

На правах рукописи

**Киркин Роман Владимирович**

**ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ К АКТИВАТОРАМ В ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ**

Специальность 01.04.05 — оптика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

МОСКВА - 2013

Работа выполнена на кафедре Оптики и спектроскопии Физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Михайлин Виталий Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты: **Станкевич Владимир Георгиевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский Центр "Курчатовский институт", Курчатовский НБИКС-Центр, начальник лаборатории спектроскопии конденсированного состояния;

**Баум Ольга Игоревна**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук

Защита состоится «09» октября 2013 года в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д501.001.45 на базе МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына МГУ имени М.В.Ломоносова), ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан «03» сентября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д501.001.45

кандидат физико-математических наук

Вохник О.М.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

В настоящее время разработка новых оптических материалов на основе широкозонных диэлектриков, предназначенных для использования в качестве сцинтилляторов, спектральных трансформаторов и оптических элементов, привлекает повышенное внимание, причем одним из путей получения материалов с улучшенными характеристиками является переход к сложным системам, в частности, к твердым растворам и системам с соактиваторами. В настоящей работе проводится исследование некоторых сложных систем - твердых растворов многокомпонентных фторидов и фосфоров на основе сульфида кальция с соактиваторами. Многокомпонентные фториды представляют практический интерес для поиска оптических материалов с улучшенными механическими характеристиками [1]. Фосфоры на основе сульфидов с соактиваторами отличаются высокой эффективностью светового преобразования [2, 3] и имеют широкую область применения в качестве рабочего вещества для фото-, катодо- и электролюминесцентных устройств, например, плоских дисплеев, устройств подсветки для них, спектральных трансформаторов для светодиодов [4]. Для сложных систем релаксация электронных возбуждений и перенос энергии имеют свою специфику. Такие системы недостаточно изучены как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения.

В диссертационной работе исследуются процессы релаксации энергии и переноса ее к центрам свечения в широкозонных диэлектриках – смешанных фторидах и сульфидах с соактиваторами – при возбуждении в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра. Данные области соответствуют фундаментальному поглощению исследуемых материалов, в которой в результате поглощения фотонов образуются электронно-дырочные пары. Для оценки эффективности таких систем важно оценить вероятность связывания таких пар в экситон и передачу энергии

центрам свечения. Для анализа этих процессов в настоящей работе проводится не только экспериментальное, но и теоретическое исследование процессов рекомбинации с постановкой численных экспериментов, в том числе в условиях появления дополнительных ветвей оптических колебаний, характерных для многокомпонентных систем. Такие теоретические исследования процессов рекомбинации носителей заряда в широкозонных кристаллах актуальны в связи с разработкой сцинтилляторов с высокой эффективностью и высоким энергетическим разрешением.

**Основные цели и задачи работы**, изложенной в настоящей диссертации, заключаются в следующем:

1. Экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств активированных церием двухкомпонентных кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$  и фосфоров CaS, активированных марганцем совместно с редкоземельными элементами Ce, Eu, Sm, Pr, Tm, в УФ-спектральной области.
2. Изучение влияния эффектов «горячего захвата» и структуры фононного спектра на вероятности образования экситонов в зависимости от параметров материала как аналитическими методами, так и с помощью численного моделирования.

**Основные методики исследования** – люминесцентная спектроскопия при возбуждении излучением с энергией фотонов, соответствующей области фундаментального поглощения исследуемых материалов, моделирование исследуемых процессов с постановкой численных экспериментов.

**Основные результаты, полученные в диссертации:**

1. Для всех исследованных систем смешанного состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0.05 а%) экспериментально установлено сосуществование двух каналов свечения при возбуждении светом с энергией фотона 130 эВ: люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и автолокализованного экситона.
2. Экспериментально показано качественное различие в эффективности передачи энергии центрам свечения для CaS:Ce,Mn и CaS:Ce,Na в спектральном интервале от 8 до 20 эВ.

3. Экспериментально продемонстрировано, что люминесцентные свойства фосфоров  $\text{CaS:Re,Mn}$  существенно различаются в зависимости от условий синтеза.
4. С помощью численного моделирования установлено, что падение эффективности возбуждения  $\text{CaS:Ce}$  в области вблизи края фундаментального поглощения во многом определяется уменьшением вероятности рекомбинации скоррелированных электронов и дырок с ростом энергии фотонов.
5. На основе численного моделирования и аналитических вычислений продемонстрировано, что в кристаллах сцинтилляторов с большой энергией продольных оптических (LO) фононов вероятность образования экситонов во многом определяется эффектом «горячего захвата» электронов и дырок друг на друге.
6. Аналитически и с помощью численного моделирования показано, что наличие дополнительных фононных ветвей уменьшает радиус разлета носителей в процессе термализации, что может объяснить более высокий выход сцинтилляции в кристаллах сложного состава и твердых растворах.

