

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Киселев Святослав Андреевич

МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ Pr^{3+} ИОНАМИ, ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ
ЭЛЕКТРОНАМИ, НЕЙТРОНАМИ, ПРОТОНАМИ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, **Пустоваров Владимир Алексеевич**

Официальные оппоненты: **Елисеев Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений;

Полисадова Елена Федоровна, доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий;

Спирина Альфия Виликовна, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории квантовой электроники

Защита состоится «05» декабря 2025 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7667>.

Автореферат разослан «_____» 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Легированию неорганических соединений редкоземельными ионами (РЗИ) уделяется значительное внимание из-за потенциального разнообразия спектра применений в различных областях, включая системы детектирования, медицинскую визуализацию, ядерную физику и другие [1]. Люминесцентные свойства РЗИ определяются внутри- и межконфигурационными излучательными переходами. Излучательные переходы $5d - 4f$ в ионе Pr^{3+} в различных матрицах проявляются, когда сильное кристаллическое поле смещает нижнее возбужденное состояние смешанной электронной конфигурации $4f^1 5d^1$ ниже уровня верхнего возбужденного состояния ${}^1\text{S}_0$ основной электронной конфигурации $4f^2$ [2]. В сцинтилляторах на основе фосфатов, боратов и силикатов, легированных ионами Pr^{3+} , обычно наблюдаются три типа излучения: межконфигурационные $d-f$ переходы, расположенные в УФ-диапазоне (250–320 нм), внутриконфигурационные $f-f$ переходы (линии преимущественно в видимом диапазоне спектра) и люминесценция, связанная с дефектами [3]. В сцинтилляционной практике в настоящее время чаще используются примесные ионы Ce^{3+} , но у соединений, легированных ионами Pr^{3+} , наряду с высоким световым выходом наблюдается более короткое время затухания (15–20 нс вместо 30–60 нс у ионов Ce^{3+}) и спектр излучения локализован в более коротковолновой области спектра [4].

Изучение изменений оптических и электрических свойств диэлектрических и полупроводниковых материалов вследствие облучения высокоэнергетическими частицами важно для понимания их потенциального применения. Хотя были проведены обширные исследования оптических свойств неорганических сцинтилляторов, воздействие электронного и корпускулярного излучения на эти материалы остается относительно неисследованным. Кроме того, при перспективном использовании неорганических сцинтилляторов в космосе следует учитывать стабильность их оптических свойств при взаимодействии с потоками

частиц высокой энергии [5]. В большинстве случаев такое излучение вызывает преимущественно негативные эффекты, такие как уменьшение светового выхода, изменения кристаллической структуры и локальная аморфизация при высоких флюенсах. Однако, облучение потоками разных частиц может приводить к перераспределению относительной интенсивности $d-f$ и $f-f$ излучательных переходов, к образованию точечных дефектов, формирующих конкурирующий канал излучательной или безызлучательной релаксации возбужденных состояний примесных ионов.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время существует достаточное число работ, посвященных исследованию спектроскопии ионов Pr^{3+} в различных матрицах. В то же время, обзорные работы, дающие информацию о формировании радиационно-индуцированных дефектов, изменении люминесцентных свойств комплексных оксидов при взаимодействии с высокоэнергетическими потоками частиц в мировой литературе практически отсутствуют. Исследование различного рода взаимодействий корпускулярных излучений с этими материалами позволит расширить представления о модификации свойств эффективных детекторов и конверторов излучений, легированных РЗИ.

Цель и задачи работы

Цель работы – экспериментальное исследование свойств комплексных оксидов, легированных Pr^{3+} ионами, с применением методов люминесцентной спектроскопии, выявление более эффективных соединений с точки зрения практического применения и исследование их свойств после облучения быстрыми электронами, нейtronами в канале ядерного реактора или пучком протонов.

Для достижения цели работы решались следующие **задачи**:

1. Для микрокристаллических порошков KLuP_2O_7 , $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{LuSi}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$, легированных Pr^{3+} ионами, исследовать люминесцентные свойства в широком интервале температур

и энергий возбуждения люминесценции с применением комплекса экспериментальных методик.

2. На основе спектрально-кинетических исследований провести сравнительный анализ характеристик люминесценции ионов Pr^{3+} в данных матрицах.

3. Для наиболее перспективных соединений провести облучение потоками быстрых электронов, протонов, нейtronов. Провести исследование модификаций люминесцентных характеристик после облучения.

4. На основе экспериментальных данных, полученных методами люминесцентной и ЭПР-спектроскопии выявить характерные особенности и последствия взаимодействия потоков частиц с исследуемыми материалами, т. е. пострадиационные эффекты.

Научная новизна

1. Впервые проведено комплексное изучение особенностей люминесцентной спектроскопии иона Pr^{3+} в микрокристаллических соединениях на основе фосфатов, боратов, силикатов.

2. Впервые проведено облучение быстрыми электронами, нейтронами или протонами и исследование пострадиационных эффектов в легированных Pr^{3+} ионами микрокристаллических порошках KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$.

3. Впервые на основе сравнительного анализа данных ФЛ-спектроскопии и низкотемпературной ЭПР-спектроскопии проведена идентификация радиационно-индуцированных дефектов в комплексных фосфатах после их облучения быстрыми нейтронами.

4. Впервые проведен анализ радиационной стойкости исследуемых материалов для их применения в качестве детекторов и конверторов излучений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные данные расширяют представление о люминесцентных характеристиках иона празеодима, выступающего в качестве примеси в ряде фосфатов, боратов и силикатов. Совокупность представленных

результатов об особенностях формирования новых каналов захвата носителей заряда, о формировании дефектов при облучении различными потоками частиц позволяет выявить новые особенности использования широкозонных сцинтилляторов с точки зрения их использования в детектирующих системах.

Методология и методы исследования

Микрокристаллические порошки KLuP_2O_7 , $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, легированные Pr^{3+} ионами, были получены методом твердофазного синтеза и аттестованы в Университете г. Верона (Италия). Микрокристаллические порошки $\text{Na}_3\text{LuSi}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$, легированные Pr^{3+} ионами, были получены методом твердофазного синтеза и аттестованы в Тайюаньском университете технологии (Китай). Для аттестации использовались методы порошковой рентгеновской дифракции и расчеты по методу Ритвельда. Результаты были сопоставлены с данными базы International Centre for Diffraction Data (ICDD), в результате чего было показано соответствие с имеющимися данными рентгеновской дифракции для различных родственных по кристаллической структуре микрокристаллических порошков.

