



**LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE**  
ANNO 1919

LATVIJAS UNIVERSITĀTE



Edgars Elsts

Promocijas darba kopsavilkums

# Scintilatoru materiālu spektroskopiskie pētījumi: CsI:TI, CdWO<sub>4</sub>:Mo un ar Tb aktivēti oksifluorīdi

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā  
Apakšnozare: cietvielu fizika

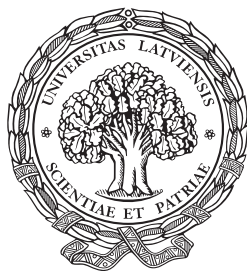
ISBN 978-9984-45-283-8



9 789984 452838 >

Rīga, 2010

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS



Edgars Elsts

**Scintilatoru materiālu spektroskopiskie  
pētījumi: CsI:Tl, CdWO<sub>4</sub>:Mo un ar Tb aktivēti  
oksifluorīdi**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā

Apakšnozare: cietvielu fizika

Zinātniskais vadītājs: *Dr. habil. phys.* prof. **Uldis Rogulis**

Rīga, 2010



**LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE**  
ANNO 1919

Promocijas darba veids: disertācija

**Zinātniskais vadītājs:**

*Prof. Dr. habil. phys. Uldis Rogulis*

**Darba recenzenti:**

*Dr. habil. phys. Linards Skuja*

*Dr. habil. phys. Juris Purāns*

*Prof. Dr. habil. phys. Artūrs Medvids*

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas un astronomijas zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2011. gada 6. janvārī pulksten 14.00 LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Rīgā, Kalpaka bulv. 4) un Akadēmiskajā bibliotēkā (Rīgā, Rūpniecības ielā 10).

LU Fizikas un astronomijas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs: *Prof. emeritus, Dr. habil. phys. Ivars Tāle*

© Edgars Elsts, 2010

© Latvijas Universitāte, 2010

ISBN 978-9984-45-283-8

## Satura rādītājs

Anotācija .....	4
1. Ievads .....	5
1.1. Darba motivācija .....	5
1.2. Darba mērķis .....	6
1.3. Darba uzdevumi .....	6
1.4. Darba zinātniskā novitāte .....	6
1.5. Autora ieguldījums .....	6
2. Magnētisko rezonansu spektroskopija .....	7
2.1. EPR raksturojums un EPR fizikālā būtība .....	7
2.2. ODMR .....	8
2.3. Spin-Hamiltoniāns .....	9
3. Eksperimentu metodika .....	11
3.1. EPR eksperimentu metodika .....	11
3.2. ODMR eksperimentu metodika .....	12
3.3. Izmantotās aprēķinu programmas .....	13
4. Rezultāti un diskusija .....	15
4.1. Ar molibdēnu saistītā defekta hipersikā struktūra CdWO <sub>4</sub> kristālā .....	15
4.2. Ar talliju saistītais radiācijas defekts CsI:Tl kristālā .....	20
4.3. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku katodluminiscences pētījumi .....	27
5. Kopsavilkums .....	33
5.1. Galvenie rezultāti .....	33
5.2. Aizstāvāmās tēzes .....	33
5.3. Nobeigums .....	33
6. Autora publikāciju saraksts.....	35
7. Konferenču tēzes .....	36
8. Izmantota literatūra .....	37

## Anotācija

Darbā iekļauti triju scintilatoru materiālu:  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ ,  $\text{CsI:Tl}$  un oksifluorīdu stiklu un stiklu keramiku pētījumi.  $\text{CdWO}_4$  ar Mo piejaukumiem EPR hipersikās struktūras spektru var izskaidrot, izmantojot hipersikās mijiedarbības modeli ar divām Cd kodolu grupām, kurās ir 2 un 3 ekvivalentie kodoli. Tika pētīts apstarota  $\text{CsI:Tl}$  kristāla EPR leņķisko atkarību spektrs, kas detektēts ar absorbcijas magnētisko cirkulāro dihroismu (MCD). Eksperimentālo spektru var izskaidrot vienīgi ar nespārnotā spina hipersīko mijiedarbību ar 3 Tl kodoliem. Katodluminiscences spektri un dzišanas laiki tika pētīti ar Tb un Yb aktivētiem oksifluorīdu stikliem un stiklu keramikām ar sastāvu  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Laf}_3\text{-NaF}$  un tika analizētas dzišanas laiku un luminiscences joslu attiecību atkarības no Tb koncentrācijas.

**Atslēgvārdi:**  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ ,  $\text{CsI:Tl}$ , Tb oksifluorīdi.

# 1. Ievads

## 1.1. Darba motivācija

Cietvielu scintilatori ir vielas, kas jonizējošo starojumu pārvērš redzamās gaismas impulsos. Neskatoties uz daudzu tradicionālo scintilatoru materiālu ilgstošu pielietojumu vēsturi, joprojām notiek zinātniskie pētījumi, lai gan uzlabotu tradicionālo scintilatoru materiālu īpašības, gan arī izstrādātu jaunus scintilatoru materiālus. Scintilatoru īpašības bieži ietekmē punktveida defektu klātbūtne.

Šo defektu centru struktūras noskaidrošanai ļoti informatīvas ir magnētisko rezonāņu spektroskopijas metodes – elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR), optiski detektējamo magnētisko rezonāņu metodes, taču scintilatoru materiālu pētījumos šīs metodes līdz šim pielietotas samērā reti.

Uz promocijas darba sākumu CsI:Tl, CdWO<sub>4</sub>:Mo bija novērotas defektu centru magnētiskās rezonanses, taču defektu identifikācija vēl nebija veikta vai arī bija nepieciešams veikt papildus spektru aprēķinus.

Darbā pētītie kristāliskie scintilatoru materiāli tiek plaši izmantoti CdWO<sub>4</sub> kā jonizējošās radiācijas detektors un datortomogrāfijā [1], CsI:Tl daļiņu un eksperimentālajā fizikā [2], infrasarkanajos Furjē spektrometros [3].

CdWO<sub>4</sub> kristālam ar dažādiem piejaukumiem, tai skaitā molibdēnu, bija pētīti optiskās absorbcijas spektri [4]. CdWO<sub>4</sub>:Mo 20 K temperatūrā EPR tika novērots EPR spektrs [5] un molibdēna piejaukumi pēc spektra tika noskaidroti viennozīmīgi. Tomēr netika pietiekoši apsvērtas nesapārotā spina mijiedarbības ar Cd kodoliem.

Cēzija jodīda kristālam ar tallija piejaukumiem bija labi izpētīta luminescence [6], taču ar Tl saistītie defekti nebija identificēti ar magnētisko rezonāņu metodēm.

Pēdēju desmit gadu laikā strauji attīstās jaunu materiālu klases – oksifluorīdu kompozītmateriālu – stikla keramikas pētījumi, taču to kā scintilatoru materiālu pielietojami nebija skaidri.

Ar reto zemju piejaukumiem aktivēto stiklu un stiklu keramiku perspektīvi pielietojumi ir augsto enerģiju fizikā (elementārdaļiņu fizikā), rentgenstaru datortomogrāfijā, attēlu iegūšanai rūpnieciskajā ražošanā un medicīnā [7] un augšup pārveides (*up-conversion*) luminescencei [8]. Šajā darbā tiek pētīti luminescences mehānismi, kas var ietekmēt to īpašības.

Stikla keramiku materiālu priekšrocības salīdzinājumā ar monokristāliem ir to zemās izmaksas un iespēja ražot liela izmēra paraugus [9]. Darbā tiek pētīts CFI izaudzēts ar terbiju aktivēts oksifluorīdu scintilators, kam raksturīgas terbija luminiscences joslas.

## 1.2. Darba mērķis

Darba mērķis ir izpētīt dažu tradicionālu, gan arī jaunu scintilatoru materiālu īpašības – defektu struktūras kristāliem  $\text{CdWO}_4$ , Mo un CsI:Tl un luminiscences īpašības ar terbiju aktivētiem stikliem un stiklu keramikām.

## 1.3. Darba uzdevumi

1. Noteikt EPR hipersikās mijiedarbības parametrus molibdēna defektam  $\text{CdWO}_4$  kristālā un tallija defektam CsI kristālā.
2. Izveidot atbilstošo paramagnētisko centru modeļus.
3. Izpētīt luminiscences procesus ar terbiju aktivētā  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Laf}_3\text{-NaF}$  stiklā un stikla keramikā.

## 1.4. Darba zinātniskā novitāte

Darbā izskaidrota ar Mo saistītā defekta struktūra  $\text{CdWO}_4$  kristālā un ar Tl saistītā defekta struktūra CsI:Tl kristālā, kuras pirms tam bija neskaidras.

Darbā tika izpētīti ar  $\text{Tb}^{3+}$  aktivēto oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku katodluminiscences spektri un dzišanas kinētikas, lai šos oksifluorīdus varētu izmantot kā scintilatoru materiālus.

## 1.5. Autora ieguldījums

Autors ir analizējis eksperimentālos datus, veicis to teorētisko analīzi un modelējis EPR spektrus ar specializētām datorprogrammām.

Promocijas darba priekšizstāvēšana ir notikusi Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta zinātniskajā seminārā 2010. gada 28. maijā.

## 2. Magnētisko rezonāņu spektroskopija

### 2.1. EPR raksturojums un EPR fizikālā būtība

Tiek uzskatīts, ka elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) metode tika atklāta 1944. gadā, to Kazaņas Universitātē ir atklājis Jevgēnijs Zavoiskis (*Евгений Завойский*) [10–11].

Elektronu paramagnētiskās rezonanse metode ir viena no informatīvākajām metodēm defekta struktūras noteikšanai, tomēr tai ir sekojoši ierobežojumi:

- Defektam ir jābūt paramagnētiskam.
- Statiskajam magnētiskajam laukam un magnētiskajam laukam ar mikroviļņu vai radioviļņu frekvenci jāspēj iekļūt kristālā, lai inducētu magnētiskās rezonanses pārejas.

Tikai kristāli vai kristalīti, kas ir nemetāli un nav supravadītāji (tiem nepiemīt augsta vadītspēja), var tikt pētīti ar šo metodi. Šai metodei ir ierobežota jutība un tā kļūst ievērojami informatīvāka, strādājot zemās temperatūrās.

Izmantojot vektoru modeļus, kas apraksta elektrona uzvedību magnētiskā laukā, var izskaidrot spinu apakšlīmeņu enerģijas vērtības un rezonanses frekvenci (attēls 2.1.).

Magnētiskā dipola precesijas frekvence – Larmora frekvence (attēls 2.1. a) magnētiskā laukā  $H_0$  ( $\gamma$  – žiromagnētiskā attiecība) ir:

$$\omega = \gamma H_0$$

Elektronam ar spinu  $S = 1/2$ , ir divas iespējamās magnētiskā kvantu skaitļa vērtības (attēls 2.1. b):

$$M_S = +1/2 \text{ un } M_S = -1/2.$$

Enerģijas apakšlīmeņu veidošanās elektronam ar spinu  $S = 1/2$  notiek sašķaņā ar magnētisko dipolu pāreju izvēles likumiem – pārejām jābūt  $M_S = \pm 1/2$  (attēls 2.1. c):

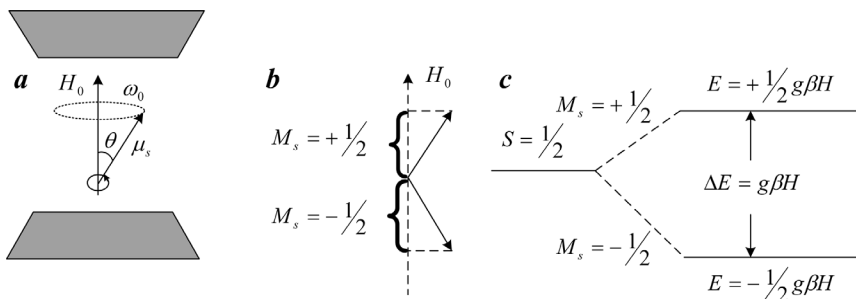
$$E_2 - E_1 = g\beta H_0,$$

kur  $g$  – spektroskopiskās šķelšanās faktors un  $\beta$  – Bora magnetons.