#### **Научная новизна работы.**

1. Впервые произведено исследование люминесцентных свойств в УФ-спектральной области ряда сложных систем: активированных церием двухкомпонентных кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0.05 а%) и фосфоров на основе  $\text{CaS}$  с двумя активаторами  $\text{CaS:Re,Mn}$  (Re= Ce, Eu, Sm, Pr, Tm).
2. Впервые аналитически и с помощью численного моделирования выполнены оценки влияния эффекта «горячего захвата» электрона дыркой на вероятность образования экситонов в сцинтилляторах.
3. На основе численного моделирования и аналитических вычислений продемонстрировано впервые, что наличие дополнительных фононных ветвей ускоряет термализацию носителей, что объясняет повышенную эффективность рекомбинации в смешанных кристаллах.

### **Практическая ценность работы.**

Продемонстрировано, что кристаллы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0.05 а%) можно рассматривать как перспективную замену  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  для оптических применений. Показана возможность использования данных материалов в качестве сцинтилляторов благодаря коротким временам высвечивания.

Предложены возможные области применения  $\text{CaS}:\text{Re},\text{Mn}$ . Показано, как с помощью изменений условий синтеза можно изменять спектральные характеристики  $\text{CaS}:\text{Re},\text{Mn}$ .

Разработана модель оценки эффективности рекомбинации в сцинтилляционных кристаллах со сложным фононным спектром, что обосновывает направление разработки высокоэффективных сцинтилляторов на основе кристаллов сложного состава и твердых растворов.

Установлено положительное влияние эффекта «горячего захвата» электрона и дополнительной фононной ветви на вероятность образования экситонов в сцинтилляторах, что в практическом отношении интересно для разработки сцинтилляторов с высокой эффективностью и высоким энергетическим разрешением.

### **Личный вклад соискателя.**

Проведение экспериментальных исследований на установке по спектроскопии твердого тела отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ. Участие в обработке и анализе результатов экспериментов. Участие в построении моделей процессов релаксации возбуждений в диэлектриках. Написание программного обеспечения для проведения численных экспериментов на основе построенных моделей. Проведение численных экспериментов и участие в анализе и обработке результатов.

### **Достоверность результатов.**

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, в том числе в ведущем центре синхротронного излучения в DESY, Гамбург, применением отработанной

методики проведения измерений и обработки результатов, а также наличием серий взаимодополняющих экспериментов.

Достоверность результатов теоретических расчетов обеспечивается использованием современных методов расчета, анализом данных на промежуточных стадиях вычислительных процессов, сравнением результатов численного эксперимента с аналитическими оценками, сравнением результатов с имеющимися литературными данными, сравнением с результатами экспериментов.

#### **Апробация работы и публикации.**

По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, из них 3 – статьи в реферируемых журналах. Результаты работы были представлены на 10 российских и международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Список использованной литературы содержит 126 наименований. Текст диссертации содержит 145 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка, 3 таблицы.

#### **Содержание работы.**

**В первой главе** проводится обзор литературных данных по тематике диссертации. Большое количество экспериментальных работ посвящено изучению спектрально-люминесцентных свойств фторидов, активированных редкоземельными элементами. Однако по-прежнему недостаточно данных по спектральным свойствам смешанных систем, таких как многокомпонентные фториды  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ , для понимания возможности их практического применения и направлений дальнейших исследований. Еще больше работ посвящено спектроскопическому исследованию сульфидов, активированных редкоземельными элементами, марганцем, а также рядом других активаторов. Тем не менее, очень важная тема – спектрально-люминесцентные свойства сульфидов, активированных сразу несколькими активаторами, например, редкоземельными элементами совместно с марганцем – освещена в литературе

недостаточно. Помимо этого, первая глава посвящена обзору работ, связанных с задачей оценки вероятности рекомбинации электронов и дырок. Последняя, в свою очередь, вытекает из проблемы непропорциональности светового выхода сцинтилляторов. Обзор показывает, что до настоящего времени в литературе рекомбинация носителей в диэлектриках рассматривалась отдельно от термализации. В результате оказывается неясной роль эффектов, связанных с рекомбинацией из так называемого «горячего состояния». Большие успехи в настоящее время достигнуты в области теоретических методов вычисления свойств и параметров происходящих процессов в кристаллах. В обзоре литературы кратко описывается метод функционала плотности, который используется в диссертационной работе для вычисления дисперсионных кривых  $E(\vec{k})$ .

**Во второй главе** описывается основное используемое в работе оборудование для изучения оптических свойств исследуемых материалов, а также приводятся методики обработки экспериментальных данных.

**Третья глава** посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств активированных церием двухкомпонентных кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}(0.05 \text{ а\%})$  ( $x = 0.75, 0.41, 0.25, 0.14$ ) в УФ-спектральной области, а также фосфоров  $\text{CaS}$ , активированных марганцем совместно с редкоземельными элементами Ce, Eu, Sm, Pr, Tm.

