

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ**

Нестеркіна Віра Володимирівна



**ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА ВИПРОМІНЮВАЛЬНУ РЕЛАКСАЦІЮ
СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ BaF_2 , NaI і $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$**

УДК 539.1.039.3:[548.4:535.373.2]

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Ширан Наталія Володимирівна,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Савченко Олена Володимирівна,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
провідний науковий співробітник

кандидат фізико-математичних наук
Казарінов Юрій Геннадійович,
Інститут фізики високих енергій і ядерної фізики,
Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України

Захист відбудеться «28» квітня 2021 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: <http://isc.kharkov.ua>

Автореферат розісланий «19» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних
наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми Неорганічні сцинтилятори давно та широко використовуються в науці і техніці. Пошук нових та удосконалення вже існуючих перетворювачів іонізуючого випромінювання є актуальною проблемою, оскільки для різних областей застосування існує необхідність отримання матеріалів із різними характеристиками. Ці характеристики в більшій мірі визначаються особливостями фізико-хімічних параметрів матриці та активуючої домішки. Однак вимоги до властивостей кристалів значно змінюються в залежності від застосування і не завжди бувають задоволені повністю.

Одним із завдань сучасного сцинтиляційного матеріалознавства є керування оптичними властивостями матеріалів на основі матриць лужних і лужноземельних галогенідів, а також складних оксидів. Створення функціональних матеріалів на основі діелектричних кристалів і оптимізація їх характеристик неможливо без розуміння зонної структури, природи центрів свічення і механізмів передачі поглиненої енергії.

Оцінка сцинтиляційної ефективності передбачає аналіз енергетичного балансу між корисними каналами і каналами втрат на кожному етапі трансформації енергії. Радіаційна стійкість матеріалу також є одним з факторів, що регламентують можливість його сцинтиляційного застосування. Наявність власних дефектів зазвичай призводить до зростання міграційних втрат та фарбування під дією іонізуючого опромінення і, отже, до втрати прозорості кристалу.

Для вивчення механізмів перетворення високоенергетичних збуджень у випромінювання необхідним є ретельне вивчення оптичних властивостей, а також розуміння впливу дефектів кристалічної ґратки (власних, викликаних наявністю активуючих добавок, неконтрольованих домішок та умов вирощування) на характеристики досліджуваних кристалів. Крім цього, широкозонні матриці, активовані іонами рідкісноземельних елементів, використовуються в якості модельних систем для дослідження рівнів енергії цих іонів.

Вивчення енергетичних параметрів класичних сцинтиляційних матриць дозволяє виявити загальні закономірності, що визначають механізм перетворення енергії в широкозонних кристалах, що є актуальною задачею.

Тематика даної роботи визначена потребою в поглибленні знань про вплив структурних дефектів різної природи на фізичні властивості діелектричних матриць на основі лужних і лужноземельних галогенідів, а також складних оксидних сполук, та на процеси, які відбуваються в них під дією іонізуючого опромінення. Іншими словами, розглянуті потенційні можливості керування властивостями кристалів шляхом варіювання в них різних структурних дефектів.

У якості об'єктів досліджень були обрані представники трьох різних сполук: фторид, оксид та йодид (BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ та NaI) із ґратками типу флюориту, гранату та гранецентрованої, відповідно.

Представляло інтерес встановити фундаментальні характеристики обраних матриць, дослідити особливості випромінювальної і безвипромінювальної релаксації електронних збуджень, визначити оптичні і термічні прояви центрів забарвлення, з'ясувати механізми запасання енергії і особливості термостимульованої люмінесценції в чистих і легованих кристалах на базі BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і NaI . Передбачалося, що проведення циклу комплексних досліджень дозволить отримати дані про механізм релаксації електронних збуджень, наведених високоенергетичним опроміненням.

Зв'язок роботи з науковими темами, проектами, програмами. Основні етапи роботи виконані у рамках індивідуального плану аспіранта та Державних науково-дослідницьких програм НАН України “Вивчення механізмів перетворення енергії в кристалах багатоконпонентних фторидів” (тема “Колкіріт”, № держреєстрації 0104U006377) та “Модифікація сцинтиляційних властивостей кристалів в залежності від складу сполук і типу содопування” (тема “Содопування”, № держреєстрації 0116U002614) і міжнародного проекту “Міжнародна та міжсекторальна мобільність для розробки покращених сцинтиляційних та Черенковських волокон для нових адронних калориметрів для майбутніх колайдерів” (програма Horizon-2020: “Intelum”, № 644260).

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні **основні задачі:**

1. Визначити вплив дефектів кристалічної структури різної природи на процеси трансформації енергії у чистих та легованих кристалах на основі BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і NaI .
2. Встановити закономірності зміни зонної структури і фізичних властивостей діелектричних матеріалів при варіюванні катіонного складу. Визначити енергетичні параметри зонної структури кристалів BaMgF_4 .
3. Вивчити вплив радіаційного опромінення на генерацію дефектів та запасання енергії в BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і NaI , чистих та легованих домішками.
4. З'ясувати можливість покращення сцинтиляційних властивостей кристалів BaF_2 і NaI за допомогою допування та содопування їх різними домішками, а також гранатів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – завдяки підбору умов вирощування.

Мета роботи полягала у визначенні особливостей впливу дефектів кристалічної структури різної природи на процеси перетворення енергії в галогенідних (BaF_2 та NaI) та оксидних ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) діелектричних сполуках.

Об'єкти дослідження: радіаційно-індуковані процеси в матрицях діелектричних галогенідних та оксидних сцинтиляторів.

Предмет дослідження: вплив точкових структурних дефектів на механізми релаксації електронних збуджень в кристалах фторидів, йодидів та гранатів.

Методи дослідження: оптична спектроскопія в стаціонарному і імпульсному режимах, абсорбційно-люмінесцентна спектроскопія та термоактиваційний аналіз наведених опроміненням центрів забарвлення.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в дисертаційній роботі вперше:

1. Показано можливість зменшення впливу небажаної випромінювальної релаксації автолокалізованих екситонів із збереженням ефективності корисних надшвидких остовно-валентних переходів шляхом легування кристалів BaF_2 іонами Lu^{3+} . Встановлено, що зниження виходу люмінесценції автолокалізованих екситонів пов'язано із послідовним захопленням носіїв заряду на домішкових дефектах та дефектах аніонної підґратки. Це дає можливість використовувати $\text{BaF}_2:\text{Lu}$ у якості надшвидких сцинтиляторів.
2. Оцінено енергетичні параметри зонної структури кристалів BaMgF_4 . Визначено, що введення додаткового катіону Mg^{2+} до ґратки BaF_2 обумовлює збільшення ширини забороненої зони на 0,7 еВ. Розраховано ширину забороненої зони $E_g = 11,3$ еВ, встановлено положення смуг поглинання екситонів ($E_{\text{аех}} = 10,5$ еВ), остовно-валентних переходів ($E_{\text{CC}} = 5,63$ еВ) та люмінесценції автолокалізованих екситонів ($E_{\text{STE}} = 4,13$ еВ). Побудовано схему енергетичних рівнів іону Ce^{3+} в забороненій зоні кристалу BaMgF_4 .
3. Показано можливість досягнення сцинтиляційного виходу 11 000 фот/МеВ у неактивованих кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ за рахунок зниження концентрації дефектів, пов'язаних із порушенням стехіометрії.
4. Визначено, що допування кристалів NaI:Tl іонами Ca^{2+} приводить до зменшення дефектів, пов'язаних з наявністю кисневмісних домішок. Встановлено, що введення іонів Ca^{2+} веде до утворення у кристалах диполів ($\text{Ca}^{2+} \text{V}_c^-$) і діркових центрів V типу ($\text{I}_2^-, \text{I}_3^-, \text{I}_n^-$), що визначає зниження прозорості, посилення післясвічення і зростання радіаційної чутливості досліджуваних кристалів.
5. Визначена роль дефектів в змінах абсорбційних, люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик кристалів на основі BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і NaI . Показано, що у кристалах на основі BaF_2 основну роль у втратах сцинтиляційної ефективності відіграють домішкові центри та дефекти аніонної підґратки; у кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ типовим джерелом дефектів є порушення стехіометрії матриці; у кристалах NaI і NaI:Tl домінуючу роль в перетворенні і запасанні енергії грають кисневі домішки.

Практичне значення роботи полягає в тому, що результати досліджень показують можливості направленої зміни властивостей як лужних і лужноземельних галогенідів, так і оксидів шляхом управління їх дефектною структурою. Такий підхід є основою для проведення аналогічних досліджень

більш широкого діапазону діелектричних систем. Показана можливість вдосконалення надшвидкого сцинтилятора BaF_2 у разі допування його іонами Lu^{3+} за рахунок зниження інтенсивності повільної люмінесценції автолокалізованих екситонів. Запропоновано спосіб досягнення високого світлового виходу в неактивованих кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Показано, що за допомогою допування іонами Ca^{2+} кристалів NaI:Tl можна покращити енергетичне розділення до 6%.

Особистий внесок автора. Основні напрямки дослідження і постановка задач були визначені дисертантом спільно з науковим керівником доктором фіз.-мат. наук Н.В. Ширан за участю член-кореспондента НАН України, доктора фіз.-мат. наук О.В. Гектіна.

Розробка методу підготовки шихти та вирощування монокристалів здійснювалась у співпраці з проф. К. Шимамурою (Інститут матеріалознавства, Цукуба, Японія), д.т.н., проф. О.Ц. Сідлецьким (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України) та к.т.н. С.В. Ніжанковським (Інститут монокристалів НАН України).

Дисертантом виконані вимірювання абсорбційних характеристик вихідних та опромінених кристалів, термостимульованої люмінесценції, люмінесцентно-кінетичних параметрів при фото- та рентгенівському збудженні. Автором виконано планування, отримання, обробка, аналіз та інтерпретація експериментальних даних і узагальнення результатів, а також підготовка наукових публікацій та доповідей на наукових конференціях.

Внесок дисертанта в спільні публікації, які відображають основні результати дисертації, є вагомим і полягає в наступному: в роботах [1-2, 6-13] наведені результати досліджень кристалів на основі фторидів, в роботах [3, 4, 14, 15] відображені результати вивчення властивостей кристалів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, роботу [5] присвячено аналізу характеристик чистих, допованих і содопованих кристалів NaI .

Апробація роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наступних конференціях: Студенческая научная конференция, 2004, Харьков, Украина; Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРІКА-2004", 2004, Львів, Україна; International Conference on Inorganic Scintillators and their Application SCINT-2005, 2005, Alushta, Ukraine; International Conference on Inorganic Scintillators and their Application SCINT-2007, 2007, Winston-Salem, NC USA; International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter ICL-2008, 2008, Lyon, France; European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR-2006, 2006, Lviv, Ukraine; Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения", 2006, Харьков, Украина; Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения", 2008, Харьков, Украина; Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации

ионизирующего излучения", 2009, Харьков, Украина; International Conference on Scintillating Materials and their Applications SCINT-2017, 2017, Chamonix, France.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць, серед яких 5 статей у фахових наукових вітчизняних та іноземних журналах та 10 тез доповідей наукових конференцій і семінарів.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний об'єм роботи 155 сторінок машинописного тексту. Робота містить 9 таблиць, 69 рисунків. Список використаних джерел містить 156 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета і завдання дослідження, показана наукова новизна отриманих результатів та їх практична цінність, наведена структура дисертації в цілому.

У **першому розділі** зроблено літературний огляд щодо властивостей та особливостей перетворення енергії в діелектричних кристалах фторидів, оксидів та йодидів. Наведені основні способи модифікації параметрів кристалів. Розглянуті дані про роль власних та домішкових дефектів кристалічної структури в широкозонних діелектриках на ефективність процесу переносу енергії. Показано вплив якості та методів підготовки шихти і умов вирощування на характеристики кристалів. Також розглянута роль кисневмісних домішок на процеси запасання енергії, спектрально-кінетичні характеристики власної та домішкової люмінесценції діелектриків. Прореферовані праці, в яких вивчались особливості випромінювальної релаксації в кристалах BaF_2 , YAG та NaI. Показано недостатність узагальнених експериментальних даних по взаємозв'язку виду дефектів і їхнього впливу на оптичні і сцинтиляційні властивості досліджуваних кристалів.

У **другому розділі** наводяться методи вирощування досліджуваних кристалів. Фториди та гранати були вирощені методом Чохральського, йодид натрію – методом Бріджмена-Стокбаргера в кварцовій ампулі. Кристали вирощувались на різних установках із сировини різної якості при різних умовах вирощування, щоб отримати кристали різної якості з різноманітним набором дорадіаційних дефектів. Один із методів передбачав високу чистоту вихідної шихти, підбір атмосфери та способів ефективного видалення слідів вологи та кисню, що дозволило отримати кристали високої якості без домішок та з мінімізованим вмістом нестехіометричних дефектів, що можуть негативно вплинути на оптичні характеристики кристалів.

Наведено основні характеристики обладнання для вирощування та проведення експериментів. Спектри оптичного поглинання вимірювались в діапазоні 190- 1100 нм на спектрофотометрі «Specord 40» (Analytik Jena AG).

Спектри пропускання в ІЧ-області ($400 - 4000 \text{ см}^{-1}$) реєструвались на ІЧ-Фур'є спектрофотометрі Spectrum One (PerkinElmer). Дослідження спектрів люмінесценції при збудженні фотонами в діапазоні енергій $6,0-3,0 \text{ eV}$ здійснювалося при використанні комбінованого спектрофлюориметру FLS 920 (Edinburgh Instruments). У якості джерела збудження використовувалась ксенонова лампа Xe 900 450 W. Приймачем випромінювання в діапазоні від $200 - 730 \text{ nm}$ служив фотопомножувач Hamamatsu R1527. Для отримання спектрів стаціонарної рентгенолюмінесценції джерелом збудження був рентгенівський апарат РЕЙС (трубка БС-1, Cu-анод, $40 \text{ }\mu\text{A}$, 40 kV). Реєстрація спектрів свічення здійснювалось за допомогою люмінесцентної установки СДЛ-2 з дифракційним монохроматором МДР-23 (дифракційні ґратки 1200 штр/мм і фотопомножувачем ФЕУ-100). Вимірювання світлового виходу та енергетичного розділення при опроміненні гама-квантами з енергією 662 keV від джерела ^{137}Cs були здійснені за допомогою установки Canberra, що складається з фотоелектронного помножувача R1307 (PMT), сцинтиляційного підсилювача 2007В, спектроскопічного підсилювача 2022, джерела живлення 3002D HV, багатоканального аналізатора Multiport II та 2100 NIM модулю з джерелом живлення. Дослідження спектрально-кінетичних параметрів люмінесценції здійснювалися на станції SUPERLUMI в HASYLAB, DESY (Гамбург, Німеччина).

