

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет „Львівська політехніка”

На правах рукопису

ЖИДАЧЕВСЬКИЙ ЯРОСЛАВ АНТОНОВИЧ

УДК 548.571:548.4; 539.12.08; 535.377; 535.243

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРТОАЛЮМІНАТУ ІТРИЮ,
ЛЕГОВАНОГО МАРГАНЦЕМ, ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ
ДОЗИМЕТРІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Науковий консультант
Убізський Сергій Борисович
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2015

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА НАПРЯМКИ РОЗВИТКУ	18
1.1. Термолюмінесцентна дозиметрія серед методів твердотільної дозиметрії	19
1.2. Суть та фізичні основи методу термолюмінесцентної дозиметрії	22
1.3. Основні матеріали термолюмінесцентної дозиметрії та їхні характеристики	29
1.4. Напрямки розвитку сучасної термолюмінесцентної дозиметрії	43
1.5. Ортоалюмінат ітрію, легований Марганцем, як перспективний матеріал для термолюмінесцентної дозиметрії	48
1.5.1. Кристалічна структура, фізико-хімічні та оптичні властивості кристалів $YAlO_3$	48
1.5.2. Фоторефрактивний та фотохромний ефекти в кристалах $YAlO_3$, легованих Марганцем	52
1.5.3. Температурний відпал індукованого поглинання та термостимульована люмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ в діапазоні температур 300–600 К	56
1.6. Висновки до розділу	64
РОЗДІЛ 2. ЗРАЗКИ, МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ	66
2.1. Монокристали, отримані методом Чохральського	66
2.2. Полікристалічні та керамічні зразки	72
2.2.1. Твердофазний синтез	72
2.2.2. Синтез нанопорошків методом золь-гель	74
2.2.3. Синтез нанопорошків методом спалювання розчину	76
2.4. Методи структурних досліджень	78

2.5. Методи оптико-люмінесцентних досліджень	78
2.6. Методи термолюмінесцентних та дозиметричних досліджень	80
РОЗДІЛ 3. ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $YAlO_3:Mn$, ТА ВПЛИВ НА НИХ РАДІАЦІЙНИХ І ТЕРМІЧНИХ ПОЛІВ	86
3.1. Оптичне поглинання та люмінесценція свіжовирощених кристалів $YAlO_3:Mn$ та кристалів, відпалених в окислювальному або відновлювальному середовищі	87
3.2. Вплив високотемпературного відпалювання в окислювальному або відновлювальному середовищі на термолюмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$	93
3.2.1. Термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ після засвічування світлом видимого діапазону	93
3.2.2. Термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ після дії іонізуючого випромінювання	95
3.3. Вплив високотемпературного відпалювання в окислювальному або відновлювальному середовищі на забарвлення, індуковане опроміненням в кристалах $YAlO_3:Mn$	99
3.3.1. Забарвлення, індуковане засвічуванням світлом видимого діапазону	99
3.3.2. Забарвлення, індуковане іонізуючим випромінюванням	102
3.4. Фотолюмінесцентні властивості іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$	110
3.5. Люмінесцентні властивості іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$ з точки зору дозиметрії іонізуючого випромінювання	120
3.5.1. Термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$	120
3.5.2. Оптично стимульована люмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$	126
3.6. Висновки до розділу	131

РОЗДІЛ 4. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $YAlO_3:Mn^{2+}$ ТА ДОЗИМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДЕТЕКТОРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ	135
4.1. Вплив хімічного складу легуючої компоненти (MnO чи MnO_2) на входження іонів Марганцю в структуру кристала $YAlO_3:Mn$	136
4.2. Вплив відхилення складу кристала $YAlO_3:Mn$ від стехіометричного на ефективність його термолюмінесценції	141
4.3. Вплив високотемпературного відпалювання в окислювальному або відновлювальному середовищі на термолюмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$ (доповнення до частини 3.2)	145
4.4. Вплив концентрації іонів Марганцю на люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$	148
4.5. Вплив спів-легування неізовалентними домішками на зарядовий стан іонів Марганцю в кристалі $YAlO_3$	155
4.6. Дозиметричні характеристики детекторів на основі кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$	160
4.6.1. Криві термовисвічування та чутливість	160
4.6.2. Повторюваність	166
4.6.3. Поріг реєстрації	168
4.6.4. Термічний фединг	169
4.6.5. Вплив денного світла на вимірюваний сигнал термолюмінесценції	170
4.6.6. Дозова залежність	174
4.6.7. Залежність чутливості від потужності дози	177
4.6.8. Вплив швидкості нагрівання на вимірюваний сигнал	178
4.6.9. Енергетична залежність	180
4.6.10. Оптична стимуляція	185
4.6.11. Основні (зведені) характеристики детекторів	188
4.7. Висновки до розділу	189

РОЗДІЛ 5. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ З ТОЧКИ ЗОРУ ТЕРМОЛЮМІНЕС- ЦЕНТНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ	192
5.1. Нанопорошки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, отримані методом золь–гель, та кераміка на їхній основі	193
5.1.1. Фазовий склад та морфологія	193
5.1.2. Люмінесцентні властивості	196
5.2. Кераміка $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, отримана методом високотемператур- ного твердофазного синтезу	201
5.2.1. Фазовий склад та морфологія	201
5.2.2. Люмінесцентні властивості	204
5.3. Нанопорошки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, отримані методом спалювання розчину, та кераміка на їхній основі	213
5.3.1. Фазовий склад та морфологія	213
5.3.2. Люмінесцентні властивості	217
5.4. Порівняльні дослідження керамічних та монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$	224
5.4.1. Криві термовисвічування та чутливість	224
5.4.2. Термічний фединг	226
5.5. Висновки до розділу	228
ВИСНОВКИ	230
ЛІТЕРАТУРА	235

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ДП – додаткове поглинання
- ЕПР – електронний парамагнітний резонанс
- ІЧ – інфрачервоний
- КТ – кімнатна температура
- ЛПЕ – лінійна передача енергії
- ОСЛ – оптично стимульована люмінесценція
- РЗЕ – рідкісноземельний елемент
- РЛ – рентгенолюмінесценція (радіолюмінесценція)
- РФА – рентгенівський фазовий аналіз
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія
- ТЛ – термолюмінесценція (те саме що ТСЛ)
- ТЛД – термолюмінесцентна дозиметрія
- ТСЕЕ – термостимульована екзоелектронна емісія
- ТСЛ – термостимульована люмінесценція
- ТСП – термостимульована провідність
- УФ – ультрафіолетовий
- ФЛ – фотолюмінесценція
- ФЕП – фотоелектронний помножувач
-
- ССД – прилад із зарядовим зв'язком (англ. *Charge Coupled Device*)
- YAG – ітрій-алюмінієвий гранат ($Y_3Al_5O_{12}$)
- YAM – ітрію алюмінат моноклінний ($Y_4Al_2O_9$)
- YAP – ітрій-алюмінієвий перовськіт ($YAlO_3$)

ВСТУП

Актуальність теми. Люмінесцентні методи пасивної дозиметрії, зокрема термолюмінесцентної дозиметрії, які дають можливість визначати інтегральну дозу іонізуючого випромінювання, поглинутого протягом певного періоду часу, уже близько 50 років є незамінними методами дозиметрії іонізуючих випромінювань у таких сферах як персональна дозиметрія, дозиметрія навколишнього середовища, дозиметрія у медицині та радіотерапії, а також аварійна та ретроспективна дозиметрія. За цей час досліджено і апробовано цілий ряд твердотільних фосфорів на основі фторидів, оксидів, сульфатів та боратів, окремі з яких, такі як LiF:Mg,Ti чи $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, успішно використовуються сьогодні у практиці.

Незважаючи на те, що термолюмінесцентна дозиметрія (ТЛД), достатньо довго і успішно використовується для найрізноманітніших прикладних задач, а також наявний широкий спектр добре досліджених та комерційно доступних термолюмінесцентних детекторів на основі різних матеріалів, сьогодні немає універсальних детекторів, котрі б задовольняли увесь комплекс вимог, які висуваються до них потребами застосування. Тому для різноманітних задач практичної дозиметрії використовуються різні матеріали і жоден із них не є найкращим для усіх задач. Це зумовлює неперервний пошук та вдосконалення кращих матеріалів, які здійснюються обов'язково у контексті тих чи інших задач дозиметрії.

Крім цього, сучасний стан науки і технологій висуває щораз нові вимоги до матеріалів детекторів. Ці вимоги визначаються у першу чергу новими сферами контролю за радіаційною безпекою, у тому числі новими викликами техногенної та антитерористичної безпеки, необхідністю оцінки наслідків радіаційного забруднення, а також розвитком нових радіаційних технологій, таких як випробування та радіаційне оброблення матеріалів, неруйнівний контроль виробів, радіаційна медична терапія та діагностика, стерилізація їжі, медичних препаратів та інструментів тощо.

Дослідження, спрямовані на вдосконалення функціональних властивостей люмінесцентних детекторів, дають змогу суттєво розширити традиційні сфери застосування люмінесцентної дозиметрії до задач, які до останнього часу були недосяжні для цього типу дозиметрії, зокрема таких як дозиметрія середніх та високих доз поглинутого випромінювання, детектування та дозиметрія високоенергетичних частинок (α -частинок, протонів, заряджених іонів та швидких нейтронів) а також змішаних радіаційних полів. Тому вдосконалення існуючих та пошук нових матеріалів детекторів, котрі б мали розширений діапазон функціональних властивостей, є актуальною задачею сучасної дозиметрії іонізуючих випромінювань.

Після того, як було показано, що кристали ортоалюмінату ітрію ($YAlO_3$), леговані іонами двохвалентного Марганцю (Mn^{2+}), володіють інтенсивною термолюмінесценцією (ТЛ), яка спостерігається після дії іонізуючого випромінювання у вигляді порівняно простої за структурою кривої термовисвічування із основним піком ТЛ в околі $200\text{ }^\circ\text{C}$ [1-3], постало питання про встановлення придатності та перспективності використання кристалофосфору $YAP:Mn^{2+}$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання, а також виникла необхідність комплексного фізико-технологічного дослідження цього матеріалу для встановлення шляхів керованої модифікації його властивостей та пошуку оптимальних технологічних умов виготовлення детекторів на основі цього матеріалу. Результати такого дослідження і лягли в основу цієї дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у лабораторії фізики оксидних кристалів науково-дослідницького центру твердотільної електроніки та сенсорів «Кристал» при кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка». Дисертаційні дослідження проводились у період з 2002 по 2015 р. відповідно до напрямків наукової діяльності кафедри в

рамках держбюджетних НДР МОН України: «Дослідження процесів взаємодії між точковими дефектними центрами та іонами активаторів в оксидних лазерних кристалах» (ДБ «Іон», 2002–2003 рр., № д/р 0102U001183); «Вплив катіонного заміщення на структуру та дефектоутворення в складних оксидних кристалах» (ДБ «Катіон», 2004–2006 рр., № д/р 0104U002301); «Роль дефектної підсистеми у формуванні властивостей кристалів складних оксидів» (ДБ «Сегнет», 2007–2008 рр., № д/р 0107U001108); «Методи керування функціональними властивостями складних оксидних матеріалів та оптимізація перетворювальних пристроїв на їхній основі» (ДБ «Герн», 2009–2010 рр., № д/р 0109U001160); «Структурні, термічні, магнітні та оптичні властивості складних оксидів у формі монокристалів та наноструктурованих матеріалів» (ДБ «Неос», 2011–2013 рр., № д/р 0011U001228); НДР Національного університету «Львівська політехніка»: «Кристали ортоалюмінату ітрію ($YAlO_3$), леговані марганцем, для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання» (2/ГЛП-2009, 2009 р., № д/р 0109U001166) та «Оптимізація властивостей ортоалюмінату ітрію, легованого марганцем, для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання» (2/ГЛП-2010, 2010 р., № д/р 0110U001100); проектом міжурядового українсько-німецького науково-технічного співробітництва «Полівалентні дефекти в складних оксидних кристалах з гранатовою та перовськитоподібною структурою» (ДК М/53-2008, 2008 р., № д/р 0108U004774); госпдоговірних НДР «Розроблення елементів технології синтезу та характеристики наночастинок складних оксидів і нанокераміки на їх основі» (2010 р.) та «Розроблення елементів технології синтезу наночастинок складних оксидів та визначення їх характеристик» (2011 р.); а також проекту НАТО «Нова дозиметрія для класифікації потерпілих від іонізуючого випромінювання» (NUKR.SFPP 984649, 2014–2017 рр.) за програмою «Наука заради миру і безпеки».

Метою роботи є встановлення шляхів і способів надання ортоалюмінату ітрію, легovanому Марганцем, оптичних і люмінесцентних властивостей, необхідних для дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Для досягнення поставленої мети вирішуються такі задачі:

- Встановлення можливості та перспективності застосування кристалів ортоалюмінату ітрію, легovaných Марганцем, для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання шляхом вивчення оптичних і люмінесцентних властивостей цього матеріалу та впливу на них радіаційних і термічних полів;
- Встановлення закономірностей впливу хімічного складу та технологічних факторів, таких як співвідношення основних компонент кристала (Y_2O_3/Al_2O_3), склад легуючої компоненти (MnO чи MnO_2), наявність неізовалентних домішок (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом Чохральського, з метою отримання ефективного кристалофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ придатного для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання;
- Визначення основних дозиметричних характеристик термолюмінесцентних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ та їхнє порівняння із комерційними детекторами;
- Синтез різними методами та дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалічних матеріалів та кераміки $YAlO_3:Mn$ з метою пошуку недорогої та повторюваної технології виготовлення люмінесцентних детекторів іонізуючого випромінювання на основі цього матеріалу;
- Порівняння кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ для детектування та дозиметрії різних видів фотонного та корпускулярного іонізуючого випромінювання.

Об'єктом дослідження є керована модифікація властивостей та оптимізація способів отримання складних оксидів, придатних для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції.

Предметом дослідження дисертаційної роботи є оптичні та люмінесцентні властивості ортоалюмінату ітрію, легованого Марганцем, та дозиметричні властивості детекторів на його основі.

Методи дослідження включали в себе рентгеноструктурний аналіз, оптичну та електронну мікроскопію, оптичну спектрофотометрію, рентгено- та фотолюмінесценцію, оптично та термічно стимульовану люмінесценцію і суміжні методики, метод термолюмінесцентної дозиметрії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше показано можливість та переваги використання ортоалюмінату ітрію, легованого Марганцем, для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції, запропоновано способи отримання ефективного кристалофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ у вигляді монокристалів або кераміки, а також визначено основні дозиметричні характеристики люмінесцентних детекторів на основі цього матеріалу. Зокрема вперше:

1. Показано, що для використання кристалів $YAlO_3:Mn$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання необхідно є наявність іонів Марганцю у зарядовому стані $2+$, які відповідальні за свічення матеріалу в зеленій ділянці спектра (поблизу 530 нм), що спостерігається в основному в єдиному піці ТЛ в околі 200 °С. Тоді як іони Mn^{4+} , які відповідальні за свічення матеріалу в червоній ділянці спектра поблизу 710 нм, з огляду на їхню чутливість до дії світла видимого діапазону є небажаними для дозиметрії на основі цього матеріалу.

2. Показано, що необхідною умовою високої ефективності термолюмінесценції кристалів чи кераміки $YAlO_3:Mn$ в околі $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ є наявність антиструктурних дефектів Y_{Al} , які виступають у ролі глибоких пасток електронів, звільнених у процесі іонізації іонів Марганцю (як Mn^{4+} так і Mn^{2+}) під час опромінення матеріалу.
3. Показано, що суттєво збільшити інтенсивність термовисвічування основного дозиметричного піка ТЛ в околі $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ можна за допомогою високотемпературного ($T \geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$) відпалу кристалів чи кераміки $YAlO_3:Mn$ в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі.
4. Показано, що збільшення ефективності термовисвічування кристалів та кераміки $YAlO_3:Mn$ в зеленій ділянці спектра та одночасного зменшення «паразитного» свічення іонів Mn^{4+} можна досягнути шляхом додаткового легування матеріалу іонами із зарядовим станом $\geq 4+$, що підтверджено на прикладі іонів Si^{4+} та Hf^{4+} .
5. Показано, що для одержання максимальної інтенсивності термовисвічування у зеленій ділянці спектра у піці ТЛ в околі $200\text{ }^\circ\text{C}$ оптимальною концентрацією іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$, вирощеному із розплаву методом Чохральського, у концентраційному ряді 1.0; 0.5; 0.1; 0.05; 0.035 та 0.02 ат.%, по відношенню до іонів рідкісноземельного елемента у розплаві вирощуваного кристала, є концентрація 0.05 ат.%.
6. Показано, що при зменшенні концентрації іонів Mn^{2+} (≤ 0.035 ат.%) в кристалах $YAlO_3$, вирощуваних методом Чохральського, окрім піка ТЛ в околі $200\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається також високотемпературний пік ТЛ в околі $350\text{ }^\circ\text{C}$ із свіченням в оранжевій ділянці спектра (поблизу 640 нм), який також може бути використано для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. При цьому на відміну від піка ТЛ в околі $200\text{ }^\circ\text{C}$, зчитування якого може

здійснюватися внаслідок оптичної стимуляції (ОСЛ) світлом синьо-зеленої ділянки спектра, пік ТЛ в околі 350 °С є нечутливим до засвічування світлом видимого діапазону.

7. Визначено основні дозиметричні характеристики кращих зразків монокристалічних та керамічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ у першу чергу для γ -випромінювання (^{60}Co), а також отримано ряд експериментальних результатів для фотонних та корпускулярних випромінювань різної енергії, таких як рентгенівське випромінювання (прискорююча напруга 0.045, 0.22, 5, 10 та 15 МВ), γ -випромінювання ізотопів ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{192}Ir та ^{131}Cs , β - ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) та α - (^{241}Am) випромінювання, а також протони (H^+) з енергією від 0.25 до 2 МеВ, що дозволило, зокрема, отримати енергетичну залежність чутливості досліджуваних детекторів.

Практичне значення роботи полягає у тому, що проведені дослідження можуть бути використані для серійного виробництва та практичного використання люмінесцентних дозиметрів, що володіють покращеними функціональними властивостями порівняно з існуючими дозиметрами. Зокрема:

1. На основі проведених досліджень розроблено лабораторні технології отримання оптимальних монокристалічних та керамічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ двох типів, перший – на основі піка ТЛ в околі 200 °С з оптичною реєстрацією поблизу 530 нм, другий – на основі піка ТЛ в околі 350 °С з оптичною реєстрацією поблизу 640 нм.

2. Проведений в роботі пошук оптимальних умов виготовлення термолюмінесцентних детекторів на основі кристалів чи кераміки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ дозволив отримати детектори, які поєднують у собі високу чутливість до дії іонізуючого випромінювання (до 40 разів по відношенню до TLD-100 для ^{60}Co) та широкий інтервал реєстрації поглинутої дози іонізуючого випромінювання (від кількох мкГр до декількох кГр) зі сталою чутливістю, а також суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання (збільшення до 40 разів для фотонного випромінювання з енергією 55 кеВ порівняно з ^{60}Co) та високу температурну, хімічну та радіаційну стійкість, що притаманна матеріалу детекторів.
3. Проведено випробовування експериментальних зразків детекторів для дозиметрії різних видів фотонних та корпускулярних випромінювань з ефективною енергією від 30 кеВ до 5 МеВ, та встановлено дозиметричні характеристики (чутливість, поріг реєстрації, діапазон лінійності дозової залежності, енергетична залежність чутливості, термічний фединг, повторюваність вимірювання дози, вплив видимого світла на дозиметричні властивості та ін.), що вказують на перспективність застосування пропонованих детекторів для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз опромінення а також задач пов'язаних із визначенням якості (ефективної енергії) іонізуючого випромінювання. Детектори із високотемпературним піком ТЛ поблизу 350°C можуть представляти інтерес для задач дозиметрії в умовах підвищених температур навколишнього середовища.
4. Склад матеріалу детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ захищений патентами на винахід України та Республіки Польща.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів. У проведених дослідженнях, що відображені в роботах [178-205, 216-229, 235-256], здобувачу належить вирішальна роль у постановці задачі, експериментальних дослідженнях методами оптичної спектрофотометрії, фотолюмінесценції, оптично- та термостимульованої люмінесценції, термолюмінесцентної дозиметрії, а також інтерпретація отриманих результатів.

Постановка задачі дисертації та наукові положення, що виносяться на захист, сформульовані здобувачем спільно з науковим консультантом.

Апробація основних результатів досліджень. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на наукових конференціях і семінарах таких як: Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM'2002, Wroclaw, Poland, 1-5 July, 2002; EURODIM'2006, Milano, Italy, 10-14 July, 2006; EURODIM'2010, Pecs, Hungary, 12-16 July, 2010); Physical Aspects of the Luminescence of Complex Oxide Dielectrics (LOD'2002, Lviv, Ukraine, 8-10 July, 2002); European Conference on Lasers and Electro-Optics and the European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe – EQEC 2003) Munich, Germany, June 23-27, 2003; E-MRS 2003 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 September, 2003; E-MRS 2011 Fall Meeting, 19-23 September, 2011; International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM'2004, Riga, Latvia, 11-16 July, 2004; ICDIM'2008, Aracaja, Brasil, 24-29 August, 2008); 2nd ASPECT Workshop on Advanced Spectroscopy, Kazimierz Dolny, Poland, 29 September – 2 October, 2005; International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (1-IWASOM, Gdansk, Poland, 11-14 June, 2006; 3-IWASOM, 17-22 July, 2011; 4-IWASOM, 14-19 July, 2013; 5-IWASOM, 19-24 July, 2015); European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006, Lviv, Ukraine, 19-23 June, 2006; LUMDETR'2009, Krakow, Poland, 12-17 July, 2009; LUMDETR'2012, Halle (Saale), Germany, 10-14 September, 2012;

LUMDETR'2015, Tartu, Estonia, 20-25 September, 2015); International Roundtable on Advanced Wide Band Gap Materials for Radiation Detectors (MATRAD'2007) Sinaia, Romania, 17-20 June, 2007; 3rd Laser Ceramics Symposium, Paris, France, 8-10 October, 2007; International Scientific and Technical Conference "Sensors Electronics and Microsystems Technology" (SEMST-3, Odessa, Ukraine, 2-7 June, 2008; SEMST-4, 28 June – 2 July, 2010); 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'2008) Lyon, France, 7-11 July, 2008; International Scientific Workshop "Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application" (OMEE-2009, Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009; OMEE-2012, September 3-7, 2012; OMEE-2014, May 26-30, 2014); International Conference "Crystal Materials 2010", Kharkov, Ukraine, May 31 – June 3, 2010; German-Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG'2011) Frankfurt (Oder)/Ślubice, Germany/Poland, March 14-18, 2011; XVII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'11) Bystre, Poland, 12-15 June, 2011; International Conference "Functional Materials" (ICFM-2011, Partenit, Crimea, Ukraine, 3-8 October, 2011; ICFM-2013, Haspra, Crimea, Ukraine, 29 September – 5 October, 2013); International Conference "Actual Problems of Applied Physics" (APAP-2012) Sevastopol, Ukraine, 24-28 September, 2012; International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2013), Bukovel, Ukraine, 25 August – 1 September, 2013; International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV), Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 11-16, 2015; 3rd International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD'2015), Budva, Montenegro, June 8-12, 2015; 5th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2015), Lviv, Ukraine, 16-23 September, 2015.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 62 праці, у тому числі 19 статей [178, 179, 182-184, 198-205, 220, 225, 226, 244, 245, 250] у фахових журналах, що входять до філадельфійського переліку (*ISI Master Journal List*), 3 статті [218, 219, 243] у вітчизняних фахових журналах, 3 статті [224, 246, 249] у матеріалах конференцій та 35 тез доповідей [180, 181, 185-197, 216, 217, 221-223, 235-242, 247, 248, 251-255] на конференціях і семінарах, 2 патенти [227, 228].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел, який налічує 259 бібліографічних найменувань. Її загальний обсяг складає 263 сторінки, містить 130 рисунків та 13 таблиць.

РОЗДІЛ 1

МАТЕРІАЛИ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА НАПРЯМКИ РОЗВИТКУ

У цьому розділі коротко представлено фізичні основи та сутність методу термолюмінесцентної дозиметрії, його місце серед інших методів твердотільної дозиметрії. Представлено огляд сучасного стану термолюмінесцентної дозиметрії та напрямків її розвитку. Основну увагу приділено огляду матеріалів, які використовуються у сучасній дозиметрії на основі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції.

Представлено огляд оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів YAlO_3 , легованих іонами Марганцю, у якому показано ряд фізичних ефектів, які мають місце у цьому матеріалі під дією оптичного та іонізуючого випромінювання, та пов'язані із перезарядженням іонів Марганцю (Mn^{4+} та Mn^{2+}) у кристалі. Показано потенційну придатність та актуальність дослідження кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

На основі аналізу сучасного стану проблем термолюмінесцентної дозиметрії сформульована мета та задачі дослідження.

1.1. Термолюмінесцентна дозиметрія серед методів твердотільної дозиметрії

Зі збільшенням ролі іонізуючих випромінювань практично в усіх сферах людської діяльності повстає проблема їхнього виявлення та вимірювання. Останнім часом до традиційних задач дозиметрії, таких як контроль радіаційної безпеки людини та навколишнього середовища, клінічна та технологічна дозиметрія, додалися задачі пов'язані з утилізацією ядерних відходів, демонтажем ядерних зарядів та ліквідацією наслідків масштабних радіаційних аварій. Типи іонізуючих випромінювань, що підлягають реєстрації, на практиці можуть бути дуже різноманітними за своєю фізичною природою. Це фотонні електромагнітні випромінювання з енергією від одиниць кілоелектронвольт до декількох десятків мегаелектронвольт а також фотонне випромінювання ультрафіолетового діапазону, швидкі та повільні нейтрони, змішані гамма-нейтронні поля, протони, α -частинки, швидкі та повільні електрони.

Для реєстрації іонізуючих випромінювань різної фізичної природи використовуються методи, що базуються на фізико-хімічних ефектах, які виникають при взаємодії випромінювання з речовиною. В останні роки широкого розповсюдження дістали методи твердотільної дозиметрії, де в ролі чутливої речовини детектора випромінювань використовуються твердотільні напівпровідники або діелектрики [4-8].

Фізичні процеси, які спостерігаються при дії випромінювання на речовину та покладенні в основу різних методів твердотільної дозиметрії, приведені на рис. 1.1 [4, 8]. Залежно від виконуваних задач детектори можна розділити на два класи – ті, що працюють у реальному часі, та накопичувальні. Перші з них використовуються у тих випадках, коли необхідно вимірювати інтенсивність потоку іонізуючого випромінювання безпосередньо під час його дії. У детекторах цього типу використовуються такі радіаційні ефекти як спалахи люмінесценції (сцинтиляційні детектори), індукована провідність (напівпровідникові детектори) чи

виділення тепла (калориметри). У накопичувальних детекторах, або як їх ще називають пасивних детекторах, «пам'ять» про дію іонізуючого випромінювання накопичується та зберігається протягом тривалого часу після припинення його дії. У таких детекторах вільні носії заряду, що утворюються під дією випромінювання, можуть локалізуватись на центрах захоплення, змінюючи тим самим їх енергетичний стан. Можливість безпосереднього виявлення таких центрів використовується у методах дозиметрії, що базується на явищах електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) чи оптичного поглинання. Ці центри також можуть бути повернені у вихідний стан шляхом надання їм додаткової енергії (термічна чи оптична стимуляція, розчинення матеріалу в рідині). Інтенсивність люмінесценції, електричної провідності чи екзоелектронної емісії, що спостерігаються при цьому, служать мірою поглинутої дози випромінювання. Відповідно до явища, що використовується, та способу стимуляції, розрізняють методи пасивної дозиметрії на основі термостимульованої люмінесценції (ТСЛ), термостимульованої екзоелектронної емісії (ТСЕЕ), термостимульованої провідності (ТСП), оптично стимульованої люмінесценції (ОСЛ), ліолюмінесценції тощо. Можливим є також комбіноване використання цих методів, що дозволяє підвищити надійність вимірювань а також розширити функціональні можливості дозиметричних систем.

Накопичувальні (інтегруючі) твердотільні детектори дозволяють вирішувати завдання там, де застосування іонізаційних, сцинтиляційних чи напівпровідникових дозиметрів, що працюють в реальному часі, пов'язане із рядом технічних та принципових труднощів. Це вимірювання дуже великих та дуже малих поглинутих доз та потужностей доз, імпульсних випромінювань і т.п.



Рис. 1.1. Фізичні процеси, що мають місце в опроміненних твердих тілах і можуть бути використані для дозиметрії іонізуючих випромінювань.

1.2. Суть та фізичні основи методу термолюмінесцентної дозиметрії

Серед інтегруючих твердотільних детекторів найбільшого розповсюдження набули термолюмінесцентні детектори іонізуючого випромінювання. До основних переваг термолюмінесцентної дозиметрії (ТЛД) прийнято відносити [5-8]: широкий діапазон вимірювальних доз, висока чутливість, тривале зберігання поглинутої енергії (малий фединг), можливість багатократного використання детекторів, відсутність залежності показів від параметрів навколишнього середовища, універсальність по відношенню до реєстрації різних видів випромінювань, повна автоматизація процесу вимірювання та обробки результатів. Як метод дозиметрії, термолюмінесцентна дозиметрія зазнала свого розвитку протягом 1950-1970 років [4, 5].

Суть методу ТЛД полягає у тому, що матеріал детектора із певним набором точкових дефектів власного чи домішкового походження, так званий накопичувальний кристалофосфор, після збудження іонізуючим випромінюванням при наступному його нагріванні випромінює світло видимого діапазону. Кількість випромінених при цьому оптичних квантів є пропорційною до поглинутої дози іонізуючого випромінювання. Таким чином, вимірювання інтенсивності свічення в процесі термічної активації детектора при відповідному калібруванні дає змогу визначити поглинуту дозу випромінювання.

До складу термолюмінесцентної дозиметричної системи (системи ТЛД) входять [13]:

- пасивні елементи (ТЛ детектори), які служать для накопичення дози випромінювання;
- ТЛ зчитувач, який служить для вимірювання термовисвічування детекторів в результаті їх нагрівання;
- відповідний алгоритм перерахунку вимірюваного сигналу термолюмінесценції у поглинуту дозу випромінювання;

- нагрівальні пристрої (печі), які служать для відповідного термічного оброблення (відпалювання) детекторів;
- інші засоби необхідні для функціонування та калібрування дозиметричної системи, такі як калібраційні джерела випромінювання, програмне забезпечення для аналізу реєстрованого термовисвічування тощо.

Фізичний процес термолюмінесценції і його основні закономірності прийнято описувати за допомогою зонної теорії твердого тіла в рамках кінетичних представлень [5-12]. При збудженні кристалофосфору іонізуючим випромінюванням у ньому утворюються вільні електрони та дірки. Вільні носії можуть рекомбінувати один з одним або захоплюватись (локалізуватись) на дефектах (енергетичних рівнях дефектів) та залишатись у цих метастабільних станах протягом тривалого часу при кімнатній температурі. У найпростішій моделі існують щонайменше два локалізованих рівні, один з яких відіграє роль пастки, а інший – центра рекомбінації. Під час термічної стимуляції відбувається звільнення носіїв заряду (електронів – в зону провідності, дірок – у валентну зону). Носії із відповідної зони можуть повторно захоплюватись на пастках або ж рекомбінувати на відповідних центрах рекомбінації. При цьому може відбуватись свічення як самого центра рекомбінації, так і передача енергії збудження до іншого центра – центра свічення, котрий є відповідальним за спостережуване термовисвічування матеріалу.

Джерелом дозиметричної інформації є залежність інтенсивності термовисвічування від температури (крива термовисвічування) при нагріванні опроміненого детектора. При кінетиці релаксації першого порядку (ймовірність повторного захоплення є нехтувано малою) інтенсивність термовисвічування є прямо пропорційною до концентрації заповнених пасток [6-9]:

$$I(t) = nS \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1.1)$$

При лінійному нагріванні за законом $T = T_0 + \beta t$, крива термовисвічування може бути представлена у вигляді:

$$I(T) = n_0 S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (1.2)$$

де T – абсолютна температура, T_0 – початкова температура, E – енергія активації процесу або глибина пастки, n_0 – вихідна концентрація електронів у пастках, S – частотний фактор, k – постійна Больцмана, β – швидкість нагрівання. Величина частотного фактора (S) зазвичай інтерпретується як число актів взаємодії електрона з фононами ґратки в одиницю часу та приймає значення співмірні із частотою коливань кристалічної ґратки (10^{12} – 10^{14} с⁻¹) [6-9].

У випадку, коли домінує повторне захоплення, має місце процес з кінетикою другого порядку. У цьому випадку інтенсивність ТЛ пропорційна квадрату концентрації заповнених пасток [6-9]:

$$I(t) = n^2 S' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.3)$$

при $S' = S/N$ і для лінійного нагрівання має вигляд:

$$I(T) = n_0^2 S' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[1 + \frac{n_0 S'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-2}. \quad (1.4)$$

У ситуації, коли не можна знехтувати жодним із згаданих двох процесів, має місце так-звана кінетика загального порядку:

$$I(t) = n^b S' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.5)$$

де b – порядок кінетики процесу. У цьому випадку крива термовисвічування загального порядку кінетики має вигляд [6-9]:

$$I(T) = n_0 S'' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[1 + \frac{(b-1)S''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad (1.6)$$

де $S'' = S' n_0^{b-1}$. Порядок кінетики характеризує співвідношення імовірностей повторного захоплення і рекомбінації та міститься в межах $1 < b < 2$.

Аналіз виразів, що описують криву термовисвічування кристалофосфору, показує, що інтенсивність ТЛ пропорційна вихідній концентрації захоплених носіїв i , відповідно, поглинутій енергії випромінювання. Крива термовисвічування має форму піка з максимумом при певній температурі T_m , що пропорційна енергетичній глибині пастки E . Із збільшенням швидкості лінійного нагрівання температура максимуму зміщується в область вищих температур.

У термолюмінесцентній дозиметрії мірою поглинутої дози може бути світлосума $\int_{T_1}^{T_2} I(T) dT$ (інтегральний метод), або інтенсивність максимуму свічення (піковий метод). Обидва ці параметри є пропорційними поглинутій дозі випромінювання. Інтегральний метод, тобто вимірювання площі під кривою термовисвічування, є більш точним і характеризується меншою залежністю результатів від технічних параметрів вимірювальної апаратури. У той час як піковий метод є більш чутливим до режиму нагрівання, проте він є більш ефективним для вимірювання малих доз опромінення [6-10].

Найпростіша дворівнева модель, описана вище, дозволяє встановити основні закономірності процесу термолюмінесценції. Процеси, що відбуваються в реальних кристалофосфорах, є набагато складнішими, оскільки у рекомбінаційному процесі приймають участь, як правило, декілька типів пасток та центрів рекомбінації (свічення), котрі взаємодіють між собою. Це призводить до появи специфічних особливостей ТЛ, які не можуть бути описані в рамках простої моделі, але котрі необхідно враховувати у дозиметричній практиці. Це можуть бути залежність чутливості від швидкості нагрівання, аномальний фединг, надлінійна дозова залежність і т.п. Для опису цих процесів просту модель

модифікують шляхом введення додаткових центрів захоплення та рекомбінації (див. напр. [10, 12-15]).

За сферами застосування термолюмінесцентну дозиметрію прийнято розділяти на: персональну дозиметрію, дозиметрію навколишнього середовища, дозиметрію у медицині та радіотерапії, ретроспективну та аварійну дозиметрію, датування, а також дозиметрію високих доз опромінення [6, 7]. Кожна із цих сфер опирається на розроблену методологію та відповідні матеріали детекторів, які задовольняють вимогам відповідних дозиметричних задач. Для прикладу, у персональній дозиметрії ключовою вимогою до матеріалу детектора є його відповідність (еквівалентність) до живої тканини, так, щоб для заданого типу та геометрії опромінення доза, поглинута матеріалом детектора, була ідентичною до дози поглинутої живою тканиною.

Окремо слід відзначити дозиметрію високих доз, яка стала актуальною в останні роки для таких порівняно нових задач як випробування та радіаційне оброблення матеріалів, стерилізація їжі, медичних препаратів та інструментів [7]. Для цих цілей необхідним є використання середніх та високих доз опромінення (від 10^2 до 10^6 Гр), при яких більшість відомих ТЛ-матеріалів є малоприматними. Тому актуальним є пошук матеріалів детекторів, котрі мали б діапазон вимірювальних доз розширений у бік високих доз опромінення.

В останні роки суттєвого розвитку зазнала дозиметрія на основі оптично стимульованої люмінесценції (ОСЛ) (див. наприклад [16-22]). Незважаючи на те, що сам метод ОСЛ відомий ще з кінця 50-их років, у практичній дозиметрії він до останнього часу по суті не використовувався за браком відповідних кристалофосфорів, придатних для цих цілей. Метод оптичної стимуляції має ряд переваг над ТСЛ і при наявності відповідних матеріалів має передумови на масове використання у дозиметрії. Найбільш очевидною перевагою методики ОСЛ над ТСЛ є повністю оптичне зчитування сигналу без необхідності нагрівання детектора. Це дозволяє

уникнути технічних проблем, пов'язаних із відтворюваністю процесу нагрівання, проблем, пов'язаних із температурним гасінням ефективності люмінесценції, яке притаманне окремим матеріалам, таким як наприклад $Al_2O_3:C$, а також дає можливість використовувати композитні матеріали на основі полімерних матриць [17-19]. Крім цього, методика ОСЛ, зокрема режим імпульсної стимуляції, дозволяє здійснювати повторне зчитування сигналу, що у свою чергу дозволяє збільшити точність та відтворюваність вимірювання [16, 17].

Для ОСЛ дозиметрії можуть використовуватись один із трьох режимів оптичної стимуляції. Перший із них – це режим неперервної стимуляції (англ. *continuous wave (CW)*, *CW-OSL*) [17, 20, 21]. При цьому детектор освітлюється (стимулюється) світлом постійної інтенсивності та одночасно в іншому спектральному діапазоні реєструється залежність інтенсивності люмінесценції детектора від часу. Інтенсивність люмінесценції детектора реєструється неперервно від моменту ввімкнення стимулюючого світла аж до повного спустошення пасток і зникнення відповідної люмінесценції детектора, яка реєструється у вигляді згасаючої, подібної до експоненційної, кінетики. Мірою поглинутої дози при цьому є світлосума сигналу ОСЛ (інтеграл під кінетикою загасання люмінесценції за винятком фону).

Другий режим – це лінійно-модульований режим стимуляції (англ. *linear-modulation (LM)*, *LM-OSL*). На відміну від неперервного режиму стимуляції, тут стимуляція відбувається світлом, інтенсивність якого лінійно зростає із часом. При цьому режимі стимуляції вимірюваний сигнал ОСЛ спостерігається у вигляді несиметричного піка, максимум інтенсивності (в часі) якого залежить від швидкості наростання інтенсивності світла стимуляції та поперечного перерізу фотоінізації відповідних масток, які спустошуються при цьому [17, 20, 21]. Подібно до неперервного режиму стимуляції, мірою поглинутої дози тут є світлосума вимірюваного сигналу ОСЛ.

Третій можливий режим оптичної стимуляції – це режим імпульсної стимуляції (англ. *pulsed OSL (POSL)*). На відміну від попередніх двох режимів стимуляції, для яких дискримінація світла стимуляції та вимірюваного світла здійснюється шляхом спектрального розділення, в імпульсному режимі використовується часове розділення. Тобто сигнал ОСЛ реєструється не під час імпульсів, а між імпульсами стимулюючого світла [16, 17]. При цьому тривалість імпульсу стимулюючого світла та період слідування імпульсів повинні бути меншими за власний час життя центра люмінесценції, тоді інтенсивність люмінесценції протягом одного вимірюваного періоду є практично незмінною. Мірою поглинутої дози тут є сумарний сигнал ОСЛ накопичений протягом певної кількості імпульсів стимуляції. При відповідному виборі потужності світла стимуляції, частоти слідування імпульсів стимуляції та загального часу накопичення (кількості імпульсів стимуляції) можна здійснювати декількакратне повторне зчитування сигналу [16, 17].

До цього часу високу ефективність методу імпульсної оптичної стимуляції було підтверджено лише для $Al_2O_3:C$ (див. частину 1.3), який характеризується порівняно довгим часом життя люмінесценції ($\tau = 35$ мс при кімнатній температурі) [16, 17].

1.3. Основні матеріали термолюмінесцентної дозиметрії та їхні характеристики

Основними функціональними властивостями, які характеризують матеріал ТЛ-детектора та визначають його придатність для тих чи інших дозиметричних задач є [6, 7, 12, 13]:

- чутливість до дії радіації;
- структура кривої термовисвічування;
- ефективний атомний номер;
- дозова залежність або діапазон її лінійності;
- термічний фединг, або втрата сигналу ТЛ в процесі зберігання детектора в нормальних умовах;
- чутливість до дії видимого світла;
- енергетична залежність чутливості.

Чутливість матеріалу ТЛ-детектора за визначенням відповідає величині сигналу ТЛ (повна сітлосума або інтенсивність максимуму свічення) на одиницю поглинутої дози. Визначення абсолютного значення цієї величини є проблематичним з огляду на його залежність від чутливості конкретного вимірювального обладнання, від швидкості нагрівання та методу вимірювання сигналу ТЛ. Тому на практиці використовують відносну чутливість вибраного матеріалу по відношенню до стандартного матеріалу яким прийнято вважати LiF:Mg,Ti (TLD-100) [6, 7, 13].

Важливим параметром матеріалів ТЛ-дозиметрії, котрий визначає механізм взаємодії радіаційного випромінювання із цим матеріалом, є, так званий, ефективний атомний номер (Z_{eff}) сполуки або суміші сполук. Існують різні підходи та методи визначення Z_{eff} , один із найбільш простих та широко розповсюджених є розрахунок за формулою [23]:

$$Z_{eff} = \sqrt[2.94]{\sum f_i Z_i^{2.94}}, \quad (1.7)$$

де f_i – частка електронів, що відповідають певному (i -му) елементу, серед загального числа електронів у хімічній формулі сполуки, Z_i – атомний номер відповідного елемента. Саме ефективний атомний номер матеріалу детектора визначає його еквівалентність до живої тканини, яка у своїй більшості складається із води, для якої $Z_{eff} = 7.42$ [6, 7].

Дозова залежність за визначенням представляє собою залежність величини сигналу ТЛ від поглинутої дози опромінення. Бажаною, звичайно, є лінійна дозова залежність, проте багато реальних матеріалів ТЛ-детекторів мають помітні відхилення від лінійності, зокрема, зустрічається так-звана надлінійність дозової залежності [6, 7, 12-14].

Здатність детектора зберігати накопичену енергію в нормальних умовах (при кімнатній температурі, за необхідності у захищених від світла умовах) показує параметр, який прийнято називати федингом (англ. *fading* – загасання). Ця величина показує яка частина ТЛ-сигналу (зазвичай у %) втрачається при зберіганні детектора протягом визначеного часу. Кращі кристалофосфори, такі як, наприклад, LiF:Mg,Ti, характеризуються федингом, що не перевищує 5 %/рік [6, 7, 13].

Енергетична залежність чутливості представляє собою залежність сигналу ТЛ від енергії випромінювання для фіксованої поглинутої дози і залежить, у першу чергу, від ефективного атомного номера матеріалу детектора, оскільки саме він визначає домінуючий механізм взаємодії фотонного випромінювання із матеріалом детектора (фотоелектричний ефект, ефект Комптона чи утворення електронно-позитронних пар) та ефективність поглинання енергії фотонного випромінювання. Для оцінки енергетичної залежності матеріалів детекторів на практиці прийнято використовувати відносну енергетичну чутливість для вибраної енергії по відношенню до енергії γ -випромінювання ізотопу ^{60}Co (середня енергія 1.25 MeV) [6, 7, 13] (див. рис. 1.2).

Для більшості задач дозиметрії є бажаними матеріали детектора з незмінною чутливістю у широкому діапазоні енергій, що реалізується для матеріалів із низьким Z_{eff} , для котрих у діапазоні енергій від 15 кеВ до 10 МеВ домінуючим є єдиний механізм взаємодії, а саме комптонівське розсіювання. При цьому для персональної дозиметрії бажаними є матеріали еквівалентні до живої тканини.

У цей же час для визначення якості радіаційного випромінювання, зокрема його ефективної енергії, необхідними є матеріали з якомога вищим ефективним атомним номером, для яких фотоелектричний ефект залишається домінуючим у діапазоні енергій до кількох сотень кеВ, і як наслідок, спостерігається підвищена чутливість до енергій < 1 МеВ [6, 24], як це видно з рис. 1.2.

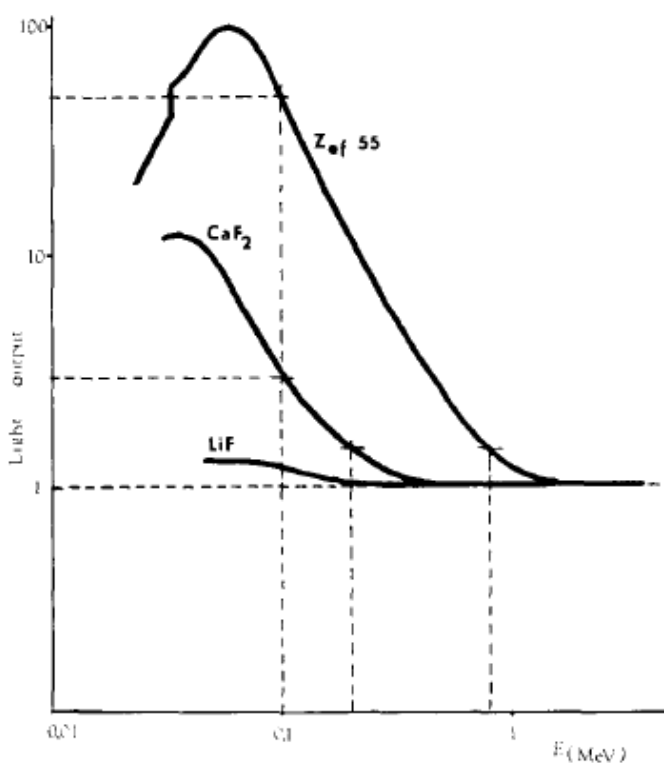


Рис. 1.2. Відносна енергетична чутливість до фотонного випромінювання для LiF ($Z_{eff} = 8.2$), CaF_2 ($Z_{eff} = 16.3$) та розрахована чутливість гіпотетичного матеріалу з $Z_{eff} = 55$ [24].

Одночасне використання детекторів із високим та малим Z_{eff} а також відповідного фільтрування енергії випромінювання, за різницею показів цих детекторів при відповідному калібруванні дає змогу визначити ефективну енергію випромінювання.

Чутливість до дії видимого світла в загальному випадку може проявлятися у трьох формах. Перша – це індукований світлом фединг сигналу ТЛ або здатність оптичної стимуляції (ОСЛ). Друга – здатність світла (переважно УФ-діапазону) генерувати додатковий сигнал ТЛ. І остання – здатність впливати на чутливість детектора шляхом заповнення глибоких пасток наявних у матеріалі з наступним перерозподілом під дією світла носіїв заряду з глибоких пасток на рівні, що відповідають дозиметричному піку ТЛ [6-8].

Кристалософосфори, призначені для використання у практичній термомінесцентній дозиметрії, повинні відповідати цілому ряду загальних та специфічних вимог, таких як [6-8, 13]:

- висока концентрація пасток та висока ефективність рекомбінаційного свічення і, як наслідок, висока чутливість до дії радіації;
- проста структура кривої термовисвічування (в ідеалі єдиний пік ТЛ), що спрощує оброблення та інтерпретацію вимірюваного сигналу ТЛ. У випадку складнішої структури термовисвічування (більш ніж один пік ТЛ), основний (дозиметричний) пік повинен бути достатньо розділеним серед інших можливих піків ТЛ;
- положення максимуму основного піка термовисвічування для детекторів, які використовуються у нормальних температурних умовах, повинно знаходитись в діапазоні від 180 до 250 °С;
- лінійність дозової залежності в якомога ширшому діапазоні доз;
- тривалий час зберігання накопиченої енергії (малий фединг сигналу ТЛ);

- відсутність залежності чутливості від потужності дози та кута дії випромінювання;
- відсутність залежності чутливості від енергії випромінювання, що є необхідним для більшості задач практичної дозиметрії. Для персональної та медичної дозиметрії необхідною є еквівалентність матеріалу детектора до відповідної живої тканини. Для задач визначення якості випромінювання необхідними є матеріали з якомога вищим Z_{eff} ;
- спектр свічення кристалофосфору повинен бути узгодженим із спектральною чутливістю фотоприймача. Оптимальним вважається свічення в області 300 – 550 нм з огляду на наявність комерційних детектуючих систем для цієї ділянки спектра та відсутність тут впливу теплового випромінювання нагрівача навіть при достатньо високих температурах зчитування;
- якомога нижчий поріг реєстрації, що є важливим у першу чергу для дозиметрії навколишнього середовища;
- нетоксичність матеріалу детектора, що є надзвичайно важливим для медичних застосувань *in-vivo*;
- низька, або навпаки, якомога вища чутливість до термічних нейтронів, що визначається задачею та сферою застосування детекторів, наприклад, на об'єктах атомної енергетики, прискорювачах заряджених частинок і т.п.;
- стабільність параметрів при багатократному використанні та зберіганні, що зумовлена, зокрема, радіаційною стійкістю матеріалу в області вимірюваних доз радіації;
- стійкість до дії негативних факторів навколишнього середовища, таких як денне світло, вологість, органічні розчинники, оточуюча атмосфера тощо;
- прийнятна ціна та можливість масового виробництва.

Досягнення належного поєднання таких різноманітних властивостей в одному матеріалі є надзвичайно складною та, в окремих випадках, принципово невирішуваною проблемою. Незважаючи на те, що для різних дозиметричних задач були досліджені сотні різноманітних кристалофосфорів, сьогодні у практичній дозиметрії використовуються лише близько десятка матеріалів, які в різній мірі відповідають перерахованим вимогам.

Основним підходом для отримання відповідних функціональних властивостей матеріалів для ТЛД є вибір кристалічної матриці та створення відповідних дефектів в її структурі.

Найбільш широко використовуваними в ТЛД є матеріали на основі фториду літію (LiF), який є типовим представником класу лужно-галоїдних кристалів. Відповідно до сучасних уявлень, у цьому класі матеріалів домінуючим є електронний механізм утворення радіаційних дефектів, пов'язаний із розпадом електронних збуджень і утворенням точкових дефектів [25]. Модифікація термолюмінесцентних властивостей фториду літію здійснюється шляхом варіації домішкового складу матеріалу. Найбільшого розповсюдження в дозиметрії набули матеріали на основі фториду літію, легованого іонами Mg та Ti або Mg, Cu та P [5-8]. Незважаючи на тривалі дослідження, особливості механізмів термолюмінесценції цього матеріалу дискутуються до цього часу (див. наприклад [12, 26-28]).

Детектори на основі LiF:Mg,Ti та LiF:Mg,Cu,P володіють чутливістю, достатньою для вирішення більшості задач ТЛ-дозиметрії, характеризуються незначною залежністю чутливості від енергії випромінювання завдяки невеликому ефективному атомному номеру ($Z_{eff}=8.2$), який у свою чергу є близьким до живих тканин. Це зумовило його переважне використання у персональній дозиметрії (див. наприклад [29-32]). Кристали LiF є нечутливими до дії видимого світла. У той же час вони недостатньо чутливі для вимірювання фонових доз, мають складну

структуру кривої термовисвічування, що містить декілька піків, які частково накладаються (див. рис. 1.3), а також вимагають відповідної процедури відпалу перед повторним використанням для відновлення їхньої чутливості.

Іншими популярними представниками класу лужно-галоїдних кристалів є ТЛ-детектори на основі фториду кальцію (CaF_2). Для дозиметрії може використовуватись як натуральний мінерал флюорит, так і синтетичний CaF_2 , легований різноманітними домішками. Так, відомими є детектори на основі фториду кальцію, легованого іонами Mn, Dy або Tm [6-7, 33-42]. Найпростіша структура кривої термовисвічування спостерігається для $\text{CaF}_2:\text{Mn}$, який має єдиний пік ТЛ в околі 310 °С, тоді як $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ та $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ мають доволі складну структуру піків ТЛ (див. рис. 1.3). З огляду на більший ефективний атомний номер ($Z_{\text{eff}} = 16.3$), фторид кальцію характеризується суттєвим збільшенням чутливості до фотонних випромінювань з енергією <100 кеВ (див. Рис. 1.2), що обмежує його придатність для персональної дозиметрії. Детектори на основі фториду кальцію на відміну від фториду літію не вимагають спеціальної процедури відпалу перед повторним використанням – для одержання повторюваних результатів вимірювань для них достатнім є відпал при 400 °С протягом 10 хвилин. Основними недоліками детекторів на основі фториду кальцію є фоновий сигнал, який має тенденцію до збільшення з часом, та несподівано великий фединг сигналу ТЛ, який пов'язують із тунелюванням носіїв заряду [6-7] .

Нещодавно з'явилися нові результати досліджень інших фторидних кристалів, таких як SrF_2 , CsGd_2F_7 , K_2GdF_5 чи K_2YF_5 , легованих іонами рідкісноземельних елементів [43-50], які вказують на їхню потенційну придатність для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючих випромінювань.

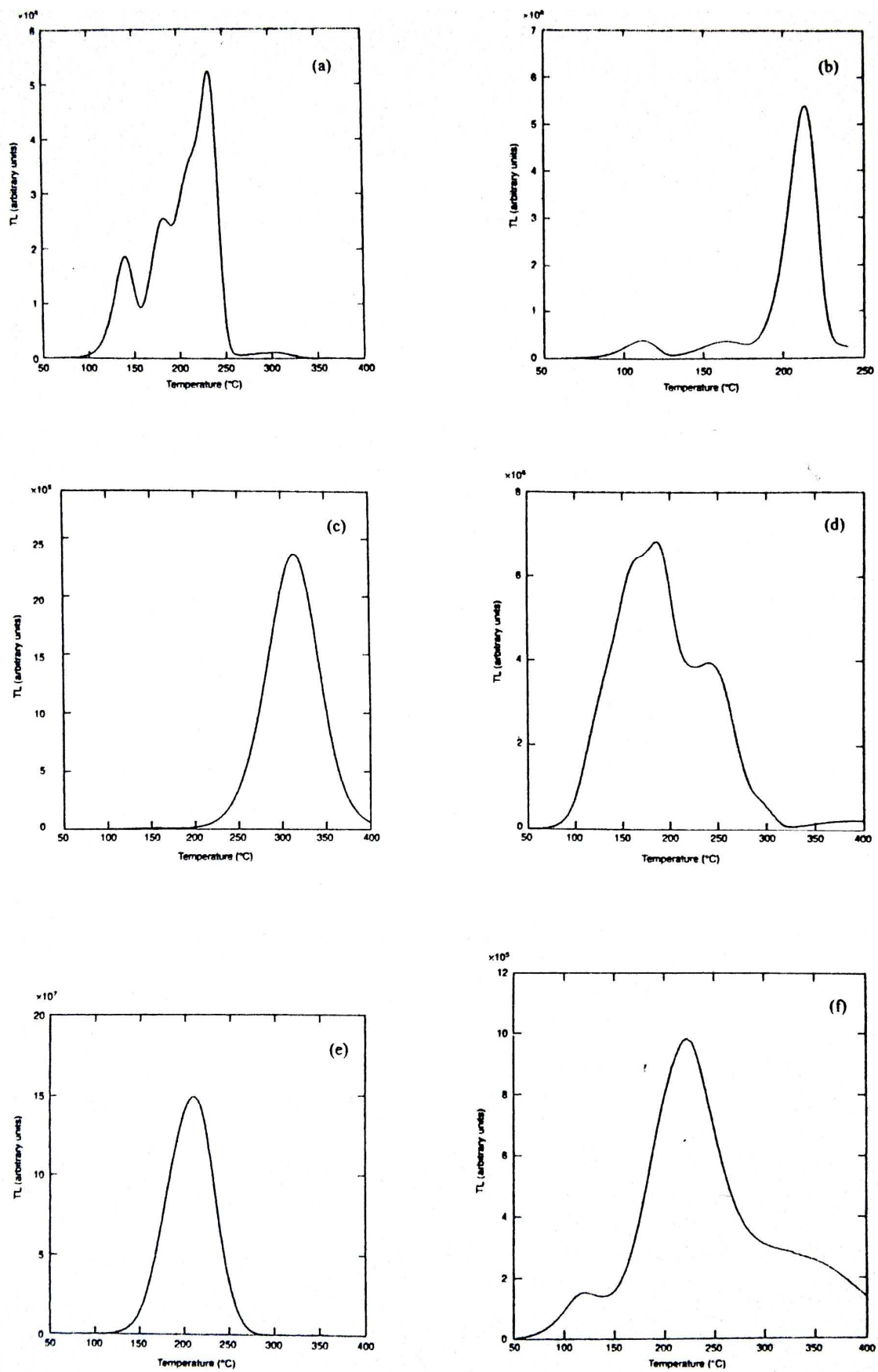


Рис. 1.3. Типові криві термовисвічування окремих матеріалів ТЛ-детекторів: LiF:Mg,Ti (a); LiF:Mg,Cu,P (b); CaF₂:Mn (c); CaF₂:Dy (d); Al₂O₃:C (e); CaSO₄:Dy (f) [7].

Основні дозиметричні характеристики популярних матеріалів термолюмінесцентної дозиметрії представлені в таблиці 1.1.

Поряд із детекторами на основі лужно-галоїдних кристалів ведуться неперервні дослідження радіаційно-чутливих активних середовищ на основі принципово інших класів матеріалів, найважливішими з яких є широкозонні прості оксидні матеріали, такі як Al_2O_3 , BeO , MgO та SiO_2 . На відміну від лужно-галоїдних кристалів, в оксидних кристалах електронний механізм утворення дефектів, як правило, не реалізується. В них радіаційні дефекти утворюються за ударним механізмом, що зумовлює їхню високу радіаційну стійкість [51]. Власні дефекти в цих матеріалах можуть створюватись лише корпускулярними видами випромінювань (нейтронами, електронами чи іонами) достатніх флюенсів. Фотонне (рентгенівське чи гамма-випромінювання) змінює лише зарядовий стан наявних власних дефектів та домішок не призводячи до утворення нових порушень структури матеріалу. Цілеспрямована зміна властивостей широкозонних оксидів через створення відповідних точкових дефектів є можливою під час синтезу матеріалів або в результаті високотемпературного відпалювання уже синтезованих кристалів у різноманітних термохімічних умовах. Як правило, створення відповідного типу дефектів досягається при відхиленні складу кристала від стехіометричного за рахунок дефіциту або надлишку компонент в аніонній чи катіонній підгратках сполуки. Так, у результаті тривалих досліджень, було показано, що визначальну роль у формуванні оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів простих оксидів таких як Al_2O_3 , BeO , MgO чи ZrO_2 відіграють дефекти на основі кисневих вакансій [8, 52-58].

Таблиця 1.1.

Порівняльні характеристики основних матеріалів, які використовуються в ТЛ-дозиметрії [6-8].

Матеріал	Комерційна назва	Температура основного піка ТЛ, °С	Спектр ТЛ, нм	Ефективний атомний номер	Відносна чутливість до ^{60}Co	Діапазон лінійності дозової залежності, Гр	Термічний фединг	Енергетична залежність чутливості, 30 кеВ/ ^{60}Co
LiF:Mg,Ti	TLD-100	235	415	8.2	1	$5 \cdot 10^{-6} - 1$	5%/рік	1.3
LiF:Mg,Cu,P	GR-200	210	410	8.2	35	$3 \cdot 10^{-6} - 10$	5%/рік	0.98
CaF ₂ :Mn	TLD-400	310	495	16.3	7	$10^{-5} - 10$	12%/3 міс.	13
CaF ₂ :Dy	TLD-200	185	480, 575	16.3	30	$10^{-5} - 10$	16%/2 тижні	13
CaF ₂ :Tm	TLD-300	170	360, 450	16.3	3	$1 - 10$		13
Al ₂ O ₃ :C	TLD-500	210	420	10.2	30	$10^{-6} - 10$	5%/рік	2.8
Al ₂ O ₃ :Mg,Y	D-2/D-3	200, 400	320, 650	10.2	1	$10^{-3} - 10^4$	10%/3 доби	2.8
CaSO ₄ :Dy	TLD-900	225	480, 575	15.5	50	$10^{-6} - 10$	8%/6 міс.	12
CaSO ₄ :Tm	–	225	360, 450	15.5	60	$10^{-6} - 30$	8%/6 міс.	12
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	TLD-800	210	600	7.4	0.4	$10^{-4} - 3$	5%/60 днів	0.9
Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu	–	205	365	7.4	2	$10^{-4} - 10^3$	25%/60 днів	0.8
MgB ₄ O ₇ :Dy	–	230	480, 575	8.4	7	$10^{-5} - 1$		1.5
BeO	–	335	330	7.1	1	$10^{-4} - 0.5$	7%/2 міс.	1.4
MgO	–	200	750	10.0		$10^{-4} - 10^4$		

Одним із основних представників оксидних кристалів для ТЛ-дозиметрії є аніон-дефектні кристали α - Al_2O_3 . Російськими вченими була розроблена технологія вирощування монокристалів корунду в сильно відновлювальних умовах, зумовлених присутністю графіту, що приводило до утворення високої концентрації кисневих вакансій [55, 56]. Так за даними вимірювання спектрів оптичного поглинання концентрація F -центрів в дозиметричних кристалах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ складає величину порядку 10^{17} см^{-3} [8].

Детектори на основі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ характеризуються доволі високою чутливістю до дії випромінювання (від 30 до 60 по відношенню до TLD-100), що дозволяє зменшити поріг реєстрації до декількох мкГр. Крива термовисвічування кристалів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ представляє собою ізольований пік в околі 210°C (див. рис. 1.3), а спектр свічення, зумовлений люмінесценцією F -центрів, має максимум поблизу 420 нм [8, 55, 56]. Порівняно із фторидом літію монокристалічний оксид алюмінію володіє високою механічною міцністю, хімічною та радіаційною стійкістю, що суттєво збільшує строк експлуатації детекторів. Крім цього, детектори на основі оксиду алюмінію не вимагають додаткової термообробки для реєстрації малих доз випромінювання. Проте одним із основних недоліків детекторів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ є залежність чутливості від швидкості нагрівання при зчитуванні, що зумовлена температурним гасінням люмінесценції F -центрів у цьому матеріалі (див. наприклад [56, 57]). Дещо більший ефективний атомний номер $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ($Z_{\text{eff}} = 10.2$) зумовлює залежність чутливості від енергії фотонного випромінювання, для усунення якої у касетах використовують відповідні коректуючі фільтри. Детектори $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ є чутливими до дії світла видимого діапазону, що дозволяє здійснювати ОСЛ-зчитування таких детекторів [6-8, 18-22].

Іншими відомими детекторами на основі оксиду алюмінію є керамічні детектори на основі Al_2O_3 , легованого іонами Mg та Y. Основною перевагою детекторів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$ є лінійна дозова залежність до 10 кГр, що вказує на їхню потенційну придатність для дозиметрії високих доз опромінення [59-62]. Суттєвою різницею між детекторами $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$ є їхня чутливість. Так, відносна чутливість керамічних детекторів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$ є близькою до 1, що дає змогу реєструвати сигнали лише від 1 мГр [7, 59]. Детектори $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$ характеризуються двома піками ТЛ – в околі 200 та 400 °С, при чому при 200 °С свічення, що зумовлене люмінесценцією F^+ -центрів, спостерігається в УФ діапазоні поблизу 320 нм, тоді як при 400 °С – у червоній ділянці спектра і зумовлене домішковими іонами Cr^{3+} . Ще одним суттєвим недоліком керамічних детекторів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$ є неочікувано високий фединг (див. таблицю 1.1) незважаючи на температурне положення основного піка ТЛ в околі 200 °С [7].

Серед інших матеріалів відомих у ТЛ-дозиметрії слід згадати детектори на основі сульфату кальцію (CaSO_4) та споріднених сполук таких як $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ чи $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ [6-7, 63-75], а також детектори на основі тетраборату літію ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), стронцію (SrB_4O_7) чи магнію (MgB_4O_7) [6-7, 76-85]. Кожен із цих матеріалів має свої переваги та, в той же час, не позбавлений певних недоліків, що перешкоджають масовому використанню цих матеріалів. Так, детектори на основі сульфату кальцію відомі своєю високою чутливістю, проте порівняно високий ефективний атомний номер обмежує їхню придатність для персональної дозиметрії. Детектори на основі тетраборату літію володіють відмінною тканино-еквівалентністю, проте потерпають від гігроскопічності та впливу навколишнього середовища.

У термолюмінесцентному датуванні археологічних та геологічних об'єктів можуть використовуватись цілий ряд природних (кварц, польовий шпат) та штучних матеріалів, таких як фарфор, кераміка, черепиця, цегла та ін. [6-7, 86-91].

По кожному із згаданих матеріалів ведуться неперервні дослідження, в результаті яких з'являються нові повідомлення про покращення тих чи інших їхніх властивостей та можливостей їхнього застосування. Так, наприклад, нещодавно з'явилися роботи за участю українських дослідників, що займаються детекторами на основі тетраборату літію, про розроблення нових монокристалічних детекторів на основі $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ та $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, що відрізняються підвищеною чутливістю до дії іонізуючого випромінювання та зменшеною чутливістю до видимого та УФ-випромінювання, а також порівняльні дослідження цих детекторів та інших відомих детекторів, зокрема TLD-100, TLD-700 ($^7\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$), TLD-700H ($^7\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu},\text{P}$) та D-3 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$), для дозиметрії γ -випромінювання та змішаного (термічні нейтрони та γ -) випромінювання [83-85].

Нещодавно з'явилися результати досліджень, які вказують на те, що використання відомих матеріалів таких як, наприклад, Al_2O_3 , проте у вигляді нанокристалічних матеріалів, дає змогу суттєво покращити їхні люмінесцентні властивості порівняно з монокристалами, що може бути успішно використане для розширення функціональних властивостей ТЛ-детекторів, зокрема підвищення їхньої чутливості та розширення діапазону вимірюваних доз [92, 93].

Протягом останніх років з'явилися ряд повідомлень про нові для дозиметрії матеріали, які можуть бути потенційно придатними для люмінесцентної дозиметрії з використанням ТЛ- чи ОСЛ-зчитування. Серед таких матеріалів слід згадати кристали LiSrAlF_6 та LiCaAlF_6 , леговані іонами РЗЕ, зокрема Ce^{3+} та Eu^{2+} [94-97], кристали боратів типу $\text{Li}_6(\text{Gd},\text{Y})(\text{BO}_3)_3$, леговані іонами Eu^{3+} [98, 99], алюмінат літію (LiAlO_2) [100], силікати типу LiYSiO_4 та $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd})_2\text{SiO}_5$, леговані іонами Ce^{3+} [101-103], а також нанокристали аніон-дефіцитного ітрій-алюмінієвого гранату ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{C}$) [104], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легованого іонами РЗЕ, такими як Tb^{3+} , Ce^{3+} чи Er^{3+} [105, 106], та Lu_2O_3 , легованого іонами РЗЕ (Tb^{3+} чи Pr^{3+}) та Hf^{4+} [107-110].

Окремо слід згадати термолюмінесцентну дозиметрію ультрафіолетового випромінювання, яка має за мету визначення як дози поглинутого УФ випромінювання, так і спектрального складу цього випромінювання [111]. Серед матеріалів, придатних для дозиметрії УФ випромінювання, розглядаються переважно леговані лужно-галоїдні кристали або ж плівкові матеріали на основі осажденного хімічно-відновленого алмазу (англ. *chemically vapor deposited (CVD) diamond*) [112-115].

1.4. Напрямки розвитку сучасної термолюмінесцентної дозиметрії

Незважаючи на достатньо широке практичне використання методу ТЛД, існує ціла низка нерозв'язаних проблем, що гальмують подальше розширення використання цього методу. До таких проблем можна віднести [116, 117]:

- далекі від оптимальних дозиметричні властивості комерційно доступних кристалофосфорів;
- ускладнене вимірювання низьких доз з огляду на фон, пов'язаний із трибо- та хемілюмінесценцією використовуваних матеріалів;
- брак ефективних кристалофосфорів для вимірювання середніх та високих доз поглинутого випромінювання;
- проблема дозиметрії опромінення важкими зарядженими частинками, такими як протони, α -частинки або заряджені іони;
- проблема детектування та дозиметрії швидких нейтронів та змішаних радіаційних полів.

Прийнято виділяти три основні напрямки, за якими у даний час відбуваються вдосконалення методу ТЛД [116]:

- покращення дозиметричних властивостей використовуваних та пошук нових кристалофосфорів;
- розроблення нових, досконаліших дозиметрів і пристроїв реєстрації сигналу ТЛ;
- удосконалення етапів зчитування та розрахунку доз.

При цьому вдосконалення існуючих та пошук нових матеріалів детекторів є одним із основних напрямків розвитку методу ТЛД. Слід відмітити, що вдосконалення матеріалів детекторів та пристроїв реєстрації сигналу можливе лише в контексті конкретних задач їхнього практичного застосування. Так, наприклад, у радіаційній біології та медицині незмінно актуальною є задача створення кристалофосфорів, які моделюють різні біологічні тканини [116]. Відомо, що основні типи тканини людини

(м'язова, кісткова та жирова) значно відрізняються між собою за елементним та хімічним складом, що зумовлює відмінності у взаємодії з ними іонізуючих випромінювань. Так, для прикладу, ефективний атомний номер жирової тканини складає 5.92, тоді як кісткової тканини – 13.8 [116]. Тому одним із найраціональніших підходів у дослідженні тканинних доз є створення термолюмінесцентних матеріалів, що за своїм складом моделюють ту чи іншу тканину людини. Для цього, зокрема, використовуються композитні матеріали, які являють собою суміші різних термолюмінофорів із різним ефективним атомним номером або ж суміші термолюмінофору й однієї чи кількох речовин-нелюмінофорів, з метою досягнення дозиметричної еквівалентності до заданої живої тканини [116, 118].

Як було згадано вище, існують задачі вимірювання середніх та високих доз опромінення у таких сферах як випробування та радіаційне оброблення матеріалів, стерилізація їжі, медичних препаратів та інструментів [7, 117, 119]. Тому протягом останніх років актуальними є дослідження нових матеріалів детекторів із розширеним діапазоном вимірюваних доз а також адаптація відомих матеріалів до можливості вимірювання високих доз опромінення (див. наприклад [119-122]).

Поряд із задачами індивідуальної дозиметрії чи дозиметрії в радіаційній біології та медицині, існують окремі задачі, такі як, наприклад, визначення енергії іонізуючого випромінювання, для яких необхідними є ефективні термолюмінесцентні матеріали з якомога вищим ефективним атомним номером (див. наприклад [6, 24]). Тому актуальним є пошук та дослідження термолюмінофорів, котрі б мали достатньо високий атомний номер, таких як, наприклад, CdI_2 , $CeCl_3$, $BaPt(CN)_4$ [24] чи легований відповідним чином Lu_2O_3 [107-110].

Використання методу ТЛД у дослідженнях космосу, а також використання у радіотерапії потоків заряджених частинок поставило задачу вимірювання доз опромінення важкими зарядженими частинками. У цьому контексті важливою характеристикою якості іонізуючого випромінювання є так-звана лінійна передача енергії (ЛПЕ) (англ. *linear energy transfer (LET)*), що вказує на величину іонізаційних втрат енергії на одиницю шляху в середовищі. Величина ЛПЕ залежить як від природи випромінювання, так і від матеріалу, через який воно проходить. Традиційно метод ТЛД використовувався для дозиметрії фотонних випромінювань з низькою ЛПЕ, таких як рентгенівське чи γ -випромінювання, при опроміненні якими в матеріалі утворюється рівномірний розподіл заряджених частинок. При опроміненні частинками з великою ЛПЕ (понад 10 кеВ/мкм у живій тканині), такими як протони, α -частинки та заряджені іони, вздовж траєкторії проходження частинки в матеріалі утворюється висока густина іонізації, що супроводжується утворенням радіаційних дефектів (див. наприклад [123, 124]). Ця особливість впливає на світловихід ТЛ-матеріалів, який суттєво зменшується із збільшенням ЛПЕ під час детектування високоенергетичних частинок. Тому протягом останніх 10 років тривають інтенсивні дослідження можливості використання методу ТЛД для дозиметрії різних видів важких заряджених частинок. В результаті цих досліджень експериментально встановлено відносні чутливості та інші дозиметричні властивості окремих комерційно доступних ТЛ-матеріалів для різних видів корпускулярних випромінювань різної енергії (див. наприклад [125-129]), а також розроблені та апробовані на окремих матеріалах моделі, які дозволяють розрахувати чутливість ТЛ-детекторів до різних видів важких заряджених частинок (див. наприклад [123, 124, 130, 131]).

Ще одним із викликів сучасної ТЛ-дозиметрії, як було згадано вище, є детектування та дозиметрія швидких нейтронів та змішаних радіаційних полів. З огляду на те, що чутливість комерційних ТЛ-детекторів, таких як LiF:Mg,Ti ; LiF:Mg,Cu,P чи $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, до потоку швидких нейтронів є дуже низькою (менше 0.03 для нейтронів з енергією 0.3-3 MeV по відношенню до γ -випромінювання) [132], існує проблема вимірювання таких потоків, тим більше змішаних (нейтрони і γ -випромінювання) полів (див. наприклад [133]). Відомі два підходи до вирішення цієї проблеми. Перший з них – це використання спеціальних фільтрів, так званих (n, γ)-конвертерів, до стандартних детекторів. Так, наприклад, в роботі [134] було запропоновано використовувати в стандартній дозиметричній карті два звичайні детектори TLD-500 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$) та два такі самі детектори із тонким фільтром із Кадмію (Cd). Порівняння показів цих пар детекторів між собою дає можливість визначити вклад лише нейтронного випромінювання.

Інший підхід – це використання детекторів на основі матеріалів, що містять іони Літію або/і Бору, таких як, наприклад, TLD-800 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$), які є більш чутливими до нейтронів. Якщо ці матеріали містять ізотопи ^6Li та ^{10}B , вони робляться додатково чутливими до теплових нейтронів завдяки відповідним ядерним реакціям. У цьому випадку для сповільнення швидких нейтронів використовуються воднево-вмісні матеріали (поліетилен, тефлон та ін.) (див. наприклад [133]).

