НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Васюков Сергій Олександрович

УДК 535.373.2:546.655’656’16

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ NaI ТА CsI

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків-2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Науковий керівник:	доктор фізико-математичних наук, член-корр. НАН України **Гектін Олександр Вульфович,** Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, заступник директора з наукової роботи
Офіційні опоненти:	доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Зоренко Юрій Володимирович,** Львівський національний університет імені Івана Франка, головний науковий співробітник факультету електроніки
	доктор фізико-математичних наук, професор **Бойко Юрій Іванович,** Національний університет імені В.Н. Каразіна, професор кафедри фізики кристалів

Захист відбудеться «21» вересня 2016 року о 13 годині на засіданні спеціалізованої Вченої Ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за адресою: 61001, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Науки, 60).

Автореферат розісланий «18» серпня 2016 року.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої Ради
кандидат фізико-математичних наук М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Випромінювальні процеси в неорганічних діелектриках виникають в результаті анігіляції електронно-діркової пари та екситонів, а також рекомбінації носіїв заряду на рівнях захоплення, обумовлених домішковими іонами. В останньому випадку люмінесценція є результатом переходів між рівнями центрів світіння, розташованими в середині забороненої зони кристалу. Вклад вказаних механізмів в процес релаксації електронних збуджень визначається особливостями енергетичної структури та є типовим прикладом процесів, що реалізуються в діелектричних матрицях.

Йодиди лужних металів є класичними представниками діелектричних матриць. Модифікація зонної структури шляхом їх легування дозволяє, окрім власних каналів релаксації (такими як автолокалізований екситон – АЛЕ), створити додаткові активаторні центри рекомбінації електронних збуджень. Таким активаторним іоном може виступати двовалентний європій (Eu^{2+}), квантова ефективність *d-f* переходів якого близька до одиниці. Тому не дивно, що багато сполук типу лужноземельних йодидів (SrI_2:Eu, BaI_2:Eu, BaBrI:Eu, Ba_2CsI_5:Eu та ін.) демонструють в два рази більшу сцинтиляційну ефективність в порівнянні з класичними талій-активованими лужно-галоїдними йодидами (NaI:Tl, CsI:Tl та ін.). Однак на даний момент не вдалося розробити технологію отримання сцинтиляторів на основі лужноземельних кристалів достатньо великих розмірів та прийнятною ціною.

Такий стан проблеми змушує зайнятися пошуком альтернативних підходів до проблеми в цілому. У той же час практично відсутні дані про сцинтиляційні параметри класичних діелектричних матриць NaI та CsI з добавкою Eu^{2+}. Можливо, це пов'язано з труднощами введення в матрицю двовалентного активатора (Eu^{2+}) в досить великих концентраціях, придатних для ефективної реалізації сцинтиляційного процесу. У перспективі можна вважати, що кристали NaI:Eu і CsI:Eu за умови введення великої концентрації активатора можуть виявитися ефективними сцинтиляторами.

Виходячи з цього, слід зазначити, що вивчення особливостей протікання фундаментальних процесів переносу енергії та випромінювальної релаксації електронних збуджень як в неактивованих, так і в активованих іонами Tl^+ і Eu^{2+} кристалах NaI та CsI дозволяє виявити загальні закономірності, що визначають особливості сцинтиляційного процесу в діелектричних матрицях, що є ***актуальним.***

Зв’язок роботи з науковими темами, проектами, програмами. Основні етапи роботи виконані у відповідності до Державної науково-дослідної програми НАН України “ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ КРИСТАЛІВ ЛУЖНИХ І ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ ГАЛОГЕНІДІВ” (шифр “ЄВРОПІЙ”, № держ. реєстрації 0110U001609). Більша частина досліджень була реалізована в рамках гранту Європейської Комісії «Strengthening Ukraine and EU research cooperation in the field of Material Sciences» FP7 INCO.2010-6.1 угода № 266531 (акронім SUCCESS).

Метою дисертаційної роботи є встановлення основних механізмів релаксації енергії іонізуючого випромінювання в діелектричних матрицях на прикладі модельних кристалів NaI і CsI, активованих та со-активованих іонами європію і талію; пошук можливих шляхів підвищення сцинтиляційної ефективності таких матеріалів за рахунок скорочення безвипромінювальних втрат в каналах релаксації енергії.

Ключовий акцент при досягненні поставленої мети був зроблений на таких **основних завданнях:**

1. Розробка шляхів введення в кристалічні системи з моновалентним катіоном двовалентного активатора (іони Eu^{2+}) у вигляді твердого розчину. Визначення рівноважних станів активатору в кристалічній структурі.

2. Встановити основні закономірності релаксації і перенесення енергії в досліджуваних діелектричних матрицях при впливі рентгенівського, синхротронного, ультрафіолетового та видимого випромінювання в широкому температурному діапазоні.

3. Отримати та проаналізувати спектрально-кінетичні характеристики неактивованих, активованих і со-активованих кристалів NaI і CsI в широкому діапазоні температур та енергій збудження.

4. Виявити можливі шляхи підвищення сцинтиляційної ефективності активованих діелектричних кристалів NaI і CsI.

Об'єкт дослідження: радіаційно-індуковані процеси в неорганічних діелектричних матрицях, легованих і со-активованих.

Предмет дослідження: механізми переносу енергії іонізуючого випромінювання та радіаційної релаксації електронних збуджень в кристалах NaI:Eu, NaI:Tl, Eu, CsI:Eu.

Методи дослідження: спектроскопія з розділенням у часі в енергетичному інтервалі 1.5-20 еВ з використанням імпульсного синхротронного збудження (прискорювач DORIS III, установка SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень DESY HASYLAB, Гамбург, Німеччина) в діапазоні температур 10-300 K; оптична спектроскопія в стаціонарному режимі при фото- і рентгенівському збудженні; абсорбційна спектроскопія радіаційно-наведених центрів забарвлення; термостимульована люмінесценція.

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

1. Встановлено взаємозв'язок між концентрацією іонів Eu ($C_{Eu} = 10^{-5}$ – $5*10^{-1}$ мас.%) та процесами випромінювальної релаксації у легованих іонами Eu і со-допованих (Tl і Eu) монокристалах NaI:Eu, NaI:Tl, Eu і CsI:Eu. Зміна спектрально-кінетичних характеристик в активованих європієм кристалах NaI та CsI визначається модифікацією локального оточення іонів європію, що зумовлює утворення додаткових центрів релаксації.
2. Встановлено, що сцинтиляційний процес в кристалах CsI:Eu є малоефективним. Це обумовлено низькою вірогідністю реалізації електрон-діркового механізму переносу енергії від діелектричної матриці до активаторних центрів релаксації при кімнатних температурах. У випадку

температур, при яких спостерігається автолокалізація носіїв заряду (<100K), основну роль в випромінювальній рекомбінації відіграє автолокалізований екситон (АЛЕ). Показано, що реалізується перенос енергії від АЛЕ до центрів Eu^{2+}, більш вірогідним є випромінювальний механізм.

3. Встановлено, що ефективність сцинтиляційного процесу в кристалах NaI:Eu значно більша від CsI:Eu, проте поступається в порівнянні з NaI:Tl. Показано, що при кімнатних температурах в кристалах NaI:Eu реалізується електрон-дірковий механізм передачі енергії. При умовах автолокалізації носіїв заряду висока вірогідність утворення АЛЕ та передачі енергії від АЛЕ до центрів Eu^{2+} за рахунок випромінювального механізму.
4. Встановлено можливість перенесення енергії від іонів Tl до іонів Eu. Со-допування іонами Tl і Eu дозволяє модифікувати спектрально-кінетичні характеристики та підвищити сцинтиляційну ефективність матеріалу. Показано, що світловий вихід кристалів NaI:Tl, Eu більший на 10-15% в порівнянні з аналогічним параметром для NaI:Tl.
5. Запропоновано модель релаксації збуджень в нелегованих та легованих іонами Tl та Eu кристалах NaI та CsI. Проведено порівняння моделі на основі домінуючої ролі термалізації носіїв заряду на стадіях розвитку треку та емпіричних даних. Отримано, що моделювання дає результати, які добре узгоджуються із результатами експерименту.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що результати дослідження вказують на можливість покращення сцинтиляційних характеристик неорганічних діелектричних матриць на основі галогенідів лужних металів шляхом со-допування. Отримано кристали NaI:Tl, Eu, сцинтиляційні характеристики яких перевищують параметри традиційних кристалів типу NaI:Tl на 10-15%. Показано, що кристали з таким легуванням можуть бути отримані традиційними, промисловими методами вирощування монокристалів. Результати дослідження вказують на можливість спрямованого змінювання функціональних властивостей активованих європієм кристалів NaI та CsI під впливом спрямованого підбору температурних режимів обробки та варіювання концентрацій активаторів. Отримані дані та запропоновані підходи можуть бути використані для розробки нових або вдосконалення вже існуючих сцинтиляторів і запам'ятовуючих середовищ на базі лужно-галоїдних кристалів.

