

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 8D05301- «Физика»

Маратовой Аиды Гафуркызы

Особенности спектроскопических свойств монокристаллов CsI, RbI, KI и KCl при понижении симметрии решетки

Актуальность темы.

На базе щелочногалогидных кристаллов (ЩГК) установлены фундаментальные закономерности эволюции электронных возбуждений (ЭВ) в анионной подрешетке: при их создании, миграции, автолокализации и дальнейшей излучательной (σ - и π -люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ)) и безызлучательной релаксации (распад на первичные радиационные дефекты – F , H и α , I). Понижение симметрии решетки возможно за счет локальных нарушений кристаллической решетки, достигаемых: путем введения примесей различного размера и заряда, дислокаций, вакансионных дефектов, а также пластической и упругой деформации.

Предраспадное состояние АЛЭ, ядром которого является молекулярное образование (X_2^-), очень чувствительно к изменениям симметрии окружающих кристаллообразующих частиц, приводящих к понижению симметрии решетки ЩГК.

Согласно устоявшимся представлениям, в зависимости от смещения центров масс электронной и дырочной подсистем X_2^- -квазимолекулы, собственную люминесценцию ЩГК можно отнести к трем различным конфигурациям АЛЭ: тип I (on-center), тип II (weak off-center) и тип III (strong off-center).

При понижении симметрии решетки посредством деформации можно модифицировать свойства ЩГК. Достижимое таким образом увеличение квантового выхода свечения позволяет создавать сцинтилляционные детекторы на их основе, а усиление эффективности радиационного дефектообразования позволяет применять ЩГК в качестве дозиметрических материалов.

В связи с этим, необходимо создать такие условия, при которых у сцинтилляторов на основе ЩГК был бы максимально высокий квантовый выход люминесценции. Одним из таких условий является воздействие одноосной деформации, которая существенно сокращает длину свободного пробега экситонов. При этом резко увеличивается вероятность автолокализации анионных экситонов в регулярных узлах решетки с их последующей излучательной аннигиляцией, в то время как примесная люминесценция будет ослабляться. Исключительность метода применения одноосной деформации состоит в том, что при ней нет передачи энергии электронного возбуждения на примесь.

Воздействие направленной низкотемпературной деформации способствует усилению собственной люминесценции ЩГК, что, в свою очередь способствует разработке технологии получения современных широкощелевых материалов с заданными сцинтилляционными характеристиками.

Как известно, пластическая деформация ЩГК приводит к обратимым и необратимым процессам, в результате которых в кристалле создаются разнообразные деформационные дефекты. При пластической деформации ЩГК в процессе взаимодействия дислокаций, для сохранения электронейтральности кристалла, рождаются дивакансии. Примесные и вакансионные дефекты при пластической деформации играют роль ловушек для стабилизации галогенных радиационных дефектов, в результате чего растет эффективность создания X_3^- -центров при парной ассоциации междоузельных атомов вблизи дивакансий.

Низкотемпературная упругая одноосная деформация не создает вакансионные дефекты, а только изменяет параметры решетки. Вместе с тем, деформация существенно влияет на процесс излучательной аннигиляции экситонов в ЩГК, которая зависит от симметричности расположения элементов дырочной компоненты экситона (X_2^-).

Кристаллы CsI, RbI, KI и KCl были целенаправленно выбраны в качестве объектов исследования. С одной стороны, это хорошо изученные кристаллы, для которых весьма детально проанализированы основные закономерности релаксации ЭВ. С другой стороны, кристаллы существенно различаются по многим свойствам, в том числе, по эффективности миграции ЭВ, эффективности создания деформационных дефектов, чувствительности к воздействию радиации и т.д. При температуре 80 К, соответствующей нашим экспериментальным возможностям, существенно различается длина свободного пробега анионных экситонов до автолокализации в ряде кристаллов CsI (350 a , a – постоянная решетки) → KI (235 a) → RbI (150 a) → KCl (2 a), что крайне важно для одновременного исследования люминесцентных свойств и эффективности формирования радиационных дефектов в ЩГК.