Сукупність методів вирощування та експериментальних методів було підібрано таким чином, щоб забезпечити найбільш повний набір даних, необхідних для встановлення механізмів переносу та запасання енергії, а також впливу структурних дефектів на властивості кристалів, які використовуються у якості перетворювачів іонізуючого випромінювання.

Третій розділ дисертаційної роботи складається із двох підрозділів: перший присвячений дослідженню способу покращення характеристик надшвидкого сцинтилятора BaF_2 за допомогою легування його іонами Lu^{3+} та Ce^{3+} , другий – вивченню такого методу модифікації структури, як введення додаткового катіону Mg^{2+} у матрицю BaF_2 . Головною метою цих досліджень було з'ясувати, які дефекти створюються при введенні неізовалентної домішки або додаткового катіону у матрицю простого фториду BaF_2 , та як ці дефекти впливають на ефективність власної люмінесценції (остовно-валентної та люмінесценції автолокалізованих екситонів).

Показано, що введення іонів Lu^{3+} приводить до суттєвого зниження небажаної люмінесценції автолокалізованих екситонів біля 300 nm , у той час як ефективність надшвидких остовно-валентних переходів в області 220 nm залишається незмінною (Рис. 1). В спектрі люмінесценції $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ домінує дублет смуг 305 и 325 nm , типовий для $5d-4f$ переходів в іоні Ce^{3+} . Смуги надшвидкого остовно-валентного (ОВ) свічення та люмінесценції авто-локалізованих екситонів (АЛЕ) не спостерігаються. В даному випадку має місце перенос енергії від ОВ люмінесценції та АЛЕ свічення до іонів Ce^{3+} . Цей перенос може бути як

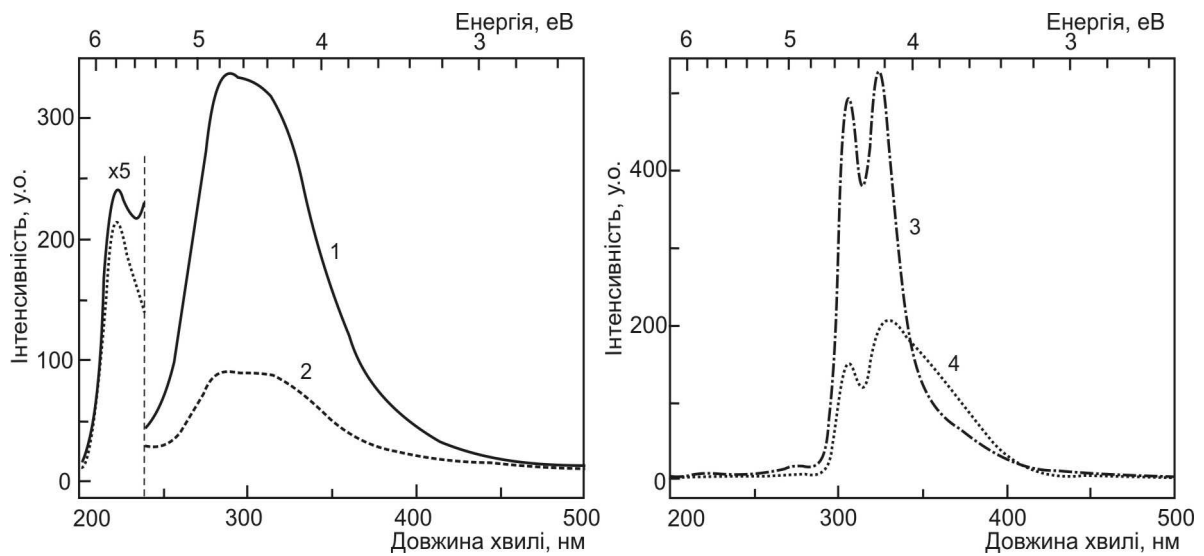


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів BaF_2 : чистий (1), $\text{BaF}_2:\text{Lu}$ (2), $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (3) та $\text{BaF}_2:\text{Ce,Lu}$ (4).

випромінювальним за рахунок реабсорбції іонами церію, так і безвипромінювальним в результаті диполь-дипольної взаємодії. Содопування кристалів іонами Ce^{3+} та Lu^{3+} приводить до зниження виходу світіння церію, при цьому значно посилюється вклад смуги люмінесценції агрегатного церієвого центру в області 355 нм.

Зниження виходу світіння автолокалізованих екситонів в кристалах, які містять Lu^{3+} , пов'язано зі зменшенням кількості вільних носіїв заряду (електрони та дірки, які можуть створювати ці екситони) при послідовному захопленні на домішках.

Введення неізовалентної домішки призводить до необхідності компенсувати надлишковий заряд міжвузельними іонами фтору, а також до появи домішкових дефектів. В результаті цього вирішальну роль у процесах перетворення енергії відіграють саме ці міжвузельні іони фтору, вакансії фтору, домішкові дефекти та їх агрегати. Ці ж дефекти відіграють значну роль і в процесах накопичення енергії під дією іонізуючого опромінення. Введення P^{3+} іонів в BaF_2 викликає появу смуг поглинання, наведених рентгенівським опроміненням.

Таким чином, експериментальні результати показали, що активація кристалів BaF_2 іонами Lu^{3+} веде до істотного придушення шкідливої повільної екситонної люмінесценції, але не впливає на вихід надшвидких остовно-валентних переходів. Зниження виходу люмінесценції АЛЕ пов'язано із захопленням носіїв заряду на дефектах ґратки. Радіаційна стабільність BaF_2 падає в присутності іонів Lu^{3+} та Ce^{3+} , а також кисневих домішок. Поява в кристалах $\text{BaF}_2:\text{Lu}$, $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ і $\text{BaF}_2:\text{Ce,Lu}$ смуг наведеного опроміненням поглинання пов'язана із захопленням носіїв заряду на дефектах аніонної підґратки з утворенням характерних центрів забарвлення при високих дозах опромінення.