Особистий внесок здобувача. Автор спільно з науковим керівником О.В. Гектіним обрав тематику досліджень, сформулював завдання та мету дисертаційної роботи.

Дисертантом проведено дослідження та експерименти з підготовки та вирощування кристалів. Відпрацьовано технологічні прийоми, що дозволяють отримати кристали із заданими властивостями і структурною досконалістю. Автором здійснено планування, отримання, обробка, аналіз та інтерпретація експериментальних даних та узагальнення результатів.

Внесок дисертанта при виконанні роботи є визначальним. Основні результати представлені в спільних публікаціях. У роботах [1-5, 8-11] відображені результати виконаного автором дослідження абсорбційних та термолюмінесцентних властивостей кристалів, а також люмінесцентних характеристик при фото- та рентгенівському збудженні. В роботах [4, 6, 8, 11] наведені дані спектрально-кінетичних досліджень з використанням ВУФ-спектроскопії. В [6, 7] проведено розрахунки та представлені результати моделювання процесів в досліджуваних системах.

Апробація роботи. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating materials EURODIM 2010 (Печ, Угорщина); 1st International Conference on Luminescence of Lanthanides ICLL 2010 (Одеса, Україна); International Conference "CRYSTAL MATERIALS' 2010" (Харків, Україна); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2010» (Львів, Україна); 3d International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials IWASOM 2011 (Гданськ, Польща); 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2012 (Галле, Німеччина); International conference Advanced Scintillation Materials 2013 (Харків, Україна); 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications 2013(Шанхай, КНР); 17th International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter 2014 (Вроцлав, Польща).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 27 праць, серед них 8 у фахових наукових українських та іноземних видань, матеріали роботи обговорювались на 16 наукових конференціях, тези доповідей опубліковано.

Обсяг і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 184 сторінках машинописного тексту і містить 9 таблиць, 95 малюнків. Список цитованої літератури містить 183 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження та необхідність його проведення, наведена структура дисертації в цілому. Сформульована мета роботи, визначено шляхи її досягнення та основні завдання, відзначена наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок автора, а також наведено інформацію про апробацію дисертації та публікації автора.

У першому розділі розглянуті існуючі на сьогоднішній день уявлення про особливості перетворення високоенергетичних збуджень, що виникають при взаємодії іонізуючого випромінювання з неорганічними діелектричними матрицями. Розглянуто основні лімітуючі фактори, які встановлюють фундаментальні обмеження на ефективність перетворення високоенергетичного випромінювання на центрах випромінювальної релаксації в неорганічних матеріалах.

Показано, що тільки частина електронних збуджень реалізується в випромінювальні канали релаксації в ЛГК незалежно від активаторної домішки. У той же час, екситонний канал релаксації демонструє дуже високу ефективність, яка близька до теоретичних оцінок. Також можна зробити висновок, що близько

50% від загального виходу світла при кімнатних температурах залишається незадіяними (нереалізованими). Це вказує на те, що класичні активовані сцинтилятори на основі NaI та CsI мають «резерв» для підвищення сцинтиляційних характеристик.

На основі аналізу літературних даних визначено невирішені наукові завдання, серед яких: недостатньо досліджені механізми релаксації і трансформації високоенергетичних збуджень в діелектричних матрицях NaI та CsI, активованих і со-активованих іонами Tl^{+} і Eu^{2+}, а також механізмів передачі енергії збудження від матриці до центрів випромінювальної релаксації, основні механізми взаємодії між со-активаторами.

Особливості перетворення енергії в активованих і со-активованих європієм кристалах NaI і CsI надають можливість модифікації їх фізичних властивостей шляхом варіювання складу і дефектної структури. Зроблено висновок про те, що кристали NaI та CsI, що містять іони Tl^{+} та Eu^{2+}, можуть бути модельними об'єктами для дослідження основних механізмів релаксації збуджень в діелектричних матрицях.

У другому розділі представлені експериментальні методи, використані в даній роботі, методики вирощування і характеризації монокристалів NaI, NaI:Tl, NaI:Eu, NaI:Tl, Eu, CsI, CsI:Tl, CsI:Eu.

В цілому постановка завдання даної роботи з самого початку передбачає необхідність роботи з максимально чистими кристалами і активуючими добавками. Тому в рамках цього дослідження одним з ключових аспектів був вибір максимально чистої вихідної сировини, оптимальних методів її доочистки та вирощування монокристалів. Як виявилося, традиційні підходи не забезпечували достатню якість вихідних зразків, у зв'язку з чим і знадобилися спеціальна модифікація, як обладнання, так і технології вирощування монокристалів.

Описана техніка спектрально-кінетичних вимірювань при використанні імпульсного синхротронного випромінювання, стаціонарної люмінесцентної спектроскопії при фото- і рентгенівському збудженні, а також методи абсорбційної спектроскопії і термостимульованої люмінесценції. Сукупність експериментальних методів була підібрана таким чином, щоб забезпечити повноту даних щодо радіаційно-стимульованих процесів в досліджуваних кристалах, а також забезпечити відтворюваність і достовірність отриманих результатів.

У третьому розділі представлені результати досліджень, присвячених дослідженню спектрально-кінетичних властивостей чистих і активованих кристалів CsI:Eu в широкому діапазоні температур, енергій збудження та інших зовнішніх факторів.

Слід зазначити, що кристали CsI:Eu представляють особливий клас діелектричних матриць, властивості яких істотно відрізняються від класичних сцинтиляційних матриць CsI:Tl і CsI:Na. Введення іонів двовалентного європію в значній мірі змінює процес перетворення енергії, як при кімнатних, так і при низьких температурах. Встановлено, що в кристалах CsI:Eu проявляється світіння декількох типів центрів. Основними причинами таких модифікацій властивостей є зміна найближчого оточення навколо іонів Eu^{2+}. Перебудова найближчого оточення іонів Eu^{2+} обумовлює зміну параметрів розщеплення збудженого 5d стану, і, як результат, призводить до зміщення смуг збудження і випромінювання в зразках з високою концентрацією європію в порівнянні зі слабо легованими кристалами CsI:Eu (рис. 1). Було підтверджено, що система $CsI\text{-}EuI_2$ є нестабільною. При зберіганні зразків в умовах з низькою вологістю (<0.1%) і при кімнатній температурі в кристалах відбуваються зміни спектральних характеристик. При внутрішньоцентровому збудженні ($\lambda_{збуд}$=340нм) кристалів CsI:Eu з різною концентрацією активатора спостерігається світіння з максимумом ~440нм в концентраційному ряді від 10^{-4} до 10^{-2} мас%. Різка зміна позиції положення максимуму люмінесценції спостерігається при досягненні концентрації 10^{-1} мас%, в наслідок формування додаткових центрів світіння.