Актуальною є також задача дозиметрії γ -випромінювання всередині атомних реакторів при робочих температурах до 400 °C. Тут основною вимогою до матеріалу детекторів є радіаційна стійкість та наявність достатньо глибоких пасток, котрі б давали піки ТЛ при 400–600 °C, а також можливість вимірювання середніх та високих доз випромінювання [117, 119]. Серед матеріалів, які пропонувались для цих цілей, були, наприклад, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ при використанні глибоких пасток, що відповідають пікам ТЛ в околі 450, 505 та 650 °C [135] або ж спеціально розроблені для

цих цілей детектори на основі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$, котрі мають піки ТЛ в околі 200 та 400 °С [59-62].

Зважаючи на існуючі проблеми сучасної термолюмінесцентної дозиметрії та попередні результати, отримані для кристалів ортоалюмінату ітрію (YAlO_3), легованих іонами Марганцю [1-3], що описані нижче, були сформульовані основні задачі дисертаційного дослідження, які представлено у висновках до цього розділу.

1.5. Ортоалюмінат ітрію, легований Марганцем, як перспективний матеріал для термолюмінесцентної дозиметрії

1.5.1. Кристалічна структура, фізико-хімічні та оптичні властивості кристалів $YAlO_3$

Ортоалюмінат ітрію $YAlO_3$ є однією із трьох стабільних сполук, яка утворюється в системі оксидів $Y_2O_3-Al_2O_3$ при їхньому молярному співвідношенні 1:1 [136]. Монокристал $YAlO_3$ відноситься до структурного типу $GdFeO_3$ (просторова група $D_{2h}^{16}-Pbnm$), що є ромбічно спотвореною структурою перовськіту [137], тому його ще називають ітрій-алюмінієвий перовськіт (YAP). Орторомбічна комірка містить чотири формульні одиниці. У структурі YAP координаційні поліедри YO_{12} та YAl_8 є сильно спотворені, тоді як октаедри AlO_6 майже не спотворені, але повернуті один відносно іншого [138, 139]. Аніони кисню займають дві структурно нееквівалентні позиції – $4c$ і $8d$. Симетрія вузла $Y^{3+} - 4c$, $Al^{3+} - 4b$. Фрагменти кристалічної структури YAP, побудовані з октаедрів AlO_6 , зображено на рис. 1.4.

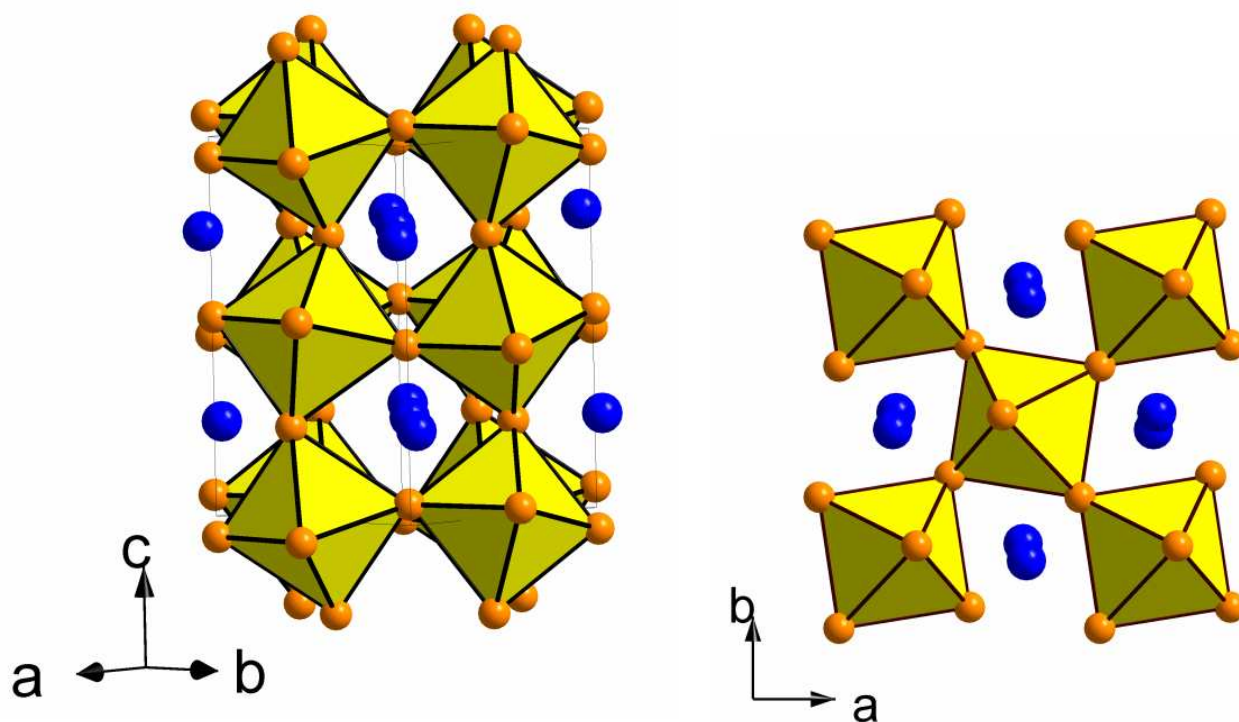


Рис.1.4. Фрагменти кристалічної структури ортоалюмінату ітрію.

Як і інші сполуки в системі $Y_2O_3-Al_2O_3$, ортоалюмінат ітрію стабільний в широкому інтервалі температур (до 1920 К) і не має фазових переходів [140, 141].

Основні фізико-хімічні властивості кристала $YAlO_3$ порівняно з кристалом ітрій-алюмінієвого гранату (YAG) приведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2.

Основні фізико-хімічні властивості кристалів $YAlO_3$ та $Y_3Al_5O_{12}$ [142, 143].

Хімічна формула	$YAlO_3$	$Y_3Al_5O_{12}$
Симетрія кристала	Орторомбічна	Кубічна
Просторова група	$D_{2h}^{16}-Pbnm$	O_h^{10}
Параметри елементарної комірки, Å	$a=5.179$ $b=5.326$ $c=7.369$	$a=12.008$
Температура плавлення, К	~2140	~2220
Теплопровідність, Вт/м·К	11	10 – 13
Питома теплоємність, Дж/кг·К	419	600
Коефіцієнт термічного розширення, $10^{-6}, K^{-1}$	9.5 (a) 4.3 (b) 10.8 (c)	7.8 – 8.5
Густина, г/см ³	5.36	4.56
Твердість: за Моосом за Кнупом, $10^9, N/m^2$	8.5 – 9 9.77 (a) 11.90 (b) 16.70 (c)	8.25 – 8.5 12
Модуль Юнга, $10^9, N/m^2$	280	280
Показник заломлення ($\lambda=1$ мкм)	$n_\alpha=1.911$ (E c) $n_\beta=1.925$ (E b) $n_\gamma=1.934$ (E a)	1.82
Термооптична постійна dn/dT , $10^{-6}, K^{-1}$	9.7 (n_α) 14.5 (n_γ)	9.8
Область прозорості, мкм	0.22–6.5	0.24–6
Коефіцієнт входження іонів Nd^{3+}	0.8	0.18

Оптично YAlO_3 є від'ємним двовісним кристалом. Осі оптичної індикатриси паралельні кристалографічним осям. Коефіцієнти A та B емпіричної формули Зелльмеєра

$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B}, \quad (1.8)$$

що відображає спектральну залежність показників заломлення, наведено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3.

Коефіцієнти формули Зелльмеєра для YAlO_3 та $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ [144].

		n_α (E c)	n_β (E b)	n_γ (E a)
YAlO_3	A	2.61960	2.67171	2.70381
	B , мкм ²	0.012338	0.012605	0.012903
$\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (1.14 ат.%)	A	2.62507	2.67542	2.70852
	B , мкм ²	0.012322	0.012805	0.013017

Область початку фундаментального поглинання YAlO_3 відповідає енергії 7.6–7.7 еВ [145], причому, поглинання у вигляді затягнутого краю може починається вже з ~ 6.5 еВ, що пов'язане з дефектністю кристалів. Міжзонні переходи на краю фундаментального поглинання в YAlO_3 інтерпретуються як переходи з рівнів $2p^6$ іонів O^{2-} , які утворюють стелю валентної зони, на рівні $4p^6$ ($4d + 5s$) іонів Y, що утворюють зону провідності [146]. При вищих енергіях можуть мати місце переходи з цих же рівнів іонів O^{2-} на рівні $3s, 3d, \dots$ іонів Al [146].

Як видно з таблиці 1.2, анізотропний кристал $YAlO_3$, як лазерна матриця, за своїми фізичними властивостями дещо поступається кристалу $Y_3Al_5O_{12}$, а саме: його теплопровідність приблизно на 20 % є нижчою, коефіцієнт термічного розширення для різних напрямків відрізняється у два рази, що зменшує теплову стійкість кристала. Суттєвими стримуючими факторами широкого використання кристалів $YAlO_3$ як лазерної матриці є схильність до утворення в кристалі різного роду дефектів (центрів забарвлення, двійників) [3, 147-155]. Проте кристал $YAlO_3$ є значно технологічнішим, його температура плавлення є майже на 100 К нижчою в порівнянні з YAG, що дозволяє використовувати дешевше технологічне оснащення.

Ефективний атомний номер кристала $YAlO_3$ та інших сполук системи $Y_2O_3-Al_2O_3$, визначений за формулою (1.7), представлено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4.

Ефективний атомний номер сполук системи $Y_2O_3-Al_2O_3$.

	Al_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	$YAlO_3$ (YAP)	$Y_4Al_2O_9$ (YAM)	Y_2O_3
Z_{eff}	11.1	29.3	31.4	33.2	35.6

1.5.2. Фоторефрактивний та фотохромний ефекти в кристалах YAlO_3 , легуваних Марганцем

Монокристали YAlO_3 , до останнього часу, розглядались в основному лише як лазерні або сцинтиляційні кристали (див. наприклад [142, 143, 156-169]). Проте, у 1998 році американськими вченими було виявлено низку нових цікавих властивостей, яких набувають кристали YAlO_3 внаслідок їх легування іонами Марганцю. Зокрема було показано, що кристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ виявляють значний фотохромний та, можливо, фоторефрактивний ефекти і можуть бути придатними для голографічного записування та збереження інформації [170-172].

У голографічних експериментах, проведених авторами робіт [170-172] на монокристалах $\text{YAP}:\text{Mn}(0.5 \text{ ат.}\%)$ (L2), на довжині хвилі запису 514.5 нм (Ar-лазер) була досягнута дифракційна ефективність (відношення інтенсивності дифрагованого променя до сумарної інтенсивності дифрагованого та пропущеного променів) 53 %. Максимальна теоретично можлива дифракційна ефективність на ґратці, створеній за рахунок зміни оптичного поглинання, становить 3.7 % [170]. Тому висока дифракційна ефективність в кристалі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ була пояснена дифракцією в основному на ґратці, створеній за рахунок зміни показника заломлення. Слід зазначити, що зчитуючі промені лазера червоного діапазону (He-Ne або Ti-сапфіровий) не викликали додаткового забарвлення кристала, а також не стирали записаної в кристалі ґратки, забезпечуючи тим самим можливість багатократного зчитування [170-172].

Дифракційна ґратка, записана в кристалі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, за даними авторів [170-172], може зберігатись при кімнатній температурі протягом тривалого часу (більше року), тоді як при нагріванні кристала до 550 К вона стирається.

Фотохромний ефект, який спостерігається в кристалі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ і полягає інтенсивному забарвленні кристала у чорний колір при його опроміненні лазером із довжиною хвилі < 550 нм, лежить в основі ще одного можливого практичного застосування цього кристала – в ролі оптичного обмежувача. Так, в США була запатентована ідея використання кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ для виготовлення оптичних обмежувачів – пристроїв для захисту рецепторів (людське око, оптичні детектори) чутливих до світла видимого та ІЧ діапазонів, які б дозволяли пропускати випромінювання невисокої інтенсивності, таке як сонячне світло, але бути непрозорими для випромінювання високої інтенсивності, зокрема лазерного випромінювання [172].

Згадані можливості використання кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ для оптичного записування інформації та обмеження оптичного випромінювання стали передумовою започаткованих у 2000 році досліджень цих кристалів у Національному університеті „Львівська політехніка”. Ці дослідження мали за мету вивчення природи фоторефрактивних та фотохромних властивостей кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$. Окремі результати цих досліджень, які були опубліковані в роботах [1-3], представлені нижче.

Так, спектр оптичного поглинання свіжовирощеного кристала $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.5\%)$ характеризується широкою смугою поглинання у видимій області спектра з максимумом в околі 480 нм та інтенсивним поглинанням в УФ діапазоні (рис. 1.5). Смуга поглинання в околі 480 нм зумовлена іонами Mn^{4+} (електронна конфігурація $3d^3$) в октаедричній координації (позиції іонів Al^{3+}) та відповідає переходу з основного стану 4A_2 на збуджений рівень 4T_2 в іоні Mn^{4+} , а інтенсивне поглинання в УФ області пов'язане з перенесенням заряду $\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ [170, 171]. При опроміненні кристала, наприклад, світлом Ar-лазера ($\lambda = 488$ нм), що попадає в область внутрішньоцентрового поглинання іонів Mn^{4+} , спостерігається інтенсивне забарвлення кристала у чорний колір за рахунок виникнення складної смуги поглинання практично в усій видимій області (від 450 до 800 нм).

Тоді як опромінення світлом із більшою довжиною хвилі ($\lambda > 550$ нм), що не попадає в область поглинання іонів Mn^{4+} , зокрема He-Ne лазером ($\lambda = 633$ нм) чи Ті-сапфіровим лазером ($\lambda = 800$ нм, 930 нм), не викликає жодного додаткового забарвлення кристала або зміни поглинання, індукованого Ag^+ -лазером [170, 171].

Поглинання, індуковане в кристалі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ лазером синьо-зеленого діапазону, зумовлене іонами Mn^{5+} ($3d^2$), що утворюються в результаті фотоіонізації іонів Mn^{4+} ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+} + e^-$). Причому, як було показано в роботі [174], ця фотоіонізація відбувається шляхом двохфотонного поглинання (переходи ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ та ${}^2E \rightarrow {}^4T_1$ в іоні Mn^{4+}). У роботах [170, 171] було зроблене припущення, що електрон, звільнений в процесі фотоіонізації іонів Mn^{4+} , може захоплюватись іншим іоном Mn^{4+} переводячи його в стан Mn^{3+} , тобто має місце реакція $2\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{5+}$. Іони Mn^{3+} ($3d^4$), що характеризуються смугою поглинання в околі 530 нм (перехід ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$) [175], також можуть давати вклад у фотоіндуковану смугу поглинання в області 500–800 нм.

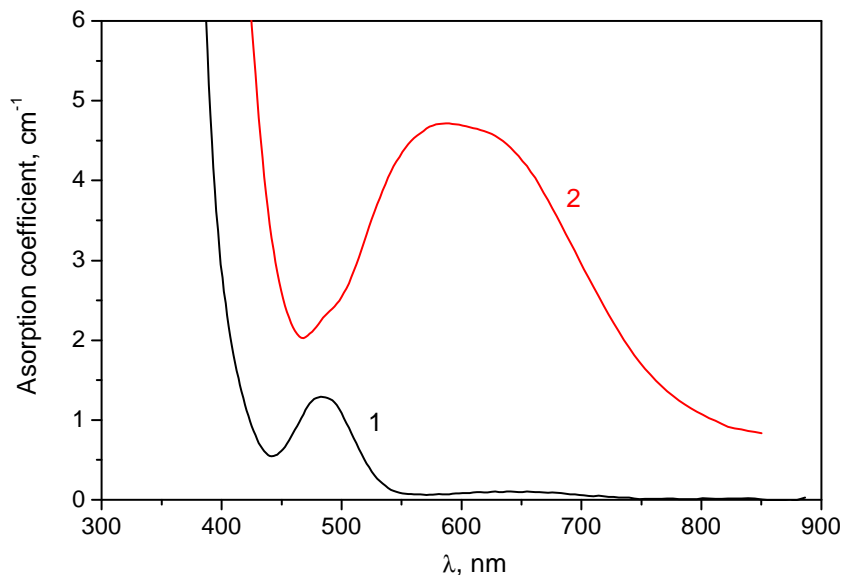


Рис. 1.5. Спектри оптичного поглинання свіжовирощеного кристала $\text{YAP}:\text{Mn}(0.5\%)$ (L2) (1) та цього ж кристала після його опромінення Ar -лазером ($\lambda = 488$ нм) (2) [2, 3].

Іони Mn^{4+} у кристалі YAlO_3 можуть бути легко виявлені за рахунок їх фотолюмінесценції, що спостерігається в червоній області спектра в околі 710 нм та відповідає переходу із збудженого рівня ${}^2\text{E}$ на основний рівень ${}^4\text{A}_2$ в іоні Mn^{4+} . Інтенсивність цієї фотолюмінесценції при неперервному збудженні, наприклад, світлом Аг-лазера ($\lambda = 488$ нм) зменшується у часі за рахунок зменшення концентрації іонів Mn^{4+} внаслідок їхньої фотоіонізації, описаної вище.

Фотоіндуковане забарвлення, що спостерігається у кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ і зумовлене фотоіонізацією іонів Mn^{4+} , може бути легко усунене шляхом нагрівання кристала до температури 500–550 К, після чого забарвлення кристала повертається до вихідного стану, що відповідає спектру 1 на рис. 1.5 [2, 3].

Крім іонів $\text{Mn}^{4+}(\text{Al})$, у свіжовирощених кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ можуть також спостерігатись іони $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$, що займають додекаедричні позиції іонів Y^{3+} в структурі кристала. Іонам $\text{Mn}^{2+}(\text{Y})$ приписуються дві слабкі лінії оптичного поглинання на 411.5 нм (24300 см^{-1}) та 414 нм (24150 см^{-1}), що відповідають забороненим за спіном переходам ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}$ в іоні Mn^{2+} [175].

Внаслідок заборони електронних переходів в іоні Mn^{2+} з основного рівня ${}^6\text{A}_1$, наявність іонів Mn^{2+} в різноманітних мінералах як правило виявляється за рахунок їхньої люмінесценції при рентгенівському збудженні [176]. У кристалі YAlO_3 іони Mn^{2+} також можуть бути легко виявлені у рентгенолюмінесценції. Так, люмінесценція іонів $\text{Mn}^{2+}(\text{Y})$ в кристалі YAlO_3 при рентгенівському збудженні спостерігається у жовто-зеленій області спектра у вигляді широкої смуги з максимумом в околі 530 нм, що відповідає переходу ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в іоні Mn^{2+} [175].

Парамагнітні іони Mn^{2+} та Mn^{4+} виявляються також методом електронного парамагнітного резонансу. Зменшення концентрації як іонів Mn^{4+} , так й іонів Mn^{2+} , у кристалі YAlO_3 в результаті різних видів опромінення спостерігалось методом ЕПР-спектроскопії в роботі [177].

1.5.3 Температурний відпал індукованого поглинання та термостимульована люмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ в діапазоні температур 300–600 К

Аналіз температурних кінетик руйнування смуг індукованого поглинання в околі 18800 см^{-1} (530 нм) та 15500 см^{-1} (650 нм) (див. рис. 1.6 та 1.7), що відповідають смугам поглинання відповідно іонів Mn^{3+} та Mn^{5+} , вказує на те, що руйнування індукованого поглинання у загальному відбувається у дві стадії: з максимальною швидкістю при температурах в околі 400 К та 520 К. Причому, після лазерного опромінення руйнування індукованого поглинання відбувається в основному на другій стадії (при $T \sim 520\text{ К}$), тоді як після γ -опромінення стає помітним зменшення індукованого поглинання також на першій стадії (при $T \sim 400\text{ К}$) [2-3].

У результаті дослідження радіаційно- і термоіндукованих процесів, які відбуваються в кристалах $YAlO_3:Mn$, було виявлено, що в процесі нагрівання опромінених кристалів $YAlO_3:Mn$ спостерігається досить інтенсивне (помітне неозброєним оком) свічення кристалів [1-3]. При цьому колір свічення залежить від виду (оптичне чи іонізуюче) опромінення. Після закінчення висвічування кристалів (після їхнього нагрівання до температур 500–550 К) забарвлення кристалів повертається до вихідного стану, що відповідає неопромінену кристалу.

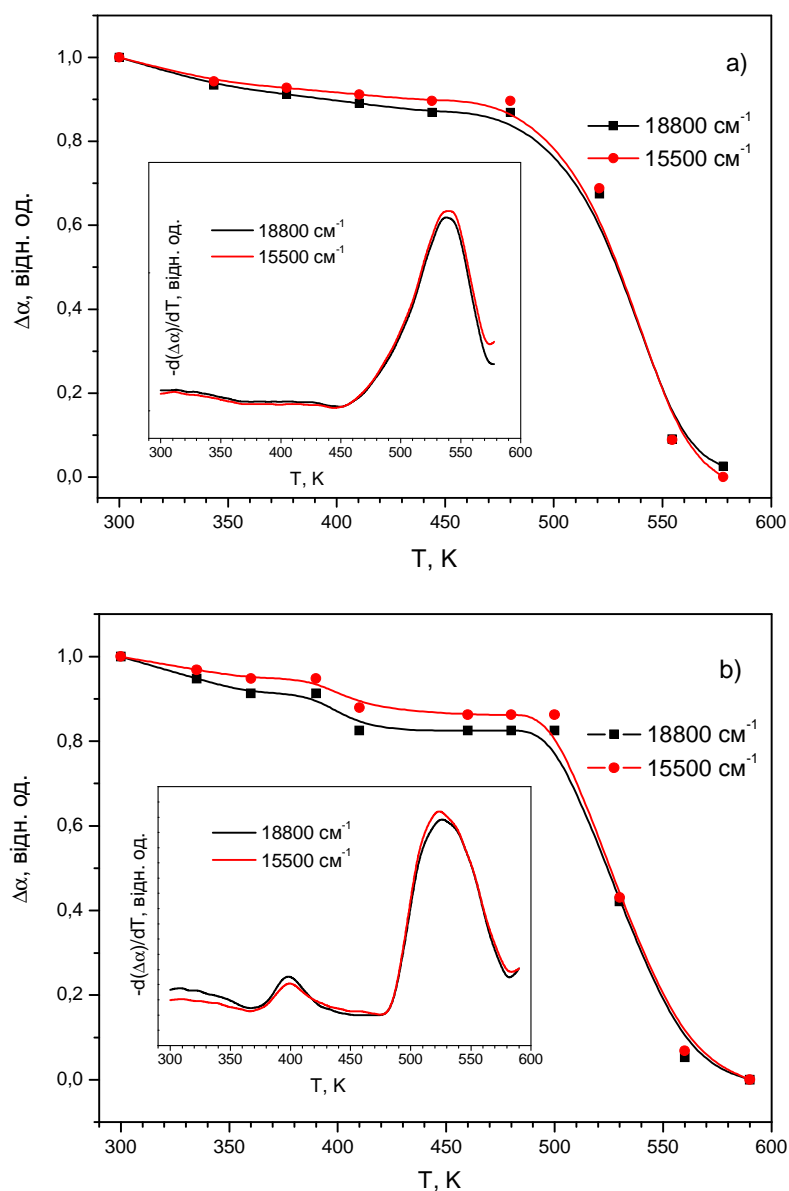


Рис. 1.6. Температурні кінетики руйнування смуг поглинання в околі 18800 cm^{-1} та 15500 cm^{-1} , індукованого в кристалі $\text{YAP:Mn}(0.5\%)$ (L2) лазерним ($\lambda = 488\text{ nm}$) (a) або γ -опроміненням (б). На вставках представлена перша похідна відповідних кінетик [2, 3].

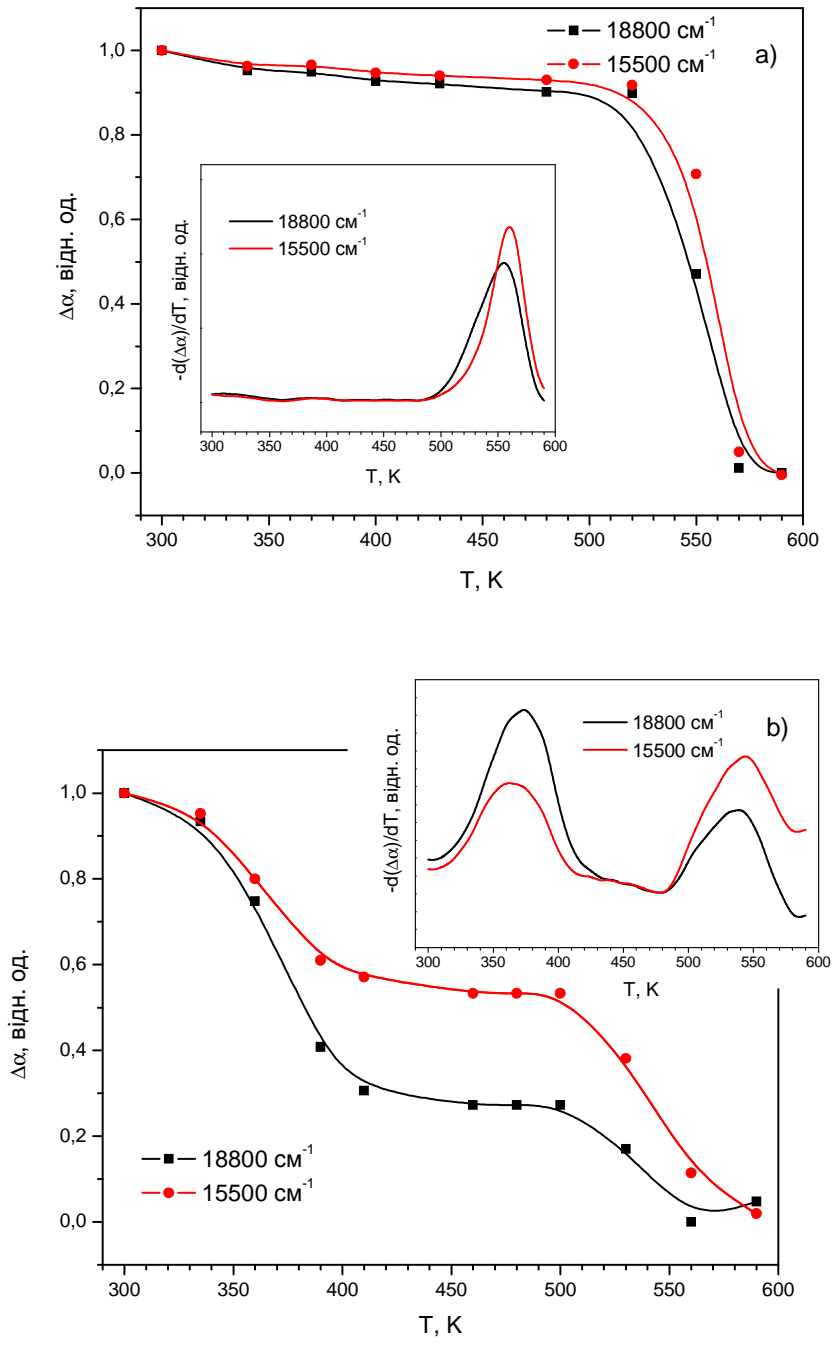


Рис. 1.7. Температурні кінетики руйнування смуг поглинання в околі 18800 cm^{-1} та 15500 cm^{-1} , індукованого в кристалі $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) лазерним ($\lambda = 488\text{ nm}$) (a) або γ -опроміненням (б). На вставках представлена перша похідна відповідних кінетик [2, 3].

Як видно з рис. 1.8 та 1.9, термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ при лінійному нагріванні зі швидкістю 0.1 К/с спостерігаються в околі 360, 400 та 500 К, що узгоджується з максимумами швидкості руйнування індукованого поглинання, представленими вище. Так, піки ТЛ при 360 та 400 К відповідають першій стадії зменшення індукованого поглинання, тоді як пік ТЛ при 500 К відповідає другій стадії руйнування індукованого поглинання. При цьому свічення у червоній ділянці спектра, що зумовлене іонами Mn^{4+} (див. рис. 1.10), відбувається як після лазерного, так і після γ -опромінення, тоді як свічення іонів Mn^{2+} у жовто-зеленій ділянці спектра (див. рис. 1.11) відбувається лише після іонізуючого опромінення.

Аналіз форми піків термовисвічування в околі 360, 400 та 500 К вказує на кінетику релаксації першого порядку. Енергія активації центрів захоплення, що відповідають цим пікам ТЛ, визначена методом початкового підйому та відповідні значення частотного фактору представлені в таблиці 1.5. Характерним є те, що для кристалів $YAlO_3:Mn$ із різною концентрацією іонів Марганцю (L1(0.05%) та L2 (0.5%)) для відповідних піків ТЛ були одержані однакові енергії активації як для „червоного”, так і для „жовто-зеленого” свічення [2, 3].

Таблиця 1.5.

Параметри центрів захоплення в кристалах $YAlO_3:Mn$ [2, 3].

Познач. піка ТЛ	T_m , К	E , eV	$\ln S$
А	360	1.35 ± 0.05	39.1 ± 1.7
В	400	1.7 ± 0.1	44.9 ± 3.0
С	500	0.9 ± 0.1	15.9 ± 2.5

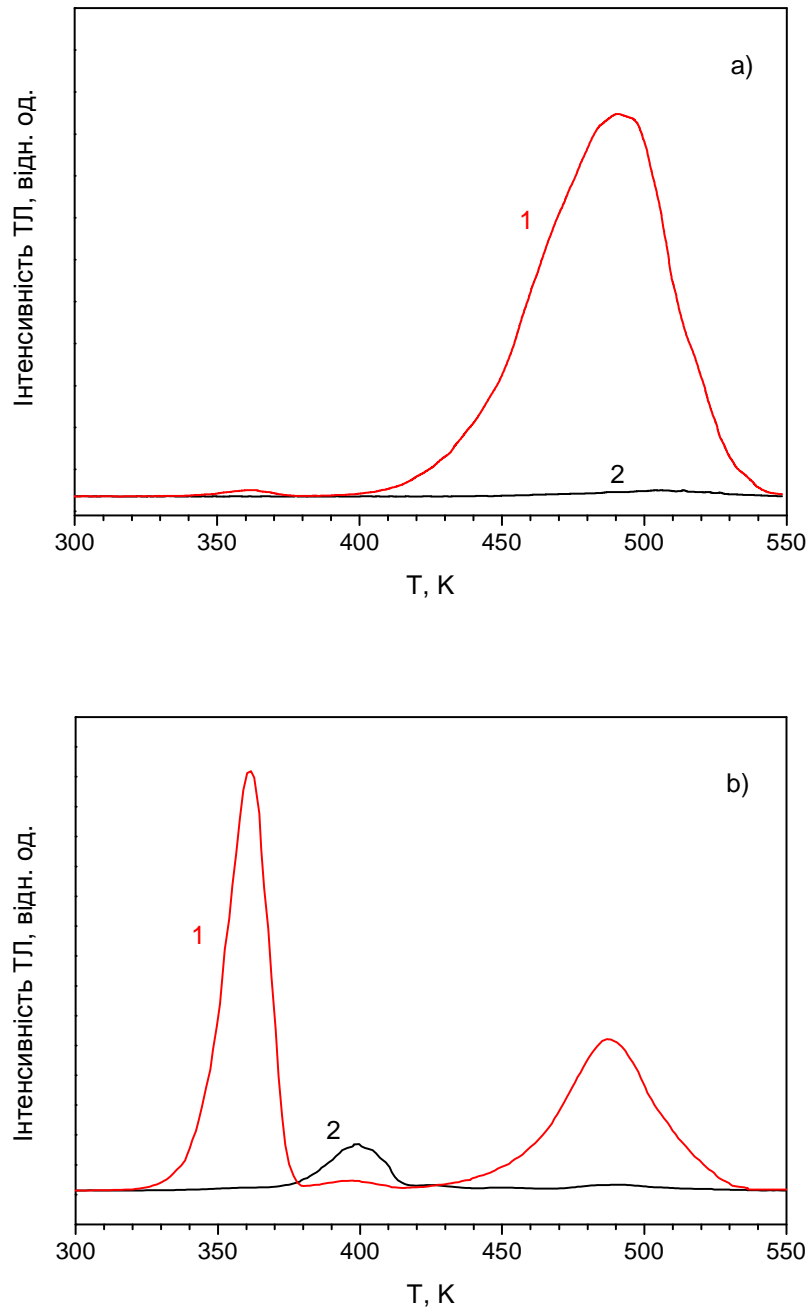


Рис. 1.8. Криві термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.5\%)$ (L2), зареєстровані у червоній (1) та жовто-зеленій (2) ділянках спектра після лазерного ($\lambda = 488$ нм) (а) або γ -опромінення (б) [2, 3].

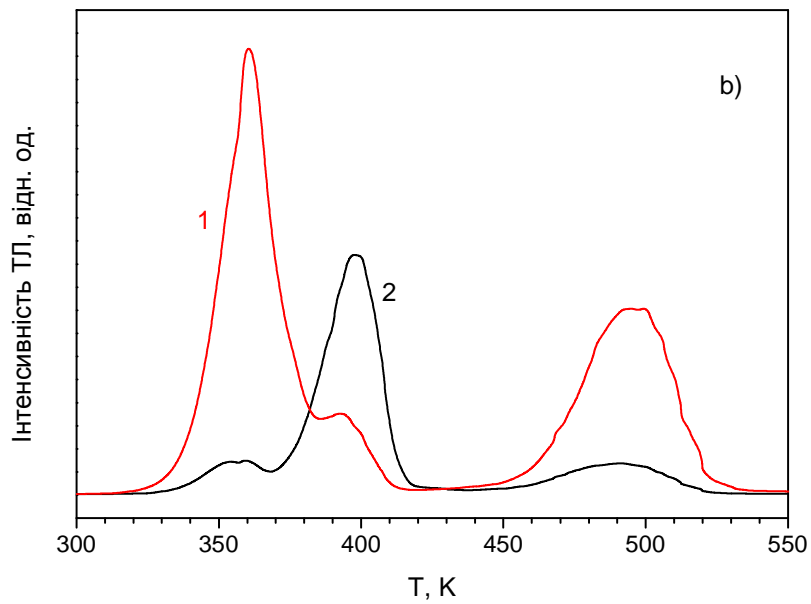
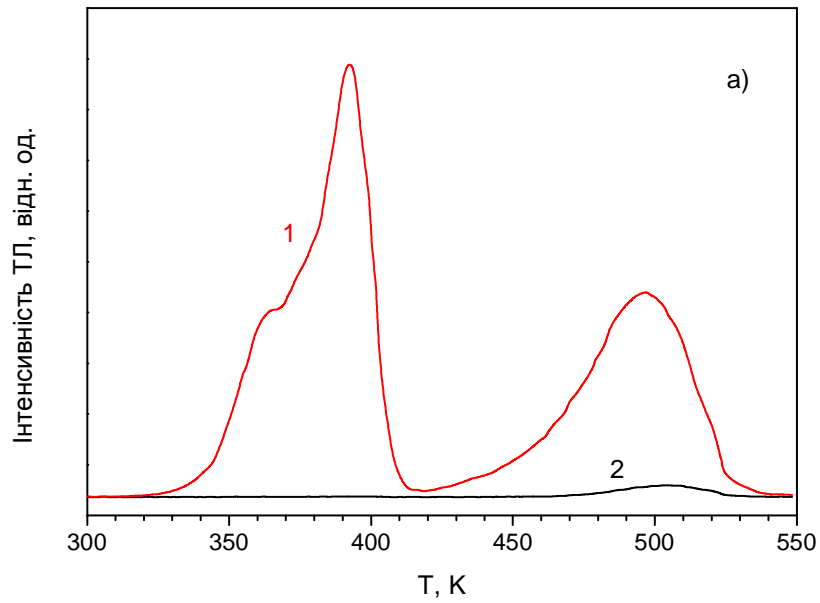


Рис. 1.9. Криві термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1), зареєстровані у червоній (1) та жовто-зеленій (2) ділянках спектра після лазерного ($\lambda = 488$ нм) (а) або γ -опромінення (б) [2, 3].

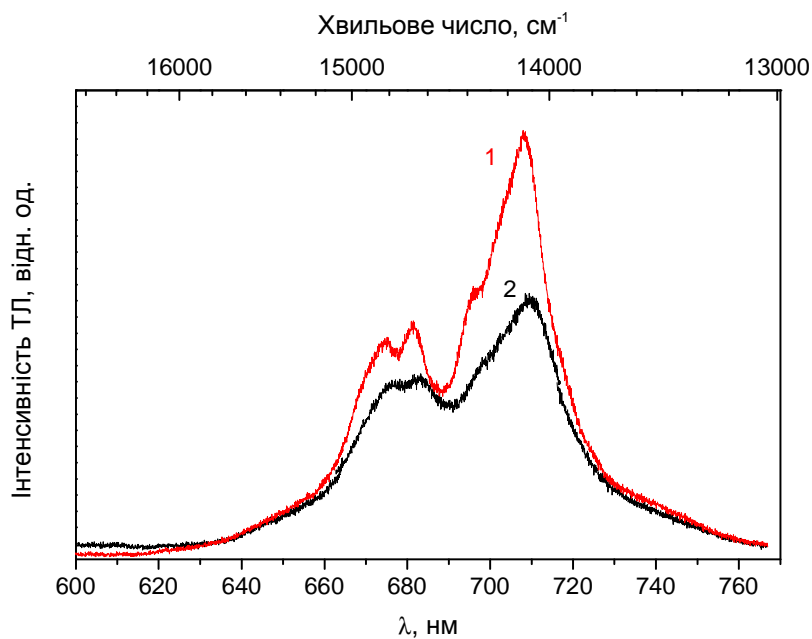


Рис. 1.10. Спектри „червоного” термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) після лазерного ($\lambda = 488$ нм) опромінення, зареєстровані при $T = 400$ К (1) та $T = 500$ К (2) [2, 3].

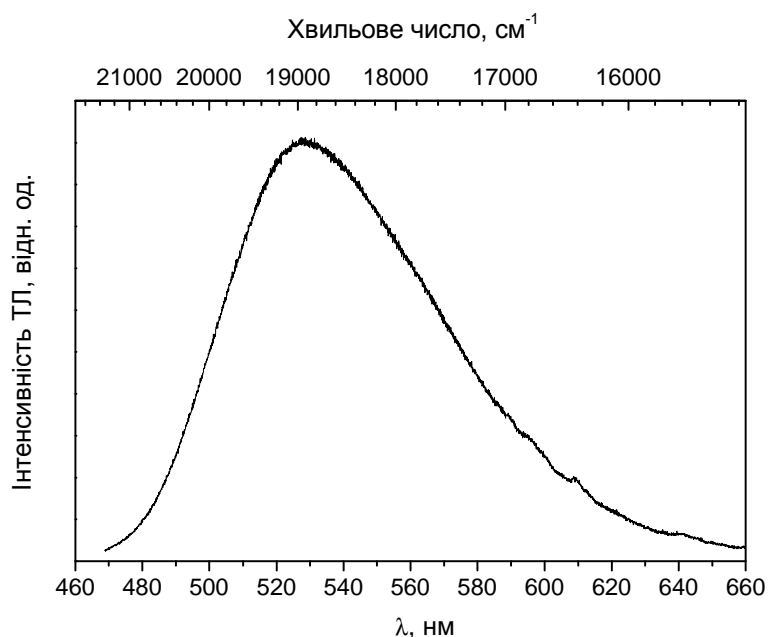


Рис. 1.11. Спектр „жовто-зеленого” термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) після опромінення γ -квантами (^{60}Co), зареєстрований при $T = 400$ К [2, 3].

На основі аналізу цих та інших результатів, було зроблене припущення [2, 3], що термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ у жовто-зеленій ділянці спектра, яке спостерігається в основному у піках ТЛ при 360 та 400 К та відповідає люмінесценції іонів Mn^{2+} , може бути зумовлене процесом рекомбінації $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$. Тобто під дією іонізуючого випромінювання відбувається іонізація іонів Mn^{2+} ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$) подібно як це відбувається для іонів Mn^{4+} . При цьому захоплення звільнених електронів може відбуватись як на власних дефектах структури $YAlO_3$ (піки ТЛ при 360 та 400 К), так і на іонах Марганцю, зокрема іонах Mn^{4+} (пік ТЛ при 500 К) [1-3].

Той факт, що „жовто-зелене” термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ спостерігається лише після дії іонізуючого випромінювання, достатньо висока інтенсивність спостережуваного термовисвічування, а також порівняно проста структура кривої термовисвічування та положення основного піка ТЛ, наводить на думку про потенційну придатність кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ для дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Для оцінки придатності та перспективності використання кристалофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання а також для встановлення шляхів керованої модифікації його властивостей та пошуку оптимальних технологічних умов виготовлення детекторів на основі цього матеріалу постала необхідність комплексного фізико-технологічного дослідження цього матеріалу, результати якого і лягли в основу цієї дисертаційної роботи.

1.6. Висновки до розділу

Незважаючи на широке практичне використання методу термолюмінесцентної дозиметрії, існує ціла низка нерозв'язаних проблем, що гальмують подальший розвиток методу. Одним із основних напрямків розвитку методу ТЛД є вдосконалення існуючих та пошук нових матеріалів детекторів, котрі б мали розширений діапазон функціональних властивостей, та були придатними для вирішення сучасних задач дозиметрії, зокрема, таких як дозиметрія середніх та високих доз поглинутого випромінювання, детектування та дозиметрія високоенергетичних частинок (α -частинок, протонів, заряджених іонів та швидких нейтронів) а також змішаних радіаційних полів.

У результаті попередніх досліджень радіаційно- і термоіндукованих процесів перезарядження іонів Марганцю в кристалах YAlO_3 , було показано, що кристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ володіють ефективною термолюмінесценцією в області температур вище кімнатної із порівняно простою структурою кривої термовисвічування, що може представляти інтерес для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Для оцінки придатності та перспективності використання кристалофосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання а також для встановлення шляхів керованої модифікації його властивостей та пошуку оптимальних технологічних умов виготовлення детекторів на основі цього матеріалу постала необхідність комплексного дослідження, спрямованого на вирішення цілого ряду задач, таких як:

- Вивчення оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів ортоалюмінату ітрію, легованих Марганцем, та впливу на них радіаційних і термічних полів з метою встановлення можливості та перспективності застосування цього матеріалу для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання;

- Встановлення закономірностей впливу хімічного складу та технологічних факторів, таких як співвідношення основних компонент кристала (Y_2O_3/Al_2O_3), склад легуючої компоненти (MnO чи MnO_2), наявність неізовалентних домішок (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом Чохральського, з метою отримання ефективного кристалофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ придатного для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання;
- Визначення основних дозиметричних характеристик термолюмінесцентних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ та їхнє порівняння із комерційними детекторами;
- Синтез різними методами та дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалічних матеріалів та кераміки $YAlO_3:Mn$ з метою пошуку недорогої та повторюваної технології виготовлення люмінесцентних детекторів іонізуючого випромінювання на основі цього матеріалу;
- Порівняння кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ для детектування та дозиметрії різних видів фотонного та корпускулярного іонізуючого випромінювання.

РОЗДІЛ 2

ЗРАЗКИ, МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

У цьому розділі описано методи отримання монокристалів, нанокристалічних та керамічних зразків $YAlO_3:Mn$, методи підготовки зразків для досліджень, а також дослідження їхніх структурних, оптико-люмінесцентних та дозиметричних властивостей.

2.1. Монокристали, отримані методом Чохральського

Для вирощування монокристалів $YAlO_3$, легованих Марганцем, використовувався метод витягування кристала з розплаву (метод Чохральського). Загалом в рамках роботи було досліджено понад 30 монокристалів $YAlO_3$, котрі відрізнялись складом, у тому числі концентрацією активної домішки Марганцю та додаткових домішок, а також технологічними параметрами вирощування. Перелік основних досліджуваних кристалів, вирощених методом Чохральського, представлено в таблиці 2.1.

Зокрема кристали L1 та L2 були вирощені в Державному Університеті міста Норфолк (США) з іридієвих тиглів в слабо окислювальній атмосфері ($N_2 + 0.2\% O_2$), як це описано в роботі [170]. Концентрація іонів Марганцю в цих кристалах відповідає ат.% по відношенню до іонів Алюмінію в розплаві кристала. За даними [170] концентрація іонів Марганцю в кристалі є в 10-12 разів меншою порівняно з концентрацією в розплаві.

Таблиця 2.1. Перелік основних досліджуваних кристалів $YAlO_3$, вирощених методом Чохральського.

Номер та номінальний склад кристала		Особливості вирощування	Колір свіжо-вирощеного кристала	Оптичне поглинання свіжо-вирощеного кристала	Співвідн. Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними РЛ	Відносна інтенсивність зеленої ТЛ	Співвідн. Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними ТЛ
1		2	3	4	5	6	7
L1	YAP: Mn(0.05%)	MnO_2 за рахунок Al_2O_3	світло-сірий	Mn^{4+}	2.60	1	1/2
L2	YAP: Mn(0.5%)	-//-	бурштиново-жовтий	Mn^{4+}	0.5	1/10	1/10
B1	YAP: Mn(0.1%)	надлишок Y_2O_3 (4 mol%) до Al_2O_3 ; MnO_2 за рахунок Al_2O_3	світло-оливковий	Mn^{4+} та Mn^{5+}	0.10	1/100	1/800
B2	YAP: Mn(0.2%)	-//-	оливково-жовтий	Mn^{4+} та Mn^{5+}	0.25	1/30	1/200
B3	YAP: Mn(0.2%), Si(0.2%)	надлишок Y_2O_3 (4 mol%) до Al_2O_3 ; MnO_2 та SiO_2 за рахунок Al_2O_3	оливково-сірий	Mn^{4+} та Mn^{5+}	0.42	1/30	1/120
B4	YAP: Mn(0.2%), Si(0.2%)	стехіометричний склад $Y_2O_3-Al_2O_3$; MnO_2 та SiO_2 до стехіом. складу	оливково-сірий	Mn^{4+} та Mn^{5+}	0.40	~1/2 відносно B3	подібно до B3
B6	YAP: Mn(0.1%)	стехіометричний склад $Y_2O_3-Al_2O_3$; MnO до стехіом. складу	світло-сірий	Mn^{4+} та Mn^{5+}	2.8	<1/100	1/10
B7	YAP: Mn(0.1%)	надлишок Y_2O_3 (4 mol%) до Al_2O_3 ; MnO за рахунок Y_2O_3	світло-сірий	Mn^{4+} та сліди Mn^{5+}	0.7	~1/3	1/3

Продовження таблиці 2.1.

	1	2	3	4	5	6	7
B11	YAP: Mn(0.5%)	надлишок Y ₂ O ₃ (4 mol%) до Al ₂ O ₃ ; додавання MnO до нестехіом. складу	світло-сірий	Mn ⁴⁺ та Mn ⁵⁺	1.4	~1/30	1/4
B12	YAP: Mn(1%)	надлишок Y ₂ O ₃ (2 mol%) до Al ₂ O ₃ ; MnO за рахунок Y ₂ O ₃	сірий	Mn ⁴⁺ та Mn ⁵⁺		1/400	1/40
B13	YAP: Mn(1%), Ca(1%)	надлишок Y ₂ O ₃ (2 mol%) до Al ₂ O ₃ ; MnO та CaO за рахунок Y ₂ O ₃	коричневий	Mn ⁴⁺ та Mn ⁵⁺ (Mn ⁴⁺ набагато більше від крист. B12)		<1/1000	<1/1000
B14	YAP: Mn(0.1%), Si(0.2%)	надлишок Y ₂ O ₃ (2 mol%) до Al ₂ O ₃ ; MnO за рахунок Y ₂ O ₃ ; SiO ₂ за рахунок Al ₂ O ₃	світло-сірий	сліди Mn ⁴⁺ та Mn ⁵⁺	1.2	1	1
B15	YAP: Mn(0.05%), Si(0.2%)	-/-	світло-сірий, майже безбарвний	-/-	1.3	3.5	2
B16	YAP: Mn(0.035%), Si(0.2%)	-/-	-/-	-/-		3	1
B17	YAP: Mn(0.02%), Si(0.2%)	-/-	світло- рожевий	сліди Mn ⁴⁺ та ЦЗ характерні для YAP	0.8	2	0.5
B22	YAP: Mn(0.05%), Si(0.2%)	-/-	безбарвний	сліди Mn ⁴⁺ та Mn ⁵⁺		3	1

Продовження таблиці 2.1.

	1	2	3	4	5	6	7
B26	Номінально чистий YAP ($Y_{1.01}Al_{0.99}O_3$)	надлишок Y_2O_3 (2 mol%) до Al_2O_3	рожевий	центри забарвлення характерні для YAP	–	–	–
B28	YAP: Mn(0.05%), Hf(0.2%)	надлишок Y_2O_3 (2 mol%) до Al_2O_3 ; MnO за рахунок Y_2O_3 ; HfO ₂ за рахунок Al_2O_3	світло-сірий, майже безбарвний		1	8	2
B31	YAP: Mn(0.05%), Hf(0.2%)	надлишок Y_2O_3 (4 mol%) до Al_2O_3 ; MnO за рахунок Y_2O_3 ; HfO ₂ за рахунок Al_2O_3	безбарвний	–	7	16	5
B32	YAP: Mn(0.05%), Hf(0.2%) (по.2)	вирощування із попереднього розплаву після поповнення його кількості	-//-	–	4	12	4

Кристали В1...В32 були вирощені в Інституті фізики Польської АН (Польща) за технологією, описаною в роботах [178-181]. Кристали вирощувались з іридієвих тиглів діаметром 40 мм в атмосфері чистого азоту. Кристали вирощувались в основному у напрямку [010] (напрямок b в установці $Pbnt$). Швидкість витягування складала $1\div 1.5$ мм/год при швидкості обертання 20 об/хв. Вирощені за цією технологією кристали мали діаметр $19\div 22$ мм та довжину до 50 мм.

Для підготовки шихти використовувались особливо чисті оксиди ітрію та алюмінію із вмістом основної компоненти не менше 99.99 ваг.%. Співвідношення основних компонент та легуючих домішок для різних зразків вказано у таблиці 2.1.

На рис. 2.1 показано окремі свіжовирощені кристали $YAlO_3$ – номінально бездомішковий та легований Марганцем.

Для дослідження оптико-люмінесцентних властивостей монокристалічні зразки підготовлювались у вигляді плоскопаралельних полірованих з обох боків пластин товщиною $0.25\div 3.0$ мм.

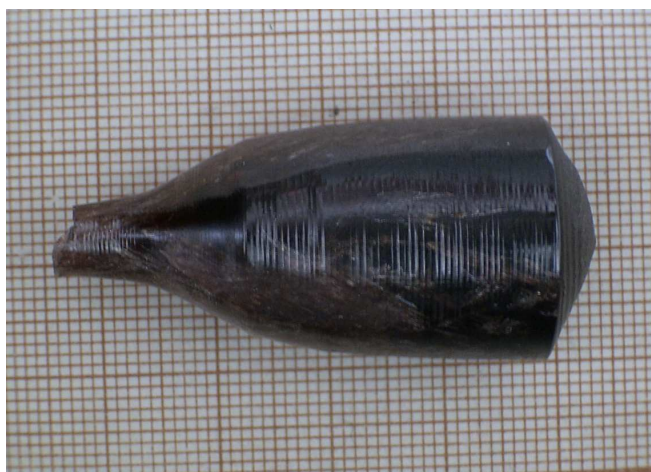
Окремі зразки кристалів проходили високотемпературне відпалювання ($T \sim 1000\div 1300$ °С) в окислювальному (повітря або чистий кисень) або відновлювальному (вакуум, чистий водень або суміш $N_2 + 5\% H_2$) середовищах.



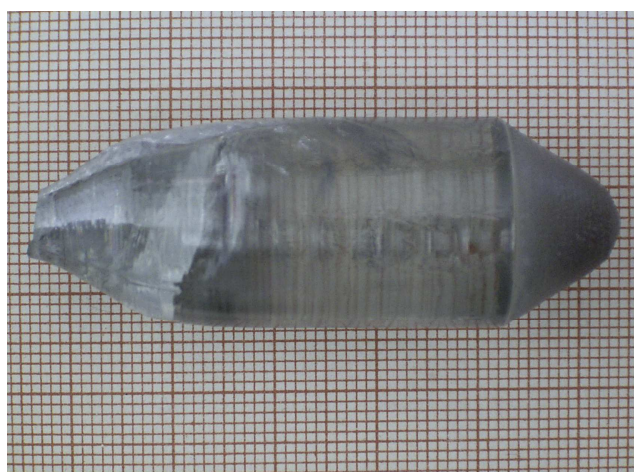
YAP (B26)



YAP:Mn(0.2%) (B2)



YAP:Mn(1%),Ca(1%) (B13)



YAP:Mn(0.05%),Si(0.2%) (B15)



YAP:Mn(0.05%),Si(0.2%) (B22)



YAP:Mn(0.05%),Hf(0.2%) (B31)

Рис. 2.1. Зовнішній вигляд окремих свіжовирощених кристалів $YAlO_3$ та $YAlO_3:Mn$.

2.2. Полікристалічні та керамічні зразки

2.2.1. Твердофазний синтез

Для синтезу керамічних зразків на основі ортоалюмінату ітрію, легованого Марганцем, використовувався традиційний метод високотемпературного твердофазного синтезу. Для цього кристалоутворюючі оксиди (Y_2O_3 та Al_2O_3) у вигляді звичайних порошків зважувались у відповідній пропорції та ретельно перемішувались. Оксид марганцю (MnO) додавався за рахунок оксиду ітрію, тоді як оксид кремнію (SiO_2) або гафнію (HfO_2) – за рахунок оксиду алюмінію. Додаткова домішка Кремнію чи Гафнію вводилась з метою зарядової компенсації іонів Марганцю у стані 2+. При цьому свідомо вводився надлишок оксиду ітрію в кількості від 2 до 4 мол.% по відношенню до оксиду алюмінію, що відповідає номінальному складу матриці $Y_{1.01}Al_{0.99}O_3$ або $Y_{1.02}Al_{0.98}O_3$ відповідно. Зокрема, синтезувались зразки таких номінальних складів: $Y_{1.01}Al_{0.99}O_3: Mn(0.05\%), Si(0.2\%)$; $Y_{1.01}Al_{0.99}O_3: Mn(0.05\%), Hf(0.2\%)$ та $Y_{1.02}Al_{0.98}O_3: Mn(0.05\%), Hf(0.2\%)$.

Після перемішування відповідних порошків одержана суміш пресувалась у таблетки розміром $\varnothing 12 \times 3$ мм та синтезувалась за температури $T \sim 1600$ °C протягом 6–10 годин в атмосфері чистого азоту чи на повітрі.

Частина зразків проходила повторний синтез при тих самих температурних та часових умовах. Для цього таблетки з попереднього синтезу подрібнювались і перетирались у порошок, після чого знову пресувались у нові таблетки та проходили повторний синтез.

Перелік досліджуваних керамічних зразків, отриманих методом твердофазного синтезу, представлено в таблицях 2.2 та 2.3. На рис. 2.2 показано типовий зовнішній вигляд досліджуваних керамічних зразків.

Таблиця 2.2.

Перелік основних досліджуваних зразків $YAP:Mn,Si$, отриманих методом твердофазного синтезу.

Номер зразка	Номінальний склад та умови синтезу	Фазовий склад (дані рентгенофазового аналізу)	Відносна інтенс. ТЛ
SS1	$Y_{1.01}Al_{0.99}O_3:Mn(0.05\%),Si(0.2\%)$ Один процес синтезу в інертній атмосфері (~1500 °С, 10 год)	YAP + YAM (10.2 ваг.%)	1
SS2	Подвійний синтез в інертній атмосфері	YAP + YAM (5.4 ваг.%)	8
SS3	Потрійний синтез в інертній атмосфері	YAP + YAM (2 ваг.%)	16
SS3-1	Відпал на повітрі (1650 °С, 4 год) після потрійного синтезу	–	110

Таблиця 2.3.

Перелік основних досліджуваних зразків $YAP:Mn,Hf$, отриманих методом твердофазного синтезу.

Номер зразка	Номінальний склад та умови синтезу	Співвідн. Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними РЛ	Співвідн. Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними ТЛ
SH1	$Y_{1.01}Al_{0.99}O_3:Mn(0.05\%),Hf(0.2\%)$ Попередній синтез на повітрі (1300 °С, 10 год)	0.44	0.6
SH1-1	Відпал на повітрі (~1860 °С, 1 год) після попереднього синтезу	0.40	0.4
SH1-2	Відпал в N_2 (~1860 °С, 1 год) після попереднього синтезу	0.85	1.0
SH1-3	Відпал в $N_2 + 5\% H_2$ (~1860 °С, 1 год) після попереднього синтезу	0.94	1.1
SH2	$Y_{1.02}Al_{0.98}O_3:Mn(0.05\%),Hf(0.2\%)$ Потрійний синтез на повітрі (1600 °С, 6 год)	1.16	3.8
SH2-2	Відпал в N_2 (~1700 °С, 4 год) після потрійного синтезу	1.89	16.9



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд досліджуваних зразків кераміки $YAP:Mn,Hf$, отриманої методом твердофазного синтезу.

2.2.2. Синтез нанопорошків методом золь–гель

Для низькотемпературного синтезу нанопорошків ортоалюмінату ітрію використовувався золь–гель метод (метод Печіні), як це описано в роботах [182, 183]. Вихідними компонентами для синтезу були оксид ітрію (Y_2O_3), оцтова кислота (CH_3COOH), нітрат алюмінію нонагідрат ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$), ацетат марганцю ($Mn(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$), а також деіонізована вода. Як комплексоутворюючий агент використовувався етиленгліколь ($C_2H_6O_2$). Церій та Ітербій у відповідні зразки вводились у вигляді нітратів. Кремній додавався у вигляді тетраетилортосилікату (ТЕОС). Усі «мокрі» етапи синтезу проводились за температури $65\text{ }^\circ\text{C}$ при постійному перемішуванні за допомогою магнітного міксера. Сушка гелю відбувалась за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин, а його кальцинація – за температури $1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі.

Перелік основних досліджуваних зразків, синтезованих цим методом, представлено в таблиці 2.4. Поряд із зразками стехіометричного складу досліджувались також зразки із невеликим (4 мол.%) надлишком

оксиду ітрію по відношенню до оксиду алюмінію. Всі зразки містили Марганець як основну легуючу домішку. Крім цього, використовувались також інші спів-домішки. Домішка Кремнію вводилась з метою зарядової компенсації іонів Mn^{2+} . Ітербій та Церій вводились як спів-домішки, які можуть виступати в матриці $YAlO_3$ відповідно в ролі акцепторів та донорів електронів, і таким чином впливати на процеси захоплення та рекомбінації вільних носіїв заряду у цьому матеріалі.

Крім самих нанопорошків отриманих золь–гель методом, досліджувались також керамічні зразки отримані шляхом спікання відповідних порошоків. Для цього зразки нанопорошків пресувались у таблетки розміром $\varnothing 12 \times 3$ мм та відпалювались на повітрі за температури близько $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 2.4.

Перелік основних досліджуваних зразків, синтезованих золь–гель методом.

Номер та номінальний склад зразків	Фазовий склад (дані рентгенофазового аналізу)	Співвідношення Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними РЛ
S30 YAP + 0.05%Mn + Y ₂ O ₃ (надлишок 4%)	сліди YAM	0.06
S31 YAP + 0.05%Mn + 0.05% Si	монофазний	0.23
S32 YAP + 0.2%Mn + Y ₂ O ₃ (надлишок 4%)	сліди YAM	0.09
S33 YAP + 0.2%Mn + 0.2%Si	монофазний	0.13
S69 YAP + 0.05%Mn + 0.5% Yb	сліди YAG	0.07
S72 YAP + 0.05%Mn + 0.5% Yb + 0.05%Si + Y ₂ O ₃ (надлишок 4%)	сліди YAM	0.18
S73 YAP + 0.05%Mn + 0.1%Ce + 0.05%Si + Y ₂ O ₃ (надлишок 4%)	сліди YAM	1.48

2.2.3. Синтез нанопорошків методом спалювання розчину

Для одержання нанорозмірних порошків ортоалюмінату ітрію використовувався також метод спалювання розчину (англ. *solution combustion synthesis*) [184, 185]. У цьому випадку синтез відбувається внаслідок екзотермічної реакції нітратів металів (окисник) та палива (відновник), яким у нашому випадку була сечовина.

Вихідними компонентами для синтезу були нітрат ітрію гексагідрат ($Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$), нітрат алюмінію нонагідрат ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$), нітрат Марганцю тетрагідрат ($Mn(NO_3)_2 \times 4H_2O$), хлорид гафнію ($HfCl_4$) а також сечовина (карбамід, $CO(NH_2)_2$) у відповідних пропорціях. Ці компоненти розчинялись у невеликій кількості деіонізованої води. Домішка Марганцю так само як Гафнію вводилась з розрахунку на заміщення Ітрію. Потім цей розчин у кварцовому посуді швидко нагрівався на інфрачервоній плиті ($T \sim 500^\circ C$) і після випаровування води спалахував вогнем та горів із виділенням великої кількості газів. Продуктом горіння був білий порошок синтезованого матеріалу.

Крім самих нанопорошків отриманих цим методом, досліджувались також керамічні зразки, отримані шляхом спікання відповідних порошків. Для цього зразки порошків пресувались у таблетки розміром $\varnothing 12 \times 3$ мм та відпалювались у печі на повітрі за температури близько $1600^\circ C$. Перелік основних досліджуваних зразків, синтезованих методом спалювання розчину, представлений в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5. Перелік основних досліджуваних зразків, синтезованих методом спалювання розчину.

Номер зразка	Номінальний склад	Кількість палива	Підготовка зразків	Дані рентгенофазового аналізу	Дані фотолюмінесценції	Дані термолюмінесценції
C1	YAlO ₃ : Mn(0.05%)	сечовина 0.3 mol.%	порошок після синтезу	аморфний	безструктурна червона емісія	відсутня
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди фаз YAG та YAM	Mn ⁴⁺ (Al)	слабе червоне свічення
C2	YAlO ₃ : Mn(0.05%)	сечовина 0.4 mol.%	порошок після синтезу	аморфний*	безструктурна червона емісія	відсутня
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди фаз YAG та YAM (подібно як C1)	Mn ⁴⁺ (Al)	слабе червоне свічення
C3	Y _{1.01} Al _{0.99} O ₃ : Mn(0.05%)	сечовина 0.3 mol.%	порошок після синтезу	аморфний	безструктурна червона емісія	відсутня
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди YAG та YAM (більше YAM та менше YAG порівняно з C1)	Mn ⁴⁺ (Al)	червоне свічення
C4	Y _{1.01} Al _{0.99} O ₃ : Mn(0.05%)	сечовина 0.4 mol.%	порошок після синтезу	аморфний	безструктурна червона емісія	відсутня
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди YAG та YAM (подібно як C3)	Mn ⁴⁺ (Al)	червоне свічення
C5	Y _{1.01} Al _{0.99} O ₃ : Mn(0.05%), Hf(0.1%)	сечовина 0.27 mol.%	порошок після синтезу	аморфний, частково кристалічний	Mn ²⁺ (Y) та Mn ⁴⁺ (Al)	відсутня
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди YAM		зелене свічення
C6	Y _{1.01} Al _{0.99} O ₃ : Mn(0.05%), Hf(0.1%)	сечовина 0.35 mol.%	порошок після синтезу	аморфний, частково кристалічний	Mn ²⁺ (Y) та Mn ⁴⁺ (Al)	відсутня
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди YAM		переважно зелене свічення (~15 разів сильніше від C5)
C7	Y _{1.02} Al _{0.98} O ₃ : Mn(0.05%), Hf(0.1%)	сечовина 0.4 mol.%	порошок після синтезу	кристалічний	Mn ²⁺ (Y) та Mn ⁴⁺ (Al)	слабе зелене свічення
			кераміка (1600 °C, 6 год)	кристалічний, сліди YAM		переважно зелене свічення (~2 рази сильніше від C6)

2.4. Методи структурних досліджень

Фазовий склад досліджуваних зразків перевірявся методом рентгенофазового аналізу. Для запису дифрактограм використовувались дифрактометри ДРОН-3М, Siemens D-500 або Philips X'Pert обладнані рентгенівськими трубками з мідним або молібденовим анодом.

Розмір та морфологія кристалітів порошкових та керамічних зразків досліджувались безпосередньо методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа Hitachi SU-70.

2.5. Методи оптико-люмінесцентних досліджень

Вимірювання спектрів оптичного пропускання досліджуваних монокристалічних зразків в УФ, видимій та ближній ІЧ областях здійснювалось за допомогою спектрофотометра VARIAN Cary 5000. Визначення оптичного поглинання $\alpha(\lambda)$ кристалів здійснювалось за формулою, що дозволяє врахувати втрати на багаторазове відбивання у кристалічній пластині:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2}, \quad (2.1)$$

де d – товщина зразка; $T(\lambda)$ – оптичне пропускання зразка; $R(\lambda)$ – коефіцієнт відбивання:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (2.2)$$

де $n(\lambda)$ – показник заломлення кристалічного середовища, який для кристалів ортоалюмінату ітрію визначався за формулою (1.8).

Для аналізу оптичного поглинання, індукованого в кристалі зовнішніми впливами, визначалось додаткове поглинання $\Delta\alpha(\lambda)$ за формулою:

$$\Delta\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.3)$$

де $T_1(\lambda)$, $T_2(\lambda)$ – оптичне пропускання зразка відповідно до та після зовнішнього впливу.

Реєстрація спектрів фотолюмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції досліджуваних зразків в УФ, видимій та ближній ІЧ областях здійснювалась за допомогою спектрофлуориметрів HORIBA/JOBIN YVON Fluorolog-3 або SOLAR CM2203, або ж монохроматора JOBIN YVON-SPEX Triax 320 з CCD камерою.

Для спектроскопічних досліджень в області низьких температур використовувався гелієвий кріостат замкненого циклу LEYBOLD (інтервал температур 10–340 К) із програмованим контролером температури LTC 60 або проточний гелієвий кріостат JANIS (інтервал температур 4.5–340 К) із термоконтролером LAKESHORE 331.

Лазерне опромінення зразків у видимому діапазоні здійснювалось за допомогою Ar-лазера COHERENT Innova 400.

Для збудження радіолюмінесценції використовувалась рентгенівська мікрофокусна трубка з робочою напругою 45 кВ та струмом 0.3 мА.

З метою дослідження змін властивостей досліджуваних матеріалів в результаті термохімічних оброблень здійснювались відпали зразків за температур до 1700 К в атмосфері повітря, чистого водню, суміші водню і азоту, чистого азоту або у вакуумі.

Для аналізу термічно стимульованих процесів знебарвлення кристалів після їхнього опромінення проводились послідовні відігрівання зразків при заданій температурі тривалістю 20 хвилин. Після кожного такого процесу відігрівання, при кімнатній температурі реєструвалось залишкове оптичне поглинання зразка, після чого здійснювався наступне відігрівання за температури на 20–30 градусів вищій від попереднього процесу, і так аж до повного знебарвлення індукованого поглинання. Реєстрована таким чином залежність залишкового поглинання від температури послідовних процесів відігрівання представляла собою температурну кінетику знебарвлення кристала.

2.6. Методи термолюмінесцентних та дозиметричних досліджень

Дослідження оптично та термічно стимульованої люмінесценції зразків в діапазоні температур від кімнатної до 500 °С здійснювалось за допомогою власної вимірювальної установки з компактним резистивним нагрівачем, програмованим термоконтролером та монохроматором JOBIN YVON-SPEX Triax 320 з CCD камерою. Використання цієї установки давало можливість реєструвати, зокрема, спектри термо- чи оптично стимульованої люмінесценції.

Для запису кривих термовисвічування в інтегральному режимі в діапазоні температур від кімнатної до 500 °С використовувався лабораторний ТЛ-зчитувач власної розробки (див. рис. 2.3 та 2.4), обладнаний фотопомножувачем Hamamatsu R928 (рис. 2.5) та можливістю зміни смугових або крайових (кольорових) та амплітудних (сірих) оптичних фільтрів.

Для дозиметричних досліджень використовувався в основному автоматизований зчитувач Risø DA-20 з білужним фотопомножувачем ЕМІ 9235QB (див. рис. 2.6), обладнаний власними джерелами β - та α -випромінювання.

Опромінення зразків здійснювалось γ -квантами із джерел на основі радіоізоотопів (^{137}Cs , ^{60}Co , ^{131}Cs або ^{192}Ir), фотонним випромінюванням лінійних прискорювачів (LINAC) або потоком заряджених частинок таких як електрони, протони чи α -частинки (див. таблицю 2.6).

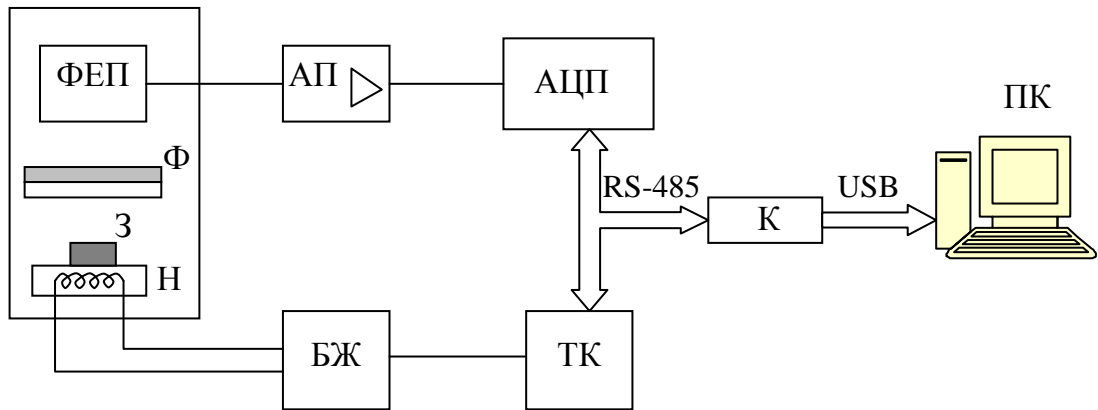


Рис. 2.3. Блок-схема термолюмінесцентного зчитувача: Н – нагрівач, БЖ – трансформаторний блок живлення нагрівача, З – зразок, Ф – система оптичних та теплового фільтрів, ФЕП – фотоелектронний помножувач (Hamamatsu R928), АП – аналоговий підсилювач сигналу, АЦП – аналогово-цифровий перетворювач (485SDA12, B&B Electronics), ТК – програмований термоконтролер (Delta DTB4824VR, B&B Electronics), К – конвертор інтерфейсів (485USBTB-2W, B&B Electronics), ПК – персональний комп’ютер.



Рис. 2.4. Загальний вигляд лабораторного термолюмінесцентного зчитувача.

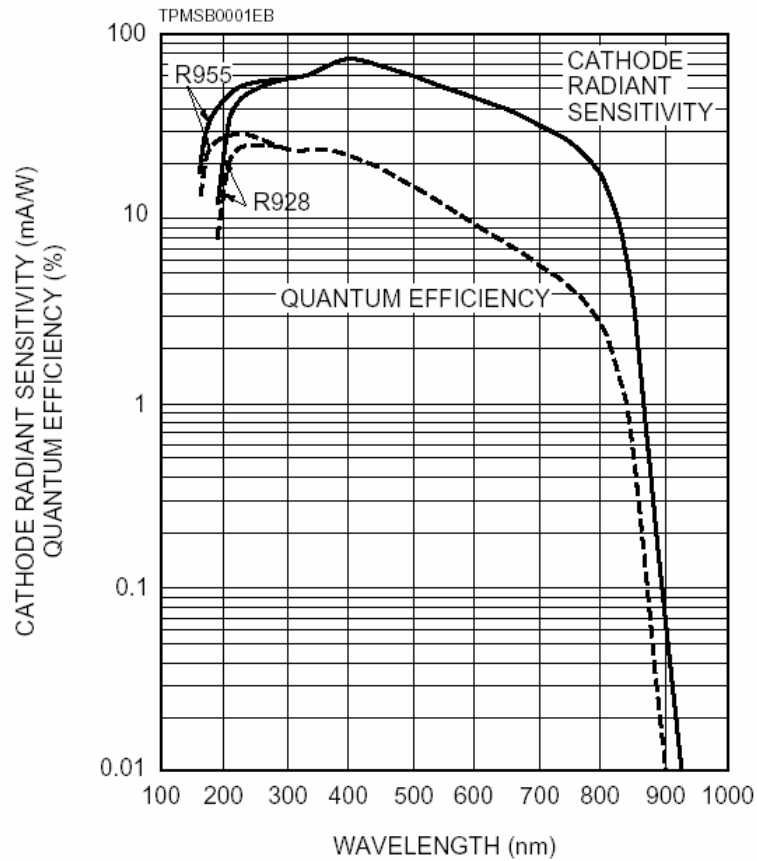


Рис. 2.5. Спектральна залежність чутливості фотоелектронного помножувача Hamamatsu R928 [дані виробника].

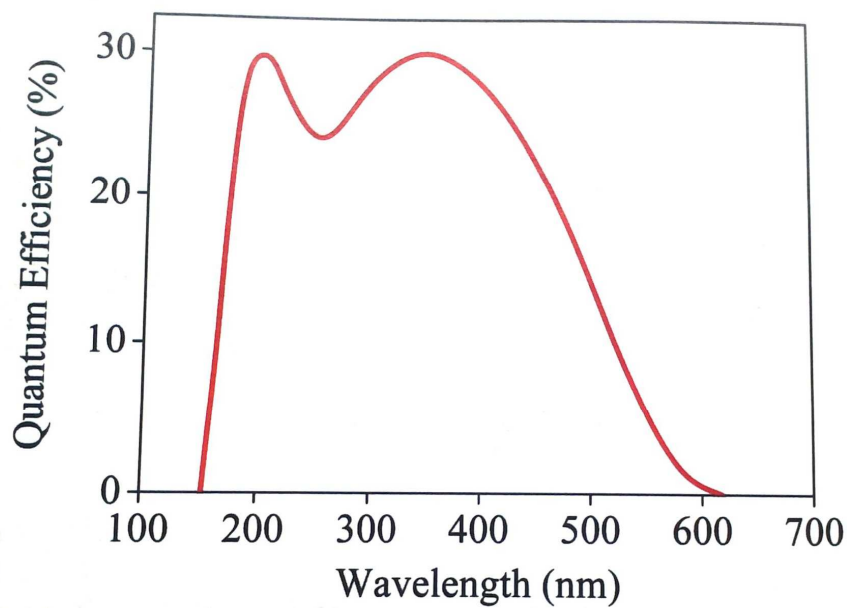


Рис. 2.6. Спектральна залежність чутливості фотопомножувача EMI 9235QB у зчитувачі Risø DA-20 [дані виробника].

Таблиця 2.6.

Перелік використовуваних джерел іонізуючого випромінювання.

