

Академия наук Республики Узбекистан
Институт Ядерной Физики



UZ0602928

На правах рукописи

УДК 539.2:(535.34.535.37)

АМОНОВ МУХТОР ЗИЯДУЛЛАЕВИЧ

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЦЕНТРЫ
ОКРАСКИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ
 $ZrO_2-Y_2O_3$**

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ташкент - 2004

Работа выполнена в Институте ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, академик Ашуров М.Х.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор. Джуманов С.

доктор физико-математических наук, Азаматов З.Т.

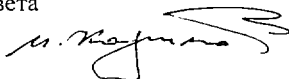
Ведущая организация: НПО "Физика-Солнце" АН РУз

Защита состоится "6" апреля 2004 г. в 11³⁰ часов на заседании Специализированного совета Д015.15.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в Институте ядерной физики АН РУз по адресу: 702132, г. Ташкент, пос. Улугбек, ИЯФ АН РУз; тел.: (998-712) 60-61-18; факс: (998-712) 64-25-90.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института ядерной физики АН РУз и фундаментальной библиотеке АН РУз.

Автореферат разослан "5" марта 2004 года.

Ученый секретарь
Специализированного совета
д. ф -м. н



Каримов М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Двухфазные системы на основе двуокиси циркония, стабилизированные оксидами металлов второй или третьей группы, находят широкое применение в качестве твердотельных электролитов для элементов питания, в газовых сенсорах кислорода, отражательных покрытиях и др [1]. Соединение $ZrO_2-Y_2O_3$ в полной мере обладает свойствами двухфазных систем с гетеровалентным замещением. Эти свойства, главным образом, определяются высокой ионной подвижностью в кислородной подрешетке вследствие большой концентрации анионных дефектов, а именно вакансий кислорода. Проблема улучшения эксплуатационных параметров этого соединения, в основном, сводится к оптимизации соотношения основного компонента ZrO_2 и гетеровалентного компонента $-Y_2O_3$ и температурных параметров синтеза, исключающих образование нежелательных фаз и дефектов. При простоте кубической структуры и не сложной технологии синтеза это соединение может служить прекрасным модельным материалом для изучения образования дефектов, примесных и собственных, в процессе синтеза, переноса зарядов и кристаллообразующих частиц. К тому же следует добавить, что оптическая прозрачность $ZrO_2-Y_2O_3$ позволяет использовать оптические методы исследования, которые в сочетании с методами радиационного воздействия и термообработок в окислительных или восстановительных условиях являются тонким инструментом изучения свойств этого материала.

Изучение влияния ядерных излучений на свойства $ZrO_2-Y_2O_3$ имеет самостоятельный практический интерес в связи с использованием устройств на основе этого материала в условиях радиационного воздействия. Знание природы дефектов и механизмов радиационных повреждений позволяет прогнозировать поведение устройств при эксплуатации в полях радиации. Понятно, что решение таких сугубо практических задач может быть достигнуто только на основе всестороннего изучения феноменологии процессов, происходящих в $ZrO_2-Y_2O_3$ при воздействии радиации. Исследования в этом направлении еще немногочисленны, чтобы отразить полную картину проблемы дефектообразования в $ZrO_2-Y_2O_3$ [2,3].

Большая часть энергии, подводимой радиацией к веществу, идет на возбуждение его электронной подсистемы. Рождающиеся при этом собственные электронные возбуждения (электроны, дырки, экситоны) в процессе релаксации взаимодействуют оптическими и акустическими колебаниями решетки. Свойства нерелаксированных и релаксированных состояний квазичастиц в ионных диэлектриках, к которым относится и $ZrO_2-Y_2O_3$, существенно различаются. При безизлучательном распаде энергия собственных электронных возбуждений в процессе рекомбинации передается атомам и ионам решетки. При определенных условиях эта энергия может быть достаточной для смещения атомов в междоузлия с образованием дефектов смещения. Имеются

предположения о существовании автолокализации экситонов в этом материале [4]. Локализация электронных возбуждений в регулярных узлах решетки (автолокализации) существенно повышает вероятность электронов и дырок рекомбинаций, а их безизлучательная релаксация вблизи дефектных участков может вызвать дефектообразование при меньших энергиях вследствие ослабления связей.

Таким образом, перечисленные аспекты исследования являются актуальными как с научной, так и с практической точки зрения.

Целью работы является изучение природы ростовых и радиационно-индуцированных дефектов структуры, собственных электронных возбуждений и процессов их релаксации в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать природу структурных ростовых и радиационно-индуцированных дефектов в кристаллах системы $ZrO_2-Y_2O_3$ и роль стабилизатора Y_2O_3 в формировании структурных дефектов;
- изучить влияние нейтронно-индуцированной разупорядоченности на процесс образования структурных дефектов в процессе воздействия ионизирующего излучения в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$;
- исследовать собственные электронные возбуждения, их релаксацию и участие в рекомбинационных процессах в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$;
- исследовать роль электронных возбуждений в процессах переноса зарядов и энергии при воздействии ионизирующего излучения в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$.

Научная новизна полученных результатов.

1. Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии показано, что в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 вес.%) при воздействии γ -облучения образуются F-подобные центры (один или два электрона) в поле вакансии кислорода, ответственные за полосу поглощения при 420 нм и полосу свечения при 530 нм.
2. В кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 вес.%) , облученных нейтронами, последующее воздействие ионизирующего излучения вызывает процесс образования дополнительных дефектов, скорость которого возрастает с увеличением нейтронно-индуцированной разупорядоченности кристалла.
3. Методами спектроскопии, в том числе с высоким временным разрешением, показано, что в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ происходит автолокализация дырок в регулярной решетке, рекомбинация электронов с которыми происходит излучательно на полосе при 480 нм с $\tau=100$ нс при 300 К.
4. Показано, что введение акцепторной примеси Cr^{3+} создает канал стока дырок, препятствующий их локализации в регулярной решетке. Установлено, что возбуждение активаторной Nd^{3+} люминесценции происхо-

дит путем передачи энергии рекомбинации собственных электронных возбуждений вблизи активатора.

Практическая ценность работы. Результаты диссертационной работы значительно расширяют наши представления о радиационно-стимулированных процессах, природе собственных дефектов структуры и влиянии структурного разупорядочения на процессы создания дополнительных дефектов структуры как в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, так и в других многокомпонентных оксидных материалах. Полученные результаты следует учитывать также при создании оксидных материалов с заранее заданными свойствами. Они могут быть использованы специалистами, занимающимися синтезом и исследованием этих материалов.

Реализация результатов. Полученные сведения о радиационно-стимулированных процессах могут быть полезны при разработке твердых электролитов, отражающих покрытий для устройств, работающих в условиях повышенного уровня радиационного воздействия. Результаты исследования ростовых примесных и собственных дефектов в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, природы центров окраски и их преобразование при физико-химическом воздействии используются в НПО "Фонон" для совершенствования технологии синтеза технических и ювелирных кристаллов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. В кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ γ -индуцированная полоса поглощения при 420 нм и полоса излучения при 530 нм обусловлены оптическим переходом в электронном F-подобном центре одного или двух электронов в поле вакансии кислорода.
2. В кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, облученных нейтронами, скорость дефектообразования при последующем γ -облучении при 300 К возрастает с увеличением флюенса нейтронов.
3. Широкополосное свечение при 480 нм в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ является собственным, возникающим в результате излучательной релаксации экситоноподобного состояния, происходящей при рекомбинации электрона с автолокализованным в регулярном узле дырочным центром, стабильным при $T < 180$ К и ответственным за полосу поглощения при 600 нм.
4. В кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ свечение активатора Nd^{3+} в радиолюминесценции возбуждается за счет передачи энергии рекомбинации близко расположенных электрон-дырочных пар.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Международных конференциях "Люминесценция и развитие ее применений в народном хозяйстве" (Москва, 1994), "Новые материалы и приборы" (Ташкент, 1994). VIII, IX Международных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1993; 1996), II Республиканской конференции "Современные проблемы ядерной физики" (Самарканд, 1997), III Международной конференции "Современные проблемы ядерной физики" (Бухара, 1999), Международной

конференции “Проблемы производства поли- и монокристаллического кремния для микроэлектроники и солнечной энергетики” (Андижан, 2000), IV International Conference “Modern problems of nuclear physics” (Tashkent, 2001), III International Scientific Conference “Radiation-thermal effects and processes in inorganic materials” (Tomsk, 2002), V International Conference “Modern problems of nuclear physics”. (Samarkand, 2003), XII International conference of radiation physics and chemistry of inorganic materials. (Tomsk, 2003), XIII Международного совещания “Радиационная физика твердого тела” (Севастополь, 2003), XV Symposium on Thermophysical Properties (USA, 2003), а также на научных семинарах отдела радиационной физики твердого тела и отдела радиационной физики оптических материалов ИЯФ АН РУз.

Структура и объем работы: Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Она изложена на 108 страницах машинописного текста, включая 30 рисунок, библиографию из 114 названий.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, цель и задачи исследования, приведены научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации результатов и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит сведения о кристаллической структуре, физико-химических, спектроскопических и радиационных свойствах кристаллов $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, а также обзор литературных данных, посвященных исследованию природы ростовых, радиационно-наведенных дефектных центров. На основе анализа литературного материала сформулированы цель и задачи данной работы.

Вторая глава посвящена изложению основных характеристик объектов исследования и методик экспериментов, использованных при выполнении настоящей работы.

В работе в качестве объектов исследования выбраны кристаллы $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, номинально чистые и активированные Cr^{3+} (0,1 вес. %) и Cr (1 вес. %) Nd^{3+} (1 вес. %), выращенные в отделе радиационной физики оптических материалов ИЯФ АН РУз и НПО “Фонон” методом прямого высокочастотного (ВЧ) нагрева в холодном тигле.

Для решения поставленных задач использованы методы фото-, гамма- и термолюминесценции (ФЛ, ГЛ, ТЛ). Облучение образцов γ -лучами проводилось в источниках ^{60}Co бассейнового типа в ИЯФ АН РУз при мощностях 800-1600 Р/с, дозами от 10^4 до 10^{11} рад.