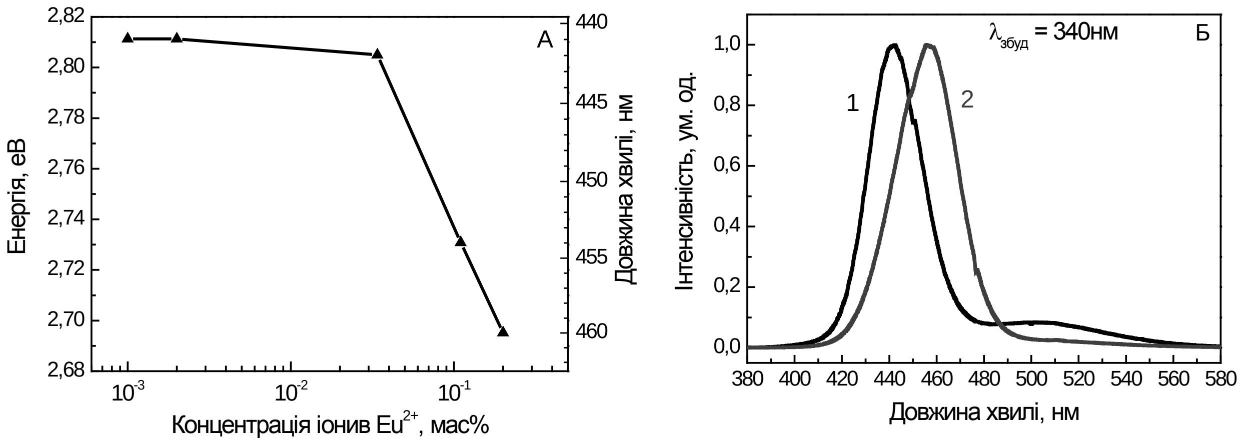


Рис. 1. Концентраційна залежність положення максимуму люмінесценції кристалів CsI:Eu (А), спектр світіння (Б): 1 – початковий, 2 – після 5 місяців.

Сцинтиляційний процес в досліджуваних зразках протікає з низькою ефективністю (рис. 2). Це обумовлено низькою імовірністю реалізації електронно-діркового механізму переносу енергії від діелектричної матриці до активаторних центрів рекомбінації при кімнатних температурах.

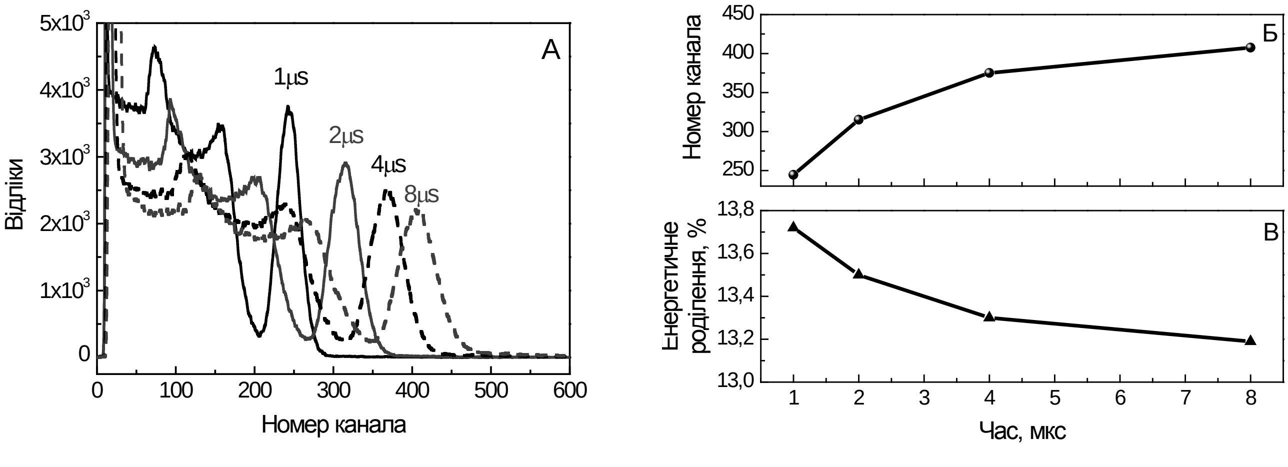


Рис. 2. Амплітудні спектри кристалу CsI:Eu (1*10^{-1} мас%) при збудженні ^{137}Cs (А), номер каналу піку повного поглинання (Б) та амплітудне розділення (В) у залежності від часу збору сцинтиляційного імпульсу.

На рис. 3 наведено спектр збудження зразка CsI:Eu для смуги світіння 456 нм (2.71 еВ) при кімнатній температурі. Добре видно, що квантова ефективність в області внутрішньоцентрового збудження (1) значно вище, ніж в іншому енергетичному діапазоні. Виняток становлять енергії вище $3E_g$, після якої спостерігається розмноження фотонів. В області прямого створення носіїв заряду (3) квантова ефективність дуже мала. Таким чином, виявилося, що рекомбінаційний процес перенесення енергії в кристалах CsI: Eu слабкий. Імовірність захоплення носіїв заряду вкрай низька, що і пояснює низький світловий вихід даного матеріалу. Також це можна побачити, порівнюючи спектри зразків CsI:Eu та CsI:Tl. Видно, що в другому випадку спостерігається діаметрально протилежна ситуація, коли ефективність рекомбінації носіїв заряду на іонах талію дуже велика.

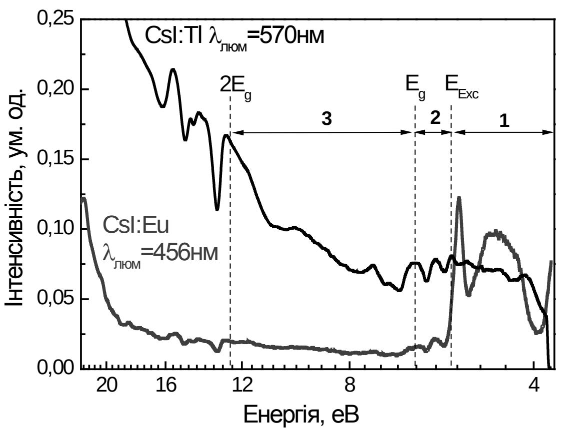


Рис. 3. Спектри збудження кристалів CsI:Eu і CsI:Tl при 300K.

Аналіз температурних залежностей власної люмінесценції CsI, показав наступне (рис. 4). При зниженні температури від 350 K вихід світіння з максимумом 305 нм (4,06 еВ) поступово зростає, досягаючи максимуму при 160 K, а потім різко знижується. Починаючи з 180 K, зниження температури супроводжується появою і поступовим посиленням світіння триплетних автолокалізованих екситонів (340 нм, 3,65 еВ). Нижче 20 K спостерігається пік люмінесценції, пов'язаний з релаксацією синглетних екситонів (290 нм, 4,28 еВ).

У випадку кристалів CsI:Eu спостерігається активаторний канал релаксації. Вихід світіння основної смуги Eu^{2+} з максимумом 448 нм (2,77 еВ) збільшується при зниженні температури. Одночасно збільшується ефективність екситонного світіння. Температурні криві активаторного та екситонного каналів корелюють між собою. Така залежність вказує на можливість переносу енергії за рахунок реабсорбції іонами європію екситонного світіння.

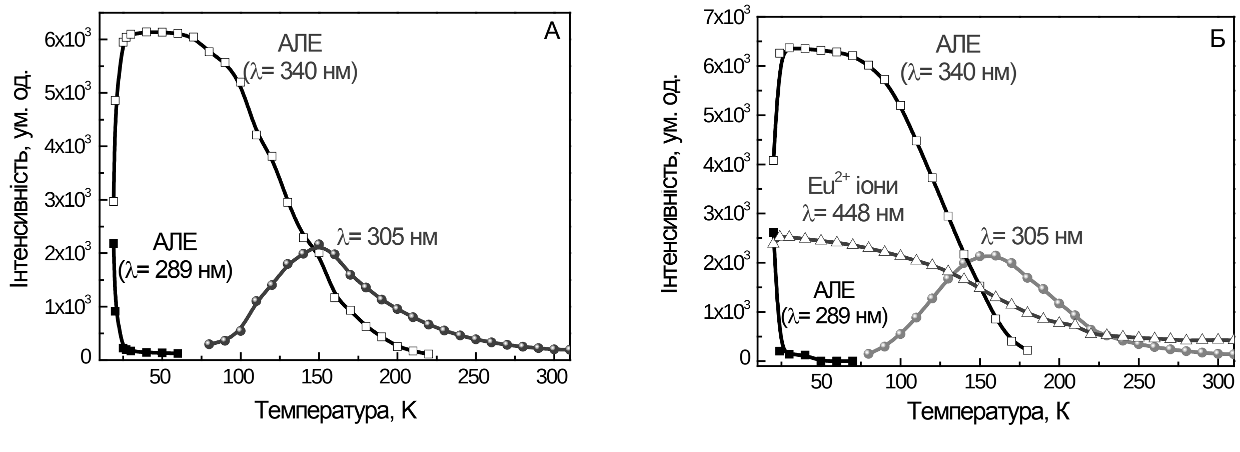


Рис. 4.Температурна залежність рентгенолюмінесценції чистого (А) та активованого європієм (Б) кристалів CsI.