Тип випром.	Джерело	Енергія (потенціал)	Потужність дози (флюенс)
X-	Лінійні прискорювачі Elekta Synergy та Varian TrueBeam (Клініка Університету Томаса Джефферсона, Філадельфія, США)	5 МВ, 10 МВ, 15 МВ	0.2– 24 Гр/хв
X- (e^-)	Лінійні прискорювачі Varian Trilogy та Varian TrueBeam (Медичний центр імені Хаїма Шіби, Ізраїль)	6 МВ (6 МеВ), 10 МВ, 15 МВ	0.2– 24 Гр/хв
X- (e^-)	Лінійний прискорювач 23Ex Varian (Центр Онкології в Бидгощі, Польща)	6 МВ (6 МеВ)	0.2– 12 Гр/хв
X-	Рентгенівська мікрофокусна трубка	45 кВ	0.3 мА
γ -	Co-60 (Клініка Університету Томаса Джефферсона, Філадельфія, США)	1.25 МеВ	
γ -	Co-60 (Інститут Ядерної Хімії і Техніки, Варшава, Польща)	1.25 МеВ	0.6–0.8 кГр/год
γ -	Cs-137 (Клініка Університету Томаса Джефферсона, Філадельфія, США)	662 кеВ	
γ -	Cs-137 (Інститут Ядерної Фізики, Краків, Польща)	662 кеВ	~0.32 Гр/год
γ -	Ir-192 (Клініка Університету Томаса Джефферсона, Філадельфія, США)	Середня енергія 380 кеВ	
X-	SARRP Stereotactic Irradiator 220 kVp (Клініка Університету Томаса Джефферсона, Філадельфія, США)	220 кВ	
γ -	Cs-131 (Клініка Університету Томаса Джефферсона, Філадельфія, США)	28–34 кеВ	~0.4 Гр/ 10днів
p (H^+)	Тандемний прискорювач (Інститут Електронної Технології, Варшава, Польща)	0.25–2 МеВ	до 10^{13} см^{-2}
β -	Sr-90/Y-90 (зчитувач Risø DA-20)	2.27 МеВ	0.1 Гр/с
α -	Am-241 (зчитувач Risø DA-20)	5.06 МеВ (85.1%)	45 мГр/с

Опромінення та зберігання зразків стандартно здійснювалось у захищених від видимого світла умовах (якщо дослідження не передбачали іншого). Перед кожним новим опроміненням зразки на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ відігрівались за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом щонайменше 15 хвилин.

Для дозиметричних досліджень зразки монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ стандартно мали форму паралелепіпедів розміром $3\times 3\times 1$ мм, масою 50 ± 3 мг (див. рис. 2.7). Керамічні детектори на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, так само як монокристалічні, мали розмір $3\times 3\times 1$ мм (див. рис. 2.2), проте маса їх складала від 15 до 25 мг залежно від технології синтезу та виготовлення кераміки. Розкид маси у партії керамічних детекторів не перевищував 2 мг.

Для визначення поглинутої дози опромінення використовувався інтегральний метод. Прецизійне визначення поглинутої дози здійснювалось шляхом усереднення результатів 3...5 вимірювань однакових детекторів із однієї партії.

Для порівняльних досліджень використовувались комерційні детектори MTS ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$) та MCP ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu},\text{P}$) польського виробництва [29], що мають чутливість відповідно 1.5 та 40 по відношенню до стандартного TLD-100, а також високочутливі комерційні монокристалічні детектори $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ російського виробництва [55], що мають чутливість 60 по відношенню до TLD-100.

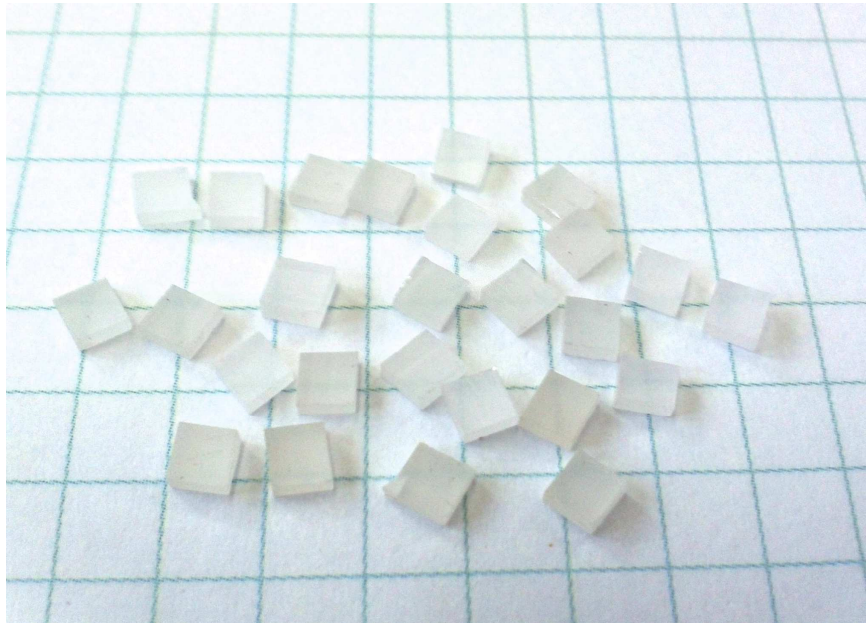


Рис. 2.7. Зовнішній вигляд монокристалічних детекторів $YAlO_3:Mn,Hf$.

РОЗДІЛ 3

ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $YAlO_3:Mn$, ТА ВПЛИВ НА НИХ РАДІАЦІЙНИХ І ТЕРМІЧНИХ ПОЛІВ

У цьому розділі представлено результати комплексного дослідження засобами оптичної спектроскопії кристалів $YAlO_3$, легованих іонами Марганцю, що включають в себе вимірювання оптичного поглинання, фото-, рентгено- та термолюмінесценції, дослідження впливу високотемпературних термічних відпалів кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, а також дослідження впливу неізо-валентного додаткового легування кристалів іонами Кремнію (Si^{4+}) на їхні оптичні та термолюмінесцентні властивості.

Представлено результати детального дослідження фото-люмінесцентних властивостей іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$, а також результати перших досліджень термічно та оптично стимульованої люмінесценції кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ з точки зору дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Основні результати досліджень, які представлені у цьому розділі, опубліковані в роботах [178, 186-205].

3.1. Оптичне поглинання та люмінесценція свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ та кристалів, відпалених в окислювальному або відновлювальному середовищі

Спектри оптичного поглинання досліджуваних кристалів $\text{YAP}:\text{Mn}(0.1\%)$ (B1) та $\text{YAP}:\text{Mn}(0.2\%)$ (B2) у видимій та УФ ділянках спектра представлені відповідно на рис. 3.1 та 3.2. Як видно з рис. 3.1, крім іонів Mn^{4+} , що відповідають за смугу поглинання в околі 21000 cm^{-1} (перехід ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ в іоні Mn^{4+}), у свіжовирощених кристалах B1 та B2 присутні також іони Mn^{5+} , що проявляють себе у смугах поглинання поблизу 12000 , 15000 , 18000 та $\sim 26000\text{ cm}^{-1}$ (переходи ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$, ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ та ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ в іоні Mn^{5+} [174]).

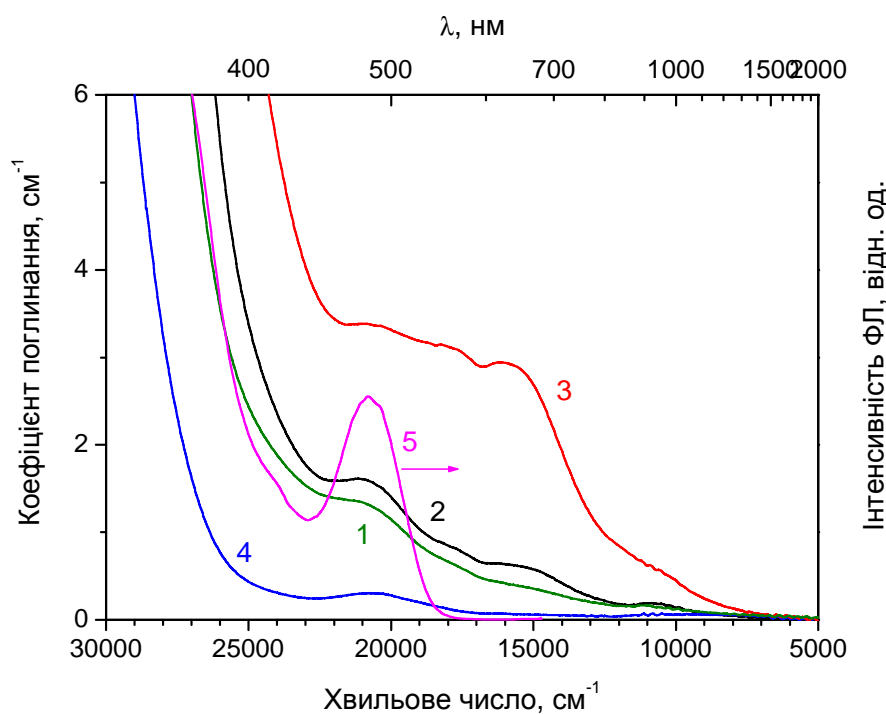


Рис. 3.1. Спектри оптичного поглинання кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у видимій ділянці спектра, зареєстровані при кімнатній температурі: 1 – свіжовирощений кристал $\text{YAP}:\text{Mn}(0.1\%)$ (B1); 2 – свіжовирощений кристал $\text{YAP}:\text{Mn}(0.2\%)$ (B2); 3 – кристал B2, відпалений на повітрі ($T = 1300\text{ K}$); 4 – кристал B2, відпалений у водні ($T = 1300\text{ K}$). 5 – спектр збудження випромінювання в околі 710 nm , записаний для свіжовирощеного кристала B2.

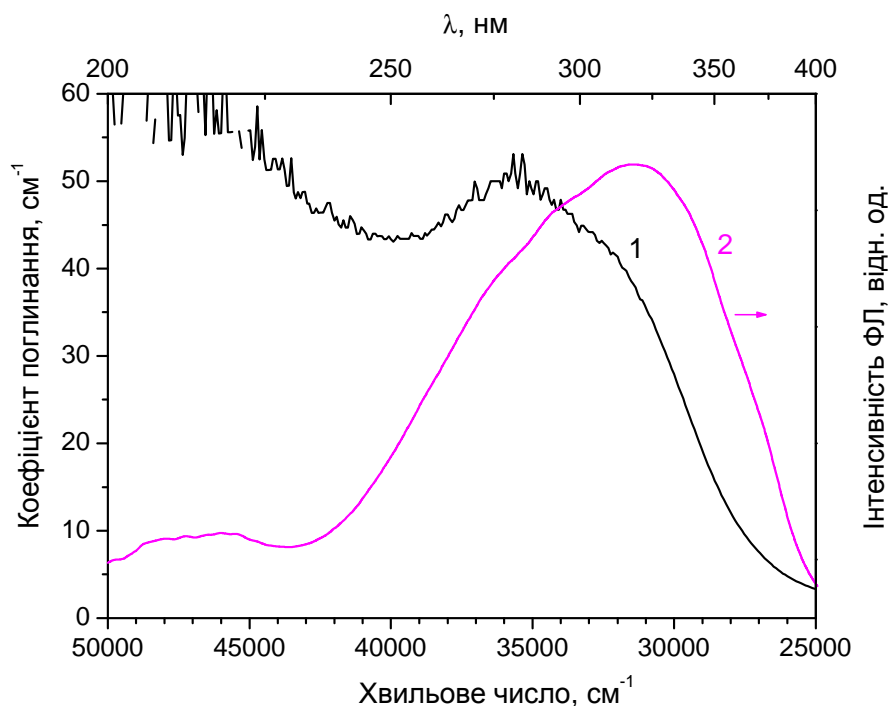


Рис. 3.2. Спектр оптичного поглинання свіжовирощеного кристала $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2) в УФ ділянці спектра (1) та спектр збудження люмінесценції цього кристала в околі 710 нм (2).

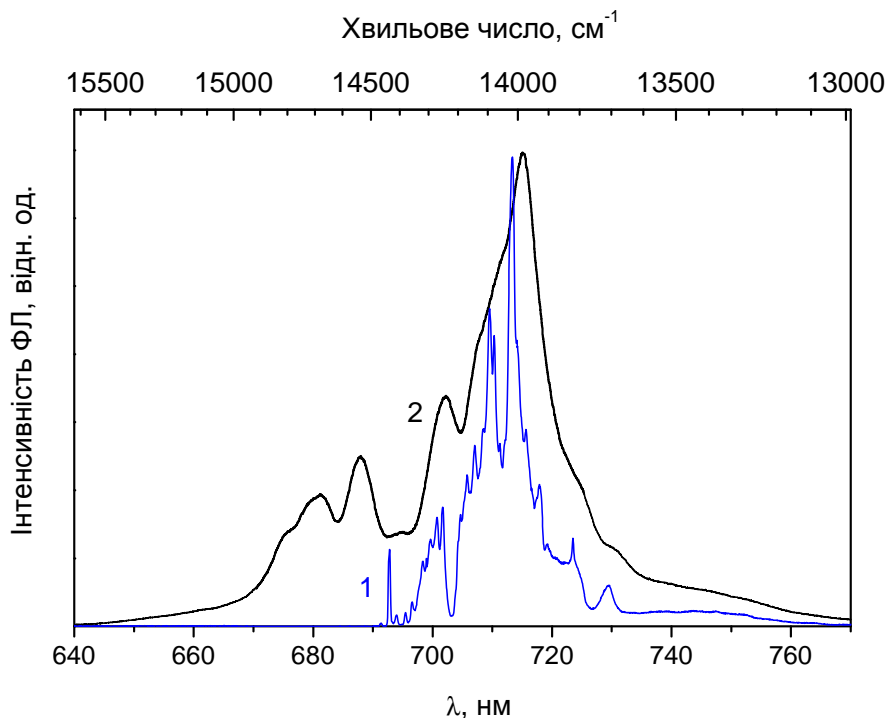


Рис. 3.3. Спектри фотолюмінесценції свіжовирощеного кристала $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2) при лазерному збудженні ($\lambda=514.5$ нм), зареєстровані при $T = 10$ К (1) та $T = 320$ К (2).

Інтенсивне поглинання кристалів в УФ ділянці спектра зумовлене смугами перенесення заряду за участю іонів Марганцю, у першу чергу іонів Mn^{4+} . За рахунок наявності іонів Mn^{5+} у свіжовирощених кристалах В1 та В2, вони мали забарвлення оливкового кольору (див. рис. 2.2).

Вимірювання фотолюмінесценції досліджуваних кристалів В1 та В2 також підтверджують наявність в них іонів Mn^{4+} . Характерний спектр люмінесценції іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$, зареєстрований для цих кристалів, представлено на рис. 3.3. Детальні дослідження фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} представлено в частині 3.4.

Високотемпературний відпал свіжовирощених кристалів $YAlO_3:Mn$ у відновлювальному середовищі (у водні) практично повністю усуває поглинання у смугах 12000, 15000 та 18000 cm^{-1} (див. рис. 3.1). Очевидно, що такий відпал зменшує кількість іонів Mn^{5+} , наявних у свіжовирощених кристалах, за рахунок їх відновлення до стану Mn^{4+} . Зарядова компенсація необхідна для реакції $Mn^{5+} \rightarrow Mn^{4+}$ відбувається по всій імовірності за рахунок втрати Кисню з кристала.

Збільшення концентрації іонів Mn^{4+} у кристалах, відпалених у водні, підтверджується результатами вимірювань рентгенолюмінесценції, проведеними для кристала В2. Як видно з рис. 3.4, інтегральна інтенсивність радіолюмінесценції в червоній ділянці спектра в околі 710 нм кристала, відпаленого у відновлювальному середовищі, збільшується у 1.6 рази порівняно із свіжовирощеним кристалом. Якщо припустити, що збільшення інтенсивності радіолюмінесценції в околі 710 нм (14000 cm^{-1}) після відпалу кристала у водні зумовлене лише зменшенням поглинання кристала у цій ділянці спектра, як це видно з рис. 3.1, тоді, як показують наші розрахунки, збільшення інтенсивності випромінювання повинно відбутись у 1.03 рази, що відчутно менше ніж спостерігається насправді. Тому можна говорити про збільшення концентрації іонів Mn^{4+} у цьому кристалі після його відпалювання у відновлювальному середовищі.

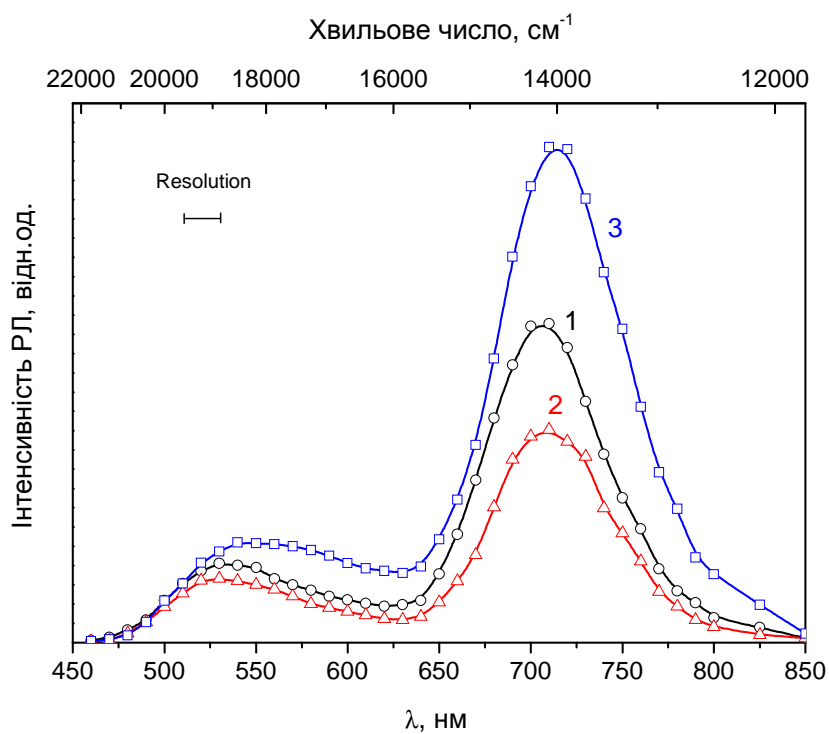


Рис. 3.4. Спектри рентгенолюмінесценції кристала $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал відпалений на повітрі; 3 – кристал відпалений у водні.

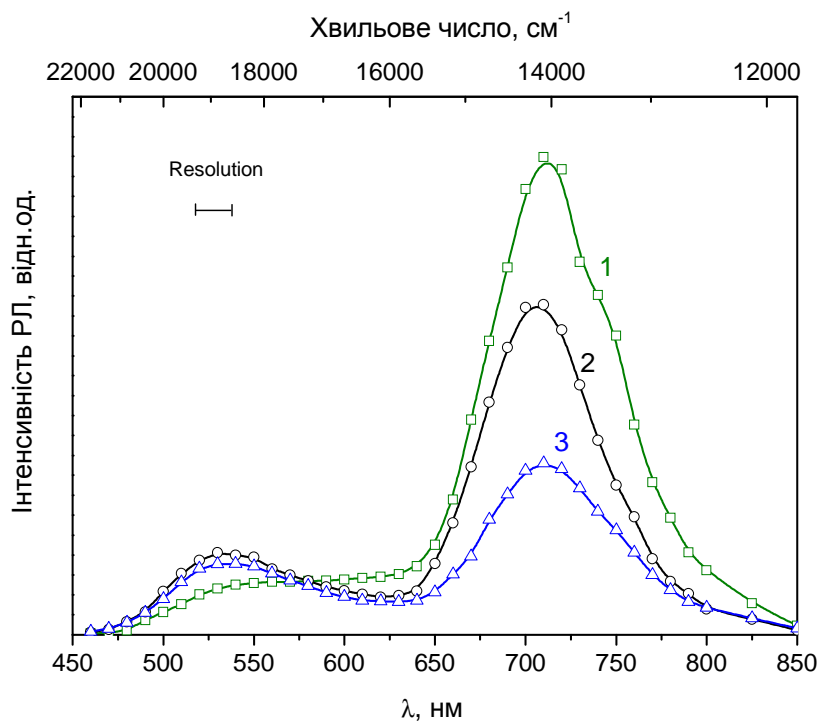


Рис. 3.5. Спектри рентгенолюмінесценції свіжовирощених кристалів: 1 – $\text{YAP:Mn}(0.1\%)$ (B1); 2 – $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2); 3 – $\text{YAP:Mn}(0.2\%), \text{Si}(0.2\%)$ (B3).

Інша смуга випромінювання з максимумом поблизу 530 нм, що спостерігається при рентгенівському збудженні, відповідає по всій імовірності іонам Mn^{2+} . Ця смуга випромінювання також зростає (у 1.3 рази) після відпалу кристала в атмосфері водню (див. рис. 3.4). У цьому випадку розраховане збільшення інтенсивності випромінювання за рахунок зменшення перепоглинання у цій ділянці спектра відповідає коефіцієнту 1.05. По аналогії з іонами Mn^{4+} можна зробити припущення про збільшення концентрації іонів Mn^{2+} після відновлювального відпалу кристала. Це припущення передбачає наявність іонів Mn^{3+} , що займають структурні позиції іонів ітрію, у свіжовирощеному кристалі та їх відновлення ($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$) в результаті відпалу кристала у водні. Проте це припущення залишається непідтвердженим, тому що нами не виявлено експериментальних доказів існування іонів Mn^{3+} у свіжовирощених кристалах. Слід зазначити, що смуга рентгенолюмінесценції в околі 530 нм має складну структуру і може включати також смуги зумовлені іншими центрами не пов'язаними з іонами Марганцю. Ці смуги випромінювання можуть бути пов'язані, зокрема, із дефектними центрами, випромінювання яких спостерігалось при УФ-збудженні в роботі [1]. Тому не можна виключати вклад інших центрів люмінесценції відмінних від іонів Mn^{2+} у смугу рентгенолюмінесценції в діапазоні 500-600 нм.

Високотемпературний відпал свіжовирощених кристалів $YAlO_3:Mn$ в окислювальному середовищі, зокрема на повітрі, дає зворотний ефект порівняно із відновлювальним відпалом. Такий відпал, зокрема на повітрі, збільшує концентрацію іонів Mn^{5+} , що проявляється як у збільшенні поглинання кристалів у смугах 12000, 15000 та 18000 cm^{-1} (див. рис. 3.1), так і у зменшенні інтенсивності випромінювання іонів Mn^{4+} (див. рис. 3.4). Це дає підстави стверджувати, що в результаті окислювального відпалювання досліджуваних кристалів $YAlO_3:Mn$ відбувається окислення іонів марганцю за схемою $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{5+} + e^-$. Детальне дослідження процесів перезарядження іонів Марганцю $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{5+}$ в процесі

високотемпературного відпалювання кристала в окислювальному або відновлювальному середовищі, що відбувається внаслідок дифузії іонів Кисню, представлено в роботі [202], де, зокрема, було показано, що окислення іонів Mn^{4+} (відновлення іонів Mn^{5+}) з помітною швидкістю відбувається за температур вище 900 К.

Порівняння спектрів рентгенолюмінесценції свіжовирощених кристалів різного номінального складу, зокрема кристалів $YAP:Mn(0.1\%)$ (B1); $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2) та $YAP:Mn(0.2\%), Si(0.2\%)$ (B3) (Рис. 3.5), дозволяє зробити наступні спостереження. Інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{4+} в кристалі B2 є меншою ніж в кристалі B1, тимчасом інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{2+} в кристалі B2 є більшою ніж в кристалі B1. Це спостереження є непрямим підтвердженням того, що входження іонів Марганцю в структуру кристала $YAlO_3$ визначається не лише концентрацією іонів Марганцю в розплаві, а і підсистемою власних та домішкових точкових дефектів, що забезпечує зарядову компенсацію іонів $Mn^{4+}(Mn^{5+})$ та Mn^{2+} в кристалі, про що згадувалось також в роботі [170]. Слід відмітити, що додаткове легування кристалів $YAlO_3:Mn$ іонами Кремнію практично не впливає на інтенсивність жовто-зеленої смуги люмінесценції іонів Mn^{2+} , але водночас зменшує на половину інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{4+} . Вважаючи, що іони Si^{4+} , так само як й іони Mn^{4+} , займають структурні позиції іонів Алюмінію, можна припустити, що процеси входження іонів Si^{4+} та Mn^{4+} є конкуруючими, тобто, входження іонів Кремнію в структурні позиції Алюмінію зменшує коефіцієнт входження іонів Марганцю у ці позиції. У будь-якому разі можна констатувати, що відносна інтегральна інтенсивність смуги радіолюмінесценції в околі 530 нм до смуги в околі 710 нм, яка може служити критерієм співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалі, становить 0.10, 0.25 та 0.42 для кристалів B1, B2 та B3 відповідно (див. також таблицю 2.1).

3.2. Вплив високотемпературного відпалювання в окислювальному або відновлювальному середовищі на термолюмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$

3.2.1. Термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ після засвічування світлом видимого діапазону

Криві термовисвічування кристала $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2), як свіжовирощеного, так і попередньо відпаленого у відновлювальному або окислювальному середовищі ($T = 1300$ K), після засвічування лазером синьо-зеленого діапазону представлені на рис. 3.6. Термолюмінесценція кристала після такого типу засвічування відбувається лише в червоній ділянці спектра і відповідає рекомбінаційній люмінесценції іонів Mn^{4+} , що узгоджується із результатами, представленим в першому розділі. Криві термовисвічування представляють собою три піки ТЛ з максимумами в околі 400, 450 та 560 K при швидкості нагрівання 0.4 K/c. Як буде показано нижче, забарвлення, індуковане лазерним засвічуванням, повністю усувається при нагріванні кристала до температури $T \sim 650$ K, тобто кристал повертається до вихідного стану, що відповідає неопромінену кристалу.

Тут слід відзначити, що спостережувана інтенсивність третього піка ТЛ в околі 560 K є суттєво заниженою (на один-два порядки в залежності від швидкості нагрівання) внаслідок термічного гасіння люмінесценції іонів Mn^{4+} . Як буде показано в частині 3.4, термічне гасіння фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} кристалі $YAlO_3$ має місце вже при $T \geq 420$ K. Так, при $T = 500$ K спостерігається лише 5% інтенсивності люмінесценції порівняно з інтенсивністю при $T = 420$ K.

Як видно з рис. 3.6, інтегральна інтенсивність перших двох піків ТЛ кристала В2 попередньо відпаленого на повітрі зростає у декілька разів, тимчасом їхня інтенсивність для кристала відпаленого у водні, навпаки, зменшується у декілька разів порівняно із свіжовирощеним кристалом. Зважаючи на суттєве термічне гасіння в інтервалі третього піка ТЛ, важко порівняти інтенсивність цього піка для свіжовирощеного та відпаленого у водні кристалів. Проте, чітко видно, що в кристалі попередньо відпаленому на повітрі інтенсивність третього піка ТЛ є відчутно меншою порівняно із іншими двома кристалами.

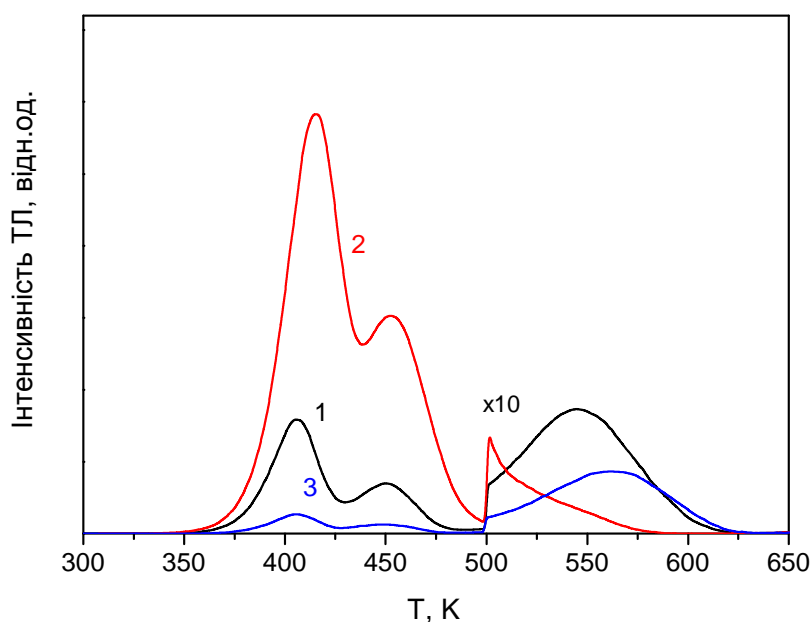


Рис. 3.6. Криві термовисвічування кристалів $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2) у червоній ділянці спектра після лазерного ($\lambda = 514.5$ нм) засвічування (швидкість нагрівання 0.4 К/с): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал відпалений на повітрі; 3 – кристал відпалений у водні.

3.2.2. Термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ після дії іонізуючого випромінювання

Криві термовисвічування досліджуваних кристалів В1, В2 та В3, опромінених γ -квантами з джерела ^{60}Co , представлено на рис. 3.7–3.10. Після іонізуючого опромінення досліджуваних кристалів $YAlO_3:Mn$ спостерігається як червоне так і жовто-зелене свічення, що відповідає рекомбінаційній люмінесценції відповідно іонів Mn^{4+} та Mn^{2+} , що узгоджується із результатами, представленими у першому розділі.

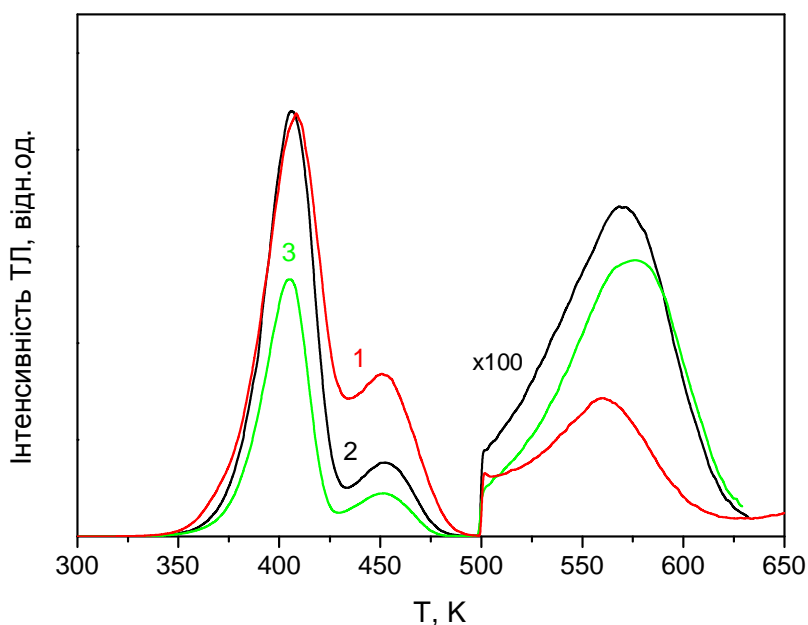


Рис. 3.7. Криві термовисвічування свіжовирощених кристалів $YAlO_3:Mn$ у червоній ділянці спектра після γ -опромінення (швидкість нагрівання 0.4 K/c): 1 – кристал $YAP:Mn(0.1\%)$ (В1); 2 – кристал $YAP:Mn(0.2\%)$ (В2); 3 – кристал $YAP:Mn(0.2\%), Si(0.2\%)$ (В3).

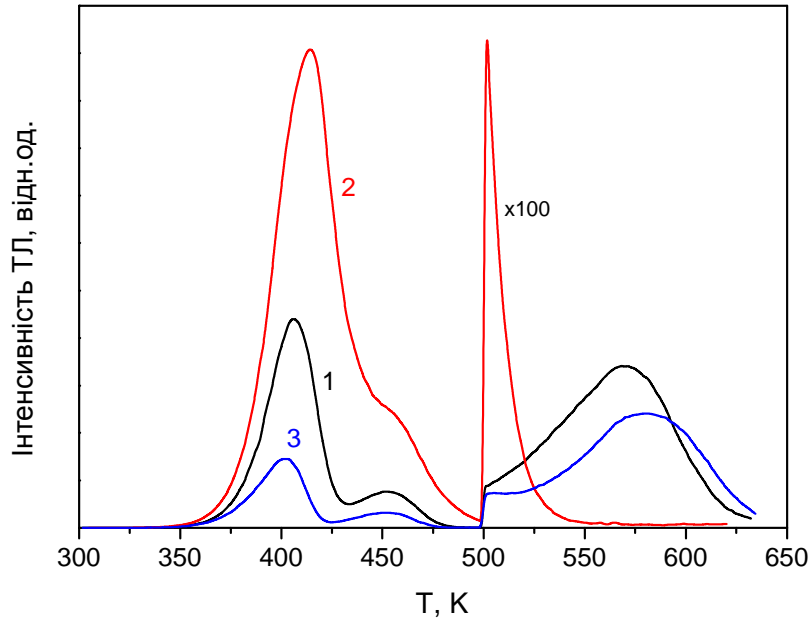


Рис. 3.8. Криві термовисвічування кристалів $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2) у червоній ділянці спектра після γ -опромінення (швидкість нагрівання 0.4 K/s): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал відпалений на повітрі; 3 – кристал відпалений у водні.

Криві термовисвічування у червоній ділянці спектра після γ -опромінення (рис. 3.7) є подібними до відповідних кривих після лазерного засвічування (див. рис. 3.6). Проте, у випадку γ -опромінення інтенсивність перших двох піків ТЛ по відношенню до третього піка є значно вищою ніж у випадку лазерного засвічування. Подібно як після лазерного засвічування, після γ -опромінення інтенсивність перших двох піків ТЛ зростає при попередньому високотемпературному відпалі кристалів на повітрі та зменшується при відпалі кристалів у відновлювальній середовищі (рис. 3.8). Характерним є також те, що після високотемпературного відпалу кристалів на повітрі практично повністю зникає третій пік ТЛ в околі 560 K (див. рис. 3.8).

При реєстрації свічення у жовто-зеленій ділянці спектра (див. рис. 3.9) спостерігаються лише піки ТЛ в околі 400 та 450 К, а також слабо інтенсивний низькотемпературний пік поблизу 380 К. При цьому, на відміну від свічення у червоній ділянці спектра, де основним є пік в околі 400 К, для жовто-зеленого свічення домінуючим є пік в околі 450 К.

На відміну від червоного термовисвічування, попередній відпал на повітрі призводить до зменшення інтенсивності жовто-зеленого свічення у піках в околі 400 та 450 К, тимчасом попередній відпал у водні призводить до збільшення інтегральної інтенсивності термовисвічування за рахунок росту піка ТЛ в околі 380 К (див. рис. 3.10). При цьому з'являється також додатковий пік ТЛ в околі 490 К.

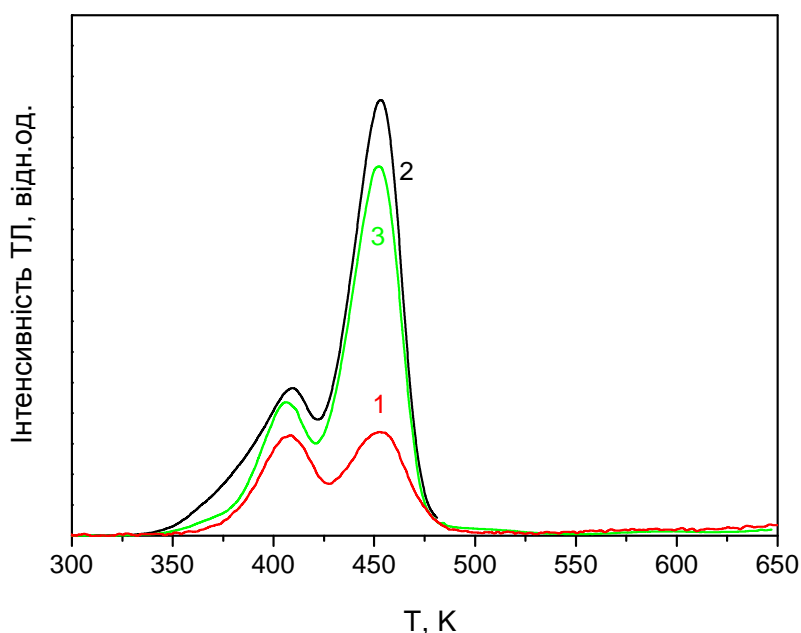


Рис. 3.9. Криві термовисвічування свіжовирощених кристалів $YAlO_3:Mn$ у жовто-зеленій ділянці спектра після γ -опромінення (швидкість нагрівання 0.4 K/c): 1 – кристал $YAP:Mn(0.1\%)$ (B1); 2 – кристал $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2); 3 – кристал $YAP:Mn(0.2\%), Si(0.2\%)$ (B3).

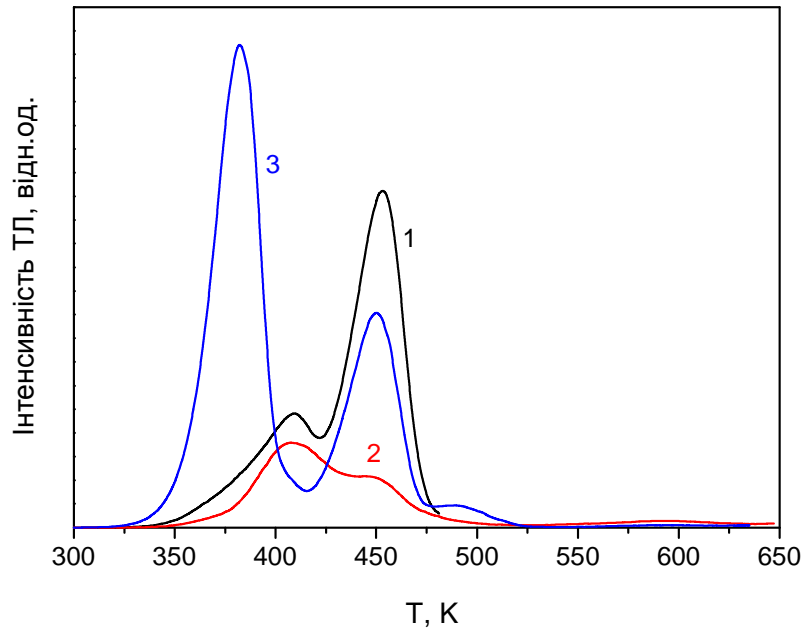


Рис. 3.10. Криві термовисвічування кристалів $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2) у жовто-зеленій ділянці спектра після γ -опромінення (швидкість нагрівання 0.4 K/s): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал відпалений на повітрі; 3 – кристал відпалений у водні.

Характерним є те, що для того щоб повернути γ -опромінені кристали, зокрема свіжовирощений та відпалений на повітрі кристали, до вихідного стану, а саме усунути індуковане опроміненням забарвлення, достатньо нагріти кристали до температури близько 650 K , подібно як і після лазерного засвічування. Натомість для досягнення цього ж ефекту на кристалі, попередньо відпаленому у водні, його слід нагріти до температури близько 850 K , що буде показано нижче.

3.3. Вплив високотемпературного відпалювання в окислювальному або відновлювальному середовищі на забарвлення, індуковане опроміненням в кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$

3.3.1. Забарвлення, індуковане засвічуванням світлом видимого діапазону

Засвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ лазерним випромінюванням синьо-зеленого діапазону, як було показано в частині 1.5.2, індукує додаткове забарвлення кристалів, зумовлене фотоіонізацією іонів Mn^{4+} ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+} + e^-$). Спектри додаткового поглинання, індуковані лазерним засвічуванням в кристалі В2 попередньо відпаленому в окислювальному або відновлювальному середовищі при температурі $T = 1300 \text{ K}$, представлено на рис. 3.11. Тут же приведено також спектри додаткового поглинання, зумовлені власне самим високотемпературним відпалом в окислювальному або відновлювальному середовищі, що відповідають спектрам представленим на рис. 3.1. Як видно з рис. 3.11, лазерне засвічування свіжовирощеного та відпаленого у водні кристалів індукує смуги поглинання іонів Mn^{5+} (поблизу 12000, 15000, 18000 та можливо 26000 cm^{-1}), що узгоджується з процесом фотоіонізації іонів Mn^{4+} . Причому індуковане поглинання іонів Mn^{5+} в кристалі відпаленому у водні є меншим ніж у свіжовирощеному кристалі. Зважаючи на те, що тут використовувались однакові умови лазерного засвічування для різних кристалів, можна зробити висновок про те, що відпал у відновлювальному середовищі зменшує концентрацію пасток, що можуть захопити електрони, звільнені в процесі фотоіонізації $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+} + e^-$. Цей висновок узгоджується із меншою інтенсивністю термовисвічування іонів Mn^{4+} у кристалі попередньо відпаленому у водні, що було показано вище.

Лазерне засвічування кристалів попередньо відпалених у повітрі, які вже до опромінення містять значу концентрацію іонів Mn^{5+} скомпенсованих в кристалі, індукує додаткове поглинання, яке дещо відрізняється від відповідних спектрів для свіжовирощеного та відпаленого у водні кристалів. Це додаткове поглинання характеризується домінуючим піком поблизу 16500 cm^{-1} (крива 2 на рис. 3.11).

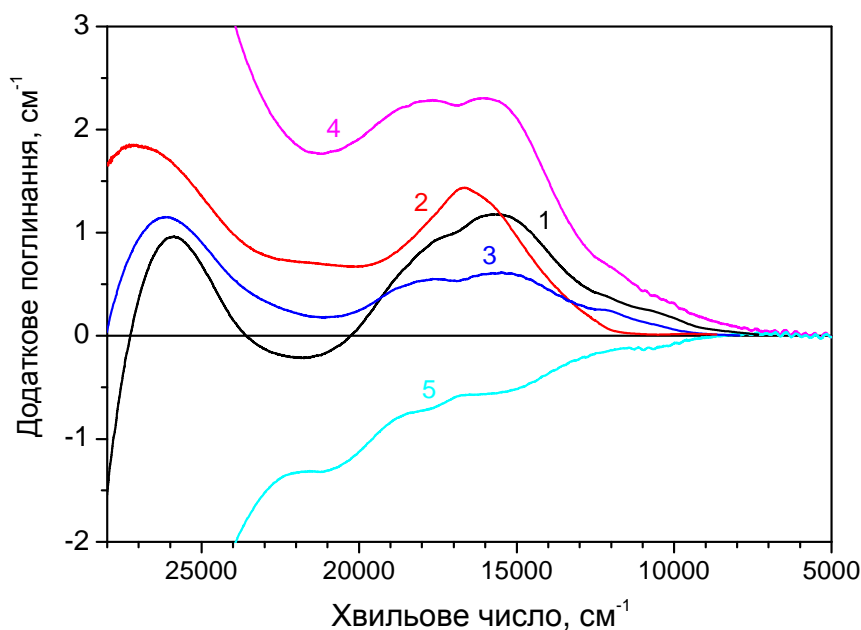


Рис. 3.11. Спектри додаткового поглинання кристалів $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2), індуковані лазерним засвічуванням ($\lambda = 514.5\text{ nm}$): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал відпалений на повітрі; 3 – кристал відпалений у водні. Спектри додаткового поглинання кристала B2 зумовлені високо-температурним відпалом на повітрі (4) та у водні (5) відносно свіжовирощеного кристала.

Температурні кінетики знебарвлення кристалів В2, як свіжовирощеного, так і відпаленого в окислювальному або відновлювальному середовищі, зареєстровані після лазерного засвічування, представлено на рис. 3.12. Як видно з рисунка, процес знебарвлення цих кристалів в результаті нагрівання відбувається в загальному у три стадії – починаючи з близько 350, 450 та 550 К. Ці три стадії знебарвлення кристала можна пов'язати з трьома основними піками ТЛ, що спостерігаються в околі температур 400, 450 та 560 К при швидкості нагрівання 0.4 К/с.

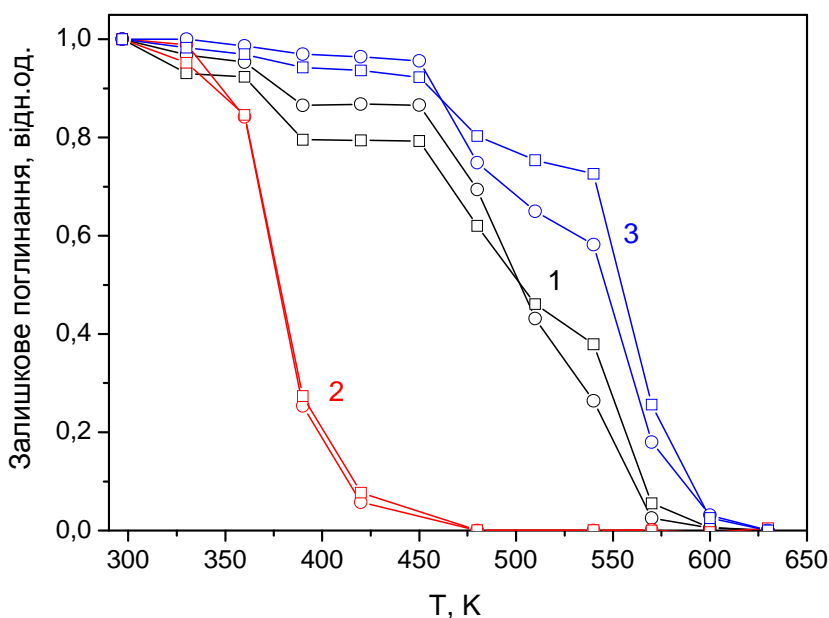


Рис. 3.12. Температурні кінетики знебарвлення кристалів YAP:Mn(0.2%) (B2), після лазерного засвічування, зареєстровані на 15000 см^{-1} (○) та 18000 см^{-1} (□) для свіжовирощеного кристала (1), кристала відпаленого на повітрі (2) та кристала відпаленого у водні (3).

Той факт, що індуковане поглинання іонів Mn^{5+} в кристалі, попередньо відпаленому на повітрі, повністю зникає вже після перших двох стадій нагрівання, узгоджується із більшою інтенсивністю перших двох піків ТЛ та практично повною відсутністю третього піка ТЛ в околі 560 К. З іншого боку, менша доля індукованого поглинання, яке зникає

після перших двох стадій нагрівання в кристалі відпаленому у водні, корелює із меншою інтенсивністю перших двох піків ТЛ у даному кристалі порівняно із двома іншими кристалами. Цей взаємозв'язок підтверджує те, що руйнування індукованого поглинання іонів Mn^{5+} відбувається за схемою $Mn^{5+} + e^{-} \rightarrow Mn^{4+}$, коли електрони, звільнені із пасток внаслідок термічної стимуляції, рекомбінують на іонах Mn^{5+} з утворенням збуджених іонів Mn^{4+} , які релаксують шляхом випромінювання, що і спостерігається у термолюмінесценції.

3.3.2. Забарвлення, індуковане іонізуючим випромінюванням

Спектри додаткового поглинання після γ -опромінення кристалів В2, як свіжовирощеного, так і попередньо відпаленого в окислювальному або відновлювальному середовищі при температурі $T = 1300$ К, представлено на рис. 3.13. Як видно з рисунка, попередній відпал кристала у відновлювальному середовищі зменшує величину індукованого поглинання, тоді як відпал в окислювальній атмосфері, навпаки, збільшує величину індукованого поглинання у видимому діапазоні спектру, що узгоджується із попередніми дослідженнями кристалів $YAlO_3$, як номінально бездомішкових, так і легованих іонами рідкісноземельних елементів [3, 152-154]. Як було показано раніше [2, 3], іонізаційне опромінення кристалів $YAlO_3:Mn$ зумовлює іонізацію іонів Mn^{4+} подібно до лазерного засвічування, а також додаткові процеси перезарядження власних дефектів та домішкових іонів, зокрема іонів Mn^{2+} .

На рис. 3.14 представлено спектри радіолюмінесценції неопроміненого кристала В2, а також цього ж зразка кристала після лазерного засвічування або γ -опромінення. Як видно з рисунка, лазерне засвічування кристала зумовлює зменшення інтенсивності випромінювання лише іонів Mn^{4+} в червоній ділянці спектра, тимчасом γ -опромінення призводить до зменшення інтенсивності випромінювання як іонів Mn^{4+} так і іонів Mn^{2+} .

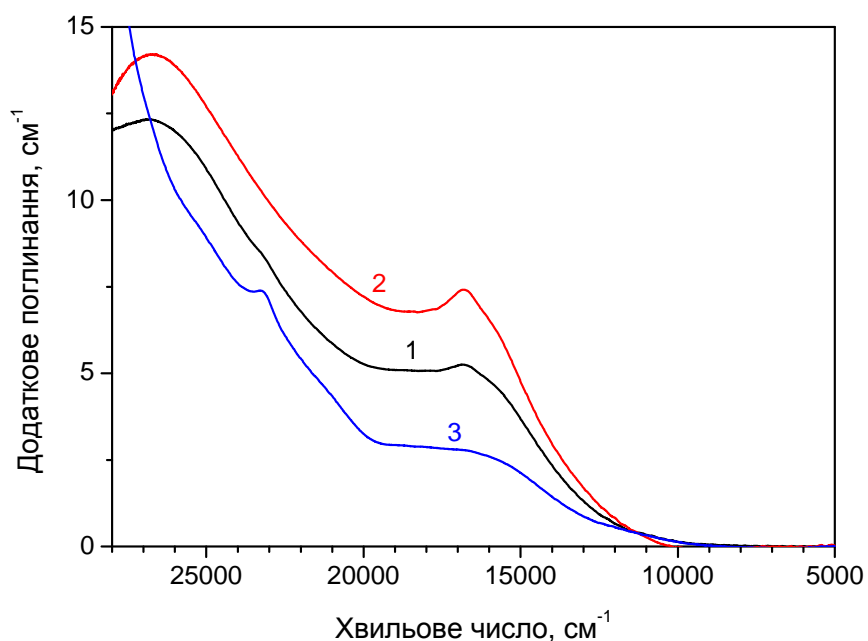


Рис. 3.13. Спектри додаткового поглинання кристалів YAP:Mn(0.2%) (B2), індуковані γ -опроміненням (^{60}Co , $D = 1$ кГр): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал відпалений на повітрі; 3 – кристал відпалений у водні.

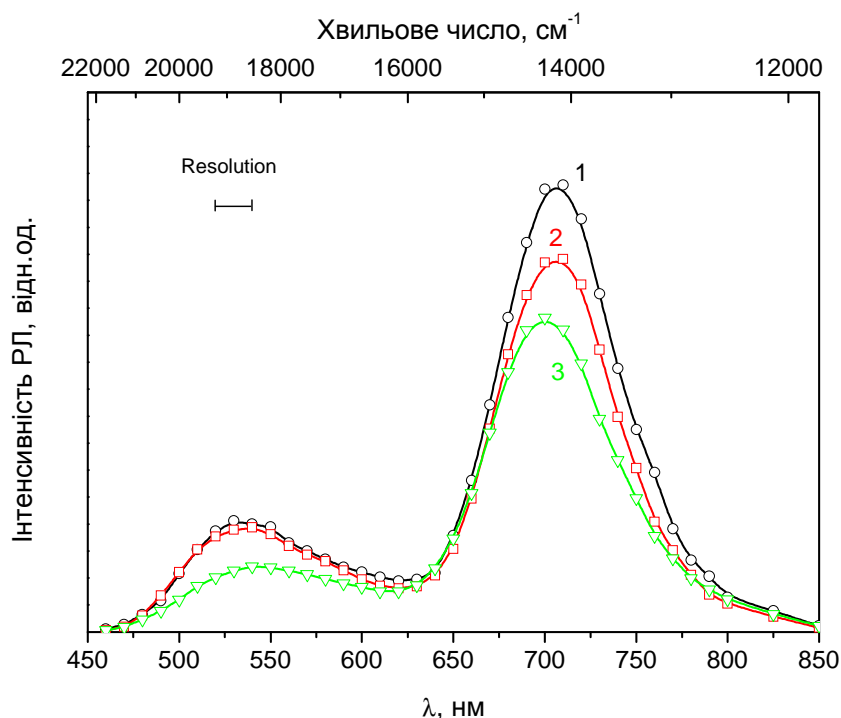


Рис. 3.14. Спектри рентгенолюмінесценції свіжовирощеного кристала YAP:Mn(0.2%) (B2): 1 – неопроміненого; 2 – після лазерного засвічування ($\lambda = 514.5$ нм); 3 – після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 1$ кГр).

Температурні кінетики знебарвлення γ -опромінених кристалів представлено на рис. 3.15. Як видно з рисунка, температурні кінетики для свіжовирощеного та відпаленого на повітрі кристалів, подібно як і після лазерного засвічування, корелюють із спостережуваним термо-всвічуванням цих кристалів. При цьому руйнування смуги індукованого поглинання поблизу 26000 см^{-1} корелює із жовто-зеленим свіченням іонів Mn^{2+} .

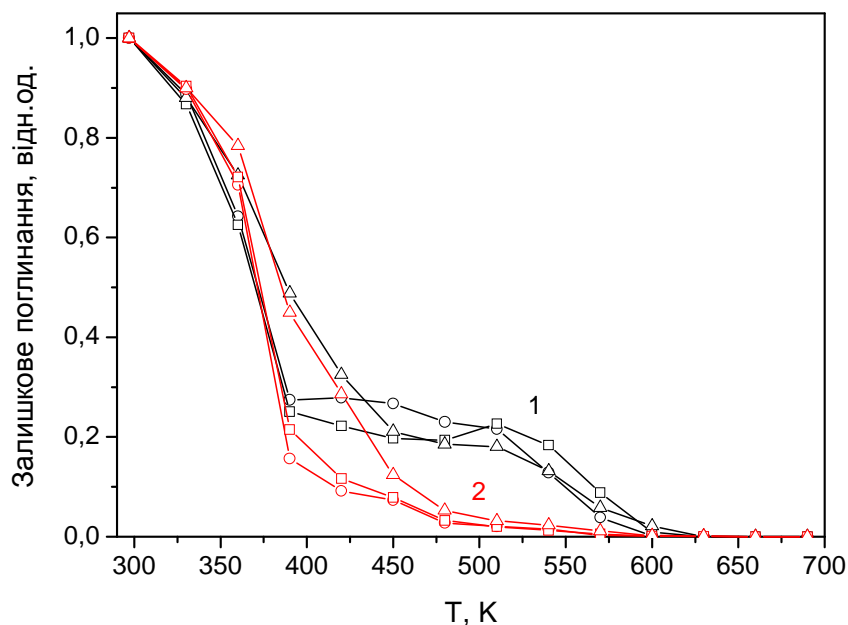


Рис. 3.15. Температурні кінетики знебарвлення кристалів $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2), опромінених γ -квантами, зареєстровані на 15000 см^{-1} (○), 18000 см^{-1} (□) та 26000 см^{-1} (Δ) для свіжовирощеного кристала (1) та кристала, відпаленого на повітрі (2).

Що стосується кристала B2, попередньо відпаленого у водні, то після опромінення γ -квантами він демонструє надзвичайно цікаві властивості. Так в процесі нагрівання цього γ -опроміненого кристала виникають цілком нові смуги поглинання з максимумами поблизу 7500 , 18200 , 19800 та 22000 см^{-1} , що показано на рис. 3.16. Як видно з рис. 3.17, усі ці смуги поглинання виникають при температурі вище 420 К . При цьому смуга

поглинання поблизу 18200 см^{-1} повністю руйнується при нагріванні кристала вище 630 К , тимчасом інші новоутворені смуги (поблизу 7500 , 19800 та 22000 см^{-1}) руйнуються лише при нагріванні кристала вище 800 К , подібно як смуга поблизу 19800 см^{-1} , кінетика руйнування якої представлена на рис. 3.17. Таким чином, лише після нагрівання кристала до температури $800\text{--}850\text{ К}$ його поглинання повертається до вихідного стану, що відповідає неопромінену кристалу (спектр 5 на рис. 3.16).

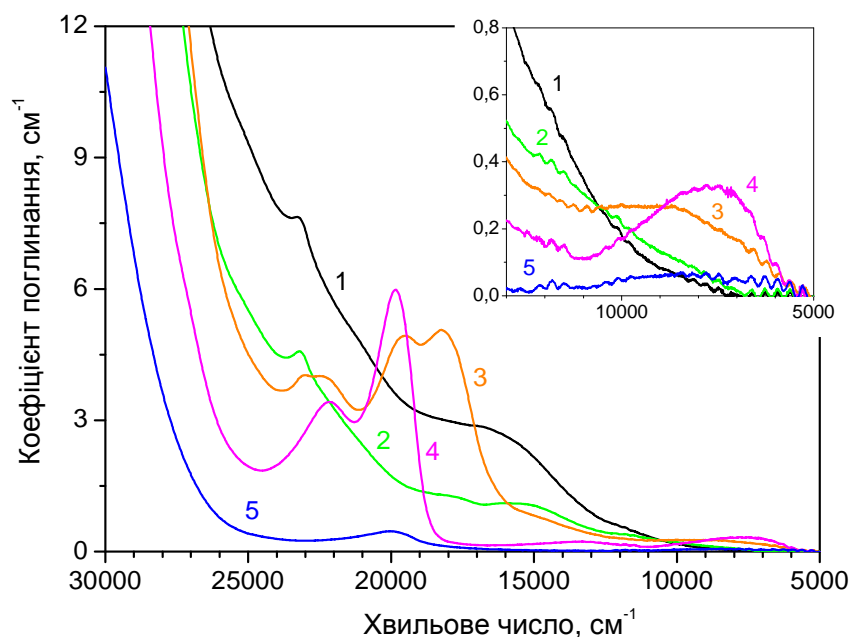


Рис. 3.16. Спектри оптичного поглинання кристала $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (В2), попередньо відпаленого у водні, відразу після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 10\text{ кГр}$) (1) та після наступних процесів нагрівання кристала до температури 420 К (2), 510 К (3), 720 К (4) та 810 К (5).

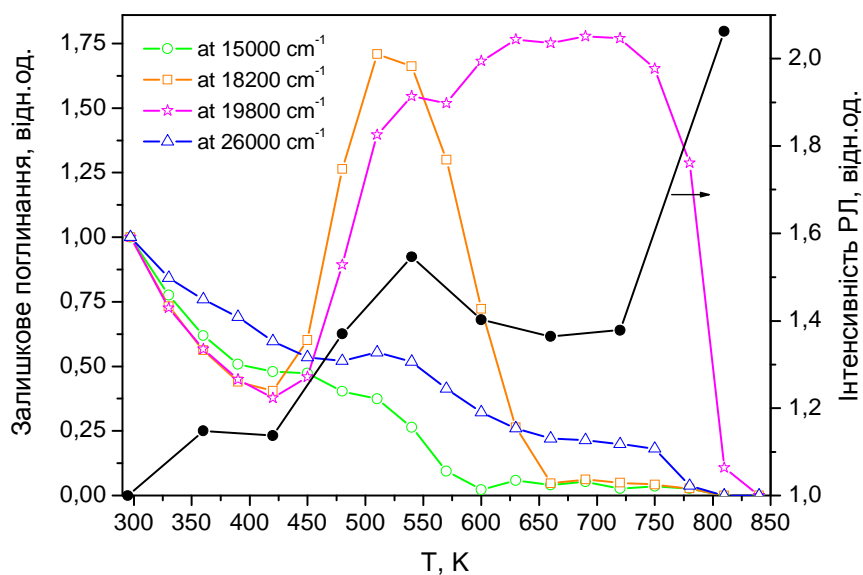


Рис. 3.17. Температурні кінетики знебарвлення кристала YAP:Mn(0.2%) (B2), попередньо відпаленого у водні, після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 10$ кГр), зареєстровані для різних довжин хвиль. Символами „●” позначена інтегральна інтенсивність рентгенолюмінесценції кристала у червоній ділянці спектра, яка спостерігається при цьому.

Кристал B2, будучи у проміжному стані забарвлення, що відповідає спектру 4 на рис. 3.16, демонструє характерний спектр фотолумінесценції, який представлено на рис. 3.18. Випромінювання Ag^+ -лазера з $\lambda = 514.5$ нм ($\sim 19400 \text{ cm}^{-1}$), яке використовувалось у цьому випадку для збудження фотолумінесценції, співпадає із новоутвореною смугою поглинання з максимумом поблизу 19800 cm^{-1} . Як видно з рис. 3.18, спостережуваний спектр фотолумінесценції крім характерного спектра іонів Mn^{4+} в околі 710 нм (див. наприклад рис. 3.3) представляє собою широку смугу, що простягається при кімнатній температурі від 570 до 900 нм.

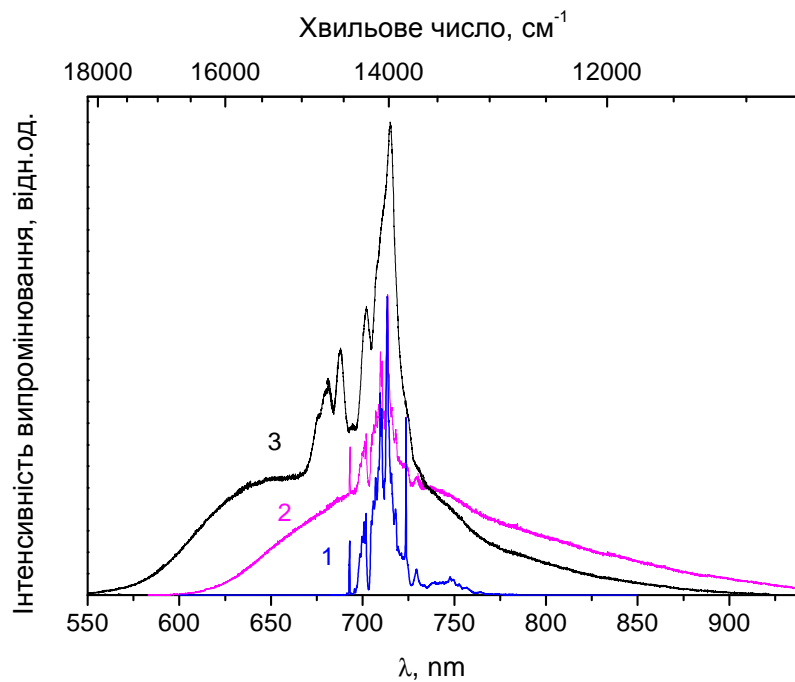


Рис. 3.18. Спектри фотолюмінесценції кристала $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2), попередньо відпаленого у водні: неопромінений зразок (1), зразок після γ -опромінення та наступного відігрівання при $T = 720$ К (2, 3), що відповідає спектру 4 на рис. 3.16. Спектри одержані при лазерному збудженні ($\lambda = 514.5$ нм) при $T = 10$ К (1, 2) та $T = 300$ К (3).

Спостережуваний спектр фотолюмінесценції є подібним до спектра фотолюмінесценції іонів Mn^{3+} в октаедричному оточенні в кристалах зі структурою гранату [206]. Так, іонам Mn^{3+} ($3d^4$) в кристалах гранатів відповідає смуга поглинання поблизу 20000 cm^{-1} (перехід ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$), а також смуга в ближній ІЧ ділянці спектра поблизу 7500 cm^{-1} , що відповідає переходу між двома компонентами основного рівня ${}^5\text{E}$, розщепленого внаслідок ефекту Яна-Теллера [206]. Подібність спектрів поглинання та фотолюмінесценції, наведених на рис. 3.16 та 3.18, із відповідними спектрами іонів Mn^{3+} в кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (YGG), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YSGG) та $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG) дає підстави припустити, що новоутворені смуги поглинання досліджуваного кристала $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ відповідають іонам Mn^{3+} , що утворюються на місці іонів Mn^{4+} .

Вимірювання рентгенолюмінесценції досліджуваного кристала $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ підтверджують це припущення. За аналогією з температурними кінетиками руйнування індукованого поглинання, було проведено вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції в процесі відігрівання опромінених зразків кристалів, зокрема кристала В2 попередньо відпаленого у водні. Температурна залежність інтегральної інтенсивності рентгенолюмінесценції кристала в околі 710 нм, яка відповідає іонам Mn^{4+} , у процесі відігрівання γ -опроміненого кристала представлена на рис. 3.17. Як видно з наведених результатів, γ -опромінення цього кристала призводить до зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції іонів Mn^{4+} близько у два рази. Наступне відігрівання кристала веде до росту інтенсивності випромінювання іонів Mn^{4+} , що супроводжується зменшенням поглинання іонів Mn^{5+} поблизу 15000 cm^{-1} . На відміну від свіжовирощеного та відпаленого на повітрі кристалів, для яких інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} відновлюється до попереднього рівня неопроміненого кристала відразу як руйнується індуковане поглинання іонів Mn^{5+} , у випадку кристала попередньо відпаленого у водні, інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} не повертається до вихідного рівня навіть коли поглинання іонів Mn^{5+} є повністю зруйноване (див. рис. 3.17). Більше того, інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} навіть дещо зменшується при відігріванні вище 550 К, що супроводжується ростом нової смуги поглинання поблизу 19800 cm^{-1} . Інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} повертається до вихідного рівня лише після повного руйнування індукованої смуги поблизу 19800 cm^{-1} , що відбувається при температурах відігрівання понад 750 К. Таким чином, кристал, будучи у проміжному стані забарвлення, що відповідає спектру 4 на рис. 3.16, характеризується інтенсивністю рентгенолюмінесценції меншою у 1.5 рази по відношенню до неопроміненого кристала, що може бути пояснене тим, що частина іонів Mn^{4+} в цьому стані перебуває у зарядовому стані Mn^{3+} .

Слід підкреслити, що у досліджуваних кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ іони $\text{Mn}^{3+}(\text{Al})$ були виявлені лише у зразках, що були попередньо відпалені у водні, і лише як проміжний етап зарядової компенсації у процесі відігрівання цих кристалів після γ -опромінення. Тобто, іони Mn^{3+} відсутні у кристалі відразу після відпалу у водні (без опромінення), а також після γ -опромінення цього зразка (без наступного його відігрівання), що підтверджується представленими вище результатами вимірювання оптичного поглинання, фото- та рентгенолюмінесценції кристалів.

3.4. Фотолюмінесцентні властивості іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$

Низькотемпературні спектри фотолюмінесценції досліджуваного кристала В2 представлено на рис. 3.19. Температурна залежність спектрів люмінесценції зображена на рис. 3.20.

Спектр люмінесценції спостережуваний в кристалах $YAlO_3:Mn$ є подібним до відомих спектрів люмінесценції іонів Mn^{4+} в кристалі $Y_3Al_5O_{12}$ (див. наприклад [207]), проте він є дещо зміщеним (~ 40 нм) у бік ІЧ ділянки спектра порівняно із $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$.

Слід відмітити, що на відміну від кристалів зі структурою гранатів, в яких іони Марганцю присутні переважно у стані Mn^{3+} і для одержання іонів Mn^{4+} необхідним є додаткове легування двоховалентними іонами такими як Ca^{2+} або Mg^{2+} , у матрицю $YAlO_3$ іони Марганцю входять у вигляді Mn^{4+} без жодного додаткового легування.

Як видно з рис. 3.19 та 3.20, спектр люмінесценції іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$ складається із двох вузьких ліній з максимумами при 691.3 та 692.7 нм, які проявляються при низьких температурах як найбільш високоенергетичні лінії. Як буде показано нижче, ці лінії відповідають відповідно двом безфононним лініям (R_2 та R_1) переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в іоні Mn^{4+} . Широка та структурована смуга випромінювання зі сторони менших енергій відносно R -ліній відповідає фононним повторенням переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Характерним є те, що інтенсивність R -ліній є малою порівняно з їхніми фононними повтореннями. При цьому при температурі понад 250 К ці лінії є непомітними на фоні електронно-коливних переходів та анти-стоксівського зсуву.

Порівнюючи спектри люмінесценції свіжовирощеного кристала та кристала, відпаленого у водні, можна помітити, що ці спектри відрізняються лише відносною інтенсивністю ліній при 721.1 та 723.4 нм, та широкої смуги в області 735–760 нм, котрі стають більш інтенсивними в кристалі відпаленому у водні. Ці смуги відповідають *R*-лініям та їхнім фононним повторенням іонів Cr^{3+} . Так, згідно [208], положення *R*-ліній іонів Cr^{3+} в кристалі YAlO_3 при кімнатній температурі відповідає 722.8 та 725.1 нм. Очевидно, що іони Хрому присутні у досліджуваних кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ в якості неконтрольованої домішки, подібно як це спостерігалось також роботі [209].

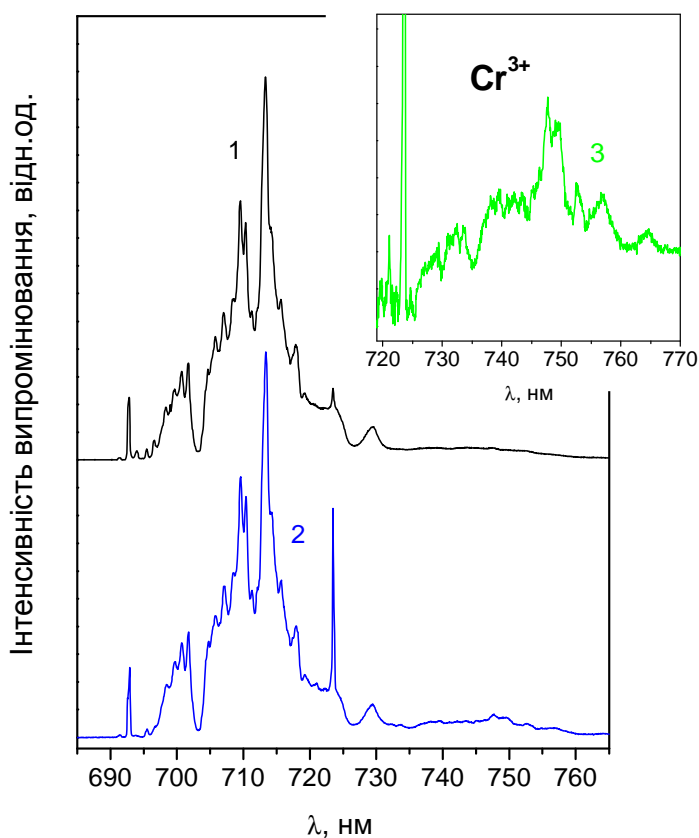


Рис. 3.19. Спектри фотолюмінесценції свіжовирощеного кристала $\text{YAP}:\text{Mn}(0.2\%)$ (B2) (1) та цього ж кристала відпаленого у водні (2) при лазерному збудженні ($\lambda = 514.5$ нм) при $T = 10$ К. На вставці (3) – різниця між спектрами 2 та 1.

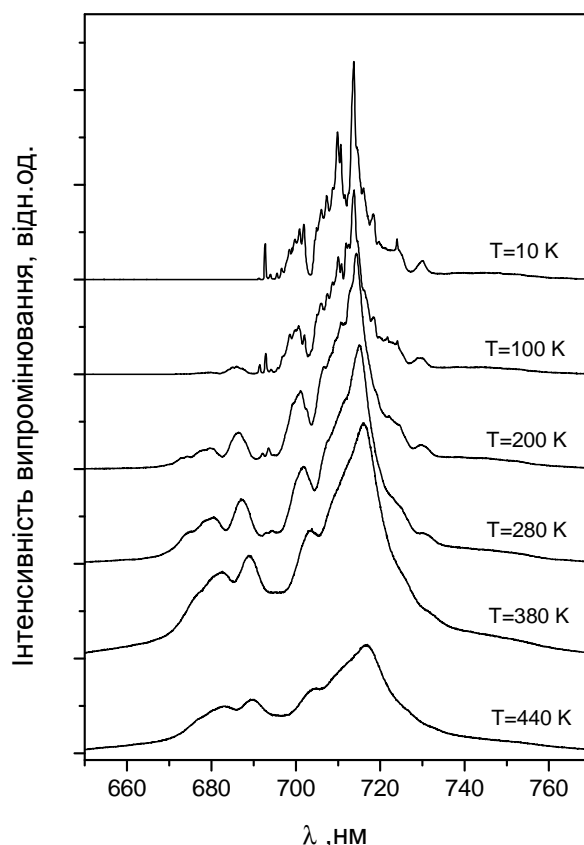


Рис. 3.20. Температурна залежність спектрів фотолюмінесценції свіжовирощеного кристала YAP:Mn(0.2%) (B2) при лазерному збудженні ($\lambda = 514.5$ нм).

Ріст інтенсивності люмінесценції іонів Cr^{3+} в кристалі, відпаленому у водні, вказує на збільшення концентрації Cr^{3+} у цьому кристалі. По аналогії з іонами марганцю можна припустити, що в результаті відновлювального відпалу має місце перезарядження іонів хрому за схемою $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Слід згадати, що збільшення концентрації неконтрольованих іонів Cr^{3+} у кристалах YAlO_3 , відпалених у відновлювальному середовищі, спостерігалось раніше також методом ЕПР [154].

Детальні спектри люмінесценції іонів Mn^{4+} в області R -ліній представлено на рис. 3.21. Як видно з рисунка, енергетична відстань між R -лініями становить близько 30 cm^{-1} . Зазначимо, що подібне розщеплення рівня 2E іону Mn^{4+} становить 80 та 60 cm^{-1} для кристалів Al_2O_3 [210] та $Y_3Al_5O_{12}$ [207] відповідно, що свідчить про менше спотворення октаедричного оточення в структурі $YAlO_3$.

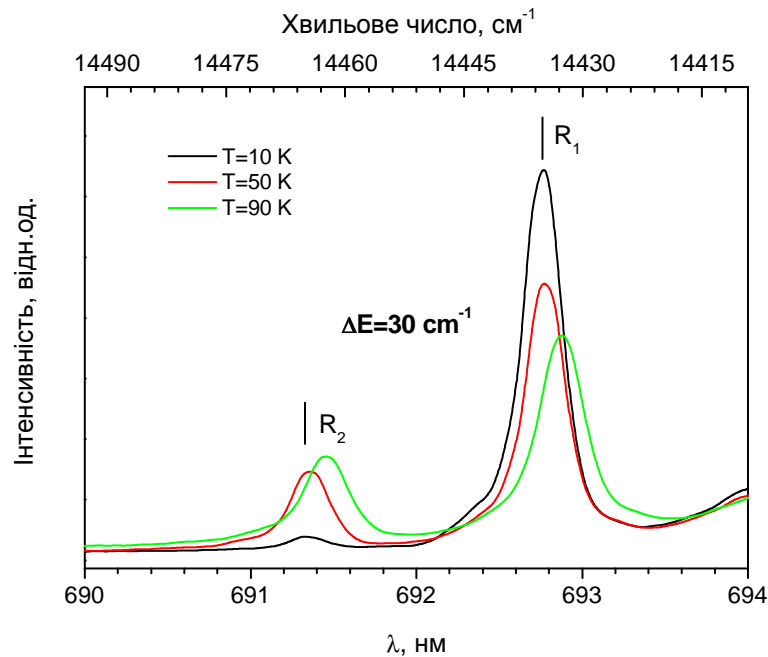


Рис. 3.21. Спектри фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} в $YAlO_3$ в околі R -ліній при лазерному збудженні ($\lambda = 514.5\text{ nm}$).