Ще один метод модифікації властивостей матеріалу – це ускладнення складу кристалічної структури, наприклад, при заміщенні низки вузлів базового катіону

більш легкими іонами. При переході від простих фторидів до більш складних відбувається також і зміна фундаментальних фізичних характеристик. Перш за все, змінюється зонна структура речовини, що не може не вплинути на абсорбційні та люмінесцентні параметри. Аналогічно до BaF_2 , в кристалах з модифікованим катіонним складом BaMgF_4 також спостерігаються надшвидка остовно-валентна люмінесценція в області $\sim 190\text{-}220\text{ нм}$ та люмінесценція автолокалізованих екситонів в області $\sim 300\text{ нм}$ (Рис. 2). Дослідження спектрів відбивання, люмінесценції і збудження ОВ свічення синхротронним опроміненням дозволило визначити енергетичні параметри матеріалу та побудувати схему зонної

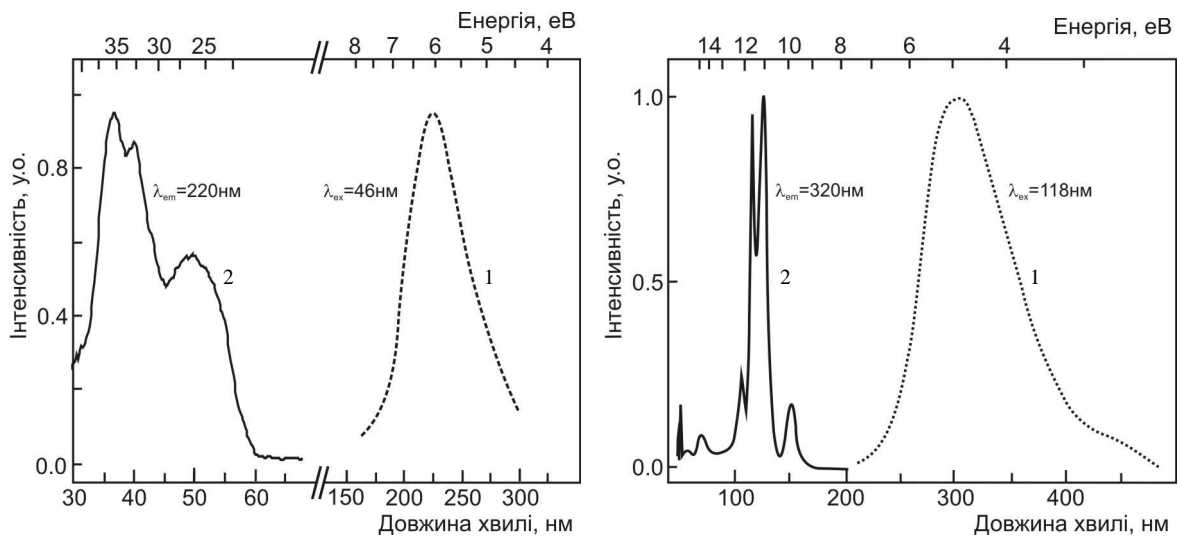


Рис. 2. Спектри люмінесценції (1) та збудження (2) свічення кристалів BaMgF_4 , виміряні при синхротронному збудженні. $T=10\text{ К}$.

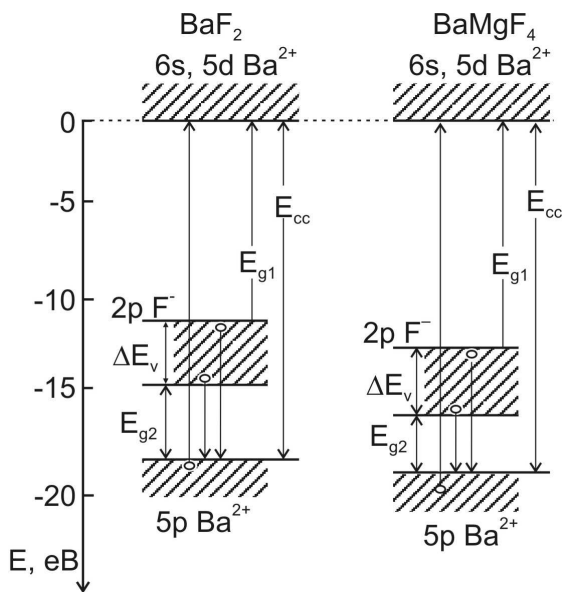


Рис. 3. Енергетична схема зонної структури кристалів BaF_2 та BaMgF_4 .

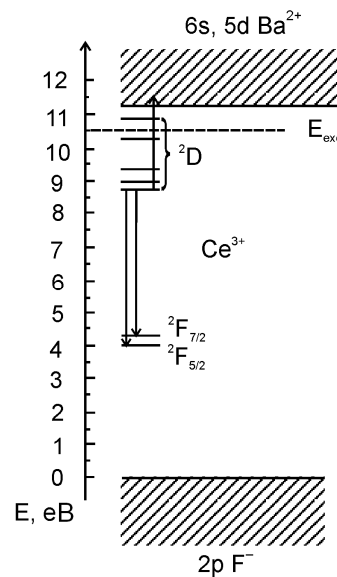


Рис. 4. Схема рівнів іонів Ce^{3+} в забороненій зоні кристалу $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}$.

структури (Рис. 3). Зміна катіонної підґратки незначно впливає на зонну структуру. Ширина забороненої зони кристалів BaMgF_4 дорівнює $E_g=11,3$ еВ на відміну від $E_g=10,6$ еВ для BaF_2 . Також було визначено положення смуг поглинання екситонів ($E_{\text{аех}}=10,5$ еВ), остовно-валентних переходів ($E_{\text{cc}}=5,63$ еВ) та люмінесценції автолокалізованих екситонів ($E_{\text{STE}}=4,13$ еВ).

Для визначення станів рідкісноземельних іонів в забороненій зоні кристала було використано метод, запропонований П. Доренбосом [1*]. На жаль, отриманих прямих експериментальних результатів для $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}$ недостатньо для побудови точної схеми рівнів. Але існують непрямі відомості, корисні для побудови схеми. Вважається, що $4f$ рівні іона Ce^{3+} в широкозонних фторидах зазвичай вище валентної зони на ~ 4 еВ [2*]. Крім того відомо про ефект «соляризації» кристалів $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}$ під дією лазерного опромінення $\text{Nd}:\text{YAG}$ ($E_{36}=4,66$ еВ), що вказує на положення верхнього $5d$ рівня іона Ce^{3+} нижче дна зони провідності менш ніж на $\sim 4,66$ еВ. Використовуючи отримані дані про нелеговані і Ce -вмісні кристали BaMgF_4 , а також наведені вище міркування, була побудована схема рівнів іону Ce^{3+} , яку наведено на Рис. 4.

