

*На правах рукописи*

**Шалаев Алексей Александрович**

*ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕФЕКТОВ И ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВО ФТОРИДАХ БАРИЯ*

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Иркутск 2003

Работа выполнена в отделе радиационной физики Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук  
Раджабов Е.А.

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор Пологрудов В. В.

доктор технических наук, профессор  
Яковлев В. Ю.

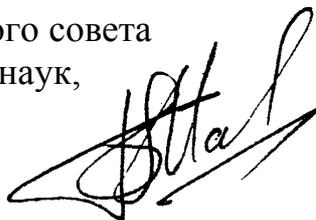
**Ведущая организация:** Кемеровский государственный университет

Защита состоится 19 июня 2003 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук,  
доцент



Б.В. Мангазеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Среди множества методов детектирования ионизирующего излучения большое развитие получил сцинтилляционный метод регистрации и спектрометрии ионизирующего излучения из-за ряда преимуществ: высокая эффективность регистрации, значительная загрузочная способность и, соответственно, достаточно высокое временное и энергетическое разрешение, а также удобство и простота эксплуатации. Сцинтилляторами называют материалы, способные преобразовывать энергию, принесенную первичной заряженной частицей или фотонного излучения в энергию фотона видимого, ультрафиолетового или инфракрасного диапазона.

В этом направлении в последние годы наметился большой прогресс в создании и применении детекторов на основе чистого фторида бария, используя остововалентные переходы в нем (кросслюминесценция). Существенным недостатком сцинтилляторов на основе кристаллов  $\text{BaF}_2$ , является наличие более интенсивного медленного свечения экситонов в области 4 эВ. Активирование кристаллов фторида бария примесью лантана приводит к тушению свечения экситонов. При достижении концентрации лантана порядка 5 %, экситонная люминесценция полностью исчезает. Однако, наряду с уменьшением медленной компоненты в  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  также происходит уменьшение интенсивности кросслюминесценции. При достижении концентрации лантана порядка 30 %, такое уменьшение интенсивности короткой компоненты становится существенным. Причина этого явления остается невыясненной, что существенно препятствует оптимизации параметров сцинтилляционных детекторов на основе этих кристаллов.

Некоторые кристаллы вдобавок к сцинтилляционной способности запасают часть поглощенной энергии в виде метастабильных центров (рентгеносохраняющие люминофоры). В них запасенная энергия освобождается термической или оптической стимуляцией, которая приводит к свечению. В настоящее время широкое применение как рентгеносохраняющий люминофор получил  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . Он впервые был предложен для коммерческого использования в 1983 г. Созданное рентгеновским излучением изображение во фторобромиде бария с примесью европия, остается стабильным в темноте длительное время при комнатной температуре. Это свойство люминофора широко используется для изготовления запоминающих рентгеновских экранов (imaging plate) в медицине, биологии, физике. В медицине использование таких запоминающих экранов позволяет значительно уменьшить лучевую нагрузку на пациента при рентгеновской диагностике. Динамический диапазон для образования изображения запоминающих экранов на основе  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$

превышает пять порядков величины, что значительно превосходит параметры обычных рентгеновских пленок.

Механизмы люминесценции и запоминания фосфоров  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  были объектами многих исследований. Но точный механизм этих процессов пока не ясен, что тормозит увеличение эффективности люминофора и оставляет нерешенной фундаментальную проблему взаимодействия дефектов в этом люминофоре. Существуют, по крайней мере, три различных модели, которые описывают процессы фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) в  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . В этих моделях F-центры играют роль центров стимуляции. Излучение ФСЛ во всех моделях связывается с переходами с  $4f^65d$  уровня на  $4f^7$  уровень основного состояния  $\text{Eu}^{2+}$ . Однако модели различны в следующем:

- (1) путь формирования F центров;
- (2) путь, которым электроны переносятся с F-центров к захваченным дыркам;
- (3) природа дырочных ловушек.

В связи с актуальностью представленных выше проблем были поставлены следующие **задачи**:

- освоить технологии роста монокристаллов  $\text{BaFBr}$ , пригодных для спектральных исследований;
- добиться повышения эффективности рентгеносохраняющих люминофоров и сдвига длины волны стимулирующего света в более удобную для считывания красную область путем введения в материал щелочных ионов.
- исследовать спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и твердых растворов  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  в диапазоне температур 80 - 300 К.

**Научная новизна.** Впервые изучалось влияние примеси щелочных металлов на люминесцентные свойства рентгеносохраняющего люминофора  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . В результате исследований было установлено, что в кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  при активировании примесями щелочных металлов образуются  $F_A(\text{Br}^-)$ -центры, которые стабильны при комнатной температуре и приводят к сдвигу спектра стимуляции в длинноволновую сторону.  $F_A(\text{Br}^-)$ -центры разрушаются при увеличении температуры выше 330 К, преобразуясь в регулярные F-центры. Было обнаружено, что в кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  активирование щелочными металлами приводит к увеличению числа зарядокompенсирующих анионных вакансий, на которых происходит запасание светосуммы ФСЛ, что является причиной значительного роста интенсивности фотостимулированной люминесценции. Впервые методами абсорбционной спектроскопии было обнаружено, что в твердых растворах  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  при концентрации лантана порядка 30 % в спектрах оптического поглощения появляются полосы,

присущие F-центрам  $\text{LaF}_3$ . Это возможно объяснить появлением тиссонитовой структуры  $\text{LaF}_3$  во флюоритовой структуре  $\text{BaF}_2$ .

**Практическая значимость работы.** Был выращен методом Штебера ряд кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , как с примесями щелочных металлов, так и без такой примеси. В ходе проделанной работы получены практические результаты по улучшению эффективности материала  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  как запоминающего люминофора: при активировании кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  примесью  $\text{Na}^+$  наблюдается рост интенсивности фотостимулированной люминесценции в несколько раз и сдвиг спектра стимуляции в более удобную красную область.