Для исследования люминесцентных свойств материалов были использованы следующие спектроскопические методы: фотолюминесценция при возбуждении в УФ- и видимом спектральном диапазоне в интервале температур 5–500 К, люминесценция при возбуждении рентгеновским излучением, в том числе при использовании импульсного синхротронного излучения, термостимулированная люминесценция, импульсная катодолюминесценция, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

Положения, выносимые на защиту

- Спектрально-кинетические исследования показали, что релаксация ионов Pr^{3+} в исследуемых комплексных оксидах осуществляется тремя путями: межконфигурационными ($5d-4f$) и внутриконфигурационными ($4f-4f$) переходами, а также люминесценцией дефектов. Анализ спектров, наносекундной кинетики затухания, интенсивностей переходов и температурных зависимостей выявил, что

наиболее перспективными материалами для систем детектирования служат фосфаты с содержанием ионов Pr^{3+} до 5 %.

2. Облучение исследуемых фосфатов быстрыми электронами приводит к образованию точечных радиационно-индуцированных дефектов по механизму ударного смещения и разрыва межатомных связей. Пострадиационные эффекты проявляются как в спектрах люминесценции, так и в данных низкотемпературной термоактивационной спектроскопии, эффекты растут пропорционально флюенсу. Выход межконфигурационной $4f^1 5d^1 - 4f^2 \text{Pr}^{3+}$ люминесценции уменьшается за счет безызлучательной передачи энергии радиационно-индуцированным дефектам.

3. Использование протонов или быстрых нейтронов для облучения приводит к эффективному образованию точечных дефектов в фосфатах, аналогично электронному облучению, но дополнительно формируют дефекты более сложной структуры. Методами низкотемпературной ФЛ-спектроскопии показано проявление полос люминесценции дефектов в ближней инфракрасной области. Образование дефектных структур формирует конкурирующий канал релаксации $4f5d$ возбужденных состояний иона Pr^{3+} .

4. На основе сравнительного анализа данных ФЛ-спектроскопии и низкотемпературной спектроскопии электронного парамагнитного резонанса показано, что в комплексных фосфатах после облучения быстрыми электронами и нейtronами образуются стабильные радикалы типа $(\text{PO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_2)^{2-}$, кислородные вакансии и немостиковые атомы кислорода.

Степень достоверности результатов работы определяется использованием аттестованных образцов, прецизионного экспериментального оборудования, современных и независимых аналитических методов обработки экспериментальных данных, корреляцией результатов, полученных разными спектроскопическими методами, соответствием результатам измерений тестовых образцов известным литературным данным.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на международных конференциях и конгрессах: VII, VIII, X Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации – ФТИ-2020, 2021, 2023, (Екатеринбург, Россия), Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (SFR-2020) (Новосибирск, Россия), International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects – EFRE-2020, 2022, (Томск, Россия), 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation – LUMDETR-2021 (Bydgoszcz, Польша), XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions – IFS-2022, (Москва, Россия), II, III Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» – РЕДМЕТ-2022, 2024, (Москва, Россия).

Доклад автора «Luminescence study of KLuP₂O₇ doped with Pr³⁺ ions under different types of excitation» был отмечен лучшим на конференции «ФТИ-2020» (Екатеринбург, Россия). Доклад автора «Defect-related luminescence in KLuP₂O₇ doped with Pr³⁺ ions after irradiation with fast electrons and neutrons» был отмечен дипломом третьей степени за лучший доклад на конференции «EFRE-2022» (Томск, Россия). Доклад автора «Спектроскопия комплексных фосфатов, легированных ионами празеодима» был отмечен лучшим на конференции «РЕДМЕТ-2022» (Москва, Россия). Доклад автора «Luminescence of Pr³⁺ ions and radiation-induced defects in complex inorganic compounds» был отмечен лучшим на конференции «РЕДМЕТ-2024» (Москва, Россия).

Личный вклад автора

Цель работы сформулирована научным руководителем, постановка задач исследования выполнена совместно с научным руководителем. Автором осуществлен полный комплекс спектроскопических измерений люминесценции, выполнены анализ и интерпретация экспериментальных результатов, сформулированы основные выводы. Автор принимал определяющее участие в

подготовке совместных научных публикаций и докладов на конференциях. Измерения с применением синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 выполнены научным руководителем.

Синтез и аттестация исследуемых образцов выполнены в Университете Верона (Италия) в научной группе профессора M. Betinelli, а также в Тайюаньском университете технологии (Китай) Dr. Quifeng Shi. Облучение быстрыми электронами и протонами выполнены к.ф.-м.н. Сарычевым М. Н. Облучение нейтронами выполнено в Объединенном Институте Ядерных Исследований, г. Дубна, н.с. Петровой М. О. Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса выполнено в Институте Химии твердого тела УрО РАН, совместно с к.х.н. Калинкиным М. О.

Диссертационная работа выполнена в рамках базовой части госзадания (проект № FEUZ-2023-0013) и программы развития УрФУ «Приоритет-2030».

Публикации

По теме диссертационной работы автором опубликовано 14 научных публикаций, из них 10 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 9 – в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка основных публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 130 страниц, включая 65 рисунков, 7 таблиц, и библиографический список из 119 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проведенных в рамках подготовки диссертационной работы. Сформулированы цель и задачи исследования. Сформулирована научная новизна, представлены основные

положения, выносимые на защиту, описана апробация работы и отмечен личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор и анализ имеющихся научных данных по теме диссертационного исследования. Приводится обзор литературы и научных работ, посвященных применению ионов Pr^{3+} в качестве примеси в сцинтилляторах для различных применений – в системах детектирования, медицинской томографии и пр. Рассматриваются люминесцентные свойства изучаемых материалов с примесями различных редкоземельных ионов. На основе литературного обзора формулируются цель и конкретные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приводится описание методов синтеза объектов исследования, описание экспериментальных установок и применяемых методик для исследования оптических характеристик объектов.

Поликристаллические образцы KLuP_2O_7 , $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, легированные Pr^{3+} ионами, были синтезированы твердофазным методом и аттестованы методом рентгеновской дифракции в Лаборатории люминесцентных материалов Университета г. Вероны (Италия). Поликристаллические образцы $\text{Na}_3\text{LuSi}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$, легированные Pr^{3+} ионами, были синтезированы твердофазным методом и аттестованы методом рентгеновской дифракции в Тайюаньском университете технологии (Китай). Дифрактограммы исследуемых образцов подтверждают однофазность синтезированных объектов.