В ряде кристаллов RbI→KI→CsI длина свободного пробега экситонов увеличивается, благодаря чему увеличивается и вероятность их участия в люминесцентных процессах, что особенно важно для выделения собственной люминесценции кристаллов. В кристалле KCl (2 a), созданные радиацией свободные экситоны (СЭ, e^0), безбарьерно автолокализируются в решетке, а люминесценция АЛЭ с максимумом при 2,3 эВ полностью потушена уже к 80 К. В таких кристаллах трудно ожидать усиления интенсивности собственной люминесценции под воздействием низкотемпературной одноосной деформации.

Интенсивность собственной люминесценции экситонной природы должна расти с ростом степени упругой деформации, а интенсивность люминесценции примесной природы, наоборот, будет спадать вплоть до исчезновения. Такое поведение обусловлено ухудшением передача энергии

экситонами на примесь из-за включения механизма их автолокализации в регулярных узлах решетки.

Стимуляция автолокализации экситонов под действием упругой деформации позволяет не только установить собственную природу люминесценции в ЩГК, но и повлиять на конфигурацию формирующихся АЛЭ.

Таким образом, при сделанном выборе объектов исследования (CsI, RbI, KI и KCl) можно будет выявить как особенности излучательной релаксации ЭВ, так и формирования радиационных дефектов, стимулированных низкотемпературной одноосной деформацией.

В этой связи, ключевым научным вопросом, определяющим актуальность выбранной темы, является нахождение способов прямого воздействия на предраспадные состояния АЛЭ, что позволяет целенаправленно управлять эффективностями как люминесцентного канала, так и канала распада АЛЭ с рождением радиационных дефектов.

Целью диссертации является выявление особенностей природы люминесценции, а также механизмов радиационного дефектообразования в кристаллах CsI, RbI, KI и KCl, имеющих пониженную симметрию решетки за счет низкотемпературной одноосной деформации, с применением экспериментальных методов люминесцентной, термоактивационной и абсорбционной спектроскопии.

Для достижения цели были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Синхронизация двух независимых каналов регистрации фотонов для исследования интегральных и спектральных параметров термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и туннельной люминесценции (ТЛ) на основе высокочувствительной цифровой технологии.

2. Исследование природы люминесценции в кристаллах CsI, RbI, KI и KCl, имеющих пониженную симметрии решетки из-за низкотемпературной одноосной деформации, экспериментальными методами люминесцентной и термоактивационной спектроскопии.

3. Исследование механизмов радиационного дефектообразования в кристаллах RbI, KI и KCl при понижении симметрии решетки низкотемпературной одноосной деформацией и с использованием методов абсорбционной спектроскопии.

4. Разработка стехиометрической модели оценки эффективности радиационного дефектообразования на основе размера H -центров в кристаллах RbI, KI, KCl и CsI при приложенной одноосной деформации.

5. Анализ существующих закономерностей релаксации электронных возбуждений в ЩГК, и, на их основе, интерпретация особенностей спектроскопических свойств кристаллов CsI, RbI, KI и KCl при понижении симметрии решетки.

Объект исследования – особенности релаксации электронных возбуждений, заканчивающейся излучательной аннигиляцией (люминесценция) или безызлучательным распадом с формированием

радиационных дефектов в кристаллах CsI, RbI, KI и KCl при понижении симметрии их решетки одноосной низкотемпературной (85 К) деформацией.

Предмет исследования – природа люминесценции и механизмы радиационного дефектообразования в кристаллах CsI, RbI, KI и KCl при понижении симметрии решетки одноосной низкотемпературной (85 К) деформации.