На рис. 3.22 представлено температурну залежність зміщення положення лінії R_1 відносно свого значення при $T = 10\text{ K}$ та її апроксимацію виразом [211]:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(0) + \alpha(T/T_D)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (3.1)$$

де $\varepsilon(0)$ – положення лінії R_1 (в одиницях енергії) при $T = 0\text{ K}$, T_D – температура Дебая, коефіцієнт α має розмірність, що відповідає ε . Апроксимація експериментальних даних цим виразом дає значення $T_D = 465 \pm 15\text{ K}$ та

$\alpha = -309 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Визначене таким чином значення температури Дебая $T_D \sim 465 \text{ K}$ для кристала YAlO_3 є близьким до відповідних значень, одержаних на основі структурних досліджень для ізоструктурних кристалів рідкісноземельних ортогалатів (LnGaO_3 , $\text{Ln} = \text{La}, \dots \text{Gd}$) [212].

Як видно зі вставки на рис. 3.22, температурна залежність співвідношення інтенсивностей R -ліній (R_2/R_1) може бути описана розподілом Больцмана з енергією термічної активації, що відповідає енергетичній відстані між цими лініями.

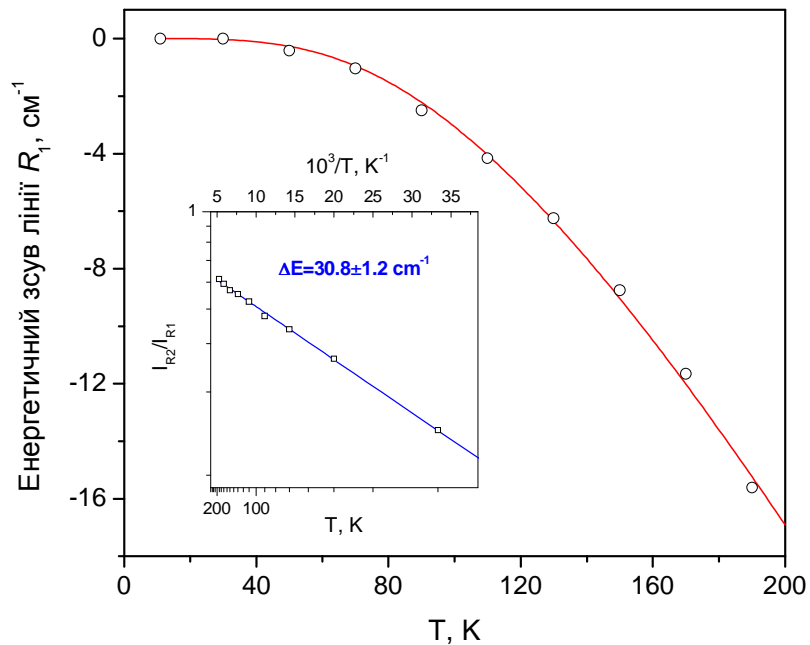


Рис. 3.22. Температурна залежність положення лінії R_1 та її теоретична апроксимація виразом (3.1). Вставка представляє температурну залежність співвідношення інтенсивностей R_2/R_1 .

На рис. 3.23 представлено температурну залежність інтенсивності люмінесценції іонів Mn^{4+} при збудженні в околі 480 нм. Як видно з рисунка, інтенсивність люмінесценції є практично незмінною при $T < 420 \text{ K}$, тоді як при вищих температурах інтенсивність різко знижується.

Апроксимація експериментальних даних залежністю

$$I = \frac{1}{1 + C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}, \quad (3.2)$$

що описує термічне гасіння внаслідок безвипромінювальної рекомбінації, дає значення енергії активації ΔE близько 1.5 eV ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$).

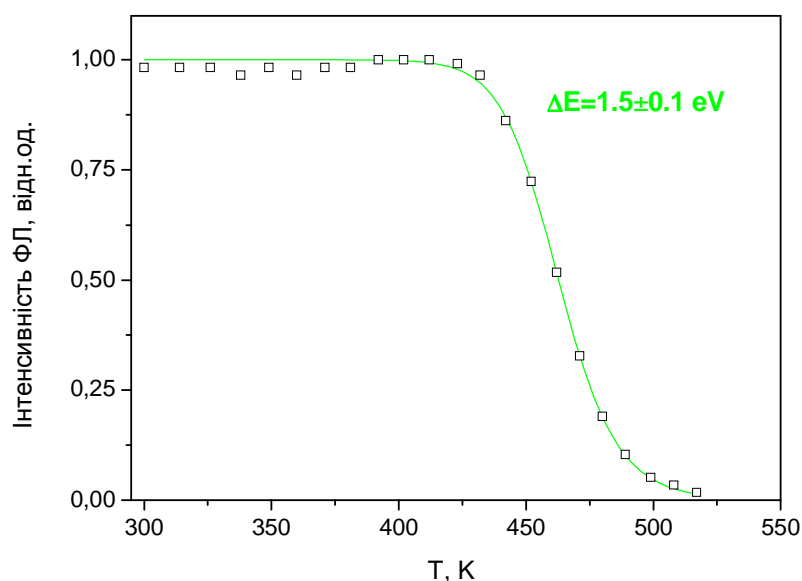


Рис. 3.23. Температурна залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} при збудженні в околі $\lambda = 480 \text{ nm}$, та її теоретична апроксимація виразом (3.2).

Часові кінетики загасання люмінесценції іонів Mn^{4+} вимірювались як для $\lambda = 692.7 \text{ nm}$ (лінія R_1), так для ряду інших довжин хвиль (близько 10 значень) в області від 695 до 720 нм в діапазоні температур від 10 до 500 К. Усі вони є моноекспоненційними, як це показано на рис. 3.24а, із часом життя $\tau = 5.1 \text{ ms}$ (при $T = 10 \text{ K}$) та $\tau = 2.8 \text{ ms}$ (при кімнатній температурі). Кінетики, зареєстровані для $\lambda = 723.4 \text{ nm}$ (лінія R_1 іонів Cr^{3+}) представляють собою суму двох експонент (див. рис. 3.24b). Так, окрім порівняно швидкої компоненти, що відповідає іонам Mn^{4+} , реєструється довга компонента ($\tau \sim 50 \text{ ms}$ при $T = 10 \text{ K}$), що відповідає іонам Cr^{3+} . Згідно

з даними [213], час життя іонів Cr^{3+} на рівні ${}^2\text{E}$ в кристалі YAlO_3 при кімнатній температурі становить 41.5 мс, що узгоджується з отриманими результатами.

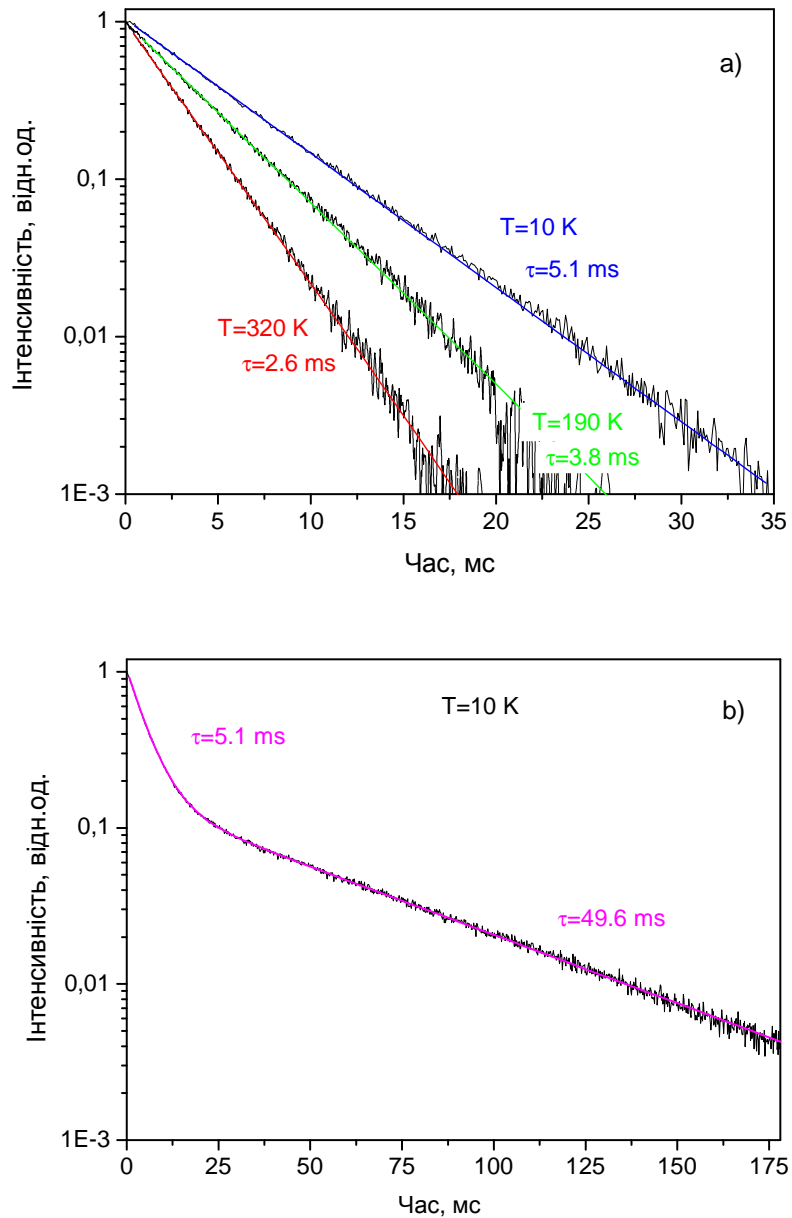


Рис. 3.24. Кінетики загасання фотолюмінесценції свіжовирощеного кристала $\text{YAP:Mn}(0.2\%)$ (B2), зареєстровані для $\lambda = 692.7$ нм (а) та $\lambda = 723.4$ нм (б) при різних температурах.

Моноекспоненційні кінетики загасання люмінесценції іонів Mn^{4+} вказують на єдиний тип центрів Mn^{4+} на відміну від результатів отриманих раніше в роботі [209], де спостерігались три типи центрів Mn^{4+} з різними часами життя люмінесценції (5.4, 0.54 та 0.41 мс при $T = 77$ К). Слід відмітити, що спостережувані нами часи життя для іонів Mn^{4+} узгоджується із значенням 5.4 мс при $T = 77$ К (3.0 мс при кімнатній температурі), отриманим в роботі [209] для одного із трьох типів центрів, що був віднесений авторами до неспотворених октаедричних позицій іонів Mn^{4+} .

Залежність часу життя люмінесценції іонів Mn^{4+} в $YAlO_3$ від температури представлено на рис. 3.25. Як видно з рисунка, час життя (τ) слабо залежить від температури в інтервалі до 90 К. Вище 90 К час життя починає помітно зменшуватись демонструючи при цьому практично лінійну залежність від температури в інтервалі від 90 до 420 К, вище 420 К час життя різко скорочується. Як було показано вище, при $T > 420$ К спостерігається також термічне гасіння люмінесценції.

Експериментальна залежність часу життя від температури апроксимувалась виразом [214]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \coth\left(\frac{h\omega}{2kT}\right) + \tau_1^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{kT}\right) + \tau_2^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{kT}\right), \quad (3.3)$$

який описує скорочення часу життя за рахунок переходів за участю фононів з енергією $h\omega$, а також в результаті ефекту термалізації рівня 2E двома вище розміщеними рівнями віддаленими відповідно на ΔE_1 та ΔE_2 . Часи життя τ_0 , τ_1 та τ_2 відповідають відповідно початковому часу життя на рівні 2E та часам життя на відповідних двох вище розміщених рівнях.

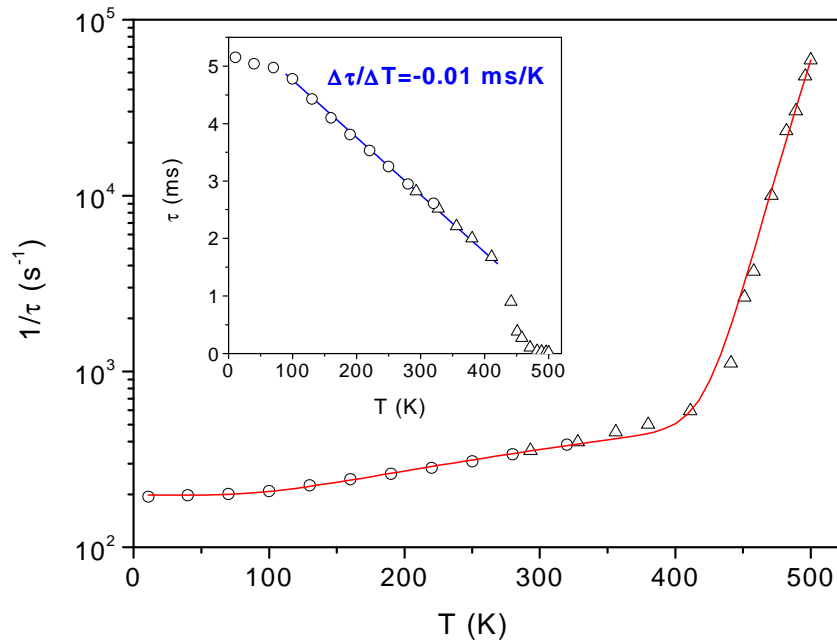


Рис. 3.25. Температурна залежність часу життя люмінесценції іонів Mn^{4+} у свіжовирощеному кристалі $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2), зареєстрована для $\lambda = 692.7$ нм (лінія R_1), та її теоретична апроксимація виразом (3.3).

В результаті апроксимації були отримані наступні значення: $\tau_0 = 5.05$ мс, $h\omega = 0.032 \pm 0.001$ еВ (257 ± 4 cm^{-1}), $\tau_1 = 3.1$ мкс, $\Delta E_1 = 0.27 \pm 0.02$ еВ (2140 ± 150 cm^{-1}), $\tau_2 \sim 10^{-17}$ с, $\Delta E_2 \sim 1.35$ еВ (~ 11000 cm^{-1}). Отримана таким чином енергія $h\omega \sim 260$ cm^{-1} , що узгоджується із даними роботи [215], може бути інтерпретована як ефективна енергія фононів, що зумовлюють скорочення часу життя при низьких температурах. Енергія ΔE_1 , яка по всій імовірності відповідає відстані від рівня 2E до рівня 4T_2 , є помітно меншою від відповідної величини, яка може бути визначеною із спектрів поглинання, що вказує на сильну електрон-фононну взаємодію рівня 4T_2 і, відповідно, великий стоксівський зсув. Енергія ΔE_2 , яка відповідає за різке скорочення часу життя при $T > 420$ К, і узгоджується з енергією, визначеною вище для температурного гасіння інтенсивності люмінесценції, може бути інтерпретована як енергетичний зазор від мінімуму потенційної енергії рівня 2E до рівня, де вона перекривається в конфігураційних координатах

із енергією основного рівня 4A_2 . Альтернативним поясненням може бути відстань від рівня 2E до рівнів переносу заряду в іоні Mn^{4+} . Тобто, термічно активований перехід електронів з рівня 2E на рівні перенесення заряду зумовлює деекситацію іонів Mn^{4+} , що проявляється як у скороченні часу життя, так і у гасінні інтенсивності люмінесценції з рівня 2E . Це пояснення узгоджується із фактом, що збудження іонів Mn^{4+} у смугу перенесення заряду ($\geq 25000 \text{ cm}^{-1}$) призводить до делокалізації електронів з іонів Mn^{4+} , тобто до процесу іонізації $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{5+} + e$, про що згадувалось вище.

Окремо слід відзначити лінійну залежність часу життя люмінесценції в інтервалі температур від 90 до 420 К. При цьому час життя зменшується з 4.9 до 1.6 мс із температурним коефіцієнтом $\Delta\tau/\Delta T = -0.01 \text{ мс/К}$. Значення $\Delta\tau/\Delta T = -0.01 \text{ мс/К}$ є меншим за -0.075 мс/К для $YAlO_3:Cr^{3+}$, проте температурний інтервал лінійної залежності часу життя є значно ширшим за інтервал 270–350 К, який повідомлявся для $YAlO_3:Cr^{3+}$ [213]. Таким чином кристали $YAlO_3$, леговані іонами Mn^{4+} , можуть бути придатними як активний елемент для вимірювання температури флуоресцентним методом (шляхом аналізу кінетики загасання фотолюмінесценції) із незмінним температурним коефіцієнтом $\Delta\tau/\Delta T$ в інтервалі температур від 90 до 420 К.

3.5. Люмінесцентні властивості іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$ з точки зору дозиметрії іонізуючого випромінювання

3.5.1. Термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$

Типовий вигляд кривої термовисвічування кристала $YAP:Mn(0.05\%)$ (L1) після γ -опромінення при кімнатній температурі, зареєстрованої у зеленій ділянці спектра, представлено на рис. 3.26 (тут і далі в частині 3.5 мова буде іти лише про термовисвічування в зеленій ділянці спектру, що відповідає емісії іонів Mn^{2+}). Як видно з рисунка, крива термовисвічування цього кристала складається із двох добре розділених піків ТЛ з максимумами в околі 130 та 200 °С, та віддаленого менш інтенсивного піка в околі 330 °С при швидкості нагрівання 4 град/с.

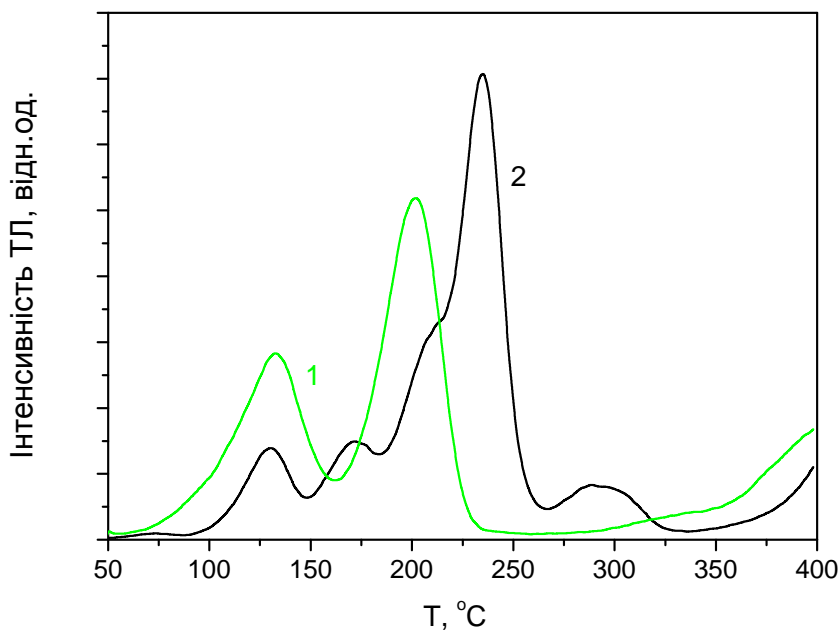


Рис. 3.26. Криві термовисвічування зразків $YAP:Mn(0.05\%)$ (L1) (1) та $LiF:Mg,Ti$ (MTS) (2) після γ -опромінення (^{137}Cs , $D = 32$ мГр). Представлені результати нормовані на об'єм детекторів. Швидкість нагрівання 4 град/с.

Інтенсивність термовисвічування досліджуваного кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) після γ -опромінення є співмірною з інтенсивністю термовисвічування комерційних зразків LiF:Mg,Ti (MTS) [29] за цих же умов опромінення та зчитування ТЛ-сигналу. Цей факт дозволяє говорити про чутливість досліджуваних кристалів L1 співмірну з чутливістю фосфору LiF:Mg,Ti .

Результати дослідження радіолоюмінісценції іонів Mn^{2+} при підвищених температурах (рис. 3.27) вказують на відсутність термічного гасіння люмінесценції іонів Mn^{2+} при температурах щонайменше до $300\text{ }^\circ\text{C}$. Спостережуваний при цьому пік сигналу в околі $170\text{ }^\circ\text{C}$ в процесі нагрівання кристала (крива 1 на рис. 3.27) пов'язаний із термовисвічуванням, зумовленим власне рентгенівським опроміненням. При реєстрації радіолоюмінісценції в процесі охолодження кристала інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} є незмінною в інтервалі температур від кімнатної до $300\text{ }^\circ\text{C}$.

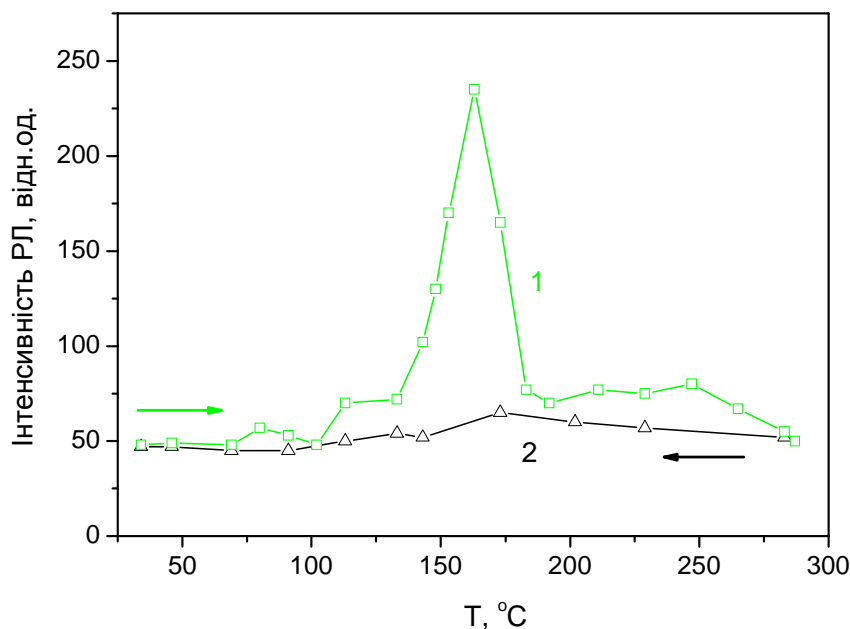


Рис. 3.27. Температурна залежність інтенсивності радіолоюмінісценції іонів Mn^{2+} (реєстрація в околі 530 нм) при неперервному рентгенівському збудженні, зареєстрована для кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%),\text{Si}(0.2\%)$ (B15) в процесі нагрівання (1) або в процесі охолодження (2) кристала.

Проведені дослідження термолюмінесценції кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ вказують на те, що ТЛ-сигнал, спостережуваний у цих кристалах, є чутливим до попереднього засвічування кристалів світлом УФ діапазону. Тобто, УФ-опромінення, подібно до γ -опромінення, також зумовлює термовисвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у зеленій ділянці спектру. Криві термовисвічування кристала L1 після опромінення УФ світлом різної енергії представлено на рис. 3.28. Як видно з рисунка, криві термовисвічування після УФ-опромінення дещо відрізняються від аналогічних кривих після γ -опромінення. Зокрема, після УФ-опромінення спостерігаються три основні піки термовисвічування в околі 100, 150 та 200 °C при цій же швидкості нагрівання зразка. Засвічування кристалів денним світлом зумовлює подібне за структурою, проте значно менш інтенсивне термовисвічування (див. рис. 3.28), зумовлене по всій імовірності наявністю УФ (видимої фіолетової) компоненти у денному світлі, бо, як було перевірено, при опроміненні досліджуваних зразків денним світлом через скляний фільтр, що відсікає частину спектра $\lambda < 450$ нм, зелене термовисвічування повністю відсутнє.

Повертаючись до дискусії про перезарядження іонів Марганцю в кристалі YAlO_3 , на основі представлених експериментальних результатів можна стверджувати, що опромінення кристалів світлом видимого діапазону не спричиняє перезарядження іонів Mn^{2+} , яке б проявлялось у зеленому свіченні опромінених кристалів. Опромінення видимим світлом зумовлює лише іонізацію іонів Mn^{4+} , в результаті якої потім спостерігається термовисвічування у червоній ділянці спектру, як це було показано вище. Можливою причиною перезарядження іонів Mn^{2+} , яке спостерігалось методом ЕПР в кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ після їхнього засвічування лазером ($\lambda = 488$ нм) [177], могло бути засвічення кристалів денним світлом, що містило УФ чи видиму фіолетову складову спектра.

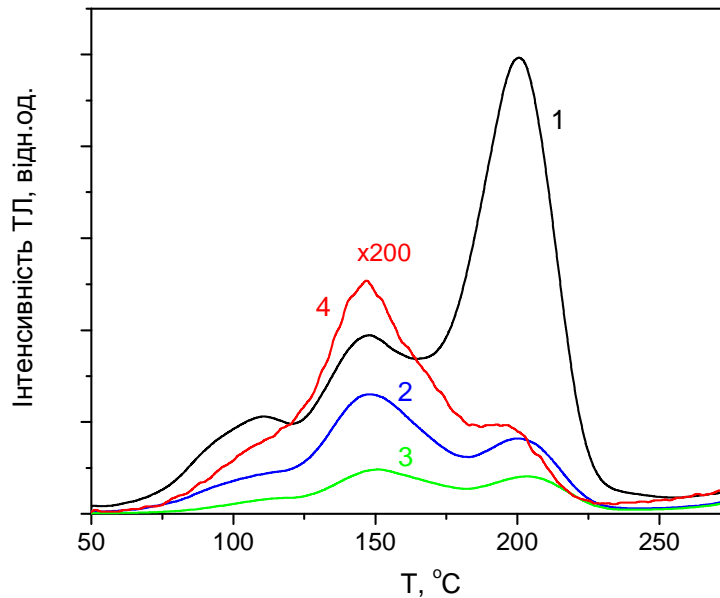


Рис. 3.28. Криві термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) (швидкість нагрівання 4 град/с) після опромінення ртутною лампою (8 Вт) тривалістю 1 хв (1 – $\lambda = 254$ нм; 2 – $\lambda = 302$ нм; 3 – $\lambda = 365$ нм); та після засвічення денним світлом тривалістю 1 год (4).

Як показали вимірювання, проведені для кристала L1, засвічення зразків денним світлом тривалістю 1 год зумовлює термовисвічування, інтегральна інтенсивність якого відповідає опроміненню γ -квантами дозою ~ 2 мГр, а засвічення протягом одного дня відповідає дозі іонізуючого випромінювання близько 30 мГр (див. рис. 3.29).

Як видно з рисунків 3.29 та 3.30, дозова залежність ТЛ-сигналу для γ -опромінення є лінійною в інтервалі доз від близько 10^{-3} до 10^3 Гр. Відхилення дозової залежності від лінійності при дозах < 1 мГр зумовлене впливом денного світла, оскільки у цьому випадку досліджувані зразки вкладались до ТЛ-зчитувача при денному світлі (у процесі γ -опромінення зразки були захищені від денного світла). Як показують дослідження дозиметричних властивостей оптимальних кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$, представлені у розділі 4, в умовах повністю захищених від денного світла досліджувані детектори демонструють лінійну дозову залежність починаючи від порогу реєстрації у декілька мкГр.

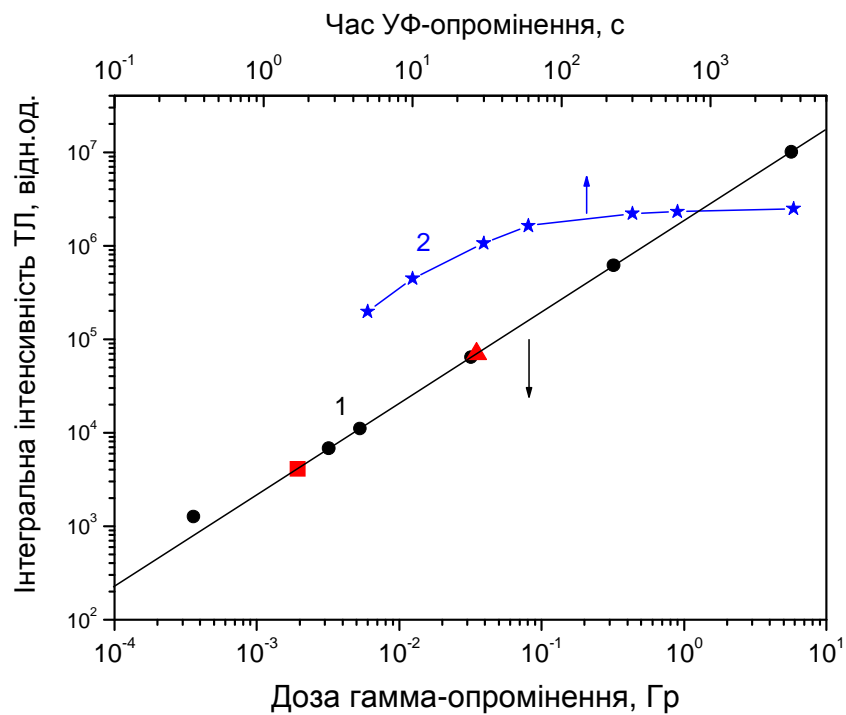


Рис. 3.29. Дозові залежності інтегральної інтенсивності термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) після γ -опромінення (^{137}Cs) (1) та після УФ-опромінення ртутною лампою ($\lambda = 254$ нм) (2). Інтегральні інтенсивності термовисвічування після опромінення кристала денним світлом тривалістю одна година (■) та один світловий день (▲).

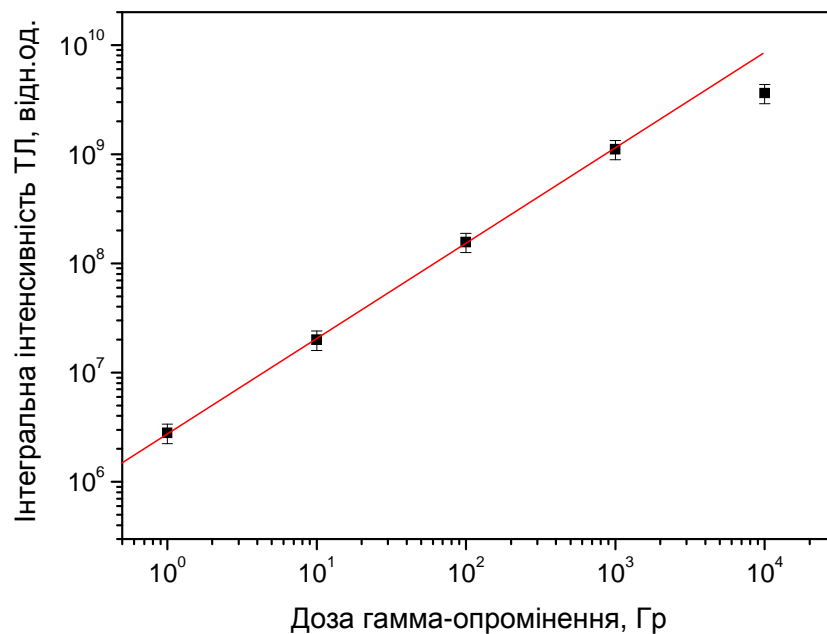


Рис. 3.30. Дозова залежність інтегральної інтенсивності термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%)$ (L1) після γ -опромінення (^{60}Co).

Як видно з рис. 3.29, ТЛ-сигнал, зумовлений УФ-опроміненням, насичується значно раніше від сигналу після γ -опромінення, на величині, що відповідає дозі γ -опромінення близько 1 Гр. Це спостереження а також дещо інша структура кривих термовисвічування після УФ-опромінення вказує на різні механізми збудження іонів Mn^{2+} та захоплення звільнених носіїв при УФ- та γ -опроміненні. Насичення ТЛ сигналу після УФ-опромінення може бути пов'язане із скінченною кількістю дефектів структури, які поглинають в УФ ділянці спектра і за допомогою яких може збуджуватись лише незначна частина іонів Mn^{2+} . Тоді як насичення сигналу після γ -опромінення, може бути пов'язане із збудженням усіх іонів Mn^{2+} наявних в кристалі.

Таким чином, лінійна дозова залежність досліджуваних кристалів $YAlO_3:Mn$ у широкому діапазоні доз (щонайменше 6 порядків величини) у поєднанні з чутливістю до дії γ -опромінення співмірною із чутливістю стандартного фосфору $LiF:Mg,Ti$ дають змогу стверджувати про потенційну придатність кристалів $YAlO_3:Mn$ для термомюнісцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Окремо слід зазначити, що представлені вище результати були одержані на кристалах $YAlO_3:Mn$ не оптимізованих для дозиметричного застосування. У випадку використання матеріалів спеціально оптимізованих для цієї мети слід очікувати кращих результатів, зокрема, вищої чутливості до дії іонізуючого випромінювання, більшого співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} , що буде показано у наступному розділі.

3.5.2. Оптично стимульована люмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$

В результаті досліджень термолюмінесцентних властивостей кристалів $YAlO_3:Mn$ було виявлено, що термовисвічування кристалів в зеленій ділянці спектра, зумовлене іонами Mn^{2+} , є чутливим до дії світла видимого діапазону. Зокрема, було виявлено, що засвічення кристалів видимим світлом після їх опромінення іонізуючим випромінюванням руйнує спостережуване термовисвічування кристалів.

Як видно з рис. 3.31, засвічення зразка світлом червоної ділянки спектра ($\lambda \geq 640$ нм) достатньої інтенсивності та тривалості дії повністю руйнує пік ТЛ в околі 370 К (при швидкості нагрівання 0.2 К/с) та не впливає на пік ТЛ в околі 420 К. Натомість другий пік ТЛ при 420 К може бути повністю зруйнований засвічуванням світлом зеленої або синьої ділянки спектра. Так, опромінення кристала синьо-зеленим світлом Ag^+ -лазера ($\lambda = 514.5...457.9$ нм) потужністю декілька десятків міліват протягом кількох хвилин повністю усуває другий пік ТЛ при 420 К. На вставці до рис. 3.31 представлена типова кінетика загасання сигналу ОСЛ (реєстрація в околі 530 нм), одержана в процесі неперервного стимулювання синім лазером ($\lambda = 457.9$ нм).

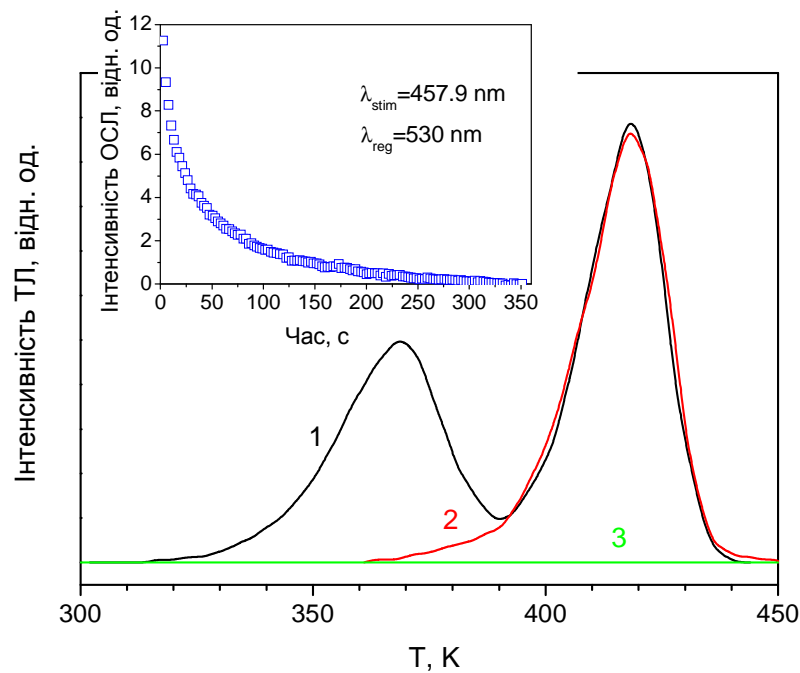


Рис. 3.31. Криві термовисвічування зразків YAP:Mn(0.05%) (L1), зареєстровані відразу після рентгенівського опромінення (1), після наступного засвічення світлом червоного діапазону (2) та засвічення світлом синьо-зеленого діапазону (3). Швидкість нагрівання 0.2 K/c. На вставці представлена кінетика ОСЛ, одержана в процесі неперервного зчитування лазером синього діапазону.

Спектр люмінесценції іонів Mn^{2+} , спостережуваний в процесі оптичної стимуляції світлом синього діапазону кристала, попередньо опроміненого іонізуючим випромінюванням, представлено на рис. 3.32. Тут же представлено відповідний спектр, що відповідає переходу ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в іоні Mn^{2+} , записаний в процесі термічної стимуляції в околі 420 K, а також спектр фотолюмінесценції неопроміненого зразка при резонансному збудженні $\lambda = 414$ nm. Відповідні спектри збудження (процесів ФЛ та ОСЛ) представлено на рис. 3.33. Спостережувана вузька смуга збудження ФЛ в околі 414 nm відповідає забороненим за спіном переходам з основного рівня 6A_1 на збуджені рівні 4A_1 та 4E в іоні Mn^{2+} . Час життя ФЛ іонів Mn^{2+} при резонансному збудженні становить 3.5 мс (див. рис. 3.34).

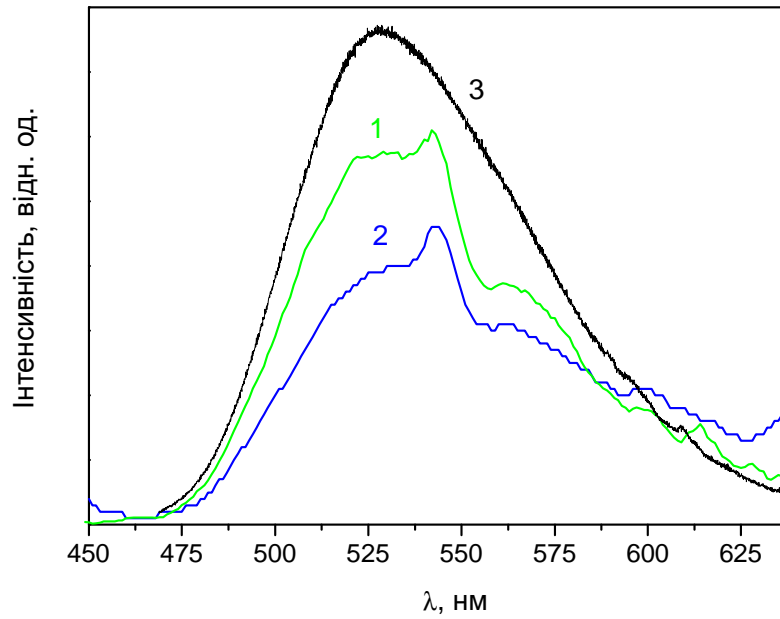


Рис. 3.32. Спектри випромінювання іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$, зареєстровані при кімнатній температурі в процесі оптичної стимуляції ($\lambda = 457.9$ нм) опроміненого зразка (1), резонансного збудження ($\lambda = 414$ нм) неопроміненого зразка (2), а також спектр, отриманий в процесі термічної стимуляції ($T \sim 420$ К) опроміненого зразка (3).

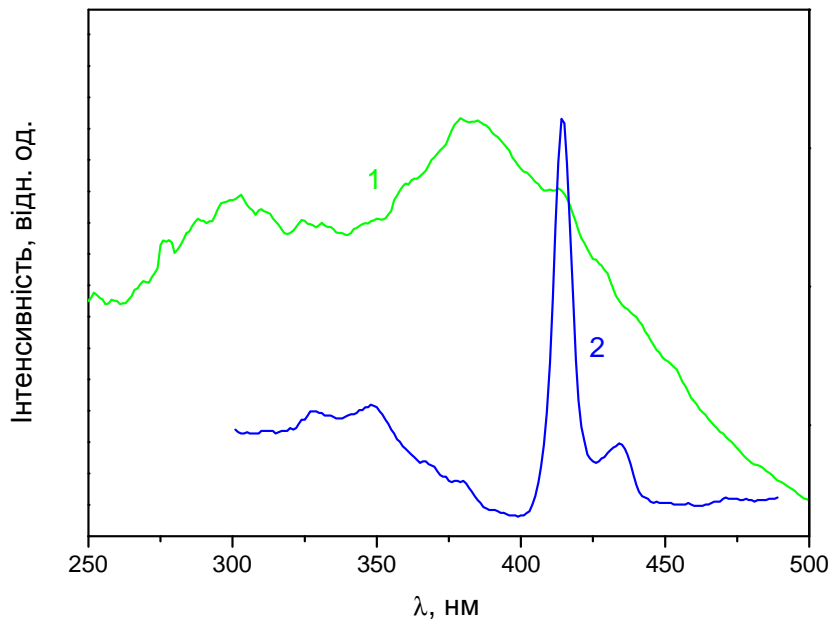


Рис. 3.33. Спектр збудження ОСЛ іонів Mn^{2+} , зареєстрований в γ -опроміненому зразку (1), та спектр збудження ФЛ іонів Mn^{2+} , зареєстрований в неопроміненому зразку (2).

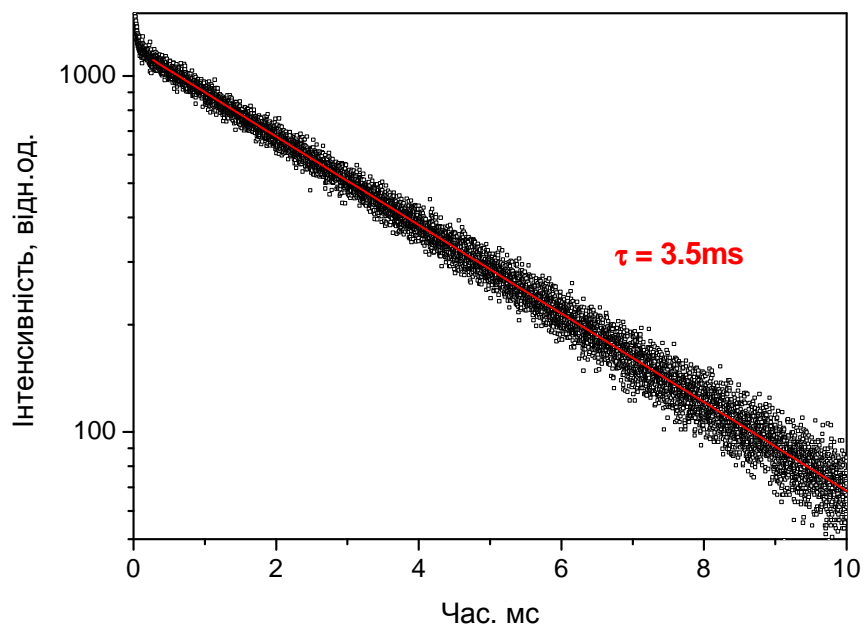


Рис. 3.34. Кінетика загасання фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} , зареєстрована для зразка $YAP:Mn(0.05\%),Hf(0.2\%)$ (B31) при резонансному збудженні ($\lambda = 412.5$ нм) за кімнатної температури. Довжина хвилі реєстрації $\lambda = 540$ нм.

Спектр збудження ОСЛ іонів Mn^{2+} , отриманий для кристала попередньо опроміненого іонізуючим випромінюванням, представляє собою широку складну смугу з максимумами в околі 300 та 380 нм, а також довгохвильовим краєм, що простягається щонайменше до 500 нм (крива 1 на рис. 3.33). Це означає, що оптична стимуляція опроміненого кристала світлом із цієї ділянки спектра призводить до виникнення рекомбінаційного свічення іонів Mn^{2+} в околі 530 нм та руйнування основного піка термовисвічування, що при швидкості нагрівання 0.2 К/с спостерігається в околі 420 К.

Спектр збудження ОСЛ іонів Mn^{2+} корелює із радіаційно індукованим поглинанням, яке руйнується в процесі ТЛ- або ОСЛ-зчитування опроміненого кристала. Як видно з рис. 3.35, в процесі ТЛ(ОСЛ)-зчитування першого піка ТЛ при 370 К відбувається руйнування радіаційно індукованого поглинання у широкій смузі з максимумом

зміщеним у бік видимої ділянки спектра, тоді як зчитування другого піка ТЛ при 420 К супроводжується руйнуванням індукованого поглинання з максимумом в околі 380 нм. Можна припустити, що спостережувані смуги індукованого поглинання відповідають центрам, зокрема власним точковим дефектами структури YAlO_3 , які захоплюють носії заряду, звільнені в результаті перезарядження іонів Mn^{2+} .

Таким чином, оптимальним для оптичної стимуляції опромінених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ слід вважати діапазон 450–500 нм з огляду на те, що, по-перше, ефективність оптичної стимуляції у цьому діапазоні є достатньою для повного руйнування основного піка термовисвічування іонів Mn^{2+} , по-друге, спектральна відстань до максимуму смуги випромінювання іонів Mn^{2+} , що знаходиться в околі 530–550 нм, дає можливість розділити довжини хвиль стимуляції і реєстрації, що важливо для неперервної стимуляції, і, по-третє, оптична стимуляція у цьому діапазоні не індукує додаткового ТЛ-сигналу іонів Mn^{2+} .

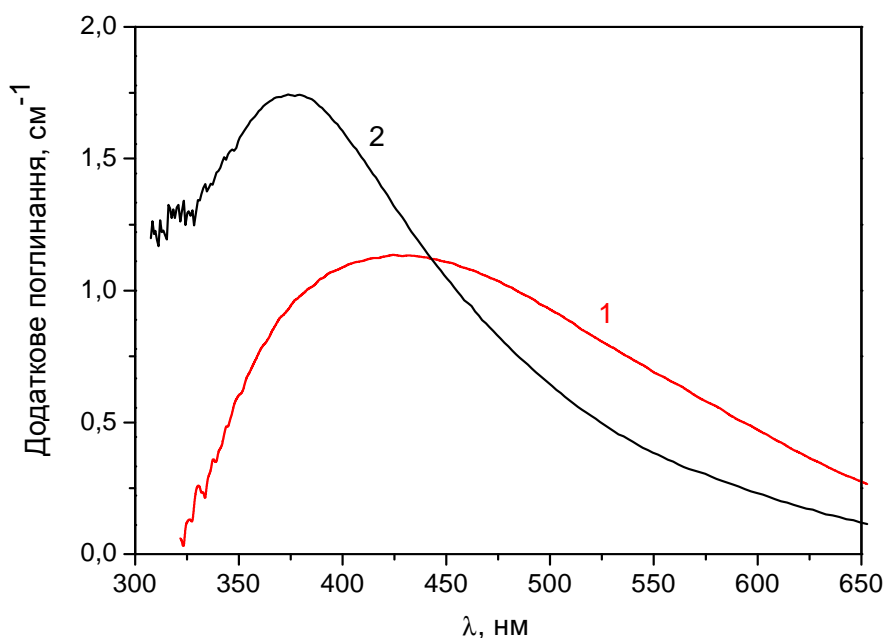


Рис. 3.35. Радіаційно індуковане додаткове поглинання кристала $\text{YAP}:\text{Mn}(0.05\%)$ (L1), яке зникає в процесі ТЛ(ОСЛ)-зчитування першого піка ТЛ в околі 370 К (1) та другого піка ТЛ в околі 420 К (2).

3.6. Висновки до розділу

Проведені вимірювання оптичного поглинання та люмінесценції кристалів YAlO_3 , легованих іонами Марганцю, підтверджують наявність у досліджуваних кристалах, вирощених методом Чохральського, як іонів Mn^{4+} так й іонів Mn^{5+} . Високотемпературний відпал ($T = 1300 \text{ K}$) свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у відновлювальному середовищі усуває практично повністю іони Mn^{5+} шляхом їх відновлення до стану Mn^{4+} , зарядова компенсація чого відбувається внаслідок виходу Кисню з кристала в процесі такого відпалу. Високотемпературний відпал кристалів в окислювальній атмосфері, зокрема у повітрі, дає зворотний ефект. Такий відпал збільшує концентрацію іонів Mn^{5+} , наявних у свіжовирощеному кристалі, внаслідок окислення іонів Марганцю ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$).

Було виявлено, що додаткове легування досліджуваних кристалів Кремнієм у концентрації, співмірній із концентрацією Марганцю в розплаві кристала, збільшує співвідношення концентрацій іонів $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ в основному за рахунок зменшення концентрації іонів Mn^{4+} у кристалі. З огляду на порівняно малий іонний радіус іонів Si^{4+} , було зроблено припущення, що вони займають структурні позиції іонів Алюмінію в структурі YAlO_3 і конкурують з процесом входження іонів Mn^{4+} у ці позиції.

Проведені вимірювання термолюмінесценції кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ як після засвічування світлом видимого діапазону, так і після дії іонізуючого випромінювання, вимірювання індукованого при цьому забарвлення кристалів, а також аналіз температурних кінетик знебарвлення кристалів в інтервалі температур 300–850 K, показали, що високотемпературний відпал кристалів в окислювальній атмосфері збільшує ефективність термовисвічування кристалів у піках ТЛ при 400 та 450 K (при швидкості нагрівання 0.4 K/c).

Високотемпературний відпал кристалів у відновлювальному середовищі, навпаки, зменшує ефективність термовисвічування кристалів у цих піках ТЛ, натомість збільшує питому вагу рекомбінаційних процесів, які спостерігаються при вищих температурах (500–850 К) відігрівання опромінених кристалів. Зокрема, в кристалах відпалених у відновлювальному середовищі, після їх опромінення іонізуючим випромінюванням та наступного відігрівання до температури 500–700 К, були виявлені іони Mn^{3+} , які утворюються на місці іонів Mn^{4+} як проміжний метастабільний етап зарядової компенсації. При цьому, слід зауважити, що іони Mn^{3+} не спостерігались у кристалі відразу після відновлювального відпалу (без опромінення), а також після γ -опромінення цього зразка (без наступного його відігрівання). Індуковані таким чином іони Mn^{3+} зникають лише після нагрівання кристала до температури 800–850 К, в результаті якого забарвлення кристала повертається до вихідного стану, що відповідає неопроміненому кристалу.

Детальні дослідження фотолюмінесцентних властивостей іонів Mn^{4+} ($3d^3$) у кристалі $YAlO_3$ показали, що спектр люмінесценції іонів Mn^{4+} , зумовлений переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, складається із двох безфононних ліній (R -ліній) з максимумами при 691.3 та 692.7 нм, які стають помітні при низьких температурах, та їхніх фононних повторень, що покривають спектральний діапазон 660–740 нм при кімнатній температурі. Температурне гасіння люмінесценції іонів Mn^{4+} , що зумовлене безвипромінювальною рекомбінацією, спостерігається при температурах $T \geq 420$ К. Температурна залежність часу життя люмінесценції іонів Mn^{4+} є квазілінійною в інтервалі температур від 90 до 420 К із температурним коефіцієнтом -0.01 мс/К, що вказує на можливість використання фосфору $YAlO_3:Mn^{4+}$ як активного елемента флуоресцентного вимірювача температури у цьому інтервалі температур.

В результаті проведених досліджень термолюмінесцентних властивостей кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ в інтервалі температур 300–700 К показано, що термовисвічування кристалів у зеленій ділянці спектра, зумовлене іонами Mn^{2+} , спостерігається не тільки після опромінення кристалів іонізуючим випромінюванням, а й після опромінення УФ-світлом ($\lambda < 450$ нм). При цьому ТЛ-сигнал, зумовлений УФ-опроміненням, насичується на рівні, що відповідає дозі γ -опромінення близько 1 Гр.

Проведені дослідження вказують на перспективність кристала $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ як фосфору для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. Зокрема показано, що зразки досліджуваних монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ мають чутливість до γ -опромінення на рівні чутливості стандартного фосфору $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$. У цей же час кристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ демонструють лінійну дозову залежність інтенсивності термовисвічування при дозах γ -опромінення щонайменше до 10^3 Гр, що вказує на потенційну придатність цього матеріалу для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз іонізуючого випромінювання. Результати дослідження рентгенолюмінесценції іонів Mn^{2+} при підвищених температурах вказують на відсутність термічного гасіння люмінесценції іонів Mn^{2+} при температурах щонайменше до 300 °С.

Показано, термовисвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ у зеленій ділянці спектра є чутливим до дії світла видимого діапазону, що зумовлює знебарвлення опромінених кристалів та втрату відповідного сигналу ТЛ. Це вказує на те, що для уникнення втрати ТЛ-сигналу опромінених зразків, їх необхідно захищати від дії видимого випромінювання. Водночас оптична стимуляція може бути використана як ефективний метод зчитування опромінених зразків без їхнього нагрівання. Зокрема показано, що засвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ лазером синьо-зеленого діапазону потужністю декілька десятків міліват протягом кількох хвилин повністю усуває основний пік ТЛ в околі 200 °С (при швидкості нагрівання 4 град/с).

Показано, що для неперервної оптичної стимуляції опромінених зразків оптимальним є світло із довжиною хвилі 450–500 нм.

З огляду на те, що термовисвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у червоній ділянці спектра, зумовлене іонами Mn^{4+} , індукується світлом видимого діапазону, воно (червоне термовисвічування) по суті є зайвим для дозиметрії іонізуючого випромінювання. Це вказує на необхідність оптимізації властивостей кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, зокрема підвищення співвідношення концентрацій іонів $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, а також підвищення ефективності термовисвічування матеріалу та, відповідно, його чутливості до дії іонізуючого випромінювання.

РОЗДІЛ 4
ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ
МОНОКРИСТАЛІВ $YAlO_3:Mn^{2+}$ ТА ДОЗИМЕТРИЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДЕТЕКТОРІВ
НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

У цьому розділі представлено результати дослідження закономірностей впливу хімічного складу та технологічних факторів, таких як співвідношення основних компонент кристала (Y_2O_3/Al_2O_3), склад легуючої компоненти (MnO чи MnO_2), наявність неізовалентних домішок (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом Чохральського.

Представлено основні дозиметричні властивості термолюмінесцентних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$, такі як: чутливість, повторюваність вимірювання дози, стабільність збереження сигналу в нормальних умовах, дозова та енергетична залежності, вплив видимого світла на дозиметричні властивості детекторів та ін.

Основні результати досліджень, які представлені у цьому розділі, опубліковані в роботах [179-181, 216-228, 248, 249, 251, 252, 255, 256].

4.1. Вплив хімічного складу легуючої компоненти (MnO чи MnO₂) на входження іонів Марганцю в структуру кристала YAlO₃:Mn

Вплив хімічного складу легуючої компоненти (MnO чи MnO₂), яка додавалась до вихідної шихти кристала, а також вплив співвідношення основних компонент (Y₂O₃/Al₂O₃) кристала досліджувались на прикладі кристалів B3, B4, B6 та B7 (див. таблицю 2.1). Зокрема, кристали YAP:Mn(0.2%),Si(0.2%) (B4) та YAP:Mn(0.1%) (B6) були вирощені із стехіометричного складу розплаву, тобто із розплаву, що містив рівну молярну кількість вихідних оксидів Y₂O₃ та Al₂O₃. Натомість кристали YAP:Mn(0.2%),Si(0.2%) (B3) та YAP:Mn(0.1%) (B7) були отримані із розплаву збагаченого оксидом ітрію (на 4 мол.% більше оксиду ітрію ніж оксиду алюмінію), які надалі згадуються як нестехіометричні. Домішка Марганцю додавалась до шихти перед плавленням у вигляді оксиду MnO₂ (кристали B3 та B4) або MnO (кристали B6 та B7). У випадку кристалів, легуваних оксидом MnO₂, використовувалось також додаткове легування Кремнієм (оксид SiO₂, який додавався до шихти кристала). Значення концентрації легуючих домішок відповідає номінальній концентрації цих домішок у шихті кристала по відношенню до Ітрію чи Алюмінію, як це вказано в таблиці 2.1.

Таким чином, у кожній із пар кристалів (B3 та B4) та (B6 та B7) кристали містили ту саму номінальну концентрацію домішок та відрізнялась лише співвідношенням основних компонент. Водночас кожна із пар кристалів (B4 та B6) та (B3 та B7) мала однакове співвідношення Y₂O₃/Al₂O₃, проте відрізнялась складом легуючої компоненти та концентрацією легуючої домішки.

Поряд із зразками свіжовирощених кристалів досліджувались також зразки цих кристалів, відпалені в потоці водню ($T = 1300$ K) або на повітрі ($T = 1500$ K) в обох випадках протягом 1 години.

Спектри оптичного поглинання кристалів В3 та В4, легованих оксидом MnO_2 , представлено на рис. 4.1. Як видно з рисунка, спектри поглинання стехіометричного та нестехіометричного кристалів є практично ідентичними. Ці спектри підтверджують наявність у свіжовирощених кристалах іонів Mn^{4+} (широка смуга поглинання з максимумом в околі 21000 cm^{-1} , зумовлена переходом ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ в іоні Mn^{4+}) та іонів Mn^{5+} (смуги поглинання в околі 12000 , 15000 , 18000 та $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$, зумовлені відповідно переходами ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$, ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ та ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ в іоні Mn^{5+}). Для порівняння на рис. 4.1 приведено також спектр забарвленого кристала В3 із збільшеним поглинанням іонів Mn^{5+} .

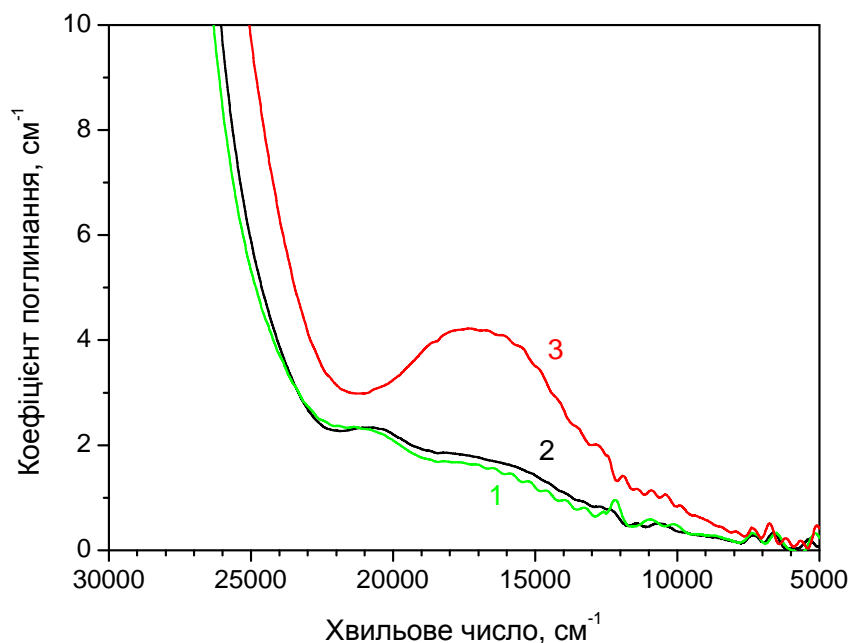


Рис. 4.1. Спектри оптичного поглинання кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.2\%),\text{Si}(0.2\%)$: 1 – свіжовирощений нестехіометричний кристал В3; 2 – свіжовирощений стехіометричний кристал В4; 3 – кристал В3 після його засвічування Ar^+ -лазером ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$).

Спектри рентгенолюмінесценції свіжовирощених стехіометричного та нестехіометричного кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.2\%),\text{Si}(0.2\%)$ теж є практично однаковими (див. Рис. 4.2). При цьому співвідношення інтегральних інтенсивностей смуги люмінесценції в околі 530 нм до смуги в околі 710 нм для обох цих кристалів становить близько 0.4 (див. також частину 3.1).

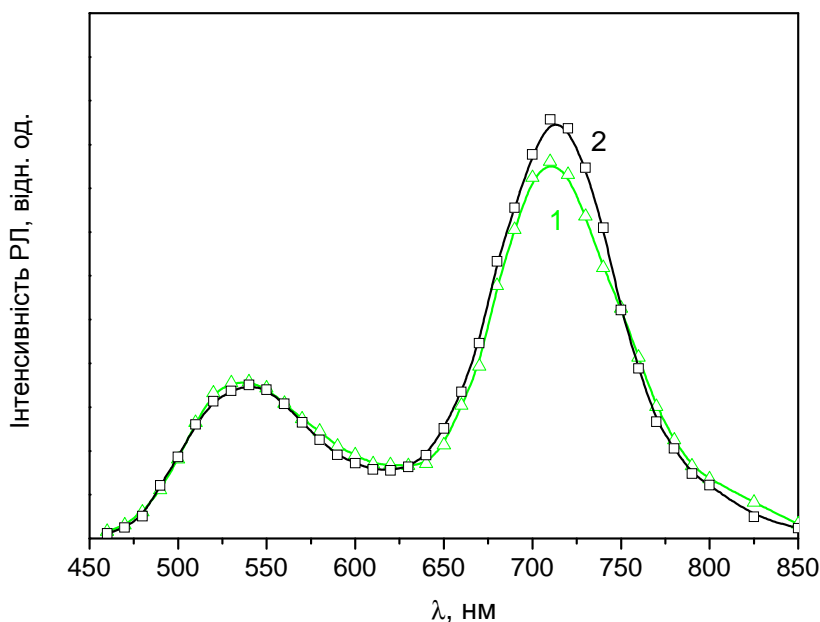


Рис. 4.2. Спектри рентгенолюмінесценції свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.2\%),\text{Si}(0.2\%)$: 1 – нестехіометричний кристал В3; 2 – стехіометричний кристал В4.

Спектри оптичного поглинання кристалів В6 та В7, легованих оксидом MnO , що представлені на рис. 4.3, також вказують на наявність в них іонів Mn^{4+} та Mn^{5+} . Причому інтенсивність поглинання іонів Mn^{5+} у стехіометричному кристалі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.1\%)$ є значно вищою ніж у відповідному нестехіометричному кристалі.

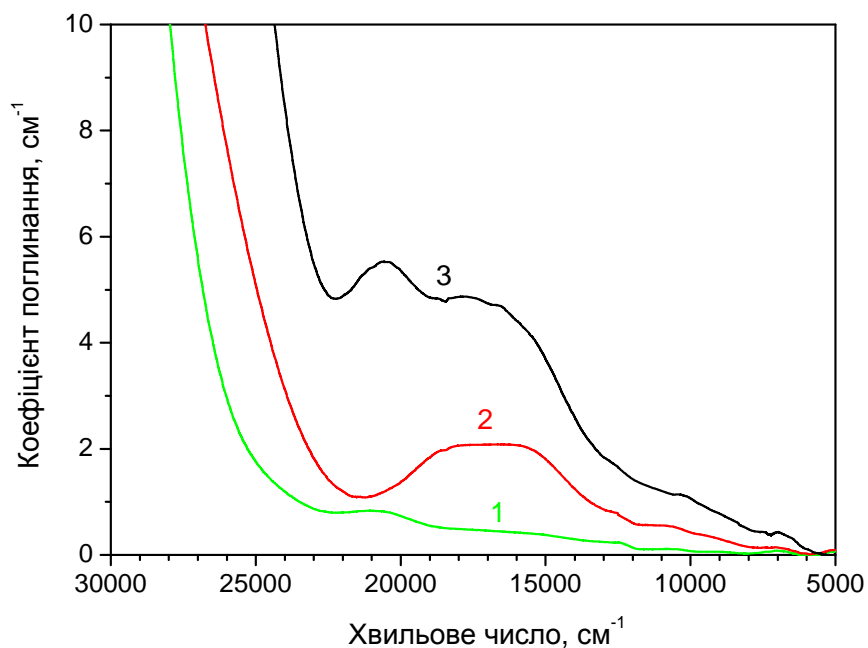


Рис. 4.3. Спектри оптичного поглинання кристалів $YAlO_3:Mn(0.1\%)$: 1 – свіжовирощений нестехіометричний кристал В7; 2 – кристал В7 після його засвічування Ag^+ -лазером ($\lambda = 514.5$ нм); 3 – свіжовирощений стехіометричний кристал В6.

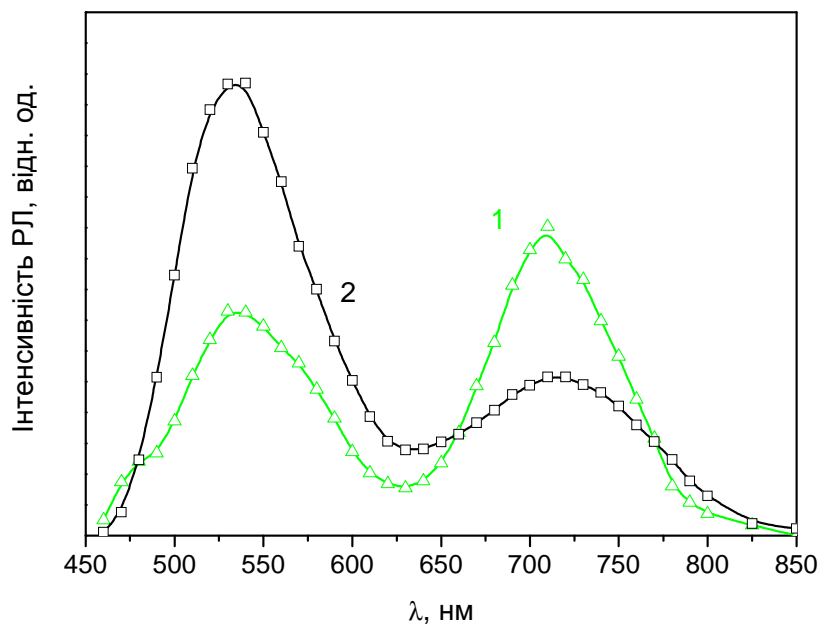


Рис. 4.4. Спектри рентгенолюмінесценції свіжовирощених кристалів $YAlO_3:Mn(0.1\%)$: 1 – нестехіометричний кристал В7; 2 – стехіометричний кристал В6.

Спектри рентгенолюмінесценції кристалів, легованих оксидом MnO, що представлені на рис. 4.4, свідчать про значно більшу інтенсивність смуги випромінювання в околі 530 нм по відношенню до смуги в околі 710 нм. Так співвідношення Mn^{2+}/Mn^{4+} , визначене за цими спектрами, становить близько 0.7 та 2.8 відповідно для нестехіометричного та стехіометричного кристалів $YAlO_3:Mn(0.1\%)$. Таким чином, можна зробити висновок про те, що введення легуючої домішки у вигляді оксиду MnO порівняно із MnO_2 дозволяє помітно збільшити співвідношення іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалі, попри те, що при легуванні оксидом MnO_2 використовувалось також додаткове легування іонами Si^{4+} . Проте слід відзначити, що навіть у випадку легування оксидом MnO в кристалі спостерігається певна концентрація іонів Mn^{4+} та Mn^{5+} , що вказує на доцільність і в цьому випадку для зарядової компенсації використовувати додаткове легування неізовалентними іонами із стабільним зарядовим станом $\geq 4+$.

4.2. Вплив відхилення складу кристала $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ від стехіометричного на ефективність його термолюмінесценції

Криві термовисвічування досліджуваних кристалів В3, В4, В6 та В7 після їх опромінення γ -квантами з джерела ^{60}Co представлено на рис. 4.5 та 4.6. Як видно з рисунків, криві термовисвічування для різних кристалів (стехіометричний та нестехіометричний) з однаковим номінальним вмістом домішок є подібними за своєю структурою, проте помітно відрізняються між собою за інтенсивністю. Для нестехіометричних кристалів спостерігається більша інтенсивність термовисвічування порівняно із відповідними стехіометричними кристалами. Так для нестехіометричного кристала $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.2\%), \text{Si}(0.2\%)$ інтенсивність ТЛ є у 2÷3 рази вищою ніж для відповідного стехіометричного кристала як для жовто-зеленого, так і для червоного свічення (див. рис. 4.5). У випадку кристалів, легованих оксидом MnO , ця різниця є ще більш помітною і складає близько 70 разів для жовто-зеленого свічення (рис. 4.6 а) та близько 20 разів для червоного свічення (рис. 4.6 б).

Таким чином, на основі представлених результатів можна зробити висновок, що використання для вирощування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ шихти збагаченої ітрієм може бути використане як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування цих кристалів. Цей експериментальний факт може бути пояснений тим, що використання складу кристала збагаченого ітрієм стимулює утворення власних точкових дефектів, які виступають в ролі пасток, що відповідальні за спостережуване термовисвічування кристалів у піках ТЛ при 400 та 450 К.

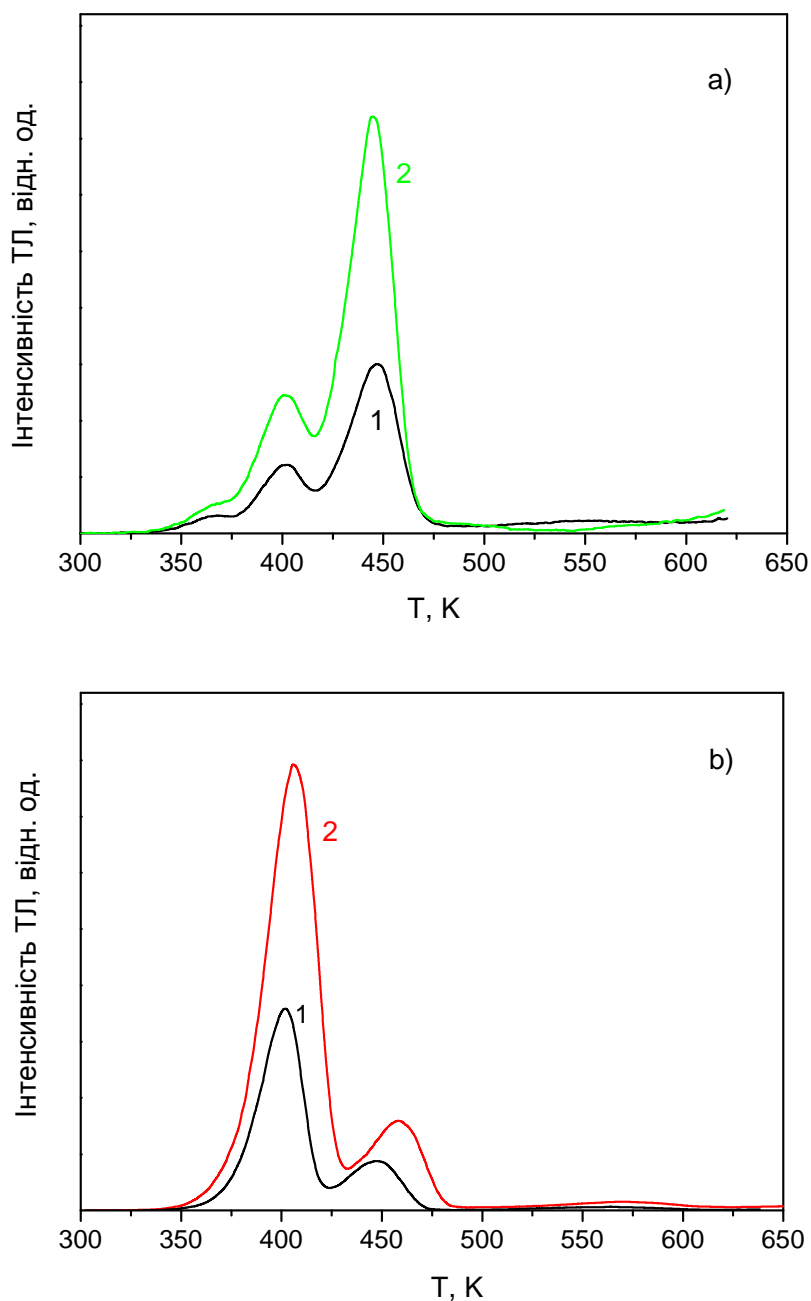


Рис. 4.5. Криві термовисвічування свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.2\%), \text{Si}(0.2\%)$ (1 – стехіометричний кристал В4; 2 – нестехіометричний кристал В3), зареєстровані у жовто-зеленій (а) та червоній (б) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1 \text{ кГр}$), швидкість нагрівання 0.4 К/с .

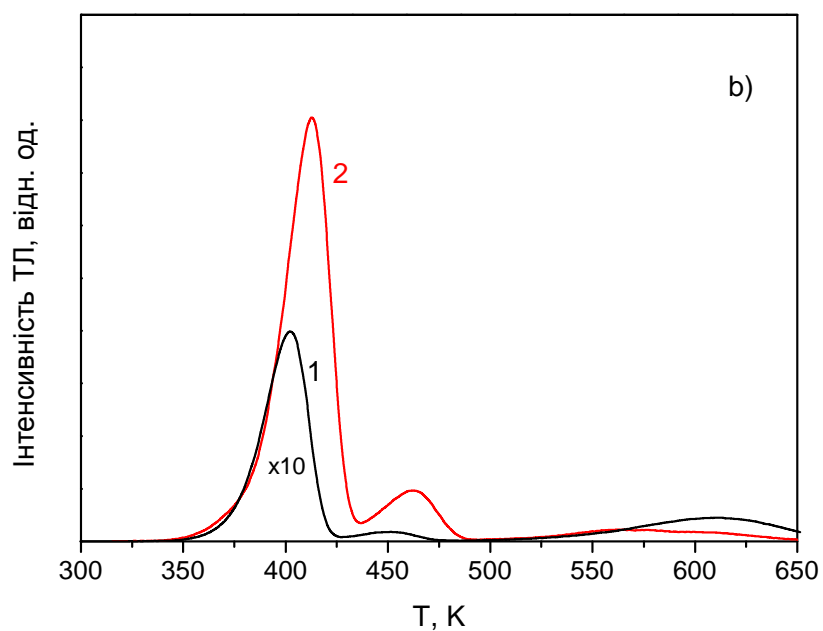
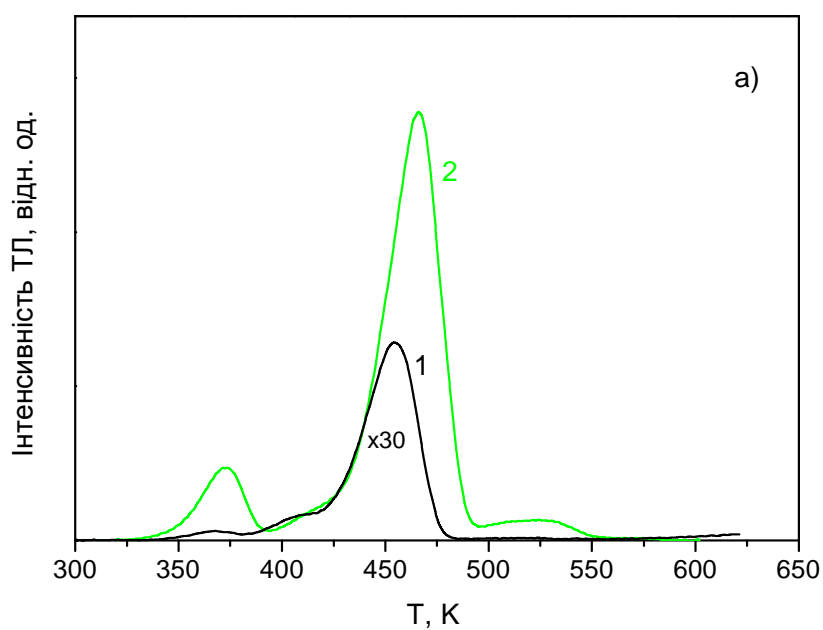


Рис. 4.6. Криві термовисвічування свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}(0.1\%)$ (1 – стехіометричний кристал В6; 2 – нестехіометричний кристал В7), зареєстровані у жовто-зеленій (а) та червоній (б) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1$ кГр), швидкість нагрівання 0.4 К/с.