Спектры оптического поглощения снимались при температуре жидкого азота и комнатной температуре на спектрофотометре EPS - 3Т фирмы “Хита-чи” (Япония) и SPECORD M - 40 фирмы “Карл-Цейсс” (Германия) в интервале длин волн 200-900 нм.

ГЛ кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ при температурах 77 - 300 К исследовалась на установке, собранной на базе спектрографа SPM-2 фирмы "Карл-Цейсс", позволяющего регистрировать свечение в области 300-900 нм.

Интегральные пики термовысвечивания (ТВ) регистрировались на стандартной установке. Скорость нагрева была постоянной 8 град/мин. Температура контролировалась с помощью медь-константановой термопары, предварительно отградуированной в области температур 77- 300 К.

Спектры ФЛ и оптического возбуждения записывались на спектрофлюориметре MRF-2A фирмы "Хитачи" (Япония) в диапазоне 220 - 800 нм при 77 - 300 К. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа.

Термообесцвечивание облученных образцов исследовалось ступенчатым нагревом с шагом 100 градусов в муфельной печи. Образцы нагревались до определенной температуры, выдерживались в течение 10 минут при данной температуре, затем охлаждались до комнатной. Затем снимали спектры поглощения.

Облучение кристаллов флюенсами нейтронов $2 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18}$ н/см² ($E > 0,1$ МэВ) осуществлялось в водозащитном канале реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУз при температуре не более 350 К.

Катодо-люминесценция (КЛ) $ZrO_2-Y_2O_3$ исследовалась на импульсном ускорителе Томского политехнического института. Длительность импульса $\tau = 10$ нс, плотность тока пучка $j = 100$ А/см², средняя энергия электронов $E = 300$ кэВ. Для измерения спектров люминесценции использовался монохроматор МДР-3, с приемником излучения ФЭУ-97, и осциллограф И2-9А с разверткой 50 нс/см. Временное разрешение установки 10 нс.

Разрушение и превращение радиационно-наведенных центров окраски (ЦО) и люминесценции исследовалось методом фотообесцвечивания (ФО), которое производилось ртутной лампой с избирательной фотоподсветкой в области поглощения ЦО. Избирательность осуществлялась с помощью набора светофильтров, а также монохроматора МДС - 1.

В измерениях оптического поглощения и люминесценции ошибка определения интенсивности не превышала 10 %.

В третьей главе рассмотрены процессы образования ЦО под действием радиации и люминесцентные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$. Исследования показали, что под действием ионизирующего излучения при 300 К в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ образуется полоса поглощения с максимумом 420 нм, интенсивность которой возрастает пропорционально дозе в интервале $10^3 - 10^6$ рад с выходом на насыщение при 10^7 рад.

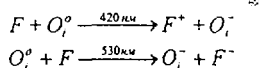
С увеличением концентрации стабилизатора Y_2O_3 интенсивность полосы поглощения 420 нм растёт. Интенсивность этой γ - наведенной полосы повышается и после высокотемпературной ($T = 1300$ К) обработки кристаллов в вакууме. Термообработка в окислительной среде, наоборот, приводит к уменьшению ее интенсивности при γ -облучении.

В кристаллах, облученных быстрыми нейтронами, также обнаружено увеличение интенсивности полосы поглощения 420 нм с ростом флюенса в интервале 10^{16} - 10^{18} н/см².

Известно, что в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 при изоморфном замещении Zr^{4+} ионами Y^{3+} образуются анионные вакансии. Увеличение концентрации Y^{3+} приводит к росту концентрации анионных вакансий. При термообработке в вакууме количество анионных вакансий увеличивается. Термообработка в окислительной среде приводит к уменьшению числа анионных вакансий. Под действием нейтронов образуются дополнительные анионные вакансии, концентрация которых увеличивается с ростом флюенса.

Приведенные данные позволяют считать, что полоса поглощения с максимумом 420 нм с вакансией кислорода обусловлена оптическим переходом электрона в поле, вакансии т.е F-подобный центр.

Под действием нейтронов наводится и другая полоса поглощения с максимумом при 530 нм. Ее интенсивность также увеличивается с ростом флюенса нейтронов. Поскольку эта полоса при γ -облучении не появляется, можно считать, что она обусловлена нейтронно-наведенными собственными дефектами структуры. При подсветке при $\lambda=420$ или $\lambda=530$ нм наблюдается одновременное обесцвечивание полос 420 и 530 нм. Поэтому сделано предположение, что полосы 420 и 530 нм обусловлены комплементарной парой дефектов, имеющих разное зарядовое состояние. Так как появление полосы 420 нм в ZrO_2 - Y_2O_3 обусловлено электронным центром и при подсветке на эту полосу уменьшается интенсивность полосы 530 нм, можно заключить, что центр окраски, обуславливающий появление полосы 530 нм, имеет дырочную природу. При подсветке полосы 420 нм, освобождаемый электрон рекомбинирует с дырочным центром. Наиболее вероятным центром, ответственным за полосу поглощения 530 нм, предполагается O_i^0 -центр, т.е. нейтральный междоузельный атом кислорода, выбитый из регулярного узла кристаллической решетки. Реакции фотообесцвечивания можно представить в виде



Вышеуказанные два процесса, протекающие при подсветке, приводят к изменению зарядового состояния дефектных центров. В спектре ГЛ при $T > 259$ К наблюдается полоса свечения при 530 нм. Такое свечение наблюдается в ТЛ γ -облученных образцов в пике при 280 К. В обоих случаях интенсивность этого свечения возрастает с увеличением концентрации стабилизатора Y_2O_3 и после высокотемпературного отжига кристалла в вакууме. Напротив, после высокотемпературного отжига образца в окислительных условиях интенсивность этого свечения снижается.

