмінесценції. Рис. 41 ілюструє результати апроксимації осцилограм люмінесценції Eu^{2+} -центрів і АЛЕ виразом (13 і (14), відповідно.

$$I_{\text{АЛЕ}}(t) = \sum_i I_i \cdot \exp(-t/\tau_i^{\text{АЛЕ}}) \quad (19),$$

де $i = 1$ при $T = (78 \div 200)\text{K}$; $i = 2$ при $T = (200 \div 300)\text{K}$; I_i – початкова інтенсивність імпульсу люмінесценції АЛЕ в триплетному спіновому стані; $\tau_i^{\text{АЛЕ}}$ – постійна часу загасання.

Встановлено, що значення постійних часу розгоряння τ_{rise} люмінесценції Eu^{2+} -центрів і загасання τ_{STE} люмінесценції АЛЕ з збігаються між собою (Рис.42). Збіг постійних часу τ_{rise} і τ_{decay} у всьому досліджуваному температурному діапазоні (78÷300) К є прямим експериментальним доказом того, що випромінювальний

рівень Eu^{2+} -центрів заселяється шляхом реабсорбції випромінювання off-центрових АЛЕ.

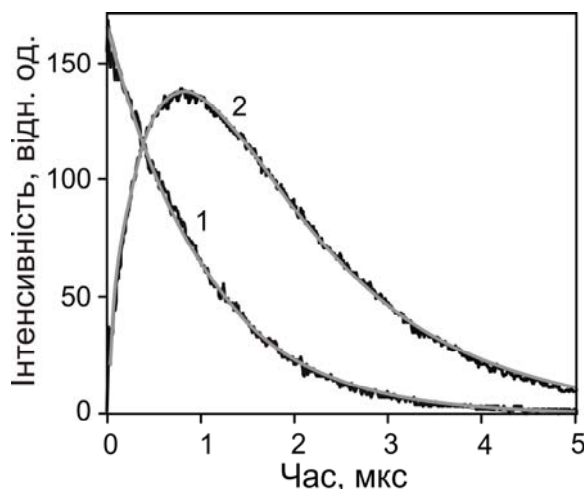


Рис. 41. Осцилограми катодолюмінесценції кристала CsI:Eu в області 3,6 eV (1) і 2,69 eV (2) при $T=93$ К.

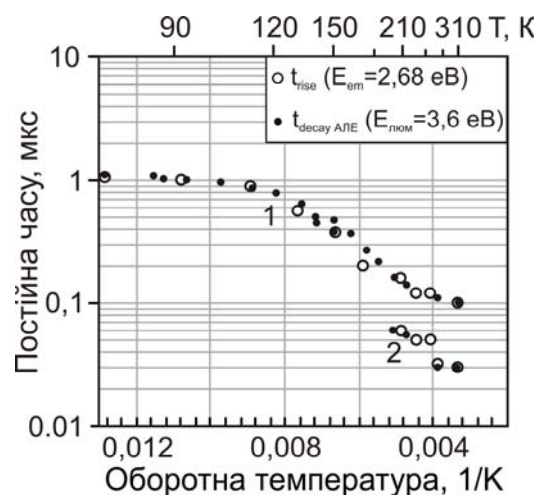


Рис. 42. Температурні залежності постійних часу τ_{rise} і τ_{decay} катодолюмінесценції АЛЕ і Eu^{2+} -центрів при збудженні електронним імпульсом.

Іншими доказами випромінювального переносу енергії до Eu^{2+} -центрів є перекриття спектра люмінесценції АЛЕ зі спектром збудження Eu^{2+} -центрів і зміна форми спектра люмінесценції АЛЕ.

ВИСНОВКИ

В результаті проведення комплексних еспериментальних досліджень в дисертаційній роботі розв'язано наукову проблему стосовно встановлення закономірностей процесу формування люмінесцентного відгуку сцинтиляційних кристалів CsI:A ($A \equiv \text{Ti}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$) на дію коротких імпульсів прискорених електронів.

1. На основі систематичного дослідження закономірностей утворення короткоживучих центрів забарвлення та люмінесценції в сцинтиляційних кристалах CsI:Ti , CsI:Na і CsI:CO_3 під дією коротких імпульсів прискорених електронів сформована концепція про найважливішу роль у люмінесцентному процесі донорно-акцепторних диполів $[\text{Ti}^0\text{V}_k]$, $[\text{Na}^0\text{V}_k]$ і $[\text{F}, \text{CO}_3^-]$, відповідно, які створює радіація. Спектрально-кінетичні властивості активаторної люмінесценції, що збуджується в цих кристалах під дією іонізуючого випромінювання, визначаються специфікою розпаду диполів з утворенням двох типів екситонів, локалізованих біля активатора, що відрізняються положенням двоголоїдного діркового ядра по відношенню до катіон-заміщуючого (Ti^+ або Na^+) або аніон-заміщуючого (CO_3^{2-}) іона активатора.