#### **Защищаемые положения:**

1. Технология выращивания методом Штебера в плоскодонном графитовом тигле без специального затравливания в атмосфере гелия с фторированием расплава, со скоростью вертикального перемещения границы раздела кристалл-расплав порядка 5 мм/час и при градиенте температурного поля 4-6 град/см, позволяет получать монокристаллы  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  с примесью щелочных металлов (Na, K, Rb) без кислородного загрязнения для абсорбционных и люминесцентных спектральных исследований.
2. Активирование кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  примесями щелочных металлов приводит к увеличению числа зарядокompенсирующих анионных вакансий, на которых происходит запасание электронов, создаваемых ионизирующей радиацией, в результате чего наблюдается значительный рост интенсивности фотостимулированной люминесценции.
3. При облучении кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , активированных щелочными металлами, образуются  $F_A(\text{Br}^-)$ -центры, которые стабильны при комнатной температуре и приводят к сдвигу спектра стимуляции в длинноволновую сторону.  $F_A(\text{Br}^-, \text{Na}^+)$ -центры разрушаются при температуре выше 330 К, преобразуясь в регулярные F-центры.
4. В твердых растворах  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  при концентрации лантана порядка 30 % в спектрах оптического поглощения наводятся полосы, присущие F-центрам  $\text{LaF}_3$ . Это вызвано появлением тиссонитовой структуры  $\text{LaF}_3$  во флюоритовой структуре  $\text{BaF}_2$ .

**Апробация работы.** Основные результаты представлялись и докладывались на 11 международных и 6 российских конференциях: SCINT'97 (International Conference on Inorganic scintillators and their applications. Shanghai, China); LUMDETR'97 (luminescent detectors and transformers of ionizing radiation. Ustron, Poland); 12 SSDC (12<sup>th</sup> International Conference on Solid State Dosimetry, July 5-10, 1998, Burgos-SPAIN); SCINT'99 (The Fifth International Conference on Inorganic Scintil-

lators and Their Applications, August 16-20, 1999, Moscow); RPC-10 (10<sup>th</sup> international conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials. September 21-25, 1999, Tomsk); International workshop “Medical Application of Scintillators” Irkutsk, 11-15 Jul, 2000; Первый всероссийский симпозиум по твердотельным детекторам ионизирующих излучений – ТТД-97 (Екатеринбург); III, IV, V, VI Всероссийская школа-семинар «Люминесценция и сопутствующие явления» в 1997-2002 гг., Иркутск; RPC-11 (11 international conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials. September 21-25, 2000, Tomsk.); SCINT’01 (VI<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. September 16-21, 2001, Chamonix, France); ФХП-8 (международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» 9-12 октября, 2001, Кемерово); SCINTMAT’02 (III Ural Workshop on the advantaged scintillation and storage optical materials, June 20-22, 2002, Ekaterinburg); EURODIM’02 (9<sup>th</sup> Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, June 30- July 5, Wroclaw, Poland); НКРК-02 (10-я национальная конференция по росту кристаллов, 24-30 ноября, 2002, Москва).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 статей (перечень приведен в конце автореферата) и 17 тезисов докладов вышеуказанных конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 127 страницах, иллюстрирована 38 рисунками и 11 таблицами. Состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы, включающего 128 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

**Введение** отражает актуальность, новизну и практическую значимость работы, её основные цели, задачи и защищаемые положения, приводятся данные по апробации работы.

**В первой главе** определены объекты исследования – сцинтилляционные системы  $BaF_2-LaF_3$  и рентгеносохраняющие люминофоры  $BaFBr:Eu^{2+}$ , приводятся основные требования к рентгеносохраняющим люминофорам и сцинтилляторам, рассматриваются достоинства и недостатки этих систем при коммерческом использовании.

К началу диссертационной работы при анализе литературы было установлено, что в мировой практике для выращивания монокристаллов  $BaFBr$  применяется метод Бриджмена-Стокбаргера. Температура плавления соединения  $BaFBr$  находится в диапазоне  $989-1070^\circ C$ . Также из литературных данных были сделаны выводы, что монокристаллы  $BaFBr$  растут с достаточно высокими скоростями из собственного расплава (конгруэнтное плавление). При этом в направлении оси симметрии кристаллы растут с наименьшей скоростью. Полученные кристаллы рас-

трескиваются при резких скачках температуры или при попадании в зону с высоким градиентом температуры. Учитывая эти особенности при выращивании, а также достаточно низкие температуры плавления, было решено, что работы по получению монокристаллов BaFBr следует вести методом Штебера. В данном случае сам по себе метод Штебера предполагает наличие “мягких” тепловых условий. К тому же метод Штебера значительно упрощает процесс выращивания по сравнению с методом Бриджмена-Стокбаргера (отсутствие необходимости перемещения тигля и специального затравливания кристалла).

Далее в работе рассматриваются технологические приемы получения методом Штебера монокристаллов BaFBr:Eu<sup>2+</sup> активированных щелочными металлами. Выращивание проводилось в плоскодонном графитовом тигле без специального затравливания в атмосфере гелия, со скоростью вертикального перемещения границы раздела кристалл-расплав 5 мм/час и при градиенте температурного поля 4-6 град/см. В процессе роста монокристаллов проводилось фторирование расплава, что приводит к практически полной очистке монокристаллов от кислорода. Таким образом, в ходе ростовых экспериментов были подобраны оптимальные параметры и условия роста, позволяющие получать достаточно крупные монокристаллические образцы соединений BaFBr в которые можно вводить контролируемое количество примесей, в частности щелочных металлов.

В заключении первой главы описывается схема установки и методика спектроскопических измерений изучаемых объектов в широком температурном диапазоне. При измерении спектров ФСЛ образцы помещались в криостат и облучались рентгеновским излучением при режиме трубки (MR 615) 30 кВ, 10 мА. Время облучения при измерении спектров фотостимулированной люминесценции составляло 30 сек., при измерении спектров поглощения 15 мин. Толщина образцов варьировалась в пределах 0,1-0,2 мм. После облучения образца измерялась фотостимулированная люминесценция. Стимуляция осуществлялась светом галогенной лампы с использованием монохроматора МДР-12 с дифракционной решеткой 600 штр/мм через светофильтры, отсекающие ультрафиолетовую часть спектра. Ультрафиолетовая люминесценция образца детектировалась фотоумножителем ФЭУ-106 через светофильтры, пропускающие полосу свечения ( $\lambda_{\max} = 380$  нм). Результаты выводились на самописец. Спектры поглощения измерялись на установке “Specord UV VIS” в ультрафиолетовой и видимой областях (1,5-6 эВ). При низкотемпературных спектральных измерениях использовался криостат, позволяющий проводить эксперименты в температурном диапазоне от 80 К до 300 К.