Исследование спектров люминесценции нейтронно-облученных кристаллов также показало, что интенсивность полосы люминесценции 530 нм

увеличивается с ростом флюенса нейтронов до 2.10^{17} н/см². При дальнейшем увеличении флюенса нейтронов ее интенсивность уменьшается. Выше было отмечено, что в $ZrO_2-Y_2O_3$ под действием нейтронов образуются анионные вакансии, концентрация которых увеличивается с ростом флюенса нейтронов. Поэтому можно считать, что снижение интенсивности полосы 530 нм при флюенсах выше 2.10^{17} н/см² обусловлено, по-видимому, реабсорбцией свечения, поскольку при $\Phi=2.10^{17}$ н/см² в СП данного кристалла наводится дополнительная полоса поглощения с максимумом при 530 нм, интенсивность которой растёт с увеличением флюенса нейтронов.

Следует отметить, что изменение интенсивности этого свечения в зависимости от содержания стабилизатора, вида термообработки и флюенса нейтронов хорошо коррелирует с изменением интенсивности полосы поглощения при 420 нм после аналогичных воздействий. Учитывая выше сказанное можно заключить, что свечение при 530 нм связано с вакансией кислорода и может быть обусловлено излучательным переходом электрона в поле кислородной вакансии.

Исследования показали, что в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Cr$, окрашиваемость образца под действием γ -излучения зависит от концентрации хрома. Максимальная окрашиваемость кристаллов при 300 К наблюдается при концентрациях хрома ~0,1 вес %. При дальнейшем повышении концентрации хрома окрашиваемость и, следовательно, интенсивность наведенного поглощения уменьшается. При этом наблюдается появление характерной для иона Cr^{4+} полосы поглощения при 480 нм.

Исследования влияния высокотемпературной термообработки и фотообесцвечивания дают основание считать, что уменьшение окрашиваемости кристаллов под действием γ -лучей обусловлено валентными переходами ионов хрома. В пользу этого заключения свидетельствуют и результаты эксперимента по люминесценции, показывающие, что в кристаллах с концентрацией хрома больше 0,1 вес.% из-за перехода $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$ наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции ионов Cr^{3+} .

Исследование процессов дефектообразования в предварительно облученных разными флюенсами нейтронов $ZrO_2-Y_2O_3$ после их дополнительного γ -облучения показало, что с ростом дозы γ -облучения наблюдается двухстадийное изменение интенсивности полос 420 и 530 нм (рис.1). Предполагаем, что первая стадия изменения интенсивности полос 420 нм и 530 нм обусловлена образованием нейтронно-наведенных дефектов структуры. Вторая стадия увеличения их интенсивности связана с созданием под действием γ -лучей дополнительных ЦО. По-видимому, создание дополнительных ЦО при γ -облучении происходит ионным путем вблизи нейтронно-наведенных нарушений. Увеличение степени дефектности с ростом флюенса предварительного облучения приводит к повышению скорости накопления дополнительных центров окраски (рис. 1). Это может быть обу-

словлено изменением вторичных процессов дефектообразования за счет увеличения концентрации нейтронно-наведенных дефектов структуры.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию природы собственных электронных возбуждений в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, их излучательной релаксации и участия в переносе энергии к активаторным центрам.

При γ -возбуждении в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ наблюдается широкополосное свечение в сине-зеленой области спектра. Максимум этого свечения сдвигается от 480 нм при 77 К до 530 нм при 300 К. Неравномерное уширение полосы свечения и смещение ее максимума в зависимости от температуры образца указывают на ее неэлементарность. Ход температурной зависимости интенсивности свечения, измеренный на коротко- и длинноволновом спадах полосы свечения (рис.2) позволяет предположить существование двух центров свечения при 480 и 530 нм. Это предположение подтверждается данными по термовысвечиванию. В пике ТВ при 180 К наблюдается полоса свечения при 480 нм, а в пике ТВ при 280 К свечение с максимумами при 530 нм. Природа длинноволновой полосы свечения подробно обсуждалась в гл.3.