Четвертий розділ присвячений дослідженню процесів міграції та радіаційної релаксації електронних збуджень в чистих і активованих європієм діелектричних матрицях NaI в широкому концентраційному і температурному діапазонах.

Властивості кристалів NaI з домішкою європію, як і у випадку CsI:Eu, в значній мірі варіюються в залежності від концентрації активатора і інших зовнішніх впливів в порівнянні з добре відомими кристалами NaI та NaI:Tl. В ході виконання роботи було встановлено, що системи $NaI\text{-}EuI_2$ є нестабільними. На рис. 5 надані характеристики для зразків, що зберігалися в умовах низької вологості (<1%) і при кімнатній температурі. У кристалах відбувалися зміни спектрального складу.

Це супроводжувалося зміщенням положення максимуму люмінесценції в довгохвильову область і збільшенням напівширини смуги, що було обумовлено формуванням додаткових активаторних центрів світіння. При цьому найбільш активно цей процес відбувався при концентраціях ~ 0,1 мас%. Така поведінка системи пов'язана з нестабільністю твердого розчину. В результаті перебудови ближнього оточення іонів Eu^{2+} реалізується зміна параметрів розщеплення збудженого 5d стану, і, як результат, зміщення смуг збудження і випромінювання в зразках з високою концентрацією європію ($>10^{-1}$ мас%) в порівнянні зі слабо легованими кристалами NaI:Eu. Наявність декількох центрів випромінювальної рекомбінації дещо змінює процес перетворення енергії, як при кімнатних, так і при низьких температурах.

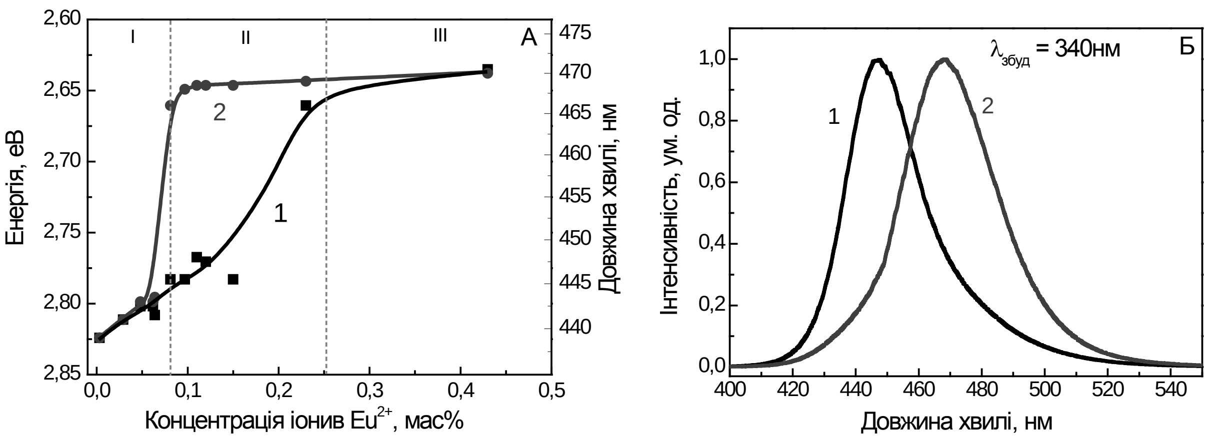


Рис. 5. Концентраційна залежність положення максимуму люмінесценції кристалів NaI:Eu (A), спектр світіння (Б): 1 – початковий, 2 – після 5 місяців.

Кристали йодиду натрію, активовані європієм, демонструють відносно гарні сцинтиляційні характеристики: світловий вихід сягає 24 000 фотонів/МеВ, амплітудне розділення 6 - 6.2 % (рис. 6). В результаті нестабільності твердого розчину в кристалах NaI:Eu не вдається реалізувати сцинтиляційний процес з більшою ефективністю при високих концентраціях активатору (рис. 7).

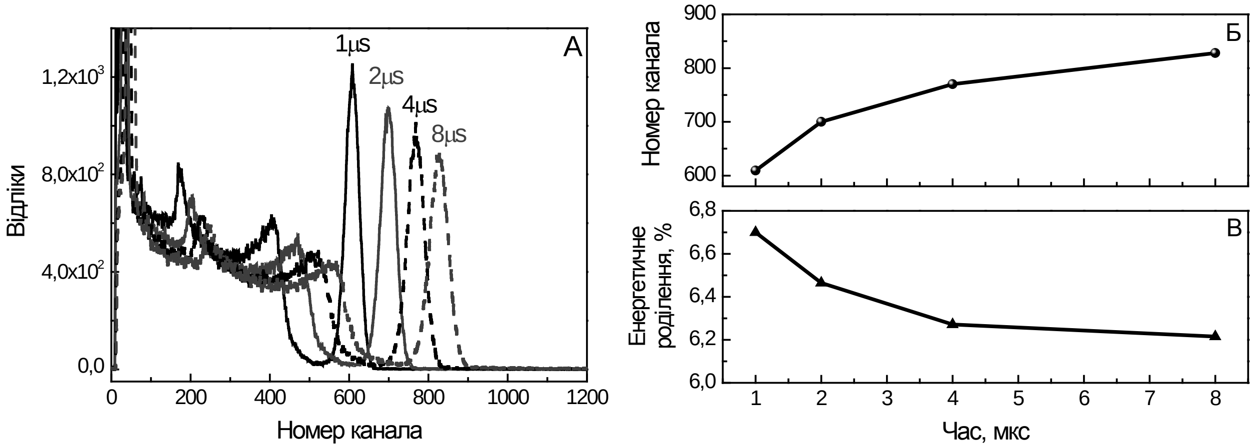


Рис. 6. Амплітудні спектри кристалу NaI:Eu ($2.4*10^{-1}$ мас%) при збудженні ^{137}Cs (А), номер каналу піку повного поглинання (Б) та амплітудне розділення (В) у залежності від часу збору сцинтиляційного імпульсу.

Слід зазначити, що значення енергетичного розділення досягнуто при невисокому значенні світлового виходу. При таких величинах світловий вихід традиційних сцинтиляторів NaI:Tl як правило не перевищує 8 – 9 % при аналогічних умовах збудження. Цей факт вказує на те, що матеріал має високу однорідність розподілу активаторних іонів та в цілому має додаткові резерви для підвищення сцинтиляційної якості при розробці промислової технології одержання сцинтилятору.

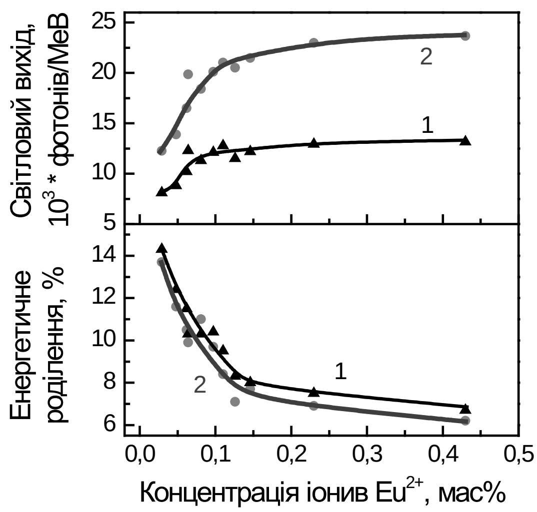


Рис. 7. Концентраційна залежність сцинтиляційних параметрів кристалів NaI:Eu. Константа часу збору сцинтиляційного імпульсу 1 мкс (1) та 12 мкс (2).