**Во второй главе** приводится литературный обзор. Дается обсуждение существующих моделей фотостимулированной люминесценции -

мономолекулярная и бимолекулярная рекомбинационные модели. Большинство различных исследований подтверждается реальность мономолекулярной рекомбинационной модели и тем самым ставится под вопрос бимолекулярная модель. Различие взглядов в описании мономолекулярного рекомбинационного механизма заключается в процессе образования F-центров и способах их зарядокомпенсации. Так же анализируются вопросы: какие из возможных F-центров – фторидные или бромидные являются фотостимулируемыми; какие из этих центров пространственно коррелируют с ионами  $\text{Eu}^{2+}$ ; существуют ли другие типы электронных ловушек после рентгеновского облучения, кроме F-центров, и если да, то вносят ли они вклад в процесс фотостимулированной люминесценции. Рассматривается роль кислородной примеси в  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  и ее влияние на процесс фотостимулированной люминесценции.

***В третьей главе*** изложены и обсуждаются результаты исследования влияния примесей щелочных металлов на ФСЛ в кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  в широком температурном диапазоне.

Одним из путей повышения эффективности  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , как сохраняющего люминофора, является сдвиг волны считывающего света в более удобную красную спектральную область. Мы попытались добиться красного сдвига спектра стимуляции введением в монокристалл  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  примеси щелочных металлов Na, K и Rb. Концентрации примесей, вводимых в шихту перед выращиванием кристалла, составляли от 0,1 до 5 %. Для определения количества примеси, вошедшей в кристалл, применялся прямой атомно-эмиссионный анализ (АЭА). Определения были выполнены в аналитическом отделе Института геохимии.

Как видно из результатов анализа (табл.1), очень малая часть вводимой в шихту примеси встраивается в кристалл. Ее концентрация на три-четыре порядка меньше, чем мы вводили в шихту до начала выращивания. Основная часть примеси вытесняется, образуя белую «шапку» в верхней части образца. Калий лучше входит в кристаллы  $\text{BaFBr}$  – его концентрация в образцах на порядок выше концентрации натрия (табл.1).

*Таблица 1.*

*Результаты АЭА по определению концентрации примесей щелочных металлов в кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ .*

Содержание калия в шихте, %	Результаты АЭА		Содержание натрия в шихте, %
	K, %	Na, %	
0	0,001	0,0002	0
0,1	< 0,005	< 0,0004	0,1
2	0,007	0,0007	1,5
4	0,01	0,0024	5

В работе [1] было подсчитано количество фотонов в процессе фотостимулированной люминесценции в  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , которое составило около  $10^{14}$  фотонов/см<sup>3</sup> при рентгеновском облучении интенсивностью 10 мГр/с принимая приблизительно количество испущенных фотонов за количество фотостимулируемых центров, получается, что их концентрация составляет порядка  $10^{-6}$  мол %. Из этого следует, что такой концентрации примесей щелочных металлов, которая присутствует в наших образцах вполне достаточно для эффективного влияния на процесс фотостимулированной люминесценции.

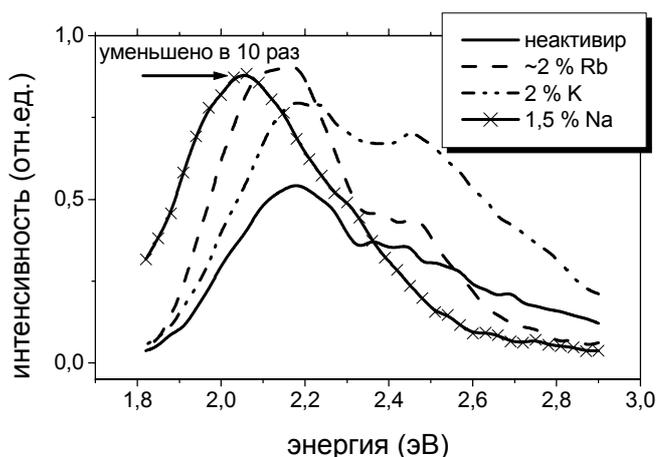


Рис.1. Спектры стимуляции кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  и  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  с примесью щелочных металлов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Na}^+$ ), полученные при комнатной температуре. Интенсивность ФСЛ кристалла (кривая, помеченная (x)) уменьшена в десять раз.

интенсивность пика 2,18 эВ увеличивается приблизительно в два раза. Кроме роста интенсивности фотостимулированной люминесценции наблюдается также красный сдвиг пика с 2,18 эВ до 2,09 эВ. Наилучшие результаты были получены с примесью натрия. При активировании 1,5%  $\text{Na}^+$  интенсивность фотостимулированной люминесценции увеличилась приблизительно в двенадцать раз по сравнению с не активированным образцом, и наблюдается красное смещение пика до 2,06 эВ (рис. 1). При доведении концентрации примеси Na в шихте до 5 %, интенсивность фотостимулированной люминесценции вырастает более чем в 13 раз. Полученные результаты для спектров стимуляции кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  с различными примесями щелочных металлов приведены в таблице 2.

На рисунке 1 показаны спектры стимуляции кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  чистых и  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  активированных 2 %  $\text{K}^+$ , 2 %  $\text{Rb}^+$  и 1,5 %  $\text{Na}^+$ . Здесь и далее, для удобства, будем в названии образцов указывать концентрацию примесей, вводимых в шихту, а не реально вошедших в кристалл. В спектре стимуляции кристалла  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  основные пики наблюдаются при 2,18 эВ и 2,45 эВ. При активировании 2%  $\text{K}^+$  или 2%  $\text{Rb}^+$  интенсив-

Таблица 2.

Результаты измерения ФСЛ в кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , активированных щелочными металлами.

