

07

Времяразрешенная люминесценция сцинтилляционных кристаллов $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ при возбуждении в ультрамягкой рентгеновской области

© В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, Д.И. Выпринцев, Н.Г. Швалев

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
ООО „Старк“, Обнинск
E-mail: vpustovarov@bk.ru, pva@dpt.ustu.ru

Поступило в Редакцию 26 марта 2012 г.

При возбуждении синхротронным излучением с энергией фотонов 45–290 eV при температурах 7.5 и 295 K исследована времяразрешенная рентгенолюминесценция (РЛ) сцинтилляционных спектрометрических кристаллов $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$. Обнаружена значительная непропорциональность выхода РЛ от энергии возбуждения в области фотоионизации $3d$ (Br), $4d$ (La) остовных уровней, и особенно в области гигантского резонанса. Кинетика затухания РЛ в области спектра, соответствующей $d \rightarrow f$ люминесценции ионов Ce^{3+} , неэкспоненциальна, время затухания (менее 15 ns) зависит от энергии возбуждающих фотонов и длины волны излучения. Исследовано влияние продуктов взаимодействия этих гигроскопичных кристаллов с атмосферой на спектрально-кинетические характеристики РЛ.

Кристаллы $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ являются современным сцинтилляционным материалом для спектрометрических детекторов фотонного излучения. Эти кристаллы производства компании Saint-Gobain характеризуются высоким световыходом ($\sim 60\,000$ photons/MeV), малым временем затухания сцинтимпульса (< 25 ns), высокой стабильностью параметров в широком диапазоне температур. Благодаря высокому энергетическому разрешению, хорошей радиационной стойкости они актуальны для применения в спектрометрии и различных медицинских приложениях [1–3]. Основная проблема в настоящее время состоит в исследовании энергетической непропорциональности световыхода, особенно в рентгеновской области спектра. В работе [4] эта зависимость была изучена

с применением синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне от 1.4 до 100 keV. В данной работе исследован диапазон более низких энергий от 45 до 290 eV, перекрывающий области фотоионизации ряда электронных оболочек кристаллообразующих атомов и область гигантского резонанса. Цель работы — установление специфики излучательных релаксационных процессов в кристаллах $\text{BaBr}_3:\text{Ce}$ при возбуждении люминесценции в этом диапазоне энергий.

Исследование выполнено с применением методов люминесцентной спектроскопии с временным разрешением на канале синхротронного излучения BW3 лаборатории HASYLAB Немецкого электронного синхротрона DESY [5]. Для монохроматизации синхротронного излучения, выведенного из ондулятора, применялся монохроматор Zeiss SX700. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) и кинетика затухания РЛ были измерены с применением 0.4-м ВУФ-монохроматора и микроканального детектора MCP 1645 (Hamamatsu). Одновременно с обычными временноинтегрированными спектрами РЛ измерялись и спектры РЛ в двух временных окнах длительностью Δt , задержанных относительно старта возбуждающего импульса на время задержки δt . Параметры временных окон: „быстрый“ компонент — $\delta t_1 = 2.0 \text{ ns}$, $\Delta t_1 = 14.6 \text{ ns}$; медленный компонент — $\delta t_2 = 28 \text{ ns}$, $\Delta t_2 = 48 \text{ ns}$. Временное разрешение регистрирующей системы составляло 250 ps, временной интервал между импульсами возбуждения 96 ns. Представленные спектры возбуждения РЛ скорректированы на равное число падающих на образец фотонов с применением фотодиода AVUX-100. Спектры РЛ, представленные на рис. 1, *b*, измерены в Уральском федеральном университете с применением в качестве источника возбуждения рентгеновского аппарата УРС-55Ф (Cu-анод, 30 kV, 10 mA), а также монохроматора МДР-23 и ФЭУ-106 с мультищелочным фотокатодом.

Исследуемые монокристаллы оптического качества (производство ООО „Старк“, Обнинск, Россия) были выращены методом Бриджмена в кварцевых ампулах со скоростью 1 mm/h и были сертифицированы методами XRD и химического анализа [6]. Для экспериментов использовались свежесколотые в сухой атмосфере кристаллы $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ (5 wt.% Ce^{3+}) размером $10 \times 8 \times 1 \text{ mm}$. Время между сколом кристалла и его помещением в сверхвысоковакуумный криостат (остаточное давление $\sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) было минимальным.