Ja pievadītā starojuma frekvence ir vienāda ar magnētiskā dipola precesijas frekvenci, notiek rezonanse:

$$h\nu = g\beta H_0, \text{ kur } \omega = 2\pi\nu.$$





**Attēls 2.1.** Spinu apakšlīmeņu šķelšanās magnētiskajā laukā vektorālais modelis [11], 75. lpp.

- a – magnētiskā lauka dipola precesija,
- b – elektrona magnētiskā momenta telpas kvantēšana,
- c – divu spinu enerģijas apakšlīmeņu veidošanās.

Spektrometri reģistrē rezonanses absorbcijas līnijas atvasinājumu. To nosaka nepieciešamā precizitāte, attēlojot atsevišķas līnijas sarežģītos spektros un tehniskā iespēja reģistrēt pirmo atvasinājumu. Dažkārt iekārtā izmanto un pieraksta otro atvasinājumu. Magnētiskā lauka rezonanses vērtībai atbilst pirmā atvasinājuma līnijas krustošanās ar nulles līniju. Sarežģītos spektros līniju skaitu novērtē pēc atvasinājumu maksimumu un minimumu skaita.

## 2.2. ODMR

ODMR (*Optically Detected Magnetic Resonance* – optiski detektējamā magnētiskā rezonanse) ir metode elektronu spinu vai kodola spinu rezonanses parādību novērošanai, izmantojot optisko pāreju intensitātes izmaiņas.

Eksperimentos tiek novērota fosforescences (process, kurā enerģija, ko absorbē viela, atbrīvojas salīdzinoši lēni gaismas veidā) intensitāte, ar kādu noteiktu viļņu garumu tikai tad, kad hipersīkās mijiedarbības frekvence atbilst kādas noteiktas molekulas tripleta nulles lauka pārejām, uz kurām attiecas emisija.

EPR optiskā detekcija atšķiras no parastās EPR detekcijas ar to, ka mikroviļņu ierosinātās pārejas starp Zēmana līmeņiem tiek noteiktas netieši pēc gaismas īpašību izmaiņām, ko pētāmais defekts emitē vai absorbē.

ODMR izmantotās emitētās gaismas polarizācija un intensitāte ir atkarīga no apdzīvotības sadalījuma spina līmeņos ierosinātā stāvoklī. Lai noteiktu EPR, tiek mērītas polarizācijas vai intensitātes.

EPR optiskā detekcija ir ļoti noderīga arī, lai pētītu defekta pamata stāvokļus. Pie tam šajā gadījumā optiskās īpašības var tikt tieši saistītas ar noteiktiem defektiem un to struktūru.

### EPR detektēšana ar MCD

MCD (*Magnetic Circular Dichroism* – magnētiskais cirkulārais dihroisms) ir atšķirīga pa labi un pa kreisi cirkulāri polarizētas gaismas absorbēšana, kur gaisma izplatās no ārpuses pielikta magnētiskā lauka  $B_0$  virzienā.

Cirkulāri polarizēta gaisma sastāv no svārstībām divās perpendikulārās plaknēs ar vienādu amplitūdu, bet par  $90^\circ$  atšķirīgu fāzi [12].

MCD ir ļoti jutīga metode, bet tās trūkums ir nespēja noteikt defektu skaitu, ja vien nav zināmas oscilatora stiprums un spin-orbitālā šķelšanās, vai MCD nav saistīts ar citiem procesiem. MCD mērījumus nevar izmantot, lai noteiktu defektu koncentrāciju.

## 2.3. Spin-Hamiltoniāns

Statiskas sistēmas enerģijas līmeņus apraksta no laika neatkarīgs Šrēdingera viļņa vienādojums:

$$H\psi = E\psi,$$

kur  $\psi$  ir viļņa funkcija, kas satur informāciju par visām būtiskām parauga īpašībām – elektronu vai kodolu struktūru,  $H$  ir operators, kas apraksta visas mijiedarbības, kas attiecas uz pētāmo molekulu.

$H$  un  $\psi$  definē, tā saukto, īpašvērtību problēmu, kuras atrisinājums ir īpašvērtība  $E$  – stabilie molekulas īpašvērtību enerģijas līmeņi.

Saskaņā ar Borna–Openheimera tuvinājumu kodolu kustību kinētiskās enerģijas netiek ņemtas vērā un kodolu konfigurācija tiek uzskatīta par „novidējotu”. EPR spektru aprēķiniem šo koncepciju pirmo reizi pielietoja *Abragam, Pryce* [13].

Šrēdingera vienādojuma atrisinājums, ir pārāk sarežģīts, lai to pielietotu EPR spektra izskaidrošanai. Lai to vienkāršotu, tiek izmantota efektīvo spinu koncepcija, ko sauc par Spin-Hamiltoniānu.

Spin-Hamiltoniāns atļauj analizēt EPR spektru bez defekta sistēmas viļņu funkciju pārzināšanas [12]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{FS} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_Q,$$

$\hat{H}_{EZ} = \mu_B \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B}_0$  – elektronu Zēmana mijiedarbības, raksturo enerģijas līmeņu sašķelšanos ārējā magnētiskajā laukā,

- $\mu_B$  – Bora magnetons,
- $\vec{S}$  – vektors no Pauli matricām,
- $\tilde{g}$  – faktors (triju dimensiju tenzors),
- $\vec{B}$  – statiskais magnētiskais lauks.

$\hat{H}_{FS} = \vec{S} \cdot \tilde{D} \cdot \vec{S}$  – EPR spektru sīkstruktūra – Štarka efekts, kas ir līmeņu sašķelšanās ārējā elektriskajā laukā,

- $\tilde{D}$  – efektu sīkstruktūras triju dimensiju tenzors,

$\hat{H}_{HF} = \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S}$  – EPR spektru hipersīkstruktūra, tiek izskaidrota ar elektrona magnētiskā momenta  $J$  mijiedarbība ar kodola spinu magnētisko momentu  $I$ ,

- $\vec{I}$  – kodola spins,
- $\tilde{A}$  – efektu hipersīkstruktūras triju dimensiju tenzors,

$\hat{H}_{NZ} = g_n \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}_0$  – kodolu Zēmana – kodolu spinu magnētisko momentu  $I$  mijiedarbība ar pievadīto magnētisko lauku,

- $g_n$  – faktors,
- $\mu_n$  – Bora magnetons kodolam,

$\hat{H}_Q = \vec{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \vec{I}$  – kodolu kvadrupolu mijiedarbības,

- $\tilde{Q}$  – kvadrupolu moments.

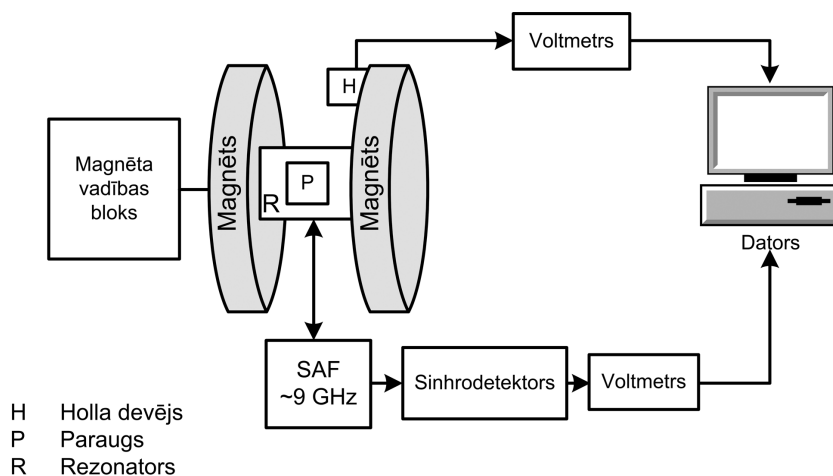
Sarežģītākais uzdevums EPR spektru interpretācijā parasti ir saprast, cik daudz locekļu Spin-Hamiltoniānam ir nepieciešams.

EPR gadījumā ir svarīgi aprēķināt rezonanses pārejām atbilstošās magnētiskā lauka vērtības pie dotās mikroviļņu starojuma frekvences.

### 3. Eksperimentu metodika

#### 3.1. EPR eksperimentu metodika

EPR spektri tika mēriti ar radiospektrometru PЭ-1306 (attēls 3.1.). Spektrometrs strādā mikroviļņu frekvenču X-joslā, magnētiskā lauka diapazons ir 0–0,7 Teslas.



Attēls 3.1. EPR eksperimentu shēma: spektrometrs PЭ-1306.

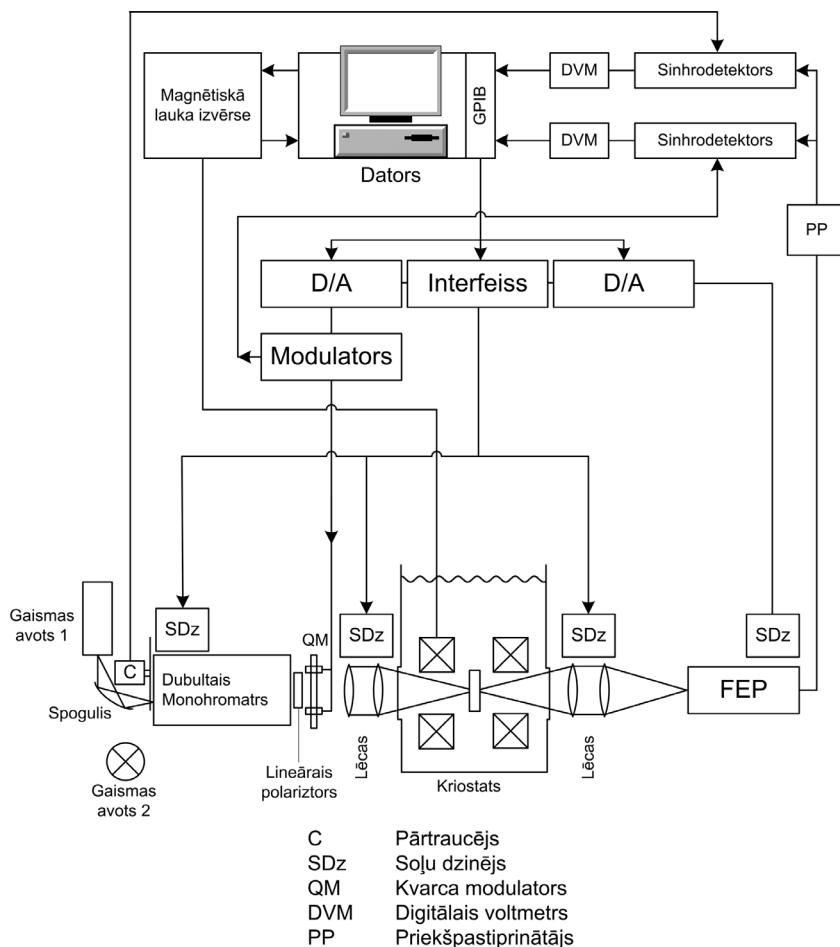
Mikroviļņu starojumu ar frekvenci  $\sim 9$  GHz ģenerē klistrons. Mikroviļņu starojums tiek pievadīts rezonatorā esošajam paraugam pa taisnstūra formas viļņvadiem. Mikroviļņu blokā tiek nodrošināta automātiska klistrona starojuma frekvences stabilizācija un tiek realizēta tilta shēma. Tas ļauj ievērojami uzlabot mērījumu precizitāti [14 – 15].