Слід відмітити, що спостережуване співвідношення інтегральної інтенсивності жовто-зеленої ТЛ до червоної ТЛ складає близько 1:120 як для стехіометричного (В4), так і для нестехіометричного (В3) кристалів, легованих оксидом MnO_2 та додатково легованих Кремнієм. Тоді як це співвідношення для кристалів, легованих оксидом MnO , складає 1:3 (див. рис. 4.7) та 1:10 відповідно для нестехіометричного (В7) та стехіометричного (В6) кристалів. Це узгоджується із висновками зробленими в частині 4.1. про те, що легування марганцем у вигляді оксиду MnO порівняно із MnO_2 дозволяє суттєво збільшити співвідношення концентрації іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалах $YAlO_3:Mn$.

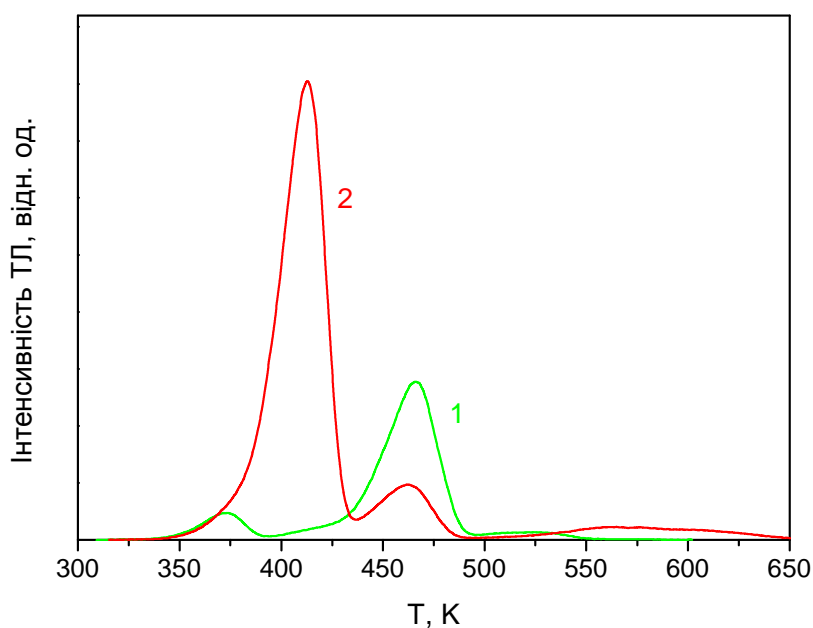


Рис. 4.7. Криві термовисвічування свіжовирощеного кристала $YAP:Mn(0.1\%)$ (В7), зареєстровані у жовто-зеленій (1) та червоній (2) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1$ кГр), швидкість нагрівання 0.4 К/с.

4.3. Вплив високотемпературного відпалювання в окислювальному або відновлювальному середовищі на термолюмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$ (доповнення до частини 3.2)

Відомо, що високотемпературне відпалювання оксидних кристалів в окислювальному або відновлювальному газовому середовищі за рахунок зміни дефектної підсистеми кристала, у тому числі зміни зарядового стану домішкових іонів, суттєво впливають на фізичні властивості кристалів і можуть бути використані як технологічний прийом для керування цими властивостями (див. наприклад [3, 153, 154, 200, 201, 230, 231]). Тому представляє інтерес вивчення впливу таких відпалів на термолюмінесцентні властивості досліджуваних кристалів $YAlO_3:Mn$.

У частині 3.2 представлено результати дослідження впливу високотемпературного відпалювання на термолюмінесцентні властивості кристала $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2), легованого оксидом MnO_2 , який володіє порівняно невеликим (1:30) співвідношенням інтенсивності зеленого до червоного свічення.

На рис. 4.8 представлено результати, отримані для кристала $YAP:Mn(0.1\%)$ (B7), легованого оксидом MnO , для якого відповідне співвідношення складає 1:3. Як видно з цього рисунка, високотемпературне відпалювання кристала в окислювальній атмосфері, призводить до помітного збільшення інтенсивностей як жовто-зеленого, так і червоного свічення у піках ТЛ поблизу 400 та 450 К.

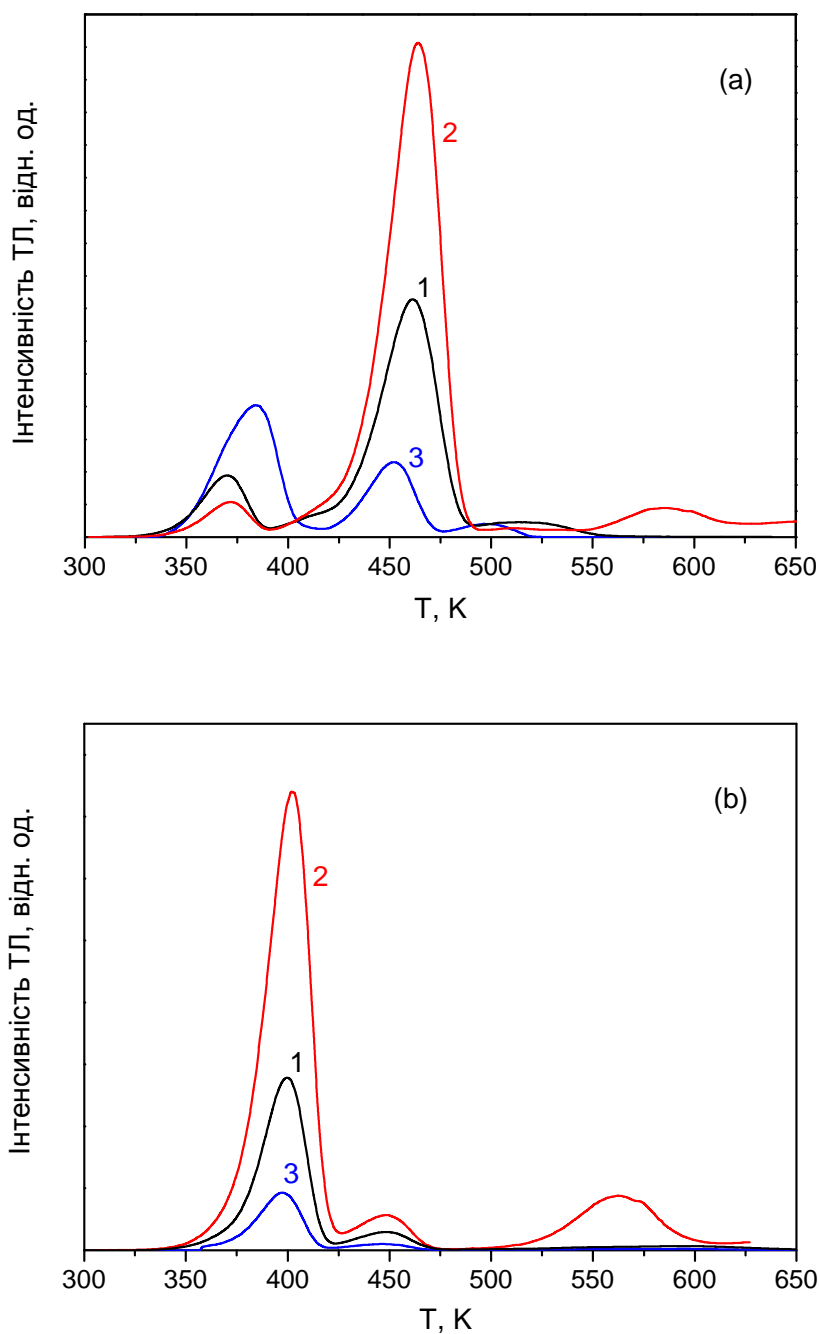


Рис. 4.8. Криві термовисвічування кристала $\text{YAP:Mn}(0.1\%)$ (B7), зареєстровані у жовто-зеленій (а) та червоній (b) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1 \text{ кГр}$) (1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал, відпалений на повітрі ($T = 1500 \text{ К}$); 3 – кристал, відпалений у водні ($T = 1300 \text{ К}$)). Швидкість нагрівання 0.4 К/с .

Відпалювання свіжовирощеного кристала у відновлювальному середовищі, зокрема в атмосфері чистого водню, навпаки, призводить до зменшення інтенсивності як жовто-зеленого, так і червоного свічення у піках поблизу 400 та 450 К. При цьому у випадку жовто-зеленого свічення спостерігається суттєве збільшення інтенсивності піка поблизу 380 К, що узгоджується із результатами для кристала В2, представленими у частині 3.2.

Зважаючи на те, що пік ТЛ поблизу 380 К є занадто низькотемпературним, щоб бути використаним для дозиметрії, відпал в окислювальній атмосфері, що призводить до збільшення ефективності жовто-зеленого термовисвічування поблизу 450 К, безумовно є більш корисним з точки зору термомінесцентної дозиметрії.

Той факт, що окислювально-відновлювальні відпалювання досліджуваних кристалів призводять до якісно однакових змін інтенсивності піків ТЛ поблизу 400 та 450 К як для жовто-зеленого, так і для червоного термовисвічування, дозволяє говорити про подібну природу центрів захоплення, що відповідальні за ці піки ТЛ і приймають участь в індукованих радіацією процесах перезаряджання іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} . Також очевидним є те, що окислювальний відпал кристалів призводить до збільшення концентрації цих дефектів кристала, тоді як відновлювальний відпал навпаки веде до зменшення їхньої концентрації. Але це не стосується дефектів, що відповідальні за пік жовто-зеленого термовисвічування поблизу 380 К, який суттєво зростає в результаті відновлювального відпалювання кристалів.

4.4. Вплив концентрації іонів Марганцю на люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$

Криві термовисвічування у жовто-зеленій ділянці спектра, зареєстровані для різних кристалів, легованих оксидом MnO , із номінальною концентрацією Марганцю 1.0, 0.5 та 0.1 % представлено на рис. 4.9. Як видно з рисунка, інтенсивність жовто-зеленого термовисвічування зростає із зменшенням концентрації іонів Марганцю у цих кристалах від 1.0 до 0.1 %.

З метою знаходження оптимальної концентрації іонів Марганцю, яка б відповідала максимальній інтенсивності жовто-зеленого термовисвічування, була вирощена серія кристалів B14...B17 із вмістом Mn від 0.1 до 0.02 % (див. таблицю 2.1). Усі ці кристали були вирощені з однієї сировини в однакових технологічних умовах, натомість відрізнялись вмістом Марганцю, що дало змогу проаналізувати на їхньому прикладі вплив концентрації іонів Mn на їхні люмінесцентні властивості. Криві та відповідні спектри термовисвічування цих кристалів представлено на рис. 4.10 та 4.11.

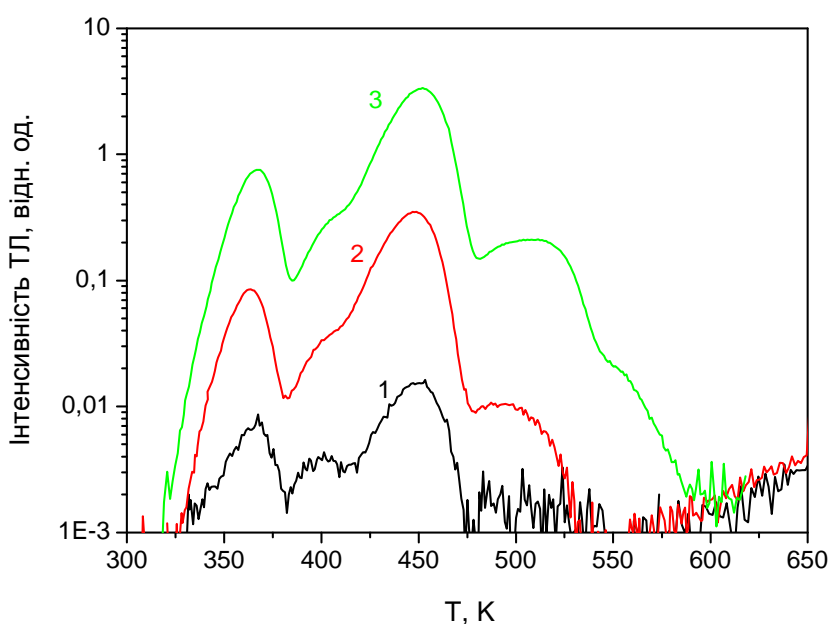


Рис. 4.9. Криві термовисвічування, зареєстровані у жовто-зеленій ділянці спектра після γ -опромінення ($D = 1$ кГр) для свіжовирощених кристалів: 1 – $YAP:Mn(1\%)$ (B12); 2 – $YAP:Mn(0.5\%)$ (B11); 3 – $YAP:Mn(0.1\%)$ (B7).

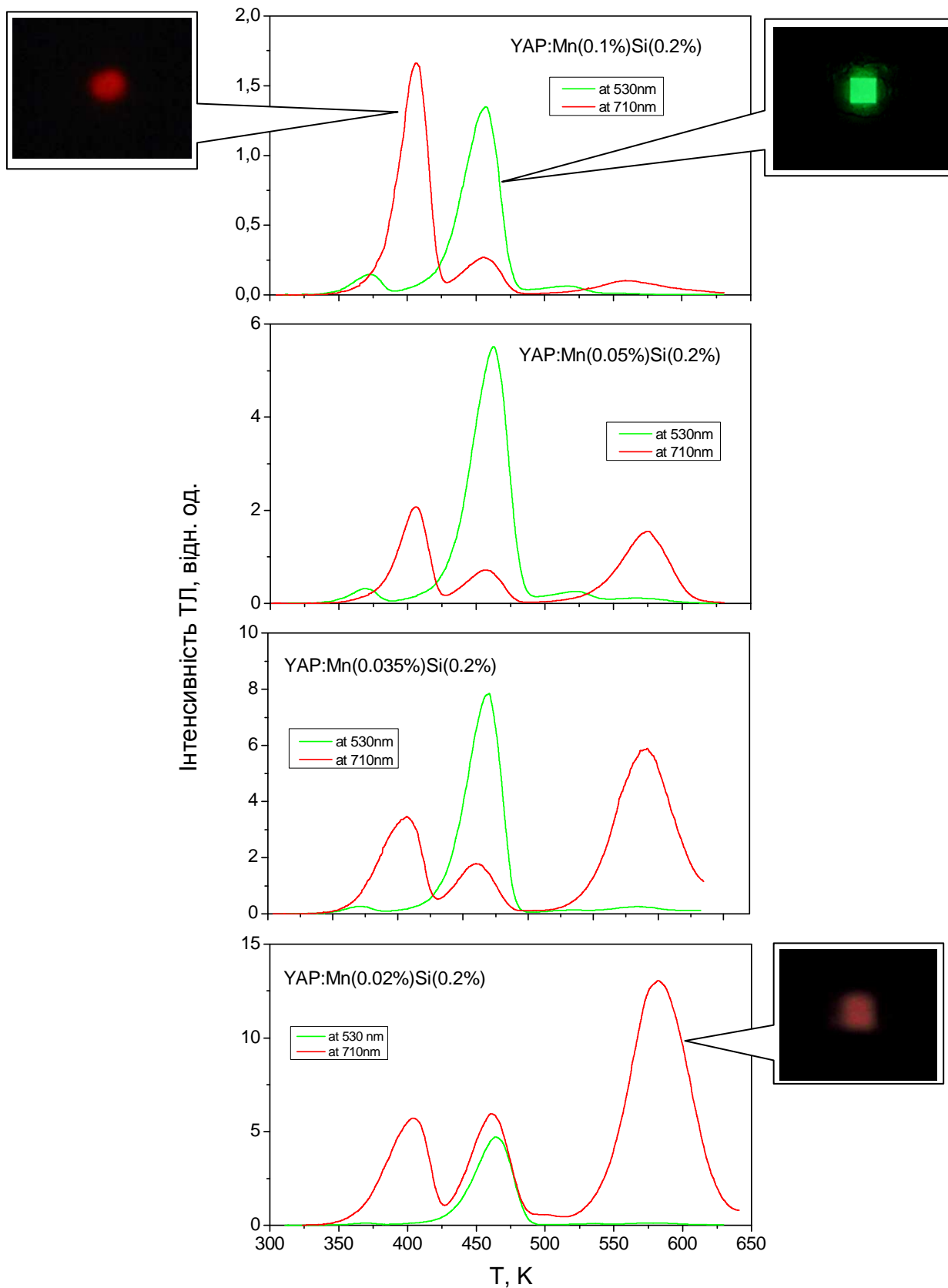


Рис. 4.10. Криві термовисвічування кристалів YAP:Mn(0.1%),Si(0.2%) (B14), YAP:Mn(0.05%),Si(0.2%) (B15), YAP:Mn(0.035%),Si(0.2%) (B16) та YAP:Mn(0.02%),Si(0.2%) (B17), зареєстровані після γ -опромінення ($D = 1$ кГр) в околі 530 та 710 нм. Швидкість нагрівання 0.4 K/с.

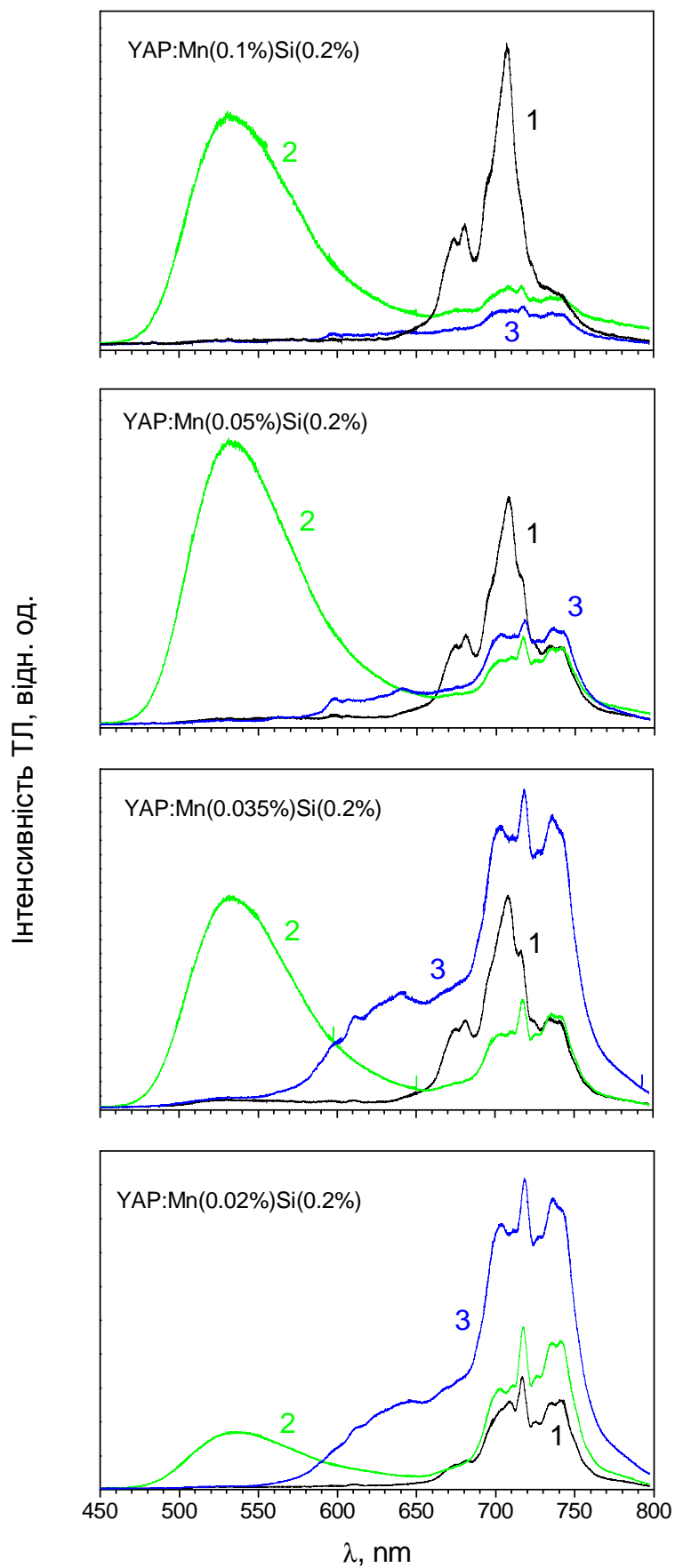


Рис. 4.11. Спектри термовисвічування кристалів В14, В15, В16 та В17, зареєстровані при температурах 400 К (1), 450 К (2) та 570 К (3).

Як видно з рис. 4.10 та 4.11, найвища інтенсивність термовисвічування іонів Mn^{2+} (пік ТЛ в околі 450 К) спостерігається для зразків $YAP:Mn(0.05\%),Si(0.2\%)$ (B15) та $YAP:Mn(0.035\%),Si(0.2\%)$ (B16). При цьому найбільш корисне співвідношення жовто-зеленого до червоного свічення у піках ТЛ при 450 та 400 К спостерігається для кристала $YAP:Mn(0.05\%),Si(0.2\%)$ (B15).

Водночас було помічено, що із зменшенням вмісту Марганцю в кристалі спостерігається ріст високотемпературного піка ТЛ поблизу 570 К із свіченням оранжевого кольору. Так, найвища інтенсивність цього піка термовисвічування по відношенню до піків при 400 та 450 К спостерігається для кристала $YAP:Mn(0.02\%),Si(0.2\%)$ (B17). Як видно з рисунків 4.11 та 4.12, спектр термовисвічування у цьому піці представляє собою широку складну смугу люмінесценції, яка простягається від 550 до 800 нм та відрізняється від характерного спектра люмінесценції іонів Mn^{4+} .

З огляду на те, що термовисвічування в околі 570 К проявляється при зменшенні концентрації іонів Марганцю, а також беручи до уваги результати представлені в роботі [219], зокрема, характерний спектр свічення із вузьким максимумом поблизу 720 нм, можна з високою степінню впевненості стверджувати, що свічення, принаймні в діапазоні 700-750 нм, зумовлене іонами Cr^{3+} , які присутні у досліджуваних кристалах в якості неконтрольованої домішки. Свічення у широкій смузі з максимумом в околі 640 нм може бути зумовлене іонами Cr^{2+} або ж іонами Mn^{3+} . Тут слід згадати, що подібне за спектром свічення іонів Mn^{3+} спостерігалось у кристалі $YAP:Mn(0.2\%)$ (B2), попередньо відпаленому у відновлювальному середовищі та неповністю відігрітому після γ -опромінення (див. частину 3.3.2) а також монокристалічних плівках $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом рідкофазної епітаксії [257].

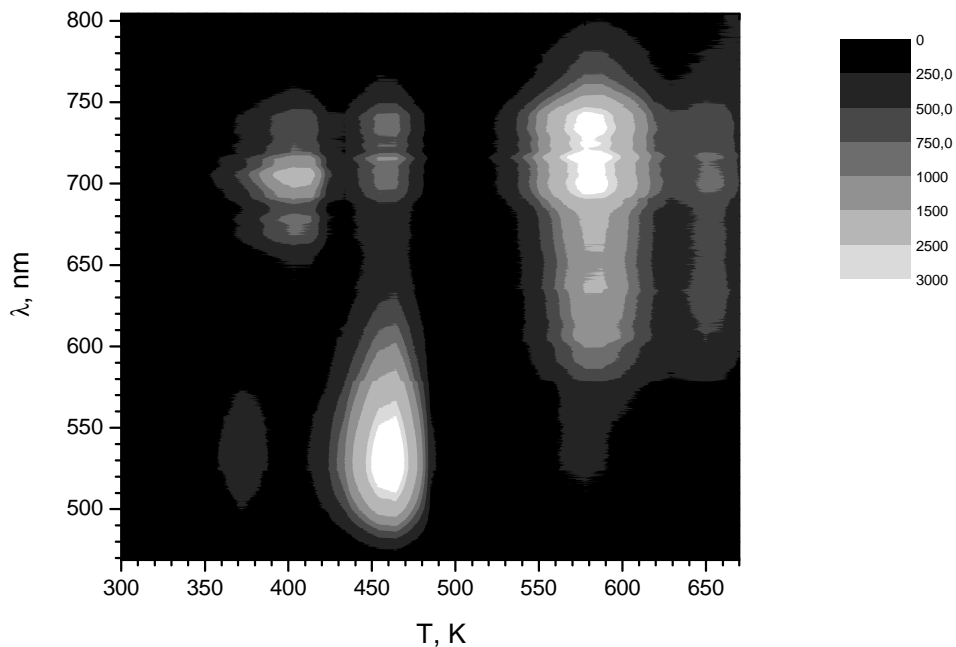
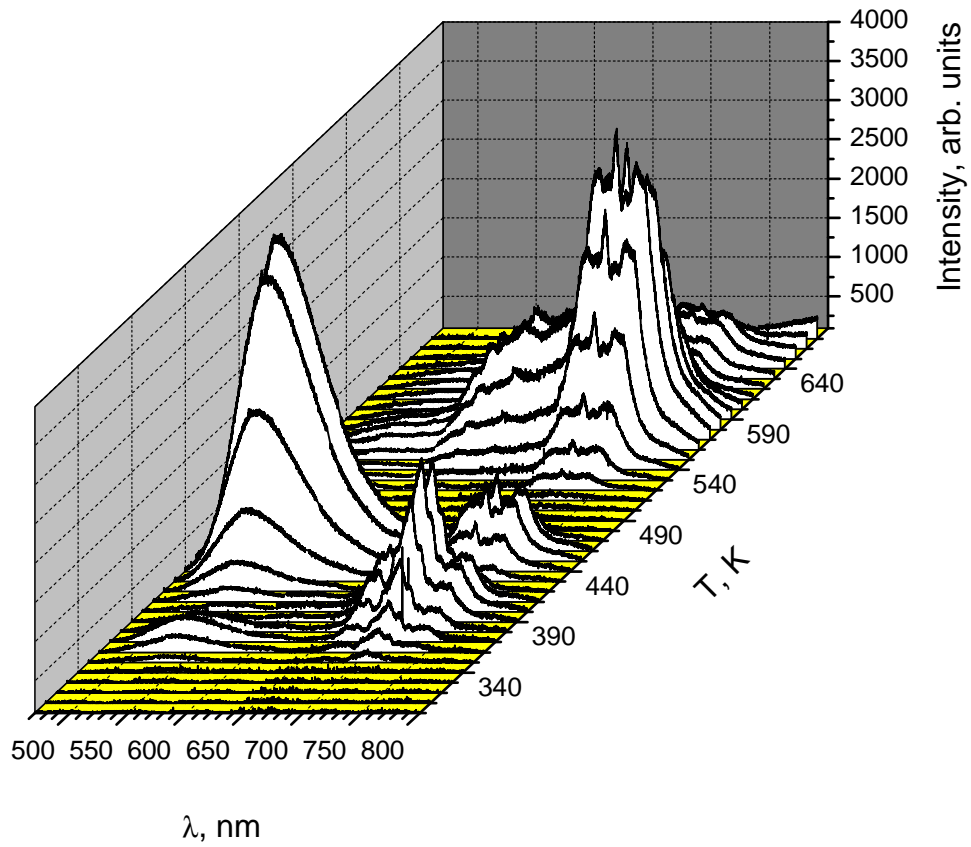


Рис. 4.12. Температурно-розділені спектри термовисвічування (а) та мапа свічення (b), зареєстровані для кристала $\text{YAP:Mn}(0.02\%),\text{Si}(0.2\%)$ (B17) після γ -опромінення ($D = 0.4$ кГр). Швидкість нагрівання 0.4 К/с.

Як було показано в частині 3.5, піки термовисвічування іонів Mn^{2+} в околі 400 та 450 К є чутливими до дії світла видимого діапазону, яке руйнує ТЛ-сигнал у цих піках. Що стосується піка ТЛ поблизу 570 К, який зумовлений свіченням в діапазоні 550-800 нм, було виявлено, що він є нечутливим до дії видимого світла. Як видно з рис. 4.13, засвічення γ -опроміненого кристала денним світлом протягом 2 годин практично повністю руйнує піки ТЛ поблизу 400 та 450 К, тоді як пік в околі 570 К залишається практично незмінним. Деяке зменшення інтенсивності піка ТЛ в околі 570 К, яке при цьому спостерігається, зумовлене по всій імовірності зменшенням інтенсивності термовисвічування іонів Mn^{4+} , що також відбувається у цій спектральній ділянці.

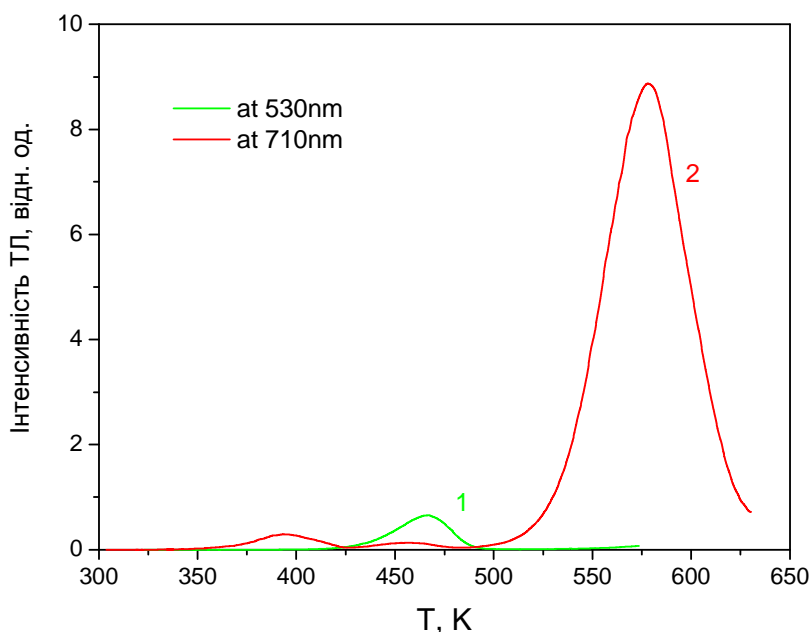


Рис. 4.13. Криві термовисвічування кристала $YAP:Mn(0.02\%),Si(0.2\%)$ (B17), зареєстровані в жовто-зеленій (1) та червоній (2) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1$ кГр) та наступного засвічення кристала денним світлом протягом 2 годин.

Заслуговує на увагу той факт, що «оранжеве» термовисвічування при 570 К, подібно як свічення іонів Mn^{2+} в зеленій ділянці спектра, виникає лише після дії іонізуючого, наприклад γ -, випромінювання. Як видно з рис. 4.14, засвічення кристала лазерним випромінюванням видимого діапазону не створює ТЛ-сигналу в околі 620 нм, натомість призводить лише до виникнення ТЛ-сигналу іонів Mn^{4+} в околі 710 нм.

Результати досліджень, представлених в роботі [229], однозначно вказують на те, що оранжеве термовисвічування при $T \sim 570$ К пов'язане безпосередньо із перезарядженням іонів Mn^{2+} . Зокрема, при $T \sim 570$ К відбувається звільнення локалізованих носіїв заряду, які рекомбінують на іонах Марганцю повертаючи їх до стану Mn^{2+} . При цьому центрами захоплення, що відповідальні за високотемпературний пік ТЛ при $T \sim 570$ К, можуть бути неконтрольовані домішкові іони Хрому, про що згадувалось вище.

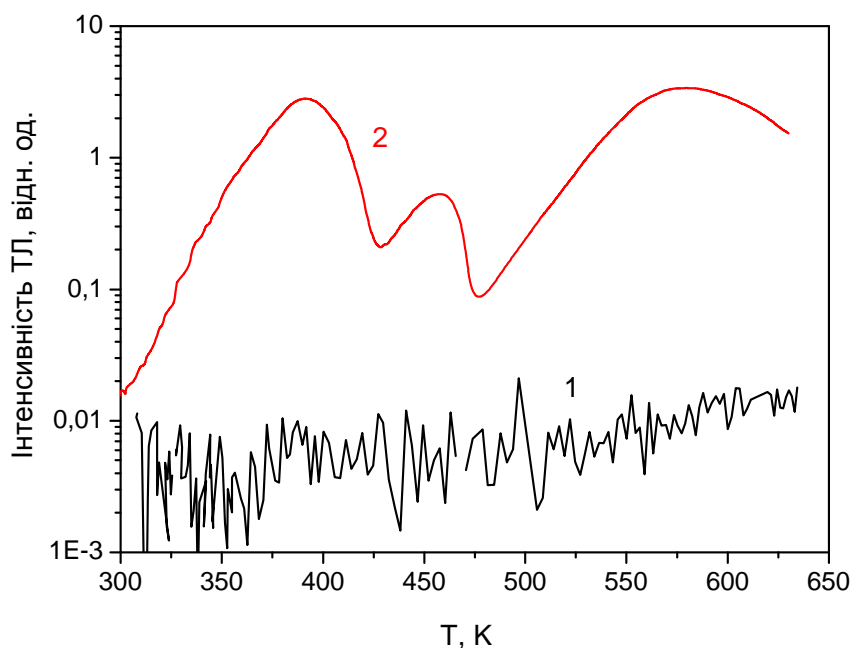


Рис. 4.14. Криві термовисвічування кристала $YAP:Mn(0.02\%),Si(0.2\%)$ (B17), зареєстровані в околі 620 нм (1) та 710 нм (2) після лазерного засвічування ($P = 0.5$ Вт, $\lambda = 514.5$ нм).

4.5. Вплив спів-легування неізовалентними домішками на зарядовий стан іонів Марганцю в кристалі YAlO_3

Як було показано у третьому розділі, спів-легування досліджуваних кристалів іонами Кремнію збільшує співвідношення концентрацій іонів $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ в основному за рахунок зменшення концентрації іонів Mn^{4+} у кристалі. З огляду на порівняно малий іонний радіус іонів Si^{4+} , було зроблено припущення, що вони займають структурні позиції іонів Al^{3+} в структурі YAlO_3 і конкурують з процесом входження іонів Mn^{4+} у ці позиції. Правомірність цієї інтерпретації щодо зарядової компенсації іонів Марганцю в кристалі YAlO_3 підтверджують результати, отримані для кристала, спів-легованого іонами із стабільним зарядовим станом 2+, зокрема Кальцієм. Як видно з рис. 4.15, додаткове легування іонами Ca^{2+} суттєво збільшує концентрацію іонів Mn^{4+} , що відповідальні за смугу поглинання в околі 480 нм (21000 cm^{-1}), порівняно із кристалом, легованим самим Марганцем у тій самій кількості.

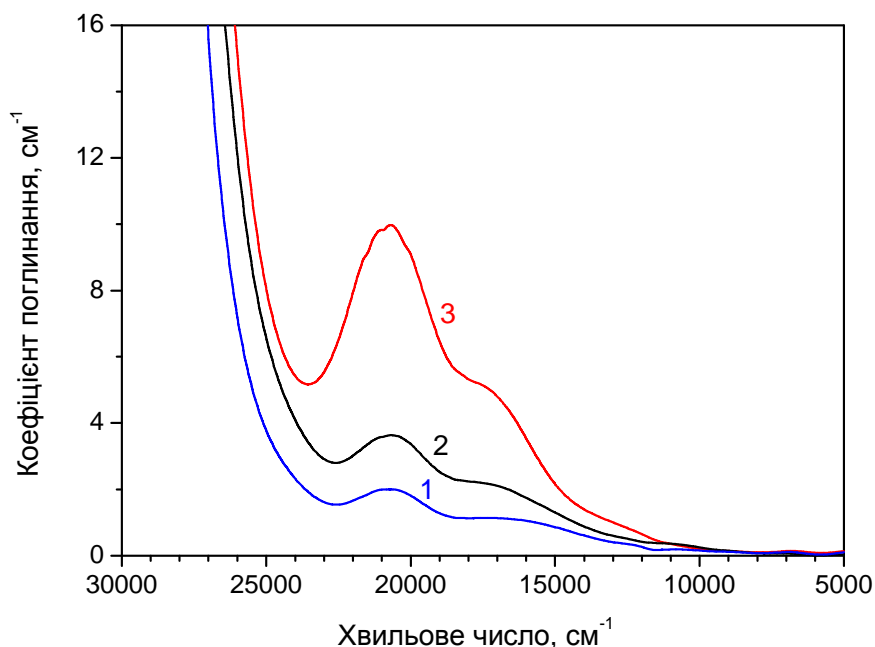


Рис. 4.15. Спектри оптичного поглинання свіжовирощених кристалів: 1 – $\text{YAP:Mn}(0.5\%)$ (B11); 2 – $\text{YAP:Mn}(1\%)$ (B12); 3 – $\text{YAP:Mn}(1\%),\text{Ca}(1\%)$ (B13).

Таким чином, можна стверджувати, що спів-легування Кальцієм, навпаки, суттєво збільшує концентрацію іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$. Слід зазначити, що в кристалі В13 ($YAP:Mn(1\%),Ca(1\%)$) методами рентгено- чи термолюмінесценції не спостерігалось навіть слідів випромінювання іонів Mn^{2+} , попри легування цього кристала оксидом MnO .

З метою збільшення співвідношення концентрацій Mn^{2+}/Mn^{4+} була випробувана також можливість спів-легування іншими іонами із стабільним зарядовим станом 4+, проте більшим іонним радіусом порівняно з іонами Si^{4+} . Зокрема, в якості такої домішки був використаний Гафній, який вводився до шихти кристала у вигляді оксиду HfO_2 . Передбачається, що, з огляду на іонний радіус іонів Hf^{4+} (0.83 Å в оточенні з координаційним числом 8), вони в структурі ортоалюмінату ітрію повинні займати додекаедричні позиції іонів Y^{3+} .

Дослідження кристалів $YAlO_3$, легованих Марганцем (MnO) та Гафнієм (зразки В28, В31 та В32), свідчать про те, що іони Hf^{4+} забезпечують ефективну зарядову компенсацію іонів Mn^{2+} , так, що іони Mn^{4+} практично відсутні у таких кристалах. Як видно з рис. 4.16, у свіжовирощених кристалах, спів-легованих гафнієм, практично повністю відсутнє поглинання в УФ ділянці спектра в околі 35000 см^{-1} , зумовлене іонами Mn^{4+} .

Як показують вимірювання рентгенолюмінесценції кристалів, додатково легованих Гафнієм (див. рис. 4.17), відносна інтегральна інтенсивність смуги люмінесценції в околі 530 нм до смуги в околі 710 нм суттєво збільшуються. Зокрема для кристалів В31 та В32 це співвідношення становить близько 7 та 4 відповідно. При цьому, як видно зі спектрів фотолюмінесценції, зареєстрованих із високим спектральним розділенням (див. рис. 4.18), випромінювання цих кристалів у червоній ділянці спектра відповідає іонам Cr^{3+} , що присутні в досліджуваних кристалах в якості неконтрольованої домішки, про що згадується також в частині 3.4.

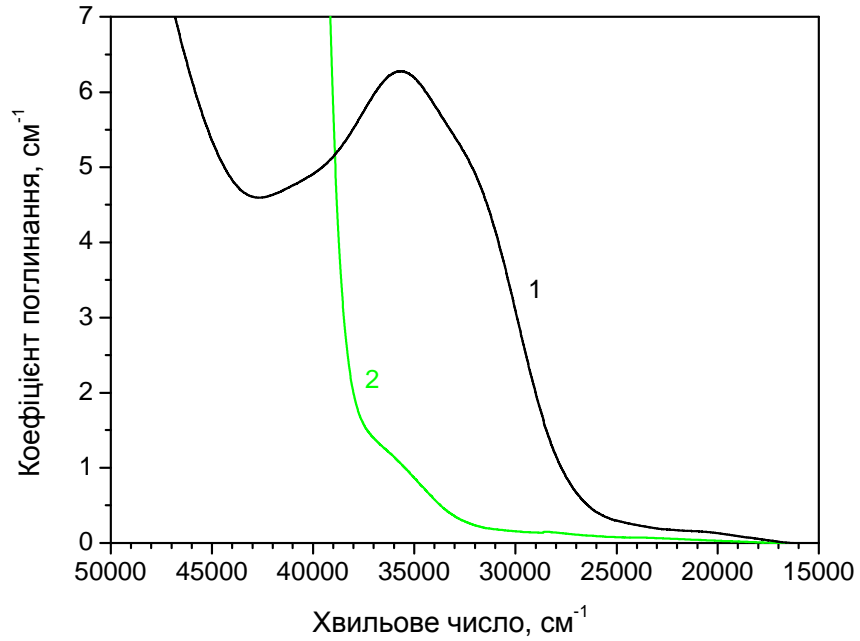


Рис. 4.16. Спектри оптичного поглинання свіжовирощених кристалів: 1 – YAP:Mn(0.02%),Si(0.2%) (B17); 2 – YAP:Mn(0.05%),Hf(0.2%) (B31).

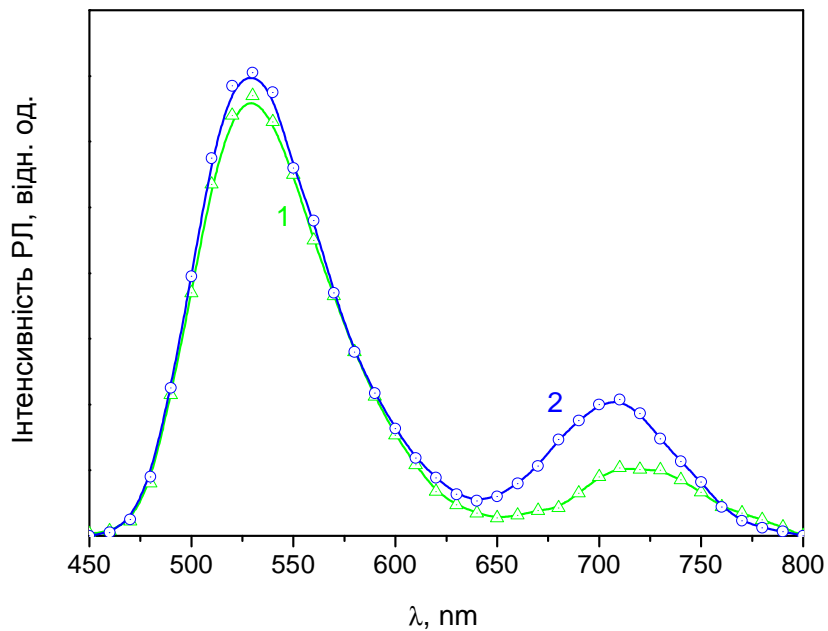


Рис. 4.17. Спектри рентгенолюмінесценції свіжовирощених кристалів: 1 – YAP:Mn(0.05%),Hf(0.2%) (B31); 2 – YAP:Mn(0.05%),Hf(0.2%) (B32).

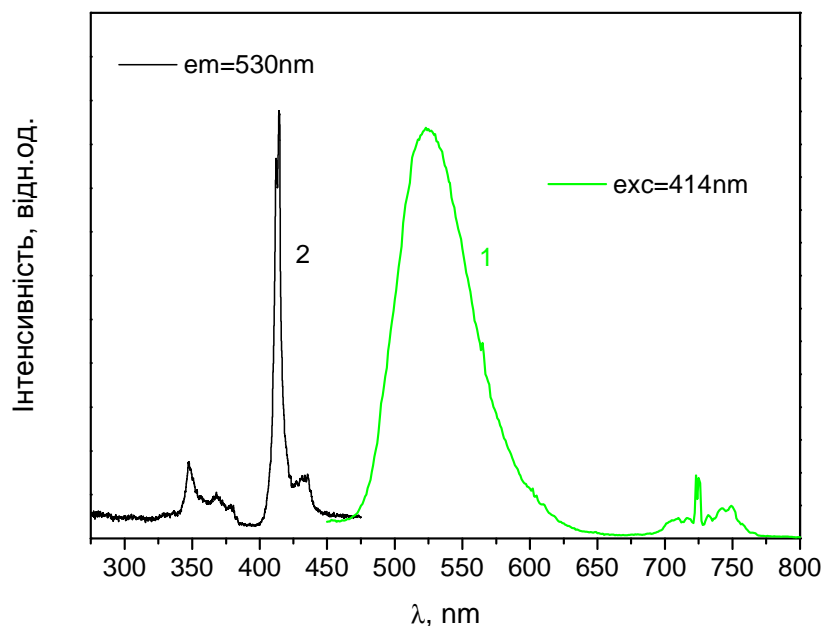


Рис. 4.18. Спектр фотолюмінесценції (1) та спектр її збудження (2), зареєстровані для свіжовирощеного кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%),\text{Hf}(0.2\%)$ (B31).

Досліджувані кристали, додатково леговані Гафнієм, характеризуються також вищим співвідношенням інтегральної інтенсивності жовто-зеленої ТЛ до червоної ТЛ, яке, наприклад, для кристала B31 становить близько 5:1 (див. рис. 4.19).

Таким чином можна констатувати, що в результаті проведеного пошуку оптимальних умов вирощування монокристалів YAlO_3 , легованих Марганцем, були отримані кристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$, які характеризуються ефективною термолюмінесценцією у зеленій ділянці спектра в околі $T \sim 450 \text{ K}$, а також термолюмінесценцією в оранжевій ділянці спектра в околі $T \sim 570 \text{ K}$. Дослідження дозиметричних властивостей цих кристалів представлені нижче.

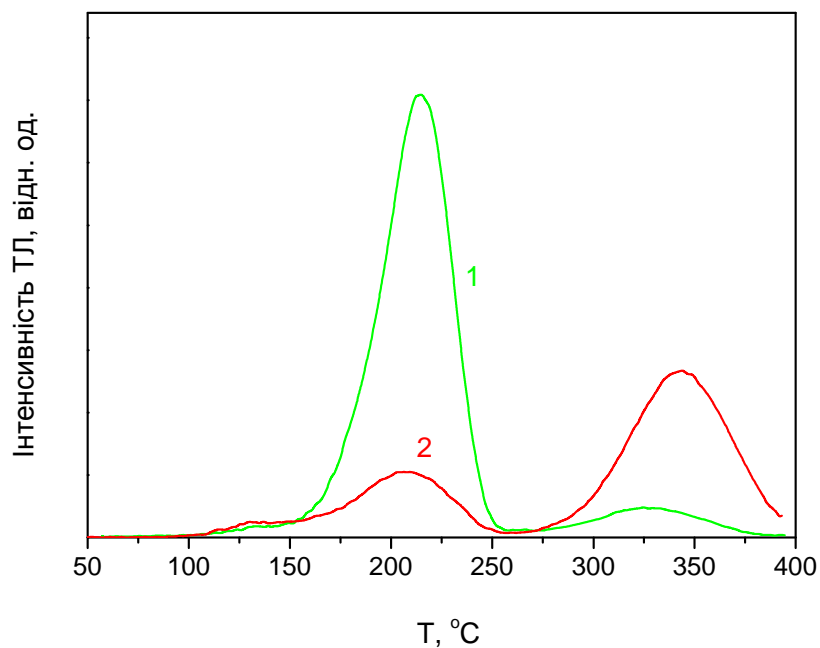


Рис. 4.19. Криві термовисвічування свіжовирощеного кристала $\text{YAP:Mn}(0.05\%),\text{Hf}(0.2\%)$ (В31), зареєстровані у жовто-зеленій (1) та червоній (2) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 200$ Гр), швидкість нагрівання 2 град/с.

4.6. Дозиметричні характеристики детекторів на основі кристалів

$\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$

У цій частині представлено результати дослідження основних дозиметричних властивостей детекторів на основі монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$. Зокрема, представлено характеристики детекторів на основі піка ТЛ при 200 °С (свічення в околі 530 нм), надалі детектори першого типу, а також детекторів другого типу на основі піка ТЛ при 350 °С (свічення в околі 620 нм). В якості детекторів першого типу досліджувались зразки кристалів В15 ($\text{YAP}:\text{Mn}(0.05\%),\text{Si}(0.2\%)$), В22 ($\text{YAP}:\text{Mn}(0.05\%),\text{Si}(0.2\%)$), В28 ($\text{YAP}:\text{Mn}(0.05\%),\text{Hf}(0.2\%)$) та В31 ($\text{YAP}:\text{Mn}(0.05\%),\text{Hf}(0.2\%)$). В якості детекторів другого типу досліджувались зразки кристалів В17 ($\text{YAP}:\text{Mn}(0.02\%),\text{Si}(0.2\%)$) (див. таблицю 2.1).

4.6.1. Криві термовисвічування та чутливість

Типові криві термовисвічування детекторів першого та другого типів представлено відповідно на рис. 4.20 та 4.21. Для детекторів 1-го типу основний пік ТЛ при швидкості нагрівання 2 град/с спостерігається в околі 200 °С. Крім цього, спостерігаються також менш інтенсивні піки в околі 120, 150, 260 та 370 °С.

Для детекторів 2-го типу основним є пік ТЛ в околі 350 °С. Слід відзначити, що у детекторах цього типу також спостерігається пік в околі 200 °С, що відповідає термовисвічуванню (в жовто-зеленій ділянці спектра) детекторів 1-го типу.

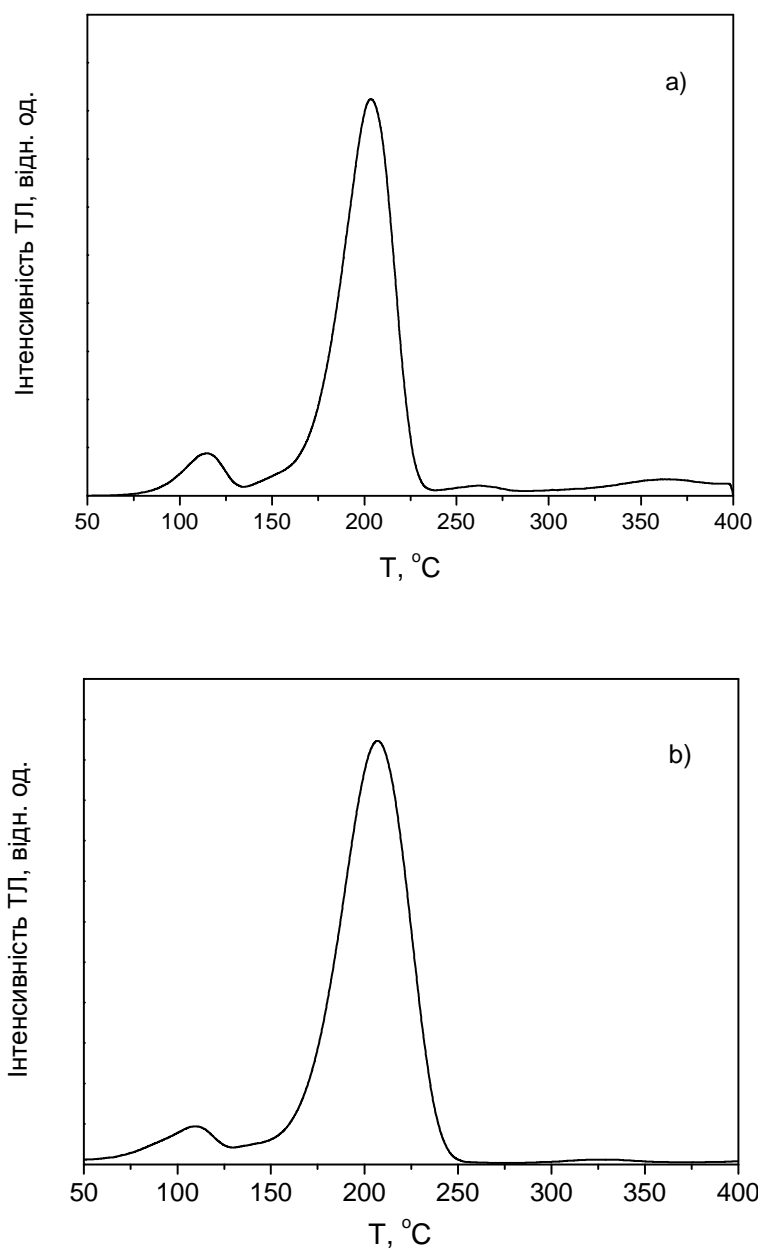


Рис. 4.20. Криві термовисвічування детекторів 1-го типу: кристал В15 відразу після γ -опромінення (^{137}Cs , $D = 100$ мГр), швидкість нагрівання 4 град/с (а), кристал В28 відразу після β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 277$ мГр), швидкість нагрівання 2 град/с (б). Оптична реєстрація в околі 530 нм.

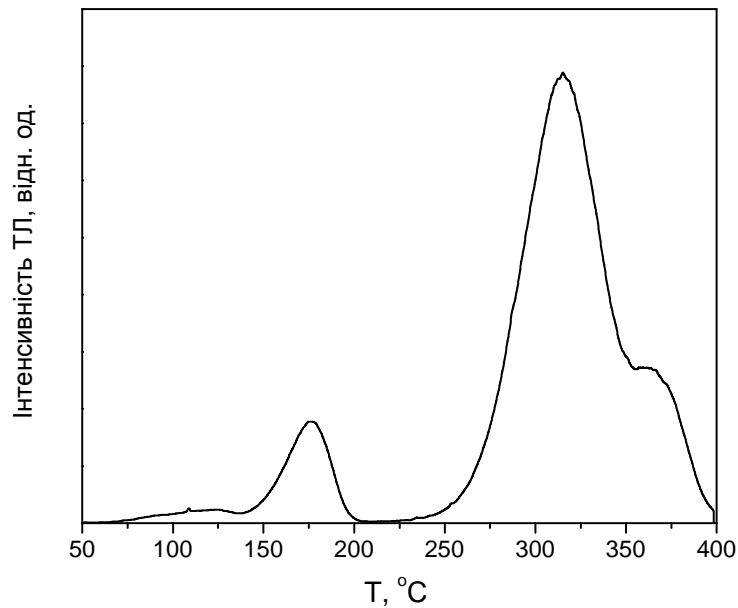


Рис. 4.21. Крива термовисвічування детектора 2-го типу (кристал В17) відразу після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 100$ Гр), швидкість нагрівання 0.4 град/с. Оптична реєстрація в околі 620 нм.

Вимірювання термовисвічування порівняно із комерційними детекторами MTS (LiF:Mg,Ti) та MCP (LiF:Mg,Cu,P) польського виробництва [29], що мають чутливість відповідно 1.5 та 40 по відношенню до стандартного TLD-100, дозволили оцінити чутливість досліджуваних детекторів. Так чутливість детекторів 1-го типу з кристала В15 становить 7.5 та близько 20 для детекторів із кристала В28 (див. рис. 4.22). З огляду на те, що чутливість кристала В31 є щонайменше вдвічі вищою за чутливість кристала В28 (див. рис. 4.23), можна стверджувати, що детектори з кристала В31 володіють чутливістю порівнюваною до комерційних ультрочутливих детекторів MCP (LiF:Mg,Cu,P). Чутливість детекторів 2-го типу з кристала В17 була визначена на рівні 10.

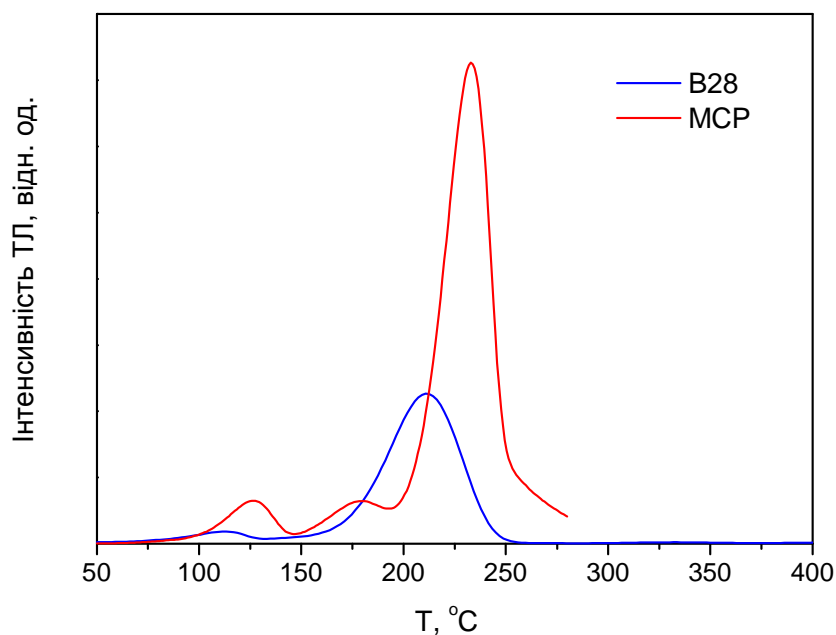


Рис. 4.22. Криві термовисвічування детекторів 1-го типу (кристал В28) порівняно із детекторами MCP (LiF:Mg,Cu,P), зареєстровані після β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 138$ мГр). Приведені результати нормовані на масу детекторів. Швидкість нагрівання 2 град/с.

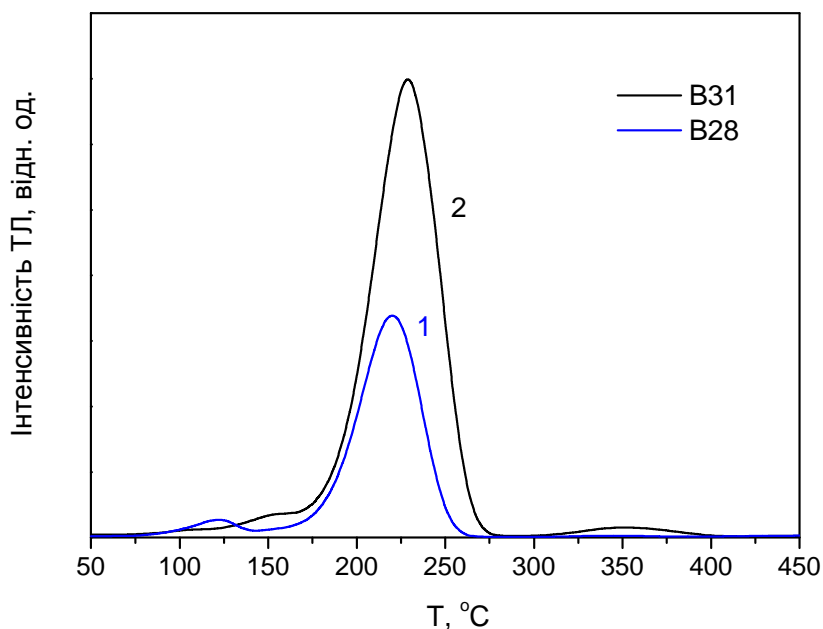


Рис. 4.23. Криві термовисвічування детекторів 1-го типу: кристал В28 (1) та кристал В31 (2), зареєстровані після β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 480$ мГр). Приведені результати нормовані на масу детекторів. Швидкість нагрівання 4 град/с.

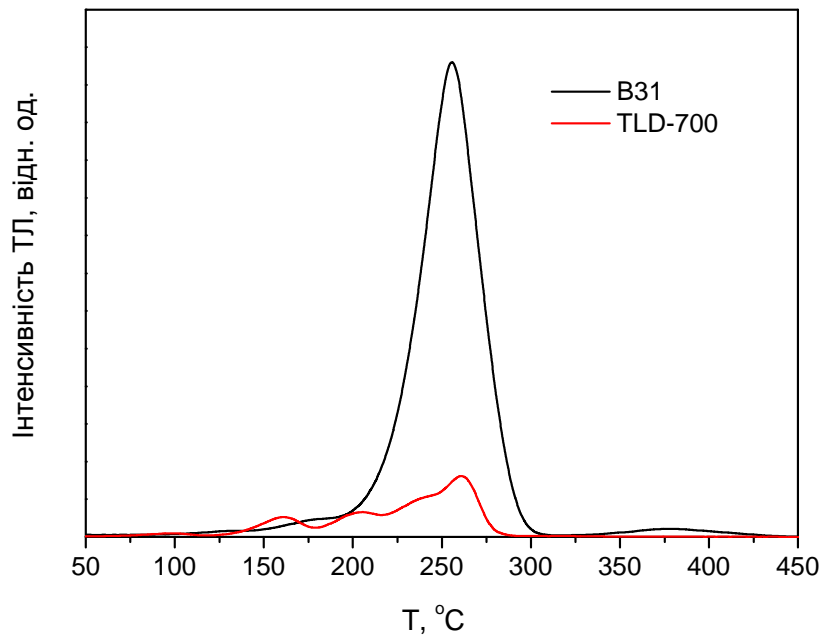


Рис. 4.24. Криві термовисвічування детекторів 1-го типу (кристал В31) порівняно із комерційними детекторами TLD-700 (${}^7\text{LiF:Mg,Ti}$), зареєстровані після β -опромінення (${}^{90}\text{Sr}/{}^{90}\text{Y}$, $D = 100$ мГр). Приведені результати нормовані на масу детекторів. Швидкість нагрівання 8 град/с.

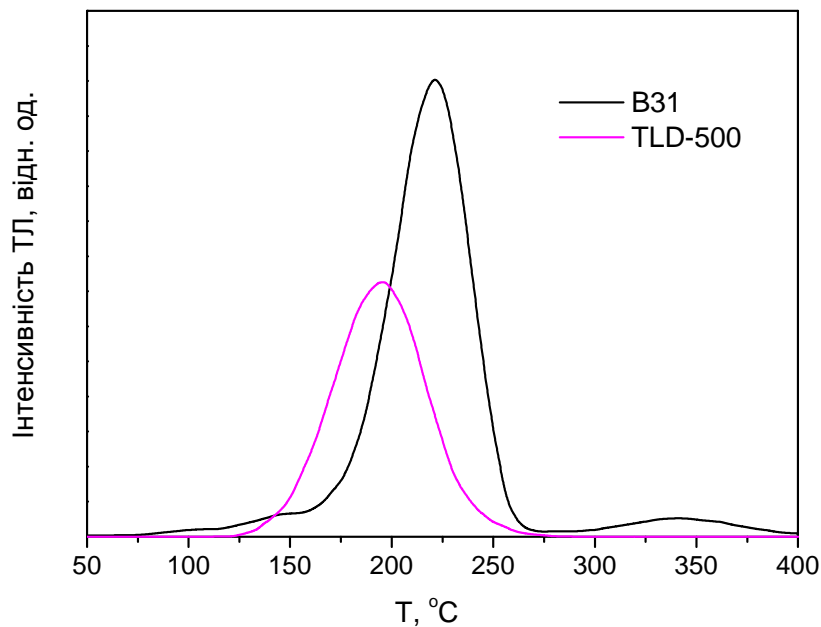


Рис. 4.25. Криві термовисвічування детекторів 1-го типу (кристал В31) порівняно із комерційними монокристалічними детекторами TLD-500 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$), зареєстровані після γ -опромінення ($E = 6$ МеВ, $D = 1$ Гр). Приведені результати нормовані на масу детекторів. Швидкість нагрівання 4 град/с.

Для порівняння на рис. 4.24 представлено криві термовисвічування детекторів 1-го типу з кристала В31 та комерційних детекторів TLD-700 (${}^7\text{LiF:Mg,Ti}$), що мають чутливість 1.0 по відношенню до стандартного TLD-100.

На рис. 4.25 представлено порівняння кристалічних детекторів В31 та комерційних високочутливих монокристалічних детекторів TLD-500 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$) [55]. Як видно з цього рисунка, положення максимуму основного піка ТЛ детекторів 1-го типу є близько на 25 градусів вищим ніж у кристалі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ при швидкості нагрівання 4 град/с. Тут слід зауважити, що світлосума детектора $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ при такій швидкості нагрівання є суттєво зменшеною за рахунок термічного гасіння інтенсивності люмінесценції *F*-центрів, які відповідальні за термовисвічування цього матеріалу. Як було показано в роботі [57], вже при швидкості нагрівання 1 град/с світлосума кристалів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ зменшується на половину порівняно із нагріванням зі швидкістю ≤ 0.01 град/с.

Результати представлені на рис. 4.26 показують, що для позбавлення від низькотемпературних піків ТЛ і для прецизійного визначення поглинутої дози за допомогою детекторів 1-го типу, необхідним є попередній короткочасний нагрів детекторів до температури 120 °С.

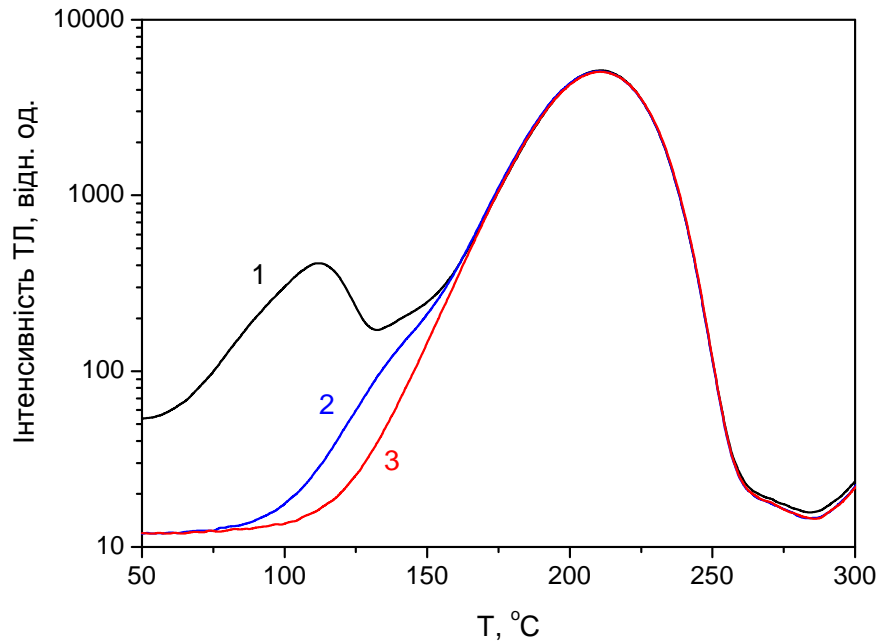


Рис. 4.26. Криві термовисвічування детекторів 1-го типу (кристал В28), зареєстровані відразу після β -опромінення ($D = 277$ мГр) (1), або ж після використання попереднього нагрівання детекторів протягом 2 хвилин за температури 100 °С (2) або 120 °С (3). Швидкість нагрівання 2 град/с.

4.6.2. Повторюваність

На рис. 4.27 представлено криві термовисвічування детекторів 1-го типу, вирізаних з однієї пластини монокристала В28. Як видно із цих результатів, відхилення світлосуми окремих детекторів із одного кристала не перевищує 20% , що можна вважати за добрий результат. Після проведення відповідного сортування детекторів, відхилення у партії детекторів можна звести до $\leq 5\%$.

Повторювальність результатів при повторному зчитуванні одного вибраного детектора (див. рис. 4.28) можна вважати відмінною – відхилення одержуваної світлосуми при використанні зчитувача Risø DA-20 за кожним разом не перевищує 2% .

Тут слід відмітити, що з огляду на фізико-хімічні властивості матеріалу детектора, не викликає сумніву його висока стійкість до дії навколишнього середовища при температурах до 500 °С, що у свою чергу не вимагає жодних спеціальних умов зчитування, таких як нейтральна газова атмосфера, періодична сушка або термічне оброблення детекторів для підтримування їхньої стабільної чутливості.

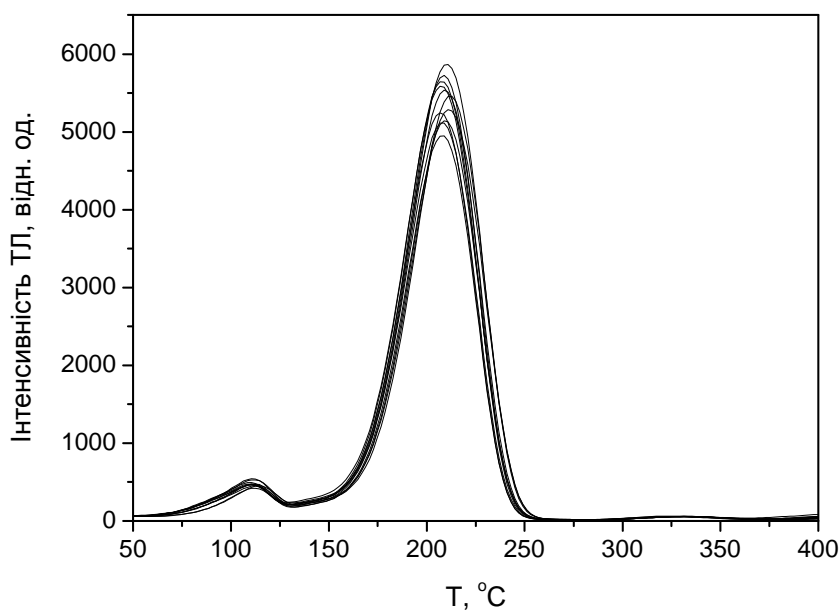


Рис. 4.27. Криві термовисвічування несортованих монокристалічних детекторів, вирізаних з кристала В28, зареєстровані після β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 277$ мГр). Швидкість нагрівання 2 град/с.

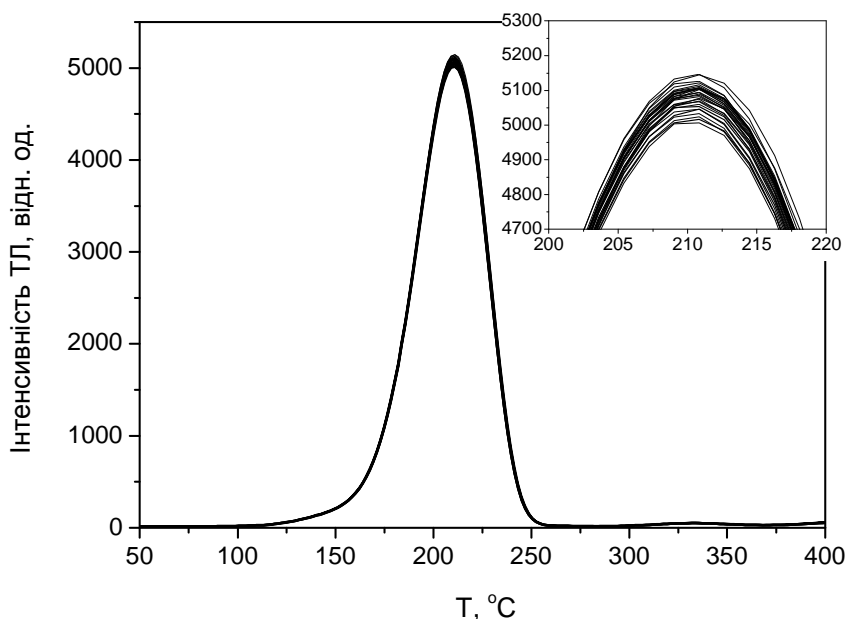


Рис. 4.28. Криві термовисвічування одного монокристалічного детектора при повторних 30 циклах його опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 277$ мГр) та зчитування до $T = 500$ °С. Швидкість нагрівання 2 град/с.

4.6.3. Поріг реєстрації

Поріг реєстрації, визначався як потрібна величина стандартного відхилення темнового сигналу, тобто сигналу отриманого від детектора, який не був підданий опроміненню, вираженого в одиницях поглинутої дози. Стандартне відхилення визначалось за результатами 10 послідовних вимірювань темнового сигналу за допомогою зчитувача Risø DA-20. Для детекторів 1-го типу з кристала В31, який володіє найвищою чутливістю серед досліджуваних кристалів, визначений таким чином поріг реєстрації становить 3 мкГр.

4.6.4. Термічний фединг

Термічний фединг, тобто величина ТЛ-сигналу, що втрачається в результаті зберігання детекторів, визначався при зберіганні детекторів за кімнатної температури в умовах захищених від світла. Як видно з рис. 4.29, детектори 1-го типу втрачають до 20 % сигналу протягом року, тоді як детектори 2-го типу – не більше 5 % протягом року.

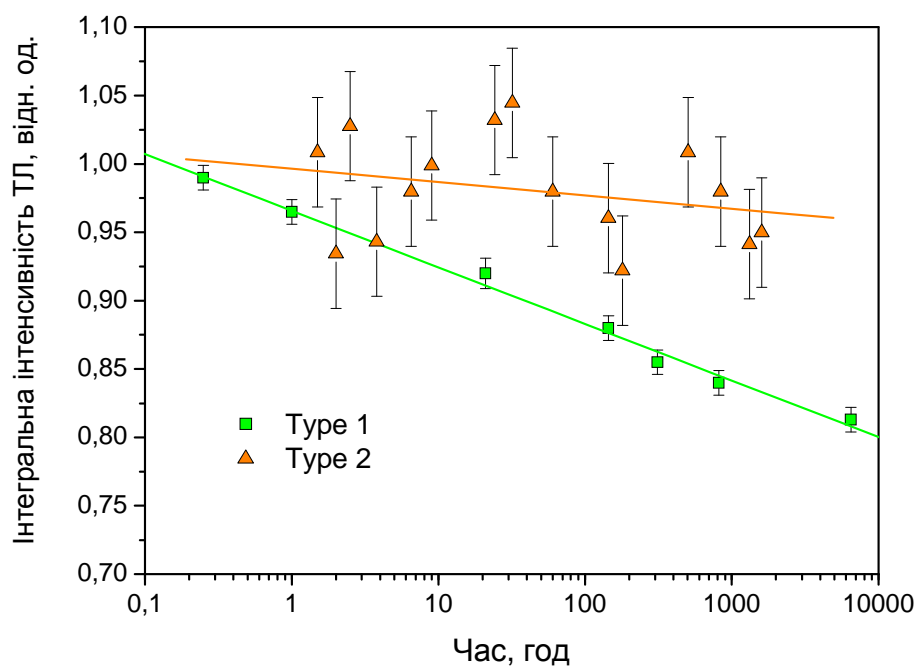


Рис. 4.29. Термічний фединг піка ТЛ при 200 °С (1-ий тип детекторів) та піка ТЛ в околі 350 °С (2-ий тип детекторів) в результаті зберігання детекторів в темноті при кімнатній температурі.

4.6.5. Вплив денного світла на вимірюваний сигнал термолюмінесценції

Вплив видимого світла на термолюмінесцентні властивості детекторів 1-го та 2-го типів вивчався у двох аспектах. Перший – це вплив видимого, зокрема денного, світла на стабільність збереження сигналу ТЛ після дії іонізуючого випромінювання. Як видно з рис. 4.30 та 4.31, засвічення детекторів 1-го типу протягом 20 хвилин денним світлом ($\lambda < 550$ нм) призводить до практично повного зникнення сигналу ТЛ, накопиченого в результаті попереднього опромінення гамма-квантами. Тому, з одного боку, оптична стимуляція цих детекторів світлом видимого діапазону може бути використана для зчитування накопиченого сигналу, як це було показано в частині 3.5.2, а, з другого боку, представлені результати свідчать про необхідність надійного захисту детекторів від дії видимого світла для уникнення втрати сигналу ТЛ.