Полоса свечения при 480 нм наблюдается и при возбуждении фотонами в области длинноволнового края фундаментального поглощения при 77 К (рис. 2). Хотя характерный резкий селективный экситонный пик в спектре поглощения даже при 77 К обнаружить не удалось, тем не менее свечение при 480 нм является совершенно типичным для $ZrO_2-Y_2O_3$. Большая полуширина (0.6 эВ), большой стоксовый сдвиг (2 эВ), возбуждение в области края фундаментального поглощения, отсутствие данных, указывающих на ее прямую связь с примесями, позволяют заключить, что свечение при 480 нм является собственным и, возможно, имеет экситонную природу. В ГЛ и ТЛ образование экситонного состояния происходит в результате рекомбинации свободного электрона с автолокализованной дыркой. Образование дырочных центров в $ZrO_2-Y_2O_3$ обнаружено методом ЭПР после γ -облучении при 77 К [5], которые разрушаются при $T > 200$ К. Этот дырочный центр, локализованный у потолка валентной зоны, ответственен за широкую полосу поглощения при 600 нм. Обесцвечивание этой полосы и спад свечения при 480 нм при $T > 180$ К (рис.3) обусловлены разрушением этого центра.

Результаты исследований спектров люминесценции, проведенных при возбуждении импульсными электронами, показали, что при 300 К, сразу после окончания импульса наблюдаются две полосы свечения при 280 и 480 нм (рис.4). Широкополосное коротковолновое свечение кристалла $ZrO_2-Y_2O_3$ наблюдается впервые и характеризуется коротким временем спада $\tau = 60$ нс. При 77 К полоса люминесценции с максимумом 280 нм не проявляется из-за сильной реабсорбции. Попытки обнаружить это свечение в спектрах термостимулированной люминесценции не дали положительного результата. Это означает, что свечение 280 нм не связано с рекомбинацией разделенных носителей заряда, а, возможно, принадлежит экситоноподобному автолокализованному состоянию, образуемому в результате притяжения электрона

и дырки в ходе релаксации последних. Спустя 200 нс после окончания импульса, остается практически одна полоса свечения 480 нм. В процессе релаксации спектра отчетливо проявляется структура с двумя максимумами при 480 и 516 нм. Спад интенсивности люминесценции при 480 нм, измеренный при 300 К, характеризуется временем за $t=100$ нс.

Исследование спектров поглощения кристаллов при 300 К, облученных импульсным потоком электронов длительностью 10 нс со средней энергией 300 кэВ и плотностью тока до 100 A/cm^2 , показывает, что через 1 мкс после окончания импульса в спектре поглощения выделяется широкая полоса с максимумом при 600 нм, интенсивность которой через 5 мкс после окончания импульса уменьшается в два раза. Уменьшение интенсивности полосы 600 нм при $T > 150 \text{ K}$ с увеличением времени после окончания импульса, возможно, связано с разрушением автолокализованных дырок, что, естественно, приводит к уменьшению их концентрации.

Исследование температурной зависимости γ -люминесценции кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, активаторных Nd^{3+} , позволило установить, что при понижении температуры до 180 К происходит резкое уменьшение интенсивности свечения активаторных центров даже при большой концентрации активатора (1 вес. %). Действительно, в области стабильности автолокализованных дырок выход активаторной люминесценции должен резко падать, так как при этих температурах их миграция к активатору замораживается. При температуре выше 180 К наблюдается рост интенсивности активаторного свечения.

Таким образом, можно предположить, что возбуждение активаторной γ -люминесценции регистрируемой при температурах облучения выше 180 К, происходит в результате передачи энергии рекомбинации электрон-дырочных пар вблизи активатора Nd^{3+} . При этом следует отметить, что когда движение автолокализованных дырок заморожено, свечение активатора падает до нуля. Кроме того, при 77 К с ростом концентрации активатора интенсивность активаторного его свечения растёт. Эти факты трудно объяснить, принимая во внимание неподвижность автолокализованной дырки при $T < 180 \text{ K}$.

Известно, что в оксидных материалах пробег нерелаксированных дырок до автолокализации составляет сотни ангстрем. Поэтому всегда имеется некоторая вероятность захвата активатором нерелаксированных дырок до автолокализации в регулярных узлах кристалла, что является возможной причиной возбуждения активаторной люминесценции. С увеличением концентрации активатора вероятность захвата ими нерелаксированной дырки увеличивается. Это приводит к возрастанию эффективности возбуждения активаторной люминесценции с повышением концентрации Nd^{3+} при температурах $T < 180 \text{ K}$.