Paraugs tiek ievietots precīzas ģeometriskas formas rezonatorā, kurā krīt starojums no ģeneratora un veidojas elektromagnētiskie stāvviļņi ( $E_\nu, B_\nu$ ). Vektori  $B_\nu$  un  $B_0$  (elektromagnētā) ir perpendikulāri, kas ļauj efektīvāk ierosināt elektrona pārejas atomā.

Magnētiskā lauka indukcijas mērīšanai tika izmantots Holla devējs ar voltmetru, bet EPR signālu mērīšanai tiek izmantots cits voltmetrs, abu voltmetru dati tiek ievadīti datorā.

### 3.2. ODMR eksperimentu metodika

Cs:I:Tl eksperimentālie spektri tika mērīti Paderbornas universitātē ar ODMR iekārtu [16]. Attēlā 3.2. parādīta šīs iekārtas blokshēma. Gaismas avots ir deiterija lampa, kas darbojas diapazonā 180 nm – 400 nm ar jaudu 450 W un halogēna lampa, kas darbojas 360–2000 nm diapazonā ar jaudu 150 W. Gaismā no gaismas avota 1, atstarojoties pret ieliektu spoguļi, pa spraugu nonāk dubultajā monohromatorā. Cauri lēcu grupai gaismā cauri monohromatoriem nonāk uz parauga un tālāk uz citu lēcu grupu un uz detektora.



Attēls 3.2. ODMR iekārtas blokshēma [16].

Paraugs atrodas hēlija kriostatā, ir centrēts cilindriskā mikroviļņu rezonatorā ar optisko ieeju. Šajā kriostatā ir iebūvēts supervadošs magnēts, kas var radīt magnētisko lauku līdz pat 4 Teslām. Parauga telpa ir atdalīta no hēlija tanka ar adatu vārstu un parauga telpā temperatūra var tikt pazemināta līdz 1,4 K. Kā detektors tiek izmantots fotoelektronu pavairotājs ar diapazonu 200 nm – 800 nm, vai silīcija diode ar diapazonu 400 nm – 1150 nm, vai ar slāpekli dzesējams germānija detektors ar diapazonu 700 nm – 1700 nm. Gadījumā, ja tiek izmantots modulators, gaisma tiek modulēta ar 27 kHz un to demodulē sinhrodetektors. Visa ODMR iekārta tiek vadīta no datora. Papildus šai iekārtai tika izmantots augstas enerģijas mobils rentgenstaru avots.

### 3.3. Izmantotās aprēķinu programmas

#### EPR-NMR

CsI:Tl Teorētiskajiem aprēķiniem tika izmantota programma EPR-NMR. Šo programmu veidojuši *Michael J. Mombourquette* un *John A. Weil* no *University of Saskatchewan* Kanādā [17].

Ar šo programmu var aprēķināt EPR spektrus kristāliem, pulveriem un šķīdumiem. Elektronu vai kodolu spinu skaits un to vērtības var būt pozitīvi veseli skaitļi vai veseli skaitļi dalīti ar 2. Pieredze rāda, ka EPR-NMR maksimālais spinu skaits ar  $S = 1/2$  ir 11. Programma izstrādāta FORTRAN 77 programmēšanas valodā. Ņemot vērā, ka aprēķinos tiek izmantotas tiešās metodes, lielu sistēmu gadījumos spektru aprēķins var ilgt vairākas dienas.

Programma sastāda Spin-Hamiltoniāna (*SH*) matricas un nosaka to īpašvērtības (*eigenvalue*), izmantojot matricu diagonalizāciju. Tā kā programma spēj izrēķināt magnētisko rezonanšu spektru leņķiskās atkarības, tad nepieciešams precīzi definēt visu Spin-Hamiltoniānā ieejošo mijiedarbības tenzoru komponentes un asu virzienus, Eilera leņķus attiecībā pret kristāla asīm, kā arī norādīt plakni, kurā tiek mainīta magnētiskā lauka orientācija.

Nepieciešams arī norādīt, kura pārēja, starp kuriem Zēmana apkslīmeņiem programmai jārēķina.

Programma izrādījās piemērotākā CsI:Tl spektru leņķisko atkarību aprēķiniem.

#### PCS

CdWO<sub>4</sub> spektru teorētiskajiem aprēķiniem tika izmantota programma PCS. PCS ir Paderbornas Universitātes (Vācija) doktoranda *Manfred Feege* 1992. gadā izveidota programma. Atšķirībā no EPR-NMR, PCS var rēķināt spektrus gadījumos, kad mijiedarbībā ar iesaistīto spinu skaits ir liels, taču mijiedarbībām jābūt izotropām.

Programmā parametru ievada interfeisā uzdod: elektrona spinu, kodolu skaitu ekvivalento kodolu čaulās, to spinus un hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzoru izotropo parametru un arī tikai viena anizotropā parametra vērtības.

Programmā nav paredzēta spektru leņķiskās atkarību aprēķins, tā aprēķina spektru 200 punktos.

Neskatoties uz vairākiem ierobežojumiem, programma izrādījās vispiemērotākā  $\text{CdWO}_4$ :Mo EPR spektru aprēķiniem, jo šajā uzdevumā bija nepieciešams rēķināt vairāku ekvivalento kodolu čaulu spektrus ar maināmu ekvivalento kodolu skaitu un atšķirīgam hipersīkstruktūras mijiedarbības konstantēm tajās.

## 4. Rezultāti un diskusija

### 4.1. Ar molibdēnu saistītā defekta hipersīkā struktūra CdWO<sub>4</sub> kristālā

#### 4.1.1. CdWO<sub>4</sub>:Mo raksturojums

CdWO<sub>4</sub> ir izplatīts scintilatoru kristāls, kura luminiscences īpašības var ietekmēt struktūras defekti, kas rodas kristālam augot, kā arī nekontrolētie piejaukumi.

CdWO<sub>4</sub> piemīt volframītu tipa monoklīnā (C<sub>2h</sub><sup>4</sup>) singonija un kristāls šķēļas (010) plaknē [18]. Monoklīnajā singonijā (*kristāla raksturojums pēc formas*) visi trīs bāzes vektori ir dažāda garuma, divi no tiem savstarpēji veido taisnu leņķi, bet trešais – nē. Monoklīnā singonija piemīt ģipsim, biotītam, talkam un daudzu citu minerālu kristāliem.

Katram kadmija un volframa jonam apkārt ir seši skābekļa joni. Veidojas aptuveni oktaedriska koordinācija. Šos jonus var sadalīt trijos atšķirīgos skābekļa pāros katrai katjona vietai. Turpretī, katram skābekļa jonam apkārt ir trīs katjoni (vai nu divi kadmiji un viens volframs vai divi volframi un viens kadmijijs).

CdWO<sub>4</sub> ar molibdēna piejaukumu emisijas spektros ir novērotas divas joslas [19], [20] ar sekojošiem maksimumiem:

- 2.46 eV (505 nm) ,
- 1.82 eV (682 nm) ar Mo koncentrācija 0.04 % un 2.07 eV (600 nm) ar Mo koncentrāciju 0.1%.

2.46 eV josla tiek saistīta ar saķerto eksitonu lokalizāciju (*self-trapped excitons*) uz WO<sub>6</sub> kompleksajiem anjoniem. 1.83–2.07 eV emisijas josla tiek saistīta ar Mo piejaukuma kristāla režģa defektu. Mo defekts samazina gaismas iznākumu CdWO<sub>4</sub> kristālam, kas saistīts ar lādiņu izkliedi defektu centros [20].

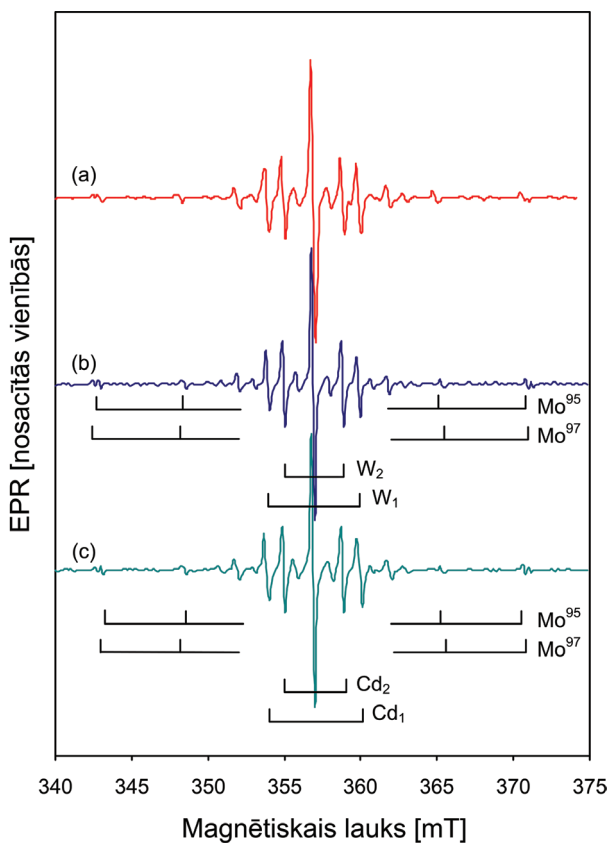
EPR spektrs ar molibdēnu saistītam struktūras defektam CdWO<sub>4</sub> kristālā tika novērots 20 K temperatūrā. EPR spektrs tika mērīts ar X-joslas (9 GHz) EPR spektrometru, kam pievienots hēlija gāzes plūsmas kriostats [5].

Pētāmais kristāls tika audzēts ar Čohraļska (*Czochoalski*) metodi [4], speciāli Mo netika pievienots, taču kristāls saturēja Mo piejaukumu ar koncentrāciju 5·10<sup>-5</sup> mol.%.



#### 4.1.2. Rezultāti

CdWO<sub>4</sub> kristālam EPR spektrs tika mērīts, pie magnētiskā lauka orientācijas [010] virzienā, temperatūra bija 20 K, mikroviļņu frekvence – 9.08 GHz (attēls 4.1. a) [5]. Spektu leņķiskās atkarības parādīja, ka hipersikstruktūras sašķelšanās ir praktiski izotropā, tika novērota tikai neliela *g*-faktora anizotropija.



**Attēls 4.1.** (a) CdWO<sub>4</sub> kristāla EPR spektrs, kas mērīts 20 K temperatūrā, B || [010] pievadītā mikroviļņu frekvence 9.08 GHz, (b) aprēķinātais EPR spektrs ar parametriem no [5], (c) mūsu pētījumā [1\*] aprēķinātais EPR spektrs ar parametriem no tabulas 4.1.

EPR spektru var aprakstīt ar sekojošu Spin-Hamiltoniānu:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B} + \sum_{i=1}^n \tilde{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I}_i,$$

Formulas pirmais loceklis raksturo elektrona Zēmana mijiedarbību, bet otrais loceklis apraksta nesapārotā elektrona spina hipersīkās mijiedarbības ar dažādiem kaimiņu kodolu komplekšiem. EPR signāli, kas apzīmēti ar Mo<sup>95</sup> un Mo<sup>97</sup>, pētījumā [5] tika skaidroti kā hipersīkās mijiedarbības starp nesapāroto spinu S=1/2 un diviem Mo izotopiem: Mo<sup>95</sup> (I=5/2) ar dabisko saturu 15.9 % un Mo<sup>97</sup> (I=5/2) ar dabisko saturu 9.6%. No diviem alternatīviem hipersīkstruktūras līniju skaidrojumiem ar nepārotā spina S=1/2 mijiedarbību divām grupām ekvivalento W kodolu (attēlā 4.1., likne b) iepriekš [5] tika atzīta par labāku. Tomēr, radās jautājums, kuras no hipersīkās mijiedarbības līnijas varētu tikt saistītas ar mijiedarbībām ar Cd kodoliem, jo hipersīkās mijiedarbības ar Cd kodoliem parasti ir vairākas reizes spēcīgākas nekā hipersīkās mijiedarbības ar W kodoliem [21]. Šoreiz mēs atgriezāties pie otrās alternatīvas un analizējam ar Mo saistītā defekta hipersīkās struktūras EPR, ņemot vērā hipersīkās mijiedarbības ar divām dažādām kaimiņu Cd kodolu grupām, kurām ir divi izotopi ar ne nulles kodolu spiniem: Cd<sup>111</sup> (I=1/2) ar dabisko saturu 12.76% un Cd<sup>113</sup> (I=1/2) ar dabisko saturu 12.26%.