Четвертий розділ присвячений вивченню впливу структурних дефектів, які пов'язані із порушенням стехіометрії, на сцинтиляційні властивості гранатів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Кристали $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ є перспективними сцинтиляційними матеріалами. Але висока температура плавлення ($T=1940^\circ\text{C}$) кристалів YAG призводить до того, що вони мають велику кількість дефектів, пов'язаних з порушенням стехіометрії – аніонні і катіонні вакансії, їх агрегати, антисайт дефекти, а також електронні та діркові центри забарвлення. На характеристики вирощених кристалів також

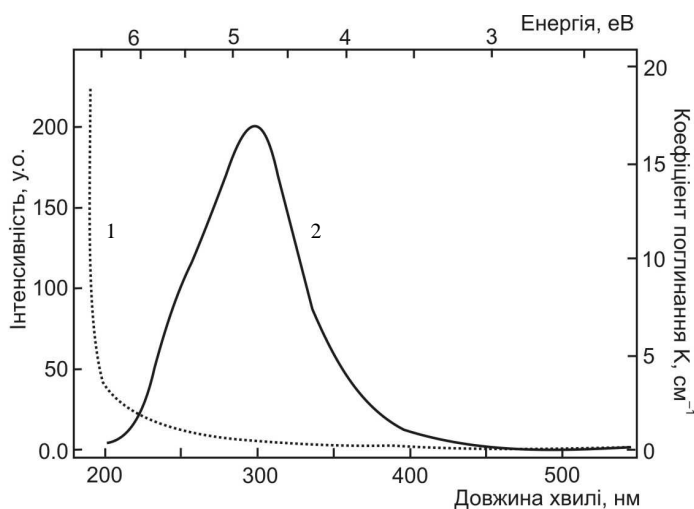


Рис. 5. Спектри поглинання (1) та рентгенолюмінесценції (2) кристалів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ зі зниженою концентрацією структурних дефектів, які пов'язані із порушенням стехіометрії.

впливають неконтрольовані домішки вихідної сировини і її стехіометрія, умови вирощування, склад атмосфери в ростовій камері, тощо. Через це вирощені кристали можуть істотно відрізнитися за оптичними і сцинтиляційними параметрами. У зв'язку з цим метою цієї частини досліджень було вивчення природи центрів свічення, відповідальних за швидку радіолюмінесценцію, яка визначає можливість застосування чистих кристалів YAG .

Показано, що кристали, які вирощені в умовах, що мінімізують кількість зумовлених

нестехіометрією дефектів, демонструють інтенсивну смугу рентгенолюмінесценції в області 300 нм, яка за різними літературними джерелами пов'язана з центрами типу автолокалізованих екситонів поблизу вакансій кисню або алюмінію, або антисайтів Y_{Al} (Рис. 5). Кристали, які містять структурні дефекти та сліди неконтрольованих домішок, демонструють набагато меншу інтенсивність смуги 300 нм. Третій тип – кристали $Y_3Al_5O_{12}$, які були вирощені у відновлюваній атмосфері, мають надто низьку інтенсивність люмінесценції при збудженні рентгенівським опроміненням. Проте вони демонструють яскравий вузький пік випромінювання близько 400 нм при фотозбудженні, який приписується до F^+ центрів та/або антисайтів Y_{Al} .

Дослідження впливу опромінення на оптичні характеристики досліджуваних кристалів $Y_3Al_5O_{12}$ показало, що зразки типу 1 після рентгенівського опромінення не демонструють суттєвих змін у спектральному діапазоні 190-1100 нм. Кристали типу 2 та типу 3 в значній мірі забарвлюються під дією іонізуючої радіації.

Вимірювання сцинтиляційного виходу показало, що його величина може сягати 11 000 фот/МеВ у неактивованих кристалах $Y_3Al_5O_{12}$ за рахунок зниження концентрації дефектів, пов'язаних із порушенням стехіометрії. На противагу кристали, які демонструють більшу кількість та різноманіття дорадіаційних структурних дефектів, мають світловий вихід 1500 фот/МеВ. Вимірювання кінетики загасання люмінесценції також показало велику розбіжність у величинах τ : 6 нс та 490 нс для першого типу кристалів, 640 нс, 1800 нс та 10 мкс для другого типу кристалів YAG. Різні часи кінетики загасання одних і тих же центрів, обумовлених дефектами кристалічної структури, неоднакові, що може бути пов'язано з різними концентраціями Y_{Al} , F^+ , F-центрів та їх агрегатів в досліджуваних зразках.

Аналіз експериментальних результатів показав, що наявність дефектів або сторонніх атомів навіть у невеликій кількості приводить до появи додаткових каналів розсіювання енергії як в нелегованих, так і в легованих кристалах YAG, що істотно змінює оптичні і сцинтиляційні властивості гранатів.

П'ятий розділ присвячений цілеспрямованій зміні сцинтиляційних властивостей кристалів NaI методом допування та содопування їх іонами Tl^+ та/або Ca^{2+} .

Необхідно відзначити, що неактивовані кристали за низьких температур демонструють відмінні оптичні, люмінесцентні і сцинтиляційні характеристики. Але висока гігроскопічність йодиду натрію неминуче призводить до забруднення вирощених кристалів киснем і кисневмісними домішками. Ступінь забруднення визначає ефективність низькотемпературної люмінесценції в сцинтиляторах NaI і механізм переносу енергії до активатору в NaI:Tl. Зниження вмісту цих домішок дозволяє, як правило, поліпшити сцинтиляційні параметри кристалів. З цією метою кристали допувались іонами Ca^{2+} , які мають високий показник спорідненості до іонів кисню. Розділ присвячений вивченню впливу власних і

домішкових дефектів на характеристики сцинтилятора NaI та з'ясуванню механізмів перетворення енергії, які відбуваються в кристалі при допуванні та содопуванні катіонними добавками.

Одним з критеріїв чистоти є чутливість кристалів до рентгенівського або УФ-збудження. Сліди кисню або гідроксиду, а також присутність надлишкових катіонних вакансій стимулює появу смуг поглинання F-центрів (590 нм) і V-центрів (290-370 нм). Наявність таких піків є одним з основних критеріїв відбору кристалів найкращої якості. Зниження виходу активаторного свічення, а значить і ефективності сцинтилятора, може бути обумовлено реабсорбцією. Таким чином чистота матеріалу, тобто мінімум або відсутність небажаних дефектів, відіграє вирішальну роль.

Крім того слід зазначити, що кристали на основі NaI зазвичай забруднені неконтрольованою домішкою кальцію: через високе значення коефіцієнта сегрегації видалити ці іони із сировини технічно дуже складно. Надмірний заряд Ca^{2+} іонів компенсується катіонними вакансіями та / або іонами кисню, що призводить до створення поодиноких диполів ($\text{Ca}^{2+} \text{V}_c^-$) і / або ($\text{Ca}^{2+} \text{O}^{2-}$) та їх агрегатів.

Вимірювання абсорбційних спектрів в діапазоні 190-1100 нм показало, що введення кальцію в кристали NaI та NaI:Tl не приводить до появи додаткових смуг поглинання. В спектрі люмінесценції NaI:Ca при фотозбудженні (Рис. 6) спостерігається смуга свічення 385 нм. Дане свічення пов'язано з «непрямою люмінесценцією», тобто з локалізацією екситонів на дефектах типу диполів ($\text{Ca}^{2+} \text{V}_c^-$). Показано, що інтенсивність смуги люмінесценції 385 нм різко падає після УФ або рентгенівського опромінення. Це пов'язано з утворенням діркових центрів V типу, які мають смуги поглинання в цій області, тобто має місце ефект реабсорбції (Рис. 7).