Для исследования были использованы следующие спектроскопические методы: фотолюминесценция при возбуждении в УФ- и видимом диапазоне в интервале температур 5–300 К, люминесценция при возбуждении рентгеновским излучением в интервале температур 90–500 К, в том числе при использовании импульсного синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН, низкотемпературная термостимулированная люминесценция, импульсная катодолюминесценция, низкотемпературные измерения спектров электронно-парамагнитного резонанса.

При комнатной температуре регистрировались спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ при возбуждении в УФ-диапазоне (от 3,5 до 5,8 эВ). Возбуждение люминесценции осуществлялось при помощи дейтериевой лампы DDS-400 и двух-призменного монохроматора LOMO DMR-4. Спектры ФЛ регистрировались с помощью двойного монохроматора DMR-4 и фотоумножителя Hamamatsu R6358-10. Низкотемпературные спектры ФЛ (в диапазоне 5–310 К) были измерены на спектрометре HORIBA iXR320 с охлаждаемой ПЗС-камерой и безозоновой 150 Вт Хе-лампой. Использовался высоковакуумный криостат с криоголовкой RDK-20502 (Япония) с системой замкнутого цикла (Cryo Trade Engineering, Москва).

Измерения кинетики затухания и спектров излучения при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением ($E = 3\text{--}60$ кэВ, FWHM ~ 1 нс, частота ~ 8 МГц) проводились на канале № 6 накопителя ВЭПП-3 в Институте ядерной физики им. Будкера (Новосибирск). Использовался стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с субнаносекундным временным разрешением. Система регистрации включала в себя монохроматор SOL Instruments MS2004, оснащенный высокоскоростным диссектором LI-602.

Облучение быстрыми электронами ($E = 10$ МэВ) проводилось на линейном ускорителе УЭЛР-10-10С в УрФУ, Екатеринбург. Чтобы избежать нагрева образцов под действием пучка, была использована существующая конвейерная система с порционными дозами облучения $D = 11$ кГр/круг. Суммарная доза электронного облучения образцов накапливалась в течение 15 и 30 циклов. Облучение образцов протонами с энергией 18 МэВ проводилось на специально разработанном исследовательском канале циклотрона TR-24 УрФУ. Флюенс $\sim 10^{14}$ протонов/ см^2 , расчетная поглощенная доза ~ 235 кГр. Температура образцов во время облучения не превышала ~ 100 °С. Облучение быстрыми нейтронами проводилось в канале ядерного реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований, Дубна. Измерения плотности потока быстрых нейтронов ($E > 1$ МэВ) проводились методом нейтронно-активационного анализа с использованием никелевого спутника. Плотность потока составила

$3 \cdot 10^5$ нейтронов/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), флюенс $7 \cdot 10^{10}$ нейтронов/ см^{-2} . По формуле Бете была выполнена оценка линейных потерь энергии в исследуемых фосфатах.

Спектры ЭПР были измерены в Институте химии твердого тела УрО РАН на спектрометре CMS 8400 при $T = 110$ К в магнитном поле 270–370 мТл, длительность сканирования 180 с.

В третьей главе приведены результаты исследования проявления люминесценции микрокристаллических порошков различными экспериментальными методами. В рамках исследования представлены спектры люминесценции при различных энергиях фотонов и видах возбуждения в широком диапазоне температур.

На рис. 1, (а), представлены результаты люминесцентной спектроскопии при возбуждении рентгеновским излучением (XRL) некоторых исследуемых соединений. Верхний график — XRL KLuP_2O_7 с примесью ионов Pr^{3+} (1%). В спектре преобладают полосы излучения, соответствующие межконфигурационным излучательным переходам $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ в ионе Pr^{3+} . В диапазоне 380–560 нм (2,21–3,26 эВ) наблюдаются широкие слабые полосы люминесценции, связанной с дефектами. Слабые линии излучения, соответствующие внутриконфигурационным переходам $4f^2 \rightarrow 4f^2$, расположены вблизи 490 и 612 нм (2,53 и 2,03 эВ).

Спектр люминесценции $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ в качестве представителя класса боратов, содержит широкие полосы в УФ-диапазоне (270–310 нм) с наносекундным временем затухания, возбуждаемые импульсами синхротронного излучения, связанные с межконфигурационными переходами. Узкие линии в видимой области соответствуют внутриконфигурационным переходам $4f^2 \rightarrow 4f^2$ в ионах Pr^{3+} . Идентификация $f-f$ переходов основана на диаграмме Дике. Набор широких полос излучения в диапазоне ~ 400 –500 нм ассоциируется с люминесценцией дефектов.

Спектр рентгеновской люминесценции $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, легированного Pr^{3+} ионами, не демонстрирует признаков эмиссии, связанной с дефектами, представлены только типичные полосы переходов $d-f$ и $f-f$. Интенсивность обоих

типов излучательных переходов почти идентична из-за большого стоксовского сдвига.