Методы исследования – экспериментальные методы термоактивационной, люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с применением низкотемпературной одноосной деформации, а также прогнозирование эффективности стабилизации *H*-центров путем сопоставления размеров атомов галогена (R_a^0) с размерами междуузлия (R_{\max}) для оценки радиационного дефектообразования в гранецентрированных (типа NaCl) и объемноцентрированных (типа CsCl) кристаллах.

Научная новизна заключается в том, что экспериментальными методами люминесцентной и абсорбционной спектроскопии впервые:

1. Установлено усиление люминесценции АЛЭ с асимметричной конфигурацией (weak off-center) с максимумом при 3,67 эВ и одновременное подавление люминесценции при 4,27 эВ, связанной с АЛЭ с симметричной конфигурацией (on-center), в кристаллах CsI при понижении симметрии решетки низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформацией.

2. Установлена собственная природа E_x -люминесценции в кристаллах RbI (3,1 эВ) и KI (3,05 эВ), что сделано на основании коррелированного роста интенсивности E_x и двух компонентов (σ и π) люминесценциями АЛЭ при росте степени низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформации.

3. В кристаллах RbI и KI под воздействием низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформации обнаружен эффект понижения эффективности создания стабильных радиационных дефектов, который интерпретирован на основе сопоставления размеров междуузельной пустоты и *H*-центра в гранецентрированных (типа NaCl) и объемноцентрированных (типа CsCl) кристаллах.

Практическая значимость. Разработан уникальный способ синхронной регистрации временной и спектральной зависимости интенсивности туннельной люминесценции щелочногалогидных кристаллов (патент на полезную модель № 6563 РК от 22.10.2021).

Получено свидетельство о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом, на цифровую технологию регистрации спектров фотолюминесценции, рентгенолюминесценции, туннельной люминесценции и термостимулированной люминесценции щелочногалогидных кристаллов (№ 12826 от 26.10.2020).

Интеллектуальные продукты исследования релаксации ЭВ в ЩГК при понижении симметрии решетки составляют научную основу для разработки сцинтилляционных детекторов на основе ЩГК. Основным механизмом передачи энергии ионизирующего излучения, поглощенной в ЩГК-сцинтилляторах, на центры люминесценции связан с образованием

экситоноподобных возбуждений, миграция которых к активаторам и приводит к эффективному возбуждению сцинтилляций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальный эффект усиления интенсивности люминесценции при 3,67 эВ АЛЭ с асимметричной конфигурацией (weak off-center) в кристаллах CsI при понижении симметрии решетки низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформацией с одновременным подавлением люминесценции при 4,27 эВ, обусловленной АЛЭ с симметричной конфигурацией (on-center).

2. Экспериментальное подтверждение собственной природы E_x -люминесценции в кристаллах RbI (3,1 эВ) и KI (3,05 эВ), полученное при воздействии на кристалл одноосной упругой деформации и интерпретированное на основе усиления излучательной релаксацией АЛЭ в регулярных узлах решетки при понижении симметрии.

3. Экспериментальный эффект понижения эффективности создания стабильных радиационных дефектов в кристаллах KI и RbI под воздействием низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформации, который интерпретирован на основе сопоставления размеров междоузельной пустоты и H -центра для гранецентрированных (типа NaCl) и объемноцентрированных (типа CsCl) кристаллов.

Достоверность научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационной работе, подтверждается абсолютной согласованностью экспериментальных результатов с фундаментальными положениями физики конденсированного состояния, а также применением способа синхронной регистрации временной и спектральной зависимости интенсивности туннельной люминесценции щелочногалоидных кристаллов (Патент на полезную модель № 6563 РК от 22.10.2021, свидетельства о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом № 12826, 26.10.2020; №12980, 03.11.2020) в сочетании со специальным криостатом, позволяющий деформировать кристаллы при низких температурах (Патенты РК № 14831 от 30.06.2004, № 26141 от 03.08.2012, № 28731 от 19.06.2014).

Основная часть работы была выполнена на базе научного центра «Радиационная физика материалов» Актюбинского регионального университета имени К. Жубанова.