2. Розширені уявлення про механізм формування випромінюючих станів локалізованих екситонів в активованих кристалах CsI . На відміну від кристалів CsI:Na і CsI:CO_3 , в яких донорно-акцепторні пари розпадаються шляхом тунелювання електрона з основного рівня Na^0 або F-центра забарвлення на

збуджений рівень V_k -центра, заселення випромінюючих станів Tl^+ -локалізованих екситонів здійснюється шляхом розпаду донорно-акцепторних пар $[(Tl^0)^* V_k]$, в яких атом талію знаходиться у збудженому стані с заселеним ψ -підрівнем $6^2P_{3/2}$ стану Tl^0 центра. Експоненціальний характер та відносно велика тривалість стадії спаду активаторної люмінесценції ($t = 700$ нс при кімнатній температурі) визначаються часом життя Tl^0 -центра в метастабільному збудженому стані, а синхронне по всьому спектру пострадіаційне наростання та спад інтенсивності обумовлені участю в люмінесцентному процесі домішкової зони провідності, сформованої всередині забороненої зони верхнім χ -підрівнем $6^2P_{3/2}$ збудженого стану Tl^0 центра.

3. Значний прогрес у розумінні спектрально-кінетичних властивостей активаторної люмінесценції досягнуто завдяки тому, що дослідження методом спектроскопії з часовим розділенням проводилися для концентраційного ряду зразків CsI:Tl, в яких концентрація активатора варіювалася від 10^{-5} % до максимально можливої концентрації в твердому розчині активатор - кристал. Це дозволило встановити, що добре відоме явище інерційного пострадіаційного розгоряння радіолюмінесценції сцинтилятора CsI:Tl при кімнатній температурі обумовлено рекомбінацією з Tl^0 -центрами рухомих V_k -центрів, які вивільняються в результаті термічної дисоціації V_{kA} -центрів. У даній роботі вперше виявлена низькотемпературна стадія (при $T > 90$ K) пострадіаційного розгоряння катодолюмінесценції кристалів CsI:Tl, пов'язана з термічно-активованим рухом V_k -центрів. Ця стадія спостерігається виключно в кінетиці люмінесценції кристалів з низьким вмістом активатора, що не перевершує 0,003 мас% в умовах, коли відстань між іонами талію перевищує подвійну довжину пробігу зонної дірки до її автолокалізації.

4. Встановлено механізм радіаційного забарвлення кристалів CsI:Tl, який обговорюється в термінах моделі двох типів довгоживучих активаторних центрів забарвлення, що являють собою домішково-вакансійні диполі $Tl^0 v_a^+$ і $Tl^{2+} v_c^-$, в яких електронний Tl^0 і дірковий Tl^{2+} -центри забарвлення розташовані поруч з аніонною v_a^+ і катіонною v_c^- -вакансією, відповідно. Доказано, що сцинтиляційний процес в радіаційно-забарвленому кристалі CsI:Tl включає в себе стадію переносу електрона з ψ -підрівня метастабільного $6^2P_{3/2}$ -стану Tl^0 -центра на збуджений рівень Tl^{2+} -іона в складі $Tl^{2+} v_c^-$ -центра забарвлення, що призводить до довгохвильового зсуву та деякого збільшення тривалості сцинтиляцій. Показано, що причиною деградації виходу сцинтиляцій є випромінювальний перенос енергії від Tl^+ до $Tl^0 v_a^+$ -центрів, свічення яких погашено при температурах, що перевершують 200 K.

5. Запропоновано модель механізму радіолюмінесценції кристала CsI:CO₃, відповідно до якої стадія пострадіаційного розгоряння активаторної люмінесценції обумовлена термічно-активованим процесом утворення CO₃²⁻-пертурбованих екситонів в результаті тунелювання електрона з F-центрів на рівні сусідніх V_k -центрів, що виникають в результаті відновлення CO₃⁻-радикалів, утворених при опроміненні, до CO₃²⁻-іонів. Існування двох смуг у спектрі активаторної люмінесценції обумовлено різновіддаленістю двох типів випромінюючих диполів $[F, V_k]$ від CO₃²⁻-іона, а однакова тривалість експоненціального загасання окремих смуг визначається рівністю відстаней між F і V_k -центром в диполях обох типів.