Що стосується детекторів 2-го типу, як згадувалось в частині 4.4, вони є нечутливими до дії світла видимого діапазону. Як видно з рис. 4.29, лише засвічування світлом УФ діапазону ($\lambda < 420$ нм) або прямим сонячним світлом зумовлює втрату сигналу ТЛ у піці в околі 570 К. Це вказує на те, що короткочасне зберігання цих детекторів в умовах штучного денного освітлення не має критичного впливу на збереження сигналу ТЛ після дії іонізуючого випромінювання.

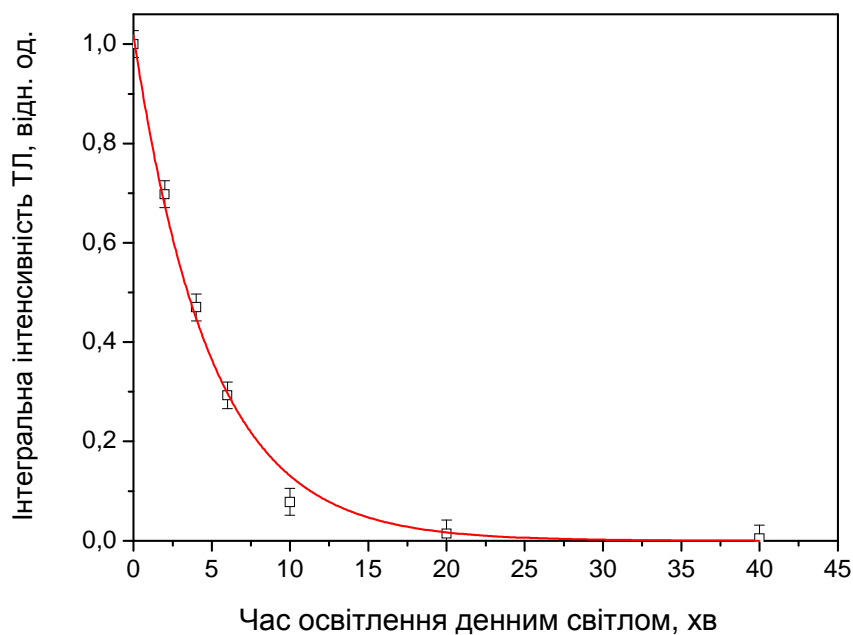


Рис. 4.30. Втрата сигналу ТЛ у піці при 200 °С (1-ий тип детекторів, кристал В15) після γ -опромінення ($D = 100$ мГр) при кімнатній температурі під дією денного світла та її апроксимація експоненційною залежністю (неперервна лінія).

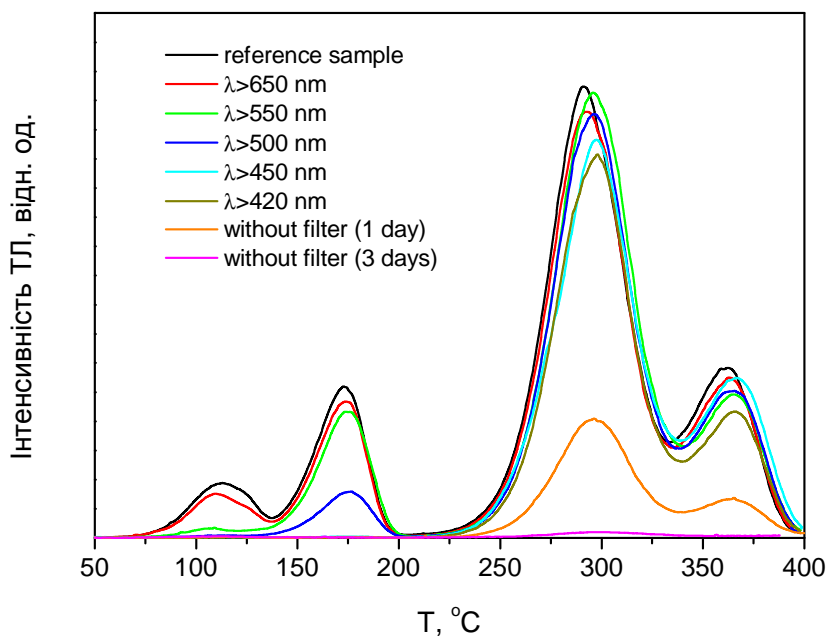


Рис. 4.31. Криві термовисвічування детекторів 2-го типу (кристал В17), зареєстровані в околі 640 нм після γ -опромінення ($D = 0.4$ кГр) та наступного засвічення прямим сонячним світлом протягом 1 години через відповідні крайові оптичні фільтри. Швидкість нагрівання 0.4 град/с.

Другий аспект, який вивчався, це вплив видимого світла перед дією іонізуючого випромінювання. Як згадувалось вище, засвічування детекторів 1-го чи 2-го типів світлом видимого діапазону ($\lambda \geq 450$ нм) не створює ТЛ сигнал у піках при 200 чи 350 °С. Однак, було помічено, що засвічування детекторів денним світлом перед дією іонізуючого випромінювання має вплив на вимірюваний ТЛ-сигнал як у піці при 200 °С так і при 350 °С. Так, наприклад, попереднє засвічення детекторів 1-го типу денним світлом протягом 2-ох годин перед γ -опроміненням дозою 100 мГр збільшує вимірюваний сигнал у півтора рази. При цьому, чим більшою є доза іонізуючого опромінення, тим спостережуваний ефект дії видимого світла є меншим, а при достатньо високих дозах іонізуючого опромінення (≥ 10 Гр) цей ефект стає практично непомітним (див. рис. 4.32). Подібний ефект збільшення вимірюваного сигналу спостерігається також для детекторів 2-го типу (див. рис. 4.33).

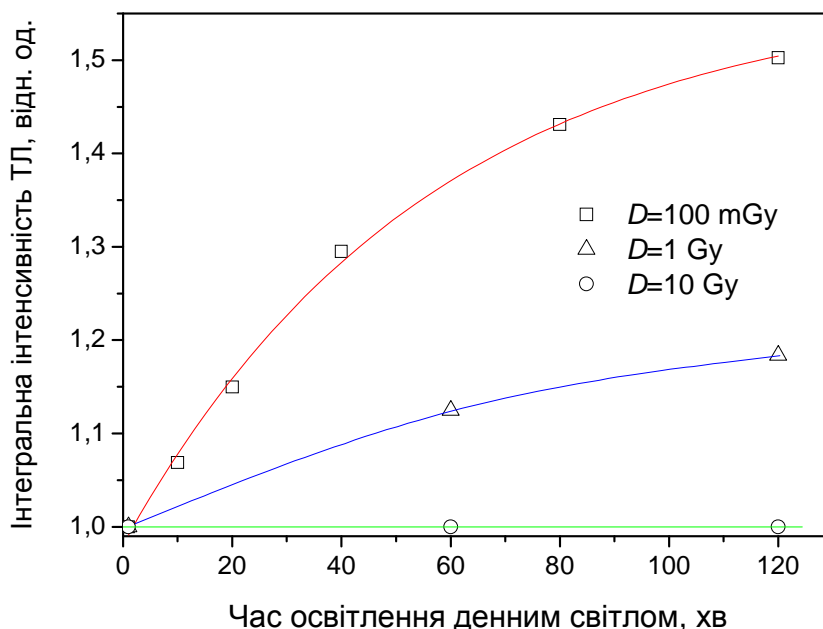


Рис. 4.32. Ефект дії денного світла на вимірюваний ТЛ-сигнал у піці при 200 °С (1-ий тип детекторів, кристал В15) перед γ -опроміненням різними дозами.

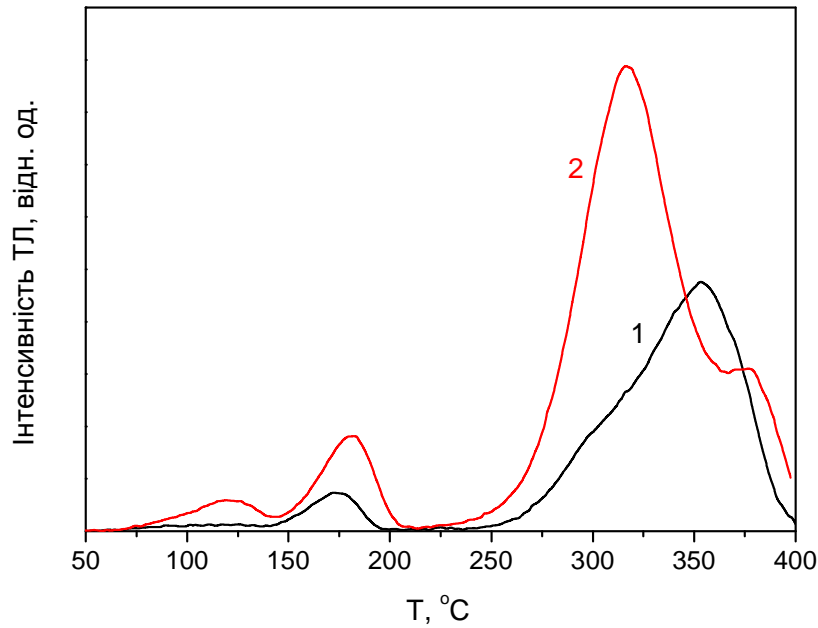


Рис. 4.33. Криві термовисвічування детекторів 2-го типу (кристал В17), зареєстровані в околі 640 нм після γ -опромінення ($D = 1$ Гр): 1 – зразок, який зберігався в темноті; 2 – зразок, попередньо засвічений інтенсивним денним світлом протягом 1 години. Швидкість нагрівання 0.4 град/с.

Ефект впливу видимого світла на вимірюваний сигнал термолюмінесценції у піках ТЛ при 200 та 350 °С можна пояснити знаючи, що в результаті дії видимого світла відбувається фотоіонізація іонів Mn^{4+} та відповідно часткове заповнення пасток, що відповідальні за ці піки ТЛ. Тут слід зазначити, що для кристалів із мінімальною концентрацією «паразитних» іонів Mn^{4+} , зокрема кристала В31 (YAP:Mn(0.05%),Hf(0.2%)), ефект впливу попереднього засвічування денним світлом на вимірюваний сигнал при $T \sim 200$ °С є не помітним принаймні для доз $D \geq 100$ мГр .

4.6.6. Дозова залежність

Дозові залежності досліджуваних детекторів для γ -опромінення представлено на рис. 4.34. Як видно з рисунка, детектори 1-го типу мають лінійну залежність від дози до 2 кГр, після чого спостерігається насичення сигналу ТЛ, тоді як детектори 2-го типу мають лінійну залежність лише до 0.3 кГр. При цьому було виявлено, що при порівняно малих дозах опромінення пік ТЛ при 350 °С реєструється як єдиний пік термовисвічування, а при високих дозах поглинутого опромінення він розділяється на два окремі піки, як це видно на рис. 4.35. Спектр свічення в обох цих піках є ідентичним, тому загальна світлосума детекторів 2-го типу визначалась як інтегральна інтенсивність обох цих піків в околі 350 °С. Те, що пік(и) в околі 350 °С насичується швидше за пік при 200 °С, видно також із співвідношення інтенсивностей цих піків на рис. 4.35.

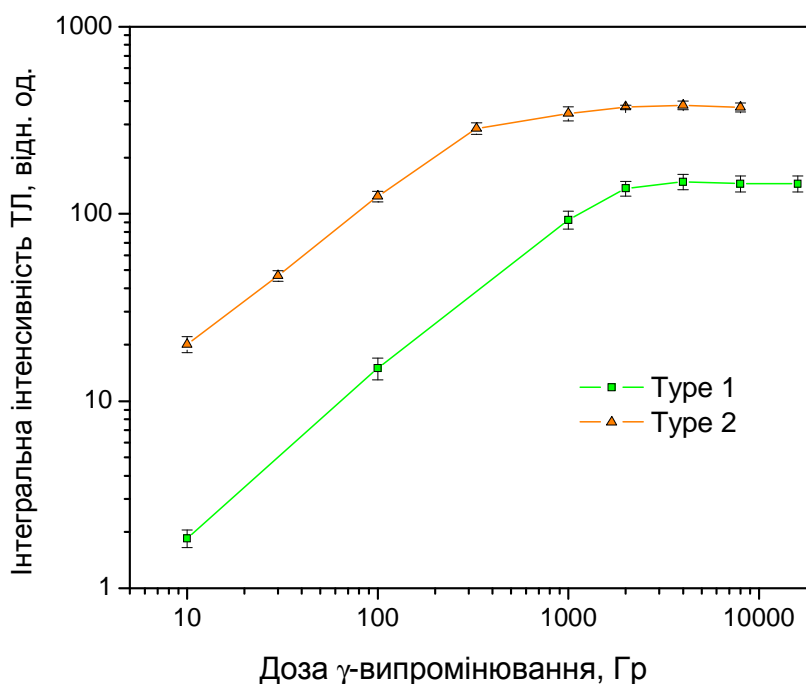


Рис. 4.34. Дозові залежності детекторів 1-го та 2-го типів, отримані відповідно на кристалах В15 та В17 для γ -опромінення з джерела ^{60}Co .

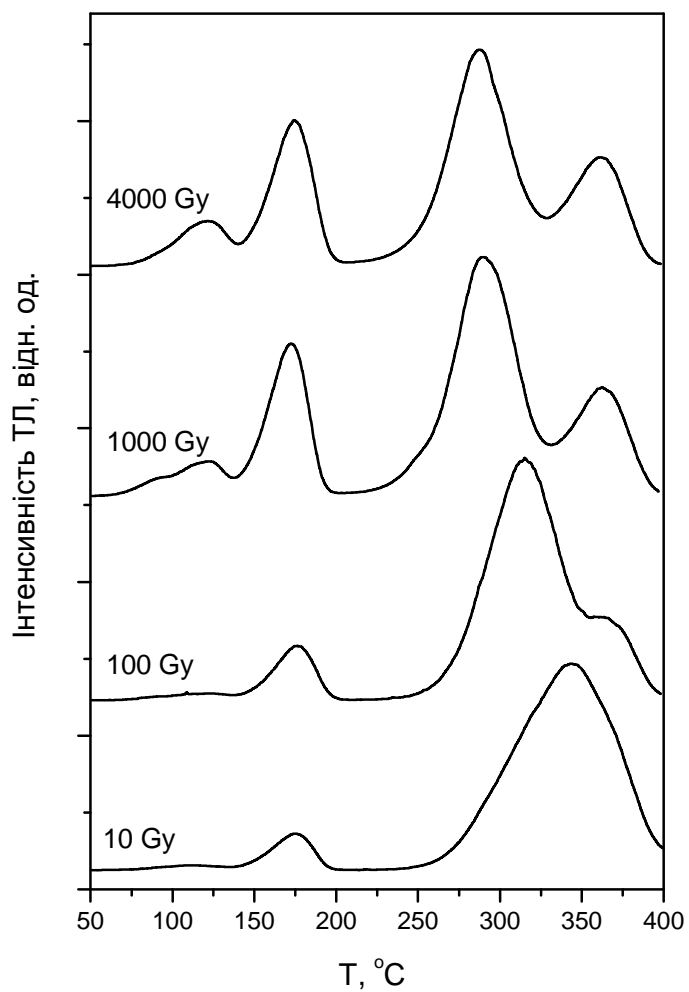


Рис. 4.35. Залежність форми кривої термовисвічування від поглинутої дози γ -опромінення для кристала В17. Оптична реєстрація при 640 нм, швидкість нагрівання 0.4 град/с.

Залежність від дози (флюенсу) опромінення, отримана для детекторів 1-го типу в результаті їх опромінення потоком заряджених частинок, зокрема протонів з енергією 1.8 MeV, представлено на рис. 4.36. Як видно з рисунка, насичення сигналу ТЛ у піці при 200 °С при такому опроміненні спостерігається при флюенсах вище декількох 10^{10} см^{-2} . При цьому в області насичення при флюенсах опромінення вище 10^{11} см^{-2} спостерігається помітне зменшення сигналу ТЛ, що зумовлене по всій імовірності утворенням у матеріалі детектора радіаційних дефектів зміщення за ударним механізмом, як це описано наприклад в роботах [232, 233].

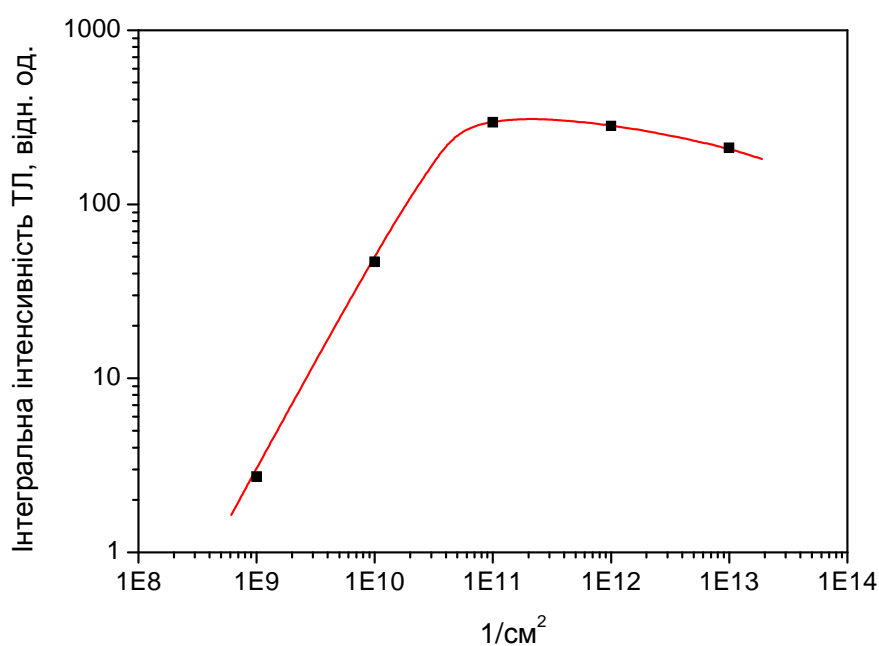


Рис. 4.36. Дозова залежність детекторів 1-го типу (кристал В22), отримана для потоку протонів (H^+) з енергією 1.8 MeV.

4.6.7. Залежність чутливості від потужності дози

На рис. 4.37 представлено залежність величини сигналу ТЛ детекторів 1-го типу після їхнього опромінення рентгенівським випромінюванням з джерела типу LINAC ($U = 6$ МВ) до величини поглинутої дози $D = 1$ Гр, яка була отримана протягом часу опромінення від 6 до 266 секунд, що відповідає діапазону потужності дози близько від 0.0038 до 0.16 Гр/с (0.014–0.6 кГр/год). Як видно з рисунка, вимірювана світлосума у досліджуваному діапазоні в межах повторюваності вимірювання не залежить від потужності дози випромінювання.

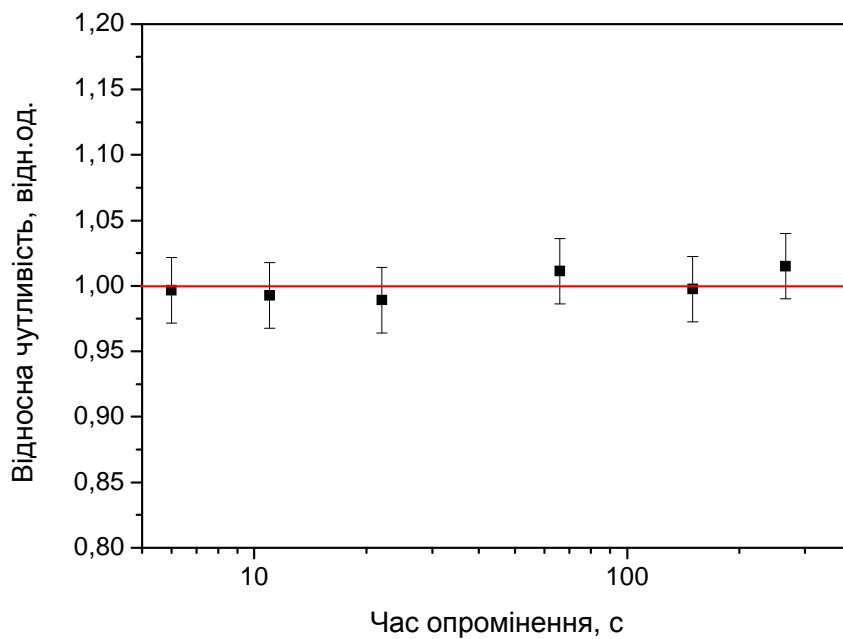


Рис. 4.37. Залежність величини вимірюваного сигналу ТЛ від потужності дози фотонного випромінювання ($E \sim 2$ МеВ, $D = 1$ Гр), отримана для детекторів 1-го типу (кристал В31).

4.6.8. Вплив швидкості нагрівання на вимірюваний сигнал

Як було показано в частині 3.5.1, інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{2+} при рентгенівському збудженні не залежить від температури у діапазоні від кімнатної до щонайменше 300 °С. Це означає, що інтегральна інтенсивність піка ТЛ в околі 200 °С не повинна залежати від швидкості нагрівання зразка в процесі запису кривої термовисвічування. Для перевірки цього факту були проведені вимірювання термовисвічування детекторів 1-го типу при різних швидкостях його лінійного нагрівання, результати яких представлено на рис. 4.38 та 4.39. Як видно із цих рисунків, при збільшенні швидкості нагрівання від 0.1 до 10 град/с положення максимуму основного піка ТЛ зміщується від 175 до близько 270 °С при цьому вимірювана світлосума у цьому піці ТЛ відхиляється не більше ніж на 5 %.

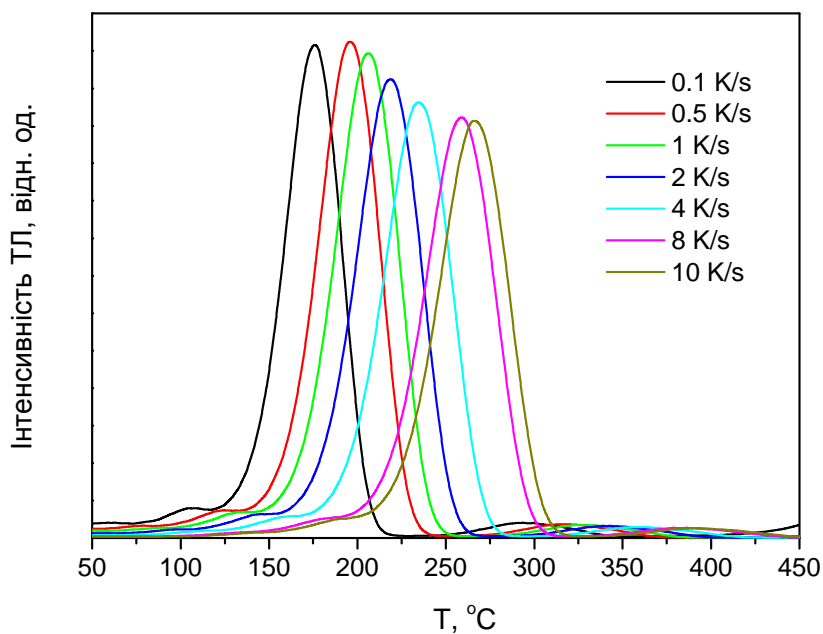


Рис. 4.38. Залежність кривої термовисвічування від швидкості нагрівання детекторів 1-го типу (кристал В31), отримана після β -опромінення ($^{90}Sr/^{90}Y$, $D = 2$ Гр).

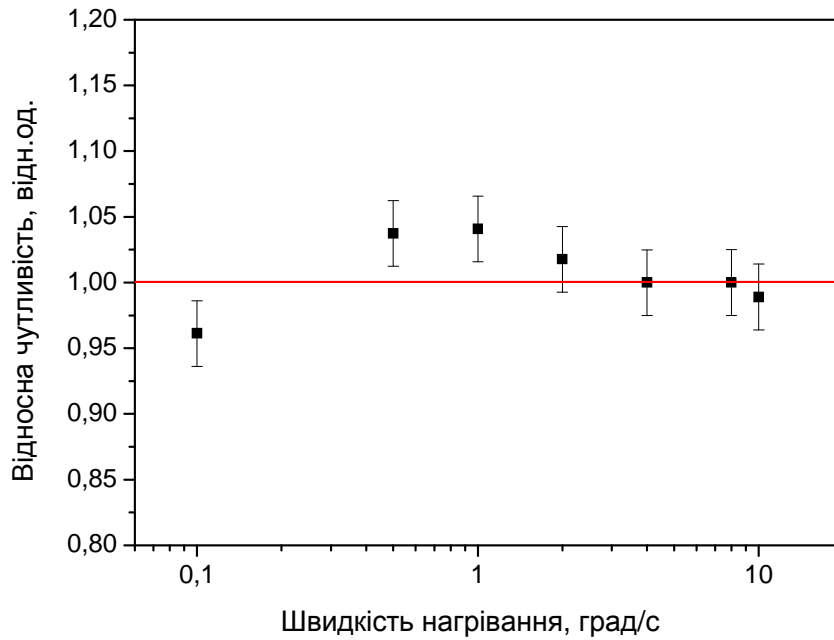


Рис. 4.39. Залежність величини інтегрального сигналу ТЛ від швидкості нагрівання, отримана для детекторів 1-го типу (кристал В31) після їхнього β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 2$ Гр).

Таким чином можна стверджувати, що для детекторів 1-го типу вимірюваний сигнал ТЛ не залежить від швидкості нагрівання (зчитування) детекторів щонайменше до 10 град/с.

4.6.9. Енергетична залежність

Енергетичні залежності чутливості до фотонного випромінювання окремих оксидних матеріалів товщиною 1 мм, розраховані методом Монте-Карло як загальна поглинута енергія (в Дж/кг на один фотон) нормована на повітряну керму, представлено на рис. 4.40 [255, 256]. Припускаючи, що світлосума ТЛ-детектора є прямопропорційною до енергії, поглинутої матеріалом детектора, наведені залежності можна інтерпретувати як залежності відносної чутливості ТЛ-детекторів від енергії фотонного випромінювання. Слід відзначити, що представлені на рис. 4.39 енергетичні залежності для матеріалів детекторів, таких як Al_2O_3 чи BeO , відповідають відомим із літератури залежностям (див. наприклад [234]).

Як видно з рисунка 4.40, оксиди на основі Ітрію повинні володіти максимальною чутливістю до випромінювання з енергією в околі 55 кеВ, яка згідно з розрахунками складає близько 38, 40, 46 та 48 відповідно для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_5\text{O}_9$ та Y_2O_3 , що корелює із ефективним атомним номером цих матеріалів (див. таблицю 1.4).

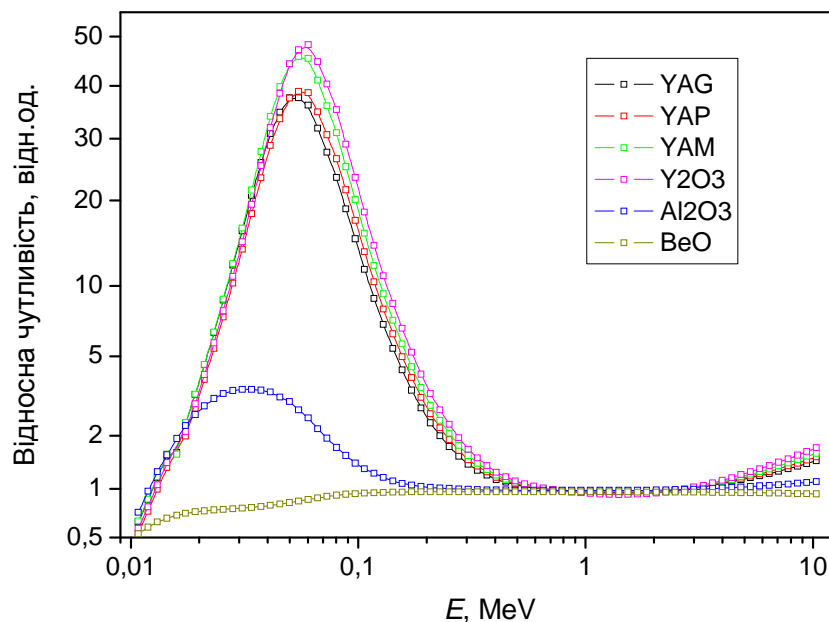


Рис. 4.40. Енергетична залежність чутливості окремих матеріалів ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_5\text{O}_9$, Y_2O_3 , Al_2O_3 , BeO) до фотонного опромінення, розрахована по відношенню до сухого повітря (див. також рис. 1.2).

Експериментальні значення відносної чутливості досліджуваних монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, отримані для різних джерел фотонного випромінювання, представлено в таблиці 4.1. На рисунку 4.41 для порівняння представлено ці експериментальні значення поряд із теоретичною залежністю, розрахованою для кристала YAlO_3 методом Монте-Карло.

Таблиця 4.1.

Експериментально отримані значення відносної чутливості монокристалічних ТЛ-детекторів із кристала В28 до різних видів фотонного випромінювання.

Тип, джерело та ефективна енергія випромінювання	Відносна чутливість
γ -, ^{60}Co ($E = 1.25 \text{ MeV}$)	1.0 ± 0.04
γ -, ^{131}Cs ($E \sim 30 \text{ keV}$)	7.9 ± 0.4
X-, $U = 220 \text{ кВ}$ ($E \sim 80 \text{ keV}$)	24.5 ± 1.5
γ -, ^{192}Ir ($E \sim 380 \text{ keV}$)	1.55 ± 0.05
γ -, ^{137}Cs ($E = 662 \text{ keV}$)	1.07 ± 0.07
X-, LINAC, $U = 5 \text{ MB}$ ($E \sim 1.7 \text{ MeV}$)	0.99 ± 0.04
X-, LINAC, $U = 10 \text{ MB}$ ($E \sim 3.3 \text{ MeV}$)	0.96 ± 0.04
X-, LINAC, $U = 15 \text{ MB}$ ($E \sim 5 \text{ MeV}$)	1.01 ± 0.04

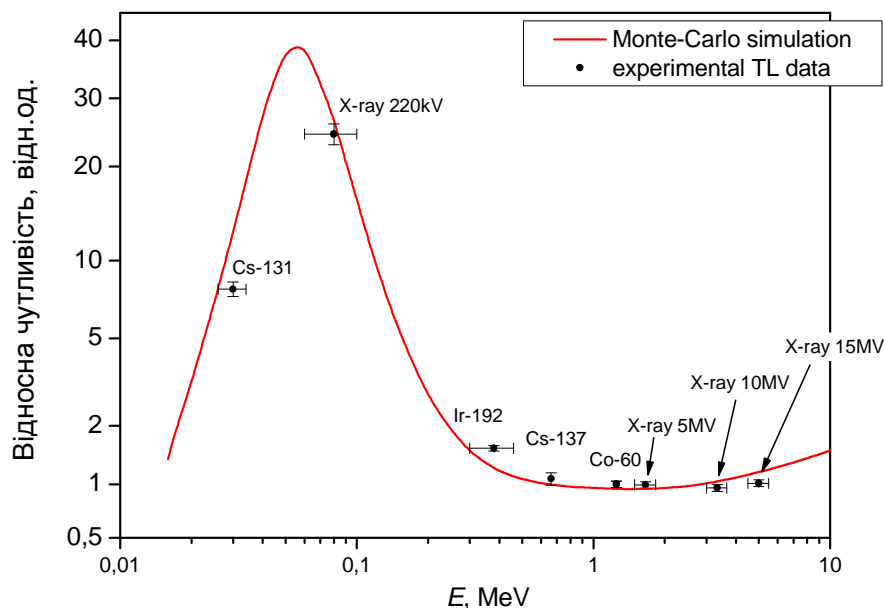


Рис. 4.41. Експериментальні значення чутливості детекторів 1-го типу (кристал В28) до фотонного опромінення різної енергії відносно чутливості до ^{60}Co (середня енергія 1.25 MeV), отримані для дози опромінення $D = 2$ Гр. Розрахована енергетична залежність для чистого YAlO_3 представлена неперервною лінією.

Як видно з таблиці 4.1 та рисунка 4.41, при енергії фотонного випромінювання ≥ 1 MeV відносна чутливість детекторів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ є практично незмінною, тоді як при зменшенні енергії випромінювання нижче 1 MeV, відносна чутливість помітно зростає, що добре узгоджується із розрахованою залежністю, і, наприклад, для рентгенівського випромінювання із ефективною енергією 80 keV складає близько 25 відносно ^{60}Co .

Суттєва енергетична залежність чутливості детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ (близько 40 для 55 keV/ ^{60}Co), що зумовлена порівняно високим ефективним атомним номером матеріалу ($Z_{\text{eff}} = 31.4$), у поєднанні із високою відносною чутливістю (до 40 відносно TLD-100) та широким діапазоном лінійності дозової залежності вказує на потенційну придатність

цих детекторів для дозиметричних задач, пов'язаних із визначенням якості (ефективної енергії) іонізуючих випромінювань. Для цих задач доцільним є використання детекторів на основі $YAlO_3:Mn$ у поєднанні з матеріалами із низьким ефективним атомним номером, такими як BeO чи LiF , а також використання фільтрування енергетично спектру разом із детекторами $YAlO_3:Mn$.

Для ілюстрації можливості фільтрування низькоенергетичної частини спектра іонізуючого випромінювання, на рис. 4.41 представлено розраховані енергетичні залежності чутливості детекторів на основі Y_2O_3 захищених пластиною олова товщиною від 1 до 5 мм [255, 256]. Як видно з рисунка, використання відповідних фільтрів дає змогу практично повністю виключити вплив випромінювання з енергією від 10 до 100 кеВ.

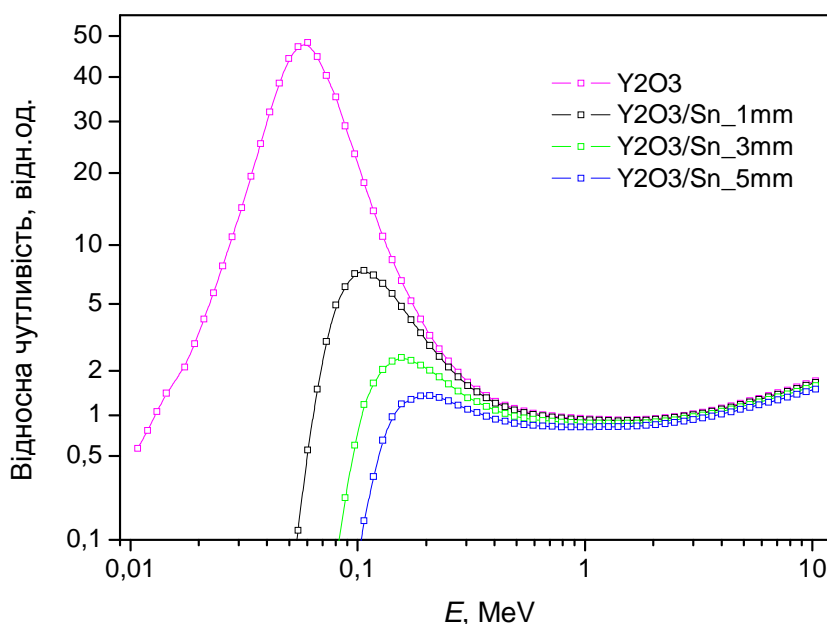


Рис. 4.42. Розрахована відносна чутливість оксиду ітрію (Y_2O_3) до фотонного опромінення при використанні олов'яного (Sn) фільтра товщиною від 1 до 5 мм.

На рис. 4.43 представлено експериментальну енергетичну залежність чутливості детекторів при опроміненні потоком заряджених частинок, зокрема протонів, отриману для детекторів 1-го типу (кристал В22), що мали стандартну товщину 1 мм. Як видно з рисунка, ТЛ-сигнал досліджуваних детекторів монотонно зростає на два порядки із збільшенням енергії протонів від 250 кеВ до 2 МеВ. Такий характер залежності від енергії опромінення, який суттєво відрізняється від представленої вище залежності для фотонного опромінення у цьому ж діапазоні енергій, зумовлений у першу чергу суттєво меншою глибиною проникнення корпускулярного випромінювання порівняно із фотонним випромінюванням тієї самої енергії.

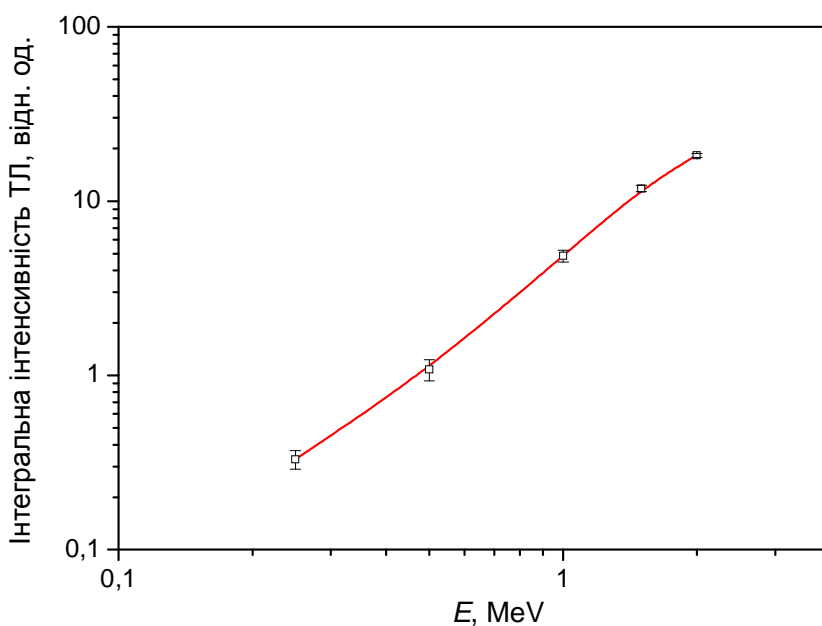


Рис. 4.43. Енергетична залежність детекторів 1-го типу (кристал В22), отримана для потоку протонів (H^+) із флюенсом $\Phi = 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Спостережувана залежність чутливості детекторів $YAlO_3:Mn$ від енергії протонів принципово узгоджується із експериментальними та теоретичними даними для інших кристалофосфорів при їх опроміненні важкими зарядженими частинками (див. наприклад [123, 124, 130, 131]),

проте амплітуда зміни чутливості детекторів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ перевищує значення відомі наприклад для $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ при опроміненні протонами (див. [123, 130]), що зумовлено суттєво більшим ефективним атомним номером досліджуваного матеріалу.

4.6.10. Оптична стимуляція

Як було показано в частині 3.5.2, для оптичної стимуляції детекторів 1-го типу оптимальним є світло з довжиною хвилі 450–500 нм. На рис. 4.44–4.46 представлено криві ОСЛ, записані в режимі неперервної оптичної стимуляції монохроматичним світлом $\lambda = 450$ нм потужністю декілька мВт. Як видно з рис. 4.44, серед монокристалічних зразків, спів-легованих Кремнієм, найвищу інтенсивність сигналу ОСЛ при однакових умовах експерименту мають детектори із кристала В16. Детектори із кристала В31, що володіє найвищою серед досліджуваних кристалів інтенсивністю ТСЛ, демонструють майже у 6 разів вищу інтенсивність сигналу ОСЛ ніж детектори із кристала В16, що узгоджується із співвідношенням інтенсивностей жовто-зеленого термовисвічування цих кристалів (див. таблицю 2.1).

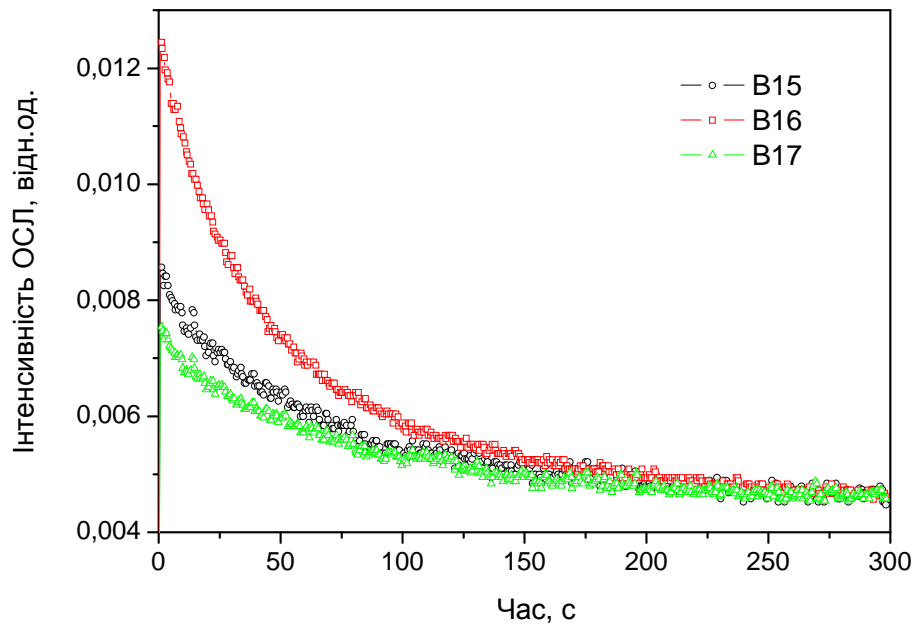


Рис. 4.44. Криві *CW*-ОСЛ детекторів 1-го типу (кристали В15, В16 та В17) після їх опромінення рентгенівською мікрофокусною трубкою ($U = 45$ кВ, $I = 0.3$ мА) протягом 15 хвилин. Довжина хвилі стимуляції $\lambda = 450$ нм, довжина хвилі реєстрації $\lambda = 530$ нм.

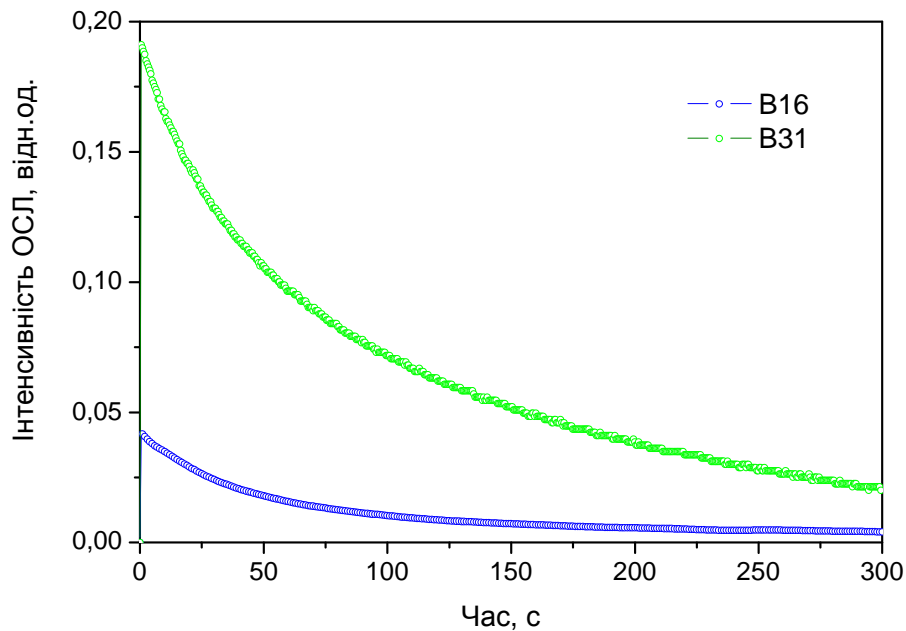


Рис. 4.45. Криві *CW*-ОСЛ детекторів 1-го типу (кристали В16 та В31) після їх опромінення рентгенівською мікрофокусною трубкою ($U = 45$ кВ, $I = 0.3$ мА) протягом 30 хвилин. Довжина хвилі стимуляції $\lambda = 450$ нм, довжина хвилі реєстрації $\lambda = 530$ нм.

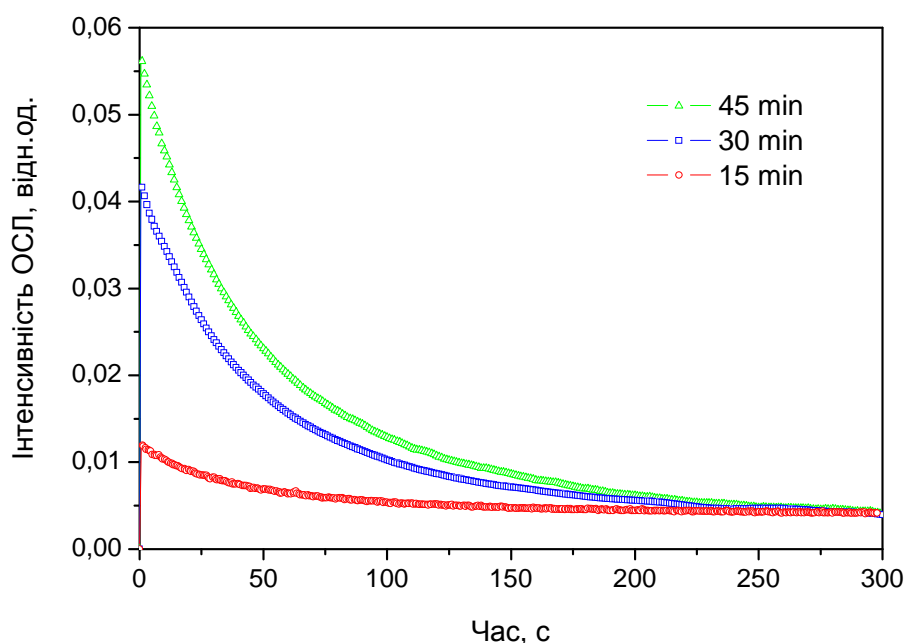


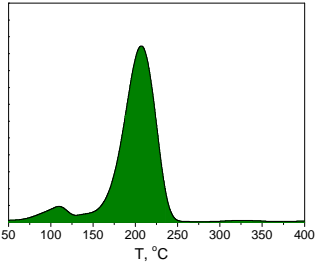
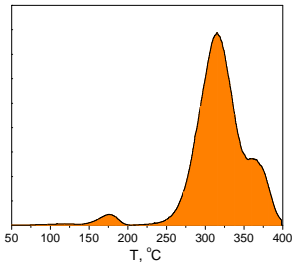
Рис. 4.46. Криві *CW*-ОСЛ детекторів 1-го типу (кристал В16) після його опромінення рентгенівською мікрофокусною трубкою ($U = 45$ кВ, $I = 0.3$ мА) протягом 15, 30 та 45 хвилин. Довжина хвилі стимуляції $\lambda = 450$ нм, довжина хвилі реєстрації $\lambda = 530$ нм.

Результати, що представлені на рис. 4.31, вказують на принципову можливість «комбінованого» зчитування детекторів, тобто, спершу ОСЛ-зчитування з реєстрацією на 530 нм, а потім ТЛ-зчитування піка ТЛ в околі 350 °С з реєстрацією на 640 нм.

4.6.11. Основні (зведені) характеристики детекторів

Таблиця 4.2.

Основні дозиметричні характеристики досліджуваних ТЛ-детекторів на основі монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$.

		
	1-тип	2-тип
Матеріал	Монокристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn},\text{Si}$ або $\text{YAlO}_3:\text{Mn},\text{Hf}$	
Густина, г/см^3	5.36	
Ефективний атомний номер (Z_{eff})	31.4	
Положення максимуму оптичного випромінювання, нм	530	600-800
Максимальна чутливість до ^{60}Co (відносно TLD-100)	40	10
Положення основн. піка ТЛ, $^{\circ}\text{C}$	200	350
Енергетична залежність чутливості (55 кеВ/ ^{60}Co)	~40	
Поріг реєстрації, мкГр	3	
Діапазон лінійності, Гр	$3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^3$	до $0.3 \cdot 10^3$
Залежність чутливості від потужності дози (0.01–0.6 кГр/год)	Відсутня	
Залежність чутливості від швидкості нагрівання (0.1–10 град/с)	Відсутня	
Повторюваність вимірювань, %	≤ 2	
Відхилення значень чутливості у партії детекторів, %	≤ 5	
Термічний фединг (в темноті за кімнатної температури), %/рік	≤ 20	≤ 5
Вплив денного світла на фединг	Сильний, можливе ОСЛ-зчитування	Відсутній
Кількість циклів використання	Необмежена	
Інше	Висока радіаційна, температурна та хімічна стійкість матеріалу	

4.6. Висновки до розділу

Проведені дослідження дозволили сформулювати ряд технологічних вимог до умов вирощування монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ методом Чохральського з метою отримання матеріалу придатного до застосування у люмінесцентній дозиметрії іонізуючого випромінювання.

По-перше, показано, що використання в якості легуючої компоненти оксиду MnO на противагу оксиду MnO_2 дозволяє суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалах $YAlO_3:Mn$. При цьому, для отримання максимальної інтенсивності термолюмінесценції іонів Mn^{2+} , оптимальною є їхня концентрація, що відповідає 0.05 ат.% (по відношенню до іонів Ітрію) у шихті вихідного кристала.

По-друге, показано, що використання для вирощування кристалів $YAlO_3:Mn$ шихти збагаченої Ітрієм (до 4 мол.% по відношенню до Алюмінію) може бути використане як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування кристалів у піці ТЛ поблизу 200 °С.

По-третє, показано, що додаткове легування досліджуваних кристалів іонами Гафнію (Hf^{4+}) дає можливість суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалі, так, що люмінесцентний сигнал іонів Mn^{4+} стає непомітним на фоні люмінесценції іонів Cr^{3+} , які присутні в досліджуваних кристалах $YAlO_3$ в якості неконтрольованої домішки.

Також підтверджено, що попередній високотемпературний відпал кристалів $YAlO_3:Mn$ в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі, дає змогу помітно збільшити загальну інтенсивність термовисвічування (як іонів Mn^{2+} так й іонів Mn^{4+}) у піці ТЛ поблизу 200 °С. Тоді як відпал у відновлювальному середовищі, зокрема у водні, навпаки, призводить до зменшення інтенсивності термовисвічування у цьому піці ТЛ, а також до збільшення інтенсивності термовисвічування іонів Mn^{2+} у низькотемпературному піці ТЛ поблизу 100 °С.

Використання згаданих технологічних прийомів дало змогу отримати монокристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ із високою ефективністю термовисвічування у жовто-зеленій ділянці спектра ($\lambda \sim 530$ нм) з основним піком ТЛ поблизу 200°C або свіченням оранжевого кольору ($\lambda = 600\text{--}800$) у високотемпературному піці ТЛ поблизу 350°C .

У результаті проведених досліджень визначено основні дозиметричні характеристики термолюмінесцентних детекторів на основі кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для обох піків термовисвічування – поблизу 200 та 350°C . Зокрема, визначено такі параметри як чутливість, повторюваність вимірюваного сигналу, термічний фединг, вплив денного світла на вимірюваний сигнал, дозову та енергетичну залежності для фотонного випромінювання, вплив потужності дози на вимірюваний сигнал тощо.

Показано, що основними особливостями досліджуваних детекторів на основі монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ є порівняно високий ефективний атомний номер матеріалу детектора ($Z_{\text{eff}} = 31.4$), що зумовлює суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання, зокрема збільшення чутливості до 40 разів для фотонного випромінювання з енергією 55 кеВ по відношенню до ^{60}Co , висока чутливість до дії іонізуючого випромінювання (до 40 по відношенню до TLD-100 для ^{60}Co) і як наслідок низький поріг реєстрації (3 мкГр для піка ТЛ поблизу 200°C), широкий інтервал лінійності дозової залежності для γ -випромінювання (до 2 кГр), оптичне випромінювання у видимій ділянці спектра (в околі 530 або 640 нм), можливість ОСЛ-зчитування (для піка ТЛ поблизу 200°C), термічний фединг, що не перевищує 20 %/рік (для піка 200°C) або 5 %/рік (для піка 350°C), відсутність залежності чутливості від потужності дози у діапазоні щонайменше 0.01–0.6 кГр/год, висока температурна та хімічна стійкість матеріалу, що у свою чергу не вимагає жодних спеціальних умов зчитування, таких як нейтральна газова атмосфера, періодична сушка або

термічна обробка матеріалу для підтримування його стабільної чутливості, висока радіаційна стійкість матеріалу тощо.

З огляду на люмінесцентні та температурні параметри досліджуваних детекторів, вони можуть використовуватись у більшості поширених термолюмінесцентних дозиметричних систем імпортного, у тому числі російського (радянського) виробництва, для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз опромінення а також задач пов'язаних із визначенням якості іонізуючого випромінювання. Детектори із високотемпературним піком ТЛ поблизу 350 °С можуть представляти інтерес для задач дозиметрії в умовах підвищених температур навколишнього середовища.

РОЗДІЛ 5

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ З ТОЧКИ ЗОРУ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

У цьому розділі представлено результати дослідження, у першу чергу люмінесцентних властивостей, нанопорошків та кераміки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, синтезованих різними методами, включаючи метод золь–гель (метод Печіні), високотемпературний твердофазний синтез та метод спалювання розчину, з метою пошуку і оптимізації простої та доступної технології отримання порошків та кераміки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ придатних для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Представлено також окремі результати порівняльних досліджень кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для детектування та дозиметрії різних видів (γ -, β - та α -) іонізуючих випромінювань.

Основні результати досліджень, які представлені у цьому розділі, опубліковані в роботах [182-185, 196, 235-254].

5.1. Нанопорошки $YAlO_3:Mn$, отримані методом золь–гель, та кераміка на їхній основі

5.5.1. Фазовий склад та морфологія

Фазовий склад усіх досліджуваних зразків, отриманих методом золь–гель (див. таблицю 2.4), перевірявся методом рентгенофазового аналізу. Для прикладу окремі дифрактограми досліджуваних порошоків представлено на рис. 2.1. Фазовий аналіз свідчить, що зразки із стехіометричним складом вихідних матеріалів є монофазними зі структурою перовськіту (подібно як зразок S31 на рис. 5.1) або ж містять незначні сліди гранатової фази (як зразок S69). Тоді як зразки, отримані із суміші із надлишком оксиду ітрію по відношенню до стехіометричного складу, містять помітну кількість моноклінної фази (подібно як зразок S30 на рис. 5.1). Результати фазового аналізу наведено також в таблиці 2.4.

Для монофазних зразків порошоків S31 та S33 середній розмір кристалітів, визначений за методом Шеррера, становив відповідно 42 та 51 нм.

Розмір та морфологія кристалітів порошкових та керамічних зразків досліджувались безпосередньо методом скануючої електронної мікроскопії. Типові результати цих досліджень представлено на рис. 5.2. Як видно із представлених зображень, зразки порошоків представляють собою частково агломеровані кристаліти заокруглених форм розміром від 0.1 до 1.0 мкм. Тоді як керамічні зразки, виготовлені із цих порошоків, мають значно більш неоднорідні розміри кристалітів. Так керамічні зразки представляють собою суміш відносно малих (розміром близько 0.1 мкм) та великих (до 3 мкм) кристалічних зерен. В залежності від вибраного об'єму зразка у ньому можуть домінувати або дрібні або порівняно великі кристалічні зерна. На відміну від порошкових зразків у керамічних зразках кристалічні зерна мають огранену форму і порівняно щільне упакування.

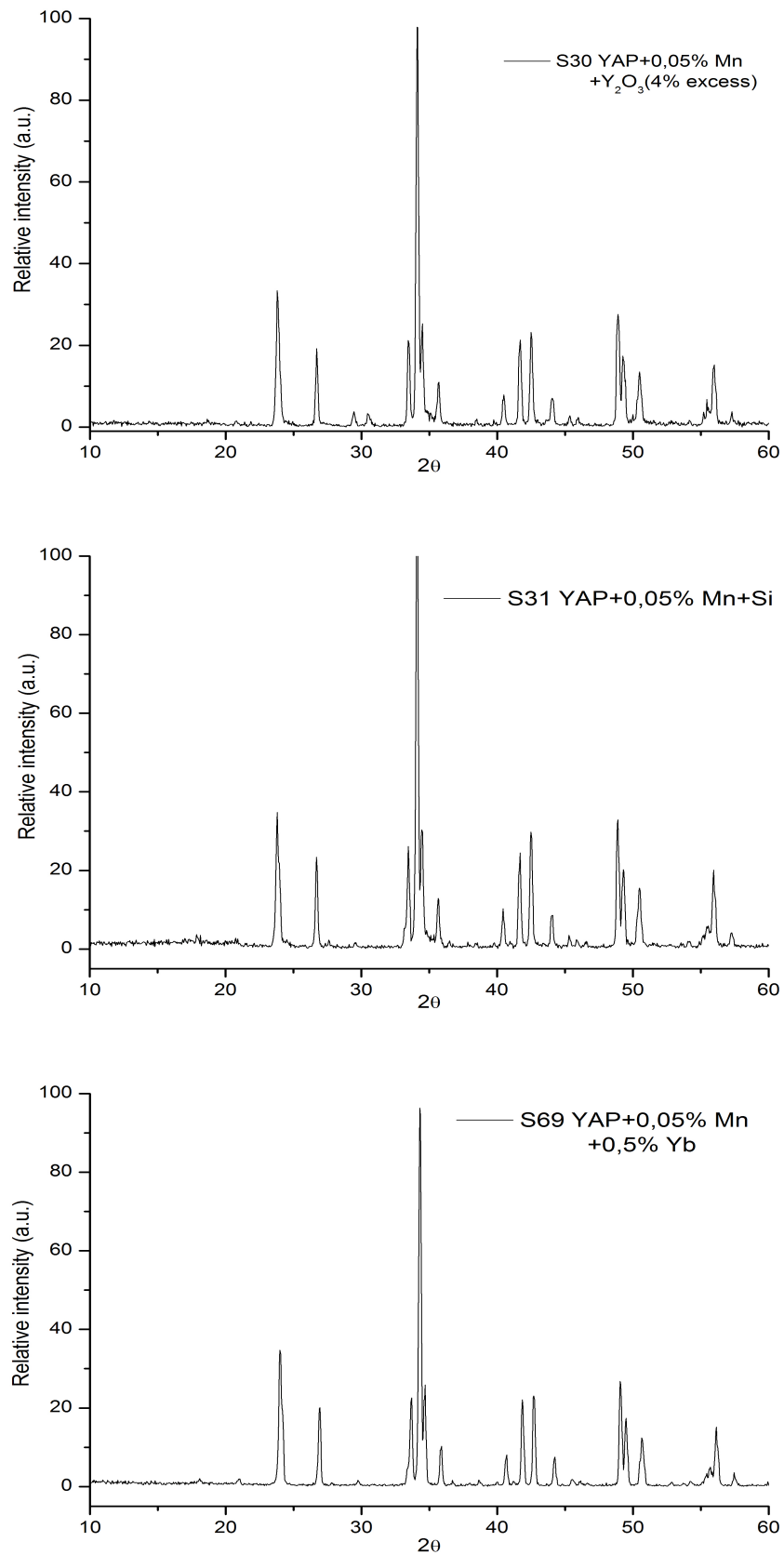


Рис. 5.1. Фрагменти рентгенівських дифрактограм зразків порошоків S30 (a), S31 (b) та S69 (c).

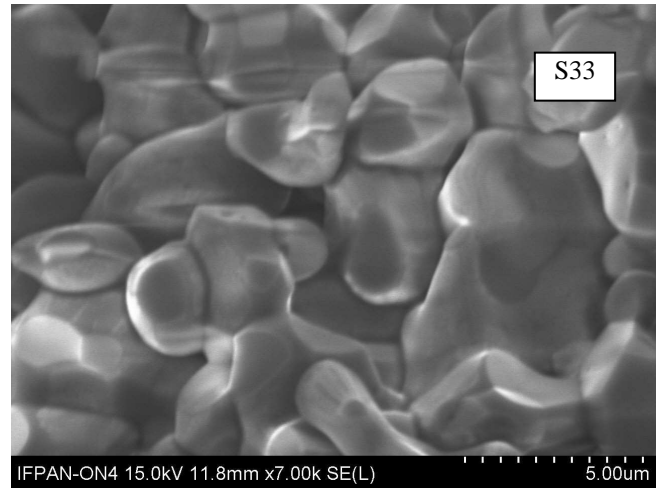
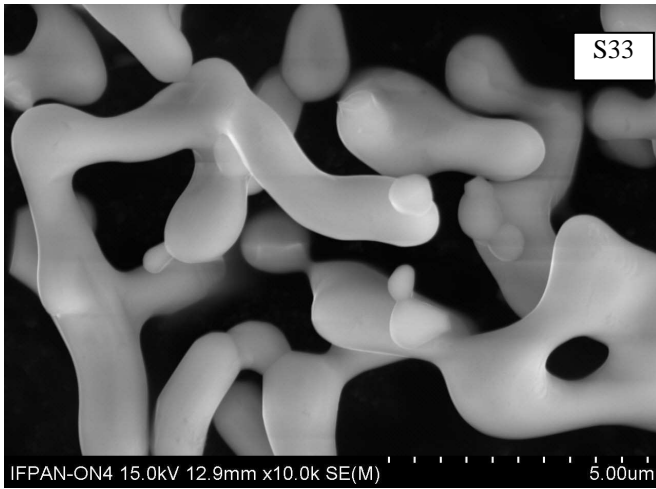
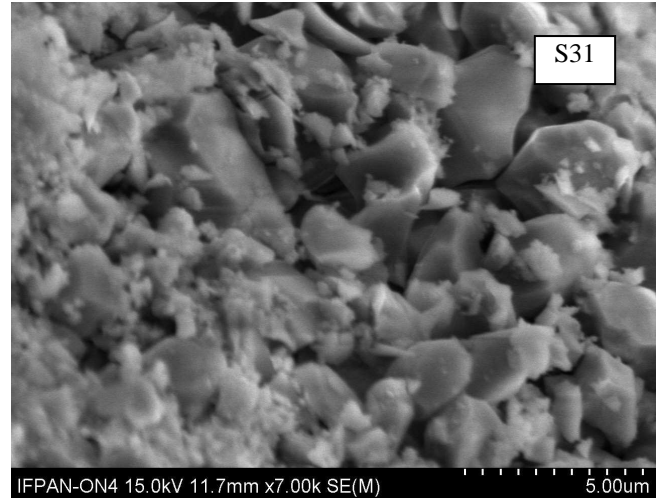
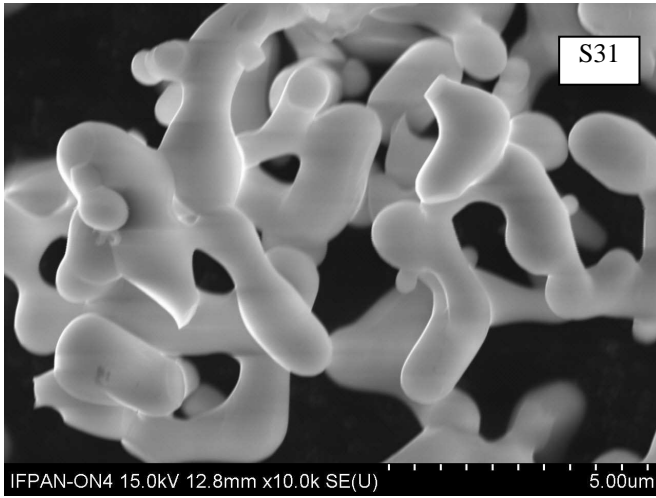


Рис. 5.2. Зображення, одержані методом скануючої електронної мікроскопії, для порошкових (зліва) та керамічних (справа) зразків S31 та S33.

5.1.2. Люмінесцентні властивості

Результати вимірювання фотолюмінесценції керамічних зразків вказують на наявність в усіх досліджуваних зразках іонів Mn^{4+} . Для прикладу на на рис. 5.3 представлено типові спектри фотолюмінесценції та спектри її збудження, отримані для зразків S30...S33. При цьому інтенсивність фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} за однакових умов спостереження суттєво відрізняється для різних зразків – вона зменшується в ряді зразків: S69, S30, S31, S32, S33, S72 та S73.

Нижчу інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{4+} у зразках з концентрацією Марганцю 0.2 % по відношенню до зразків з концентрацією 0.05 % можна пояснити концентраційним гасінням. Тоді як нижча інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{4+} у зразках додатково легованих кремнієм (S31 порівняно з S30, та S33 порівняно з S32) може бути пояснена наявністю в цих зразках іонів Mn^{2+} , подібно як це спостерігалось в монокристалах, одержуваних методом Чохральського, описаних вище. Для підтвердження цього проводились вимірювання рентгенолюмінесценції цих зразків, окремі результати яких представлено на рис. 5.4.

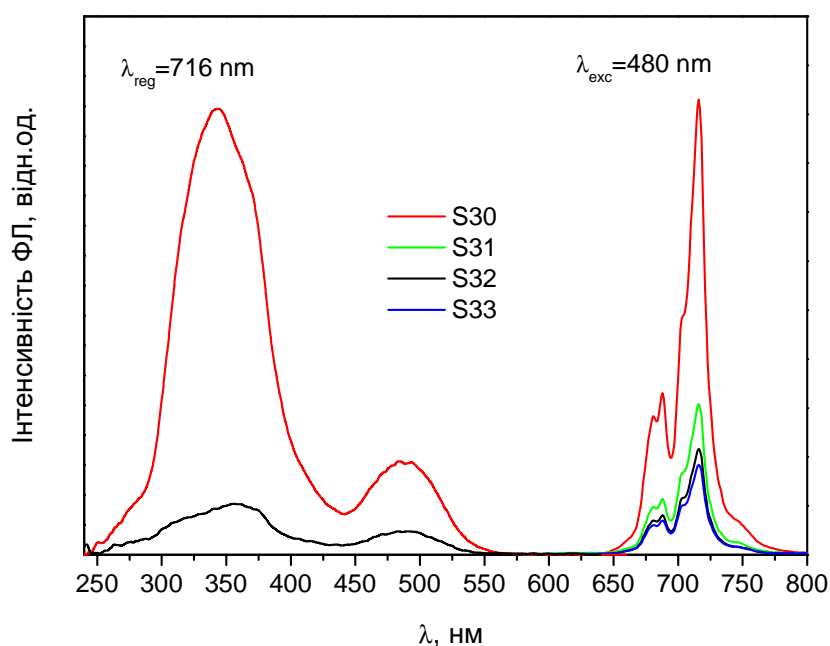


Рис. 5.3. Спектри фотолюмінесценції та спектри її збудження, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків S30...S33.

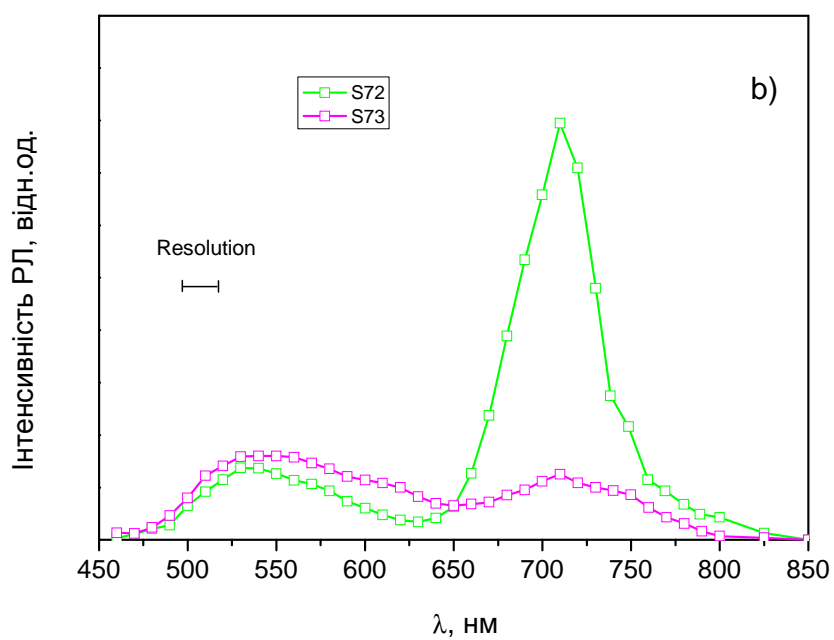
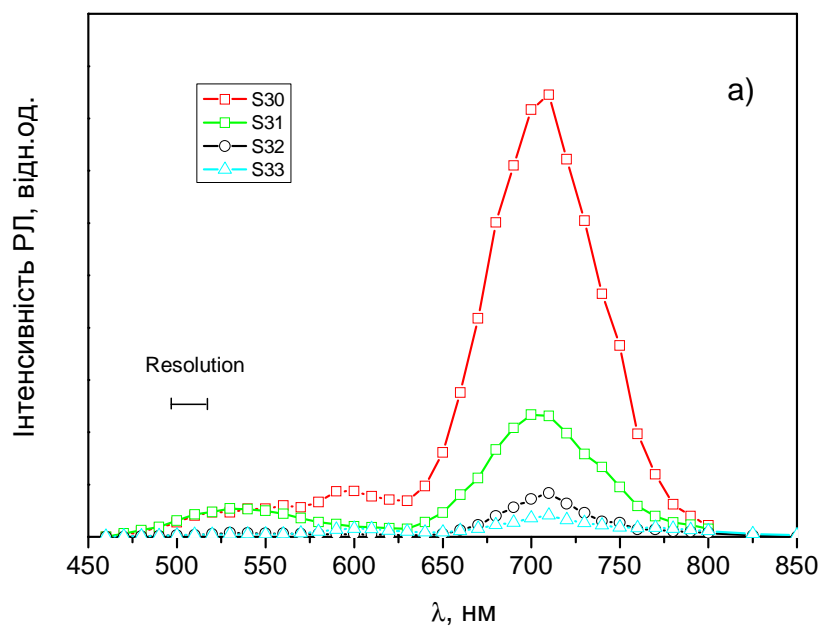


Рис. 5.4. Спектри рентгенолюмінесценції, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків S30...S33 (a) та S72, S73 (b).

Як видно з рис. 5.4, поряд із люмінесценцією іонів Mn^{4+} в околі 710 нм, спостерігається також смуга випромінювання в околі 530 нм, зумовлена іонами Mn^{2+} , а також в окремих зразках смуга в околі 600 нм, що може бути пов'язана з наявністю іонів Mn^{3+} . Інтегральна інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} при рентгенівському збудженні для різних зразків відповідає результатам, одержаним при фотозбудженні. Так найвища інтенсивність випромінювання іонів Mn^{4+} спостерігається для зразка S69, а найнижча – для зразка S73. Тоді як співвідношення інтенсивностей смуг випромінювання Mn^{2+} та Mn^{4+} , навпаки, найвищим є для зразка S73, а найнижчим – для зразків S30 та S69 (див. таблицю 2.4).

Проведені вимірювання термолюмінесценції після γ -опромінення вказують на дуже невелику інтенсивність термовисвічування цих зразків. На рис. 5.5 представлено криві термовисвічування для трьох із досліджуваних зразків (S69, S30 та S31), для котрих вдалось зареєструвати термовисвічування. Для інших же досліджуваних зразків термовисвічування не вдалось зареєструвати взагалі.

Як видно з рис. 5.5, форма кривих термовисвічування відповідає кривим, що спостерігались для монокристалів $YAlO_3:Mn$, описаних вище. Так свічення спостерігається в основному у двох піках з максимумами поблизу 400 та 450 К, а також у значно менш інтенсивному піці поблизу 600 К. Вимірювання кривих термовисвічування із використанням різних крайових оптичних фільтрів вказує на те, що спостережуване термовисвічування відбувається в основному у червоній ділянці спектра в околі 700 нм, тобто за рахунок випромінювання іонів Mn^{4+} .

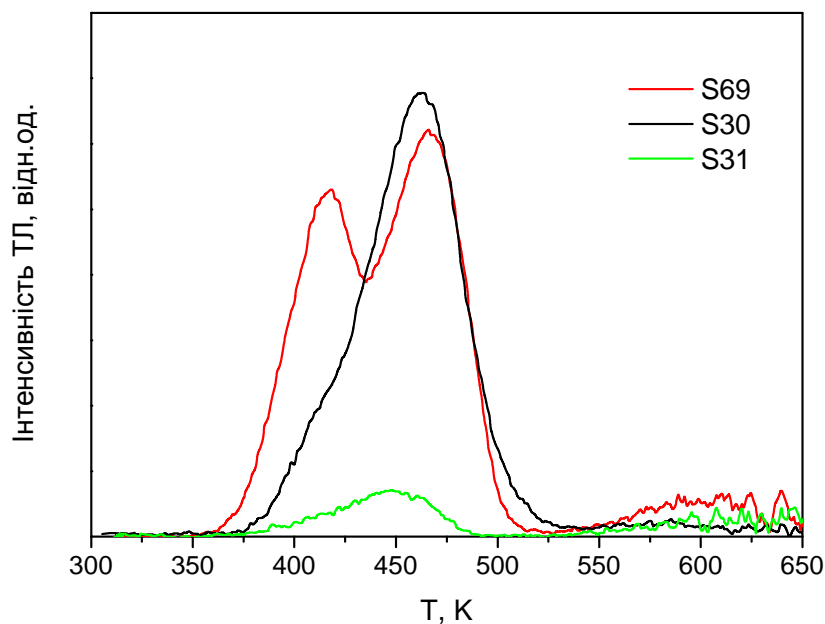


Рис. 5.5. Криві термовисвічування, зареєстровані для керамічних зразків S69, S30 та S31 після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 1$ кГр). Швидкість нагрівання 1 К/с.

Низька інтенсивність термовисвічування полікристалічних матеріалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, синтезованих методом золь–гель, можна пояснити низькою концентрацією у цих матеріалах точкових дефектів – центрів захоплення. Результати отримані на монокристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, які представлені вище, зокрема той факт, що інтенсивність термовисвічування у піках ТЛ поблизу 400 та 450 К суттєво зростає для кристалів, вирощених із шихти з надлишком оксиду ітрію, а також аналіз теоретичних досліджень точкових дефектів у структурі YAlO_3 (див. наприклад [258]), вказує на те, що цими дефектами можуть бути точкові антиструктурні дефекти типу Y_{Al} . Підтвердженням цього можуть служити результати дослідження методом електронного парамагнітного резонансу [259], які вказують на те, що антиструктурні дефекти Y_{Al} виступають у ролі електронних пасток (стають парамагнітними центрами $\text{Y}_{\text{Al}}^{2+}$) та залишаються стабільними за температур вище кімнатної.

Таким чином можна стверджувати, що наявність антиструктурних дефектів Y_{Al} , які виступають у ролі електронних пасток, є однією із необхідних умов отримання інтенсивної термолюмінесценції кристалів $YAlO_3$, зокрема, у піках ТЛ поблизу 400 та 450 К. Іншою необхідною умовою є наявність ефективних центрів іонізації (рекомбінації), якими у нашому випадку є іони Марганцю.