На рис. 8 представлені спектри збудження для зразків NaI:Eu і NaI:Tl. Енергетичний діапазон був умовно розділений на три області: область внутрішньоцентрового збудження іонів активатора (1), область фундаментального поглинання $E_{Exc} < E < E_g$ (2) і область безпосереднього створення носіїв заряду $E_g < E < 2E_g$ (3). Слід зазначити, що дані вимірювання проводилися при кімнатній температурі і, як наслідок, імовірність утворення зв'язаних носіїв заряду і їх локалізації вкрай мала, і нею можна знехтувати.

Аналізуючи діапазон створення носіїв заряду (3) можна знайти подібність в ході цих залежностей для іонів європію та талію. По мірі збільшення енергії збуджуючих квантів від величини E_g до $2E_g$ квантова ефективність зростає, а після подолання $2E_g$ спостерігається ефективне фотонне розмноження. Можна зробити висновок, що при кімнатній температурі в кристалах NaI:Eu реалізується механізм перенесення енергії за рахунок послідовного захоплення носіїв заряду.

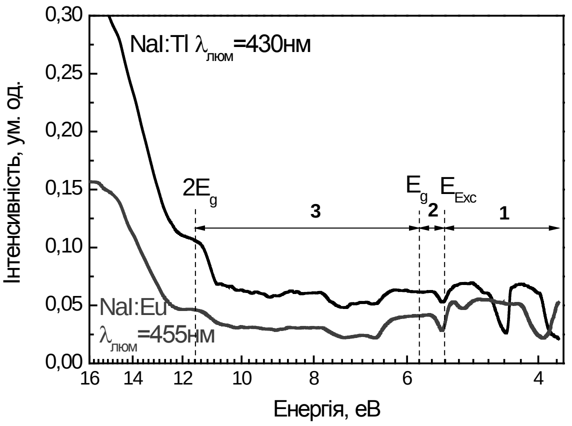
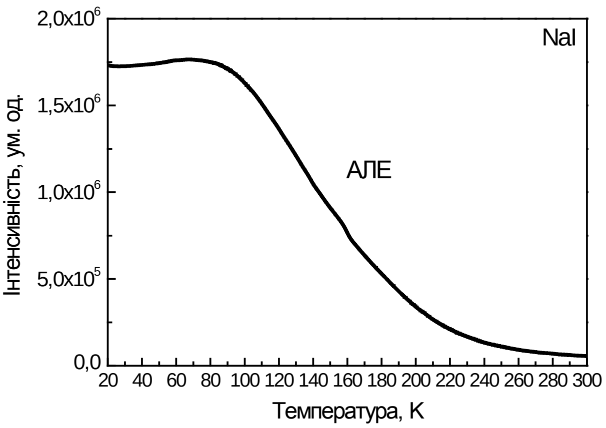


Рис. 8. Спектри збудження кристалів NaI:Eu та NaI:Tl при 300К.

З температурної залежності (рис 9) видно, що при високих температурах (180-300 К) вихід активаторної люмінесценції практично постійний. Однак при знижені температури збільшується імовірність локалізації носіїв заряду, що призводить до проявлення екситонної люмінесценції. Слід зауважити, що при цьому температурний хід виходу активаторного світіння починаючи з 120 К починає зростати. Саме при досягненні даного температурного діапазону в кристалах йодиду натрію вихід екситонної люмінесценції значно підвищується (в наслідок автолокалізації носіїв заряду). Кореляція температурних залежностей для екситонного і активаторного світіння (NaI та NaI:Eu) при температурах 20-120 К і значне загасання екситонної смуги додатково демонструє високу ефективність переносу енергії від матриці до активаторних центрів європію.



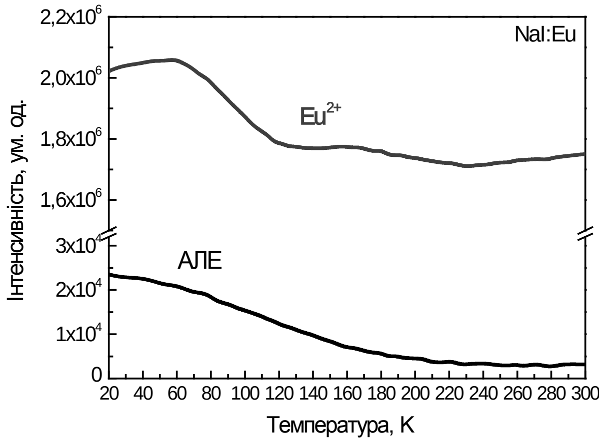


Рис. 9. Температурна залежність рентгенолюмінесценції неактивованого (зліва) та легованого Eu кристалу NaI (справа) з концентрацією європію C = 4,3*10^{-1} мас%.

У п'ятому розділі представлені результати дослідження процесів перетворення збуджень іонізуючого випромінювання в діелектричній матриці NaI з двома типами активаторних центрів, утворених іонами Tl^{+} та Eu^{2+}. Розділ також присвячений математичному моделюванню основних процесів релаксації в досліджуваних системах, на основі отриманих в попередніх розділах даних і узагальнення усіх результатів роботи.

Спектр люмінесценції NaI:Tl (див. рис. 10, А) являє собою широку смугу з максимумом в 417 – 420 нм (2,95 – 2,97 еВ). Дане світіння пов'язане з релаксацією при переході електрона із збудженого $^3P_1$ в основний $^1S_0$ стан. Це світіння ефективно збуджується в 290 – 300 нм. Для даних центрів люмінесценції характерний відносно короткий час загасання сцинтиляційного імпульсу τ ~ 130 нс при внутрішньоцентровому збудженні.

Со-активація кристалів NaI іонами Tl^{+} та Eu^{2+} призводить до зміни спектрального складу люмінесценції. У зразках, де концентрація талія більше ніж концентрація європію, спектри схожі зі стандартним випадком NaI:Tl. Для співвідношення Eu > Tl – люмінесценція значною мірою подібна до описаних вище кристалів NaI:Eu. При близьких концентраціях обох активаторів (Tl ~ Eu), спостерігається значне зниження інтенсивності світіння талію, домінує люмінесценція Eu^{2+}. Спектральний склад світіння NaI:Tl, Eu (рис. 10, Б) багато в чому подібний до NaI:Eu (рис. 10, В), хоча має ряд особливостей.

Смуги 335 нм та 420 нм в значній мірі видозмінюються в області 315 – 320 нм (в порівнянні з NaI:Tl), за рахунок перекриття з рівнями збудження іонів Eu^{2+}. В результаті чого спостерігається слабке світіння випромінювальних $^3P_1$ – $^1S_0$ переходів в іонах Tl^{+} (в області 340 – 420 нм).

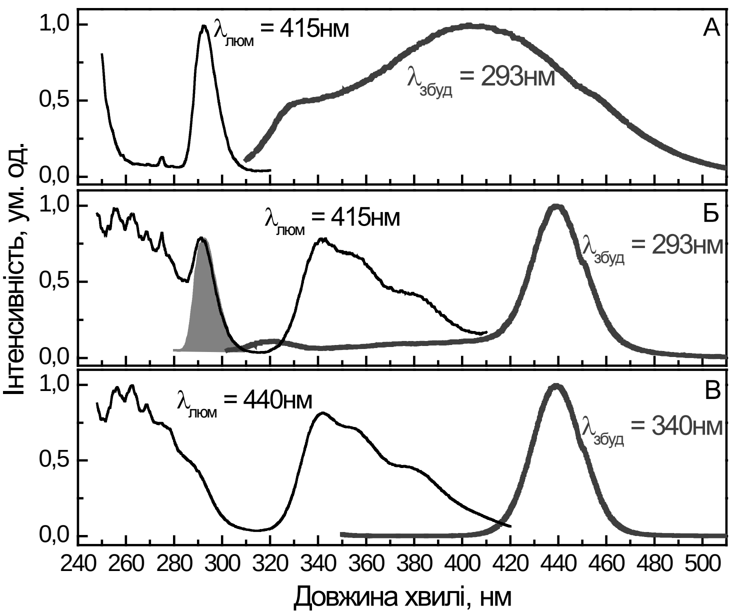


Рис. 10. Спектри збудження та люмінесценції кристалів NaI:Tl (А); NaI:Tl, Eu (Б); NaI:Eu (В).