В спектрах люминесценции кристаллов смешанного состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}(0.05 \text{ а\%})$  при возбуждении светом с энергией фотона 130 эВ (см. рис. 1) как при низких, так и при комнатных температурах обнаружено сосуществование двух центров свечения: ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (полоса около 3.8 эВ) и автолокализованного экситона (полоса около 4.5 эВ). При этом относительная интенсивность экситонного свечения выше при низких температурах. Уменьшение относительной интенсивности экситонного свечения при переходе к комнатным температурам объясняется тем, что при повышении температуры экситоны распадаются. Полоса люминесценции с максимумом вблизи 4.5 эВ ранее уже наблюдалась в однокомпонентных кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  [5,6].



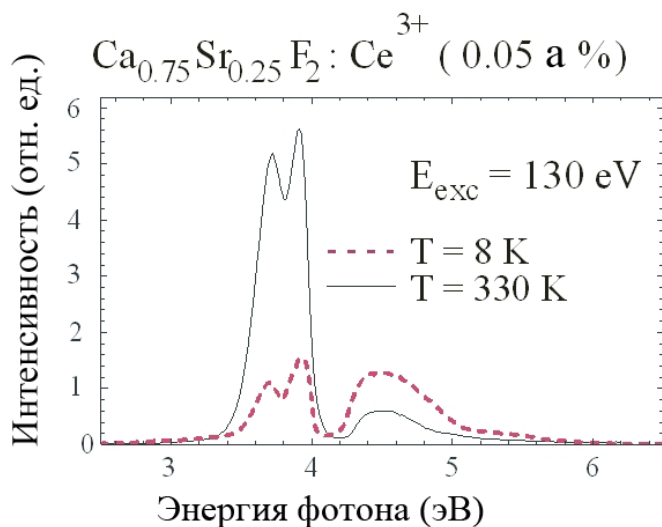


Рис. 1. Спектр испускания  $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{F}_2 : \text{Ce}^{3+}$  (0.05 а %)

кристаллы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  при определенных значениях параметра  $x$  имеют улучшенные механические и электрофизические свойства по сравнению с однокомпонентными  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [1],  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  можно рассматривать как перспективную замену  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  для оптических применений. Наличие компонент люминесценции с короткими временами высвечивания позволяет говорить о возможности использования данных материалов в качестве сцинтилляторов.

Для фосфоров  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Na}$  и  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Mn}$  существует качественное различие в поведении спектров возбуждения в области фундаментального поглощения от 8 до 20 эВ (см. рис. 3). Эффективность светового преобразования фосфора с двумя активаторами  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Mn}$  при продвижении частоты возбуждающего излучения в коротковолновую область спектра значительно выше, чем для  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Na}$ , что, вероятно, может быть объяснено участием заряженных дефектов, например, катионных вакансий в процессах передачи энергии к центрам свечения. Это свойство может представлять интерес для практического применения данного материала в качестве преобразователя высокочастотного излучения в катодолюминесцентных трубках. С другой стороны, фосфор  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Na}$  относительно эффективно преобразовывает энергию в полосе 4-8 эВ. Это свойство может быть использовано для преобразования света УФ-светодиодов к видимой спектральной области.

Для двухкомпонентных кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$  положение полос в спектрах люминесценции, положение первого пика в спектрах отражения изменяются слабо при изменении параметра  $x$ , и незначительно отличаются от однокомпонентных  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Учитывая, что двухкомпонентные

В результате экспериментального исследования было установлено, что в фосфорах CaS:Re,Mn, активированных редкоземельными элементами

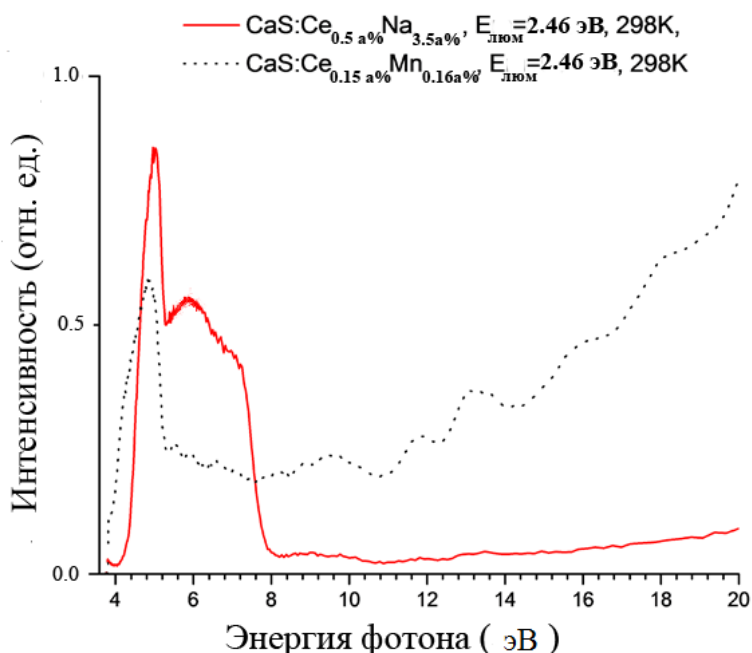


Рис 3. Спектры возбуждения CaS:Ce,Na и CaS:Ce,Mn.