**Tabula 4.1.** Izotropiskās mijiedarbības parametri  $A_{iso}$ , kas izmantoti liknes c attēlā 4.1. aprēķiniem  $g[010] = 1.82$ , mikroviļņu frekvence 9.08 GHz, EPR līniju platumš 3 MHz.

Kodoli	Ekvivalento kaimiņu skaits	Kodola spins I	Dabiskais saturs	$A_{iso}$ (MHz)
Mo <sup>95</sup>	1	$\frac{5}{2}$	15.90%	141
Mo <sup>97</sup>		$\frac{5}{2}$	9.60%	144
Cd <sup>111</sup>	2	$\frac{1}{2}$	12.76%	97
Cd <sup>113</sup>		$\frac{1}{2}$	12.26%	102
Cd <sup>111</sup>	3	$\frac{1}{2}$	12.76%	153
Cd <sup>113</sup>		$\frac{1}{2}$	12.26%	160

Hipersīkās mijiedarbības konstanšu vērtības ir ļoti tuvas un var nebūt pamanāmas EPR spektrā, citādi ir ar Mo izotopa radīto līniju šķelšanos, kas var tikt novērotas tālākām hipersīkstruktūras līnijām, jo Mo ir augstāka kodola spina vērtība (I=5/2).

### 4.1.3. CdWO<sub>4</sub> Mo eksperimentāli novērotā spektra aprēķins

Spektri tika modelēti ar programmu PCS.

Spin-Hamiltoniāns apraksta nesapārotā spina mijiedarbību ar vienu molibdēna kodolu un divām kadmija kodolu grupām (čaulām):

$$\hat{H} = \beta \tilde{S} \tilde{g} \tilde{B} + \tilde{S} \tilde{A}_{Mo} \tilde{I}_{Mo} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd1} \tilde{I}_{Cd1} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd1} \tilde{I}_{Cd1} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd2} \tilde{I}_{Cd2} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd2} \tilde{I}_{Cd2} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd2} \tilde{I}_{Cd2}.$$

Aprēķinu programmā tiek ievietoti sekojoši lielumi:

- nesapārotā elektrona spina skaitlis  $S = 1/2$ ,
- eksperimentāli novērotā CdWO<sub>4</sub> g-faktora anizotropija ir neliela, tādēļ spektra aprēķinos šī anizotropija netiek ņemta vērā,
- g-faktors ir 1.82.

Šajos aprēķinos tika izmantotas parametru izotropiskās vērtības, tāpēc parametri nav izteikti ar tenzoriem.

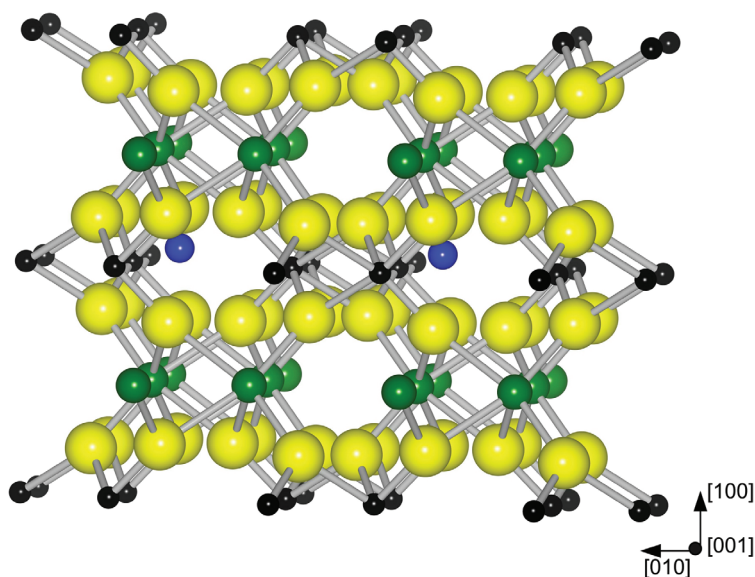
1. čaulā, ko veido viens molibdēna kodols, ir 6 elektronu līmeņi, 2. čaulā, ko veido divi kadmija kodoli, ir 4 elektronu līmeņi, 3. čaulā, ko veido trīs kadmija kodoli 8 elektronu līmeņu. CdWO<sub>4</sub> maksimālais iesaistīto pāreju skaits ir 384, ja  $\Delta M_S = \pm 1$  ir elektrona spina kvantu skaitlis,  $\Delta M_J = 0$  ir kodola spina kvantu skaits, ņemot vērā tikai „atļautās” pārejas.

### 4.1.4. Diskusija

Vislabāk ar eksperimentālo sakrīt spektru aprēķini, kuros izmantotas 2 ekvivalento Cd kaimiņu grupas ar 2 un 3 kodoliem. Tabulā 4.1. uzskatīti izotropiskie parametri, kas izmantoti aprēķinos un rezultējošais spektrs ir parādīts attēlā 4.1. c. Šoreiz veiktie aprēķini (likne c) parāda tikpat labu sakrītību ar eksperimentālajiem rezultātiem (likne a), kā iepriekš veiktie aprēķini (likne b). Sakrītība ar eksperimentālo spektru tika novērtēta pēc līniju amplitūdām un to attālumiem. Mēs izvēlējamies par piemērotāku pašreizējo modeli, galvenokārt, tāpēc ka hipersikstruktūras mijiedarbība ar Cd kodolu ir lielāka nekā ar W kodolu [21]. Apskatīsim nesapārotā spina  $S = 1/2$  iespējamo atrašanos, uz ko norāda hipersikstruktūras mijiedarbības ar divām grupām Cd ekvivalento kodolu.

Mēs uzskatām, ka nesapārotajam elektronam vajadzētu būt lokalizētam uz Mo jona. Mums ir jāizslēdz regulāros Cd, W vai O vietas, jo Cd kaimiņu skaits ir pilnīgi atšķirīgs no sagaidāmā kaimiņu Cd kaimiņu skaita šajās vietās.

Vispiemērotākais risinājums varētu būt starpmezglu Mo. Starpmezglu stāvokļiem  $\text{CdWO}_4$  struktūrā [18], [22] var būt 4 līdz 6 Cd kaimiņi (attēls 4.2.), kas vairāk vai mazāk ir tuvs tam Cd kodolu skaitam 5 ( $2+3$ ), kas izmantoti mūsu aprēķinos. Jāatzīst, ka precīza defekta struktūra un tā lādiņa stāvokļi tomēr paliek neskaidri. Lai noskaidrotu ar Mo saistīta defekta  $\text{CdWO}_4$  struktūras jautājumus, tālākie pētījumi varētu saistīties ar elektronu kodolu dubultā rezonanses (ENDOR) metodi.



**Attēls 4.2.** Iespējamais Mo novietojums starpmezglu stāvoklī  $\text{CdWO}_4$  struktūrā (Mo – zils, Cd – zaļš, W – melns, O – dzeltens).

#### 4.1.5. Secinājumi

Šajā darbā mēs atkārtoti izvērtējām EPR spektra izskaidrojumu ar Mo saistīto defekta  $\text{CdWO}_4$  hipersiko struktūru. Aprēķinu rezultāti, kuros nesapārotā elektrona spins  $S=1/2$  mijiedarbojas ar divām ekvivalento Cd kodolu grupām pa 3 un pa 2 katrā, sakrīt ar eksperimentālajiem datiem. Tiek pieņemts, ka nesapārotais spins ir lokalizējies uz Mo piejaukuma un atrodas starpmezglu pozīcijā  $\text{CdWO}_4$  struktūrā  $[1^*]$ .

## 4.2. Ar talliju saistītais radiācijas defekts CsI:Tl kristālā

### 4.2.1. CsI:Tl raksturojums un ar Tl saistītie defekti kristālos ar NaCl struktūru.

Cēzija jodīda struktūra ir kubiska, bāzē centrēta. Centrā atrodas cēzija jons. Tallija piejaukumu joni iebūvējas cēzija režģa mezglā. Uz šķautnēm atrodas joda joni.

Tl defekti ir detalizēti izpētīti dažos sārmu halogenīdu kristālos ar NaCl struktūru. Tika pētītas divu  $Tl^0$  – atomisko defektu KCl:TlCl un NaCl:TlCl īpašības, izmantojot EPR un optiskās absorbcijas tehnikas [23] Rentgenstaru ierosinātiem KCl kristāliem, kas satur TlCl,  $Tl^0$ ,  $Tl^{2+}$ ,  $Tl_2^+$  un  $Tl_2^{3+}$  centrus, ir novēroti EPR signāli [24], [25]. Rentgena ierosinātie  $Tl_2^+$  EPR centru ar lieliem KCl :  $Tl^+$  piejaukumiem spektri tika identificēti [26].  $\langle 111 \rangle$  orientēts  $Tl_2^+$  centrs ir veidojies temperatūrā virs 220 K, ierosinot kristālu ar rentgenstariem KCl un RbCl [27]. Par EPR  $\langle 111 \rangle$  – orientētam  $Tl_2^+$  centram NaCl un RbCl ir ziņots [28]. Ar magnētisko cirkulāro dihiroismu noteiktas EPR optiskās absorbcijas (MCD–EPR) [12], kas atļāva identificēt un raksturot  $Tl^0(1)$  un  $Tl_2^0(1)$  centrus dažos kristālos ar NaCl struktūru [29]. Diemžēl CsI:Tl kristālā NaCl struktūras kristāliem raksturīgie Tl centru EPR spektri nav novērojami.

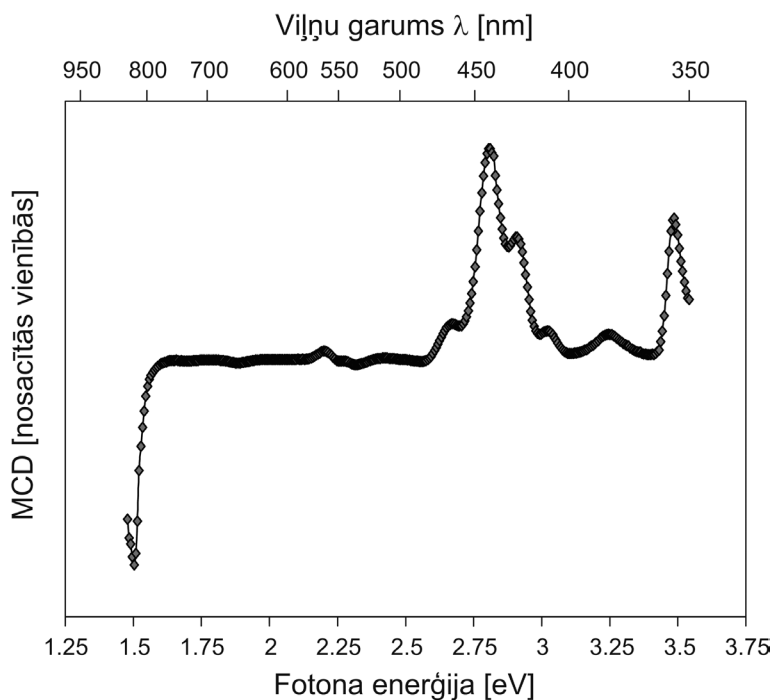
Scintilatorā CsI:Tl radiācijas – defekti  $V_K$  centri [30] tika veiksmīgi identificēti ar EPR metodi un ar optiski detektējamo EPR kā Tl-perturbēti  $V_K$  centri [31], [16]. Nevienu citu ar Tl-saistīto defekta struktūru nevarēja noskaidrot. MCD mērījumos novēroja dažas ar Tl-saistītās MCD joslas ar rentģenu ierosinātā parauga istabas temperatūrā [16] vai  $\gamma$  ierosinātos CsI:Tl kristālos [32]. Istabas temperatūrā ar rentģenu ierosināta CsI:Tl (0,01%) MCD–EPR spektru detektēja 438 nm MCD joslā, kur var novērot divas rezonanses līniju grupas ar 5–6 līnijām katrā grupā, kas palika neidentificētas sakarā ar to sarežģīto leņķisko atkarību.