Можна також констатувати, що низькотемпературний синтез методом золь–гель практично не дає можливості отримати ортоалюмінат ітрію із достатньою ефективністю термовисвічування за температур вище кімнатної, що зумовлено високою термодинамічною рівноважністю процесу синтезу і, як наслідок, неможливістю створення антиструктурних дефектів у цьому матеріалі.

5.2. Кераміка $YAlO_3:Mn$, отримана методом високотемпературного твердофазного синтезу

5.2.1. Фазовий склад та морфологія

Фазовий аналіз зразків кераміки серії SS (див. таблицю 2.2) вказує на наявність у цих зразках поряд з основною фазою перовськіту паразитної фази $Y_4Al_2O_9$ (YAM), що в принципі виглядає закономірним з огляду на надлишок оксиду ітрію у досліджуваних зразках. Проте, як видно з рисунка 5.6, кожен наступний повторний процес синтезу приводить до помітного зменшення вмісту паразитної моноклінної фази, що може свідчити про входження надлишкових іонів Ітрію до структури $YAlO_3$.

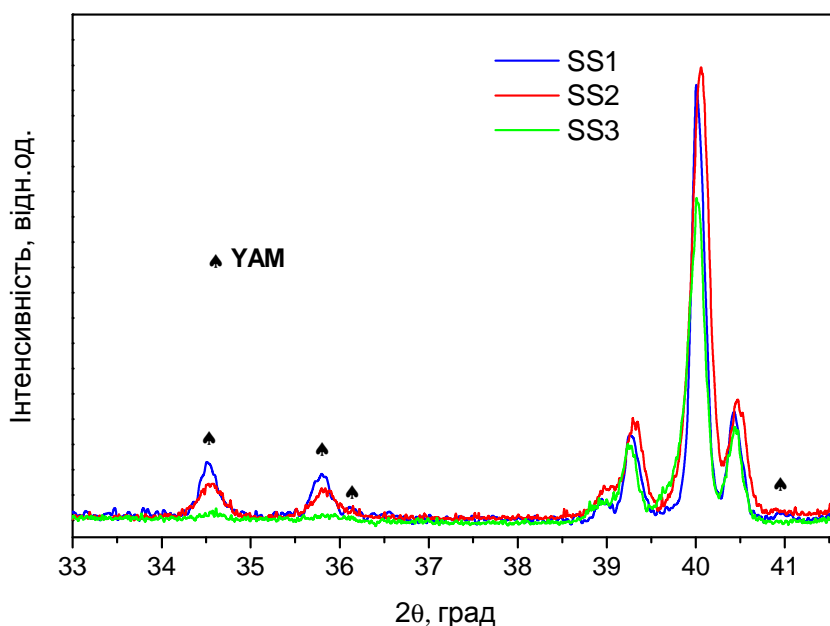


Рис. 5.6. Фрагменти рентгенівських дифрактограм зразків кераміки SS1, SS2 та SS3 (рентгенівська трубка з молібденовим анодом).

Що стосується зразків, спів-легованих Гафнієм (серія SH), рентгенофазовий аналіз вказує на наявність у цих зразках значної кількості паразитних фаз, зокрема YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) та YAM ($Y_4Al_2O_9$), які присутні як у зразку після попереднього синтезу за температури 1300 °C (SH1), так і у зразку після потрійного синтезу за температури 1600 °C (SH2). При цьому зразок SH2 при порівнюваній кількості моноклінної фази містить більшу кількість гранатової фази порівняно зі зразком SH1 (див. рис. 5.7), що може бути зумовлене вищою температурою синтезу зразків SH2 та/або входженням надлишкових іонів Ітрію в структуру $YAlO_3$.

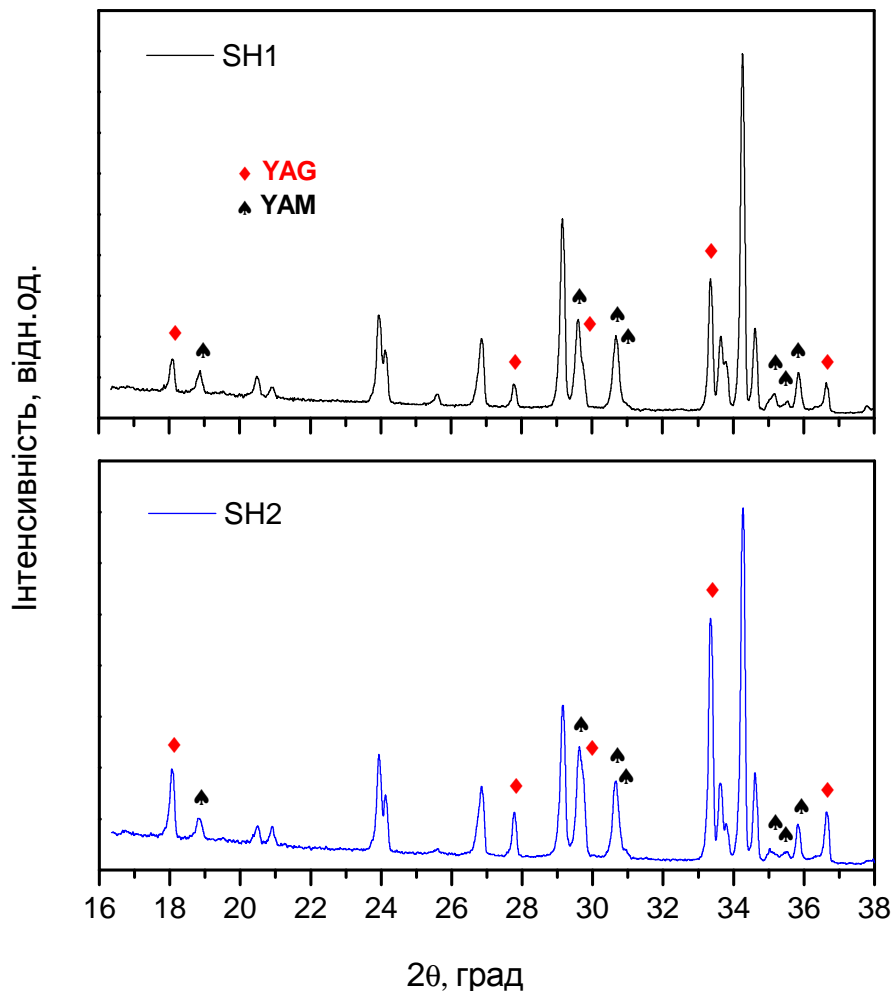
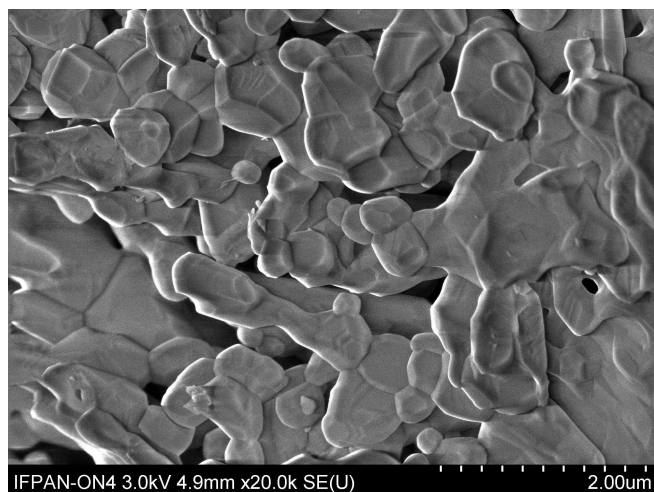
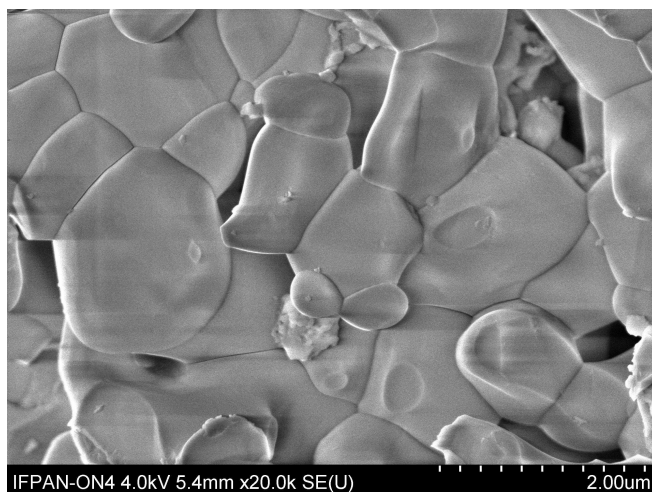


Рис. 5.7. Фрагменти рентгенівських дифрактограм зразків кераміки SH1 та SH2 (рентгенівська трубка з мідним анодом).

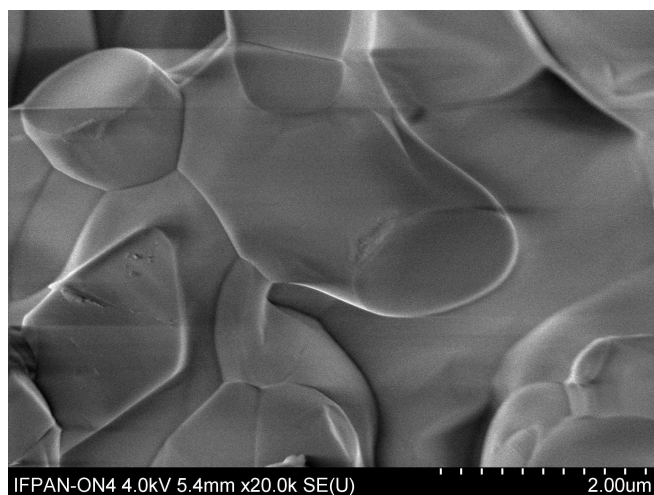
Окремі мікрофотографії досліджуваних керамічних зразків серії SH, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії, представлено на рис. 5.8. Як видно із цих зображень, зразки після попереднього синтезу за температури 1300 °С містять кристаліти розміром до 1 мкм, тоді як у зразках, оброблених за вищої температури, кристаліти мають типовий розмір 2–3 мкм та більш огранену форму.



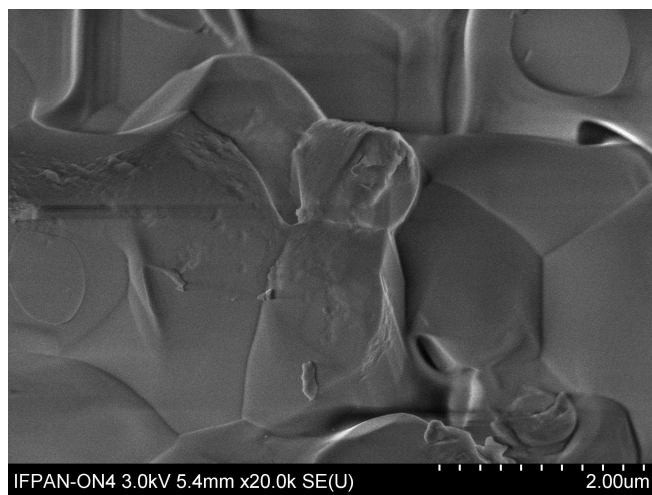
SH1



SH1-1



SH2



SH2-2

Рис. 5.8. Зображення СЕМ, отримані на сколах керамічних зразків SH1, SH1-1, SH2 та SH2-2 (див. таблицю 2.3).

5.2.2. Люмінесцентні властивості

Спектри фотолюмінесценції та спектри її збудження вказують на наявність у досліджуваних керамічних зразках серії SS як іонів Mn^{4+} , так й іонів Mn^{2+} , подібно до монокристалів $YAlO_3:Mn,Hf$ описаних вище. Для прикладу на рис. 5.9 представлено відповідні спектри, отримані для керамічних зразків після потрійного твердофазного синтезу (SS3).

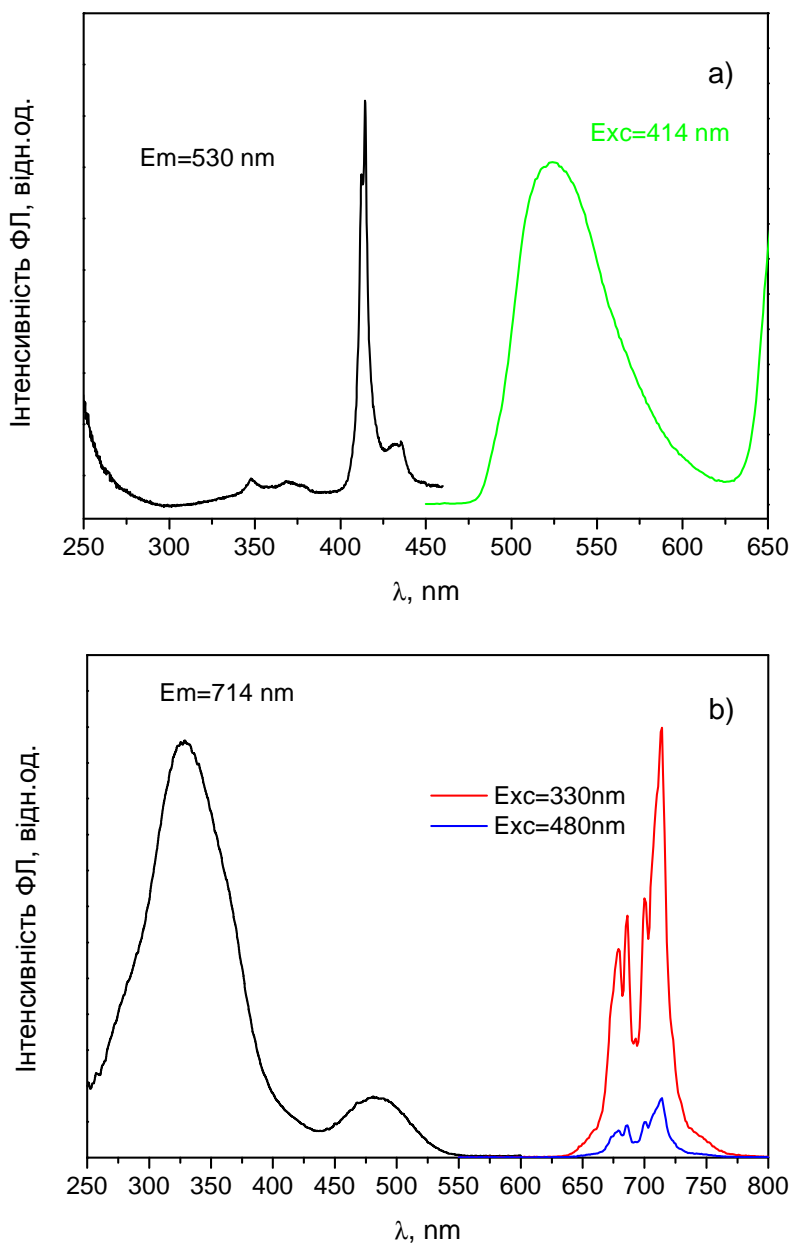


Рис. 5.9. Спектри фотолюмінесценції та спектри збудження фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} (a) та Mn^{4+} (b), зареєстровані для зразка SS3 за кімнатної температури.

Як вказують результати вимірювання рентгенолюмінесценції керамічних зразків серії SS (див. рис. 5.10), співвідношення інтенсивностей випромінювання іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} у цих керамічних зразках є не на користь іонів Mn^{2+} . Низьке співвідношення інтенсивностей свічення іонів Mn^{2+} (поблизу 530 нм) до свічення іонів Mn^{4+} (поблизу 710 нм) у керамічних зразках серії SS підтверджують також дослідження термолюмінесценції цих зразків, представлені нижче.

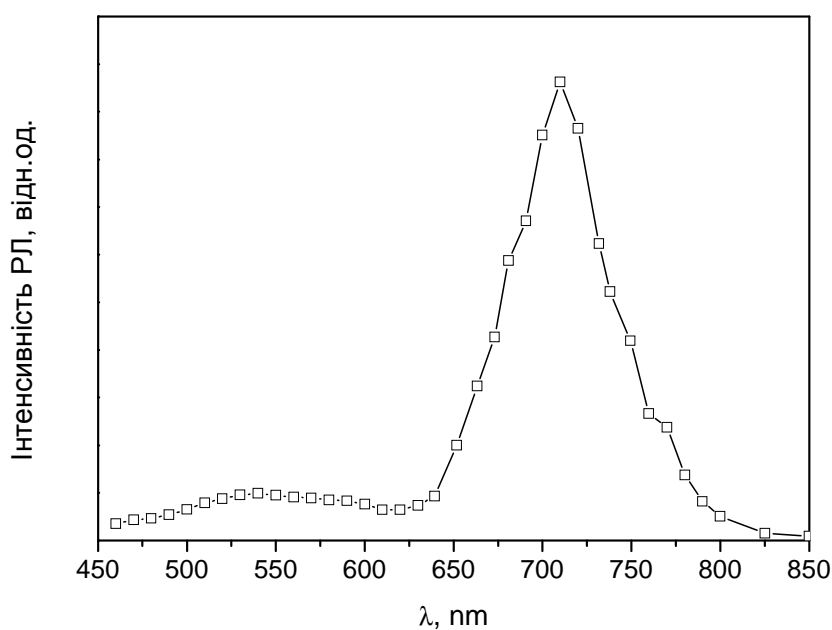


Рис. 5.10. Спектр рентгенолюмінесценції, зареєстрований для зразка SS1 за кімнатної температури.

Як видно з рис. 5.11–5.13, структура кривих термовисвічування досліджуваних керамічних зразків серії SS після γ -опромінення відповідає термовисвічуванню монокристалічних чи керамічних зразків, отриманих методом золь–гель. Зокрема, при лінійному нагріванні зі швидкістю 0.4 K/c спостерігаються три основні піки ТЛ з максимумами поблизу 400, 450 та 570 K. При цьому після кожного повторного процесу синтезу загальна інтенсивність термовисвічування зразків помітно зростає, що корелює із зменшенням вмісту паразитної фази YAM у цих зразках (див табл. 2.1). Це спостереження підтверджує зроблене раніше припущення про те, що принаймні два піки термовисвічування поблизу 400 та 450 K пов'язані із антиструктурними дефектами Y_{Al} , котрі виступають у ролі пасток електронів у структурі $YAlO_3$.

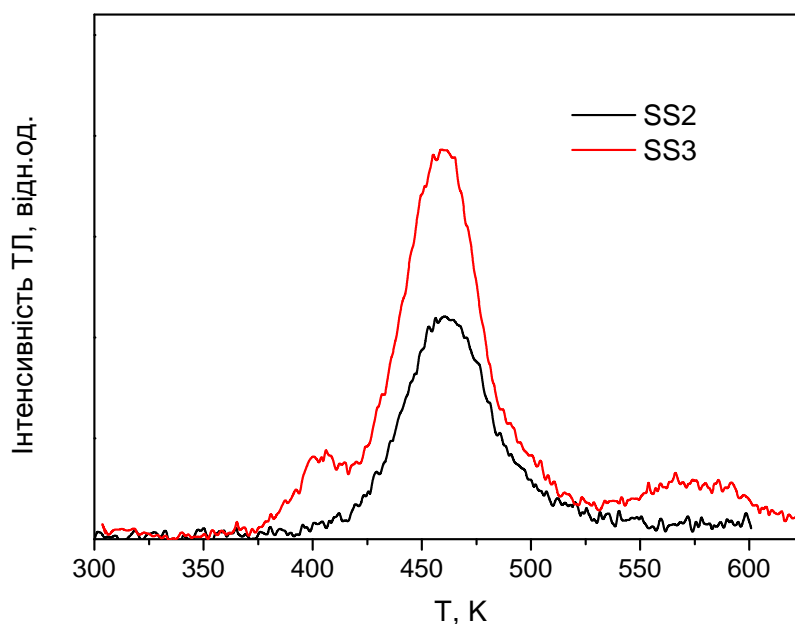


Рис. 5.11. Криві термовисвічування зразків SS2 та SS3, зареєстровані після γ -опромінення зразків ($D = 100$ Гр) при оптичній реєстрації у червоній ділянці спектра. Швидкість нагрівання 0.4 K/c.

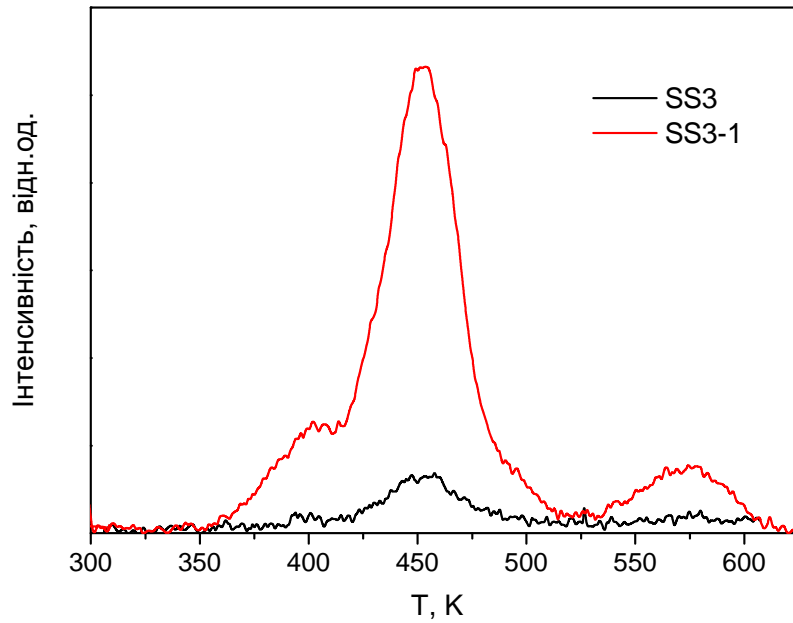


Рис. 5.12. Криві термовисвічування зразків SS3 та SS3-1, зареєстровані після γ -опромінення зразків ($D = 100$ Гр) при оптичній реєстрації у червоній ділянці спектра. Швидкість нагрівання 0.4 К/с.

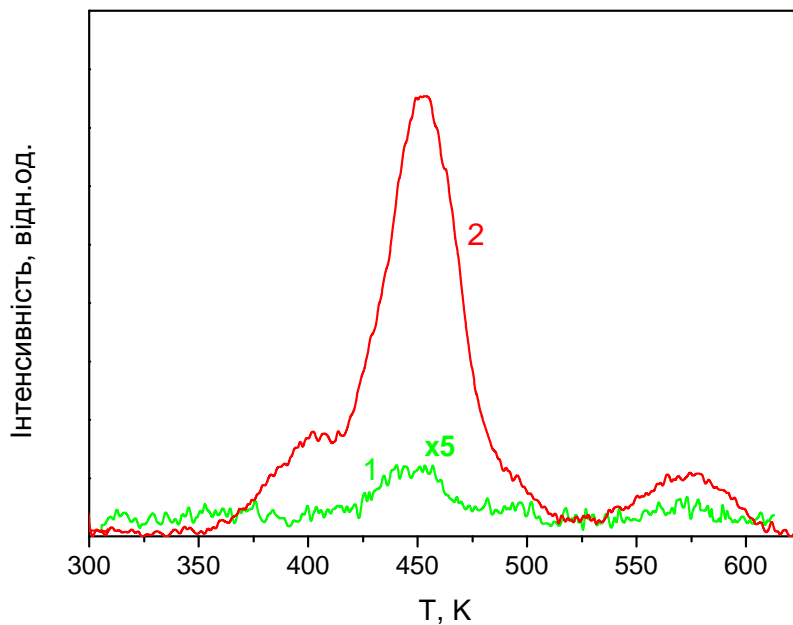


Рис. 5.13. Криві термовисвічування зразка SS3-1 після γ -опромінення ($D = 400$ Гр), зареєстровані при оптичній реєстрації у жовто-зеленій (1) та червоній (2) ділянках спектра. Швидкість нагрівання 0.4 К/с.

Корисний вплив високотемпературного відпалювання в окислювальній атмосфері на інтенсивність термовисвічування, який спостерігався для монокристалів $YAlO_3:Mn$, вирощених методом Чохральського, спостерігається також і для керамічних зразків, отриманих методом твердофазного синтезу. Як видно з рис. 5.12, такий відпал приводить до помітного збільшення інтенсивності термовисвічування зразків після потрійного твердофазного синтезу (SS3).

Таким чином потрійний твердофазний синтез в інертній атмосфері та наступний високотемпературний відпал в окислювальній атмосфері дозволив отримати керамічні зразки із порівняно високою ефективністю термовисвічування при температурі вище кімнатної. Однак, незважаючи на спів-легування іонами Кремнію, відносна інтенсивність термовисвічування цих зразків у зеленій ділянці спектра є суттєво нижчою за термовисвічування у червоній ділянці спектра, що вказує на необхідність пошуку інших шляхів підвищення відносної інтенсивності свічення іонів Mn^{2+} .

Як буде показано нижче, використання додаткового легування іонами Гафнію, яке показало хороший результат для зарядової компенсації іонів Mn^{2+} у монокристалах $YAlO_3:Mn$, вирощених методом Чохральського, підтверджує також свою ефективність для кераміки, отримуваної методом твердофазного синтезу.

Так на рис. 5.14 та 5.15 представлено спектри рентгенолюмінесценції керамічних зразків серії SH. Як видно із цих результатів, керамічні зразки уже після попереднього синтезу на повітрі за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуються доволі високою відносною інтенсивністю свічення іонів Mn^{2+} в околі 530 nm . Наступний високотемпературний відпал кераміки на повітрі призводить до незначного зменшення співвідношення інтенсивностей свічення іонів Mn^{2+} до іонів Mn^{4+} , тоді як відпал в інертній або відновлювальній атмосфері, навпаки, призводить до помітного збільшення відносної інтенсивності свічення іонів Mn^{2+} (див. також

таблицю 2.3). Найвища відносна інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} серед досліджуваних зразків серії SH спостерігається для зразків після потрійного синтезу на повітрі та наступного високотемпературного відпалу в атмосфері азоту (зразки SH2-2).

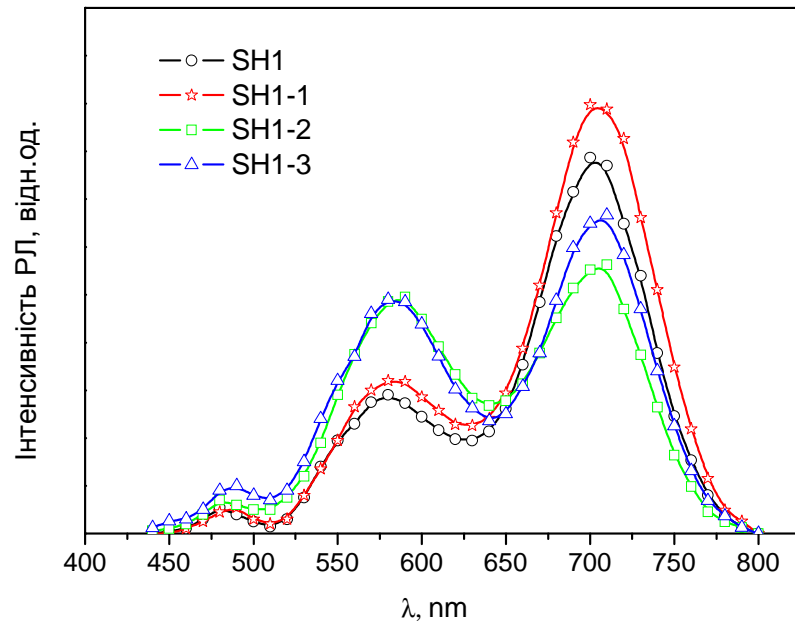


Рис. 5.14. Спектри рентгенолюмінесценції, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків SH1, SH1-1, SH1-2 та SH1-3.

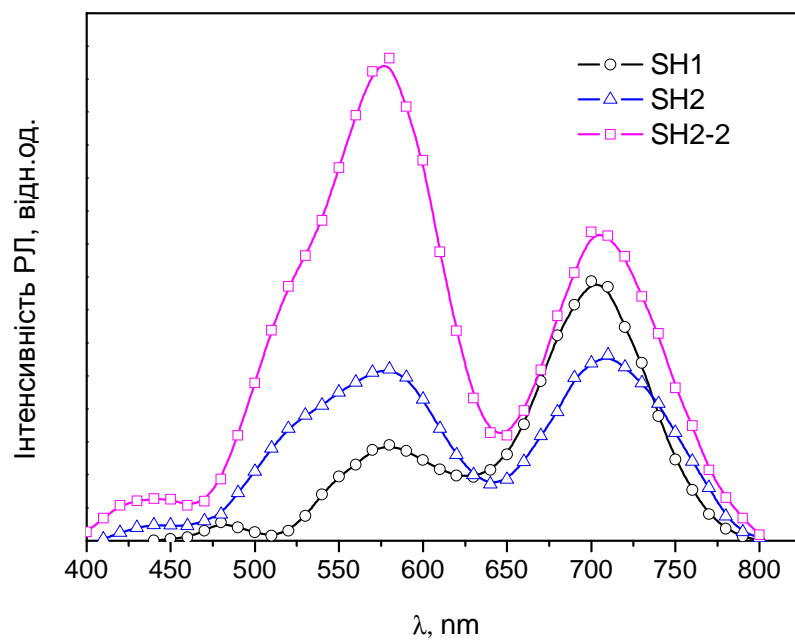


Рис. 5.15. Спектри рентгенолюмінесценції, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків SH1, SH2 та SH2-2.

Як видно з рис. 5.16, для зразків SH2-2 інтенсивність фотолюмінесценції в червоній ділянці спектра є настільки низькою, що стають помітними характерні безфононні лінії іонів Cr^{3+} у різних кристалографічних оточеннях (688.2, 692.7, 694.1, 722.8 та 725.1 нм), які (іони Хрому) присутні в досліджуваних зразках в якості неконтрольованої домішки.

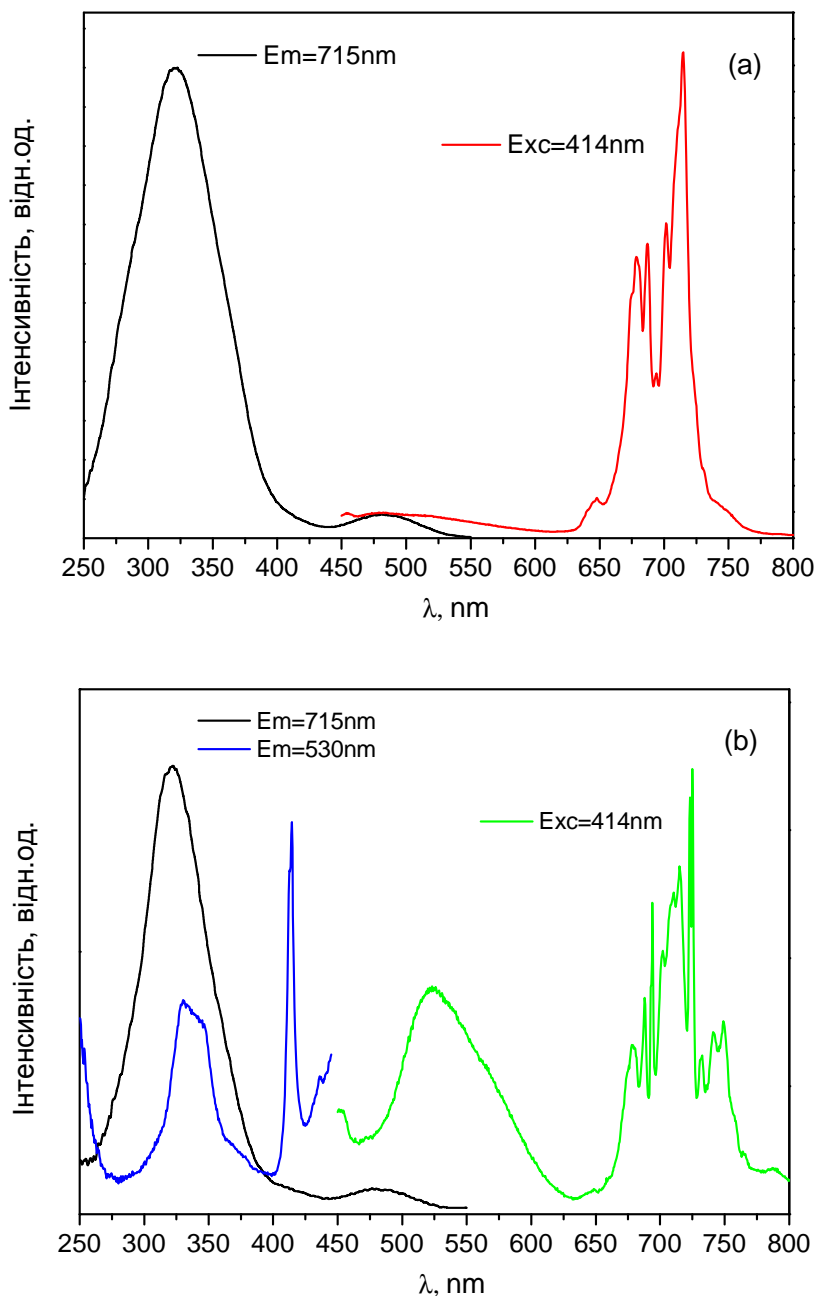


Рис. 5.16. Спектри фотолюмінесценції та спектри її збудження, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків SH1 (a) та SH2-2 (b).

Криві термовисвічування окремих керамічних зразків серії SH представлено на рис. 5.17. Як видно з рисунка, структура кривих термовисвічування є подібною до монокристалічних чи керамічних зразків описаних вище. При цьому, на відміну від зразків серії SS, у зразках SH відносна інтенсивність зеленого свічення іонів Mn^{2+} є на порядки вищою, що узгоджується із даними рентгенолюмінесценції цих зразків.

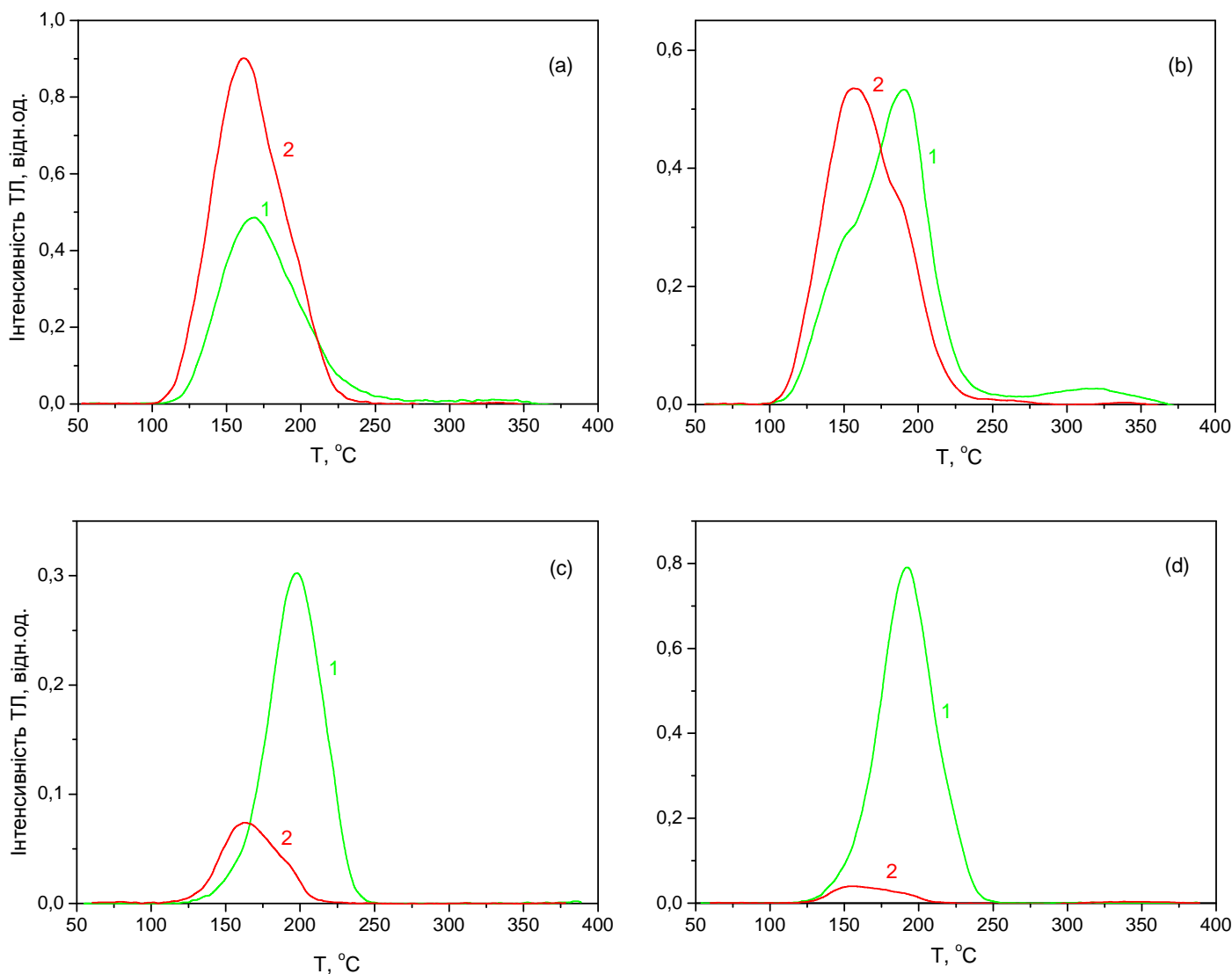


Рис. 5.17. Криві термовисвічування керамічних зразків SH1 (a), SH1-2 (b), SH2 (c) та SH2-2 (d) після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 100$ Гр), зареєстровані у жовто-зеленій (1) або червоній (2) ділянках спектра. Швидкість нагрівання 1 град/с.

Так для зразків після попереднього синтезу на повітрі за температури 1300 °С (SH1) співвідношення інтенсивностей термовисвічування у зеленій та червоній ділянках спектру становить 0.6 (див. також таблицю 2.3). Після наступного відпалювання цих зразків в інертній або відновлювальній атмосфері (зразки SH1-2 та SH1-3) інтенсивності зеленого та червоного термовисвічування є співмірними. Для зразків після потрібного синтезу на повітрі співвідношення інтенсивностей термовисвічування у зеленій та червоній ділянках спектру є ще вищим і становить близько 4 та 17 для зразків SH2 та SH2-2 відповідно.

Деяке збільшення загальної інтенсивності термовисвічування зразка SH2-2 (відпаленого в атмосфері азоту) по відношенню до зразка SH2 очевидно слід пов'язувати із вищою температурою відпалу по відношенню до температури синтезу цих зразків. Як було показано вище як для монокристалів, так і для кераміки, синтезованої в інертній атмосфері, високотемпературний відпал в окислювальній атмосфері призводить до помітного збільшення загальної інтенсивності термовисвічування (як іонів Mn^{2+} так й іонів Mn^{4+}) у піках ТЛ поблизу 400 та 450 К. У випадку ж керамічних зразків серії SH, синтез яких відразу відбувався в окислювальній атмосфері, наступний їх відпал в окислювальній чи відновлювальній атмосфері (зразки SH1-1, SH1-2 та SH1-3 по відношенню до SH1) не призводить до помітної зміни загальної інтенсивності термовисвічування цих зразків. Як було показано вище, корисний ефект від відпалу таких зразків в інертній або відновлювальній атмосфері полягає у першу чергу у збільшенні співвідношення іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} у цих зразках.

Таким чином можна констатувати, що використання методу твердофазного синтезу у поєднанні із спів-легуванням іонами Гафнію дає змогу отримати фосфор $YAlO_3:Mn^{2+}$ із високою відносною інтенсивністю термовисвічування у зеленій ділянці спектра.

5.3. Нанопорошки $YAlO_3:Mn$, отримані методом спалювання розчину, та кераміка на їхній основі

5.3.1. Фазовий склад та морфологія

Рентгенівський фазовий аналіз порошоків, синтезованих методом спалювання розчину, вказує на аморфну або частково кристалічну структуру свіжосинтезованих зразків. Так зразки С1...С4 є аморфними без слідів кристалічної структури (рис. 5.18а), зразки С5 та С6 мають принаймні частково кристалічну структуру (рис. 5.18b), тоді як зразок С7 має практично повністю кристалічну структуру (рис. 5.18с). Характерним є те, що за подібних умов синтезу перехід від аморфної до кристалічної структури свіжосинтезованих зразків відбувається при додаванні до вихідного розчину хлориду гафнію ($HfCl_4$). По всій імовірності це може бути пов'язане із збільшенням при цьому температури горіння. У будь-якому разі наступний відпал свіжосинтезованих зразків у вигляді порошку чи кераміки за температури близько $1600\text{ }^\circ\text{C}$ приводить до утворення кристалічної структури, як це показано на рис. 5.19.

Як видно з рис. 5.19, досліджувані керамічні зразки поряд з основною фазою YAP містять також сліди фаз YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) та YAM ($Y_4Al_2O_9$). При цьому зразки, отримані із розчину збагаченого Ітрієм (зразки С3...С7), порівняно із стехіометричними зразками С1 та С2 містять меншу кількість фази YAG проте більшу кількість паразитної фази YAM, що видається закономірним з огляду на надлишок Ітрію у цих зразках (див. таблицю 2.5).

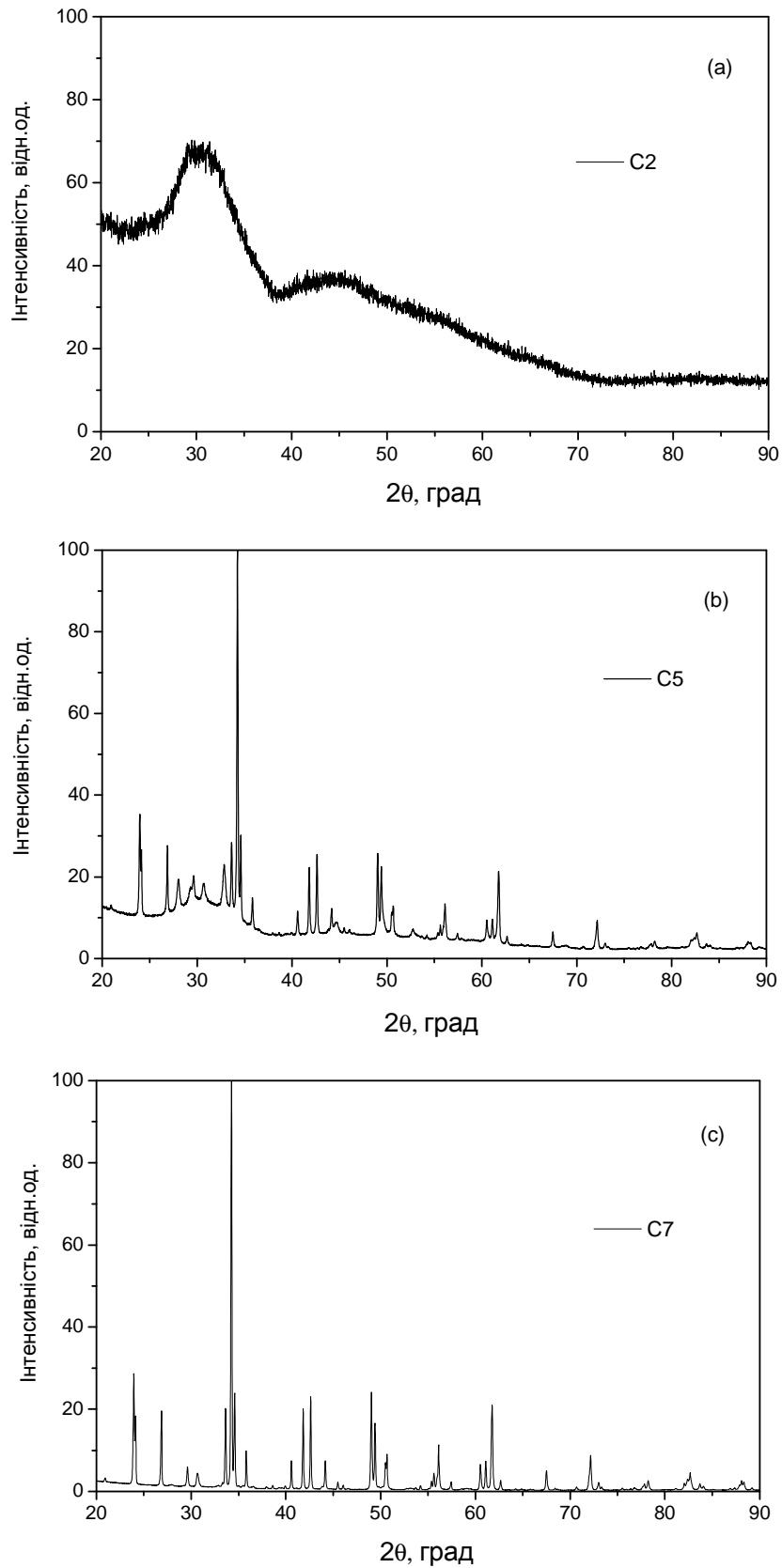


Рис. 5.18. Рентгенівські дифрактограми порошкових зразків відразу після синтезу методом спалювання розчину: C2 (a), C5 (b) та C7 (c).

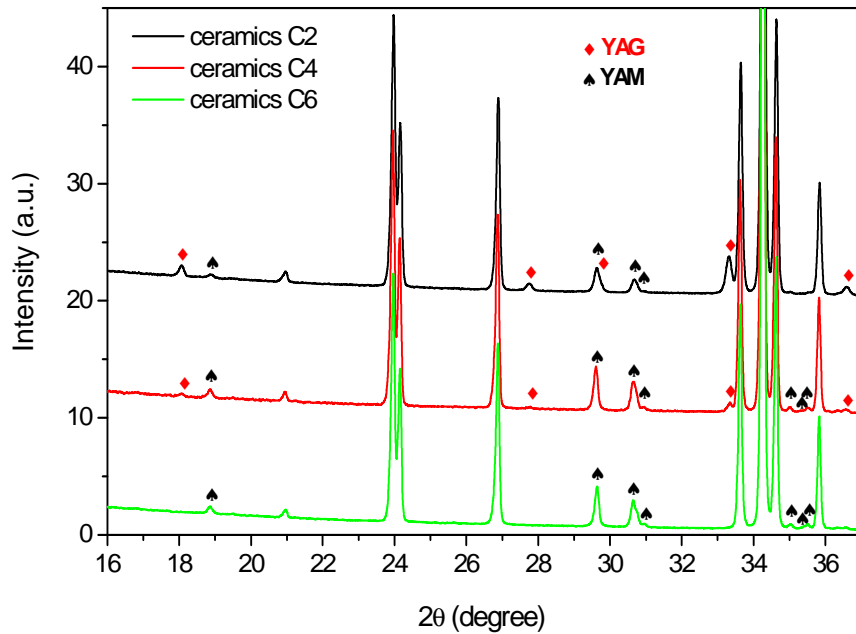


Рис. 5.19. Фрагменти рентгенівських дифрактограм зразків кераміки C2, C4 та C6.

Аналіз зображень зі скануючого електронного мікроскопа, отриманих для досліджуваних зразків (див. рис. 5.20 та 5.21), вказує на те, що аморфні свіжосинтезовані порошки (зразки C1...C4) мають зерна у вигляді тонких (не більше 10 нм) «пластівців», тоді як принаймні частково кристалічні зразки (C5...C7) складаються із сильно агломерованих зерен сферичної форми розміром до 50 нм. Відпал свіжосинтезованих порошків (у вигляді насипного порошку або пресованої кераміки) за температури 1600 °C призводить до утворення зерен ограненої форми розміром до 3 мкм, які можуть мати більш або менш щільне упакування в залежності від способу приготування зразків.

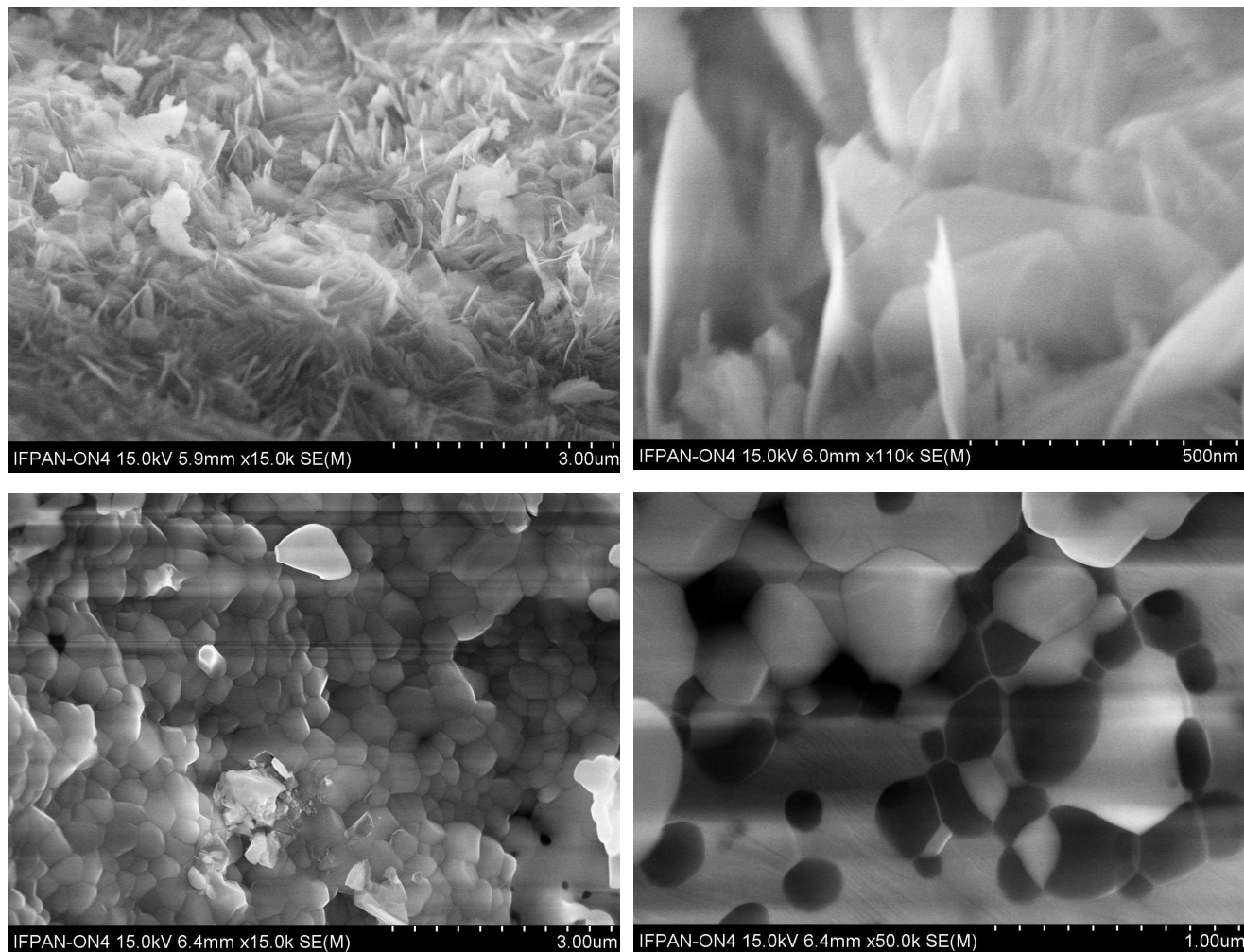


Рис. 5.20. Зображення СЕМ свіжосинтезованих порошків (вгорі) та відповідних керамічних (внизу) зразків С1.

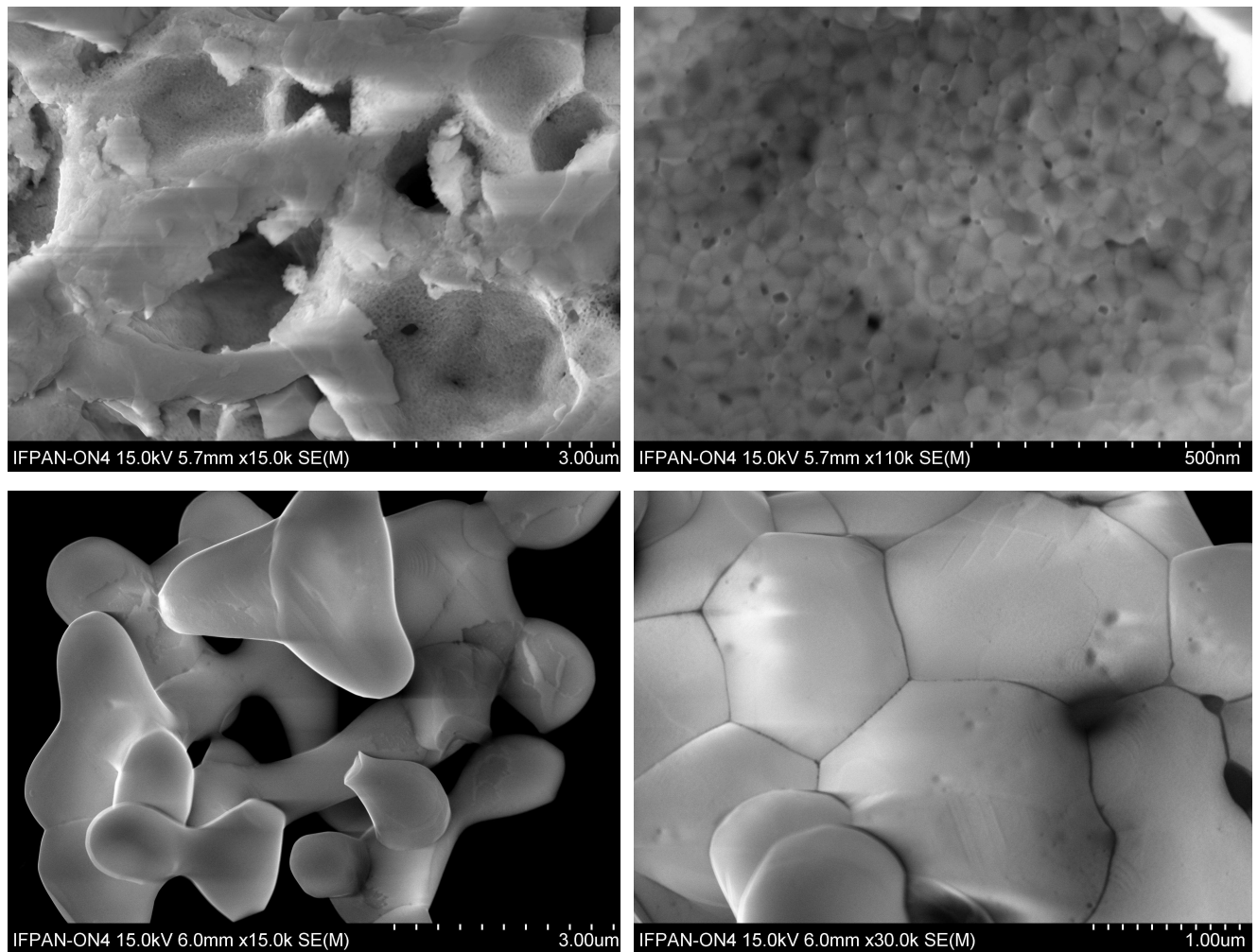


Рис. 5.21. Зображення СЕМ свіжосинтезованого порошку С6 (вгорі) та цього ж порошку відпаленого за температури 1600 °С (внизу).

5.3.2. Люмінесцентні властивості

Вимірювання фотолюмінесценції зразків, легованих тільки Марганцем (зразки С1...С4), виявили характерну люмінесценцію іонів Mn^{4+} в червоній ділянці спектра. При цьому у свіжосинтезованих аморфних зразках спектр цієї люмінесценції представляє собою широку безструктурну смугу в околі 700 нм (див. рис. 5.22а), тоді як у відповідних керамічних зразках спостерігається характерний спектр люмінесценції іонів Mn^{4+} в кристалічній структурі $YAlO_3$ (див. рис. 5.22b).

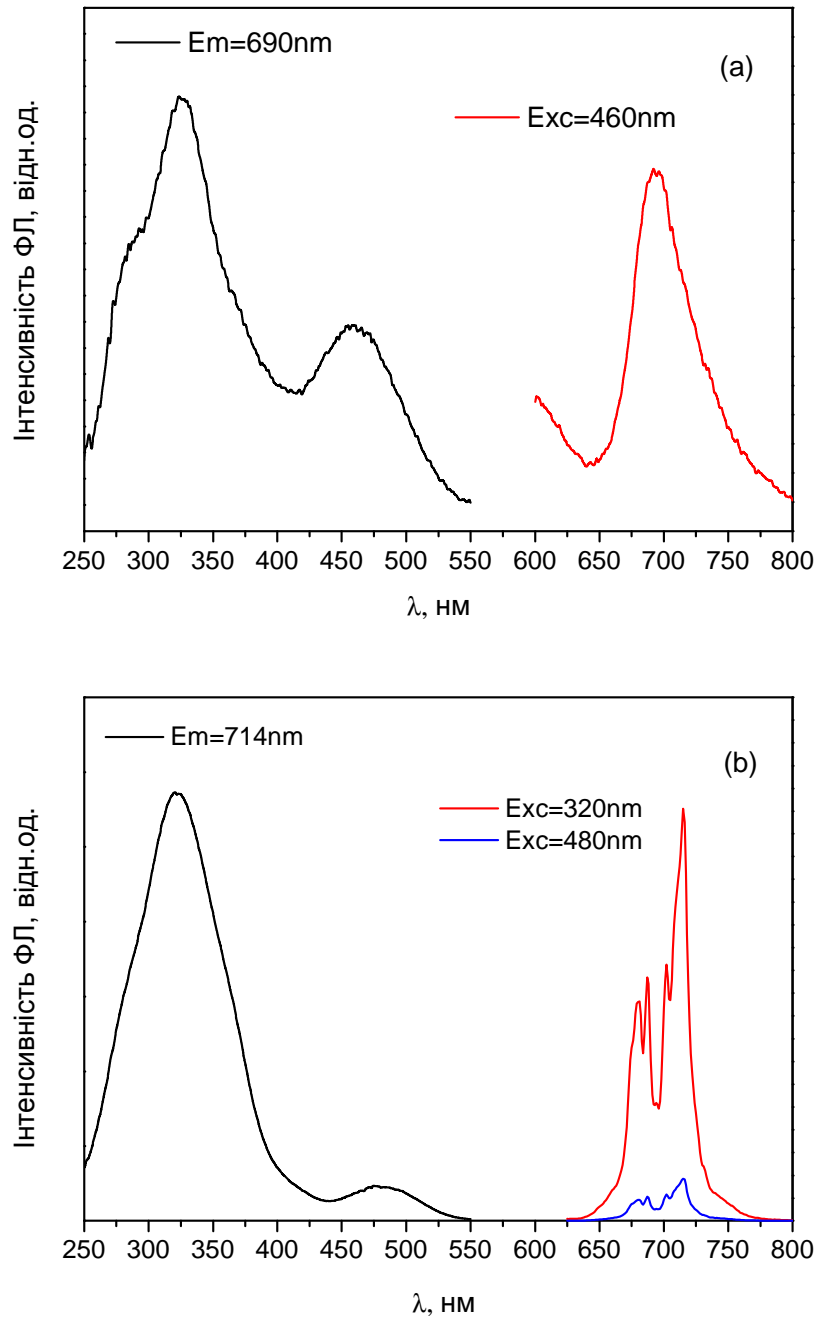


Рис. 5.22. Спектри фотолюмінесценції та спектри її збудження, зареєстровані за кімнатної температури для свіжосинтезованого порошку С1 (а) та відповідної кераміки, виготовленої із цього порошку (b).

У свіжосинтезованих зразках, спів-легованих Гафнієм, спостерігається відчутно менша інтенсивність люмінесценції іонів Mn^{4+} із менш (зразки С5 та С6) або більш (зразок С7) вираженою характерною структурою спектра іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$ (див. рис. 5.23), що узгоджується із представленими вище даними рентгеноструктурного аналізу.

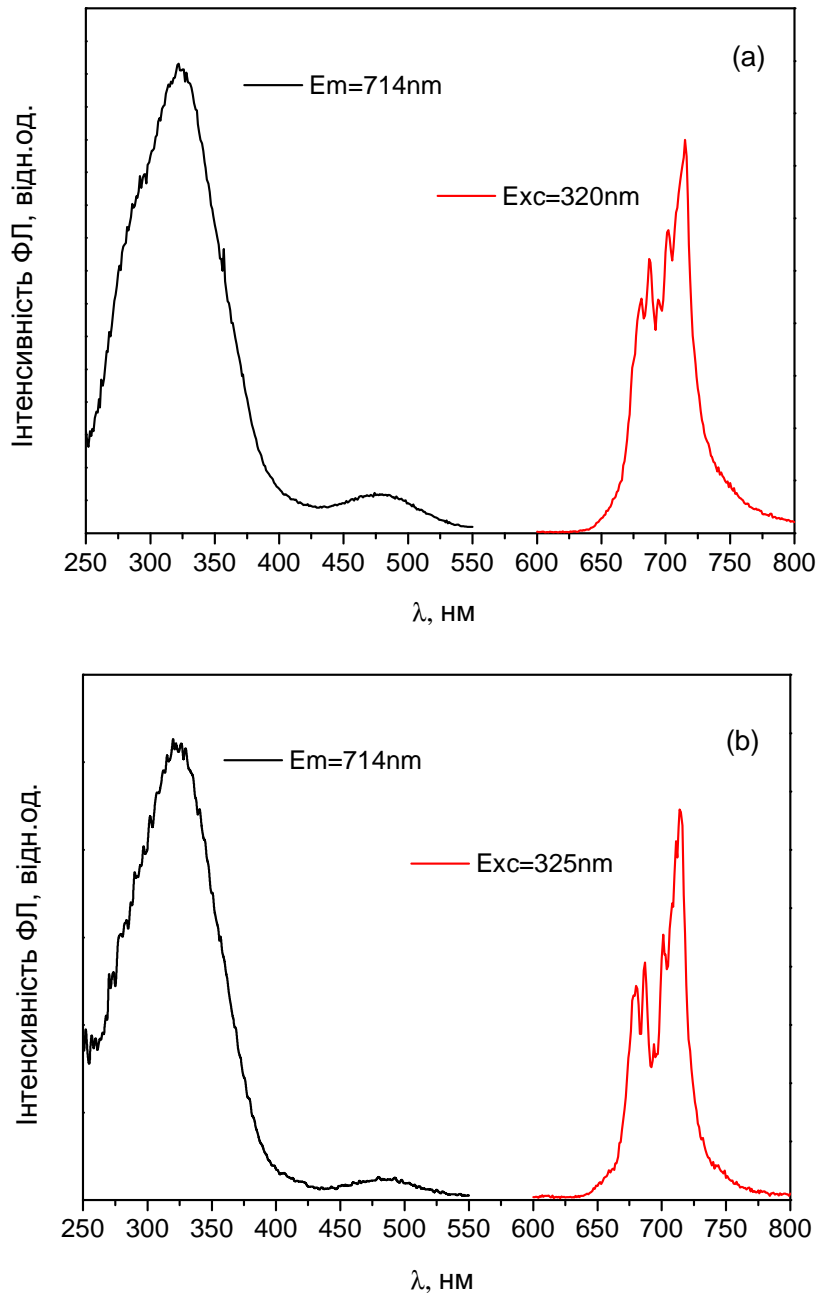


Рис. 5.23. Спектри фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} та спектри її збудження, зареєстровані за кімнатної температури для свіжосинтезованих порошків С5 (а) та С7 (б).

У зразках, спів-легованих Гафнієм, особливо після виготовлення із них кераміки спостерігається також характерна люмінесценція іонів Mn^{2+} в околі 530 нм, як це видно на рис. 5.24. Наявність у цих керамічних зразках іонів Mn^{2+} підтверджується також даними рентгенолюмінесценції. Як видно з рис. 5.25, співвідношення інтенсивності зеленої смуги випромінювання до червоної при рентгенівському збудженні становить 1.6 та 2.5 відповідно для керамічних зразків С6 та С7.

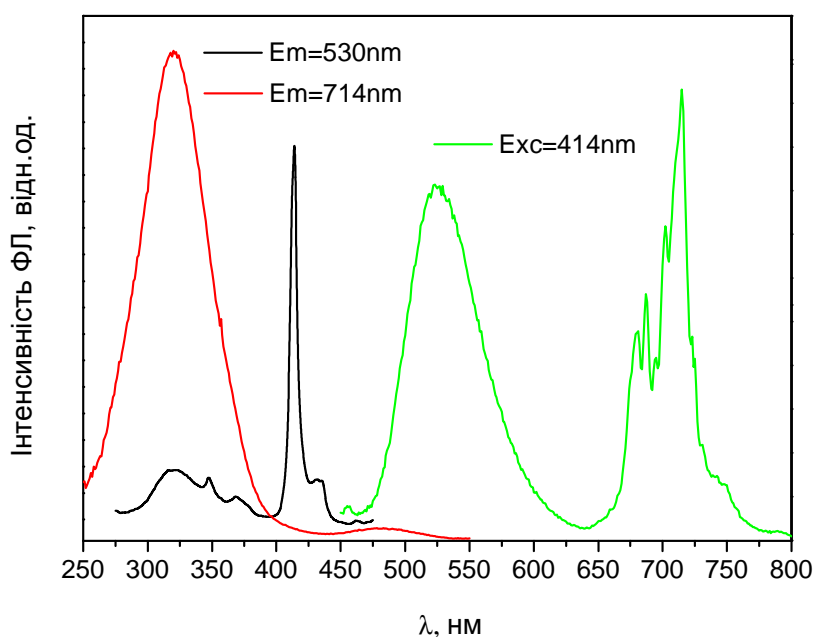


Рис. 5.24. Спектри фотолюмінесценції та спектри збудження фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} , зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків С6.

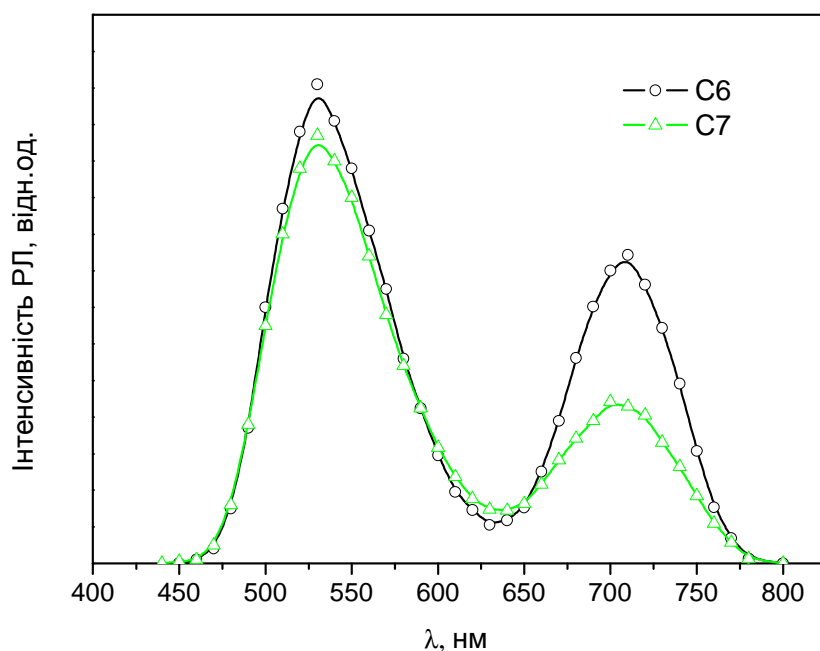


Рис. 5.25. Спектри рентгенолюмінесценції, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків С6 та С7.

Вимірювання термолюмінесценції зразків після γ -опромінення з джерела ^{60}Co практично не виявили жодного свічення свіжосинтезованих нанопорошків. Натомість керамічні зразки, виготовлені із цих зразків, характеризуються більш або менш інтенсивною термолюмінесценцією у червоній або зеленій ділянках спектру (див. таблицю 2.5). Так керамічні зразки С1...С4 характеризуються термовисвічуванням лише в червоній ділянці спектра, як це показано на рис. 5.26. При цьому інтенсивність свічення зразків С3 та С4 є на порядок вищою ніж зразків С1 та С2, що підтверджує висновок зроблений раніше про те, що надлишок іонів Ітрію по відношенню до іонів Алюмінію (наявність антиструктурних дефектів Y_{Al}) є необхідною умовою отримання інтенсивної термолюмінесценції кристалів $YAlO_3$ у піках ТЛ поблизу 150 та 200 °С.

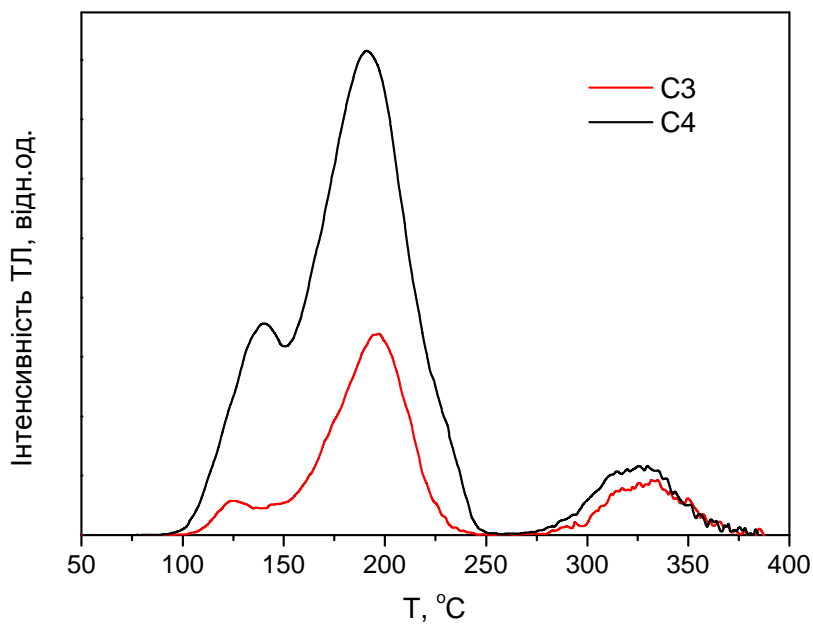


Рис. 5.26. Криві термовисвічування керамічних зразків С3 та С4 після γ -опромінення ($D = 100$ Гр), зареєстровані у червоній ділянці спектра. Швидкість нагрівання 1 град/с.

Було виявлено, що керамічні зразки, спів-леговані Гафнієм, характеризуються високою відносною інтенсивністю термовисвічування у жовто-зеленій ділянці спектра (див рис. 5.27). Абсолютна інтенсивність цього свічення зростає в ряді зразків від С5 до С7. Зокрема керамічні зразки С6 мають термовисвічування у близько 15 разів вище ніж зразки С5. У цей же час зразки С7 володіють удвічі інтенсивнішим свіченням ніж зразки С6. Цей ріст інтенсивності термовисвічування можна пояснити як збільшенням вмісту палива і відповідно збільшенням температури горіння (С6 по відношенню до С5), так і збільшенням вмісту іонів Ітрію (С7 по відношенню до С5 та С6).

Особливо тут слід відзначити високу відносну інтенсивність термовисвічування у зеленій ділянці спектра, яка, наприклад, для зразка С6 у піку ТЛ поблизу 200 °С є на два порядки вищою за інтенсивність свічення у червоній ділянці спектра (див. рис. 5.27), що перевищує відповідний показник для керамічних зразків SH2-2, отриманих методом

твердофазного синтезу, та є найкращим результатом серед усіх досліджуваних в роботі монокристалічних та керамічних зразків $YAlO_3:Mn$.

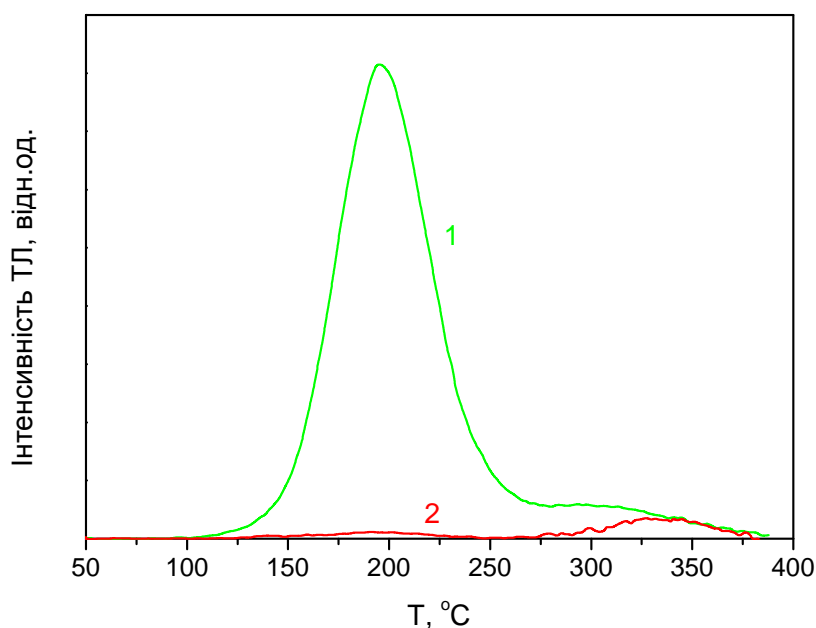


Рис. 5.27. Криві термовисвічування керамічних зразків С6 після γ -опромінення ($D = 100$ Гр), зареєстровані у жовто-зеленій (1) або червоній (2) ділянках спектра. Швидкість нагрівання 1 град/с.

Керамічні зразки, виготовлені із нанопорошків, які у свою чергу були отримані методом спалювання розчину, володіють також найвищою абсолютною інтенсивністю термовисвічування серед усіх досліджуваних керамічних зразків. Так наприклад, інтенсивність зеленого термовисвічування зразків С7 є у 10 разів вищою за відповідне свічення зразків SH2-2. Незважаючи на це абсолютна інтенсивність термовисвічування керамічних зразків суттєво поступається інтенсивності свічення монокристалічних зразків однакового об'єму, що може бути зумовлене у першу чергу оптичною непрозорістю керамічних зразків.

Окремі результати порівняльних досліджень кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ представлені у наступній частині.

5.4. Порівняльні дослідження керамічних та монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$

5.4.1. Криві термовисвічування та чутливість

На рис. 5.28 представлено криві термовисвічування одних із кращих монокристалічних та керамічних детекторів однакового об'єму ($3 \times 3 \times 1$ мм) після їх опромінення електронами з джерела $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Слід нагадати, що чутливість відповідних монокристалічних детекторів з кристала В28, визначена для β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), становить близько 20 по відношенню до стандартного TLD-100 (див. частину 4.6.1). Як видно з рис. 5.28, при такому опроміненні керамічні детектори С6 демонструють чутливість (світлосума у піку ТЛ при 200°C), що є близько у 20 разів нижчою за чутливість монокристалічних детекторів В28.