Запоминающий люминофор	Положение пика (эВ)	Красн. смещение спектра стимуляции (эВ)	Отношение интенсив. ФСЛ активированных образцов к не активированным
$\text{BaFBr:0,1\%Eu}^{2+}:5\%\text{Na}^+$	2,06	0,08	13
$\text{BaFBr:0,1\%Eu}^{2+}:4\%\text{K}^+$	2,06	0,04	4
$\text{BaFBr:0,1\%Eu}^{2+}:2\%\text{Rb}^+$	2,09	0,06	2
$\text{BaFBr:0,1\%Eu}^{2+}$	2,18	0	1

На рисунке 2 приведены спектры поглощения и нормированные спектры стимуляции для кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  чистого и  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}:5\%\text{Na}^+$  после рентгеновского облучения при комнатной температуре. В спектрах поглощения наблюдаются пики при 2,65 эВ и 2,3 эВ, обусловленные  $\text{F}(\text{F}^-)$ - и  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -центрами соответственно. Активирование  $\text{Na}^+$  приводит к сдвигу пика спектра стимуляции с 2,18 эВ до 2,06 эВ. Полоса поглощения кристалла  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}:5\%\text{Na}^+$  с пиком на 2,3 эВ расширяется по полуширине до 1,99 эВ по сравнению с неактивированным образцом. То есть красный сдвиг в спектре стимуляции сопровождается ростом и сдвигом полосы в спектре поглощения при активировании образца щелочными металлами, что означает изменение конфигурации фотостимулируемых центров.

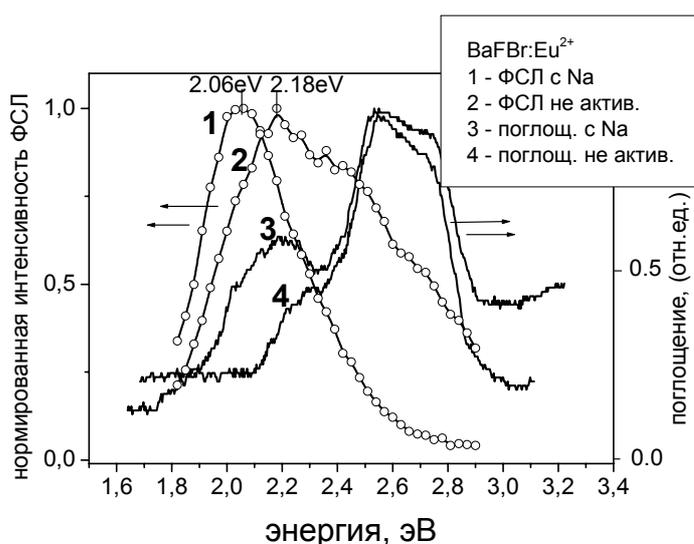


Рис.2. Нормированные спектры стимуляции кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  и  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}:\text{Na}^+$  (кривые 1 и 2); спектры поглощения  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  и  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}:\text{Na}^+$  (кривые 3 и 4). Измерения проведены при комнатной температуре.

ции фотостимулируемых центров.

Когда этот материал облучается ионизирующей радиацией, электроны возбуждаются в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Свободные электроны захватываются анионными вакансиями фтора и брома, образуя  $\text{F}(\text{F}^-)$ - и  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -центры.  $\text{F}(\text{F}^-)$ -центры не играют никакой роли в процессе фотостимулированной люминесценции – являются нефотостимулируемыми центрами, а уничтожение  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -центров в те-

рование  $\text{Na}^+$  приводит к сдвигу пика спектра стимуляции с 2,18 эВ до 2,06 эВ. Полоса поглощения кристалла  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}:5\%\text{Na}^+$  с пиком на 2,3 эВ расширяется по полуширине до 1,99 эВ по сравнению с неактивированным образцом. То есть красный сдвиг в спектре стимуляции сопровождается ростом и сдвигом полосы в спектре поглощения при активировании образца щелочными металлами, что означает изменение конфигурации

чении фотостимуляции является излучательным, т.е. происходит процесс фотостимулированной люминесценции [2]. При добавлении щелочных металлов в  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  происходит замена  $\text{Ba}^{2+}$  малой концентрацией  $\text{Na}^+$ , что приводит к образованию зарядокомпенсирующих вакансий. После чего, в процессе рентгеновского облучения при комнатной температуре образуются  $F_A(\text{Br}^-)$ -центры. Полоса поглощения  $F_A(\text{Br}^-, \text{Na}^+)$ -центров при комнатной температуре смещена к более низкой энергии по сравнению с обычными  $F(\text{Br}^-)$ -центрами на 0,12 эВ (рис. 2). Поэтому очевидно, что именно эти  $F_A(\text{Br}^-, \text{Na}^+)$ -центры доминируют в спектре возбуждения фотостимулированной люминесценции при низкой энергии (рис. 2). При активировании щелочными металлами кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  образуются зарядокомпенсирующие вакансии брома, что дает возможность образования большего числа F-центров при рентгеновском облучении. Такое увеличение количества F-центров отражается и на спектрах поглощения – полоса поглощения 2,3 эВ кристалла  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  при активировании натрием сдвигается к 2,2 эВ и существенно увеличивается по площади (рис. 2). Поэтому наблюдаемый рост интенсивности фотостимулированной люминесценции в активированных щелочными металлами кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  можно объяснить увеличением числа зарядокомпенсирующих анионных вакансий, которые в процессе ФСЛ выполняют роль электронных ловушек.

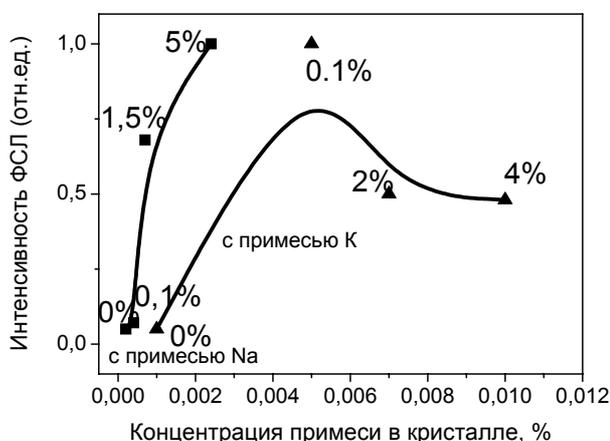


Рис.3. Зависимость интенсивности ФСЛ от концентрации примеси щелочных металлов в  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . Рядом с точками на графиках указано количество примеси, вводимое в шихту до начала выращивания

Концентрация натрия по результатам АЭА составляет порядка  $10^{-3}$  %. Однако, при большей концентрации примеси (в случае активирования калием она достигает порядка  $10^{-2}$  %) происходит концентрационное тушение (рис. 3). Как видно из результатов АЭА калий лучше входит в кристалл  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , чем натрий. Это можно объяснить тем, что ионные радиусы калия и рубидия более близки по величине к замещаемому ими иону бария, чем ионный радиус натрия. Ионный радиус натрия на

0,4 Å меньше ионного радиуса бария. Поэтому при замещении ионом натрия иона бария, из-за решеточной релаксации ионы, окружающие вакансию брома сдвигаются внутрь, уменьшая её диаметр (рис. 4). После рентгеновского облучения такая вакансия захватывает электрон, образуя

$F_A(\text{Br}^-)$ -центр. Эти центры являются доминирующими ловушками в процессе фотостимулированной люминесценции. Именно поэтому активирование натрием дает наилучшее «красное смещение», чем активирование калием или рубидием.