Šajā pētījumā tiks detalizētāk pētītas MCD–EPR spektra leņķiskās atkarības CsI:Tl kristālā.

#### 4.2.2. Rezultāti

CsI:Tl paraugi tika audzēti Monokristālu Institutā Harkovā, Ukrainā, tika orientēti ar rentgenstaru difrakciju, kas atļauj magnētiskajam laukam rotētu (110) plaknē un paraugi tika ierosināti istabas temperatūrā ar  $\gamma$  stariem (līdz  $10^6$  Gy).

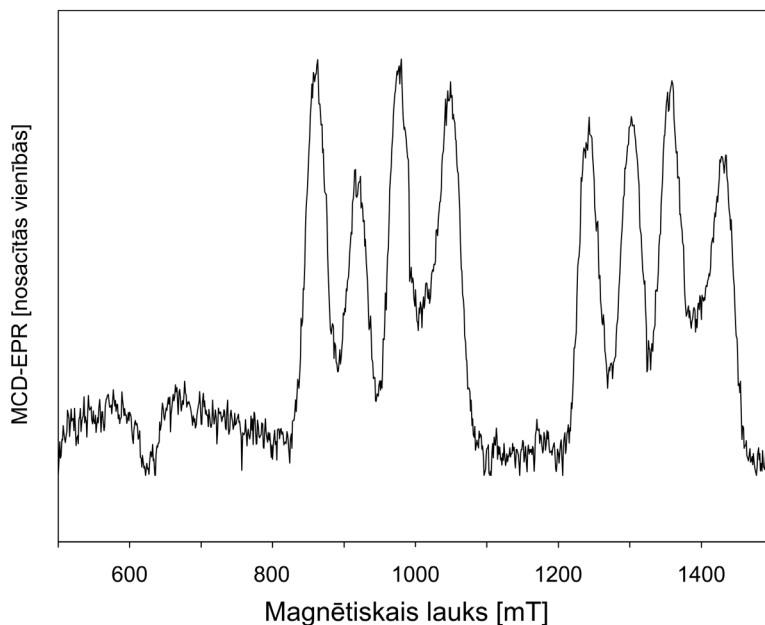
Optiskās absorbcijas magnētiskais cirkulārais dihroisms (MCD), un ar MCD detektētā elektronu paramagnētiskā rezonanse (MCD-EPR) tika mērīta ar spektrometru, kas strādā 24 GHz (K – joslā).



**Attēls 4.3.** Istabas temperatūrā  $\gamma$  ierosināta CsI:Tl kristāla MCD spektrs, kas mērīts pie  $T = 1.5K$  un  $B = 2T$  [2\*].

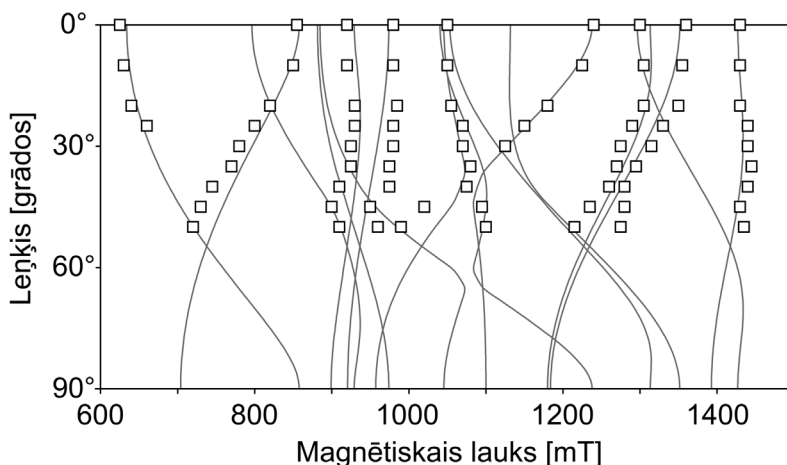
Attēlā 4.3. ir parādīts CsI:Tl (0,1%) kristāla MCD spektrs pēc kristāla ierosināšanas ar  $\gamma$  stariem istabas temperatūrā. Ir novērotas vismaz 8 MCD joslas ar dažādām zīmēm.

Attēlā 4.4. ir parādīts MCD–EPR spektrs, kas tika izmērīts pie viļņu garuma 425 nm MCD joslā. Identiski MCD–EPR spektri tika izmērīti 355 nm, 411 nm, 442 nm, 536 nm un 815 nm MCD joslās [2\*].



**Attēls 4.4.** Ar MCD detektētais CsI:Tl kristāla EPR spektrs, kas mērīts 425 nm MCD joslā. Mikroviļņu frekvence bija 24.32 GHz,  $B \parallel [100]$ , mērīts temperatūrā  $T = 1.5K$ . No magnētiskā lauka atkarīgais fons ir noņemts [2\*].

Attēlā 4.5. parādītas MCD–EPR līniju leņķiskās attiecības. Orientējot magnētisko lauku  $B \parallel [100]$ , spektra leņķiskās atkarības kļūst vienkāršākas un sastāv no 8 gandrīz vienādas intensitātes EPR līnijām (diviem kvartetiem). Vājākā MCD–EPR līnija var tikt novērota zemākā laukā reģionā pie 625 mT, ar pretēju zīmi attiecībā pret galvenajām līnijām.



**Attēls 4.5.** MCD-EPR spektra leņķiskās atkarības, magnētiskam laukam rotējot (110) plaknē. Leņķis  $0^\circ$  atbilst  $B \parallel [100]$ . Ar kvadrātiem apzīmēti eksperimentālo datu punkti, kas mērīti 425 nm MCD joslā, nepārtrauktās līnijas – aprēķināto līniju pozīcijas ar parametriem no tabulas 4.2.[2\*].

Attēlā 4.5. ar kvadrātiem ir parādīti eksperimentālo datu punkti. Palielinot mikroviļņu jaudu, starp kvarteti sāk parādīties papildus līnijas. Kad magnētiskais lauks vairs nerotē  $B \parallel [100]$  plaknē (100), kvarteta līniju šķelšanās sāk palielināties un visas līnijas pārklājas.

Tiek uzskatīts, ka tā ir hipersikā mijiedarbība tikai starp Tl kodolu spiniem ( $I = 1/2$ , abi iztopi –  $^{203}\text{Tl}$  un  $^{205}\text{Tl}$ , kodolu g faktori ir ļoti līdzīgi un tāpēc mijiedarbības ar abiem iztopiem šajos mērījumos nav nosakāmas.

Spin-Hamiltonāns ir:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \sum_i^3 \vec{S} \vec{A}_i \vec{I}_i,$$

kur  $g$  ir g-tenzors un  $A_i$  ir hipersikā mijiedarbības tenzors,  $\mu_B$  ir Bora magnetons.

Mūsu analīze parādīja, ka spektru var izskaidrot pieņemot, ka notiek hipersikā mijiedarbību ar 3 Tl kodoliem, no kuriem divi ir vienādi un visi hipersikā mijiedarbības tenzori ir simetriski  $\langle 100 \rangle$  virzienā (tabula 4.2.). No lielākās Tl hipersikā mijiedarbības ar vienu kodolu un diviem mazākiem Tl varētu sagaidīt, ka katra lielākā Tl hipersikā dubleta līnija sadalītos tripletos



ar attiecību 1:2:1. Tomēr sakarā ar lielām anizotropiskām mijiedarbībam un augstākas kārtas efektiem tripleta „vidus” linija ir sašķēlusies un tādējādi ir novērojami divi kvarteti.

**Tabula 4.2.** Tl trimēra centra Spin-Hamiltoniāna hipersīkstruktūras parametri, doti mT.

$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$ A_{\parallel}^1 $	$ A_{\perp}^1 $	$ A_{\parallel}^2 $	$ A_{\perp}^2 $
1.78	1.47	144	273	214	71
$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 5$	$\pm 2$	$\pm 5$	$\pm 1$

Attēlā 4.5. nepārtrauktās līnijas parāda aprēķināto EPR spektru ar  $S = 1/2$  un hipersīko mijiedarbību ar trim Tl kodoliem (tabula 4.2.).  $g$ -tenzora asis un visi Tl hipersīkās mijiedarbības tenzori ir izvietoti gar  $\langle 100 \rangle$  asi.

#### 4.2.3. CsI:Tl spektru aprēķins

Spektri tika modelēti ar programmu EPR-NMR.

Spin-Hamiltoniāns apraksta nesapārota spina mijiedarbību ar trim tallija kodoliem:

$$\hat{H} = \mu_B \tilde{S} \tilde{g} \tilde{B} + \tilde{S} \tilde{A}_{Tl1} \tilde{I}_{Tl1} + \tilde{S} \tilde{A}_{Tl2} \tilde{I}_{Tl2} + \tilde{S} \tilde{A}_{Tl3} \tilde{I}_{Tl3}.$$

Aprēķinu programmā tiek ievadīti sekojoši lielumi:

nesapārotā elektrona spina skaitlis:  $S = 1/2$ ,

triju tallija kodolu  $^{203}\text{Tl}$  ar dabisko saturu 29.52 % un  $^{205}\text{Tl}$  ar dabisko saturu 70.48% kodolu spina skaitļi:  $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2, I_3 = 1/2$ , kas veido hipersīko mijiedarbību ar nesapāroto elektrona spinu,

$g$ -tenzors ir bezdimensionāls lielums. Šajos aprēķinos izmanto aksiālo simetriju:

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix},$$

ar  $A$  apzīmē hipersīkstruktūras konstanti, ko šajos aprēķinos izsaka militeslās.

Katram Tl kodolam izmanto hipersīkstruktūras tenzoru ar aksiālo simetriju:

$$\tilde{A}_{T11} = \begin{pmatrix} A_{1\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{1\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \tilde{A}_{T12} = \begin{pmatrix} A_{2\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{2\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{2\parallel} \end{pmatrix}, \quad \tilde{A}_{T13} = \begin{pmatrix} A_{2\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{2\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{2\parallel} \end{pmatrix}$$

hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzoram var izdalīt izotropo un anizotropo daļu:  $A_{\parallel} = a + 2b$  un  $A_{\perp} = a - b$

$$a + \begin{pmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix},$$

Pavisam tika apskatītas 16 elektronu pārejas, kur  $\Delta M = \pm 1$  ir elektrona spina kvantu skaitlis,  $\Delta M_1 = 0$  ir kodola spina kvantu skaits, ņemot vērā tikai „atļautās” pārejas. Aprēķini tika veikti magnētiskajam laukam rotējot (110) plaknē:

$$h\nu = \Delta E,$$

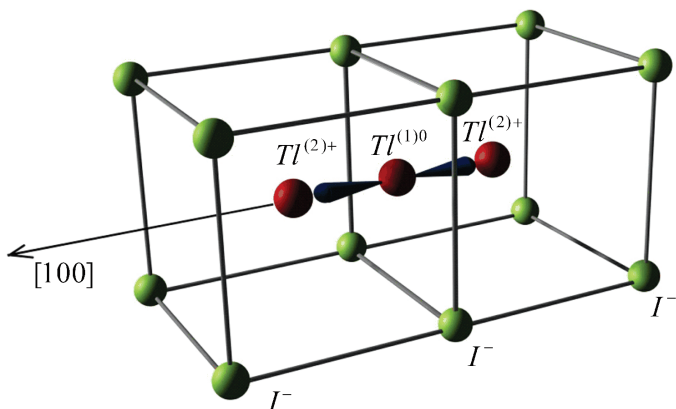
kur  $\nu$  – mikroviļņu frekvence (24,32 GHz) un  $\Delta E$  ir enerģiju starpība starp Zēmana apskāļimeņiem.