Эксперименты, связанные с оптическим созданием экситонов (5,85 эВ) и электронно-дырочных пар (6,45 эВ,) в кристаллах CsI в ВУФ области спектра выполнены в лаборатории «Физики ионных кристаллов» Института физики Тартуского университета Эстонии. Обсуждения и обработка полученных экспериментальных результатов с последующей интерпретацией проводились на базе данной лаборатории под руководством профессора Луцника А.Ч.

Связь темы с планами научных работ. Диссертационная работа выполнялась в рамках грантового проекта, финансируемого по линии МОН РК «Направленное воздействие на излучательную релаксацию электронных возбуждений с целью улучшения люминесцентных характеристик

функциональных материалов на базе щелочногалоидных кристаллов» ИРН АР08855672 на 2020-2022 годы, а также гранта молодых ученых «Экспериментальные исследования механизмов люминесценции кристаллов KI, RbI и CsI при активации катионами-гомологами и низкотемпературной деформацией» ИРН АР09057911 на 2021-2023 годы.

Апробация работы. Основные результаты исследований были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

– 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020 (Tomsk, Russian Federation, 14-26 September 2020);

– 13th International conference Functional Materials & Nanotechnologies, FMNT 2020 (Vilnius, Lithuania, 23-26 November 2020);

– European Materials Research Society, E-MRS 2021 (France, Lion, 31 May - 3 June 2021);

– 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (12-17 September 2021, Bydgoszcz, Poland).

Публикации. По результатам исследований, изложенных в диссертационной работе, опубликовано 11 научных работ, из них: 4 статей в индексируемых в Science Citation Index Expanded в базе данных Web of Science, и (или) в рецензируемых научных изданиях, имеющих процентиль по CiteScore в базе Scopus не менее 25; 1 патент на полезную модель; 1 свидетельство о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом; 3 статьи в других журналах РК.

Структура и объем диссертации. В соответствии с поставленной целью исследования, задачами и объемом проведенной работы, диссертационная работа содержит введение, пять разделов, заключение, список цитируемой литературы и приложение. Работа состоит из 38 рисунков, 9 таблиц и библиографии из 111 наименований.

Основное содержание диссертации.

Во введении представлена актуальность диссертационной работы и ее основные положения.

Выводы по первому разделу:

Анализ современного состояния природы люминесценции и механизмов образования радиационных дефектов в ЩГК позволяет выявить следующие основные закономерности:

1. Собственная люминесценция и первичные радиационные дефекты в ЩГК рождаются в одном акте при релаксации свободного электронного возбуждения через автолокализованное состояние анионного экситона, предраспадное состояние которого соответствует образованию $X_2^- e^-$.

2. Локально-симметричная зависимость структуры АЛЭ ($X_2^- e^-$) в решетке ЩГК из которой происходит излучательный распад является уникальной базой для доказательства собственной природы люминесценции при воздействии на кристалл низкотемпературной одноосной деформации.

3. Локально-симметричная зависимость структуры АЛЭ ($X_2^- e^-$) в решетке ЩГК, из которой рождаются первичные радиационные дефекты (F , H , α и I -центры), является уникальной базой для исследования механизмов

образования радиационных дефектов при воздействии на кристалл низкотемпературной одноосной деформации.

Для кристаллов KI, RbI, CsI и KCl систематизированы данные о температурной зависимости люминесценции от степени относительной деформации на основании которых установлена область упругого механического напряжения, а также температурная зависимость коэффициента линейного сжатия (расширения) в отсутствие внешнего воздействия.

Выводы по второму разделу:

1. Многофункциональный спектральный комплекс, работающий в режиме счета фотонов, в сочетании со специальным криостатом, где можно осуществлять низкотемпературную одноосную деформацию кристалла, позволяет регистрировать спектры рентгенолюминесценции, туннельной люминесценции, термостимулированной люминесценции, а также временную развертку туннельной люминесценции и интегральной термостимулированной люминесценции.