Однако, в недавней работе [3] описываются измерения фотостимулированной люминесценции кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  активированные  $\text{Na}^+$  (0,5 %) при температуре кипения жидкого азота. При нагреве до комнатной температуры образца, облученного рентгеновским излучением при температуре жидкого азота, наблюдается смещение спектра стимуляции в сторону высоких энергий. Авторы объясняют это тем, что при нагреве образца облученного при 80 К до 250 К,  $F_A(\text{Br}^-)$ -центр трансформируются в изолированный  $F(\text{Br}^-)$ -центр, в следствии отхода иона  $\text{Na}^+$  от него. Т. е. отсюда следует, что  $F_A(\text{Br}^-)$ -центры остаются стабильными только при низкой температуре и разрушаются при нагреве до комнатной.

Проделанные нами такие же измерения фотостимулированной люминесценции при температуре кипения жидкого азота показывают, что наблюдаемый эффект смещения спектра стимуляции, который описан в работе [3], наблюдается в образцах зараженных кислородом в процессе роста кристаллов (рис. 5, слева), и не наблюдается в образцах, очищенных от кислорода фторированием атмосферы в процессе выращивания (рис. 5, справа). Т.е. наличие кислорода в образцах влияет на люминесцентные свойства материала и проявляется в виде смещения спектра стимуляции при температуре жидкого азота. При этом  $F_A$ -центры при комнатной температуре остаются стабильными и именно их наличием объясняется «красное смещение» в спектре стимуляции при комнатной температуре.

Такие  $F_A$ -центры начинают разрушаться при нагреве образца до температуры 330 К (рис. 6, слева). В спектре стимуляции активированного натрием кристалла  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , наблюдается сдвиг на 0,06 эВ в «синюю» область и не наблюдается сдвиг в спектре стимуляции кристалла  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  без примеси щелочных металлов (рис. 6, справа). Этот сдвиг как раз и обусловлен изменением окружения фотостимулируемого электронного центра, т.е. происходит преобразование  $F_A$ -центра в регулярный  $F$ -центр. Регулярные  $F$ -центры полностью разрушаются при нагреве до температуры 480 К. Кроме этого, с повышением температуры наблюдается значительный рост интенсивности, особенно в кристаллах, не активированных щелочными примесями. Чем обусловлено это явление пока не ясно и требует дальнейших исследований.

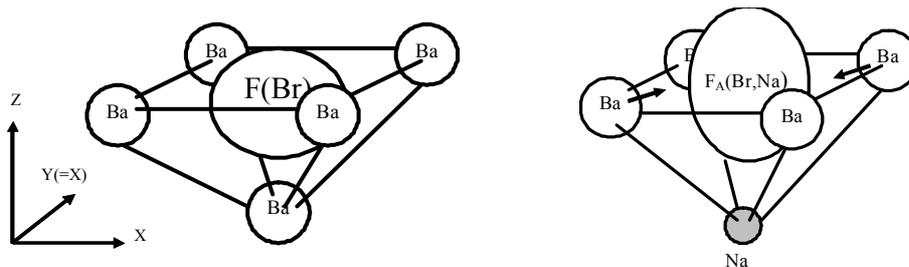


Рис. 4. Схематическая модель  $F(Br^-)$  центра и  $F_A(Br^-, Na^+)$  центра, объясняющая красное смещение спектра стимуляции люминесценции

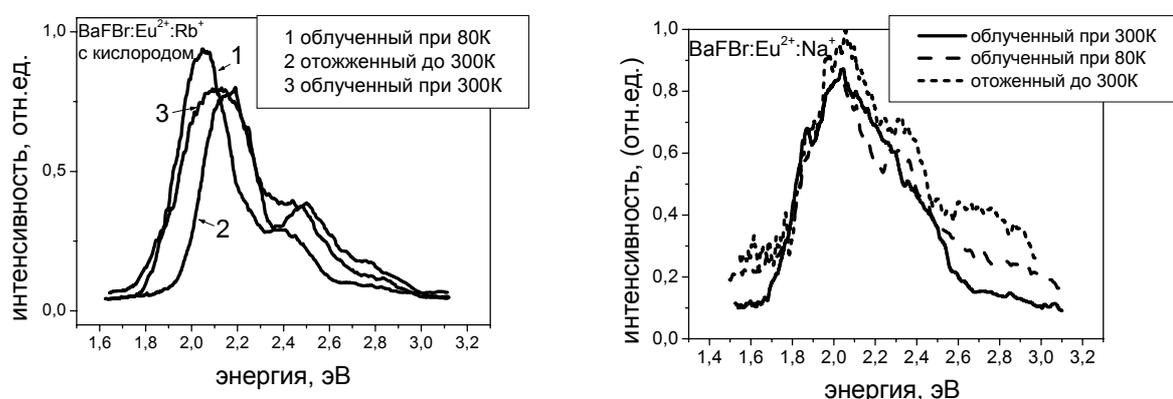


Рис. 5. Спектры стимуляции кристаллов  $BaFBr:Eu^{2+}:Rb^+$  с кислородным загрязнением и кристаллов  $BaFBr:Eu^{2+}:Na^+$  очищенные от кислорода фторированием в процессе роста. Образцы облучены рентгеновским излучением при температуре 80 К и нагреты до 300 К