6. Експериментально виявлений факт того, що присутність карбонат-іонів у кристалі CsI викликає скорочення часу загасання його власної люмінесценції при кімнатній температурі, дозволив запропонувати гіпотезу про походження експоненціальних компонентів спаду швидко загасаючої смуги люмінесценції з максимумом 4,1 еВ. Скорочення часу загасання з ростом температури супроводжується збільшенням дистанції між електронним і ядерним компонентами АЛЭ в бік розділення на F і H-центри. Відсутність повільного компонента в спаді власної люмінесценції 4,1 еВ кристала CsI:CO₃ можна вважати обумовленою пригніченням процесу утворення відповідальних за цю стадію АЛЕ за рахунок дії на них кулонівських сил з боку домішково-вакансійних диполів [CO₃²⁻ - v_a⁺].

7. У результаті досліджень спектрально-кінетичних властивостей люмінесценції активаторних центрів в кристалах CsI:Eu з різним вмістом активатора було встановлено, що смуги люмінесценції з максимумами 2,69, 2,78 і 2,67 еВ з різною кінетикою загасання обумовлені внутрішньоцентровими переходами Eu²⁺-іонів в мономерах (Eu²⁺-v_c⁻), димерах 2(Eu²⁺-v_c⁻) и тримерах 3(Eu²⁺-v_c⁻) домішково-вакансійних диполів. Виявлено, що постійна часу загасання люмінесценції тримерів монотонно збільшується з температурою від 0,85 мкс при 78 К до 1,6 мкс при 380 К. Аномальний хід температурної залежності інтерпретується в термінах обмінного резонансу в тримері, що має форму замкнутого шестикутника, в якому енергія передається від збудженого до незбудженого диполу, відстань між якими збільшується з температурою через температурне розширення кристала. Доказано, що перенос енергії від ґратки до активаторних центрів свічення в кристалах CsI:Eu відбувається за рахунок випромінювального переносу енергії від АЛЕ до Tl⁺-центрів, що робить кристал CsI:Eu малоефективним сцинтилятором.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ РОБІТ

1. Kinetic properties of infrared and visible luminescence induced by electron beam in CsI:Tl crystal / V. Yakovlev, L. Trefilova // Journal of Luminescence. –2020. –V. 223. 117183: 1-6 . Q2
2. Time-resolved optical spectroscopy of CsI(Tl) crystals by pulsed electron beam irradiation / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Meleshko // Journal of Luminescence. – 2009. –V. 129. –P. 790-796. Q2
3. Electron thermalization and trapping rates in pure and doped alkali and alkaline-earth iodide crystals studied by picosecond optical absorption / K.B. Ucer, G. Bizarri, A. Burger, A. Gektin, L. Trefilova, R.T. Williams // Physical Review B. –2014. –V. 89 – P. 165112:1-19 . Q1
4. Nonlinear quenching of densely excited states in wide-gap solids / J.Q. Grim, K.B. Ucer, A. Burger, P. Bhattacharya, E. Tupitsyn, E. Rowe, V.M. Buliga, L. Trefilova, A. Gektin, G.A. Bizarri, W.W. Moses, R.T. Williams. // Physical Review B. –2013. –V. 87. –P. 125117: 1-19 Q1
5. Luminescence response of CsI:Na to electron pulse irradiation / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, Yu. Ganja // Radiation Measurements. –2013. –V. 51-52. –P. 13-17. Q2