Цитируемая литература

1. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в «холодном» контейнере. // Изв. АН СССР "Успехи химии". 1978. Т. 47. № 3. С. 385-427.
2. Александров В.И., Батыгов С.Х., Вишнякова М.А. и др. Влияние состава и термообработки на зарядовые состояния собственных и примесных дефектов в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3$. // ФТТ 1984. Т.26. В.5 С.1313-1318.
3. Александров В.И., Абрамов Н.А., Вишнякова М.А. и др. Высокотемпературное диспропорционирование $ZrO_2-Y_2O_3$. // Неорганические материалы 1983. Т.19. № 1. С. 100-103.
4. Батыгов С.Х., Ващенко В.И. и др. Автолокализованные элементарные возбуждения в кристаллах стабилизированной двуокиси циркония. // ФТТ. 1988. Т.30 В. 3. С. 661-665.
5. Ермакович К.К., Лазукин В.Н., Татаринцев В.М., Чепелева И.В. Низкотемпературные наведенные центры в стабилизированных материалах ZrO_2-HfO_2 . // ФТТ. 1977. Т.19. В.11. С.3488-3490.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексного исследования радиационно-оптических свойств кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ изучена природа ростовых и радиационно - индуцированных дефектов и их накопление в процессе дефектообразования при воздействии ядерных излучений. Полученные результаты следует учитывать при совершенствовании технологии синтеза материалов $ZrO_2-Y_2O_3$ с заданными свойствами. Рассмотрение особенностей поведения собственных электронных возбуждений и их участия в процессах переноса заряда и передачи энергии имеет ценность для установления общих закономерностей протекания радиационно - стимулированных процессов в оксидных соединениях.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе результатов исследования абсорбционных характеристик кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ в зависимости от концентрации стабилизатора, флюенса нейтронного облучения, окислительной или восстановительной среды термической обработки показано, что полоса поглощения при 420 нм связана с дефектом в анионной подрешетке и обусловлена оптическим переходом электрона в поле кислородной вакансии.
2. Установлено, что в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ с нейтронно-индуцированной разупорядоченностью при последующем воздействии ионизирующего γ - излучения накопление центров окраски и свечения, обусловленных соб-

ственными структурными дефектами происходит двухстадийно. Первая стадия связана с проявлением нейтронно-индуцированных дефектов, а вторая обусловлена созданием дополнительных нейтронно-индуцированных дефектов под действием γ -лучей. Скорость накопления структурных дефектов на второй стадии возрастает с увеличением флюенса нейтронов предварительного облучения.

3. Широкая полоса свечения при 480 нм является собственной и, возможно, обусловлена излучательным распадом экситонного состояния. В рекомбинационных процессах образование экситона происходит в результате аннигиляции электрона с (авто)локализованной в регулярном узле дыркой, стабильной при $T < 180$ К и ответственной за полосу поглощения при 600 нм.
4. Показано, что возбуждение активаторного свечения Nd^{3+} в процесс радиoluminesценции происходит в результате передачи энергии рекомбинации электронов с дырками вблизи активатора. Незамораживающаяся часть активаторной люминесценции при $T < 180$ К обеспечивается движением нерелаксированных дырок, успевающих пробежать до полной релаксации большое расстояние. Акцепторная примесь Sr^{3+} является эффективной ловушкой для дырок, образуя основной канал диссипации энергии возбуждения, благодаря электронной рекомбинации на дырочном Sr^{4+} центре.

Основные результаты диссертации опубликованы в периодических журналах и сборниках в виде научных статей:

1. Ашууров М.Х., Амонов М.З., Раков А.Ф. Рекомбинационная люминесценция кристаллов системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (88 мол. % ZrO_2). // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 469-471.
2. Ашууров М.Х., Амонов М.З., Раков А.Ф., Курбанов А.М. Собственная люминесценция в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. // Узб. физ. журнал. 1995. № 5. С. 64-69.
3. Ашууров М.Х., Амонов М.З., Ибрагимов Ж.Д. и др. О природе центров свечения полосы 530 нм в $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. // Узб. физ. журнал. 1998. № 5 С. 45-48.
4. Амонов М.З., Ашууров М.Х., Нуриддинов И. Исследование процессов дефектообразования под действием γ -лучей в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с различной степенью дефектности структуры. // Радиационная физика и химия неорганических материалов: Труды докл. XII Межд. конф. 23-27 сентября 2003. - Томск. с 126-130.
5. Амонов М.З., Ашууров М.Х., Ибрагимов Ж.Д. и др. Короткоживущие центры свечения в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. // Радиационная физика твердого тела: Труды докл. XIII Межд. Сопещания 30 июня- 5 июля 2003. - Севастополь, с 463-469.

И ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ:

1. Ашуров М.Х., Раков А.Ф., Амонов М.З. и др. Рекомбинационная люминесценция в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$. // Радиационная физика и химия неорганических материалов: Тез. докл. VIII Межд. конф. 10-12 ноября 1993. – Томск, с 71.
2. Ашуров М.Х., Амонов М.З., Раков А.Ф. и др. Люминесцентные свойства кубических кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$. // Люминесценция и развитие ее применения в народном хозяйстве: Тез. докл. межд. конф. 22-24 ноября 1994. – М., с 137
3. Ашуров М.Х., Раков А.Ф., Амонов М.З. и др. Синтез и дефектные центры тугоплавких оксидных кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$. // Новые материалы и приборы: Тез. докл. межд. конф. 1994. – Ташкент, с 10.
4. Ашуров М.Х., Амонов М.З., Раков А.Ф. и др. Малоинерционная люминесценция в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$. // Радиационная физика и химия неорганических материалов: Тез. докл. межд. конф. 23-25 апреля 1996. –Томск. с 29.
5. Ashurov M.Kh, Amonov M.Z, A.M.Kurbanov. Radiation stimulated atomic redistribution in cubic stabilized zirconia. // Modern problems of nuclear physics: Abstracts of the second Uzbekistan conf. 9-12 September 1997. – Samarkand, p 170.
6. Amonov M.Z., Ashurov M.Kh, A.M.Kurbanov. Radiativ recombination and defect centers in yttrium-stabilized zircon single crystals. // Modern problems of nuclear physics: Abstracts of the third Int. conf. 23-27 August 1999. – Bukhara, p 324.
7. Ашуров М.Х., Амонов М.З., Ибрагимов Ж.Д., Курбанов А.М. Люминесценция γ - облученных кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, активированных ионами Ce^{3+} . // Проблемы производства поли- и монокристалл. кремния для микроэлектроники и солнечной энергетики: Тез. докл. межд. конф. 18-20 мая 2000. –Андижан, с 71.
8. Amonov M.Z, Ashurov M.Kh, Rakov A.F. Gamma - induced defect production in $ZrO_2-Y_2O_3$ with different defectiveness. // Modern problems of nuclear physics: abstracts of IV Int. conf. 25-29 September 2001. -Tashkent, p 148-149.
9. Amonov M.Z., Ashurov M.Kh, Rakov A.F., Kurbanov A.M. Radiation stimulated defect formation and mass diffusion in Ytria-stabilized zirconia. // XV Symposium on Thermophysical Properties June, 22-27, 2003. - USA, p 90.