При порівнянні спектрів збудження NaI:Tl, Eu та NaI:Eu (рис. 10, Б та В) видно, що відмінною рисою є вузький пік в 295 – 300 нм (виділено сірим), який виникає при активації кристала талієм. Цей пік добре виділяється на фоні смуг, пов'язаних з переходами $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^6\,5d$ в іонах Eu^{2+}. При цьому ці рівні Eu^{2+} іону в значній мірі перекриваються із випромінювальними рівнями Tl^{+}.

Смуги 335 нм і 420 нм видозмінюються в області 315 – 320 нм (в порівнянні з NaI:Tl), за рахунок перекриття з рівнями іонів Eu^{2+}, що є причиною слабкого світіння випромінювальних $^3P_1$ – $^1S_0$ переходів в Tl^{+} (в діапазоні 340 – 420 нм).

Були проведені оцінки середньої відстані (D) між іонами со-активаторів. При концентраціях 10^{-1} мас% величина D становить близько 3 – 4 нм (без урахування агрегації активаторних іонів). Отримано залежність ефективності індуктивно–резонансного механізму передачі енергії в залежності від відстані між донором (талій) і акцептором (європій), яка вказує на низьку імовірність реалізації цього механізму в досліджуваних системах (< 10%). З огляду на це можна зробити висновок, що основна частина енергії передається від талію до європію за рахунок випромінювального переносу енергії.

Найбільш важливий результат був отриманий на основі сцинтиляційних характеристик со-допованих кристалів NaI:Tl, Eu (рис. 11). У зразках NaI:Tl, Eu при інтегральному часі 8 – 12 мкс значення світлового виходу збільшується на

10 – 15% в порівнянні з еталоном NaI:Tl. Завдяки значній різниці в кінетиці загасання іонів Tl^{+} (~ 230 нс) та Eu^{2+} (800 – 1000 нс) можна побачити (див. рис. 11, Б та В; криві 1, 2 та 1', 2'), що введення центрів світіння (Eu) дає додатковий внесок в випромінювальний канал релаксації.

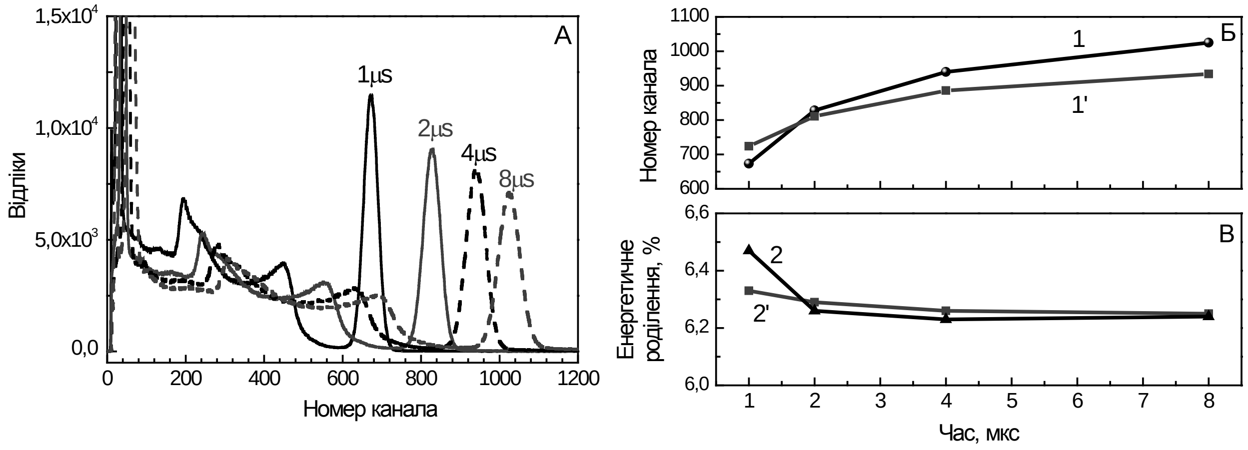


Рис. 11. Амплітудні спектри кристалів NaI:Tl, Eu (C_{Tl}=7.4*10^{-2} мас%; C_{Eu}=2*10^{-3} мас%). Енергія гама квантів 662кеВ (А), номер каналу піка повного поглинання (Б) та амплітудне розділення (В) в залежності від часу інтегрування сцинтиляційного імпульсу.

На рис. 12 представлені спектри збудження центрів світіння, що відповідають за рекомбінацію на іони талію і європію в со-допованому кристалі NaI. Квантова ефективність створення та рекомбінації електронно-діркових пар (область 2, від $2E_g$ до E_g) на центрах світіння дуже велика. При збільшенні енергії від E_g до $2E_g$ квантова ефективність зростає, а після подолання $2E_g$ спостерігається ефективне фотонне розмноження. Це вказує на те, що при кімнатній температурі в кристалах NaI:Tl, Eu також реалізується механізм перенесення енергії за рахунок послідовного захоплення носіїв заряду, як і в випадку NaI:Tl та NaI:Eu.

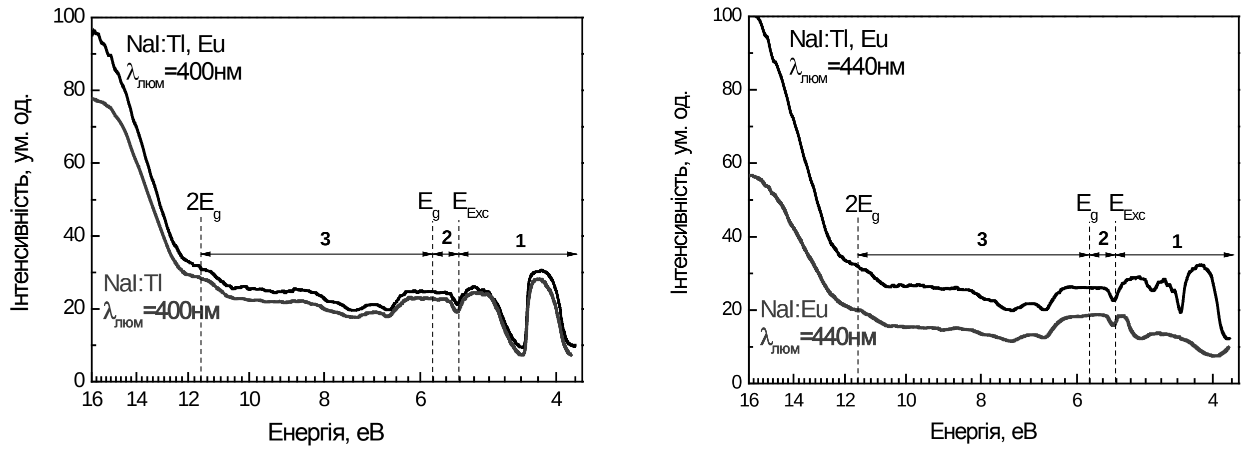


Рис. 12. Спектри збудження кристалів NaI:Tl, Eu в порівнянні зі зразками NaI:Tl та NaI:Eu.

Математичне моделювання основних процесів релаксації базується на результатах експериментальних робіт, отриманих при дослідженні чистих і активованих кристалів NaI і CsI. Теоретична модель і ключові кінетичні рівняння були закладені А.М. Васильєвим і успішно застосовуються для моделювання процесів обміну енергії в діелектричних матрицях. Дана модель враховує основні процеси, які можуть протікати при взаємодії високоенергетичного випромінювання з речовиною на стадіях від прямого збудження вільних електронів та дірок до створення АЛЕ, передачі енергії від АЛЕ до активатора, послідовної рекомбінації носіїв заряду на активаторі, кінцеві стадії релаксації та/або захоплення на пастках.

Ґрунтуючись на отриманих експериментальних даних та результатах чисельного моделювання, були отримані наступні результати, які частково представлені на рис. 13.