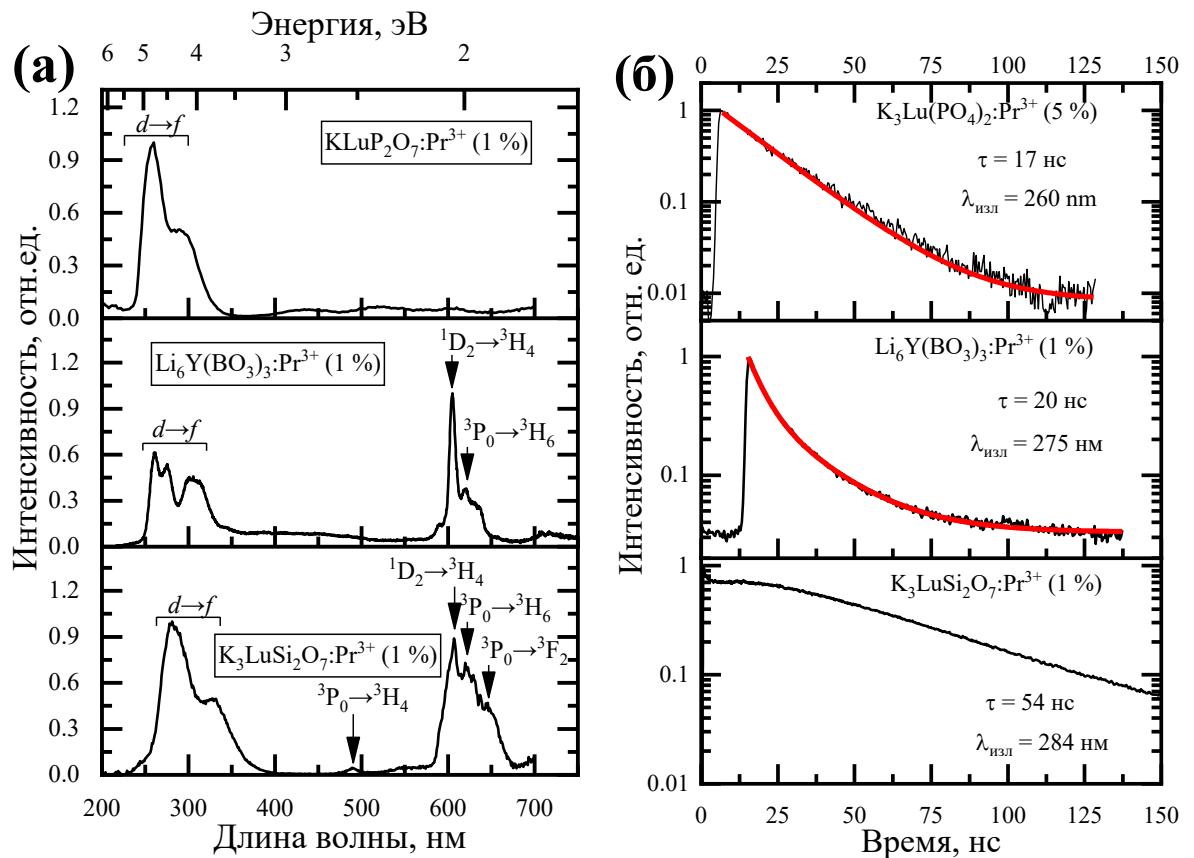


Рисунок 1 – Спектры (а) и кинетики люминесценции (б) при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением, записанные для указанных полос излучения $\lambda_{\text{изл}}$, $T = 295$ К. Красным цветом показан результат аппроксимации

Для всех исследуемых образцов был проведен комплекс спектрально-кинетических исследований, в результате которых был установлен ряд закономерностей. Область длин волн межконфигурационных переходов составляет от 240 до 330 нм (3,8–5,2 эВ) для всех соединений. Время жизни излучения варьируется от 15 до 54 нс. Наилучшее время жизни принадлежит K₃Lu(PO₄)₂:Pr³⁺ (5 %). Фосфатные соединения обладают лучшим значением соотношения межконфигурационных и внутриконфигурационных переходов и в комплексе интересующих характеристик были выбраны как наиболее перспективные материалы для дальнейшего изучения.

В четвертой главе рассмотрены изменения, происходящие с излучательными переходами в соединениях KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, после облучения электронами. На рис. 2 представлены спектры ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %). В необлученном образце в спектрах ФЛ преобладают УФ-полосы $d-f$ переходов, полосы дефектов слабо выражены, а внутриконфигурационные $f-f$ переходы практически не наблюдаются.

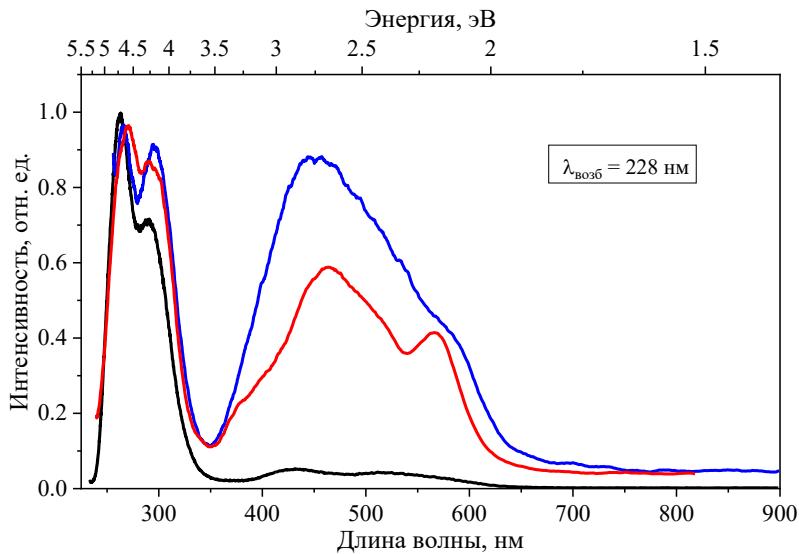


Рисунок 2 – Спектры ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %) при УФ–возбуждении ($\lambda_{\text{возб}}=228$ нм), $T=295$ К до (черный) и после облучения электронами (красный – флюенс $1,2 \cdot 10^{15}$, синий – $2,4 \cdot 10^{15}$ электронов/ см^2)

После облучения быстрыми электронами наблюдается перераспределение интенсивности полос $d-f$ переходов и снижение их выхода. Такое их поведение вызвано созданием альтернативного канала релаксации возбужденных состояний ионов празеодима за счет передачи энергии дефектам. После облучения наблюдается рост выхода полосы, связанной с ФЛ дефектов, по сравнению с необлученным образцом. Заметна зависимость интенсивности дефектных полос от поглощенной дозы. Спектр, обозначенный красной линией, соответствует флюенсу $1,2 \cdot 10^{15}$, синий – $2,4 \cdot 10^{15}$ электронов/ см^2 . Хорошо видно, что полоса ФЛ, связанная с дефектом, становится более интенсивной и перераспределяется интенсивность наблюдаемых полос. После облучения и электронами возникающие полосы ФЛ дефектов обладают схожими максимумами с остальными образцами.

Спектры возбуждения ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %) для межконфигурационных переходов ($\lambda_{\text{изл}} = 285$ и 330 нм) и дефектов ($\lambda_{\text{изл}} = 570$ нм) приведены на рис. 3. Особенности возбуждения, связанные с внутрицентровыми переходами $4f^15d^1-4f^2$ в ионах Pr^{3+} , наблюдаются в виде широкой комплексной полосы в дальней УФ-области.