Соискатель:

Амонов М.З.

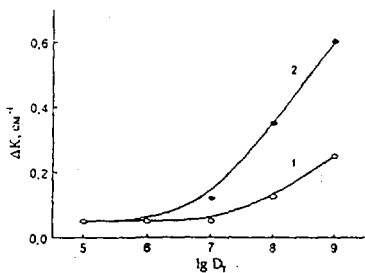


Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы 420 нм от дозы дополнительного γ -облучения в кристаллах, облученных флюенсами нейтронов $5 \cdot 10^{16}$ (o) и $1 \cdot 10^{17}$ н.см⁻² (•)

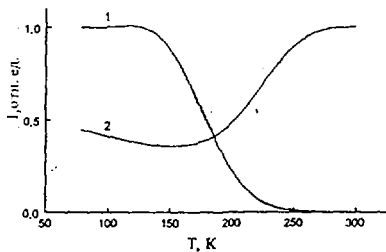


Рис.2. Температурные зависимости интенсивности полос ГЛ кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ при 480 нм (1) и 530 нм (2).

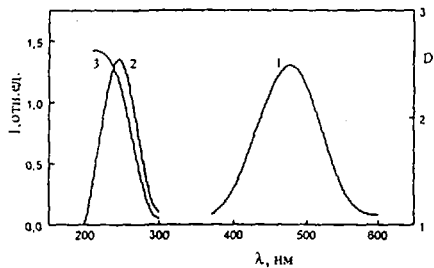


Рис. 3. Спектры ФЛ (1), возбуждения (2) и поглощения (3) кристалла $ZrO_2-Y_2O_3$ при 77 К

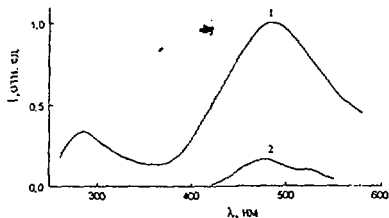


Рис.4. Спектры люминесценции кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, при возбуждении импульсным потоком электронов, измеренные при комнатной температуре сразу же (1) и спустя 200 нс после окончания импульса (2)

Физика-математика фанлари номзоди илмий даражасига талабгор
Амонов Мухтор Зиядуллаевич 01.04.07. - қаттиқ жисмлар физикаси
ихтисослиги бўйича

**Радиация таъсирида $ZrO_2-Y_2O_3$ кристалларида ҳосил бўлган
люминесценция ва бўялиш марказлари”
мавзусидаги диссертациясининг**

ҚИСҚАЧА МАЗМУНИ

Калитли сўзлар: Аралашма, бўялиш маркази, ютилиш, кристалл, фото-, гамма- ва термолюминесценция, экситон, тешик, спектр, электрон ўйғониш, заряд, энергия.

Тадқиқот объектлари: Юқори частотали совуқ контейнер усулида ўстирилган $ZrO_2-Y_2O_3$ кристаллардан тайёрланган намуналар.

Ишнинг мақсади: Ўстирилган ва радиацион индукцияланган хусусий электрон ўйғонишлар ва уларнинг $ZrO_2-Y_2O_3$ кристаллари релаксация жараёнлари структурасининг табиатини ўрганишдан иборат.

Тадқиқот методи: Турғун ва импульсли таъсирга учраган кристалларнинг ютилиш, фото-, гамма-, ва термолюминесценция, спектрларини ўрганиш.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Ишда $ZrO_2-Y_2O_3$ кристалларида ҳосил бўлган кислород вакансиялари сонининг Y_2O_3 нинг миқдоридан, нуқсонларнинг аралашма туридан ва миқдоридан боғлиқлиги ҳамда электрон ўйғонишларининг заряд, энергия ташишдаги роли аниқланган. Биринчи бўлиб максимуми 480 нм даги люминесценция автолокаллашган экситоннинг нурулинишли емирилиши ҳисобига пайдо бўлиши исботланган. Натижалар асосида $ZrO_2-Y_2O_3$ кристалларнинг радиацион оптик хусусиятларига ёндашишнинг янги нуқтаи назари ишлаб чиқилган.