У нелегованих кристалах рекомбінація екситонів є досить ефективною при низьких температурах, в цьому випадку немає конкуруючих каналів релаксації, запасання або втрати енергії. Спільною рисою ЩГК є автолокалізація дірок при низьких температурах, з подальшим захопленням електронів і створення АЛЕ. Дірки автолокалізуються за умови, що температура досить низька < 100 К.

Розглянемо канали випромінювальної релаксації в активованих талієм кристалах. При низьких температурах, коли дірки автолокалізуються, є два канали релаксації: АЛЕ та активаторний іон. Відносні інтенсивності цих смуг залежать від концентрації активатора. У розглянутих випадках концентрація становить 10^{-1} мас% та світіння АЛЕ практично повністю відсутнє. В області температур ~120 К вихід активаторної люмінесценції падає, і приблизно при 20 – 30 К досягає мінімального рівня. При низьких температурах в цих системах є втрати енергії, які проявляються у вигляді падіння виходу рентгенолюмінесценції. Цей ефект виникає завдяки можливості локалізації дірки і захоплення електрона активаторним центром. В результаті, при низьких температурах носії заряду захоплюються на різних просторово розділених центрах, що перешкоджає їх подальшій рекомбінації.

У діелектричних матрицях NaI:Eu і CsI:Eu з різною ефективністю реалізується послідовне захоплення носіїв заряду. Виходячи з електронної конфігурації іонів Eu, існують два типи стану заряду: 2+ та 3+. Виходячи з результатів літературного огляду і проведених досліджень, структура центрів світіння в кристалах NaI:Eu та CsI:Eu однозначно не встановлена. Досить складно говорити про одиночні іони Eu^{2+} або $Eu^{2+} – V_c^-$ як центри рекомбінації. Проте, як свідчать експериментальні дані, процес послідовного захоплення носіїв заряду на активаторних центрах наявний. Для встановлення деталей цього процесу необхідні додаткові дослідження. На разі, захоплення електрона активаторним центром малоймовірно, створення зарядженого центру Eu^0 не розглядається. При цьому захоплення дірки відбувається без участі катіонної вакансії. Тоді послідовність захоплення носіїв заряду на активаторних центрах в NaI:Eu і CsI:Eu можна записати в такому вигляді:

1. $Eu^{2+} + h \rightarrow Eu^{3+}$;
2. $Eu^{3+} + e \rightarrow (Eu^{2+})^* \rightarrow h\nu$,

де Eu^{3+} – центр європію, що захопив дірку, $(Eu^{2+})^*$ – центр європію в збудженому стані, h – дірка, е – електрон, hν – квант світла, що є результатом релаксації активаторного центру. Також при обчисленнях було враховано вірогідність переносу енергії за схемами: АЛЕ → Eu^{2+} або Tl^{+}, а також Tl^{+} → Eu^{2+}.

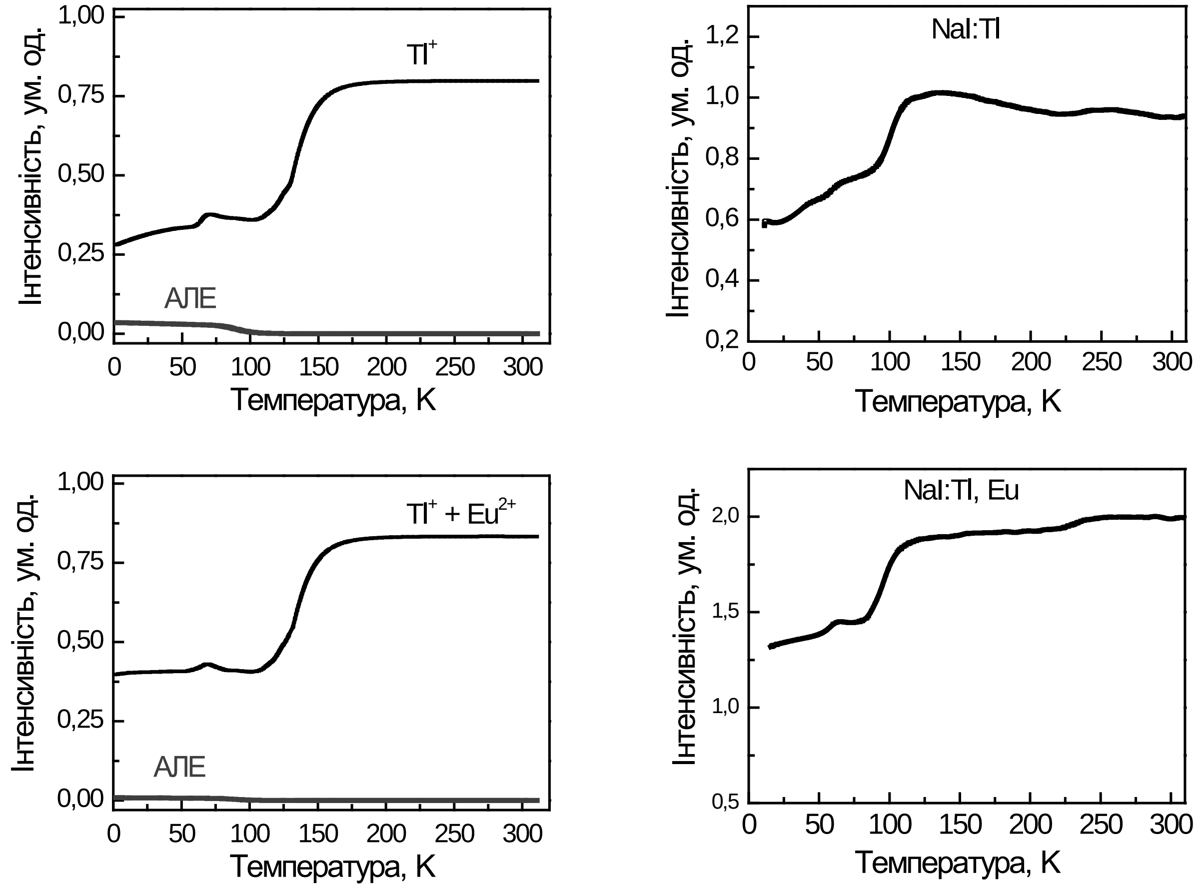


Рис. 13. Температурні залежності рентгенолюмінесценції кристалів NaI:Tl та NaI:Tl, Eu: результати моделювання (зліва) та експериментальні дані (справа).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Приведені в роботі дослідження дозволили встановити основні особливості радіаційно-стимульованих процесів в неактивованих і активованих діелектричних матрицях NaI і CsI. В результаті чого:

1. Встановлено взаємозв'язок між концентрацією іонів Eu ($C_{Eu} = 10^{-5} – 5*10^{-1}$ мас.%) та процесами випромінювальної релаксації у легованих іонами Eu і со-допованих (Tl та Eu) монокристалами NaI:Eu, NaI:Tl, Eu і CsI:Eu. Зміна спектрально-кінетичних характеристик в активованих європієм кристалах NaI та CsI визначається модифікацією локального оточення іонів європію, що зумовлює утворенням додаткових центрів релаксації.

2. Встановлено, що сцинтиляційний процес в кристалах CsI:Eu є малоефективним. Це обумовлено низькою вірогідністю реалізації електрон-діркового механізму переносу енергії від діелектричної матриці до

активаторних центрів релаксації при кімнатних температурах. У випадку температур, при яких спостерігається автолокалізація носіїв заряду (<100 K), основну роль в випромінювальній рекомбінації приймає автолокалізований екситон (АЛЕ). Показано, що реалізується перенос енергії від АЛЕ до центрів Eu^{2+}, більш вірогідним є випромінювальних механізм.

3. Встановлено, що ефективність сцинтиляційного процесу в кристалах NaI:Eu значно більша від CsI:Eu, проте поступається в порівнянні з NaI:Tl. Показано, що при кімнатних температурах в кристалах NaI:Eu реалізується електрон-дірковий механізм передачі енергії. При умовах автолокалізації носіїв заряду висока вірогідність утворення АЛЕ та передачі енергії від АЛЕ до центрів Eu^{2+} за рахунок випромінювального механізму.