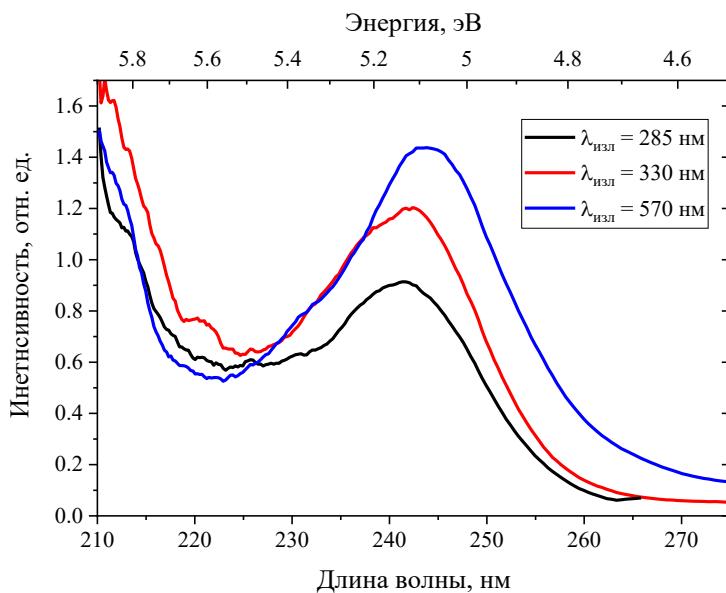


Рисунок 3 – Спектры возбуждения ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %), $T = 295$ К после облучения электронами с энергией 10 МэВ, флюенс $2,4 \cdot 10^{15}$ электронов/ см^2

Спектры возбуждения ФЛ демонстрируют рост интенсивности в области 5 эВ, за которым следует дальнейшее увеличение эффективности возбуждения в высокоэнергетической области вплоть до предельной энергии измерения 6,0 эВ. ФЛ дефектов и $4f^15d^1-4f^2$ эмиссия возбуждаются практически в одной спектральной области. Это указывает, что наблюдается эффективный перенос энергии от примесных центров к дефектам кристаллической решетки, т. е. дефекты кристаллической решетки формируют альтернативный канал релаксации возбужденных состояний ионов Pr^{3+} .

В пятой главе рассмотрены изменения, происходящие с излучательными переходами в исследуемых образцах, после облучения разными типами частиц. Так, для образцов KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ представлены результаты исследования после нейтронами, для образца KLuP_2O_7 – еще результаты после облучения пучком протонов. На рис. 4 приведены результаты измерений спектров

ФЛ исследуемых образцов после облучения нейtronами – $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %) и $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ (1 и 5%).

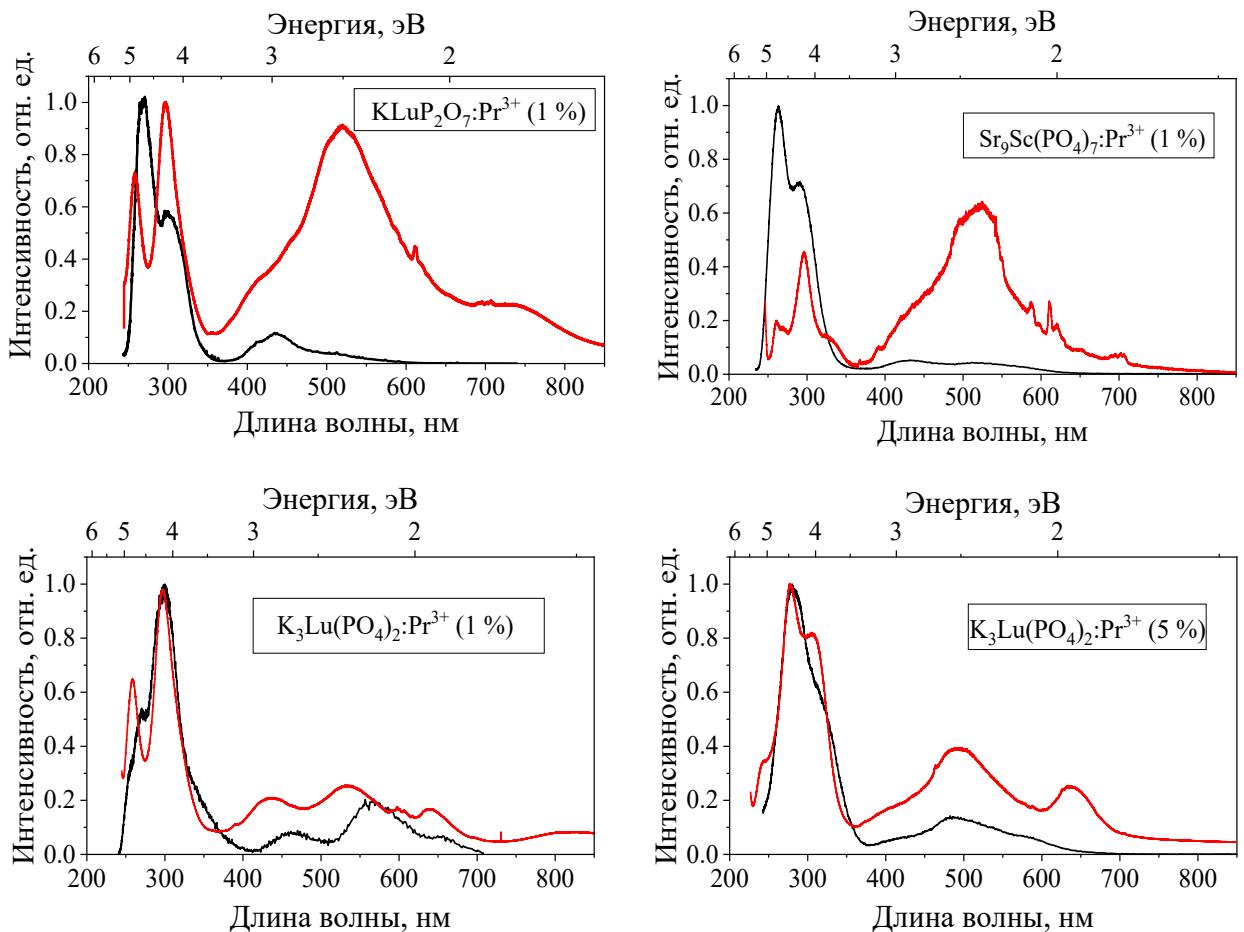


Рисунок 4 – Спектры ФЛ исследуемых фосфатов при УФ-возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 230$ нм), $T = 295$ К до (черный) и после нейтронного облучения (красный)

Хорошо видно, что облучение вызывает значительные изменения в форме спектров. ФЛ дефектов представлена широкими полосами в диапазоне от 400 до 900 нм. В спектрах ФЛ облученных образцов следует отметить перераспределение интенсивности полос межконфигурационных переходов в области 250–320 нм. Такое поведение связано с созданием конкурентного канала для релаксации возбужденных состояний ионов празеодима за счет передачи энергии дефектам. Кинетика затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) описывается моноэкспоненциальным законом с типичным временем в диапазоне ~ 40 –70 нс. Вклад компонентов μ -диапазона не превышает 10%.