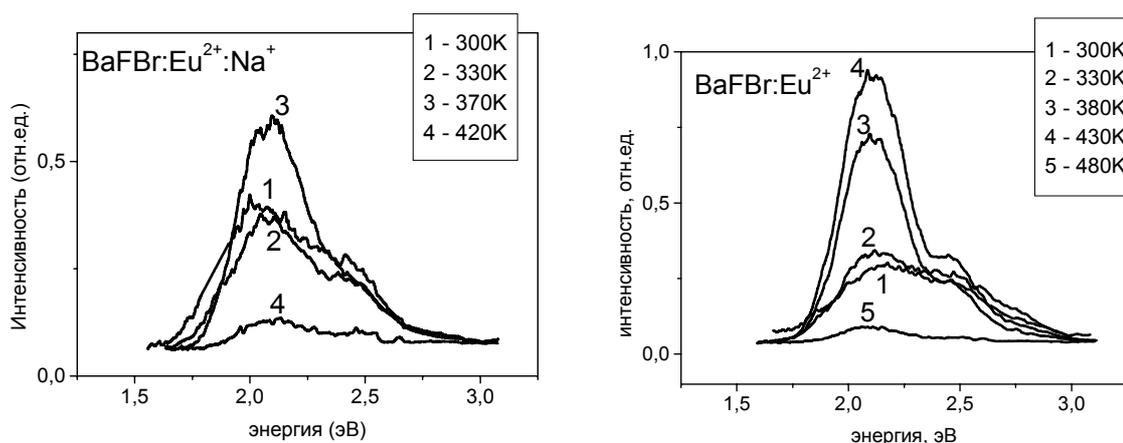


Рис.6. Спектры стимуляции люминесценции кристаллов  $BaFBr:Eu^{2+}$  (слева) и  $BaFBr:Eu^{2+}:Na^+$  (справа) при температурах, выше комнатной. Облучение рентгеновским излучением и измерения проводились при 300 К.

**В четвертой главе** представлены и обсуждаются результаты исследования спектров поглощения твердых растворов системы  $BaF_2-LaF_3$  в широком температурном диапазоне.

Фторид бария широко известен в первую очередь как быстродействующий и радиационно-стойкий сцинтиллятор. Помимо медленной компоненты излучения (4,0 эВ с  $\tau = 620$  нс) в спектре люминесценции наблюдаются полосы с максимумами при 6,3 эВ и 5,6 эВ (рис.7). Эти полосы имеют время затухания люминесценции 600-800 пс и их интенсивность практически не зависит от температуры. Такое быстрое излучение

$BaF_2$  при воздействии рентгеновского или радиационного облучения происходит благодаря так называемой кросс-люминесценции – «перекрестных» излучательных переходов между электронными состояниями различных ионов, в данном случае основной 5p-зоной  $Ba^{2+}$  и валентной 2p-зоной F. При активировании примесью  $LaF_3$  наблюдается тушение медленной экситонной люминесценции - её интенсивность уменьшается почти в четыре раза (1 %  $LaF_3$ ) и при увеличении концентрации  $LaF_3$  до 10 %, экситонная люминесценция полностью исчезает.

На рисунке 8 изображена диаграмма состояния системы  $BaF_2-LaF_3$  [4]. В интервале концентраций  $LaF_3$  от 0 до 55 % системы представляют собой твердые растворы замещения, кристаллизующиеся в кубической сингонии. Твердые растворы - фазы переменного состава, имеющие

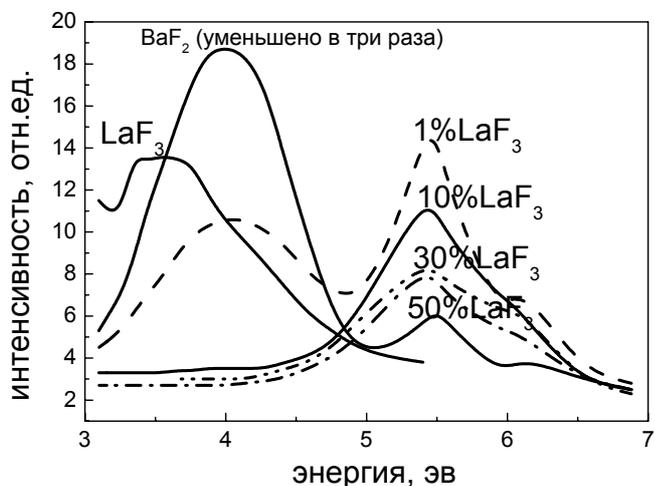


Рис.7. Рентгенолюминесценция кристаллов  $BaF_2$ ,  $LaF_3$  и твердых растворов  $BaF_2-LaF_3$ .

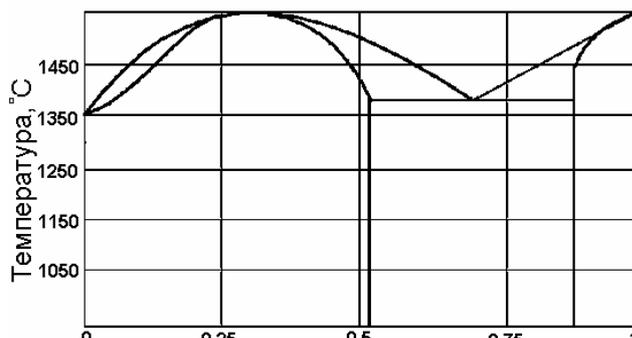


Рис. 8. Диаграмма плавкости системы  $BaF_2-LaF_3$  [4].