2. Спектральная область аппаратуры (2,0÷6,0 эВ) полностью соответствует диапазону люминесценции автолокализованных экситонов в ЦГК, находящихся как в регулярных узлах решетки, так и в поле локальной и низкотемпературной деформации.

3. На базе спектрофотометра "Evolution-300" разработана экспериментальная установка по регистрации абсорбционных характеристик кристаллов при воздействии на него одноосной (упругой/пластической) деформации и радиации в широком интервале температур (85-400 К).

4. Разработана оригинальная система получения высокого технического вакуума ($2,66 \cdot 10^{-3}$ Па) в криостате, позволяющем осуществлять деформацию кристаллов при низких температурах (85 К), путем последовательной откачки форвакуумным и адсорбционным насосами, снабженными специальными азотными ловушками для улавливания паров технического масла.

Выводы по третьему разделу:

1. Методами люминесцентной спектроскопии исследованы особенности излучательной релаксации автолокализованных экситонов в кристаллах CsI при понижении симметрии решетки низкотемпературной (83 К) одноосной упругой деформацией ($\epsilon = 0,5 \div 0,7\%$) и обнаружен эффект чувствительности собственной люминесценции (4,27 эВ и 3,67 эВ) к упругой деформации и источникам ионизирующего излучения.

2. Установлено, что рост интенсивности люминесценции упругодеформированных кристаллов CsI происходит за счет усиления люминесценции при 3,67 эВ, обусловленной распадом АЛЭ с асимметричной конфигурацией (weak off-center), при одновременном ослаблении люминесценции при 4,27 эВ, связанной с АЛЭ с симметричной конфигурацией (on-center).

3. Исследование температурной зависимости люминесценции CsI при упругой деформации позволило определить энергию активации ($\Delta_2 = 8$ мэВ)

для перехода между состояниями АЛЭ с on-center (4,27 эВ) и weak off-center (3,67 эВ).

Выводы по четвертому разделу:

1. В отличие от CsI, в кристаллах RbI и KI с пониженной симметрией решетки из-за приложенной при 85 К упругой деформации, экспериментально зарегистрировано усиление полос рентгенолюминесценции: как σ -АЛЭ (максимумы при 3,9 эВ и 4,16 эВ, соответственно) и π -АЛЭ свечений (2,3 эВ и 3,3 эВ), так и так называемого E_x -свечения (3,1 эВ и 3,05 эВ).

2. На основании коррелированного усиления E_x -свечения и двух компонентов (σ и π) люминесценции АЛЭ при росте степени низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформации установлена собственная природа E_x -люминесценции в кристаллах RbI (максимум при 3,1 эВ) и KI (максимум при 3,05 эВ).

3. Метод воздействия на кристалл одноосной упругой деформацией, что увеличивает вероятность автолокализации анионных экситонов в регулярных узлах решетки, позволил решить исторический спорный вопрос о природе E_x -люминесценции в кристаллах RbI (3,1 эВ) и KI (3,05 эВ) в пользу ее принадлежности к собственной люминесценции.

Выводы по пятому разделу:

Используя экспериментальные методы люминесцентной и абсорбционной спектроскопии, а также полуколичественный метод оценки эффективности стабилизации H -центров по сопоставлению размеров атома галогена (R_a^0) и междуузлия (R_{max}) установлены следующие основные закономерности:

1. Одноосная упругая деформация, приложенная к кристаллу при 85 К, уменьшает эффективность создания радиационных дефектов (V_2 - и F -центров) в кристаллах KI и RbI, в то же время, концентрация радиационных дефектов (V_2 -, V_4 - и F -центров) в кристаллах KCl не зависит от степени низкотемпературной одноосной деформации. Снижение эффективности создания стабильных радиационных дефектов в кристаллах KI и RbI объяснено невозможностью размещения H -центров в междуузельных пустотах решетки ($R_a^0 > R_{max}$).