6. Short-living absorption and emission of CsI(Na) / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Meleshko Yu. Ganja // *Journal of Luminescence*. –2011. –V. 131. –P. 2579–2581. Q2
7. Время-разрешенная оптическая спектроскопия кристаллов CsI(Na) при импульсном облучении электронным пучком / В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, А.А. Мелешко, Ю.С. Ганжа // *Известия ВУЗов. Физика*. –2011. –V.54, №1/3. –P. 339-343. Q3
8. Особенности сцинтилляционного процесса в кристаллах CsI с различным содержанием Na при импульсном электронном облучении / В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, А.А.Мелешко, Ю.С. Ганжа // *Известия ВУЗов. Физика*. –2011. №11/3. –P. 355-362. Q3
9. Time-resolved spectroscopy of CsI(CO₃) scintillator / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Lebedinsky, Z. Daulet, I. Dubtsov // *Journal of Luminescence*. –2016. –V. 173. –P. 34–37. Q2
10. Peculiarities of intrinsic luminescence excited by pulsed electron beam in CsI and CsI:CO₃ / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Lebedynskiy, A. Karnaukhova, V. Alekseev // *Journal of Luminescence*. –2017. –V. 190. –P. 267–271. Q2
11. Synthesis and properties of nanocrystalline CsI / S.O. Klimonsky, K.F. Sheberstov, A.E. Goldt, A.S. Sinitsky, V.Y. Yakovlev, L.N. Trefilova // *Inorganic Materials*. – 2011. –V.47, №9. –P.1033-1038. Q3(1)
12. Charge transfer processes in CsI:Tl using near-UV light / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Meleshko, V. Alekseev, N. Kosinov // *Journal of Luminescence*. –2014. –V.155. –P. 79–83. Q2
13. Time-resolved luminescence spectroscopy study of CsI:Eu crystal / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, N. Ovcharenko, E. Kisil // *Functional Materials*. –2013. –V. 20. –P. 451-456. Q3
14. Intracenter processes induced by electron beam and 337 nm laser light in CsI:Tl / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, A. Shpilinskaya // *Functional materials*. – 2019. –V. 26, №3. –P. 454-461. Q4
15. Energy transfer mechanism in CsI:Eu crystal / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, N. Ovcharenko // *Journal of Luminescence*. –2014. –V.148. –P. 274-276. Q2
16. Luminescence of $\text{Eu}^{2+}-\text{v}_\text{c}^-$ dipoles and their associates in CsI:Eu crystals / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Meleshko, N. Ovcharenko // *Journal of Luminescence*. – 2012. –V.132. –P. 2476-2478. Q2
17. Spectral-kinetics properties of activator emission centers in CsI:Eu / V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, N. Ovcharenko // *Journal of Luminescence*. – 2013. –V.144. –P. 146-148. Q2
18. Время-разрешенная люминесцентная спектроскопия кристаллов CsI:Eu²⁺ / В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, А.А. Мелешко // *Известия ВУЗов. Физика*. –2012. –V.55, №6/2. –P. 163-168. Q3
19. Time-resolved A_x-luminescence of NaI:Tl under electron pulse irradiation / V. Yakovlev, L. Trefilova, V. Alekseev, V. Krasnov // *Functional materials*. –2016. –V.23, №4. –P.540-545. Q3
20. Scintillation and mechanical properties of CsI(Tl,Br) crystals pulled from melt / B.G. Zaslavsky, S.I. Vasetsky, A.M. Kudin, V.Yu. Gres', L.N. Shpilinskaya (Trefilova),

- T.A. Charkina, L.V. Kovaleva, A.I. Mitichkin, A.N. Boyarintsev, S.Yu. Sumarokov // Journal of Crystal Growth. –2001. –V. 222. –P.751-754. Q1
21. Color centers in heavily irradiated CsI(Tl) crystals / V.Yakovlev, A.Meleshko, L.Trefilova. // Journal of Luminescence. –2008. –V. 128. –P. 1447-1453. Q2
 22. Influence of color centers on the luminescent response of radiation-damaged CsI:Tl crystal / V. Yakovlev, L. Trefilova, V Alekseev, A. Karnaukhova, A. Shpylynska, A. Lebedynskiy, O. Tarakhno // Functional materials. –2018. –V. 25, №2. –P.13-20. Q3
 23. Recombination luminescence of CsI(Tl) under electron pulse irradiation / L. Trefilova, V. Yakovlev, A. Meleshko, N. Kosinov // Radiation Measurements. –2010. –V. 45, № 3-6. –P.328-330. Q2
 24. Picosecond studies of transient absorption induced by bandgap excitation of CsI and CsI:Tl at room temperature / R.T. Williams, K.B. Ucer, J.Q. Grim, K.C. Lipke, L.M. Trefilova, W.W. Moses // IEEE Transactions on Nuclear Science. –2010. –V. 57, № 3. –P. 1187-1192. Q1
 25. Concentration dependence of the light yield and energy resolution of NaI(Tl) and CsI(Tl) Crystals excited by gamma, soft x-rays and alpha particles / L.N. Trefilova, A.M. Kudin, L.V. Kovaleva, B.G. Zaslavsky, D.I. Zosim, S.K. Bondarenko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2002. –V.486. –P.474–481. Q2
 26. Короткоживущие центры окраски и люминесценции в кристаллах CsI(Tl) / А.А. Мелешко, Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев // Известия ВУЗов. Физика. –2009. № 12/3. –С. 215-222. Q3
 27. Factors which define the α/γ ratio in CsI:Tl crystals / A.M. Kudin, E.P. Sysoeva, E.V. Sysoeva, L.N. Trefilova, D.I. Zosim // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2005. –V.537. –P.105-112. Q1
 28. Природа процессов люминесценции в CsI(Tl) при возбуждении импульсным электронным пучком / В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, А.А. Мелешко, Ю.С. Ганжа // Известия ВУЗов. Физика. –2009. № 8/2. –С. 235 - 238. Q3
 29. Functional possibilities of organosilicon coatings on the surface of CsI-based scintillators / L.A. Andryustchenko, A.M. Kudin, V.I. Goriletsky, B.G. Zaslavsky, D.I. Zosim, T.A. Charkina , L.N. Trefilova , D. Renker, S. Ritt , D.A. Mzavia // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2002. –V. 486. –P.40–47. Q2
 30. Искажения спектров фотолюминесценции побочным излучением и способы его устранения / В.А. Штительман, И.Н. Дубцов, Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев // Аспекты сцинтилляционной техники Харьков: “ИСМА”. –2017, –С. 161-166.
 31. Импульсная фотолюминесценция γ -окрашенных кристаллов CsI(Tl) / А.А. Мелешко, Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев // Известия ВУЗов. Физика. –2009. № 12/3. –С.211-214. Q3
 32. Peculiarity of energy transfer in irradiated Cs(Tl) / L. Trefilova, B. Grinyov, V. Alekseev, I. Golub, V. Yakovlev, A. Meleshko // Известия ВУЗов. Физика. –2006. №10. –P. 141-144. Q4