На рис. 5 для $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), облученного нейтронами, показана температурная зависимость ФЛ, связанной с дефектом $[\text{PO}_2]^{2-}$. При охлаждении выход ФЛ увеличивается. Температурная зависимость удовлетворительно аппроксимируется формулой Мотта, как показано сплошной линией на рис. 5 (вставка). Результаты аппроксимации дают значение энергии активации $\varepsilon_a = 0,035$ эВ и температуры тушения $T_Q = 140$ К.

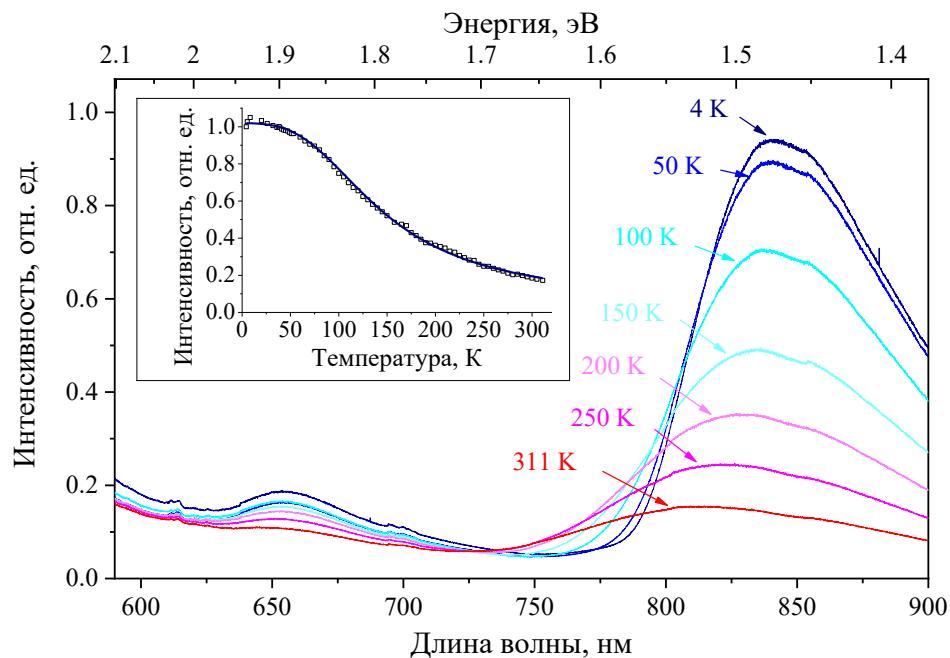


Рисунок 5 – Спектры ФЛ нейтрон-облученного $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %), измеренные при разных температурах. Вставка: температурная зависимость интенсивности полосы 840 нм (кружки) и ее аппроксимация по формуле Мотта (сплошная линия)

На рис. 6 представлены спектры ФЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %) после облучения протонами при значениях температуры 5 и 295 К. Межконфигурационные переходы наблюдаются в спектрах при возбуждении фотонами с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 238$ нм. Внутриконфигурационные переходы эффективно возбуждаются фотонами с $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм. Распределение и передача энергии в кристалле резко меняются при изменении температуры. Внутрицентровое возбуждение $d-f$ переходов при охлаждении становится менее эффективным. С увеличением длины волны возбуждения излучение двух широких полос на 740 и 840 нм становится все более интенсивным. Излучение в диапазоне 740 нм при облучении протонами является новым и не наблюдалось ранее при других типах воздействия.

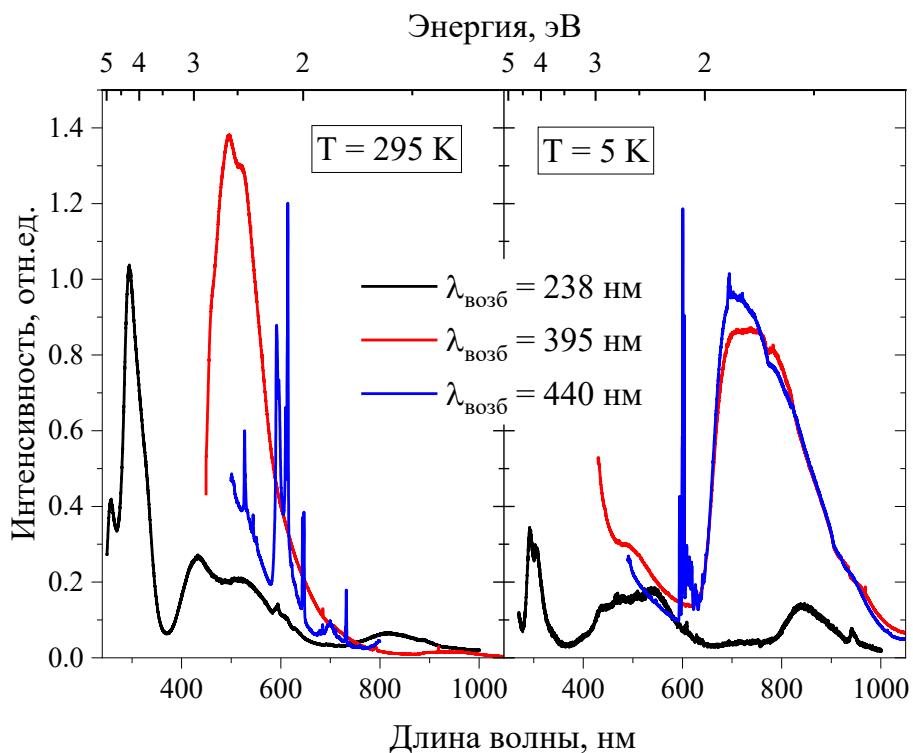


Рисунок 6 – Спектры ФЛ протон-облученного $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %) при возбуждении в УФ - и видимом спектральных диапазонах

Для изучения дефектов кристаллической структуры в $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%) до и после облучения использовался метод ЭПР. На рис. 7 представлены экспериментальные спектры ЭПР первой производной $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ до и после облучения. Спектры ЭПР представляют собой суперпозицию трех различных центров (обозначенных как центры I, II и III). Центр I – широкая линия со значением g-фактора около 2,04 – соответствует сигналу O^- , O^{2-} -центров с разными областями распределения параметров магнитного спектра. Центр II (значение g-фактора около 2,00 и сверхтонкое расщепление ≈ 31 мТл), относится к фосфинильному радикалу $[\text{PO}_2]^{2-}$. Проявление радикалов этого типа соответствует наличию полосы излучения с длиной волны 800–900 нм в спектрах ФЛ (рис. 4). Центр III имеет значение g-фактора $\approx 2,00$ и сверхтонкое расщепление $\approx 4,5$ мТл. Таким центром является $[\text{PO}_4]^{2-}$. На спектрах ФЛ присутствие дефектов $[\text{PO}_4]^{2-}$ подтверждается наличием полосы излучения с длиной волны 400–600 нм (рис. 4).