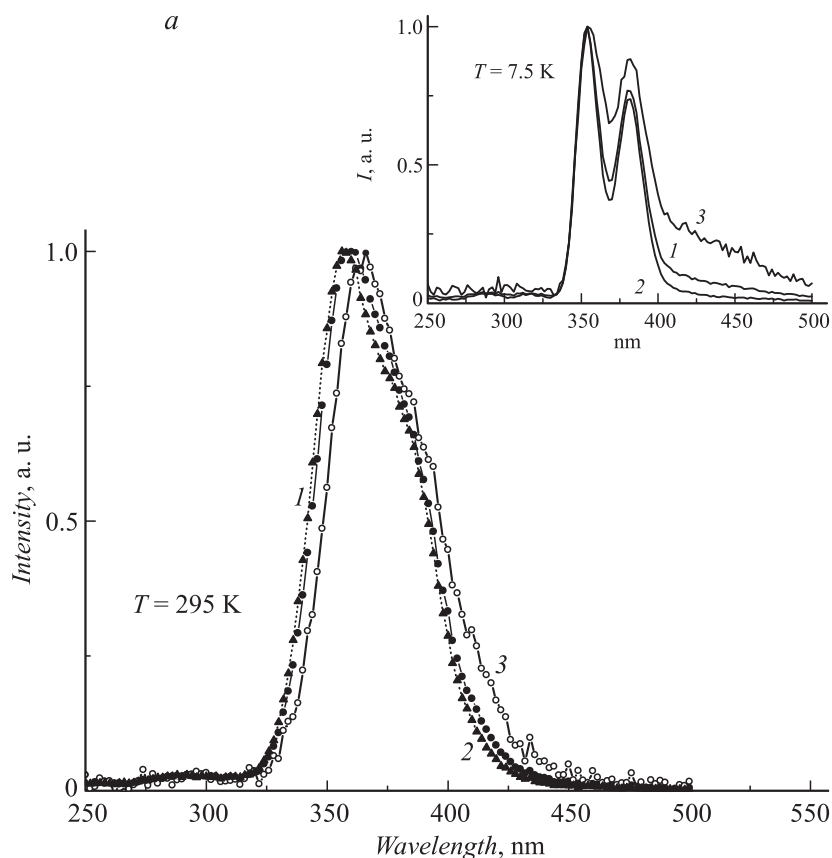


Рис. 1. *a* — времяразрешенные спектры РЛ LaBr₃:Ce при $E_{exc} = 130$ eV: времяинтегрированный (1), быстрый (2) и медленный (3) компоненты; *b* — спектры РЛ после хранения кристалла в форвакууме в течение 24 h при комнатной температуре.

Основные экспериментальные результаты показаны на рис. 1–3. Спектры РЛ при $T = 295$ K представлены неэлементарной полосой, которая формируется типичными $d \rightarrow f$ излучательными переходами из возбужденного состояния в расщепленное кристаллическим полем основное состояние ($F_{5/2}, F_{7/2}$) в ионе Ce^{3+} (рис. 1). Такое расщепление

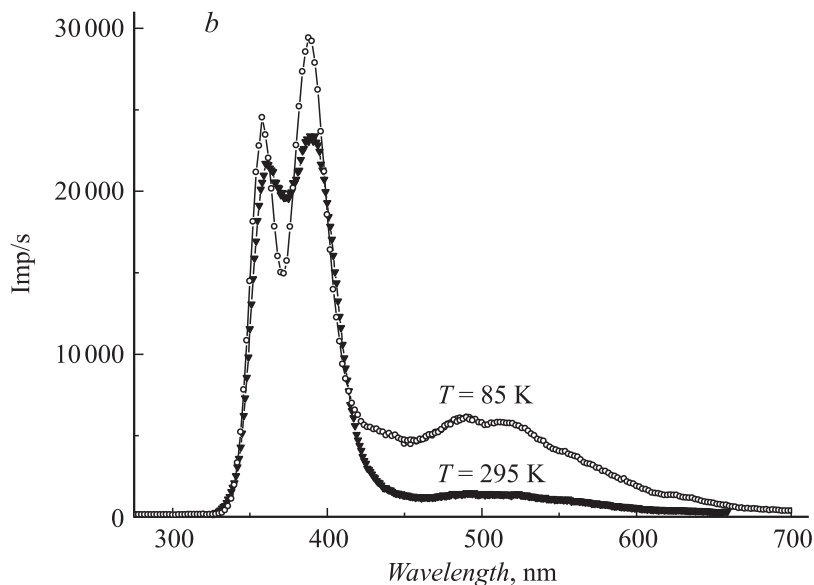


Рис. 1 (продолжение).