33. Radiation defects creation in CsI(Tl) crystals and their luminescence properties / L.N. Trefilova, T.Charkina, A.Kudin, N.Kosinov, L.Kovaleva, A.Mitichkin // *Journal of Luminescence*. –2003. –V.102-103. –P. 543-550. Q1
34. The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation / L. Trefilova, B. Grinyov, V. Alekseev, I. Golub, V. Yakovlev, A. Meleshko // *Radiation Measurements*. –2007. – V. 42. –P. 839 - 842. Q2
35. Resonant interaction of defects in irradiated CsI(Tl) crystals / V. Alekseev, I. Golub, M. Grinberg, B. Grinyov, A. Kornilo, A. Meleshko, L. Trefilova, V. Yakovlev // *Optical Materials*. –2008. – V. 30 . –P. 711-713.
36. Photo- and Radiation-Stimulated Processes in CsI(Tl) Crystals / L. Trefilova, B. Grinyov, V. Alekseev, A. Mitichkin, V.Yu. Yakovlev, A. Meleshko // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. –2008. –V. 55, №. 3. – P. 1263-1269. Q1
37. Б. Гринев, Л. Трефилова, А. Кудин, В. Алексеев, Н. Овчаренко, А. Шпилинская, В.Яковлев, А. Мелешко Роль активатора в образовании радиационных дефектов, ответственных за послесвечение CsI(Tl). // *Известия ВУЗов. Физика*. –2009. № 8/2. –С. 34-37. Q3
38. Peculiarity of energy transfer in irradiated CsI(Tl) Crystal / L. Trefilova, B. Grinyov, V. Alekseev, I. Golub, V. Yakovlev, A. Meleshko // *Proceeding of 13 international conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials*. –Tomsk, Russia, 10-15 September, 2006. –P. 141-144.
39. Радиационные дефекты в кристаллах CsI:Tl и их влияние на сцинтиляционный процесс / Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев, В.Д. Алексеев, А.М. Лебединский, А.Л. Шпилинская, А.Н. Карнаухова, Е.В. Тарахно // *Проблемы надзвичайних ситуацій*. –2019. – № 2. –С. 187-211.
40. Роль примеси карбоната в снижении фото- и радиационной стойкости кристаллов CsI(Tl) / Б.В. Гринев, Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев, А.И. Митичкин, В.Д. Алексеев, Н.В. Овчаренко, А.А. Мелешко // *Известия ВУЗов. Физика*. –2008. №11/2. –С.153-160. Q3
41. Picosecond laser studies of lifetime and yield as function of high excitation density in CsI and CsI:Tl / K.B. Ucer, R.T. Williams, K.C. Lipke, L. Trefilova, A.N. Vasil'ev, W.W. Moses // *Book of Abstracts of the 10th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their Industrial application SCINT-2009*. –Lotte Hotel Jeju, Korea, 2009. –P.45.
42. Time-resolved spectroscopy of CsI(Tl) Crystals under pulse electron excitation / V. Yu. Yakovlev, A. Meleshko, L. Trefilova // *Book of Abstracts of European Conference on Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation "Lumdetr-7"*. –Krakow, Poland, July 12-17, 2009. –P. 46.
43. Concentration dependence of the light yield and energy resolution of NaI(Tl) and CsI(Tl) Crystals excited by gamma, soft x-rays and alpha particles / L.N. Trefilova, A.M. Kudin, L.V. Kovaleva, B.G. Zaslavsky, D.I. Zosim, S.K. Bondarenko // *Book of Abstracts of the 6th International conference on inorganic scintillators and their industrial application SCINT-6*. –Chaminix, France, September 16-21, 2001. SM-P_26.
44. Known and new scintillation materials on a base of CsI:Tl crystal / A.M. Kudin, Yu.A. Borodenko, A.V. Kolesnikov, B.G. Zaslavsky, A.I. Mitichkin, A.L. Shpilinskaja, L.N.