#### 4.2.4. Diskusija un secinājumi

Parametri, kas parādīti tabulā 4.2., ļauj izveidot iespējamo defekta modeli, kas izskaidrotu MCD–EPR līnijas.  $g$ -faktors ir mazāks nekā  $g = 2.00$ , šāds  $g$ -faktors ir ticis novērots arī atomiskam  $Tl^0(1)$  centriem un centru pāriem  $Tl_2^+$ ,  $Tl_2^0(1)$  sārnu halogenīdos ar NaCl struktūru [29], [33], [26], [28].

Ņemot vērā tikai „atļautās” ( $\Delta M_1 = 0$ ) pārejas, kopējais līniju skaits un to leņķiskās atkarības nevar izskaidrot ar diviem Tl – kodoliem ( $I = \frac{1}{2}$ ). Tomēr spektru var izskaidrot, ņemot vērā hipersīko mijiedarbību starp  $S = \frac{1}{2}$  un trijiem Tl kodoliem, no kuriem divi ir ekvivalenti. Tāpēc mēs piedāvājam kā modeli Tl trimēra centrus (attēls 4.6.).

Mūsu spektram ir kvantitatīva līdzība ar, tā saucamo,  $V_t$  – centru (elektroni saķerti uz trim fluoriem ( $F_3^{2-}$ )) [34]:



**Attēls 4.6.** Nesapārotā spina  $S = \frac{1}{2}$ , kas mijiedarbojas ar 3 Tl kodola spiniem, modelis [2\*].

**Tabula 4.3.** Trimēra centra hipersikstruktūras parametri a un b (mT) ar atbilstošām zīmēm.

	Tl <sup>1</sup>	Tl <sup>2</sup>
a	-134	120
b	139	49

Divi Tl<sup>+</sup> aizvieto divus blakus esošus Cs<sup>+</sup> jonus un paramagnētiskais Tl<sup>0</sup> novietojas starp diviem Tl<sup>+</sup> (Tl<sup>0</sup> starpmezglā).

Hipersikstruktūras mijiedarbības kvantitatīvi var izskaidrot ar jonu modeli Tl<sup>+</sup> – Tl<sup>0</sup> – Tl<sup>+</sup>, kur nesapārotais elektrons veido orbitāli [100] virzienā Tl<sup>1</sup> (tabula 4.2.). Šis defekts ir neitrāls attiecībā pret kristālrežģi. eksperimentāli  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  zīmes nevar noteikt. Ja nesapārotais elektrons aizņem Tl<sup>1</sup> 6p orbitāli anizotropiskai hipersikstruktūras konstantei b jābūt pozitīvai [12]. Tas nosaka  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  zīmes izvēli Tl<sup>1</sup>. Tabulā 4.3. apkopotas tādas kopīgās izotropiskās un anizotropiskās hipersikstruktūras konstantes, kas atbilst piedāvātajam modelim.

Tallija 6p orbitāle veido mezglu Tl<sup>1</sup> kodola vietā un izotropiskā hipersikstruktūras mijiedarbība būtu nulle, ja nebūtu iekšējās elektronu čaulas polarizācijas efektu izraisītā izotropiskā mijiedarbību, kas parasti ir negatīva attiecībā pret novēroto [12]. Diviem ligandiem Tl<sup>2</sup> ir aptuveni  $b \approx \frac{1}{3}a$ . Šādā gadījumā parasti pārklājas Tl 6s un 6p orbitāles piejaukumiem Tl<sup>1</sup> 6p orbitālē. Tādējādi, jonu modelis Tl<sup>(2)+</sup>–Tl<sup>(1)0</sup>–Tl<sup>(3)+</sup> kvantitatīvi atbilst novērotajām hipersikstruktūras mijiedarbībām [2\*].

### 4.3. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku katodluminiscences pētījumi

#### 4.3.1. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku raksturojums

Ar reto zemju piejaukumiem aktivēto stiklu un stiklu keramiku perspektīvie pielietojumi ir augsto enerģiju fizikā (elementārdaļiņu fizikā), rentgenstaru datortomogrāfijā rūpnieciskos un medicīniskos attēlu iegūšanai [7] un augšup-pārveides (up-conversion) luminiscencei [8].

Stikla keramiku materiālu priekšrocības salīdzinājumā ar monokristāliem ir to zemās izmaksas un iespēja ražot liela izmēra paraugus. Stikla un stikla keramikas scintilatoru trūkums ir tas, ka to īpašības pasliktina radiācija, tādējādi ierobežojot to pielietojamus precīzajai kalorimetrijai [35].

Stikla keramiku raksturo fluorīda kristāla un stikla īpašības. Pielietojot pareizu termisko apstrādi, oksifluorīdu stikla keramikā var veidoties nanoizmēru kristalīti [36].

Ar terbiju aktivēti oksifluorīdu stikli ir perspektīvi scintilatori [9], ir novērti to efektivitātes uzlabojami pēc stikla keramikas veidošanās, tomēr par to īpašībām un dzišanas laikiem nav ziņots.

Šajā darbā mēs pētījām katodluminiscences spektrus un katodluminiscences dzišanas laikus ar terbiju aktivētiem oksifluorīdu stikliem un stiklu keramikām.

#### 4.3.2. Rezultāti

##### Paraugi.

Tika pētīti katodluminiscences spektri un dzišanas kinētikas LU Cietvielu Fizikas Institutā iegūtiem oksifluorīdu stikliem un stiklu keramiku paraugiem, kuru sastāvs ir  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{LaF}_3 \cdot \text{NaF}$  un tie ir aktivēti ar  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$  dažādās koncentrācijās. Tabulā 4.4. parādīti pētīto scintilatoru sastāvi. Paraugi #1, #2, #3 ir stikla, bet #4, #5 ir stikla keramikas materiāli.

**Tabula 4.4.** Paraugu sastāvi (mol%). Noteiktība ir aptuveni  $\pm 1$  mol%.

# 1		# 2		#3, #4, #5	
40.4 %	SiO <sub>2</sub>	41.7 %	SiO <sub>2</sub>	40.6 %	SiO <sub>2</sub>
25.3 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
19.2 %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.8 %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.3 %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
9.1 %	LaF <sub>3</sub>	9.4 %	LaF <sub>3</sub>	9.1 %	LaF <sub>3</sub>
3.0 %	NaF	3.1 %	NaF	3.0 %	NaF
2.0 %	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01 %	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 %	TbF <sub>3</sub>
1.0 %	YbF <sub>3</sub>			2.0 %	YbF <sub>3</sub>

Paraugs #4 tika karsēts 660 °C vienu stundu; paraugs #5 tika karsēts 675 °C vienu stundu un papildus ierosināts ar rentgenstariem.

### Katodluminiscences mērījumi

Katodluminiscences spektri un dzišanas laiki tika reģistrēti ar ФЕУ-106 tipa fotoelektronu pavairotāju un impulsu skaitīšanas plati M9003 Hamamatsu ar speciālu programmu.

Tika veikti infrasarkanās absorbcijas spektri un rentgendifrakcijas mērījumi. Visi mērījumi veikti istabas temperatūrā.

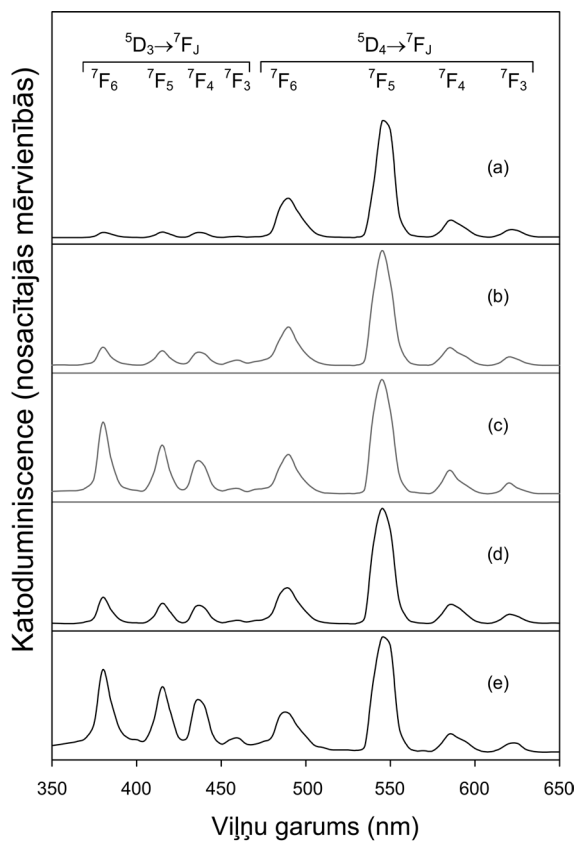
### Rezultāti

Attēlā 4.7. parādīts katodluminiscences spektrs oksifluorīdu stikliem un stiklu keramikām ar dažādām Tb<sup>3+</sup> koncentrācijām. Katodluminiscences spektram novērotas joslas pie sekojošiem viļņu garumiem: 380 nm, 415 nm, 435 nm, 460 nm, 490 nm, 545 nm, 585 nm un 620 nm [3\*].

Atbilstoši zilam un zaļajam spektra apgabalam novērotās joslas var sadalīt zilajā un zaļajā grupā.

Šīs spektrālās joslas tiek saistītas ar terbija jona luminiscenci. Enerģijas līmeņu pārejas  $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$  (J=6, 5, 4, 3) atbilst zilajai grupai, bet pārejas  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  (J=6, 5, 4, 3) atbilst terbija enerģijas līmeņu pārejam zaļajai grupai [37].

Joslas viļņu garumā 490 nm var uzskatīt par divu pāreju  $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$  un  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  superozīciju.



**Attēls 4.7.** Pētīto oksifluorīdu paraugu normalizētais spektrs. Liknes sakārtotas atbilstoši terbija koncentrācijai – #1 stikla paraugs, Tb<sup>3+</sup> 2 % (a), #5 stikla keramikas paraugs, Tb<sup>3+</sup> 0.5 % (b), #4 stikla keramikas paraugs, Tb<sup>3+</sup> 0.5 % (c), #3 stikla paraugs, Tb<sup>3+</sup> 0.5 % (d), #2 stikla paraugs, Tb<sup>3+</sup> 0.01 % (e)[3\*].

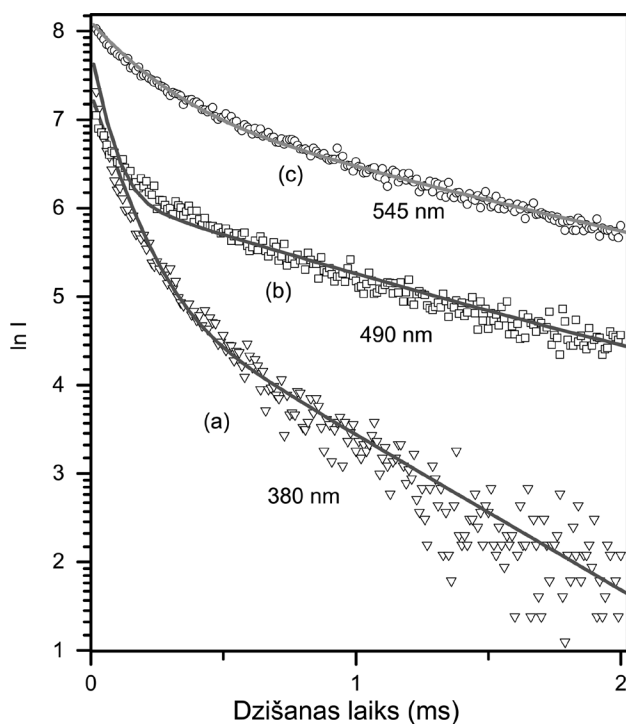
Tika novērtētas zaļās un zilās grupas maksimumu intensitāšu summas. Šīs attiecības paraugiem ar dažādām terbija koncentrācijām parādītas tabulā 4.5.