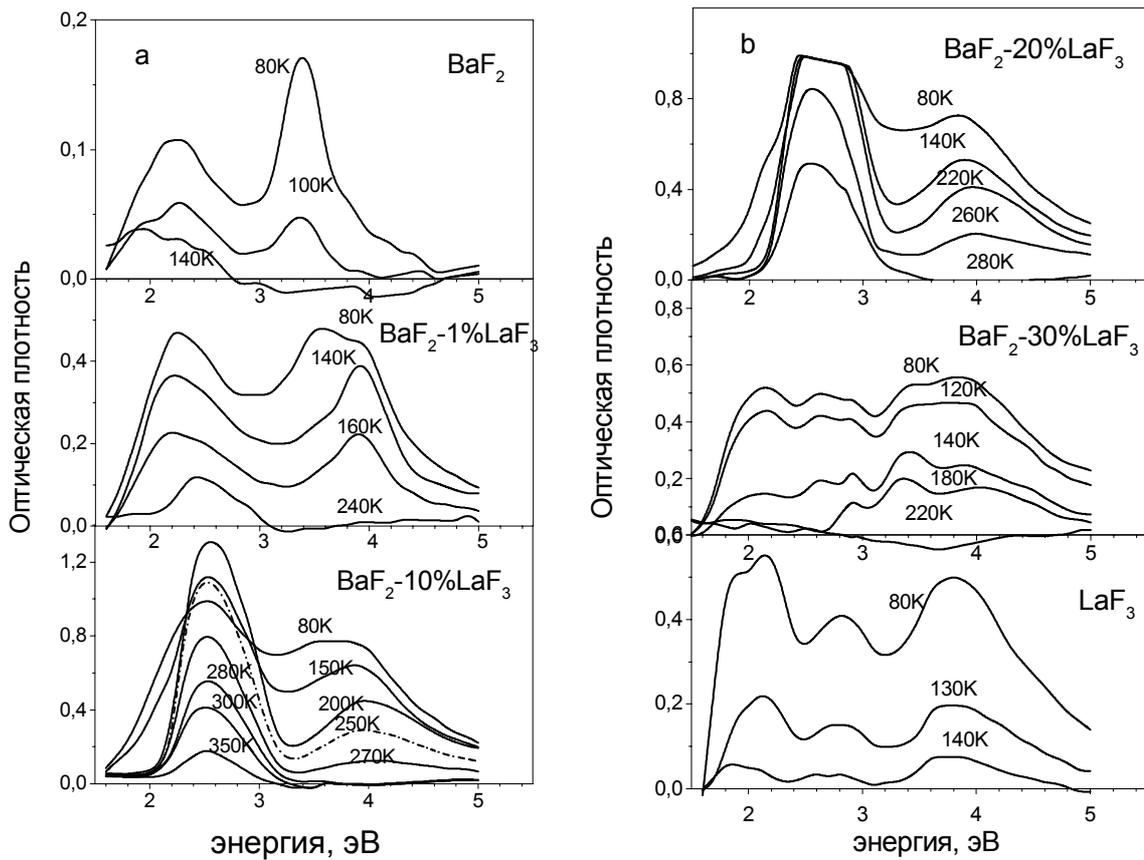


Рис.8. Спектры поглощения кристаллов  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и твёрдых растворов  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ , облученных при 80К и последовательно нагретых до указанных на рисунке температур. Измерения спектров проводились при температуре 80 К.

Таблица 3.

Полосы поглощения твёрдых растворов системы  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ , при облучении рентгеновским излучением при температуре 80 К.

Кристалл	Полосы поглощения, эВ	
	Видимая область	УФ область
$\text{BaF}_2$	2,3	3,4
$\text{LaF}_3$	1,9; 2,2; 2,7	3,75
$\text{BaF}_2\text{-1\%LaF}_3$	2; 2,4	3,5; 3,9
$\text{BaF}_2\text{-10\%LaF}_3$	2,1; 2,6	3,4; 4,06
$\text{BaF}_2\text{-30\%LaF}_3$	1,9; 2,2; 2,6	2,9; 3,4; 3,9

такой тип кристаллической решётки (структурный тип), как и растворитель. В интервале концентраций  $\text{LaF}_3$  от 55 до 88 % наблюдается область эвтектического состава, т.е. эффективно образуются твердые растворы обоих видов – как со структурой флюорита, так и со структурой тиссонита. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{LaF}_3$  система представляет собой твердые растворы со структурой тиссонита (гексагональная сингония)  $\text{LaF}_3$  с содержанием  $\text{BaF}_2$  до 12 %.

Нами были измерены спектры поглощения кристаллов  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и твердых растворов системы  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  в диапазоне температур от 80 до 300 К. Все измерения проводились при температуре 80 К (рис. 9). Уже при 1% La в  $\text{BaF}_2$  в спектре поглощения наблюдаются значительные изменения – появляются дополнительные полосы поглощения, как в ультрафиолетовой области спектра, так и в видимой. Эти полосы поглощения являются более стойкими при повышении температуры, чем полосы поглощения в чистом  $\text{BaF}_2$ . Это происходит благодаря появлению дополнительных радиационных дефектов в  $\text{BaF}_2$  при активировании примесью  $\text{LaF}_3$ .

Анализируя спектры поглощения и поведение полос поглощения при последовательном нагреве, можно увидеть, что уже при 30 % содержании  $\text{LaF}_3$ , явно наблюдается наличие таких же радиационных дефектов, как и в чистом  $\text{LaF}_3$ : три полосы поглощения – 1,9, 2,2, 2,6 эВ (табл. 3) которые полностью разрушаются к 180 К. Сравнивая положение полос поглощения, их полуширину, температуры разрушения полос поглощения в  $\text{BaF}_2$ -30 %  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LaF}_3$  логично предположить, что эти полосы поглощения обусловлены F-центрами  $\text{LaF}_3$ . Таким образом, проявляются закономерности, которые невозможно объяснить только образованием элементарных активаторных центров или их структурными комбинациями. Такая схожесть спектров поглощения  $\text{BaF}_2$ -30% $\text{LaF}_3$  и «чистого»  $\text{LaF}_3$  может объясняться образованием фазы тиссонита в структуре флюорита. Подобный эффект описан в работе [5], где методами рентгеноструктурного и нейтронографического анализа в твердых растворах  $\text{CaF}_2$ - $\text{CeF}_3$  (40 %) и  $\text{CaF}_2$ - $\text{YF}_3$  (17 %) обнаружены внутренние структурные изменения. Согласно этим исследованиям, в таких системах характер образования цериевых и иттриевых центров приводит к сложным координационным полиэдрам, в которых атомы фтора занимают новые позиции, отличающиеся от обычных в кристаллах  $\text{MeF}_2$  (где Me: Ca, Sr, Ba, Cd). В данных случаях имеет место не простое внедрение дополнительных ионов  $\text{F}^-$ , а замена одного (или нескольких) ионов исходной структуры на два (или более) иона на каждый  $\text{R}^+$  (где R: Sc, Y, Ln), причем эти ионы располагаются не в центрах пустых кубов структуры флюорита, а статистически смещены по направлению к ним на некоторое расстояние. В  $\text{CaF}_2$ - $\text{CeF}_3$  (40 %) число ближайших к катиону ионов  $\text{F}^-$  меняется от 6 до 12 [5]. Если говорить о статистически вероятном по-

лиэдре, то им будет девятивершинник, представляющий собой искаженный куб.