совместно с марганцем, спектр люминесценции может качественно меняться в зависимости от условий синтеза. Исследуемые образцы приготавливали двумя способами. В обоих способах образцы синтезировали в парах серы без доступа воздуха.

В первом способе образцы в процессе приготовления прокаливали при температуре 920<sup>0</sup> С в течение 60 минут. При втором способе приготовления, образцы также прокаливали при температуре 920<sup>0</sup> С в течение 60 минут, а затем они подвергались дополнительной прокатке в течение еще 60 минут уже при температуре 1150<sup>0</sup> С. Было обнаружено, что в образцах второй серии тушатся широкие полосы «собственного» свечения CaS в области 2.2-3.0 эВ (вызванные SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-центрами и др.) и значительно увеличивается интенсивность излучения ионов Mn<sup>2+</sup> и редкоземельных элементов.

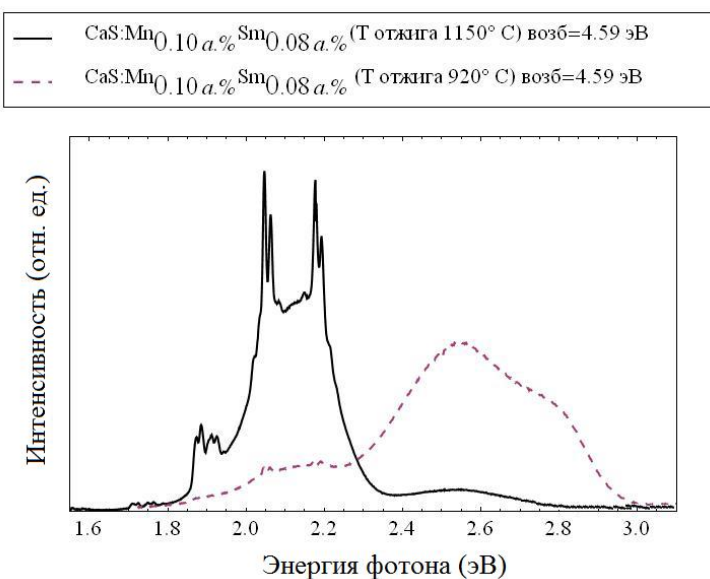


Рис 4. Люминесценция Mn<sup>2+</sup> и Sm<sup>3+</sup>, E<sub>возб</sub> =4.59 эВ.

Для примера на рис. 4 изображены спектры люминесценции Mn<sup>2+</sup> и Sm<sup>3+</sup> в CaS, измеренные при комнатной температуре. С помощью ЭПР исследования

установлено, что в образцах второй серии концентрация ионов  $Mn^{2+}$  во много раз больше, чем в первой, чем и объясняется рост интенсивности люминесценции  $Mn^{2+}$ . Механизм увеличения интенсивности излучения ионов редкоземельных элементов не до конца ясен и требует дополнительного исследования.

**В четвертой главе** проведен теоретический анализ измеренного спектра возбуждения  $CaS:Ce$  в области вблизи края фундаментального поглощения с помощью численного моделирования процессов термализации и захвата носителей энергии. Для проведения оценки силы электрон-фононного взаимодействия методом функционала плотности предварительно была рассчитана зонная структура  $CaS$  для различных значений параметра элементарной ячейки вблизи реальной величины. Из зонной картины были сделаны оценки эффективной массы носителей, а также оценен деформационный потенциал  $\sigma_s$ , который в случае продольных акустических (LA) фононов связывает изменение энергии электрона на дне зоны проводимости  $\Delta E_e(\mathbf{k})$  при изменении  $\Delta V_{cell}$  объема элементарной ячейки.

С помощью численного моделирования методом Монте-Карло термализации электрона в кристалле с параметрами  $CaS$  произведено вычисление кривой вероятности захвата электронов на дырки в зависимости от начальной кинетической энергии электрона  $E_{e0}$ . На рис. 5 показана кривая вероятности захвата электрона в зависимости от начальной кинетической энергии электрона вместе со спектром возбуждения  $CaS:Ce(0.08 \text{ а\%})$  ( $E_{\text{люм}}=2.1 \text{ эВ}$ ) вблизи края фундаментального поглощения. Как видно из рисунка, поведение кривых схоже, что свидетельствует о том, что уменьшение эффективности возбуждения люминесценции  $CaS:Ce$  в области фундаментального поглощения во многом определяется уменьшением вероятности рекомбинации электронов и дырок с ростом энергии фотонов. Отклонения от монотонного характера этой зависимости связаны с тем, что в использованной модели использовалось приближение параболических зон.