- Trefilova // Book of Abstracts of the 10th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their Industrial application SCINT-2009. –Lotte Hotel Jeju, Korea, 2009. –P.79.
45. Природа сцинтилляций и послесвечения, возбуждаемых в кристалле CsI(Tl) при 80К / В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, В.Д. Алексеев, А.Н. Мелешко // Сборник тезисов международной конференции Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии “ИСМАРТ-2008” –Харьков, Украина, 16-21 ноября 2008. –С.126.
 46. Фотоиндуцированные процессы с переносом заряда в сцинтилляционных кристаллах CsI(Tl) / В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, А.А. Мелешко // Тезисы лекций и докладов международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. –т.б. “Песчанка”, Россия, 16-22 июля, 2012. –С.174-175.
 47. Possible ways to suppress an afterglow in CsI:Tl and NaI:Tl scintillators / A.M. Kudin, Yu.A. Borodenko, Yu.S. Kozmin, N.V. Ovcharenko, A.L. Shpilinskaja, L.N. Trefilova // Book of Abstracts of the 10th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their Industrial application SCINT-2009. –Lotte Hotel Jeju, Korea, 2009. –P.83.
 48. Transformation of defect arising in CsI(Tl) under daylight / B. Grinyov, L. Trefilova, L. Kovaleva, N. Kosinov // Book of Abstracts of International conference on defects in insulating materials ICDIM-2004. –Riga, Latvia. July 11-16, 2004. –P.103
 49. The dependent on temperature transformation of the radiation defect emission in CsI(Tl) crystals / V. Alekseev, O. Shpylynska, A. Kornlyo, M. Grindberg, L. Trefilova // Book of Abstracts of the 8 Int. Conf. on Inorganic scintillators and their Industrial application SCINT-2005. –Alushta, Ukraine, 2005. –P.152.
 50. Механизм образования радиационных дефектов в сильно-облученном кристалле CsI(Tl) и их роль в сцинтилляционном процессе / В.Д.Алексеев, Б.В. Гринев, А.Н. Мелешко, Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев // Сборник тезисов международной конференции Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии “ИСМАРТ-2012”. –Дубна, Россия, 19-23 ноября, 2012. –С.43.
 51. The reason of the scintillation efficiency decrease of Cs(Tl) crystals exposed to the high-dosed radiation / B. Grinyov, L. Trefilova, V. Alekseev, I. Golub, V. Yakovlev, A. Meleshko // Book of Abstracts of European Conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation “Lumdetr-6”. –Lviv, Ukraine, June 19-23, 2006. –P. 188.
 52. Radiation-induced luminescence centers in CsI(Tl) crystals / B. Grinev, L. Trefilova, T. Charkina, N. Kosinov, A. Mitichkin, O. Shpylynska // Book of Abstracts of European Conference on Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation “Lumdetr-5”. –Prague, Czech. Republic, September 1-5, 2003. –P. 164.
 53. Resonant interaction of defects in the irradiated CsI(Tl) crystals / V. Alekseev, I.Golub, M. Grinberg, B. Grinyov, A. Kornlyo, A. Meleshko, L. Trefilova, V. Yakovlev // International workshop on advanced spectroscopy and optical materials. –Gdansk, Poland, June 11-14, 2006. –P. 45.
 54. Radiation defects creation in CsI(Tl) crystals and their luminescence properties / L.N. Trefilova, T.Charkina, A.Kudin, N.Kosinov, L.Kovaleva, A.Mitichkin // Book of