2. Локальная деформация решетки в области нахождения легкого примесного катиона лития (Li) в матрице KCl приводит к росту эффективности создания радиационных дефектов (V_2 - и F -центров) в кристаллах KCl-Li.

3. Пластическая деформация, создающая точечные вакансионные дефекты ($v_a^+ v_c^-$), способствует увеличению эффективности создания анионных радиационных дефектов типа V_2 - и V_4 -центров в чистых кристаллах KCl.

4. Разработан полуколичественный метод оценки эффективности радиационного дефектообразования при одноосной упругой деформации на основе сопоставления размеров H -центров в гранецентрированных (типа NaCl) и объемноцентрированных (типа CsCl) ЩГК.

Проанализирована роль механизма взаимодействия двух междоузельных атомов галогена (H -центров) в радиационное дефектообразование в кристаллах KI, RbI и KCl при понижении симметрии решетки за счет низкотемпературной (85 К) одноосной упругой и пластической деформации, а также локальной деформации (при допировании ионами Li).

В заключении приведены основные результаты:

1. Методом люминесцентной спектроскопии установлено, что рост интенсивности люминесценции упругодеформированных монокристаллов CsI происходит за счет усиления люминесценции при 3,67 эВ, связанной с АЛЭ с асимметричной конфигурацией (weak off-center), при одновременном ослаблении люминесценции при 4,27 эВ, обусловленной излучательным распадом АЛЭ с симметричной конфигурацией (on-center).

2. Исследование температурной зависимости люминесценции кристалла CsI, подвергнутого упругой деформации, позволило определить энергию активации ($\Delta_2 = 8$ мэВ) для перехода между состояниями АЛЭ с on-center и weak off-center конфигурациями.

3. В отличие от CsI, в кристаллах RbI и KI с пониженной симметрией решетки за счет приложенной при 85 К упругой деформации, экспериментально зарегистрировано усиление полос рентгенолюминесценции: как σ -АЛЭ (максимумы при 3,9 эВ и 4,16 эВ, соответственно) и π -АЛЭ свечений (2,3 эВ и 3,3 эВ), так и так называемого E_x -свечения (3,1 эВ и 3,05 эВ).

4. На основании коррелированного усиления E_x -свечения и двух компонентов (σ и π) люминесценции АЛЭ при росте степени низкотемпературной (85 К) одноосной упругой деформации установлена собственная природа E_x -люминесценции в кристаллах RbI (максимум при 3,1 эВ) и KI (3,05 эВ).

5. По регистрации кривых и спектров ТСЛ в кристаллах RbI и KI установлена повышенная концентрация автолокализованных дырок (V_K -центров, пик ТСЛ при 108 К) и F' -центров (105 К), при одновременном ослаблении пика ТСЛ, связанного с трехгалогидными I_3^- -центрами (370-390К), образующимися при парной ассоциации междоузельных атомов галогена.

6. Одноосная упругая деформация, приложенная при 85 К, уменьшает эффективность создания радиационных дефектов (V_2^- и F -центров) в кристаллах KI и RbI, в то время как в кристаллах KCl концентрация радиационных дефектов (V_2^- , V_4^- и F -центров) не зависит от степени низкотемпературной одноосной деформации.

7. Разработан полуколичественный метод оценки эффективности радиационного дефектообразования на основе сопоставления размеров H -центров в границентрированных (типа NaCl) и объемноцентрированных (типа CsCl) ЩГК, подвергнутых одноосной упругой деформации. Снижение эффективности создания стабильных радиационных дефектов в кристаллах

KI и RbI объяснено невозможностью размещения H -центров в междоузельных пустотах решетки ($R_a^0 > R_{\max}$).

8. Локальная (при допировании ионами Li) и пластическая (рост числа $u_a^+ u_c^-$) деформация способствуют увеличению эффективности создания радиационных дефектов (V_2 - и F -центров) в матрице KCl.