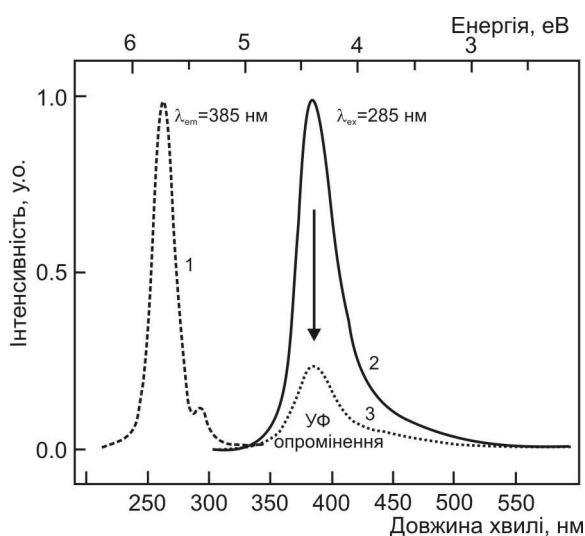


Рис. 6. Спектри збудження (1) та фотолюмінесценції (2, 3) кристалів NaI:Ca.

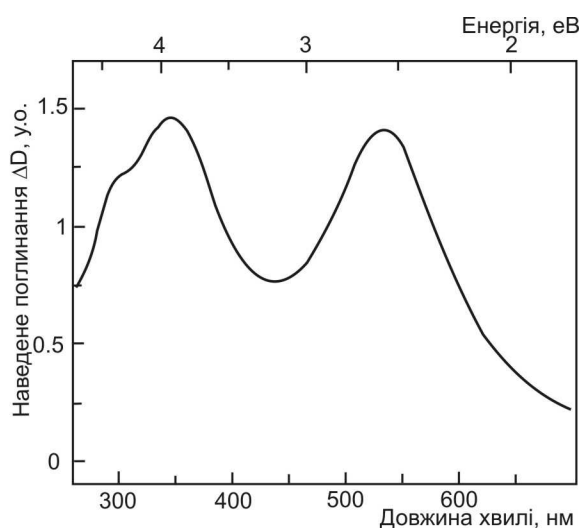


Рис. 7. Спектри наведеного УФ опромінення поглинання кристалів NaI:Ca.

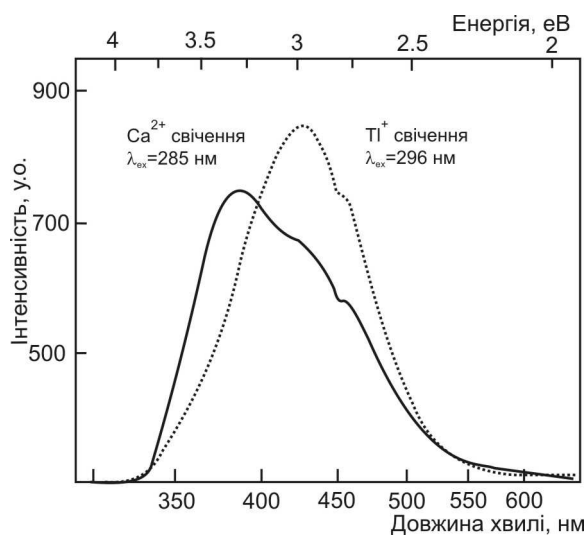


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції кристалів NaI:Tl,Ca.

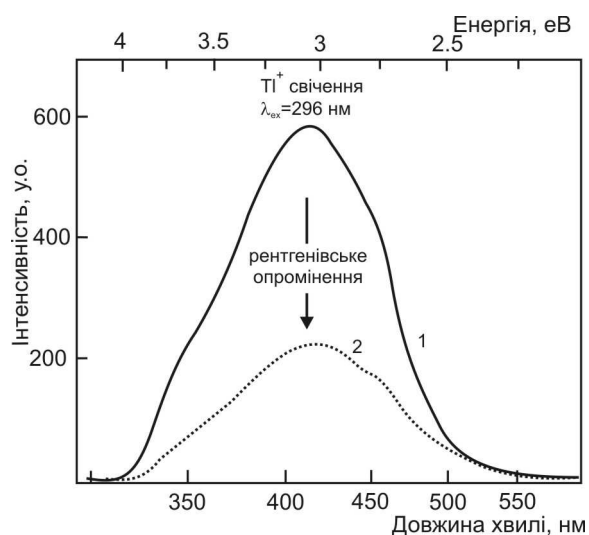


Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції кристалів NaI:Tl,Ca до (1) та після (2) рентгенівського опромінення.

Параметри люмінесценції кристалів NaI:Tl,Ca та NaI:Tl значно відрізняються. В NaI:Tl,Ca спостерігається смуга люмінесценції талію 415 нм (збуджується в області $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ переходу) і ще одна смуга 385 нм (збуджується в діапазоні $\lambda_{ex}=260-285$ нм), яка не залежить від наявності талію. Відповідні спектри наведені на Рис. 8. По аналогії з кристалами NaI:Ca можна зробити висновок, що дане свічення також обумовлено дефектами типу $(Ca^{2+} V_c^-)$. Також показано, що подібно до випадку з кристалами NaI:Ca, відбувається істотне зменшення інтенсивності обох смуг люмінесценції при рентгенівському опроміненні, що пов'язано з появою наведеного поглинання в області 360-440 нм (Рис. 9).

Показано, що допування іонами Ca^{2+} приводить до очищення кристалів від іонів O^{2-} і OH^- , тобто дозволяє зменшити концентрацію кисневмісних домішок у сцинтиляторах NaI та NaI:Tl. Крім того, введення іонів кальцію дозволяє зменшити енергетичне розділення кристалів NaI:Tl,Ca до 6% (у порівнянні з 6,4% для NaI:Tl).

Аналіз експериментальних результатів показав, що процеси переносу, запасання енергії і радіаційного забарвлення кристалів в істотній мірі залежать від наявності іонів Ca^{2+} . Процеси розміну енергії істотно залежать не тільки від концентрації і співвідношення добавок, що вводяться, а й від присутності в кристалах спонтанних забруднень аніонними і катіонними домішками.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В результаті проведених комплексних експериментальних досліджень було визначено особливості процесів перетворення енергії в залежності від типу дефектів кристалічної структури різної природи в сцинтиляторах на основі

кристалів BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ та NaI . В процесі вирішення поставлених завдань були отримані наукові результати та зроблені наступні висновки:

1. Вперше встановлено, що введення до кристалу BaF_2 іонів Lu^{3+} приводить до зниження інтенсивності повільної люмінесценції автолокалізованих екситонів із збереженням ефективності надшвидких остовно-валентних переходів. Зниження інтенсивності свічення автолокалізованих екситонів в кристалах, які містять Lu^{3+} , пов'язано зі зменшенням кількості вільних носіїв заряду, які можуть створювати екситони, при послідовному захопленні на домішкових дефектах. Завдяки цьому можна створювати більш швидкі та ефективні сцинтилятори.
2. Виявлено, що радіаційна нестабільність кристалів $\text{BaF}_2:\text{Ce}$, $\text{BaF}_2:\text{Ce,Lu}$, $\text{BaF}_2:\text{Lu}$, BaMgF_4 та $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}$ обумовлена захопленням носіїв заряду дефектами аніонної підґратки, що приводить до утворення характерних центрів забарвлення при високих дозах опромінення та втрати прозорості.
3. Показано, що модифікація матриці BaF_2 за рахунок введення додаткового катіону Mg^{2+} приводить до зміни кристалічної ґратки та енергетичних параметрів зонної структури. Вперше розраховано ширину забороненої зони кристалів BaMgF_4 , яка дорівнює $E_g=11,3$ еВ. Виявлено, що введення додаткового катіону до структури веде до створення дефектів катіонної та аніонної підґратки, які знижують ефективність переносу енергії та погіршують сцинтиляційні властивості кристалів BaMgF_4 у порівнянні з BaF_2 .
4. Показано можливість досягнення сцинтиляційного виходу 11 000 фот/МеВ у неактивованих кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при зниженні концентрації структурних дефектів, які пов'язані із порушенням стехіометрії. Зменшення внеску такого роду дефектів можливо досягти за рахунок контролю чистоти сировини, умов вирощування та подальшої термічної обробки.
5. Вперше показано, що допування іонами Ca^{2+} дозволяє знизити концентрацію кисневмісних домішок у сцинтиляторах NaI та NaI:Tl та зменшити енергетичне розділення кристалів NaI:Tl,Ca до 6%. В той же час, введення іонів Ca^{2+} призводить до появи диполів ($\text{Ca}^{2+}\text{V}_c^-$) і діркових центрів V типу в кристалах NaI:Ca і NaI:Tl,Ca . Наявність такого типу дефектів веде до зниження прозорості, посилення післясвічення і зростання радіаційної чутливості досліджуваних кристалів.
6. Показано, що у легуваних кристалах $\text{BaF}_2:\text{Lu}$, $\text{BaF}_2:\text{Ce}$, $\text{BaF}_2:\text{Ce,Lu}$ основну роль у втратах сцинтиляційної ефективності відіграють домішкові центри та дефекти аніонної підґратки; у кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ типовим джерелом дефектів є порушення стехіометрії матриці; у кристалах NaI і NaI:Tl домінуючу роль в перетворенні і запасанні енергії грають кисневі домішки.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. The Lu - doping effect on the emission and the coloration of pure and Ce-doped BaF₂ crystals / **V. Nesterkina**, N. Shiran, A. Gektin, K. Shimamura, E. Villora // Radiation Measurements. – 2007. – 42. – p. 819 – 822.
2. Color centers in BaMgF₄ crystals / V. Voronova, N. Shiran, A. Gektin, **V. Nesterkina**, K. Shimamura, N. Ichinose // Physica Status Solidi (c). – 2005. – V.2, N.1. – p. 543-546.
3. Defects related luminescence in yttrium-aluminium garnet crystals / N. Shiran, A. Gektin, K. Hubenko, **V. Nesterkina**, P. Arhipov, S. Tkachenko, O. Sidletskiy // Functional Materials. – 2016. – V.23, N.2. – p. 191-196.
4. Defect-controlled scintillation process in undoped Y₃Al₅O₁₂ crystals / N. Shiran, A. Gektin, S. Gridin, **V. Nesterkina**, S. Vasyukov, O. Zelenskaya // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2018. – 65(3). – p. 871-876.
5. Radiation stability of codoped NaI:Tl scintillators / N. Shiran, A. Gektin, E. Galenin, S. Vasyukov, **V. Nesterkina** // Functional Materials. – 2020. – V.27, N.2. – p. 258-263.
6. Центры окраски в кристаллах BaMgF₄ / **Нестеркина В.**, Воронова В., Ширан Н. // Студенческая научная конференция, 19 апреля 2004 г.: тезисы док. – Харьков (Украина), 2004. – с. 23.
7. Радіаційне забарвлення кристалів BaMgF₄ / **Нестеркіна В.**, Воронова В., Ширан Н. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЕВРІКА-2004), 16-18 травня, 2004 р.: тези доп. – Львів (Україна), 2004. – с. 78-79.
8. Spectroscopic investigations of fluoride based scintillating materials / M. Kirm, V. Babin, A. Gektin, V. Nagirnyi, N. Shiran, V. Voronova, **V. Nesterkina**, K. Shimamura, E.G. Vllora // International Conference on Inorganic Scintillators and their Application (SCINT-2005), 19-23 September, 2005: abstr. – Alushta (Ukraine), 2005. – p. 20.
9. Luminescence of oversaturated Ce containing fluorides / A. Gektin, N. Shiran, **V. Nesterkina**, V. Voronova, M. Kirm, K. Shimamura, E. Villora // International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL-2008), 7-11 July, 2008: abstr. – Lyon (France), 2008. – p. 187.
10. Lu-doping effect on emission and coloration of pure and Ce-doped BaF₂ crystals / **V. Nesterkina**, N. Shiran, A. Gektin, K. Shimamura, E. Villora // European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2006), 19-23 June, 2006: abstr. – Lviv (Ukraine), 2006. – p. 173.
11. Влияние примеси Lu на люминесценцию и радиационную прочность кристаллов BaF₂ и BaF₂:Ce / **В. Нестеркина**, Н. Ширан, А. Гектин // Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации

- ионизирующего излучения", 17-20 сентября, 2006 г.: тезисы док. – Харьков (Украина), 2006, – с. 5.
12. Люминесценция твердых растворов $Me_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$) / **В.В. Нестеркина**, Н.В. Ширан, А.В. Гектин // Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения", 17-20 сентября, 2008 г.: тезисы док. – Харьков (Украина), 2008, – с. 9.
13. Люминесценция и радиационная стойкость Се-активированных BaF_2 и $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ ($0.15 > x > 0.35$) кристаллов / **В.В. Нестеркина**, Н.В. Ширан, А.В. Гектин // Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения", 14-17 сентября, 2009 г.: тезисы док. – Харьков (Украина), 2009, – с. 46.
14. Scintillation properties of pure $Y_3Al_5O_{12}$ crystals / N. Shiran, A. Gektin, **V. Nesterkina**, S. Vasyukov, O. Zelenskaya // 14th International Conference on Inorganic Scintillators and their Application (SCINT-2017), 18-22 September, 2017: abstr. – Chamonix (France), 2017. – p. 131.
15. The emission centers in YAG crystals grown in various conditions / S. Vasyukov, O. Sidletskiy, P. Arhipov, S. Tkachenko, A. Vedda, N. Shiran, **V. Nesterkina** // 14th International Conference on Inorganic Scintillators and their Application (SCINT-2017), 18-22 September, 2017: abstr. – Chamonix (France), 2017. – p. 231.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1*. Dorenbos P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies // Journal of Physics Condensed Matter. – 2003. – 15(49). – p. 8417-8434.
- 2*. Pedrini C, Bouttet D, Dujardin C et al. Energy transfer and quenching processes in Cerium-doped scintillators // Dorenbos P., van Eijk CWE. – The Netherlands: Delft University Press, 1996. – p. 103–110.