Суттєво нижчу чутливість об'ємних керамічних детекторів до іонізуючого випромінювання, що має високу проникаючу здатність, порівняно із відповідними монокристалічними детекторами можна пояснити оптичною непрозорістю досліджуваних керамічних детекторів. Для перевірки цього припущення проводились також експерименти з корпускулярного опромінення детекторів, зокрема опромінення α -частинками з джерела ^{241}Am . Зважаючи на той факт, що глибина проникнення α -випромінювання є значно меншою за глибину проникнення β -випромінювання і відповідно «робочою» областю об'ємних детекторів для α -випромінювання буде лише приповерхнева область детектора, співвідношення ТЛ-сигналу монокристалічних і керамічних детекторів при корпускулярному опроміненні повинно відрізнитись від β -опромінення. Дійсно, як показують результати, представлені на рис. 5.29 та 5.30, співвідношення ТЛ-сигналу при α -опроміненні помітно зростає на користь керамічних детекторів. Так співвідношення чутливості відповідних монокристалічних та керамічних детекторів для

досліджуваних доз α -опромінення становить величину порядку $2\div 3$, а при нормуванні на масу детекторів їхня чутливість є співмірною.

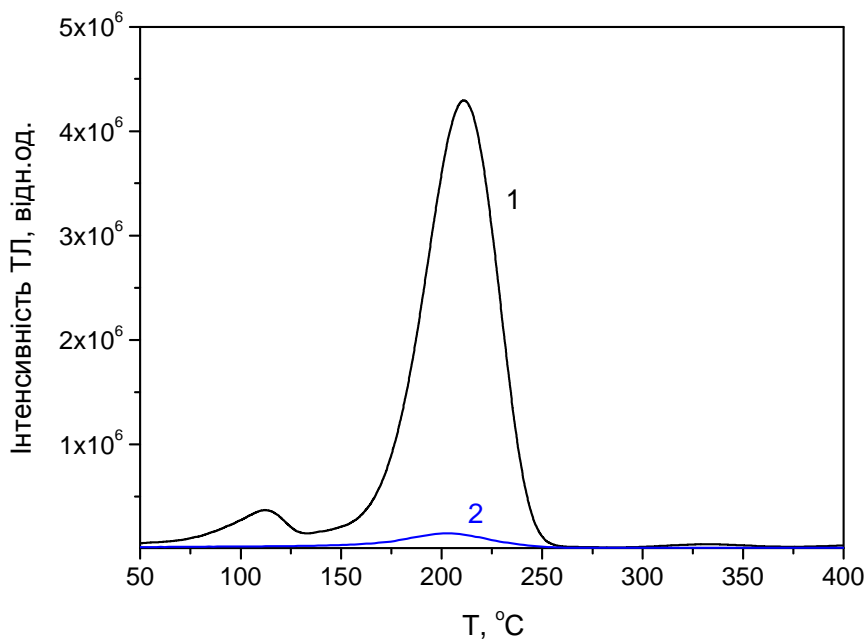


Рис. 5.28. Криві термовисвічування монокристалічних детекторів В28 (1) та керамічних детекторів С6 (2) після β -опромінення з джерела $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($D = 0.2767$ Гр). Швидкість нагрівання 2 град/с.

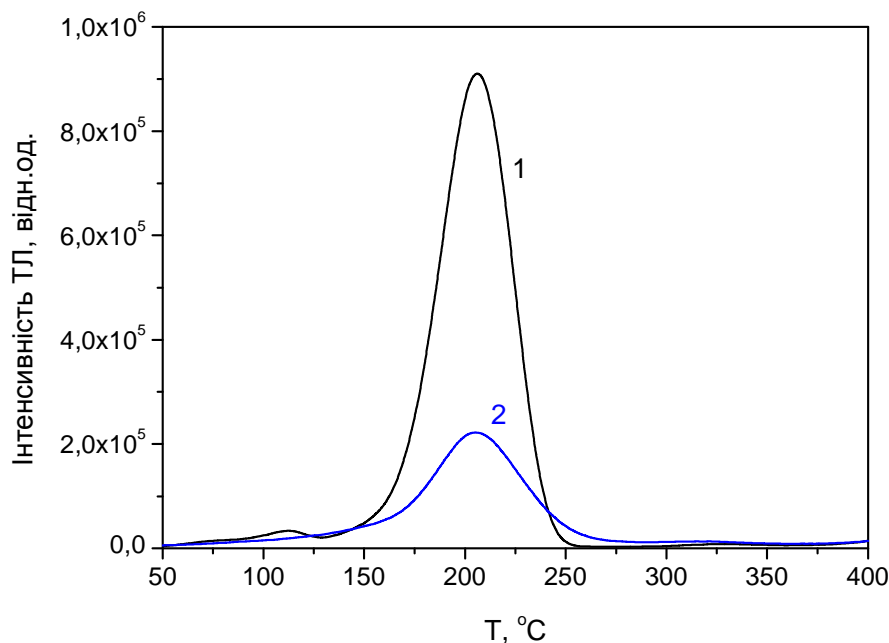


Рис. 5.29. Криві термовисвічування монокристалічних детекторів В28 (1) та керамічних детекторів С6 (2) після α -опромінення (^{241}Am). Швидкість нагрівання 2 град/с.

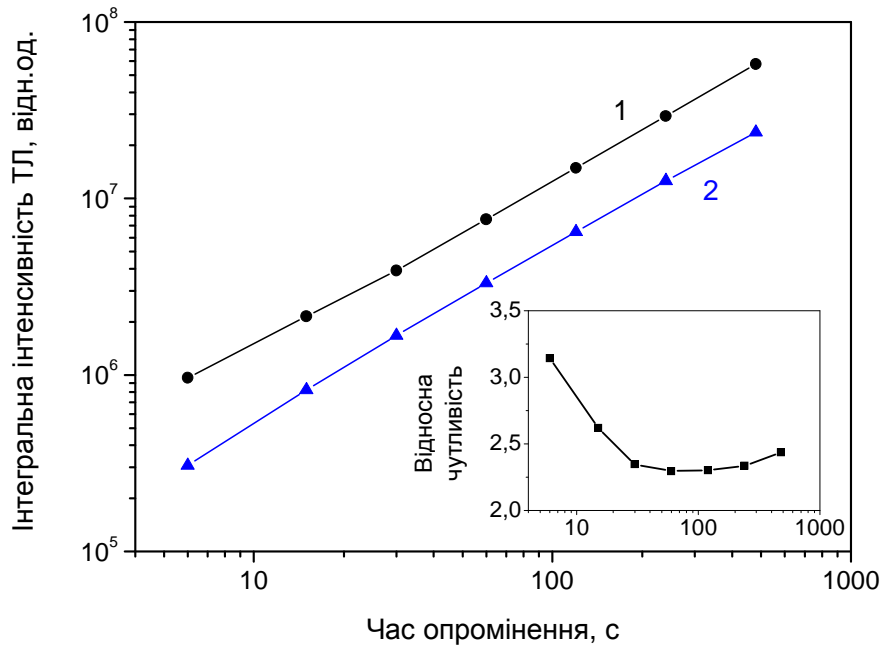


Рис. 5.30. Дозові залежності (пік ТЛ при 200 °С) для α -опромінення (^{241}Am), отримані для монокристалічних детекторів В28 (1) та керамічних детекторів С6 (2). На вставці представлено співвідношення чутливості монокристалічних та керамічних детекторів.

5.4.2. Термічний фединг

Керамічні детектори характеризуються несподівано великим термічним федингом. Як видно з рис. 5.31, керамічні детектори SH2-2, що були отримані методом високотемпературного твердофазного синтезу, уже після 10 годин зберігання при кімнатній температурі у захищених від денного світла умовах втрачають близько половини ТЛ-сигналу, а після одного місяця зберігання – близько 90 % сигналу. Такий великий фединг, який спостерігався також для керамічних детекторів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}, \text{Y}$ (див. наприклад [7]), очевидно є характерним для полікристалічних матеріалів із великою поверхнею границь зерен і зумовлений по всій імовірності рекомбінаційними процесами, що відбуваються за участю дефектів на цих границях зерен.

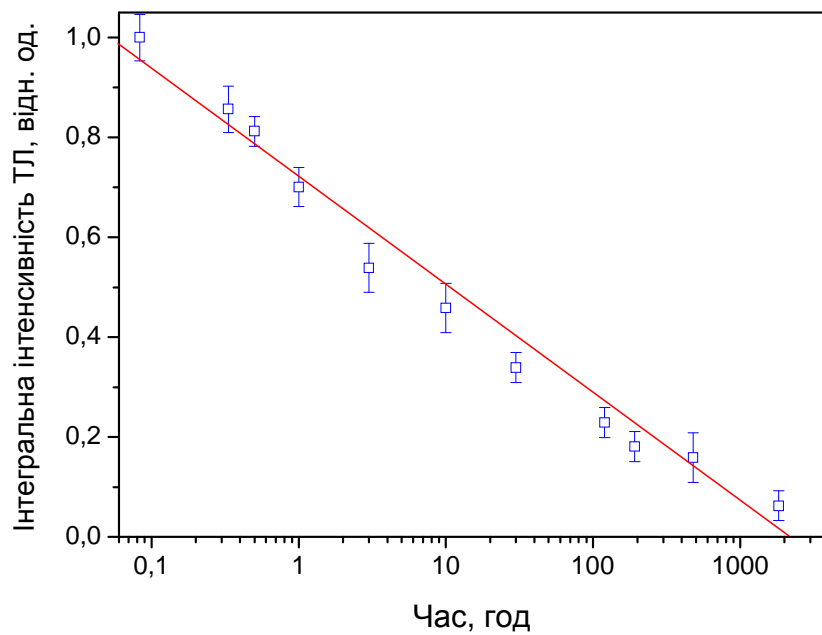


Рис. 5.31. Термічний фединг піка ТЛ при 200 °С керамічних детекторів SH2-2 після β -опромінення з джерела $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в результаті зберігання детекторів в темноті при кімнатній температурі.

5.5. Висновки до розділу

В результаті проведених досліджень показано, що нанорозмірні порошки $YAlO_3:Mn$, синтезовані золь–гель методом, а також керамічні зразки, виготовлені шляхом спікання цих порошоків, характеризуються низькою ефективністю термовисвічування в діапазоні температур вище кімнатної. Це пояснюється низькою концентрацією у цих матеріалах антиструктурних дефектів Y_{Al} , які виступають у ролі електронних пасток та є відповідальними за піки термовисвічування в околі 150 та 200 °С. Низька концентрація антиструктурних дефектів у цих матеріалах порівняно, наприклад, із монокристалами, вирощуваними методом Чохральського, може бути пояснена високою термодинамічною рівноважністю низькотемпературного процесу синтезу золь–гель.

У цей же час показано, що використання звичайної технології твердофазного синтезу у поєднанні з спів-легуванням іонами Гафнію (Hf^{4+}) дає змогу отримати кераміку $YAlO_3:Mn^{2+}$ із достатньо високою загальною ефективністю термовисвічування а також з високою відносною інтенсивністю свічення іонів Mn^{2+} в жовто-зеленій ділянці спектра. Зокрема, кращі керамічні зразки, отримані в результаті потрійного твердофазного синтезу на повітрі за температури 1600 °С, характеризуються термовисвічуванням іонів Mn^{2+} , що перевищує на порядок інтенсивність свічення іонів Mn^{4+} в червоній ділянці спектра. Отримані результати дають можливість розглядати технологію високотемпературного твердофазного синтезу як один із можливих методів отримання кераміки $YAlO_3:Mn^{2+}$ придатної для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Ще кращі результати отримано для кераміки, виготовленої із нанопорошків, які у свою чергу були синтезовані методом спалювання розчину. Використання цієї технології у поєднанні з технологічними вимогами, сформульованими у четвертому розділі, дали змогу отримати

керамічні зразки із високою ефективністю термовисвічування (у 10 разів вищою за кращі зразки, отримані методом твердофазного синтезу) а також відносною інтенсивністю свічення іонів Mn^{2+} , що в основному піку ТЛ поблизу $200\text{ }^{\circ}C$ на два порядки перевищує свічення іонів Mn^{4+} .

Показано, що кращі керамічні детектори товщиною 1 мм при використанні їх для детектування випромінювання високої проникної здатності, зокрема β -випромінювання з джерела $^{90}Sr/^{90}Y$, демонструють на порядок нижчу чутливість за кращі монокристалічні детектори тієї самої товщини, що пов'язано із оптичною непрозорістю керамічних детекторів. Натомість при використанні керамічних детекторів для детектування важких заряджених частинок, зокрема α -випромінювання з джерела ^{241}Am , що характеризується низькою проникною здатністю, чутливість кращих керамічних детекторів є співмірною із чутливістю монокристалічних детекторів. У цей же час керамічні детектори характеризуються великим термічним федингом (до 90 %/міс.), що зумовлений, ймовірно, рекомбінаційними процесами, які відбуваються за участю дефектів на границях зерен.

ВИСНОВКИ

У дисертації проведено комплексне фізико-технологічне дослідження ортоалюмінату ітрію (YAlO_3), легованого Марганцем, в результаті якого запропоновано способи отримання ефективного кристалофосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ у вигляді монокристалів або кераміки, придатного для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції, показано можливість та переваги використання фосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання, а також визначено основні дозиметричні характеристики люмінесцентних детекторів на основі цього матеріалу, що дає основу для серійного виробництва та практичного використання пропонованих детекторів для дозиметрії іонізуючого випромінювання. Основні результати та висновки роботи полягають у наступному.

1. Показано, що для використання кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання необхідною є наявність іонів Mn^{2+} , які відповідальні за свічення матеріалу в зеленій ділянці спектра (поблизу 530 нм), що спостерігається в основному в єдиному піці ТЛ в околі 200 °С. Тоді як термовисвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у червоній ділянці спектра поблизу 710 нм, зумовлене іонами Mn^{4+} , яке спостерігається після засвічування світлом видимого діапазону, є небажаним для дозиметрії на основі цього матеріалу. Тому для одержання ефективного фосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ придатного для практичної люмінесцентної дозиметрії необхідним є зменшення до мінімуму концентрації «паразитних» іонів Mn^{4+} .

2. Детальні дослідження фотолюмінесцентних властивостей іонів Mn^{4+} у кристалі $YAlO_3$ показали, що температурне гасіння ФЛ цих іонів, зумовлене безвипромінювальною рекомбінацією, спостерігається при температурах $T \geq 420$ К. Температурна залежність часу життя ФЛ іонів Mn^{4+} є квазілінійною в інтервалі температур від 90 до 420 К із температурним коефіцієнтом -0.01 мс/К, що вказує на можливість використання фосфору $YAlO_3:Mn^{4+}$ як активного елемента флуоресцентного вимірювача температури у цьому інтервалі температур.
3. Показано, що термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ у зеленій ділянці спектра (пік ТЛ в околі 200 °С) є чутливим до дії світла видимого діапазону, що зумовлює знебарвлення опромінених кристалів та втрату відповідного сигналу ТЛ. Це вказує на можливість використання оптичної стимуляції для зчитування опромінених зразків без їхнього нагрівання. Показано, що оптимальним для неперервної оптичної стимуляції опромінених зразків є світло із довжиною хвилі 450–500 нм.
4. Проведені дослідження дозволили сформулювати ряд технологічних вимог до умов вирощування методом Чохральського кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$, придатних до застосування у люмінесцентній дозиметрії іонізуючого випромінювання. Показано, що використання як легуючого компонента оксиду MnO на противагу MnO_2 дозволяє суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалі. При цьому, для отримання максимальної інтенсивності ТЛ іонів Mn^{2+} , оптимальною є їхня концентрація, що відповідає 0.05 ат.% (по відношенню до іонів Ітрію) у шихті вихідного кристала. Показано, що використання для вирощування кристалів шихти збагаченої Ітрієм (до 4 мол.% по відношенню до Алюмінію) може бути використане як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування кристалів у піці ТЛ поблизу 200 °С. Показано, що додаткове легування досліджуваних кристалів іонами Si^{4+} чи Hf^{4+} дає можливість суттєво збільшити співвідношення концентрацій Mn^{2+}/Mn^{4+} , так, що люмінесцентний сигнал

іонів Mn^{4+} стає непомітним на фоні люмінесценції іонів Cr^{3+} , які присутні у досліджуваних кристалах як неконтрольована домішка. Показано, що попередній високотемпературний ($T \geq 1000$ °C) відпал кристалів в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі, дає змогу суттєво збільшити загальну інтенсивність термовисвічування (як іонів Mn^{2+} так і іонів Mn^{4+}) у піці ТЛ поблизу 200 °C. Тоді як відпал у відновній атмосфері, зокрема у водні, навпаки, призводить до зменшення загальної інтенсивності термовисвічування у цьому піці ТЛ, а також до збільшення інтенсивності ТЛ іонів Mn^{2+} у низькотемпературному піці поблизу 100 °C.

5. Показано, що при зменшенні концентрації іонів Mn^{2+} (≤ 0.035 ат.%) в кристалах $YAlO_3$, вирощуваних методом Чохральського, окрім піка ТЛ в околі 200 °C спостерігається також високотемпературний пік в околі 350 °C, пов'язаний із неконтрольованою домішкою Хрому у досліджуваних кристалах. Цей високотемпературний пік також може бути використано для ТЛ-дозиметрії іонізуючого випромінювання за оптичної реєстрації поблизу 640 нм.

6. У результаті проведених досліджень визначено основні дозиметричні характеристики ТЛ-детекторів на основі кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ для обох піків ТЛ – поблизу 200 та 350 °C. Зокрема, визначено такі параметри як чутливість, повторюваність вимірюваного сигналу, термічний фединг, вплив денного світла на вимірюваний сигнал, дозову та енергетичну залежності для фотонного випромінювання, вплив потужності дози на вимірюваний сигнал тощо.

7. Показано, що основними особливостями досліджуваних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ є: високий ефективний атомний номер матеріалу детектора ($Z_{eff} = 31.4$), що зумовлює суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання (збільшення до 40 разів для фотонного випромінювання з енергією 55 кеВ порівняно з ^{60}Co); висока чутливість до дії іонізуючого випромінювання (до 40 разів по відношенню до TLD-100 для ^{60}Co) і, як наслідок, низький поріг реєстрації

(3 мкГр для піка ТЛ поблизу 200 °С); широкий інтервал лінійності дозової залежності для γ -випромінювання (до 2 кГр); оптичне випромінювання у видимій ділянці спектра (в околі 530 або 640 нм), можливість ОСЛ-зчитування (для піка ТЛ поблизу 200 °С); термічний фединг, що не перевищує 20 %/рік (для піка 200 °С) або 5 %/рік (для піка 350 °С); відсутність залежності чутливості від потужності дози опромінення у діапазоні щонайменше 0.01–0.6 кГр/год; висока температурна та хімічна стійкість матеріалу, що у свою чергу не вимагає жодних спеціальних умов зчитування, таких як нейтральна газова атмосфера, періодична сушка або термічна обробка матеріалу для підтримування його стабільної чутливості; висока радіаційна стійкість матеріалу тощо. З огляду на люмінесцентні та температурні параметри досліджуваних детекторів, вони можуть використовуватись у більшості поширених ТЛД систем для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз опромінення а також задач пов'язаних із визначенням якості іонізуючого випромінювання. Детектори із високотемпературним піком ТЛ поблизу 350 °С можуть представляти інтерес для задач дозиметрії в умовах підвищених температур навколишнього середовища.

8. Показано, що нанорозмірні порошки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, отримані в результаті низькотемпературного процесу синтезу золь–гель, а також кераміка, виготовлена шляхом спікання цих порошоків, характеризуються низькою ефективністю ТЛ. Це пояснюється низькою концентрацією у цих матеріалах антиструктурних дефектів Y_{Al} , які виступають у ролі електронних пасток та є відповідальними за піки ТЛ в околі 150 та 200 °С. У цей же час використання високотемпературних методів синтезу, таких як спалювання розчину або звичайний твердофазний синтез, у поєднанні з технологічними прийомами, апробованими на монокристалах, вирощуваних методом Чохральського, дало змогу отримати керамічні зразки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ із високою ефективністю ТЛ у зеленій ділянці спектра.

9. Показано, що кращі керамічні детектори товщиною 1 мм при використанні їх для детектування випромінювання високої проникної здатності, такого як β - чи γ -випромінювання, демонструють на порядок нижчу чутливість за кращі монокристалічні детектори тієї самої товщини, що пов'язано із оптичною непрозорістю керамічних детекторів. Натомість при використанні керамічних детекторів для детектування важких заряджених частинок, таких як α -частинки, що мають малу довжину пробігу в речовині, чутливість кращих керамічних детекторів є співмірною із чутливістю кращих монокристалічних детекторів. У цей же час керамічні детектори характеризуються аномально великим термічним федингом (до 90 %/міс.), що зумовлений, ймовірно, рекомбінаційними процесами, які відбуваються за участю дефектів на границях зерен.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, Z. Frukacz. Thermoluminescence of doped $YAlO_3$ crystals. *Phys. Stat. Sol. (c)* 1 (2004) 312-316.
2. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, G.B. Loutts, M.A. Noginov. Radiation and thermally induced effects in $YAlO_3:Mn$ crystals. *J. Lumin.* 109 (2004) 39-49.
3. Жидачевський Я.А., Радіаційно- і термоіндуковані оптичні властивості кристалів $YAlO_3$ та $LiNbO_3$: Дис. к.ф.-м.н.: 01.04.10. – Львів, 2002. – 174 с.
4. Штольц В., Бернхардт Р., Дозиметрия ионизирующего излучения. – Рига: Зинатне, 1982. – 142 с.
5. Шварц К.К., Грант З.А., Меже Т.К., Грубе М.М., Термолюминесцентная дозиметрия. – Рига: Зинатне, 1967. – 180 с.
6. S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
7. R. Chen, S.W.S. McKeever, Theory of thermoluminescence and related phenomena, World Scientific, Singapore, 1997.
8. В.С. Кортков, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Твердотельная дозиметрия, *Известия ТПУ* 303(2) (2000) 35-45.
9. P. Kelly, P. Bräunlich, I. Phenomenological Theory of Thermoluminescence, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 1587-1595.
10. R. Chen, V. Pagonis, Thermally and optically stimulated luminescence: A simulation approach, A John Wiley & Sons, 2011.
11. Гороховатский Ю.А., Борбовский Г.А., Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1991, – 248 с.
12. A.J.J. Bos, High sensitivity thermoluminescence dosimetry, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 184 (2001) 3-28.

13. C. Furetta, Handbook of thermoluminescence, World Scientific, New Jersey, 2010.
14. S.W.S. McKeever, R. Chen, Luminescence models, *Radiat. Meas.* 27 (1997) 625-661.
15. И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров, Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, *ФТТ* 40 (1998) 229-234.
16. M.S. Akselrod, S.W.S. McKeever, A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence, *Radiat. Prot. Dosimetry* 81 (1999) 167-175.
17. S.W.S. McKeever, Optically stimulated luminescence dosimetry, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 184 (2001) 29-54.
18. R. Chen, Advantages and disadvantages in the utilization of thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) for radiation dosimetry, *IRPA Regional Congress on Radiation Protection in Central Europe* (Dubrovnik, Croatia, May 20-25, 2001) 2o-01.
19. P. Olko, Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 506-511.
20. L. Botter-Jensen, S.W.S. McKeever, A.O. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Elsevier, 2003.
21. E.G. Yukihiro, S.W.S. McKeever, *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2011.
22. S.W.S. McKeever, M.W. Blair, E. Bulur, R. Giza, R. Giza, R. Kalchgruber, D.M. Klein, E. G. Yukihiro, Recent advances in dosimetry using the optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, *Radiat. Prot. Dosimetry* 109 (2004) 269-276.
23. M.L. Taylor, R.D. Franich, J.V. Trapp, and P.N. Johnston, The effective atomic number of dosimetric gels, *Australas. Phys. Eng. Sci. Med.* 31 (2008) 131-138.

24. Z. Spurný, Some new materials for TLD, *Nucl. Instr. Meth.* 175 (1980) 71-73.
25. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч., Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 256с.
26. Y.S. Horowitz, S. Mahajna, The unified interaction model applied to the gamma induced supralinearity and sensitisation of peaks 4 and 5 in LiF:Mg,Ti (TLD-100), *Radiat. Prot. Dosimetry* 84 (1999) 29-34.
27. P. Bilski, M. Budzanowski, P. Olko, A systematic evaluation of the dependence of glow curve structure on the concentration of dopants in LiF:Mg,Cu,P, *Radiat. Prot. Dosimetry* 65 (1996) 195-198.
28. N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen, Defects induced in fluorides and oxides by VUV radiation, *phys. stat. sol. (c)* 2 (2005) 409-412.
29. P. Bilski, Lithium fluoride: from LiF:Mg,Ti to LiF:Mg,Cu,P, *Radiat. Prot. Dosim.* 100 (2002) 199-206.
30. M. Moscovitch, T.J. St. John, J.R. Cassata, P.K. Blake, J.E. Rotunda, M. Ramlo, K.J. L.Z. Luo, The application of LiF:Mg,Cu,P to large scale personnel dosimetry: Current status and future directions, *Radiat. Prot. Dosimetry* 119 (2006) 248-254.
31. P. Olko, L. Currivan, J.W.E. van Dijk, M.A. Lopez, C. Wernli, Thermoluminescent detectors applied in individual monitoring of radiation workers in Europe - A review based on the EURADOS questionnaire, *Radiat. Prot. Dosimetry* 120 (2006) 298-302.
32. B. Obryk, C. Hranitzky, H. Stadtmann, M. Budzanowski, P. Olko, Energy response of different types of radios personal dosimeters with MTS-N (LiF:Mg,Ti) and MCP-N (LiF:Mg,Cu,P) TL detectors, *Radiat. Prot. Dosimetry* 144 (2011) 211-214.
33. M. Angelone, P. Batistoni, M. Pillon, V. Rado, A. Esposito, Gamma and neutron dosimetry using CaF₂:Tm thermoluminescent dosimeters for fusion reactor shielding experiments, *Nucl. Sci. Engineering* 126 (1997) 176-186.

34. P. Olko, Calcium fluoride, CaF₂:Tm (TLD-300) as a thermoluminescence one hit detector, *Radiat. Meas.* 29 (1998) 383–389.
35. A.E. Buenfil, I. Gamboa-deBuen, C. Ruiz-Trejo, C. Olvera, M. Rodriguez-Villafuerte, R.C. Rogers, M.E. Brandan, Response of TLD-300 to heavy charged particles, *Radiat. Prot. Dosimetry* 84 (1999) 273-275.
36. A.N. Yazici, M.Y. Hacıbrahimoglu, M. Bedir, The effect of various experimental parameters on glow peaks and trapping parameters of CaF₂:Dy (TLD-200) crystals, *Turkish J. Phys.* 24 (2000) 623-649.
37. B. Marczevska, P. Bilski, M. Budzanowski, P. Olko, V. Chernov, Dosimetry properties of Tm-doped single CaF₂ crystals, *Radiat. Meas.* 33 (2001) 571–576.
38. A.N. Yazici, R. Chen, S. Solak, Z. Yegingil, The analysis of thermoluminescent glow peaks of CaF₂:Dy (TLD-200) after β -irradiation, *J. Appl. Phys D* 35 (2002) 2526-2535.
39. K.R. DePriest, P.J. Griffin, Neutron Contribution to CaF₂:Mn Thermoluminescent Dosimeter Response in Mixed (n/ γ) Field Environments, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 50 (2003) 2393-2398.
40. M. Danilkin, A. Lust, M. Kerikmäe, V. Seeman, H. Mändar, M. Must, CaF₂:Mn extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties, *Radiat. Meas.* 41 (2006) 677–681.
41. A.N. Yazici, M. Bedir, A.S. Sökücü, The analysis of dosimetric thermoluminescent glow peak of CaF₂:Mn after β -irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 259 (2007) 955-965.
42. V.E. Kafadar, Thermal quenching of thermoluminescence in TLD-200, TLD-300 and TLD-400 after β -irradiation, *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011) 537-540.
43. N. Kristianpoller, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen, N. Khaidukov, Study of optical and dosimetric properties of doped fluoride crystals, *Opt. Mater.* 16 (2001) 105-110.

44. N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen, N. Nariyama, N. Khaidukov, Luminescence of CsGd₂F₇:Pr³⁺ crystal, *Radiat. Prot. Dosimetry* 100 (2002) 207-209.
45. N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen, Optical and dosimetric properties of variously doped SrF₂ crystals, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 719–722.
46. N. Kristianpoller, W. Chen, N. Khaidukov, R. Chen, Optical properties of some fluoride compounds and their application to dosimetry, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 566–568.
47. D. McLean, J. Varas, N. Khaidukov, Initial thermoluminescent dosimetry experience with K₂YF₅ materials using beta and X-ray sources, *Radiat. Phys. Chem.* 71 (2004) 995-996.
48. H.K. Hanh, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, V.X. Quang, N.T. Thanh, V.P. Tuyen, Thermoluminescence properties of isostructural K₂YF₅ and K₂GdF₅ crystals doped with Tb³⁺ in response to α, β and X-ray irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 268 (2010) 3344-3350.
49. E.C. Silva, N.M. Khaidukov, E.C. Vilela, L.O. Faria, Preliminary TL Studies of K₂GdF₅:Dy³⁺ exposed to photon and neutron radiation fields, *Radiat. Meas.* 59 (2013) 119–122.
50. A. Kadari, L.O. Faria, D. Kadri, N.M. Khaidukov, Modeling of the TL response of K₂YF₅ for different concentrations of Tb³⁺ ions, *J. Lumin.* 143 (2013) 574-578.
51. А.О. Матковский, Д.Ю. Сугак, С.Б. Убизский, Щ.И. Шпотюк, Е.А. Черный, Н.М. Вакив, В.А. Мокрицкий. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. – Львов: Свит, 1994. –212с.
52. G.B. Cherlov, S.P. Freidman, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, V.A. Gubanov, Electron structure of “oxygen vacancy” defect in SiO₂, *Solid State Commun.* 55 (1985) 495-497.
53. S.V. Kortov, I.I. Milman, A.I. Slesarev, V.S. Kijko, New BeO ceramics for TL ESR dosimetry, *Radiat. Prot. Dosim.* 47 (1993) 267-270.

54. S.V. Kortov, I.I. Milman, A.V. Monakhov, A.I. Slesarev, Combined TSL-ESR MgO detectors for ionising and UV radiations, *Radiat. Prot. Dosim.* 47 (1993) 273-276.
55. M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova, Preparation and properties of α -Al₂O₃:C, *Radiat. Prot. Dosim.* 47 (1993) 159-164.
56. S.V. Kortov, I.I. Milman, V.I. Kirpa, J. Lesz, Some features of α -Al₂O₃ dosimetric thermoluminescent crystals, *Radiat. Prot. Dosim.* 55 (1994) 279-283.
57. M.S. Akselrod, N. Agersnap Larsen, V. Whitley, S.W.S. McKeever, Thermal quenching of F-center luminescence in Al₂O₃:C, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3364-3373.
58. N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen, Radiation effects in pure and doped Al₂O₃ crystals, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 141 (1998) 343-346.
59. M. Osvay, Measurements on shielding experiments using Al₂O₃:Mg,Y TL detectors, *Radiat. Prot. Dosimetry* 66 (1996) 217-219.
60. A.C. Fernandes, I.C. Goncalves, A. Ferro Carvalho, J. Santos, J. Cardoso, L. Santos, M. Osvay, Reproducibility of TL measurements in a mixed field of thermal neutrons and photons, *Radiat. Prot. Dosimetry* 101 (2002) 481-484.
61. J.P. Santos, A.C. Fernandes, I.C. Goncalves, J.G. Marques, A.F. Carvalho, L. Santos, J. Cardoso, M. Osvay, Proton and fast neutron dosimetry using aluminium oxide thermoluminescence dosimeters, *Radiat. Prot. Dosimetry* 120 (2006) 358-360.
62. M. Osvay, S. Deme, Application of TL dosimeters for dose distribution measurements at high temperatures in nuclear reactors, *Radiat. Prot. Dosimetry* 119 (2006) 271-275.
63. A.R. Lakshmann, M.T. Jose, Low dose measurements with CaSO₄:Dy, CaSO₄:Tm and CaSO₄:Dy teflon dosimeters - A comparative study, *Radiat. Prot. Dosimetry* 46 (1993) 181-188.

64. J.S. Yang, D.Y. Kim, J.L. Kim, S.Y. Chang, Y.M. Nam, J.W. Pak, Y.S. Horowitz, L. Oster, Thermoluminescence characteristics of teflon embedded CaSO₄:Dy TLD, *Radiat. Prot. Dosimetry* 100 (2002) 337-340.
65. A.K. Panigrahi, S.J. Dhoble, R.S. Kher, S.V. Moharil, Thermo and mechanoluminescence of Dy³⁺ activated K₂Mg₂(SO₄)₃ phosphor, *phys. stat. sol. (a)* 198 (2003) 322-328.
66. J.-S. Yang, J.-L. Kim, D.-Y. Kim, S.-Y. Chang, Development of a TL detector for neutron measurement by CaSO₄:Dy phosphors, *Radiat. Prot. Dosimetry* 110 (2004) 301-304.
67. N. Salah, P.D. Sahare, S. Nawaz, S.P. Lochab, Luminescence characteristics of K₂Ca₂(SO₄)₃:Eu,Tb micro- and nanocrystalline phosphor, *Radiat. Eff. Def. Solids* 159 (2004) 321-334.
68. N. Salah, P.D. Sahare, TL, PL and energy transfer in K₂Ca₂(SO₄)₃:Eu²⁺,Ce³⁺, *Radiat. Meas.* 41 (2006) 665–670.
69. S.C. Gedam, S.J. Dhobe, S.V. Moharil, Eu²⁺ and Ce³⁺ emission in sulphate based phosphors, *J. Lumin.*, 128 (2008) 1-6.
70. M.P. Chougankar, R.A. Takle, Y.S. Mayya, V.D. Puranik, H.S. Kushwaha, Performance characteristics of newly modified CaSO₄:Dy based indigenous thermoluminescent dosimeters for environmental radiation monitoring, *J. Nucl. Sci. Technol.* 45 (2008) 610-613.
71. R. Bernal, A.R. García-Haro, L. Machi, F. Brown, R. Pérez-Salas, V.M. Castaño, C. Cruz-Vázquez, Advances in the synthesis of new Europium doped CaSO₄ phosphors and their thermoluminescence characterization, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 371–374.
72. A.R. Lakshmanan, M.T. Jose, O. Annalakshmi, High-sensitive CaSO₄:Dy thermoluminescent phosphor synthesis by co-precipitation technique, *Radiat. Prot. Dosimetry* 132 (2008) 42-50.
73. J. Manam, S. Das, Characterization and TSL dosimetric properties of Mn doped BaSO₄ phosphor prepared by recrystallisation method, *J. Alloys and Compounds* 489 (2010) 84-90.

74. S.J. Dhoble, D.I. Shahare, S.V. Moharil, Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{P,RE}$ (RE = Dy or Eu), low Z, TLD phosphors, *phys. stat. sol. (a)* 198 (2003) 183-187.
75. S.P. Puppalwar, S.J. Dhoble, Development of high sensitive $\text{LiNaSO}_4:\text{Cu,Mg}$ phosphor for Tldosimetry, *J. Lumin.*, 137 (2013) 245-251.
76. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений / Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев. – Харьков: «Институт монокристаллов», 2002, - 250 стр.
77. M. Prokić, Lithium borate solid TL detectors, *Radiat. Meas.* 33 (2001) 393–396.
78. M. Prokić, Dosimetric characteristics of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag,P}$ solid TL detectors, *Radiat. Prot. Dosimetry* 100 (2002) 265-268.
79. S. Miljanić, M. Ranogajec-Komr, Z. Knežević, B. Vekić, Main dosimetric characteristics of some tissue-equivalent TL detectors, *Radiat. Prot. Dosimetry* 100 (2002) 437-442.
80. J. Li, J.Q. Hao, C.Y. Li, C.X. Zhang, Q. Tang, Y.L. Zhang, Q. Su, S.B. Wang, Thermally stimulated luminescence studies for dysprosium doped strontium tetraborate, *Radiat. Meas.* 39 (2005) 229–233.
81. M. Sharifzadeh, R. Gorjifard, Characterization of a new prepared $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ dosimeter for γ -irradiation high-dose dosimetry, *Iranian J. Sci. Technol. Transact. A* 32 (2008) 221-226.
82. B. Tiwari, N.S. Rawat, D.G. Desai, S.G. Singh, M. Tyagi, P. Gadkari, M.S. Kulkarni, Thermoluminescence studies on Cu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, *J. Lumin.*, 130 (2010) 2076-2083.
83. A.C. Fernandes, M. Osvay, J.P. Santos, V. Holovey, M. Ignatovych, TL properties of newly developed lithium tetraborate single crystals, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 476-479.
84. E. Edkal, T. Karali, A. Kelemen, M. Ignatovych, V. Holovey, C. Harmansah, Thermoluminescence characteristics of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal dosimeters doped with Mn, *Rad. Phys. Chem.*, 96 (2014) 201-204.

85. V.E. Kafadar, R.G. Yildirim, H. Zebari, D. Zebari, D. Investigation of thermoluminescence characteristics of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800), *Thermochimica Acta* 575 (2014) 300-304.
86. K.S.V. Nambi, M. David, A.S. Basu, C.M. Sunta, Environmental radioactivity and thermoluminescence: A review, *J. Envir. Radioact.* 2 (1985) 59-75.
87. M. David, C.M. Sunta, Quarto dosimeter for archaeological dating, *Nucl. Tracks Radiat. Measur.* 10 (1985) 625-629.
88. M.J. Aitken, TLD methods in archaeometry, geology and sediment studies, *Radiat. Prot. Dosimetry* 34 (1990) 55-60.
89. G. Hütt, H.Y. Göksu, I. Jaek, M. Hiekkänen, Luminescence dating of Somero sacristy, SW Finland using the 210°C TL peak of quartz, *Quaternary Science Reviews* 20 (2001) 773-777.
90. Ya.M. Komarova, N.L. Aluker, V.V. Bobrov, N.V. Sorokina, Thermoluminescent dating of archaeological pottery, *Inorg. Matter.* 47 (2011) 544-548.
91. K.V.P. Murthy, Thermoluminescence and its applications: A review, *Def. Diffusion Forum* 347 (2014) 35-73.
92. V.S. Kortov, Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 512-515.
93. N. Salah, Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 1-10.
94. N. Shiran, A. Gektin, S. Neicheva, V. Voronova, V. Kornienko, K. Shimamura, N. Ichinose, Energy storage in Ce-doped LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 crystals, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 459-462.
95. D. Di Martino, A. Vedda, C. Montanari, E. Rosetta, E. Mihokova, M. Nikl, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Rare earth doped LiCaAlF_6 as a new potential dosimetric material, *Opt. Mater.* 30 (2007) 69-71.
96. G.A. Aghalte, S.K. Omanwar, S.V. Moharil, Luminescence characteristics of $\text{LiCaAlF}_6:\text{Eu}$ phosphor, *phys. stat. sol. (a)* 204 (2007) 1561-1566.

97. Y.K. More, S.P. Wankhede, S.V. Moharil, M. Kumar, M.P. Chougankar, Optically stimulated luminescence in $\text{LiCaAlF}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, *Luminescence* (2015) in press.
98. R. Yavetskiy, A. Tolmachev, M. Dubovik, T. Korshikova, S. Parkhomenko, Growth of $\text{Li}_6\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ crystals for thermoluminescent dosimetry, *Opt. Mater.* 30 (2007) 119-121.
99. R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev, E.F. Dolzhenkova, V.N. Baumer, Thermally stimulated luminescence mechanism of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ single crystals, *J. Alloys and Compounds* 429 (2007) 77-81.
100. A. Twardak, P. Bilski, B. Marczevska, J.I. Lee, J.L. Kim, W. Gieszczyk, A. Mroziak, M. Sadel, D. Wróbel, Properties of lithium aluminate for application as an OSL dosimeter, *Radiat. Phys. Chem.* 104 (2014) 76-79.
101. M.J. Knitel, P. Dorenbos, C.W.E van Eijk, Photostimulated luminescence and thermoluminescence properties of $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}$, *J. Lumin.* 72-74 (1997) 765-766.
102. A. Twardak, P. Bilski, Y. Zorenko, V. Gorbenko, A. Mandowski, E. Mandowska, O. Sidletskiy, Comparative study of TL and OSL properties of LSO and LSO:Ce single crystals and single crystalline films, *Radiat. Meas.* 56 (2013) 196-199.
103. A. Twardak, P. Bilski, Y. Zorenko, V. Gorbenko, O. Sidletskiy, OSL dosimetric properties of cerium doped lutetium orthosilicates, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 139-142.
104. M.S. Kulkarnia, K.P. Muthe, N.S. Rawat, D.R. Mishra, M.B. Kakade, S. Ramanathan, S.K. Gupta, B.C. Bhatt, J.V. Yakhmi, D.N. Skarm, Carbon doped yttrium aluminum garnet (YAG:C) – A new phosphor for radiation dosimetry, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 492-496.
105. R.A. Rodriguez, E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, R. Melendrez, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence characterization of Tb^{3+} and Ce^{3+} doped nanocrystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ exposed to X- and β -ray irradiation, *Opt. Materials* 27 (2004) 293-299.

106. R.A. Rodriguez, E. De la Rosa, P. Salas, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of nanocrystalline Er^{3+} and Yb^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ exposed to β -rays, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3854-3859.
107. D. Kulesza, J. Trojan-Piegza, E. Zych, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb,Hf}$ storage phosphor, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 490–492.
108. D. Kulesza, E. Zych, Managing the Properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb,Hf}$ Storage Phosphor by Means of Fabrication Conditions, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 26921–26928.
109. A. Wiatrowska, E. Zych, Traps Formation and Characterization in Long-Term Energy Storing $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr,Hf}$ Luminescent Ceramics, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 11449–11458.
110. A. Wiatrowska, E. Zych, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr,Hf}$ Storage Phosphor: Compositional and Technological Issues, *Materials* 7 (2014) 157-169.
111. B.L. Diffey, Sources and measurement of ultraviolet radiation, *Methods* 28 (2002) 4-13.
112. C. Cordoba-Jabonero, I. Aguirre de Carcer, M. Barboza-Flores, F. Jaque, Solar ultraviolet-B detectors using Eu^{2+} doped alkali halide crystals, *J. Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 847-850.
113. B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, S.F. Yoon, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores, Chemically vapor deposited diamond film ultraviolet thermoluminescence dosimeter, *Mater. Lett.* 56 (2002) 80-84.
114. B. Marczewska, C. Furetta, P. Bilski, P. Olko, Influence of UV light on the thermoluminescence of CVD diamond detectors irradiated by ionizing radiation, *phys. stat. sol. (a)* 185 (2001) 183-189.
115. J.A.N. Goncalves, G.M. Sandomato, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Pedroza-Montero, E. De la Rosa, R.A. Rodriguez, P. Salas, M. Barboza-Flores, OSL and TL dosimeter characterization of boron doped CVD diamond films, *Opt. Materials* 27 (2005) 1231-1234.

116. Н.Г. Белоконь, В.В. Корнєєва, Термолюмінесцентна дозиметрія: напрямки розвитку, *Укр. Радіол. Журн.* 12 (2004) 88-94.
117. V. Kortov, Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 576-581.
118. L.Z. Kalmykov, Materials for thermoluminescent dose detectors and photon radiation energy detectors intended for intercomparison procedures of radiation therapy units, *Med. Phys.* 21 (1994) 1715-1719.
119. V. Kortov, Yu. Ustyantsev, Advantages and challenges of high-dose thermoluminescent detectors, *Radiat. Meas.* 56 (2013) 299-302.
120. P. Bilski, P. Olko, M. Puchalska, B. Obryk, M.P.R. Waligorski, J.L. Kim, High-dose characterization of different LiF phosphors, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 582-585.
121. S. Perle, Development of a high range TLD dosimeter, *Radiat. Prot. Dosimetry* 119 (2006) 263-266.
122. P. Narayan, K.R. Senwar, S.G. Vaijapurkar, D. Kumar, P.K. Bhatnagar, Application of commercial glasses for high dose measurement using the thermoluminescent technique, *Appl. Radiat. Isotopes* 66 (2008) 86-89.
123. V.G. Chernov, B.I. Rogalev, Modified track structure calculation of thermoluminescent yields to heavy charged particles, *Radiat. Prot. Dosimetry* 33 (1990) 51-54.
124. Y.S. Horowitz, O. Avila, M. Rodriguez-Villafuerte, Theory of heavy charged particle response (efficiency and supralinearity) in TL materials, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 184 (2001) 85-112.
125. F. Spurný, Response of thermoluminescent detectors to charge particles and to neutrons, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 407-412.
126. P. Bilski, M. Budzanowski, P. Olko, E. Mandowska, LiF:Mg,Ti (MTT) TL Detectors optimised for high-LET radiation dosimetry, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 427-430.

127. F. Spurný, I. Jadrničková, Dependence of thermoluminescent detectors relative response on the linear energy transfer; some examples of use, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 944-947.
128. N. Salach, Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 1-10.
129. C.S. Reft, The energy dependence and dose response of a commercial optically stimulated luminescent detector for kilovoltage photon, megavoltage photon, and electron, proton, and carbon beams, *Med. Phys.* 36 (2009) 1690-1699.
130. O.B. Geiß, M. Krämer, G. Kraft, Efficiency of thermoluminescent detectors to heavy charged particles, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 142 (1998) 592-596.
131. P. Olko, P. Bilski, M. Budzanowski, A. Molokanov, Dosimetry of heavy charged particles with thermoluminescence detectors – Models and applications, *Radiat. Prot. Dosimetry* 110 (2004) 315-318.
132. G.A. Klemic, N. Azziz, S.A. Marino, The neutron response of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, $^7\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$ and $^7\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ TLD's, *Radiat. Prot. Dosimetry* 65 (1996) 221-226.
133. C.W.E. van Eijk, Neutron detection and neutron dosimetry, *Radiat. Prot. Dosimetry* 110 (2004) 5-13.
134. I.I. Milman, S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, Dosimetry of mixed gamma-neutron field using TLD-500 detectors based on anion-defective corundum, *Radiat. Measur.* 33 (2001) 561-564.
135. I.I. Milman, V.S. Kortov, S.V. Nikiforov, An interactive process in the mechanism of the thermally stimulated luminescence of anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals, *Radiat. Measur.* 29 (1998) 401-410.
136. Н.А. Топоров, И.А. Бондарь, Ф.Ю. Галахов, Г.С. Никогосян, Н.В. Виноградова, Фазовое равновесие в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 7 (1964) 1158-1164.

137. S. Geller, F.A. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 , *Acta Cryst.* 9 (1956) 563-568.
138. R. Diehl, G. Brandt, Crystal structure refinement of YAlO_3 , a promising laser material, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 85-90.
139. L. Vasylechko, A. Matkovskii, D. Savytskii, A. Suchocki, F. Wallrafen, Crystal structure of GdFeO_3 -type rare earth gallates and aluminates, *J. Alloys and Compounds* 291 (1999) 57-65.
140. J.L. Caslavsky, D.J. Viechnicki, Melting behaviors and metastability of yttrium aluminum garnet and YAlO_3 determined by optical differential thermal analysis, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 1709-1718.
141. T.I. Mah, K.A. Keller, S. Sambasivan, R.J. Kerans, High-temperature environmental stability of the compounds in the Al_2O_3 - Y_2O_3 system, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 874-878.
142. Зверев Г.М., Голяев Ю.Д. Лазеры на кристаллах и их применение. - М.: Радио и связь, 1994. -312 с.
143. А.М. Ткачук, Сравнительные характеристики лазерных кристаллов. I. Кристаллы на основе соединений, активированных ионами неодима, *Оптика и спектроскопия* 79 (1995) 817-823.
144. K.W. Martin, L.G. DeShazen, Indices of refraction of the biaxial crystal YAlO_3 , *Appl. Optics* 12 (1973) 941-943.
145. В.Н. Абрамов, А.И. Кузнецов, Фундаментальное поглощение Y_2O_3 и YAlO_3 , *Физика твердого тела* 20 (1978) 689-694.
146. T. Tomiki, M. Kaminao, Y. Tanahara, T. Futemma, M. Fujisawa, F. Fukudome, Anisotropic optical spectra of YAlO_3 (YAP) single crystals in the vacuum ultraviolet region, *J. Phys. Soc. Japan* 60 (1991) 1799-1813.
147. Н.С. Ковалева, И.В. Мочалов, Образование центров окраски в кристаллах ортоалюмината иттрия, *Квантовая электроника* 5 (1978) 2533-2537.

148. М.Р. Бедиллов, У. Эгамов, Влияние радиационных дефектов на генерационные характеристики твердотельных лазеров, *Квантовая электроника* 8 (1981) 1603-1605.
149. М.Х. Ашуров, С.П. Насельский, И.Р. Рустамов, В.А. Смирнов, А.Ф. Умысков, И.А. Щербаков, Влияние спектрального состава излучения накачки на генерационные и спектрально-люминесцентные характеристики кристалла $YAlO_3:Nd^{3+}$, *Квантовая электроника* 17 (1990) 1445-1448.
150. Л.Г. Карасева, Н.Ю. Константинов, В.В. Громов, А.П. Калагин, В.К. Новиков, В.Н. Николаев, В.М. Сорокин, Взаимосвязь образования нестабильных центров окраски в лазерных кристаллах с их генерационными характеристиками, *ЖЛС* 45 (1986) 205-210.
151. J. Kvapil, B. Perner, Jos. Kvapil, J. Kubelka, K. Hamal, M. Koselja, Spectral and laser properties of $YAP:Nd$ grown in reducing atmosphere, *Czech. J. Phys. (B)* 36 (1986) 751-758.
152. A. Matkovskii, A. Durygin, A. Suchocki, D. Sugak, G. Neuroth, F. Wallrafen, V. Grabovskii, I. Solskii, Photo and gamma induced color centers in the $YAlO_3$ and $YAlO_3:Nd$ single crystals, *Opt. Mater* 12 (1999) 75-81.
153. D.I. Savytskii, L.O. Vasylechko, A.O. Matkovskii, I.M. Solskii, A. Suchocki, D.Yu. Sugak, F. Wallrafen, Growth and properties of $YAlO_3:Nd$ single crystals, *J. Cryst. Growth* 209 (2000) 874-882.
154. D. Sugak, A. Matkovskii, D. Savitskii, A. Durygin, A. Suchocki, Y. Zhydachevskii, I. Solskii, I. Stefaniuk, F. Wallrafen, Growth and induced color centers in $YAlO_3-Nd$ single crystals, *Phys. Stat. Sol. (a)* 184 (2001) 239-250.
155. Я.А. Жидачевський, А.О. Матковський, Д.Ю. Сугак, Д.І. Савицький. Центри забарвлення в кристалах $YAlO_3$, *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, *Електроніка* 514 (2004) 118-129.
156. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. -М.: Наука, 1975. -256 с.

157. Kaminskii A.A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Scheme. Boca Raton, 1996.
158. H.Y. Shen, Y.P. Zhou, R.R. Zeng, G.F. Yu, C.H. Huang, Z.D. Zeng, W.J. Zhang, W.H. Lin, Q.J. Ye, Laser action of Nd:YAlO₃ at 1300 nm, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3373-3374.
159. I.F. Elder, M.J.P. Payne, YAP versus YAG as a diode-pumped host for thulium, *Opt. Commun.* 148 (1998) 265-269.
160. A.O. Matkovskii, D.I. Savytskii, D.Yu. Sugak, I.M. Sol'skii, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, M. Mond, K. Petermann, F. Wallrafen Growth and properties of YAlO₃:Tm single crystals for 2- μ m laser operation, *J. Cryst. Growth.* 241 (2002) 455-462.
161. V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, B.I. Minkov, S.A. Smirnova, A.A. Fyodorov, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped YAlO₃ single crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993) 7893-7902.
162. M. Moszyński, M. Kapusta, D. Wolski, W. Klamra, Properties of the YAP:Ce scintillator, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A)* 404 (1998) 157-165.
163. A. Lempicki, C. Brecher, D. Wisniewski, E. Zych, A.J. Wojtowicz, Lutetium aluminate: Spectroscopic and scintillation properties, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 43 (1996) 1316-1320.
164. A.J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski, K.P. Przegietka, Electron traps and scintillation mechanism in YAlO₃:Ce and LuAlO₃:Ce scintillators, *J. Lumin.* 79 (1998) 275-291.
165. M. Nikl, E. Mihokova, J.A. Mareš, A. Vedda, M. Martini, K. Nejezchleb, K. Blažek, Traps and timing characteristics of LuAG:Ce³⁺ scintillator, *Phys. Stat. Sol. (a)* 181 (2000) R10-R12.
166. A.J. Wojtowicz, Rare-earth-activated wide bandgap materials for scintillators, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A)* 486 (2002) 201-207.

167. S. Belogurov, G. Bressi, G. Carugno, Yu. Grishkin, Properties of Yb-doped scintillators: YAG, YAP, LuAG, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A)* 516 (2004) 58-67.
168. S. Kishimoto, T. Yamamoto, Properties of a YAP:Ce detector for high-energy X-ray counting experiments, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A)* 508 (2003) 425-433.
169. C.R. Stanek, K.J. McClellan, M.R. Levy, R.W. Grimes, Defect behavior in rare earth REAlO₃ scintillators, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 113518.
170. G.B. Loutts, M. Warren, L. Taylor, R.R. Rakhimov, H.R. Ries, G. Miller, M.A. Noginov, M. Curley, N. Noginova, N. Kukhtarev, H.J. Caulfield, P. Venkateswarlu, Manganese-doped yttrium orthoaluminate: A potential material for holographic recording and data storage, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3706-3709.
171. M.A. Noginov, N. Noginova, M. Curley, N. Kukhtarev, H.J. Caulfield, P. Venkateswarlu, G.B. Loutts, Optical characterization of Mn:YAlO₃: material for holographic recording and data storage, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 1463-1468.
172. N. Kukhtarev, T. Kukhtareva, Holographic recording in YAlO₃:Mn crystal, *Opt. Memory and Neural Networks* 12 (2003) 75.
173. Пат. US 6,243,219 B1 (США). Laser light optical limiter / R.L. Hutcheson, R.W. Equall; Scientific Materials Corporation, Bozeman, MT (US). Заявл. 29.06.1999; Опубли. 05.06.2001.
174. M.A. Noginov, G.B. Loutts, N. Noginova, S. Hurling, S. Kuck, Spectroscopic characterization of photoinduced Mn⁵⁺ ions in YAlO₃, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1884-1891.
175. M.A. Noginov, G.B. Loutts, M. Warren, Spectroscopic studies of Mn³⁺ and Mn²⁺ ions in YAlO₃, *J. Opt. Soc. Am. (B)* 16 (1999) 475-483.
176. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. -К.: Наукова думка, 1978. -290 с.

177. R.R. Rakhimov, A.L. Wilkerson, G.B. Loutts, M.A. Noginov, N. Noginova, W. Lindsay, H.R. Ries, Spin and valence states of manganese ions in manganese-doped yttrium orthoaluminate, *Solid State Commun.* 108 (1998) 549-555.
178. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, A. Luchechko, M. Berkowski, S. Warchol, R. Jakiela. Optical observation of the recharging processes of manganese ions in $YAlO_3:Mn$ crystals under radiation and thermal treatments, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 5389-5403.
179. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, A. Luchechko, S. Warchol. Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski-grown $YAlO_3:Mn$ crystals, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3219-3223.
180. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, S. Ubizskii, Growth and thermoluminescent properties of $YAlO_3:Mn,Si$ crystals. *International Conference „Crystal Materials’ 2010” (ICCM’2010): Book of Abstracts* (Kharkov, Ukraine, May 31 – June 3, 2010) –P.144.
181. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Growth and thermoluminescent properties of $YAlO_3:Mn$ crystals applicable for TL dosimetry. *German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG’2011): Book of Abstracts* (Frankfurt (Oder)/Ślubice, Germany/Poland, March 14-18, 2011) –P.2-29.
182. M. Baran, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Reszka, S. Warchol, R. Diduszko, A. Pajączkowska, Sol–gel synthesis and luminescent properties of nanocrystalline $YAP:Mn$, *Opt. Mater.* 34 (2012) 604-608.
183. Magda Baran, Yaroslav Zhydachevskii, Ryszard Diduszko, Andrzej Suchocki, Anna Pajączkowska, Thermoluminescence of novel materials of perovskite structure prepared by sol-gel method, *Przem. Chem.* 92 (2013) 664-669.

184. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, K. Fronc, A. Reszka, W. Paszkowicz, S. Warchol, M. Berkowski, D. Elbaum, A. Suchocki, Thermoluminescent properties of Mn-doped YAlO_3 synthesized by the solution combustion method, *Opt. Mater.* 37 (2014) 125-131.
185. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, K. Fronc, M. Berkowski, D. Elbaum, A. Suchocki. Thermoluminescent properties of Mn-doped YAP synthesized by the solution combustion method. *International Conference "Functional Materials" (ICFM-2013): Book of Abstracts* (September 29 – October 5, 2013, Haspra, Crimea, Ukraine) –P.346.
186. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, G.B. Loutts, S. Warchol. Mn-doped YAlO_3 crystal: a new potential TLD phosphor. *15th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM'2004): Book of Abstracts* (Riga, Latvia, 11-16 July, 2004) –P.143.
187. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, Ya. Zakharko, M. Berkowski. Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in YAlO_3 . *The 2nd ASPECT Workshop on Advanced Spectroscopy: Book of Abstracts* (Kazimierz Dolny, Poland, 29 September – 2 October, 2005).
188. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Ya. Zakharko. Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in YAlO_3 . *International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials: Book of Abstracts* (11-14 June 2006, Gdańsk, Poland) –P.11.
189. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Ya. Zakharko. Optically stimulated luminescence of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ to radiation dosimetry. *6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006): Book of Abstracts* (Lviv, Ukraine, 19-23 June 2006) –P.119.

190. P. Potera, S. Ubizskii, Ya. Zhydachevskii, D. Sugak, I. Solskii, T. Lukasiwicz, K. Schwartz. Induced absorption in YAlO_3 crystals irradiated by ^{12}C and ^{235}U ions. *6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006)*: Book of Abstracts (Lviv, Ukraine, 19-23 June 2006) –P.193.
191. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, M. Berkowski, S. Warchol. Influence of reducing/oxidizing high-temperature thermal treatments on thermoluminescent properties of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals. *10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM'2006)*: Book of Abstracts (Milano, Italy, 10-14 July 2006) –P.229.
192. D.Yu. Sugak, N.V. Martynyuk, K.D. Becker, O.A. Buryy, Ya.A. Zhydachevskii. Investigation of influence of oxidizing and reducing annealing on optical properties of YbAlO_3 crystals. *15th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM'2004)*: Book of Abstracts (Riga, Latvia, 11-16 July, 2004) –P.89.
193. O. Buryy, Ya. Zhydachevskii, L. Vasylechko, D. Sugak, N. Martynyuk, S. Ubizskii, K.-D. Becker, Influence of thermo-chemical treatment on structural and optical properties of YbAlO_3 crystals. *7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2009)*: Book of Abstracts (Krakow, Poland, 12-17 July 2009) – P.169.
194. D. Sugak, Ya. Zhydachevskii, O. Buryy, S. Ubizskii, M. Schrader, K.-D. Becker, A. Suchocki, M. Berkowski. Optical *in-situ* study of reduction/oxidation processes in YAlO_3 and $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals. *10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM'2006)*: Book of Abstracts (Milano, Italy, 10-14 July 2006) – P.357.

195. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Pajaczkowska, A. Kłos, A. Szysiak, A. Reszka, Spectroscopic properties of Mn⁴⁺ ions in SrLaAlO₄. *The Fourth International workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (4-IWASOM)*: Book of Abstracts (Gdansk, Poland, 14-19 July, 2013) –P13.
196. A. Szysiak, A. Pajaczkowska, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, Sol-gel synthesis and luminescent properties of Mn doped SrLaAlO₄ nanopowders. *International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013)*: Book of Abstracts (Bukovel, Ukraine, 25 August – 1 September, 2013) –P.167.
197. Ya. Zhydachevskii, D. Sugak, A. Suchocki, M. Berkowski. Mn⁴⁺-doped YAlO₃ crystal as an active element of fluorescence thermometer. *3rd International Scientific and Technical Conference "Sensors Electronics and Microsystems Technology" (SEMST-3)*: Book of Abstracts (Odessa, Ukraine, 2-7 June, 2008) –P. 147.
198. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, P. Bilski, S. Warchol. Mn-doped YAlO₃ crystal: a new potential TLD phosphor. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (B)* 227 (2005) 545-550.
199. P. Potera, S. Ubizskii, Ya. Zhydachevskii, D. Sugak, I. Solskii, T. Lukasiewicz. Induced absorption in yttrium aluminium perovskite crystals irradiated by ¹²C and ²³⁵U ions, *Rad. Eff. Def. Sol.* 162 (2007) 821-824.
200. D. Sugak, Ya. Zhydachevskii, O. Buryy, S. Ubizskii, A. Börger, M. Schrader, K.-D. Becker, Optical *in-situ* study of reduction/oxidation processes in YAlO₃, *Acta Materialia* 56 (2008) 6310-6318.
201. O. Buryy, Ya. Zhydachevskii, L. Vasylechko, D. Sugak, N. Martynyuk, S. Ubizskii, K.-D. Becker, Thermal changes of the crystal structure and the influence of thermo-chemical annealing on the optical properties of YbAlO₃ crystal, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 055902 (7pp).

202. Ya. Zhydachevskii, O. Buryy, D. Sugak, S. Ubizskii, A. Börger, K.-D. Becker, A. Suchocki, M. Berkowski. Optical *in situ* study of the reduction/oxidation processes in $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 175411 (6pp).
203. Ya. Zhydachevskii, D. Galanciak, S. Kobayakov, M. Berkowski, A. Kaminska, A. Suchocki, Ya. Zakharko A. Durygin. Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in YAlO_3 crystals at ambient and high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 11385-11396.
204. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Ya. Zakharko. Optically stimulated luminescence of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}^{2+}$ for radiation dosimetry, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 625-627.
205. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Pajęczkowska, A. Kłos, A. Szysiak, A. Reszka, Spectroscopic properties of Mn^{4+} ions in SrLaAlO_4 , *Opt. Mater.* 35 (2013) 1664-1668.
206. S. Kück, S. Hartung, S. Hurling, K. Petermann, G. Huber, Optical transitions in Mn^{3+} -doped garnets, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2203-2216.
207. L.A. Riseberg, M.J. Weber, Spectrum and anomalous temperature dependence of the ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ emission of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Mn}^{4+}$, *Solid State Commun.* 9 (1971) 791-794.
208. M.J. Weber, T.E. Varitimos, Optical spectra and relaxation of Cr^{3+} ions in YAlO_3 , *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 810-816.
209. M.A. Noginov, G.B. Loutts, Spectroscopic studies of Mn^{4+} ions in yttrium orthoaluminate, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 3-11.
210. S. Geschwind, P. Kisliuk, M.P. Klein, J.P. Remeika, D.L. Wood, Sharp-Line Fluorescence, Electron Paramagnetic Resonance, and Thermoluminescence of Mn^{4+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1684-1686.

211. D.E. McCumber, M.D. Sturge, Linewidth and temperature shift of *R* lines in ruby, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1682-1684.
212. A. Senyshyn, H. Ehrenberg, L. Vasylechko, J.D. Gale, U. Bismayer, Computational study of LnGaO_3 (Ln = La–Gd) perovskites, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 6217-6234.
213. H. Uchiyama, H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, E. Toba, Fiber-optic thermometer using Cr-doped YAlO_3 sensor head, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 3883-3885.
214. R.C. Powell, *Physics of Solid State Laser Materials*, Springer-Verlag, 1998.
215. J. Suda, O. Kamishima, K. Hamaoka, I. Matsubara, T. Hattori, T. Sato, The First-Order Raman Spectra and Lattice Dynamics for YAlO_3 Crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72 (2003) 1418-1422.
216. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, S. Warchol. Influence of crystal stoichiometry on the thermoluminescent properties $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals. *15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'2008)*: Book of Abstracts (Lyon, France, 7-11 July, 2008).
217. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, S. Warchol. Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski grown $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals. *16th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM'2008)*: Book of Abstracts (Aracaja, Brasil, 24-29 August, 2008).
218. Я.А. Жидачевський. Вплив високотемпературних відпалів в окисній та відновній атмосферах на термолюмінесцентні властивості кристалів $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, *Електроніка* 619 (2008) 82-86.

219. Я.А. Жидачевський. Вплив концентрації іонів марганцю на люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Електроніка* 646 (2009) 153-157.
220. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, S. Warchol, Effect of manganese concentration on thermoluminescent properties of $YAlO_3:Mn$ crystals, *Acta Phys. Pol. A* 117 (2010) 177-180.
221. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, P. Bilski, Characterization of $YAlO_3:Mn^{2+}$ TL detectors applicable for high-dose dosimetry. *7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2009): Book of Abstracts (Krakow, Poland, 12-17 July 2009)* –P.88.
222. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Thermoluminescent detectors based on $YAP:Mn$ crystals. *4th International Scientific and Technical Conference "Sensors Electronics and Microsystems Technology" (SEMST-4): Book of Abstracts (Odessa, Ukraine, June 28 – July 2, 2010)* – P.248.
223. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Thermoluminescent properties of $YAP:Mn$ crystals applicable for TL dosimetry. *11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010): Book of Abstracts (Pecs, Hungary, 12-16 July, 2010)* –B57.
224. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Thermoluminescent detectors based on $YAP:Mn$ crystals, in *Advanced Solid-State Photonics, Advances in Optical Materials, Fiber Laser Applications, High-Intensity Lasers and High-Field Phenomena (ASSP/AIOM/FILAS/HILAS)*, (Optical Society of America, Washington, DC, 2011), AIThB7.
225. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, P. Bilski, S. Warchol, Characterization of $YAlO_3:Mn^{2+}$ thermoluminescent detectors. *Radiat. Meas.* 45 (2010) 516–518.

226. Ya. Zhydachevskii, M. Berkowski, S. Warchol, A. Suchocki, Dosimetric properties of the 570 K thermoluminescence peak of $YAlO_3:Mn$ crystals, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 494–497.
227. Я.А. Жидачевський, А. Сухоцький, М. Берковський, Термолюмінесцентний детектор. Патент України на винахід № 96025. – Опубліковано 26.09.2011.
228. Ya.A. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Detektor termoluminescencyjny. *Patent Polski: numer rejestr. P.388778*, data – 2013.
229. H. Prybylińska, A. Wołoś, Ya. Zhydachevskii, M. Berkowski, A. Suchocki, Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} ions in $YAlO_3$, *to be published*.
230. D. Sugak, Ya. Zhydachevskii, Yu. Sugak, O. Buryy, S. Ubizskii, I. Solskii, M. Schrader, K.-D. Becker, *In-situ* investigation of optical absorption changes in $LiNbO_3$ during reducing/oxidizing high-temperature treatments, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 086211 (12pp).
231. V. Yakovyna, Ya. Zhydachevskii, V.M. Mikhailik, I. Solskii, D. Sugak, M. Vakiv. Effect of thermo-chemical treatments on the luminescence and scintillation properties of $CaWO_4$, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1630-1634.
232. S.B. Ubizskii, A.O. Matkovskii, N.A. Mironova-Ulmane, V. Skvortsova, A. Suchocki, Y.A. Zhydachevskii, P. Potera. Radiation displacement defects formation in some complex oxide crystals, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 166-167 (2000) 40-46.
233. S.B. Ubizskii, A.O. Matkovskii, N. Mironova-Ulmane, V. Skvortsova, A. Suchocki, Y.A. Zhydachevskii, P. Potera, Displacement defects formation in complex oxide crystals under irradiation, *Phys. Stat. Sol. (a)* 177 (2000) 349-366.
234. P. Bassi, G. Busuoli, O. Rimondi, Calculated energy dependence of some RTL and RPL detectors, *Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes* 27 (1975) 291-305.

235. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, V. Drozd, A. Suchocki, D. Sugak, S.K. Saxena, J. Wrobel. Structural and spectroscopic properties of Mn-doped YAP ceramics. *International Roundtable on Advanced Wide Band Gap Materials for Radiation Detectors (MATRAD'2007): Book of Abstracts* (Sinaia, Romania, 17-20 June, 2007) –P.10.
236. A. Suchocki, Ya. Zhydachevskii, J. Wrobel, A. Durygin, V. Drozd, D. Sugak. Structural and spectroscopic properties of Mn-doped YAP ceramics. *3rd Laser Ceramics Symposium: Book of Abstracts* (Paris, France, 8-10 October, 2007) O-C-17.
237. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, Thermoluminescent properties of manganese-doped YAP ceramics. *International Scientific Workshop Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2009): Book of Abstracts* (Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009) –P.138.
238. Ya. Zhydachevskii, M. Baran, A. Suchocki, A. Reszka, S. Warchol, R. Diduszko, A. Pajączkowska, Luminescent properties of nanocrystalline YAP:Mn synthesized by sol-gel method. *XVII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'11): Book of Abstracts* (Bystre, Poland, 12-15 June, 2011), P-28.
239. Ya. Zhydachevskii, I.I. Syvorotka, L. Vasylechko, D. Sugak, I.D. Borshchyshyn, A.P. Luchechko, M.M. Vakiv, A. Suchocki, Thermoluminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol-gel method. *The Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical materials (3-IWASOM): Book of Abstracts* (Gdansk, Poland, 17-22 July, 2011) P. 193.
240. M. Baran, Ya. Zhydachevskii, M. Berkowski, A. Suchocki, S. Warchol, R. Diduszko, A. Pajączkowska, Yttrium aluminum perovskite nanopowders doped with manganese ions, synthesis and characterizations. *The Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical materials (3-IWASOM): Book of Abstracts* (Gdansk, Poland, 17-22 July, 2011) P. 196.

241. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Mn-doped YAlO_3 crystals and ceramics as a material for thermoluminescent detectors of ionizing radiation. *E-MRS 2011 Fall Meeting – Symposium H: Book of Abstracts* (Warsaw, Poland, September 19-23, 2011) XIII 1.
242. Ya. Zhydachevskii, I.I. Syvorotka, L. Vasylechko, D. Sugak, I.D. Borshchyshyn, A.P. Luchechko, M.M. Vakiv, A. Suchocki, Obtaining, crystal structure and thermoluminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd. *International Conference “Functional Materials” (ICFM-2011): Book of Abstracts* (October 3-8, 2011, Partenit, Crimea, Ukraine) P.348.
243. Я.А. Жидачевський, Д.Ю. Сугак, І.І. Сиворотка, І.Д. Борщишин, А.П. Лучечко, М.М. Ваків, Термолюмінесцентні властивості нанокристалічних порошків YAG та YAG:Nd в діапазоні температур 300–700 К. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”, Електроніка* 708 (2011) 12-17.
244. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, V. Drozd, A. Suchocki, D. Sugak, J. Wrobel. Structural and spectroscopic properties of Mn-doped YAP ceramics, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 095204 (8pp).
245. Ya. Zhydachevskii, I.I. Syvorotka, L. Vasylechko, D. Sugak, I.D. Borshchyshyn, A.P. Luchechko, Ya.I. Vakhula, S.B. Ubizskii, M.M. Vakiv, A. Suchocki, Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol-gel method, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1984-1989.
246. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki and M. Berkowski, Thermoluminescent Properties of Mn-Doped YAP Ceramics, *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012)* (Lviv, Ukraine, September 3-7, 2012) P. 241-242.

247. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki and M. Berkowski, Thermoluminescent properties of Mn-doped YAP ceramics applicable for TL dosimetry. *8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2012)*: Book of Abstracts (Halle (Saale), Germany, 10-14 September, 2012) P-Thu-18.
248. Ya. Zhydachevskii, S. Ubizskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Thermoluminescent dosimeters of ionizing radiation based on $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals and ceramics. *International Conference „Actual Problems of Applied Physics” (APAP-2012)*: Book of Abstracts (Sevastopol, Ukraine, 24-28 September, 2012) P. 91-92.
249. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, M. Berkowski, A. Twardak, P. Bilski, S. Ubizskii and A. Suchocki, Some Features of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ -based Crystalline and Ceramic TL Detectors, *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2014)* (Lviv, Ukraine, May 26-30, 2014) P. 261-262.
250. Ya. Zhydachevskii, J.D. Fidelus, A. Luchechko, A. Cabaj, A. Pieniążek, M. Berkowski, A. Suchocki, I. Cañadas Martinez, J. Rodriguez Garcia, Solid-state and solar sintering of YAP:Mn,Hf ceramics applicable for thermoluminescent dosimetry, *Opt. Mater.* 45 (2015) 246-251.
251. Ya. Zhydachevskii, A. Luchechko, N. Martynyuk, A. Morgun, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki, Dosimetry application of the $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ based materials, *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*: Book of Abstracts (Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 11-16, 2015).
252. Ya. Zhydachevskii, A. Luchechko, N. Martynyuk, M. Berkowski, S. Ubizskii, A. Suchocki, TL/OSL detectors based on $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals and ceramics, *Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD'2015)*: Book of Abstracts (Budva, Montenegro, 8-12 June, 2015) P. 157.

253. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, M. Glowacki, A. Twardak, S. Ubizskii, P. Bilski, M. Berkowski, K. Fronc, D. Elbaum, A. Suchocki, Luminescent properties of the oxygen-deficient YAG, YAP and YAM, *The Fifth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (5-IWASOM)*: Book of Abstracts (Gdansk, Poland, 19-24 July, 2015) P. 123.
254. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, M. Glowacki, A. Twardak, S. Ubizskii, P. Bilski, M. Berkowski, K. Fronc, D. Elbaum, A. Suchocki, Luminescent properties of the carbon-doped YAG, YAP and YAM, *5th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2015)*: Book of Abstracts (Lviv, Ukraine, 16-23 September, 2015).
255. Ya. Zhydachevskii, A. Luchechko, N. Martynyuk, A. Morgun, A. Barcz, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki, Dosimetry application of the $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ based materials, *9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015)*: Book of Abstracts (Tartu, Estonia, 20-25 September, 2015) We-P-37.
256. Ya. Zhydachevskii, A. Morgun, S. Dubinski, Yan Yu, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki, Energy response of the TL detectors based on $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals, *Radiat. Meas.* (to be published).
257. Yu. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, B. Kuklinski, M. Grinberg, P. Bilski, W. Gieszczyk, A. Twardak, A. Mandowski, E. Mandowska, A. Fedorov, Luminescent properties of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ single crystalline films, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1979-1983.
258. M.M. Kukla, Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 2953.
259. V.V. Laguta, M. Nikl, A. Vedda, E. Mihokova, J. Rosa, K. Blazek. Hole and electron traps in the YAlO_3 single crystal scintillator, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 045114.