- Abstracts of International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter "ICL'02". –Budapest, Hungary, August 24-29, 2002. –P.35.
55. Coloration mechanism of CsI(Tl) under irradiation / V.D. Alekseev, L.N. Trefilova, V.Yu. Yakovlev, A.A. Meleshko, T.A. Charkina // Abstract Book of 3rd International congress on radiation physics and chemistry of condensed matter, high current electronics and modification of materials with particle beams and plasma flows. – Tomsk, Russia, September 17-21, 2012. –P. 10-11.
 56. Radiation coloration mechanism of CsI:Tl / V. Alekseev, V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova // Book of Abstracts of scientific and technical conference for young scientists "Luminescent processes in condensed state of matter". –Kharkov, Ukraine, November 18-22, 2013, –P. 42.
 57. Люминесценция Tl^{2+} v_c^- дырочных центров окраски в радиационно-окрашенных кристаллах CsI(Tl) / Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев, В.Д. Алексеев, А.А. Мелешко / Тезисы лекций и докладов международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. –т.б. "Песчанка", Россия, 16-22 июля, 2012, –С.154-155.
 58. Radiation hardness of large dimension CsI crystals / A.M. Kudin, L.N. Trefilova, T.A. Charkina, V.I. Goriletsky, V.I. Sumin, L.N. Trefilova, A.A. Lednev // Book of Abstracts of the 6th International conference on inorganic scintillators and their industrial application SCINT-6. –Chaminix, France, September 16-21, 2001, RD-P_04.
 59. Induced by irradiation color centers and their effect on the scintillation process in CsI:Tl / V. Alekseev, V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, A. Mitichkin // Book of Abstracts of International conference "Advanced scintillation materials". – Kharkov, Ukraine, September 23-27, 2013. –P. 75.
 60. Влияние электротермической обработки на радиационную стойкость кристаллов CsI(Tl,CO₃) / В.Д.Алексеев, Л.Н. Трефилова // Книга тезисов школы-семинара "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения". – Харьков, 10-13 сентября, 2017, –С. 15.
 61. Активаторные центры свечения в кристаллах CsI:Eu / Н.В Овчаренко, В.Ю. Яковлев, Л.Н. Трефилова, А.Н. Карнаухова // Тезисы докладов Международного симпозиума "Физика кристаллов 2013" . –Москва. Россия, 28 октября - 2 ноября, 2013. –С. 272.
 62. Activator emission centers and energy transfer in CsI:Eu. / N. Ovcharenko, V. Yakovlev, L. Trefilova, A. Karnaukhova, E. Kisil // Book of Abstracts of International conference "Advanced scintillation materials". – Kharkov, Ukraine, September 23-27, 2013. –P. 76.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- 1*. The optical properties of thallium-like impurities in alkali-halide crystals / A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Vilianni, M.P. Fontana // Advances in Physics. –1983. –V. 32, № 6. –P. 823-905.
- 2*. Механизм внутреннего фотоэффекта в щелочно-галогидных кристаллах при возбуждении примеси / В.В. Пологрудов, Е.Н.Карнаухов // ФТТ – 1985. – Т. 27, №5. –С. 1380-1386

- 3*. Peculiarities of the triplet relaxed excited-state structure and luminescence of a CsI:Tl crystal / V Nagirnyi, A Stolovich, S Zazubovich, V Zepelin, E Mihokova, M Nikl, G P Pazzi, L Salvini // J. Phys.: Condens. Matter. –1995. –V. 7. – P. 3637-3653.
- 4*. Theory of the energy levels of donor-acceptor pairs/ F.E. Williams / J. Phys. Chem. Solids –1960. –V. 12, No (3–4) – P. 265-275.
- 5*. Decay kinetics of CsI:Tl luminescence excited in A absorption band / M. Nikl, J. Hlinka, E. Mihokova, K. Polak. // Phil. Mag B –1993.–V. 67, No. 5 – P. 627-649.
- 6*. Origin of the 4.1-eV luminescence in pure CsI scintillator / H. Nishimura, M. Sakata, T. Tsujimoto, M. Nakayama // Phys. Rev. B –1995. –V. 51.– P. 2167-2172.
- 7*. Агрегация центров Eu^{2+} в щелочно-галогидных кристаллах, активированных европием / В.П.Савельев, В.П.Авдонин, Л.Д.Дугарова В.П., А.П. Недашковский, Б.Т. Плаченков // ФТТ. – 1974. - Т. 16, № 4 – С. 1090 -1093.

АНОТАЦІЯ

Трефілова Л.М. Закономірності радіаційного утворення короткоживучих центрів забарвлення і люмінесценції в сцинтиляційних кристалах на основі CsI. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків.– Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2021.

Використовуючи методи люмінесцентної та абсорбційної спектроскопії з високим часовим розділенням в дисертації досліджені механізми формування імпульсів люмінесценції при збудженні кристалів CsI(A) ($A \equiv \text{Ti}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$) імпульсними пучками прискорених електронів і лазерного випромінювання нано- та фемтосекундної тривалості. Побудована концепція про найважливішу роль у люмінесцентному процесі донорно-акцепторних диполів $[\text{Ti}^0\text{V}_k]$, $[\text{Na}^0\text{V}_k]$ и $[\text{F}, \text{CO}_3^-]$, відповідно. Показано, що спектрально-кінетичні властивості активаторної люмінесценції визначаються специфікою розпаду диполів з утворенням двох типів екситонів локалізованих біля активатора, що відрізняються положенням двогалоїдного діркового ядра по відношенню до катіон-заміщуючого (Ti^+ або Na^+) або аніон-заміщуючого (CO_3^{2-}) іона активатора. Розширені уявлення про механізм формування випромінюючих станів локалізованих екситонів в активованих кристалах CsI.