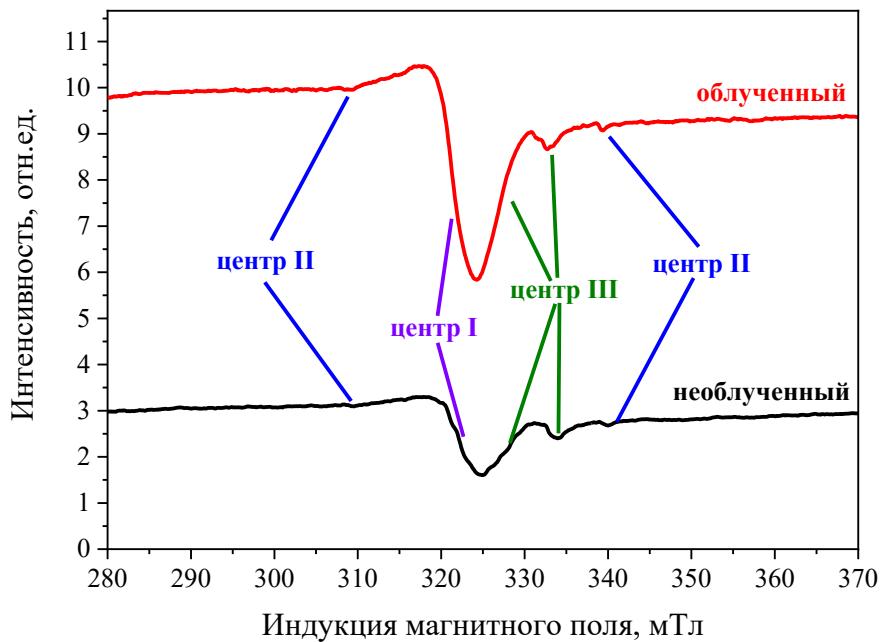


Рисунок 7 – Спектры ЭПР $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%) до (черная линия) и после облучения быстрыми электронами (красная линия), полученные при $T = 110$ К

На основе сравнения представленных спектров ФЛ, ЭПР и литературных данных можно сделать предположение о структуре наблюдаемых дефектов. Атомная группа $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ представляет собой неполную тетраэдрическую структуру $[\text{PO}_4]$. После столкновения с потоком частиц эта структура обычно образует радикалы $[\text{PO}_4]^{2-}$ и $[\text{PO}_2]^{2-}$, которые классифицируются как дефекты типа P2 и P4 соответственно. Такие дефекты образуются при разрыве связи фосфор-кислород, образовании немостикового атома кислорода или кислород-дефицитных центров.

Основные результаты и выводы диссертационной работы

1. С применением комплекса спектрально-кинетических методов исследованы характеристики люминесценции в соединениях на основе боратов ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$), фосфатов (KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$) и силикатов ($\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{LuSi}_3\text{O}_9$, $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$), легированных Pr^{3+} ионами. Показано, что релаксация возбужденных состояний Pr^{3+} характеризуется излучением по трем основным каналам: межконфигурационные $5d-4f$ переходы, внутриконфигурационные $4f-4f$ переходы и люминесценция, связанная с дефектами. Представлен сравнительный анализ спектроскопических свойств и

перспектив применения. На основе данных о спектрах и времени затухания XRL, соотношения $d-f$ и $f-f$ переходов, температурной зависимости выхода ФЛ и XRL выбраны фосфаты, как наиболее перспективные соединения для применения в системах детектирования.

2. Выполнено облучение исследуемых фосфатов потоком быстрых электронов, что приводит к значительным изменениям спектров ФЛ. Наблюдается перераспределение интенсивности полос межконфигурационных переходов. Такое поведение вызвано созданием альтернативного канала релаксации возбужденных состояний иона Pr^{3+} за счет передачи энергии радиационно-индуцированным дефектам. Эффект растет пропорционально флюенсу. Облучение быстрыми электронами является эффективным способом создания радиационно-индуцированных дефектов по механизму ударного смещения и разрыва межатомных связей. Как показывают спектры возбуждения ФЛ, люминесценция дефектов эффективно возбуждается в той же спектральной области, что и межконфигурационная $4f^15d^1 - 4f^2$ эмиссия ионов Pr^{3+} . Это указывает на эффективный безызлучательный перенос энергии с возбужденных состояний примесного иона на дефекты.

3. Кинетика затухания $d-f$ XRL ионов Pr^{3+} monoэкспоненциальна с характерным временем 15–20 нс в масштабе 3-х декад. Короткое время затухания люминесценции при синхротронном рентгеновском возбуждении соответствует характерным временным показателям межконфигурационных переходов Pr^{3+} -ионов. Кинетика затухания ИКЛ, связанной с эмиссией дефектов, при комнатной температуре демонстрирует двух-экспоненциальное поведение, описываемое двумя основными компонентами (40–60 нс и $\sim 0,5\text{--}1,3$ мкс).

4. Использование нейtronов и протонов для облучения приводит, с одной стороны, к более эффективному созданию точечных дефектов кристаллической структуры, с другой – к формированию сложных дефектов. В низкотемпературных спектрах ФЛ появляются новые полосы в области 700–900 нм. На основе сравнительного анализа можно полагать, что после облучения образуются кислородные вакансии, стабильные радикалы $(\text{PO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_2)^{2-}$ и немостиковые

атомы кислорода. Формирование указанных дефектных структур, формирующих конкурирующий канал релаксации энергии, подтверждается измерениями низкотемпературных спектров ЭПР.

5. Интенсивность межконфигурационных переходов, на примере $\text{KL}_{\text{u}}\text{P}_2\text{O}_7$, стабильна в диапазоне температур 80–300 К. Падение выхода $d-f$ ФЛ наблюдается при температурах выше 400 К. ФЛ дефектов тушится при повышении температуры в соответствии с законом Мотта по внутрицентровому механизму.

6. Наличие дефектов кристаллической структуры подтверждается анализом данных термоактивационной спектроскопии. В образцах, облученных быстрыми электронами, концентрация центров захвата носителей заряда растет пропорционально флюенсу. Низкотемпературный термоактивационный анализ перспективен для изучения центров захвата в исследуемых материалах.