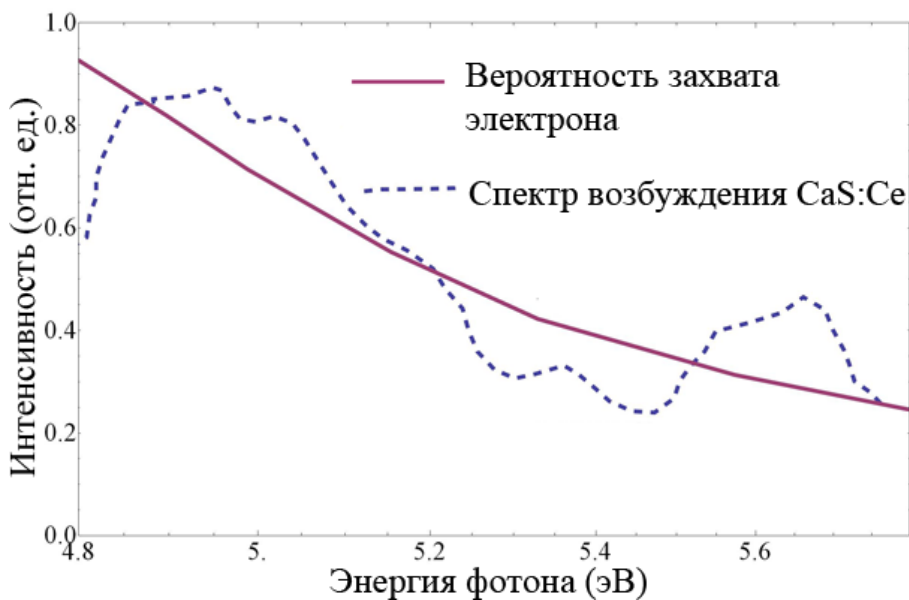


Рис 5. Результат расчета вероятности захвата электрона в зависимости от начальной кинетической энергии электрона, наложенный на спектр возбуждения CaS:Ce (0.08 а. %) ( $E_{\text{люм}}=2.1$  эВ) вблизи края фундаментального поглощения.

Метод, используемый для вычисления вероятности захвата электрона в зависимости от начальной кинетической энергии электрона для CaS, получился достаточно общий для того, чтобы решать задачи, относящиеся к более широкому классу преобразователей энергии, в частности, к сцинтилляторам. Он интересен для материалов, в которых вероятность образования экситонов имеет решающее значение для процессов передачи энергии к центрам свечения, поэтому далее в этой главе он использовался для выявления некоторых универсальных эффектов при образовании экситонов.

При высокоэнергетическом возбуждении в кристалле образуются электронно-дырочные пары. Кинетическая энергия электронов, которые не могут произвести больше электронно-дырочные пары, распределена от дна зоны проводимости до порога неупругого  $e-e$  рассеяния  $E_{e-e}^{\text{th}}$ , который немного больше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Эти электроны и дырки начинают испускать фононы и термализовываться. Длина термализации для электронов с начальными энергиями порядка нескольких электрон-вольт была оценена (с учетом эффектов электрического поля) в 3 нм для энергии оптических фононов порядка 100 мэВ (например, для оксидов) [7] и в 100 нм для систем с энергией оптических фононов порядка 10 мэВ (например, для CsI) [8]. На стадии термализации расстояние между электронами и дырками, созданными в одном акте неупругого рассеяния, увеличивается и может стать больше радиуса

взаимодействия. Если не учитывать кулоновское взаимодействие между носителями, получаются высокие значения длин термализации. Поэтому важно проанализировать роль электрических полей на процесс термализации носителей и их рекомбинацию. Влияние электрических полей на ограничение размеров трека было недавно рассмотрено в [9]. Общепринято, что экситоны образуются из электронов и дырок в термализованном состоянии, и вероятность этого процесса описывается формулой Онсагера. Это является главным процессом рекомбинации нескоррелированных электронов и дырок, то есть частиц, созданных в различных событиях рассеяния.

В случае высоких энергий оптических фононов существует другая возможность, когда электрон и дырка, созданные в одном акте рассеяния (парные), могут рекомбинировать из горячего состояния, испуская оптический фонон. Аналитические вычисления показали, что этот процесс может значительно увеличить оценку выхода экситонов. Для проверки полученных результатов было проведено численное моделирование. Рис. 6 показывает временную зависимость доли образованных экситонов для различных эффективных диэлектрических проницаемостей  $\epsilon$  для случаев двух различных энергий LO фононов  $\hbar\Omega_{LO}$ . В этом случае фиксируется эффективная масса электрона  $m_e^*$  и меняется только  $\epsilon$ , которая не влияет на взаимодействие с акустическими фононами. Моделирование было проведено двумя способами. Сплошные кривые соответствуют случаю, когда релаксация происходит с учетом кулоновского притяжения, тогда как прерывистые кривые – без учета кулоновского поля на этапе термализации, и кулоновское поле включается только после термализации. В последнем случае горячий захват невозможен, поэтому разница между этими кривыми демонстрирует роль эффекта горячего захвата. Можно заметить, что если энергия LO фонона много больше тепловой  $k_B T$  (около 0.03 эВ для  $T = 300\text{K}$ ), эффект значителен. В случае, когда энергия LO фонона около  $k_B T$ , горячий захват не играет существенной роли.