### Основные результаты и выводы:

- Методом Штебера были получены монокристаллы  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  с примесью щелочных металлов (Na, K, Rb) с приемлемыми параметрами для измерения спектров поглощения. Фторирование расплава в процессе роста обеспечивает полное удаление кислорода из кристалла.
- Методом АЭА установлено, что примесь щелочных металлов входит в кристалл в количестве порядка  $10^{-4}\%$ . Но при этом происходит значительное улучшение люминесцентных свойств в образцах, активированных щелочными металлами.
- Измерение ФСЛ в  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  показало, что активирование щелочными металлами этого материала приводит к значительному росту интенсивности ФСЛ. Это обусловлено увеличением числа зарядокомпенсирующих анионных вакансий, которые исполняют роль электронных ловушек в процессе ФСЛ.
- Активирование кристаллов  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  примесью щелочных металлов приводит к красному сдвигу спектра возбуждения ФСЛ на 0,12 эВ. Красное смещение спектра ФСЛ связано с  $F_A(\text{Br}^-)$ -центрами, которые образуются в процессе рентгеновского облучения запоминающего люминофора, активированного щелочным металлом.
- Фотостимулированные  $F_A$ -центры начинают разрушаться при нагреве образца до 330 К, трансформируясь в регулярные F-центры.
- Наибольшая эффективность ФСЛ достигнута при активировании натрием, но также значительное улучшение люминесцентных свойств материала  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  дает активирование калием и рубидием.
- При активировании  $\text{BaF}_2$  примесью  $\text{LaF}_3$  образуются дополнительные электронные ловушки, которые стабильны при комнатной температуре.
- В твердых растворах  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  при концентрации лантана порядка 30 % в спектрах оптического поглощения появляются полосы, присущие F-центрам в кристаллах  $\text{LaF}_3$ . Это может быть объяснено появлением тиссонитовой структуры  $\text{LaF}_3$  во флюоритовой структуре  $\text{BaF}_2$ .

## Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Radzhabov E. A., Shalaev A., Nepomnyashikh A.I. / *Exciton luminescence suppression in BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> solid solutions* // proceeding of SCINT'97, Shanghai, China, 1997, pp.135-138
2. Шалаев А.А., Раджабов Е.А. / *Красный сдвиг спектра фотостимулированной люминесценции кристаллов BaFBr:Eu<sup>2+</sup> с добавкой щелочных примесей* // Труды 3й Всероссийской школы-семинара "Люминесценция и сопутствующие явления", Иркутск, 1997, стр.44-48.
3. Radzhabov E. A., Shalaev A., Nepomnyashikh A.I. / *Exciton luminescence suppression in BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> solid solutions* // Radiation Measurements Vol.29, No. 3-4, 1998, pp.307-309,
4. Shalaev A., Radzhabov E.A. / *Photostimulation redshift for BaFBr:Eu<sup>2+</sup> with alkali doping* // Radiation Protection Dosimetry Vol.84, No 1-4, 1999, pp.149-150.
5. Shalaev A. and Radzhabov E.A. / *The Influence of Alkali Impurities on the BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Photostimulated Luminescence* // Proceeding of the SCINT'99, Moscow, 2000, pp. 560-563.
6. Шалаев А.А., Раджабов Е.А. / *Влияние примесей щелочных металлов на фотостимулированную люминесценцию BaFBr:Eu<sup>2+</sup>* // Труды 5й Всероссийской школы-семинара "Люминесценция и сопутствующие явления", Иркутск 2000, стр. 46-50.
7. Шалаев А.А. и Мальчукова Е.В. / *Промышленное производство сцинтилляционных детекторов в восточно-сибирском регионе: задачи и перспективы* // Вестник ИГЭА №2 (23), 2000 г, стр. 48-54.
8. Shalaev A., Radzhabov E.A., Shabanova E. / *Introducing the alkali impurities into BaFBr:Eu<sup>2+</sup> crystals and their effect on photostimulated luminescence* // Proceedings of the International Workshop "Medical Applikations of Scintillators", Irkutsk, 2000, pp. 30-33.
9. Shalaev A., Radzhabov E.A., Shabanova E. / *Introducing the alkali impurities into BaFBr:Eu<sup>2+</sup> crystals and their effect on photostimulated luminescence* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002. A(486): p. 471-473.
10. Shalaev A., Radzhabov E.A. / *The measurements of photostimulated luminescence in alkali doped BaFBr:Eu<sup>2+</sup> at liquid nitrogen temperature* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии, 2002. 10: p. 20-23.
11. Шалаев А. / *Измерение ФСЛ в запоминающем люминофоре BaFBr:Eu<sup>2+</sup> с примесью щелочных металлов в широком температурном диапазоне* // Труды III международной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах", Томск, 2002, стр.232.

## Цитируемая литература:

1. Thoms M., Vonseggern H., / *Method for the Determination of Photo-stimulable Defect Center Concentrations, Production Rates, and Effective Formation Energies* // Journal of Applied Physics, 1994. **75**(9): p. 4658-4661.
2. Lakshmanan A.R. / *Radiation Induced Defects and Photostimulated Luminescence Process in BaFBr:Eu<sup>2+</sup>* // Physica status solidi a: applied research, 1996. **153**(1): p. 3-27.
3. Inoue K., Kondo Y., Mori N., / *F(Br) Center in Na-doped BaFBr* // Jpn.J.Appl. Phys., 2000. **39**: p. 6606-6607.
4. Соболев Б.П., Федоров П.П. / *Новые оптические многокомпонентные монокристаллические среды на основе фторидов металлов.* // Неорганические материалы, 1993. **29**(4).
5. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. / *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов* // Москва, (1986). "Наука".



Подписано в печать \_\_\_\_\_ . Формат 60x84 1/16. Уч.-изд.л. 1.3.  
Печать офсетная. Бумага типографская. Тираж 100 экз. Заказ 32.

Редакционно-издательский отдел Иркутского госуниверситета.  
664003, г.Иркутск, бульвар Гагарина, 36.  
ЛР 020592 от 07.09.97.