Перспективы дальнейших разработок

Одним из главных результатов работы является наглядная демонстрация влияния облучения потоками частиц различного типа на формирование точечных дефектов кристаллической структуры. Перспективными в этом отношении видятся исследования, направленные на установление зависимостей между флюенсом и энергиями частиц и проявлением пострадиационных эффектов. С другой стороны, до конца неясна структура сложных образований дефектов, возникающих в результате облучения нейtronами и протонами. Перспективными являются низкотемпературные ЭПР эксперименты.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Kiselev S.A. Luminescence of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ doped with Pr^{3+} ions under x-ray, electron beam and ultraviolet excitation / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174, № 1. – 020120; (0,38 п.л./ 0,30 п.л.) (Scopus, Web of Science).
2. Pustovarov V.A. Testing performance of Pr^{3+} -doped $\text{KL}_{\text{u}}\text{P}_2\text{O}_7$ upon UV-, synchrotron X-ray and cathode-ray excitation / V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh,

- S.A. Kiselev**, E.S. Trofimova, S. Omelkov, M. Bettinelli // Optical Materials. – 2020. – Vol. 108. – 110234; (0,91 п.л./ 0,28 п.л.) (Scopus, Web of Science).
3. **Kiselev S.A.** Luminescent Spectroscopy of Pr³⁺ Ions in Some Phosphates, Borates and Silicates using X-ray Synchrotron Radiation from VEPP-3 Storage Ring / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, M. Bettinelli / AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2299, № 1. – 080002; (0,51 п.л./ 0,33 п.л.) (Scopus, Web of Science).
 4. **Kiselev S.A.** Luminescence study of KL₂P₂O₇ doped with Pr³⁺ ions under different types of excitation / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313, № 1. – 030018; (0,43 п.л./ 0,34 п.л.) (Scopus, Web of Science).
 5. **Kiselev S.A.** Influence of electron irradiation on spectroscopic properties of some phosphates with Pr³⁺ impurity / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, A.S. Lukashov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466. – 030010; (0,37 п.л./ 0,30 п.л.) (Scopus).
 6. **Kiselev S.A.** Luminescent spectroscopy of phosphates doped with Pr³⁺ ions, irradiated with fast electrons and reactor neutrons / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, E.S. Trofimova, M.O. Petrova // Optics and Spectroscopy. – 2023. – Vol. 131, № 5. – P. 568-576; (0,74 п.л./ 0,59 п.л.).
 7. **Kiselev S.A.** Influence of irradiation with fast electron beam on energy transport in praseodymium-ion doped phosphates / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov // Optical Materials: X. – 2023. – Vol. 18. – 100239; (0,82 п.л./ 0,66 п.л.) (Scopus).
 8. Li M. Fast response 4f¹ 5d¹ → 4f² emission and host-to-impurity energy transfer in Pr³⁺ doped Na₃LuSi₃O₉ double salt silicate / M. Li, Q. Shi, K.V. Ivanovskikh, J. Qiao, L. Wang, H. Guo, P. Huang, S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov // Journal of Luminescence. – 2023. – Vol. 263. – 120134; (0,38 п.л./ 0,10 п.л.) (Scopus, Web of Science).
 9. **Kiselev S.A.** The consequences of proton irradiation of KL₂P₂O₇ doped with Pr³⁺ ions / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, M.N. Sarychev, M.O. Kalinkin // Nuclear Engineering and Technology. – 2025. – Vol. 57, № 7. – 103523; (0,81 п.л./ 0,57 п.л.) (Scopus Q2, Web of Science Q1).
 10. Kuznetsova Y.A. Radiation dose dependence of the Bi³⁺ luminescence in YPO₄ / Y.A. Kuznetsova, I.N. Ogorodnikov, D.V. Raikov, S.A. Kiselev, V.S. Voynov, M.A. Mashkotsev, D.V. Khionin, A.V. Chukin, E.K. Gorodnichiy // Journal of Luminescence. – 2025. – Vol. 282. – 121222; (0,82 п.л./ 0,25 п.л.) (Scopus Q2, Web of Science Q2).

Статьи в других рецензируемых изданиях:

11. **Киселев С.А.** Люминесценция кристаллов Li₆Y(BO₃)₃ с примесью ионов празеодима при различных типах возбуждения / С.А. Киселев, В.А. Пустоваров // Сборник статей участников XXII Областного конкурса научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Естественные науки». – 2020. – с. 95–101. ISBN: 978-5-91256-494-9; (0,32 п.л./ 0,26 п.л.).
12. **Kiselev S.A.** Luminescence of KL₂P₂O₇ Powder Doped with Pr³⁺ Ions upon Different Types of Excitation / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia. – 2020. – P. 975-979; (0,49 п.л./ 0,39 п.л.).

13. Kiselev S.A. Defect-related luminescence in KLuP_2O_7 doped with Pr^{3+} ions after irradiation with fast electrons and neutrons / S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, M.O. Petrova, D.A. Tavrunov // Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Edited by Dr. Dmitry Sorokin and Anton Grishkov. – 2022. – P. 1208-1215. – Томск : TPU Publishing House; (0,59 п.л./ 0,47 п.л.).
14. Pustovarov V.A. Time-resolved luminescence of dielectric crystals doped with rare-earth ions as radiation energy converters / V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, V.Yu. Ivanov, E.S. Trofimova, S.A. Kiselev // Траектория исследований – человек, природа, технологии. – 2023. – Vol. 1, № 5. – P. 7-35; (1,77 п.л./ 0,23 п.л.).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikl M. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance / M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda // Physics Status Solidi (b). – 2008. – Vol. 245. – P. 1701-1722.
2. Srivastava A.M. Aspects of Pr^{3+} luminescence in solids / A.M. Srivastava // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 169. – P. 445-449.
3. Nikl M. Fast $5d \rightarrow 4f$ luminescence of Pr^{3+} in Lu_2SiO_5 single crystal host / M. Nikl, H. Ogino, A. Yoshikawa, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Beitlerova, A. Novoselov, T. Fukuda // Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 410. – P. 218-221.
4. Zych A. Analysis of the radiative lifetime of $\text{Pr}^{3+} d-f$ emission / A. Zych, M. de Lange, C. d. M. Donega, A. Meijerink // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – № 013536.
5. Dilillo G. Space applications of GAGG:Ce scintillators: a study of afterglow emission by proton irradiation / G. Dilillo, N. Zampa, R. Campana, F. Fuschino, G. Pauletta, I. Rashevskaya, F. Ambrosino, M. Baruzzo, D. Cauz, D. Cirrincione, M. Citossi, G. Della Casa, B. Di Ruzza, Y. Evangelista, G. Galgócz, C. Labanti, J. Ripa, F. Tommasino, E. Verroi, F. Fiore, A. Vacchi // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2022. – Vol. 513, № 15. – P. 33-43.