**Tabula 4.5.** Zilās pret zaļo grupas attiecības. Nenoteiktība ir aptuveni ± 0.05.

Paraugs	#1	#2	#3	#4	#5
Aktivatora koncentrācija (%)	2Tb 1Yb	0.01 Tb	0.5Tb 2Yb	0.5Tb 2Yb	0.5Tb 2Yb
Zilās un zaļās grupas attiecība	0.1	1.12	0.4	0.85	0.3

Katodluminescences spektrā netika novērotas iterbija luminiscences joslas, jo iterbija pārejas no pamata stāvokļa uz ierosināto stāvokli ( ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) notiek pie 978 nm [38], kas atrodas ārpus katodluminescences spektrometra mērījumu diapazona. Tomēr infrasarkanās absorbcijas spektrā paraugiem, kas satur  $\text{Yb}^{3+}$  jonu (#1,#3,#4,#5), tika novērota josla pie 978 nm.

Tika mērīti dzišanas laiki maksimumos 380 nm, 490 nm un 545 nm. Izmērītās dzišanas liknes paraugam #4 ir parādītas attēlā 4.8.



**Attēls 4.8.** Dzišanas liknes stikla keramikas paraugam #4. trijstūri – eksperimentālie datu punkti, kas mērīti pie 380 nm (a), kvadrāti – eksperimentālie datu punkti, kas mērīti pie 490 nm (b), apli – eksperimentālie datu punkti, kas mērīti pie 545 nm, nepārtrauktās līnijas – aprēķinātās liknes [3\*].

Eksperimentālo katodluminescences likņu aproksimācija tika veikta ar divu eksponenšu funkciju:

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + B$$

$A_1$  – dzišanas amplitūda,  $B$  – konstante,  $\tau_i$  – dzišanas laiks.

Tabulā 4.6. ir parādīti dzišanas laiku eksponenšu pāri.

**Tabula 4.6.** Eksponenšu pāri, kas sastāv no garās un īsās eksponentes, ar kurām var interpolēt eksperimentālās dzišanas līknes. Dzišanas līknes ir mērītas pie sekojošiem viļņu garumiem: 380 nm, 490 nm, un 545 nm. Nenoteiktība īsajai laika eksponentei ir  $\pm 5 \mu\text{s}$  un garajai eksponentei ir  $\pm 20 \mu\text{s}$ .

Paugaus	Aktivators	Dzišanas laiks, $\mu\text{s}$					
		380 nm		490 nm		545 nm	
#1	2Tb, 1Yb	15	180	120	980	150	1030
#2	0.001 Tb	40	600	20	940	190	1030
#3	0.5Tb, 2Yb	30	320	100	990	150	990
#4	0.5Tb, 2Yb	100	570	55	1040	200	1210
#5	0.5Tb, 2Yb	45	570	70	1020	150	1060

Lai varētu ērtāk salīdzināt dažādu paraugu eksponenšu funkcijas, mēs aprēķinājām vidējo eksponenti katram eksponenšu pārim, kā tas parādīts tabulā 4.7.

Mēs izmantojām formulu [39]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i}$$

**Tabula 4.7.** Aprēķinātās eksponenšu pāra vidējās eksponentes. Tabula sakārtota atbilstoši Terbija koncentrācijai. Nenoteiktība ir aptuveni  $\pm 15 \mu\text{s}$ .

Paugaus	Aktivators	Dzišanas laiks, $\mu\text{s}$		
		380 nm	490 nm	545 nm
#1	2Tb, 1Yb	65	790	815
#3	0.5Tb, 2Yb	145	850	905
#2	0.001 Tb	330	740	975
#4	0.5Tb, 2Yb	310	860	1010
#5	0.5Tb, 2Yb	265	820	870

Saskaņā ar mūsu pieredzi katodluminiscences spektru intensitātes nav stabilas un samazinās laikā.

Tika veikti rentgendifrakcijas mērījumi. Rentgendifrakcijas mērījumi parādīja, oksīda stikla matricā ievietoja  $\text{LaF}_3$  nanoizmēru kristalīti.



### 4.3.3. Diskusija

Terbijs oksifluorīdu stikla keramikā var atrasties vai nu oksīda stikla daļā vai fluorīda kristālā. Ja būtiska daļa  $Tb^{3+}$  atrodas fluorīda kristālā, luminiscences īpašībām un dzīves laikiem jābūt atšķirīgiem no tā paša sastāva stikliem, jo  $Tb^{3+}$  atrodas atšķirīgās apkārtnēs.

Tomēr tāda paša sastāva pētītajiem stiklu un stiklu keramiku paraugiem bija raksturīga gandrīz tā pati katodluminiscences spektru forma un būtiskas izmaiņas dzišanas laikiem netika novērotas. Viens no iemesliem varētu būt tāds, ka pētītajos oksifluorīdos tikai neliela daļa terbija jonu atrodas fluorīda kristāla keramiskajā daļā.

Mēs apskatīsim pētīto oksifluorīdu stiklu un stiklu keramiku paraugu luminiscences intensitātes atkarības un katodluminiscences dzišanas liknes. ‘Zilās’ grupas un ‘zaļās’ grupas intensitāšu attiecība samazinās, ja terbija koncentrācija pieaug.

Šo korelāciju var saistīt ar terbija krosrelaksācijas mehānismu [37] starp divu  $Tb^{3+}$  jonu  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  un  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$  līmeņu pārejām. Luminiscences intensitātes samazināšanos laikā izskaidrot ar katodluminiscences ierosināšanās īpašībām kā arī ar krāsu centru rašanos, kas ietekmē luminiscenci. Katodluminiscences dzišanas liknes var aproksimēt ar divām eksponentēm – ātro un lēno.

Eksperimentālās dzišanas laika liknes nevar aproksimēt ar hiperbolisko funkciju vai ar tikai vienas eksponentes funkciju. Lēnākā dzišanas laika komponente varētu būt saistīti ar elektronu vai caurumu atkārtotu ķeršanu (*retrapping*) pirms tie sasnieguši  $Tb^{3+}$ . Terbija koncentrācijas pieaugums stikla paraugiem izraisa dzišanas laika samazināšanos ‘zilajai’ grupai, bet ‘zaļās’ grupas dzišanas laikus būtiski neietekmē. Šī sakarību mēs varam izskaidrot ar krosrelaksāciju [37].

Ir nepieciešami turpmāki pētījumi, lai uzlabotu ar terbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stiklu keramiku scintilatoru materiālu īpašības.

### 4.3.4. Secinājumi

Pētīto stiklu un stiklu keramiku katodluminiscences spektros novērojamas raksturīgās  $Tb^{3+}$  luminiscences joslas (‘zilā’ un ‘zaļā’ grupa). ‘Zilās’ grupas pret ‘zaļo’ grupu intensitāšu attiecības un ‘zilās’ grupas dzišanas laiks ir atkarīgs no terbija koncentrācijas stikla paraugos.

Katodluminiscences dzišanas liknes var pietiekami labi aproksimēt ar divām eksponentēm – ātro un lēno.

‘Zilās’ grupas katodluminiscences joslu dzišanas laiki ir ātrāki nekā ‘zaļās’ grupas joslu dzišanas laiki. Šo parādību varētu izskaidrot ar krosrelaksāciju starp  $Tb^{3+}$  joniem [3\*].

## 5. Kopsavilkums

### 5.1. Galvenie rezultāti

1. Noskaidroti hipersikās mijiedarbības parametri, kas izskaidro  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$  EPR spektra eksperimentālās līknes.
2. Izmantojot hipersikās mijiedarbības parametrus, precizēts Mo struktūras defekta telpiskais modelis  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$  kristālā.
3. Noskaidroti hipersikās mijiedarbības parametri, kas izskaidro  $\text{CsI:Tl}$  MCD-EPR spektra leņķisko atkarību eksperimentālās līknes.
4. Izmantojot hipersikās mijiedarbības parametrus, izveidots Tl trimēra telpiskais modelis  $\text{CsI:Tl}$  kristālā.
5. Terbija koncentrācijas palielināšana  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-LaNb}_3\text{-NaF}$  stiklā samazina luminiscences spektra zilās un zaļās grupas intensitāšu attiecību un zilās grupas kinētiku dzišanas laiku, ko var izskaidrot ar krosrelaksāciju starp pārejām  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  un  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$   $\text{Tb}^{3+}$  jonos.

### 5.2. Aizstāvāmās tēzes

1. Mo struktūras defekta modelī  $\text{CdWO}_4$  nesapārotais spins atrodas starpmezglu pozīcijā uz Mo piejaukuma, kur tas var mijiedarboties ar divām kadmija kodolu grupām (pa 3 un pa 2 kadmija kodoliem katrā).
2.  $\text{CsI:Tl}$  Tl hipersikās mijiedarbības, var tikt izskaidrotas sekojošā modelī, kurā divi  $\text{Tl}^+$  aizvieto divus blakus esošus  $\text{Cs}^+$  jonus un paramagnētiskais  $\text{Tl}^0$  novietojas starp diviem  $\text{Tl}^+$  ( $\text{Tl}^0$  starpmezglā), nesapārotais elektrons veido 6p orbitāli [100] virzienā.

### 5.3. Nobeigums

Promocijas darba izvirzītie mērķi un uzdevumi kopuma ir izpildīti. Izdevies noskaidrot defektu struktūras kristāliem  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$  un  $\text{CsI:Tl}$  un luminiscences īpašības ar terbiju aktivētiem stikliem un stiklu keramikām, no scintilatoru lietojuma viedokļa.

Darba izpildes gaitā radušās problēmas, no vienas puses, bija saistītas ar grūtībām aprēķinu programmas izvēlē, kura būtu vispiemērotākā konkrētajam pētījumam.

Piemēram,  $\text{CdWO}_4$  lielais kodolu skaits neļāva izmantot precīzāko spektru modelēšanas programmu EPRFOR, tāpēc tika izmantota mazāk precīzā PCS.

Pētot oksifluorīdu stiklus un stiklu keramikas, saskārāties ar sekojošām problēmām:

- oksifluorīdu radiācijas izturību – atkārtotos katodluminiscences mērījumos mainījās šī scintilatora materiāla intensitātes;
- neizdevās viennozīmīgi noskaidrot karsēšanas ietekmi uz aktivēto oksifluorīdu īpašībām;
- dzišanas laikus izdevās aproksimēt tikai ar vismaz divām eksponentēm, kuras ir atšķirīgas katram mērījumam.

Mūsu izveidoto Tl trimēra defekta modeli CsI:Tl kristālā var uzskatīt par pietiekami nobeigtu, kaut gan CsI:Tl struktūrā ir vēl vairāki citi Tl centru struktūras defekti, kas vēl nav noskaidroti.

CdWO<sub>4</sub> defekta struktūras modelis varētu būt precizēts, iegūstot papildus informāciju no citām magnētisko rezonanšu metodēm, piemēram, ENDOR.

Perspektīvā varētu veidot aktivēto oksifluorīdu sastāvus ar uzlabotām īpašībām un tiem būtu iespējams mērīt arī EPR spektrus, lai noteiktu defektu struktūru.