АННОТАЦІЯ

Нестеркина В.В. **Влияние дефектов на излучательную релаксацию сцинтилляторов на основе BaF_2 , NaI и $Y_3Al_5O_{12}$** – Рукопись.

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

Работа посвящена комплексному исследованию особенностей влияния дефектов кристаллической структуры на процессы преобразования энергии в

сцинтилляционных матрицах на основе галогенидных (BaF_2 и NaI) и оксидных ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) диэлектрических соединений с применением абсорбционных, люминесцентных и термолюминесцентных методик.

Природа потерь сцинтилляционной эффективности изученных кристаллов связана с дефектами, являющимися центрами захвата носителей заряда. В легированных кристаллах на базе BaF_2 основную роль играют примесные центры и дефекты анионной подрешетки. В кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ типичным источником дефектов является нарушение стехиометрии матрицы. В NaI и NaI:Tl доминирующую роль в особенностях переноса и запасаения энергии играет гигроскопичность матрицы и обусловленное ею присутствие кислородсодержащих примесей. Предложены модели собственных и примесных дорадиационных и наведенных радиацией дефектов.

Абсорбционные и спектрально-кинетические исследования люминесценции кристаллов позволили определить фундаментальные параметры BaMgF_4 : ширину запрещенной зоны, энергию поглощения экситонов, остожно-валентных переходов и положение полосы высвечивания автолокализованных экситонов. Показано, что введение дополнительного катиона Mg^{2+} в матрицу BaF_2 приводит к изменению кристаллической решетки и появлению дефектов анионной и катионной подрешетки. Наличие этих дефектов снижает эффективность переноса энергии к центрам свечения и ухудшает сцинтилляционные характеристики кристаллов BaMgF_4 по сравнению с BaF_2 .

Установлено, что в сцинтилляторах BaF_2 введение ионов Lu^{3+} позволяет подавить медленную люминесценцию автолокализованных экситонов, сохраняя эффективность сверхбыстрых остожно-валентных переходов. Снижение интенсивности свечения АЛЕ в содержащих ионы Lu^{3+} кристаллах связано с уменьшением количества свободных носителей заряда (которые могут создавать экситоны) при последовательном захвате на примеси. Снижение радиационной стойкости кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ce}$, $\text{BaF}_2:\text{Ce,Lu}$, $\text{BaF}_2:\text{Lu}$, BaMgF_4 и $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}$ по сравнению с базовой матрицей BaF_2 обусловлено захватом носителей заряда дефектами анионной подрешетки, приводящему к образованию характерных центров окраски.

Показана возможность достижения высокого сцинтилляционного выхода для неактивированных кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Контроль чистоты сырья, условий выращивания и последующая термическая обработка позволяют снизить концентрацию структурных дефектов, связанных с нарушением стехиометрии.

Многолетняя история исследований сцинтилляционных кристаллов NaI и NaI:Tl показала, что их свойства определяются высокой гигроскопичностью и связанным с этим наличием кислорода и кислородсодержащих примесей. Для подавления содержания таких нежелательных примесей использовалось допирование ионами Ca^{2+} , обладающими высоким показателем сродства к ионам кислорода. Показано, что введение ионов Ca^{2+} позволяет снизить концентрацию

кислородсодержащих примесей в NaI и NaI:Tl и улучшить энергетическое разрешение кристаллов NaI:Tl,Ca до 6%. Однако наличие ионов Ca^{2+} также приводит к снижению прозрачности, усилению послесвечения и росту радиационной чувствительности.

Ключевые слова: BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, NaI, собственные и примесные дефекты, сцинтиллятор, излучательная релаксация, центры свечения.

АНОТАЦІЯ

Нестеркіна В.В. Вплив дефектів на випромінювальну релаксацію сцинтиляторів на основі BaF_2 , NaI та $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – Рукопис.

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

Робота присвячена комплексному дослідженню особливостей впливу дефектів кристалічної структури на процеси перетворення енергії в сцинтиляційних матрицях на основі галогенідних (BaF_2 і NaI) і оксидних ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) діелектричних сполук із застосуванням абсорбційних, люмінесцентних та термолюмінесцентних методик.

Природа втрат сцинтиляційної ефективності вивчених кристалів пов'язана з дефектами, які є центрами захоплення носіїв заряду. У легованих кристалах на базі BaF_2 основну роль грають домішкові центри та дефекти аніонної підґратки. У кристалах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ типовим джерелом дефектів є порушення стехіометрії матриці. У NaI і NaI:Tl домінуючу роль в особливостях перенесення і запасання енергії грає гігроскопічність матриці і обумовлена нею присутність кисневих домішок. Запропоновано моделі власних і домішкових дорадіаційних і наведених радіацією дефектів.

Встановлено, що в сцинтиляторах BaF_2 введення іонів Lu^{3+} дозволяє придушити повільну люмінесценцію автолокалізованих екситонів, не змінюючи ефективність надшвидких основно-валентних переходів. Показана можливість досягнення високого світлового виходу для неактивованих кристалів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ за рахунок зниження концентрації структурних дефектів, пов'язаних з порушенням стехіометрії. Визначено, що введення іонів Ca^{2+} дозволяє знизити концентрацію кисневмісних домішок в NaI і NaI:Tl та поліпшити енергетичну роздільну здатність кристалів NaI:Tl,Ca до 6%.

Ключові слова: BaF_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, NaI, власні та домішкові дефекти, сцинтилятор, випромінювальна релаксація, центри свічення.

SUMMARY

V.V. Niestierkina. Influence of defects on radiative relaxation of BaF₂, NaI and Y₃Al₅O₁₂ based scintillators – Manuscript.

Thesis for a candidate degree of sciences in physics and mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

This thesis is devoted to an integrated study of the influence of crystal structure defects on energy conversion processes in scintillators based on halide (BaF₂ and NaI) and oxide (Y₃Al₅O₁₂) dielectric compounds using absorption, luminescent and thermoluminescent techniques.

The nature of scintillation efficiency losses in the studied crystals depends on the defects that are centers of trapping of charge carriers. Impurity centers and anion sublattice defects play the main role in doped BaF₂-based crystals. Typical source of defects in Y₃Al₅O₁₂ crystals is a stoichiometry deviation. The hygroscopicity and the resulting presence of oxygen impurities play the dominant role in the features of energy transfer and storage in NaI and NaI:Tl crystals. Models of intrinsic and impurity pre-radiation and radiation-induced defects are proposed.

It was found that the introduction of Lu³⁺ ions in BaF₂ scintillators allows suppressing the slow self-trapped excitons luminescence, while the efficiency of ultrafast core-valence transitions does not change. The possibility of obtaining high light yield for undoped Y₃Al₅O₁₂ crystals is shown. It was found that Ca²⁺ ions can reduce the concentration of oxygen-containing impurities in NaI and NaI:Tl and improve the energy resolution of NaI:Tl,Ca crystals up to 6%.

Keywords: BaF₂, Y₃Al₅O₁₂, NaI, intrinsic and impurity defects, scintillator, radiative recombination, luminescence center.