Ключові слова: кристал йодиду цезію, активаторна люмінесценція, кінетика загасання, двогалоїдний екситон.

АННОТАЦИЯ

Трефилова Л.Н. Закономерности радиационного образования короткоживущих центров окраски и люминесценции в сцинтилляционных кристаллах на основе CsI. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков.- Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2021.

В диссертации с использованием методов люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с высоким временным разрешением исследованы механизмы формирования импульсов люминесценции, возбуждаемой в сцинтилляционных кристаллах CsI(A) ($A \equiv \text{Ti}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$) импульсными пучками ускоренных электронов и лазерного излучения нано- и фемтосекундной длительности. Построена концепция о важнейшей роли в люминесцентном процессе создаваемых радиацией донорно-акцепторных диполей $[\text{Ti}^0\text{V}_k]$, $[\text{Na}^0\text{V}_k]$ и $[\text{F}, \text{CO}_3^-]$, в соответствии с которой спектрально-кинетические свойства люминесценции, возбуждаемой ионизирующим излучением, определяются спецификой распада диполей с образованием двух типов околоактиваторных экситонов, различающихся положением двухгалоидного дырочного ядра по отношению к соседнему катион-замещающему (Ti^+ или Na^+) или к анион-замещающему (CO_3^{2-}) иону активатора. Установлено существование внутри запрещенной зоны кристалла CsI:Ti примесной зоны проводимости и выявлена ее роль в люминесцентном процессе. Развита представления о механизме заселения излучающих состояний околоактиваторных экситонов в активированных кристаллах CsI. В отличие от кристаллов CsI:Na и CsI:CO₃, в которых распад донорно-акцепторных диполей происходит путем туннелирования электрона с основного уровня электронного Na⁰ или F-центра на уровни V_k центров окраски, основным механизмом заселения излучающих уровней центров свечения при температурах вблизи комнатной в кристаллах CsI:Ti является заброс электронов с ψ -подуровня Ti⁰-центров в примесную зону проводимости в ходе создания $[\text{Ti}^0\text{V}_k]$ комплексов при рекомбинации подвижных V_k с Ti⁰-центрами.

Показано, что длительность затухания активаторной люминесценции при комнатной температуре в кристаллах CsI:Na и CsI:CO₃ определяется вероятностью туннелирования в парах $[\text{Na}^0\text{V}_k]$ и $[\text{F}, \text{CO}_3^-]$, а в кристаллах CsI:Ti – временем жизни Ti⁰ центра в метастабильном возбужденном состоянии в составе диполя $[\text{Ti}^0\text{V}_k]$.

Ключевые слова: кристаллы иодида цезия, активаторная люминесценция, кинетика затухания, двухгалоидные экситоны.

ABSTRACT

Trefilova L.N. Regularities of radiation formation of short-lived color centers and luminescence in scintillation crystals based on CsI. – Manuscript.

The thesis for the degree of Doctor of Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 - Physics of Semiconductors and Dielectrics. - Institute of Single Crystals of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

Systematically investigated are the processes of the formation of luminescent response to the action of short pulses of accelerated electrons and emission laser in the scintillation crystals CsI(A) ($A \equiv \text{Ti}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$). The concept of the key role of the radiation-induced donor-acceptor dipoles $[\text{Ti}^0\text{V}_k]$, $[\text{Na}^0\text{V}_k]$ and $[\text{F}, \text{CO}_3^-]$, respectively, in the luminescence process, is proposed. The spectral and kinetic properties of luminescence excited by ionizing radiation are defined by a specific character of decay of the dipoles followed by the formation of two types of near-activator excitons which differ in the position of two-halide hole nucleus with respect to the neighboring cation- (Ti^+ or Na^+) or anion- (CO_3^{2-}) substituting activator ion. The knowledge of the mechanism of population

of radiative states for near-activator excitons in activated CsI crystals, is extended. In contrast to CsI:Na and CsI:CO₃ crystals in which decay of donor-acceptor pairs occurs by electron tunneling from the ground level of the electron Na⁰ or F⁻ (color) center, the population of radiative states of singlet Tl⁺-localized excitons is realized due to disintegration of donor-acceptor pairs in which thallium atom is present in excited metastable state, that defines a relatively longer duration of activator luminescence decay in CsI:Tl

Keywords: cesium iodide crystals, activator luminescence, decay kinetics, two-halide exciton.