## 6. Autora publikāciju saraksts

- [1\*] E. Elsts and U. Rogulis, *EPR hyperfine structure of the Mo-related defect in CdWO<sub>4</sub>*, phys. stat. sol. (c) 2, 2005, p. 69.
- [2\*] U. Rogulis, J.-M. Spaeth, E. Elsts, A. Dolgoplova, *Tl-related radiation defects in CsI:Tl*, *Radiation Measurements*, 38, 2004, p. 663.
- [3\*] E. Elsts, U. Rogulis, J. Jansons, A. Sarakovskis, *Cathodoluminescence of terbium and ytterbium activated oxyfluoride glasses and glass ceramics*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 5, 2010, p. 48.
- [4\*] A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR of F type centres in LiBaF<sub>3</sub>*, *Proceedings of the international Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT'2005*, Alushta, Ukraine, 2006, p. 156.
- [5\*] A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, A. Gulans, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR Hyperfine Structure of F-type Centres in Pure LiBaF<sub>3</sub> Crystal*, *physica status solidi (c)*4/3, 2007, p. 1284.

## 7. Konferenču tēzes

### Starptautiskās konferences

1. U. Rogulis, J.-M. Spaeth, E. Elsts, A. Dolgoplova, *Tl-related radiation defects in CsI:Tl*, 5th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR'2003, Book of Abstracts. p.191.
2. E. Elsts and U. Rogulis, *EPR hyperfine structure of the Mo-related defect in CdWO<sub>4</sub>*, 15th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM' 2004, Riga, Book of Abstracts p. 98.
3. A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR of F type centres in LiBaF<sub>3</sub>*, Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT'2005, Alushta, Book of Abstracts, p. 60.
4. A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, A. Gulans, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR hyperfine structure of F-type centres in pure LiBaF<sub>3</sub> crystal*, 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM' 2006, Milano, Book of Abstracts, p. 340.

### Vietējās konferences

5. E. Elsts, U. Rogulis, *EPR spektru hipersīkstruktūra CsI:Tl*. LU CFI 19. Zinātniskās Konferences tēzes, 2003, 64. lpp.
6. E. Elsts, U. Rogulis, *Par Mo defekta EPR hipersīkstruktūru CdWO<sub>4</sub>*, LU CFI 20. Zinātniskās Konferences tēzes, 2004, 87. lpp.
7. E. Elsts, U. Rogulis, A. Fedotovs, *SrF<sub>2</sub>:Ce Kristālu EPR spektri*, LU CFI 21. Zinātniskās Konferences tēzes, 2005, 8. lpp.
8. E. Elsts, A. Fedotovs, U. Rogulis, A. Guļāns, I. Tāle, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *F – tipa centru EPR tirā LiBaF<sub>3</sub> kristālā*, LU CFI 22. Zinātniskās Konferences tēzes, 2006, 8. lpp.
9. E. Elsts, U. Rogulis, *Defektu centru magnētisko rezonansu pētījumi luminescento detektoru materiālos*, LU CFI 25. Zinātniskās Konferences tēzes, 2009, 92. lpp.
10. E. Elsts, U. Rogulis, J. Jansons, A. Šarakovskis, *Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksīfluorīdu stiklakeramiku katodluminescence*, LU CFI 26. Zinātniskās Konferences tēzes, 2010, 11. lpp.

## 8. Izmantota literatūra

- [1] L. Nagornaya, G. Onyshchenko, E. Pirogov, N. Starzhinskiy, I. Tupitsyna, V. Ryzhikov, Yu. Galich, Yu. Vostretsov, S. Galkin and E. Voronkin, *Production of the high-quality CdWO<sub>4</sub> single crystals for application in CT and radiometric monitoring*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 537, 2005, p. 163.
- [2] M.-J. van Goethem, M.S. Wallace, B.E. Nett, M.A. Famiano, K.R. Herner, D.J. Oostdyk, M. Mocko, W.G. Lynch, M.B. Tsang, P. Schotanus, J. Telfer, H.L. Clark, A. Moroni, R. de Souza and L.G. Sobotka, *Investigations and corrections of the light output uniformity of CsI(Tl) crystals*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 526, 2004, p. 455.
- [3] B.-J. Kim, B.K. Cha, H. Jeon, Y.K. Chi and G. Cho, *A study on spatial resolution of pixelated CsI(Tl) scintillator*, Radiation Measurements, 42, 2007, p. 1415.
- [4] A.E. Ovechkin, L.L. Nagornaya, I.A. Tupitsina, and Ya.Ya. Vostretsov, *Colour centres in CdWO<sub>4</sub> crystals*. Journal Prikladnoi Spektroskopii (in Russian) 51, 1989, p. 146.
- [5] U. Rogulis, *EPR of molybdenum-related defect in CdWO<sub>4</sub> crystal*, Radiation Measurements, 29, 1998, p. 287.
- [6] V. Nagirnyi, A. Stolovich, S. Zazubovich, V. Zepelin, E. Mihokova, E. Nikl, G.-P. Pazzi, L. Salvini, *Peculiarities of the triplet relaxed excited-state structure and luminescence of a CsI:Tl crystal*. J. Phys.: Condens. Matter 7, 1995, p. 3637.
- [7] J. Fu, M. Kobayashi and J.M. Parker, *Terbium-activated heavy scintillating glasses*, J. Lumin., 128, 2008, p. 99.
- [8] M.J. Dejneka, *Transparent oxyfluoride glass ceramics*, MRS Bull. 23, 1998, p. 57.
- [9] Z. Pan, K. James, Y. Cui, A. Burger, N. Cherepy, S.A. Payne, R. Mu, S.H. Morgan, *Terbium-activated lithium-lanthanum-aluminosilicate oxyfluoride scintillating glass and glass-ceramic*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 594, 2008, p. 215.
- [10] П. Бикбугалов, *Казанские истории*, 7–8, 2004, <http://www.1000kzn.ru/article/ru/2915/383/1/>
- [11] А.С. Марфунин, *Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах*, Недра, 1975, с. 327.

- [12] J.-M. Spaeth, H. Overhof, *Point defects in Semiconductors and Insulators*, Springer, 2003, 490 p.
- [13] W.R. Hagen, *Biomolecular EPR Spectroscopy*, CRC Press, 2008 248 p.
- [14] U. Rogulis, A. Fedotovs, *Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR). Laboratorijas darba apraksts LU maģistrantūras studentiem*, 2005, Rīga
- [15] V. Ogorodņiks, *Radiācijas defektu pētījumi ar EPR metodi LiBaF<sub>3</sub>*, Promocijas darbs, 2004, Rīga
- [16] W. Meise, *Lumineszenz und Strahlenschädigungen von CsJ:Tl<sup>+</sup> Röntgenszintillatoren*, Diploma Thesis, 1988, Paderborn.
- [17] M.J. Mombourquette, J. A. Weil, *Operating instructions for computer program EPR-NMR*, University of Saskatchewan, Canada, 2004.  
<http://homepage.usask.ca/~jaw519/>
- [18] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd edn., Interscience, 3, 1965, p.42.
- [19] Kotlov, L. Jönsson, H. Kraus, V. Mikhailik, V. Nagirnyi, G. Svensson and B.I. Zadneprovski, *Excited states of molybdenum oxyanion in scheelite and wolframite structures*, Radiation Measurements, 42, 2007, p. 767.
- [20] S.N. Ivanov, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, O.V. Rzhetskaya, D.A. Spassky, B.I. Zadneprovski, L. Jonsson, G. Svensson, *Luminescence of the set of tungstate crystals with wolframite structural type*, Proceedings of the 8th International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications. Kharkov, 2006, p. 375
- [21] J.R. Morton, and K.F. Preston, *Atomic parameters for paramagnetic resonance data*, Journal of Magnetic Resonance, 30, 1978, p. 577.
- [22] Watterich, G.J. Edwards, O.R. Gilliam, L.A. Kappers, D.P. Madacsi, K. Raksanyi, and R. Voszka, *ESR of platinum impurity ions in ZnWO<sub>4</sub> single crystals* Journal of Physical Chemistry of Solids, 52, 1991, p. 449.
- [23] Heynderickx, E. Goovaerts, S.V. Nistor and D. Schoemaker, *Site-switched Tl<sup>0</sup> atoms in Tl<sup>+</sup>-doped NaCl and KCl*, Phys. Rev. B, 33, 1985, p. 1559.
- [24] Y. Toyotomi and R. Onaka, *Trapped Electron Centre and Trapped Hole Centres in Heavily Doped KCl:Tl: I. Thermal Glow Study*, Journal of the Physical Society of Japan, 46, 1978a, p. 1861.
- [25] Y. Toyotomi and R. Onaka, *Trapped Electron Centre and Trapped Hole Centres in Heavily Doped KCl:Tl: II. ESR Study*, Journal of the Physical Society of Japan, 46, 1978b, p. 1869.

- 
- [26] B.-r. Yang, E. Goovaerts, and D. Schoemaker, *Identification and analysis of the  $Tl^{2+}$  ESR spectrum in  $KCl:Tl^+$* , Phys. Rev. B, 27, 1983, p. 1507.
- [27] S.V. Nistor, E. Goovaerts, B.-r. Yang and D. Schoemaker, *Interstitial  $Tl^0$  atoms in alkali halides: ESR study of a  $\langle 111 \rangle$ - oriented  $Tl^{2+}$  centre*, Phys. Rev. B, 28, 1983, p. 1219.
- [28] S.V. Nistor, D. Schoemaker, I. Ursu and B.-R. Yang, *The study of  $Tl^{2+} \langle 110 \rangle$  centres in  $NaCl$  and  $RbCl$* , phys. stat. sol. (b), 127, 1985, p. 503.
- [29] F.-J. Ahlers, F. Lohse, and J.-M. Spaeth, *Identification of a  $Tl$  dimer centre in alkali halides by ODMR*, J. of Physics C, 18, 1985, p. 3881.
- [30] J.J. Pilloud, and C. Jaccard, *ESR of  $V_K$  centers in  $CsI$* , Solid State Commun. 17, 1975, p. 907.
- [31] J.-M. Spaeth, W. Meise, and K.S. Song, *The nature of x-ray-induced luminescence and the hole centres in  $CsI:Tl$  studied by optically detected electron paramagnetic resonance*, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 6, 1994, p. 3999.
- [32] A.V. Dolgoplova, P.A. Kulis, V.V. Masalskis, U.T. Rogulis, N.N. Smirnov and V.G. Tale, *Spectroscopy of activator traps in  $CsI:Tl$* , Proceedings of the international symposium Lumdetr'91, Riga, 1991, C47.
- [33] F.-J. Ahlers, and J.-M Spaeth, *Ground and excited states of laser-active  $Tl^{0(1)}$  centres in alkali halides*, J. of Physics C, 19, 1986, p. 4693.
- [34] M.N. Cohen, W. Känzig, and T. O. Woodruff, *The hyperfine structure of the  $V_i^-$  center*, J. Phys. Chem. Solids, 11, 1959, p. 120.
- [35] M.J. Weber, *Inorganic scintillators: today and tomorrow*, J. Lumin. 100, 2002, p. 35.
- [36] Z.J. Hu, Y.S. Wang, F. Bao and W.Q. Luo, *Crystallization behavior and microstructure investigations on  $LaF_3$  containing oxyfluoride glass ceramics*, J. Non-Cryst. Solids 351, 2005, p. 722.
- [37] H. Guo, *Photoluminescent properties of  $CeF_3:Tb^{3+}$  nanodiskettes prepared by hydrothermal microemulsion*, Appl. Phys. B84, 2006, p. 365.
- [38] Lupei, V. Lupei, C. Presura, V. N. Enaki and A. Petraru, *Electron-phonon coupling effects on  $Yb^{3+}$  spectra in several laser crystals*, J. Phys.: Condens. Matter 11, 1999, p. 3769.
- [39] C. Tiseanu, V.A. Lórenz-Fonfría, A. Gessner, M.U. Kumke and B. Gagea, *Comparative luminescence study of terbium-exchanged zeolites silylated with alkoxysilanes*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 20, 2007, p. 312.



## **Pateicības**

Autors izsaka pateicību darba tapšanā zinātniskajam vadītājam, līdzautoriem, kolēģiem, ģimenei, vadībai, kas atļāva darboties CFI, un tiem, kas ietekmēja manu pievēršanos zinātniskiem pētījumiem.