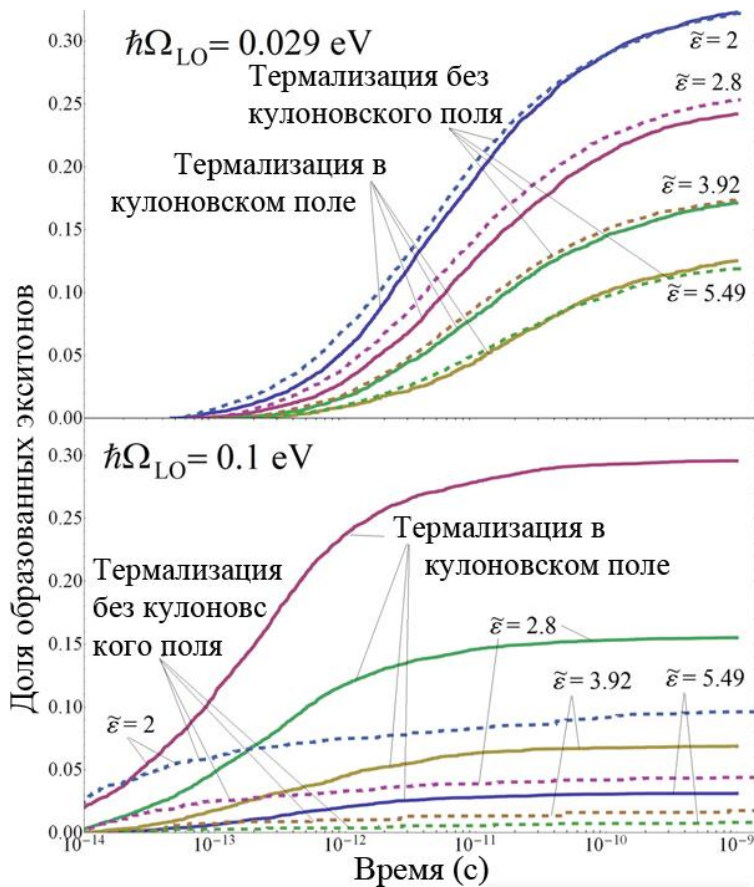


Рис 6. Временная зависимость доли электрон-дырочных пар, рекомбинированных в экситоны, для одной ветви LO фононов с  $\hbar\Omega_{LO}=0.029$  эВ и  $\hbar\Omega_{LO}=0.1$  эВ. Сплошные линии соответствуют релаксации с учетом кулоновского взаимодействия на всех стадиях релаксации. Прерывистые кривые соответствуют релаксации до энергии  $k_B T$  без учета электрического поля в процессе термализации (электрическое поле включается после термализации). Кривые вычислены для  $m_e^* = m_0$ ,  $\tilde{\epsilon}=2, 2.8, 3.92$  и  $5.49$ , скорости звука  $c_L=5.36 \times 10^5$  см/сек,  $\sigma_s=1$  эВ, плотности  $\rho=2.6$  г/см<sup>3</sup>, статической диэл. прониц.  $\epsilon_{st}=9.1$ ,  $E_{c0}=1$  эВ.

Горячий захват значительно меняет время создания экситона. В случае горячего захвата время образования экситона порядка пикосекунды, тогда как без горячего захвата этот процесс относительно долгий (до наносекунд) и имеет диффузионный характер (медленное приближение к насыщению).

Аналитические вычисления, проведенные в работе, показали, что при переходе от одной ветви оптических фононов к двум должна существенно увеличиться вероятность образования экситонов. Для проверки этих результатов, было проведено численное моделирование. Результат моделирования показан на рис. 7. Рисунок демонстрирует, что выход экситонов в кристаллах с двумя оптическими ветвями выше, чем в кристаллах с только одной ветвью.