Амалий аҳамияти: Олинган натижалар қаттиқ жисмларда радиацион жараёнларни ўрганиш соҳасидаги бор билимларни кенгайтиради ва радиацион технологияларнинг янги материаллар олишда қўлланишига замин яратади.

Қўлланиш соҳаси: Натижалар радиацион жараёнларни ўрганишда, қаттиқ электролитлар, катта радиация таъсири майдонида ишловчи қурилмаларнинг қайтарувчи қопламаларини ишлаб чиқаришда фойдали бўлиши мумкин. Хусусий ва аралашмали нуқсонларнинг табиатини, уларнинг ўзгаришини ҳар хил физик-химик ишловлар таъсирида ўрганиш натижалари Фенон” илмий ишлаб чиқариш бирлашмасида техник ва заргарлик мақсадларида ишлатиладиган кристаллар ўстириш технологиясини такомиллаштиришда ишлатилимоқда.

РЕЗЮМЕ

диссертации Амонова Мухтара Зиядуллаевича на тему
“Радиационно-стимулированные центры окраски и
люминесценции в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ ”,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07.- физика твердого тела

Ключевые слова: Стабилизатор; активатор; центры окраски и люминесценции; оптическое поглощение; кристалл; экситон; дырка; электронные возбуждения.

Объект исследования: Кристаллы сложных растворов $ZrO_2-Y_2O_3$.

Цель работы: является изучение природы ростовых и радиационно-индуцированных дефектов структуры, собственных электронных возбуждений и процессов их релаксации в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$.

Метод исследования: Термовывешивание, оптическое поглощение, фото-, гамма- и термолюминесценция стационарное и импульсное возбуждение.

Полученные результаты и их новизна: В работе установлены: зависимость концентрации вакансий кислорода от концентрации Y_2O_3 ; природы дефектных центров от типа и концентрации активаторов; роль электронных возбуждений в процессах переноса заряда и энергии. Впервые показано, что полоса свечения 480 нм связана со свечением автолокализованных экситонов. На основе полученных результатов выработана новая точка зрения на радиационно-оптические свойства кристаллов сложных растворов $ZrO_2-Y_2O_3$.

Практическая значимость: Результаты, полученные в данной диссертационной работе на примере кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, значительно дополняют и расширяют существующие знания в области радиационных явлений в твердых телах и являются стимулом для радиационной технологии материалов.

Область применения: Полученные сведения о радиационно-стимулированных процессах могут быть полезны при разработке твердых электролитов, отражающих покрытий для устройств, работающих в условиях повышенного уровня радиационного воздействия. Результаты исследований примесных и собственных дефектов в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, природы центров окраски и их преобразование при физико-химическом воздействии используются в НПО “Фонон” для совершенствования технологии синтеза технических и ювелирных кристаллов.

RESUME

Thesis of Mukhtar Ziyadullaevich Amonov's on the academic degree competition of the candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.07 – solid state physics subject:

“Radiation-stimulated color and luminescent centers in ZrO_2 - Y_2O_3 crystals”

Keywords: Stabilizator; activator; color and luminescent centers; absorption, exciton, hole, electron excitations.

Subjects of inquiry: Complex solution type crystals of ZrO_2 - Y_2O_3 .

Aims of inquiry: Study of the nature of the grown and radiation-induced structure defects of the proper electronic excitation and processes of their relaxation in the crystals of ZrO_2 - Y_2O_3 .

Method of inquiry: Thermal flashing, optical absorption, photo-, gamma-, and thermal luminescence, stationary and pulse excitation.

The results achieved and their novelty: Using a set of experimental research methods it was established: a dependence of vacancy concentration on Y_2O_3 concentration; nature of defect centers depending on type and concentration of activators; a role of electronic excitations on charge and energy transport. It was shown for the first time that the phosphorescence band at 480 nm is due to phosphorescence of self-trapped excitons. Based on the results obtained a novel view for the radiation-optical properties of complex solution type crystals ZrO_2 - Y_2O_3 was worked out.

Practical value: The results obtained in this dissertation on example of ZrO_2 - Y_2O_3 will noticeable complement and extend the existing knowledge in the field of radiation phenomena in condensed matter and will stimulate radiation materials science.

Sphere of usage: The data obtained on the radiation-stimulated processes can be useful for the development of solid electrolytes, reflectance coating for devices operating in enhanced radiation environment. The research results on impurity and host defects in ZrO_2 - Y_2O_3 crystals, color centers and their transformations under physical and chemical impact are used in SIA “Phonon” to improve technology for sintering technical and jewelry crystals.

Chop etishga 2003ñ. 27.11.da ruxsat berildi

Nashriyot-hisob tabog'i ~ 1.4

Adadi 100 nusxa ↗

Buyurtma № 404

Ўzbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Yadro Fizikasi Instituti bosmaxonasida
"Rizograf" nusxa k paitirish qurilmacida chop etildi.

702132, Toshkent, Mirzo-Ulug'bek tumani, Ulug'bek shaharchasi