4. Встановлено можливість перенесення енергії від іонів Tl до іонів Eu. Со-допування іонами Tl і Eu дозволяє модифікувати спектрально-кінетичні характеристики та підвищити сцинтиляційну ефективність матеріалу. Показано, що світловий вихід кристалів NaI:Tl, Eu більший на 10-15% в порівнянні з аналогічним параметром для NaI:Tl.

5. Запропоновано модель релаксації збуджень в нелегованих та легованих іонами Tl та Eu кристалах NaI та CsI. Проведено порівняння моделі на основі домінуючої ролі термалізації носіїв заряду на стадіях розвитку треку та емпіричних даних. Отримано, що моделювання дає результати, які добре узгоджуються із результатами експерименту.

ЗАГАЛНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ

1. Afterglow suppression in CsI crystal by Eu doping / N. Shiran, A. Gektin, **S. Vasyukov**, S. Tkachenko, D, Sofronov // Functional Materials. – 2011. – V. 18, №4. – P. 438 – 441.
2. Structure and luminescence of CsI:Eu columnar / A. M. Lebedynskiy, N. V. Shiran, A. V. Gektin, A. G. Fedorov, **S. A. Vasyukov**, and P. V. Mateychenko // Journal of Applied Spectroscopy. – 2012. – V. 79, №4. – P. 583 – 588.
3. Radiation damage of CsI:Eu crystals / A. Gektin, **S. Vasyukov**, N. Shiran, A. Belsky // Functional Materials. – 2013. – V. 20, №4. – P. 145 – 148.
4. Europium emission centers in CsI:Eu crystal / A. Gektin, N. Shiran, **S. Vasyukov**, A. Belsky, D. Sofronov // Optical Materials. – 2013. – V. 35. – P.2613 – 2617.
5. Luminescence and radiation resistance of undoped NaI crystals / N. Shiran, I. Boiaryntseva, A. Gektin, S. Gridin, V. Shlyakhturov, **S. Vasuykov** // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 59. – P.13 – 17.

6. Effect of the activator impurity on the scintillation yield in alkali halide crystals / A. Gektin, S. Gridin, **S. Vasyukov**, A. Vasil'ev, A. Belsky, N. Shiran // Phys. Status Solidi B. – 2014. – P.1 – 6 (DOI: 10.1002/pssb.201451399).
7. Energy transfer in co – doped NaI:Tl, Eu crystals / S. Gridin, S. Vasyukov, N. Shiran, A. Gektin // Functional Materials. – 2014. – V. 21, №4. – P.498 – 501.
8. The nature of luminescence centers in NaI:Eu single crystals / N. Shiran, A. Gektin, Ia. Boiaryntseva, **S. Vasyukov**, S. Gridin, A. Belsky // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 164. – P.64–68.

Інші публікації:

9. Natalia V. Shiran, Alexander V. Gektin, Yanina Boyarintseva, **Sergey Vasyukov**, Andrej Boyarintsev, Vyacheslav Pedash, Sergej Tkachenko, Olga Zelenskaya, N. Kosinov, O. Kisil, and L. Philippovich / Eu Doped and Eu, Tl Co – Doped NaI Scintillators // IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE. – 2010. – V. 57, №3. – P.1233 – 1235.
10. Modification of NaI crystal scintillation properties by Eu – doping / N. Shiran, A. Gektin, Y. Boyarintseva, **S. Vasyukov**, A. Boyarintsev, V. Pedash, S. Tkachenko, O. Zelenskaya, D. Zosim // Optical Materials. – 2010. – V. 32. – P.1345–1348.
11. Luminescence properties of CsI:Eu crystals / Gektin, N. Shiran, A. Belsky, **S. Vasyukov //** Optical Materials. – 2012. – V. 34. – P.2017–2020.

АНОТАЦІЯ

Васюков С.О. Радіаційно-стимульовані процеси в активованих європієм діелектричних кристалах NaI та CsI. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2016.

Дисертаційна робота присвячена з'ясуванню механізмів релаксації енергетичних збуджень в кристалах NaI та CsI, як нелегованих, так і со-допованих іонами талію та європію.

Було показано, що в CsI:Eu і NaI:Eu кристалів при низьких температурах (<100 К), коли дірки автолокалізуються і утворюються АЛЕ, передача енергії від АЛЕ до центрів Eu відбувається за рахунок реабсорбції. При кімнатній температурі для NaI:Eu, аналогічно з NaI:Tl, процес передачі енергії має рекомбінаційний характер, а саме, це пов'язано з послідовним захопленням носіїв заряду активатором. У випадку CsI:Eu перенесення енергії від решітки до активатору є дуже слабким при кімнатних температурах. Механізми передачі енергії від Tl до Eu центрів в NaI були також розглянуто. Показано, що світловий вихід кристалів NaI:Tl, Eu вище на 10-15% в порівнянні з NaI:Tl. Со-допування іонами Tl та Eu дозволяє змінювати спектрально-кінетичні характеристики та підвищити сцинтиляційну ефективність матеріалу.

Ключові слова: випромінювальна релаксація, центри світіння, екситон, 5*d*→4*f* випромінювальні переходи, механізм переносу енергії.

АННОТАЦИЯ

Васюков С.А. Радиационно-стимулированные процессы в активированных европием диэлектрических кристаллах NaI и CsI.– Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена выявлению основных механизмов релаксации энергетических возбуждений в кристаллах NaI и CsI, как нелегированных, так и со-допированных ионами талия и европия.

Было показано, что в кристаллах CsI:Eu и NaI:Eu при низких температурах (<100 К), когда дырки автолокализуются и образуются АЛЄ, передача энергии от АЛЄ к центрам Eu реализуется за счет реабсорбции. При комнатной температуре для NaI:Eu, аналогично с NaI:Tl, процесс передачи энергии имеет рекомбинационный характер, что связано с последовательным захватом носителей заряда активатором. В случае CsI:Eu перенос энергии от матрицы к активаторным центрам очень малоэффективный при комнатных температурах. Также были рассмотрены механизмы передачи энергии от Tl к Eu центрам в NaI. Показано, что световой выход кристаллов NaI:Tl, Eu выше на 10-15% по сравнению с NaI:Tl. Со-допирование ионами Tl и Eu позволяет изменять спектрально-кинетические характеристики и повысить сцинтилляционную эффективность материала.

Ключевые слова: излучательная релаксация, центры свечения, экситон, 5*d*→4*f* излучательные переходы, механизм переноса энергии.

SUMMARY

Vasyukov S.A. Radiation induced processes in the europium doped dielectric crystals NaI and CsI. – Manuscript. Thesis for a candidate degree of sciences in physics and mathematics, speciality 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Institute for Single Crystals, Ukrainian National Academy of Science, Ukraine, Kharkiv, 2016.

This dissertation work is devoted to elucidation of mechanisms for the relaxation of energy excitations in NaI and CsI crystals as well undoped and co-doped Tl and Eu ions.

This study is devoted to the analysis of emission efficiency loss in CsI and NaI based scintillators. Europium concentration was varied from 10^{-4} to 10^{-1}mass%. The luminescence spectra were measured under photo-, X-ray and synchrotron excitation in the range 10 – 300 K.

It was shown that in CsI:Eu and NaI:Eu crystals at low temperatures (<100 K), when the holes become self-trapped and STE form, the energy transfer from STE to Eu-related centers becomes the dominant due to reabsorption. At room temperature for NaI:Eu, similarly with NaI:Tl, the energy transfer process has a recombinational nature, namely it is related with a consecutive capture of excitations by the activator centers. In case of CsI:Eu the energy transfer from lattice to activator is very weak at room temperature. The mechanisms of energy transfer from Tl to Eu centers in the NaI:Tl, Eu crystals under ionizing radiation were studied. It is shown that the light output of crystals NaI: Tl, Eu higher by 10-15% compared to the same parameter for NaI:Tl. The co-doping by Eu and Tl ions allows to modify the spectral-kinetic characteristics and improve the effectiveness of scintillation material.

Key words: radiative relaxation, emission centers, exciton, 5*d*→4*f* radiative transitions, energy transfer mechanism.