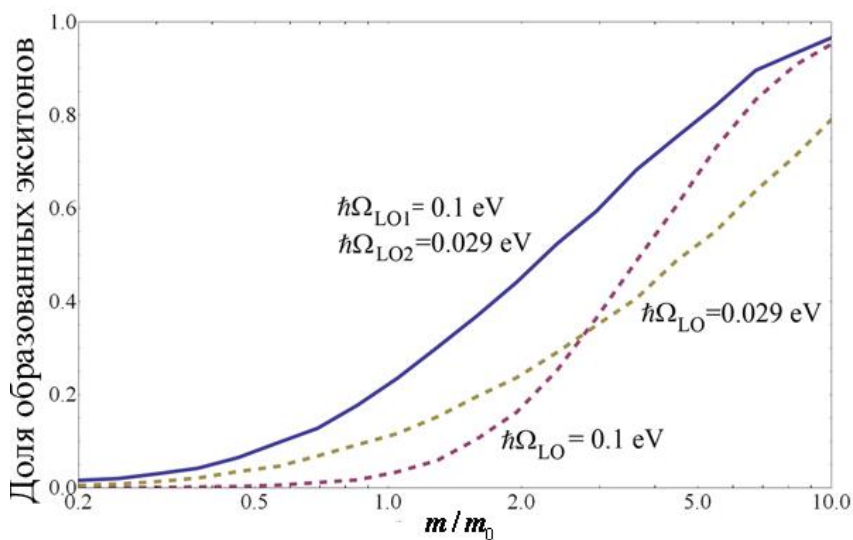


Рис. 7. Доля электрон-дырочных пар, рекомбинированных в экситоны как функция эффективной массы электрона  $m$  (в массах свободного электрона  $m_0$ ) для двух ветвей LO фононов с  $\hbar\Omega_{LO1}=0.1$  эВ и  $\hbar\Omega_{LO2}=0.029$  эВ (сплошная кривая) в сравнении с одной ветвью LO фононов с  $\hbar\Omega_{LO}=0.029$  эВ или  $\hbar\Omega_{LO}=0.1$  эВ (прерывистые кривые). Кривые посчитаны для  $\varepsilon=5.49$ ,  $c_L=5.36 \times 10^5$  см/сек,  $\sigma_s=1$  эВ,  $\rho=2.6$  г/см<sup>3</sup>,  $\varepsilon_{st}=9.1$ ,  $E_{e0}=1$  эВ.

должен быть даже более важен, если число ветвей LO фононов велико (то есть число ионов в элементарной ячейке велико).

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. В спектрах люминесценции кристаллов смешанного состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0.05 а%) при возбуждении светом с энергией фотона 130 эВ как при низких, так и при комнатных температурах обнаружено сосуществование двух центров свечения: ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и автолокализованного экситона.

2. Обнаружено качественное различие в поведении спектров возбуждения  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Na}$  и  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Mn}$  в области фундаментального поглощения от 8 до 20 эВ. Эффективность светового преобразования  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Mn}$  при продвижении в коротковолновую область спектра значительно выше, чем для  $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Na}$ , что, вероятно, может быть объяснено участием заряженных дефектов, таких как катионные вакансии, в процессах передачи энергии к центрам свечения.

Этот результат важен, так как он показывает, что в смешанных кристаллах выход экситонов из-за рекомбинации электрон-дырочных пар может быть выше, чем в простых бинарных кристаллах. Можно ожидать, что данный результат справедлив как для больших, так и маленьких энергий LO фононов, и наблюдаемый эффект



3. Для фосфоров  $\text{CaS:Re,Mn}$  спектр люминесценции может качественно меняться в зависимости от условий синтеза. Установлено, что в зависимости от условий синтеза многократно меняется концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , что приводит к росту интенсивности люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$ . Одновременно усиливается свечение ионов редкоземельных элементов.

4. С помощью численного моделирования процессов термализации и захвата электронов теоретически описано снижение эффективности возбуждения  $\text{CaS:Ce}$  при повышении энергии возбуждающих фотонов в области вблизи края фундаментального поглощения. Рассчитанная теоретическая кривая описывает основную тенденцию спектра возбуждения  $\text{CaS:Ce}$  в рассматриваемой области.

5. Рекомбинация электронов и дырок из горячих состояний с испусканием ЛО фононов может объяснить увеличение эффективности рекомбинации электронов и дырок в случае больших значений энергий оптических фононов. Рекомбинация с учетом горячего захвата происходит быстрее, чем рекомбинация из термализованных состояний.

6. В кристаллах с двумя ветвями ЛО фононов релаксация идет быстрее, чем в кристаллах с только одной ветвью ЛО фононов, поэтому выход экситонов выше в тернарных, чем в бинарных ионных кристаллах при прочих равных условиях.

По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, из них 3 – статьи в реферируемых журналах:

1. Бежанов В.А., Каримов Д.Н., Киркин Р.В., Колобанов В.Н., Михайлин В.В. и Чернов С.П. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Ce}^{3+}$  ( $0 < x < 1$ ) // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. N. 5. С. 44–47.



2. Bezhanov V., Chernov S., Kolobanov V., Kirkin R., Mikhailin V. and Karimov D. VUV-spectroscopy of  $Ce^{3+}$  - doped crystals with fluorite-type structure // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2010. V. 15. P. 012058.
3. Kirkin R., Mikhailin V. V., Vasil'ev A. N. Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2012. V. 59. N. 5. P. 2057-2064.

Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях:

4. Danilkin M., Kirkin R., Kolobanov V., Mikhailin V., Must M., Pärnoja E., Spassky D. CaS: $Ce^{3+}$  luminescence excitation features in VUV and near UV region // The International Conference on Luminescence of Lanthanides (ICLL-1). Program and Abstracts Book. Odessa, Ukraine: 2010. - P. 68.
5. Киркин Р.В., Васильев А.Н. Моделирование захвата электрона в сцинтилляторах // Сборник тезисов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2012". Москва, Россия: 2012. - С. 340.
6. Киркин Р.В., Васильев А.Н., Михайлин В.В Моделирование экситонных спектров возбуждения в сульфиде кальция // Сборник тезисов докладов научной конференции "Ломоносовские чтения - 2012". Физический факультет МГУ, Москва, Россия: 2012. - С. 12.
7. Bezhanov V.A., Chernov S., Karimov D., Kolobanov V., Kirkin R., Mikhailin V. VUV-specroscopy of  $Ce^{3+}$ -doped crystals with fluorite-type structure // 11<sup>th</sup> Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010). Pécs, Hungary: 2010. – P. A95.
8. Бежанов В.А., Каримов Д.Н., Киркин Р.В., Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Чернов С.П. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $Ca_{1-x}Sr_xF_2 : Ce^{3+}$  ( $0 < x < 1$ ) // XVIII Международная Конференция по

Использованию Синхротронного Излучения "СИ-2010". Новосибирск: 2010. - С. 93.

9. Mikhailin V., Kirkin R., Vasil'ev A. Recombination of correlated electron-hole pairs with account of hot capture with emission of optical phonons // Abstracts of the 11th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT 2011. Science Campus Justus-Liebig-University Giessen, Germany: 2011. - P1.1.
10. Danilkin M., Kerikmae M., Must M., Seeman V., Kirkin R., Mikhailin V., Spassky D. Redox reactions role in formation of CaS-based luminophors // Abstracts of the 11th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT 2011. Science Campus Justus-Liebig-University Giessen, Germany: 2011. - P1.26
11. Vasil'ev A.N., Kirkin R. A mechanism of the increase of scintillation yield in mixed crystals // Symposium on Radiation Measurements and Applications, SORMA WEST 2012, Book of Abstracts. Oakland, California, USA: 2012. - P. 12C-2.
12. Kirkin R., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N. Electron thermalization in crystals with complex electronic structure // Book of abstracts of 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications SCINT2013. Shanghai, China: 2013. - P. 173.
13. Бежанов В.А., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Киркин Р.В., Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Чернов С.П. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $Ca_{1-x}Sr_xF_2 : Ce^{3+}$  ( $0 < x < 1$ ) // 14 Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция «Кристаллофизика XXI века», посвященная памяти М.П. Шаскольской НКРК-2010. Москва, Россия: 2010. - С. 22-23.

#### Цитируемая литература:

1. Д. Н. Каримов, О. Н. Комарькова, Н. И. Сорокин, В. А. Бежанов, С. П. Чернов, П. А. Попов, Б. П. Соколов. Выращивание коггерентно плавящихся

- кристаллов  $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$  и исследование их некоторых свойств. // Журнал Кристаллография. 2010. Т. 55. N 3. С. 556 – 563.
2. Lehmann W. Activators and coactivators in calcium sulfide phosphors. // J. Lum. 1972. V.5. P. 87- 407.
  3. Pieter Dorenbos. Light output and energy resolution of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2002. V. 486. P. 208–213.
  4. Philippe F. Smet, Iwan Moreels, Zeger Hens and Dirk Poelman. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future // Materials. 2010. V.3. P. 2834-2883.
  5. Becker J., Kirm M., Kolobanov V. N., Makhov V. N., Mikhailin V. V., Vasil'ev A. N., Zimmerer G. Coexistence of Triplet and Singlet Exciton Emission in Alkaline Earth Fluoride Crystals. // Excitonic Processes in Condensed Matter. The Electrochemical Society Proc. Series (Pennington, 1998) 415. 1998. PV 98-25
  6. Ivanovskikh K.V., Pustovarov V.A., Shulgin B.V. Time-resolved luminescent VUV-spectroscopy of pure and doped by rare earth ions crystals of strontium fluoride // Nucl. Instr. And Meth. A 2006. V. 543. P. 229
  7. Bizarri G., Moses W. W., Singh J., Vasil'ev A. N., and Williams R. T. An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 044507.
  8. Zhiguo Wang, YuLong Xie, Bret D. Cannon, Luke W. Campbell, Fei Gao, and Sebastien Kerisit. Computer simulation of electron thermalization in CsI and CsI(Tl) // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 064903
  9. R. T. Williams, J. Q. Grim, Q. Li, K. B. Ucer and W. W. Moses. Excitation density, diffusion/drift, and proportionality in scintillators // Phys. Stat. Sol. B. 2011. V. 248. P. 426–438.

Подписано в печать 03.09.2013  
Формат 60x88 1/16. Объем 1.0 п.л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 1326  
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»  
119991 г.Москва, Ленинские горы, д.1  
Главное здание МГУ, к. А-102