более наглядно проявляется при низких температурах, вставка на рис. 1, *a*. В спектрах РЛ, измеренных с временным разрешением, спектр медленного компонента смещен в длинноволновую область. Это связано с тем, что кинетика затухания РЛ при фиксированной энергии возбуждения E_{exc} зависит от длины волны излучения $\lambda_{emission}$. На рис. 3, *a* показаны кинетики затухания РЛ при $T = 295$ К для двух значений $\lambda_{emission}$. Для $\lambda_{emission} = 405$ nm кинетика затухания имеет выраженную медленную составляющую μs диапазона, которая формирует „пьедестал“ в кривой затухания. Смещение спектра РЛ для медленного компонента наиболее выражено при низких температурах (см. вставку на рис. 1, *a*). Для установления причины зависимости формы времяразрешенных спектров РЛ были измерены спектры РЛ после хранения кристалла в форвакууме в течение суток. В спектре РЛ появляется длинноволновая полоса, интенсивность которой возрастает при низкой температуре (рис. 1, *b*). Это указывает на ее связь

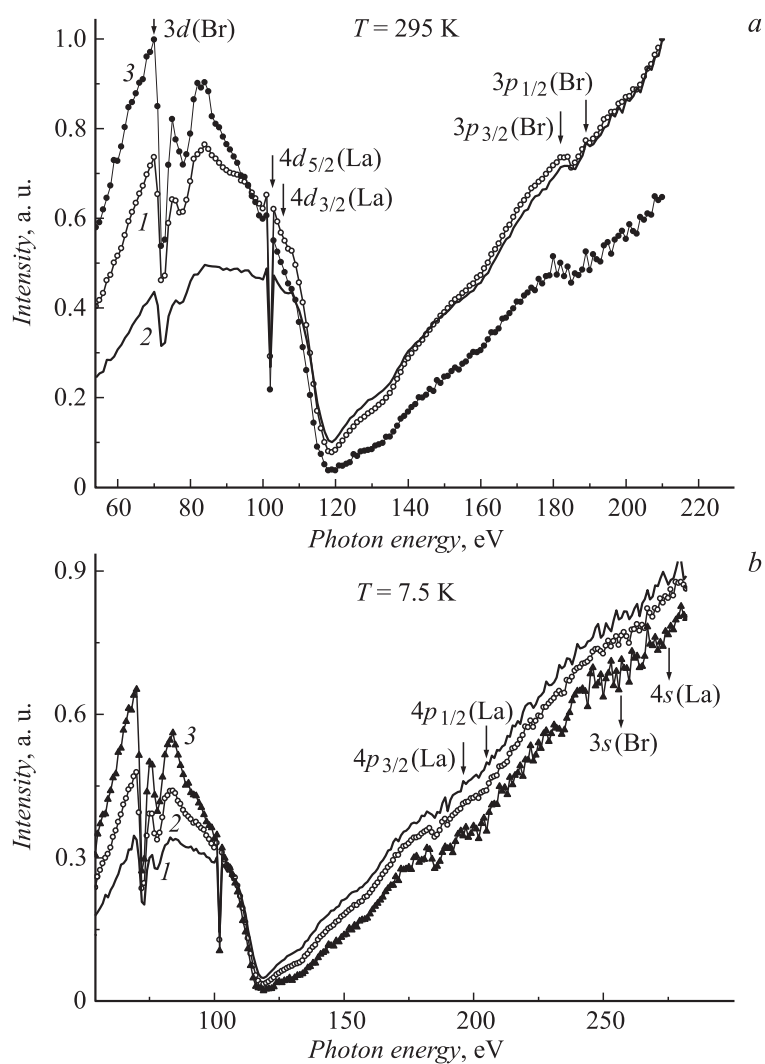


Рис. 2. Времяразрешенные спектры возбуждения РЛ $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ($\lambda_{\text{emission}} = 360 \text{ nm}$): времяинтегрированный (1), быстрый (2) и медленный (3) компоненты. $T = 295$ (a) и 7.5 K (b). Указаны энергии фотоионизации кристаллообразующих элементов. Спектральное разрешение 0.1 eV в области 100 eV .

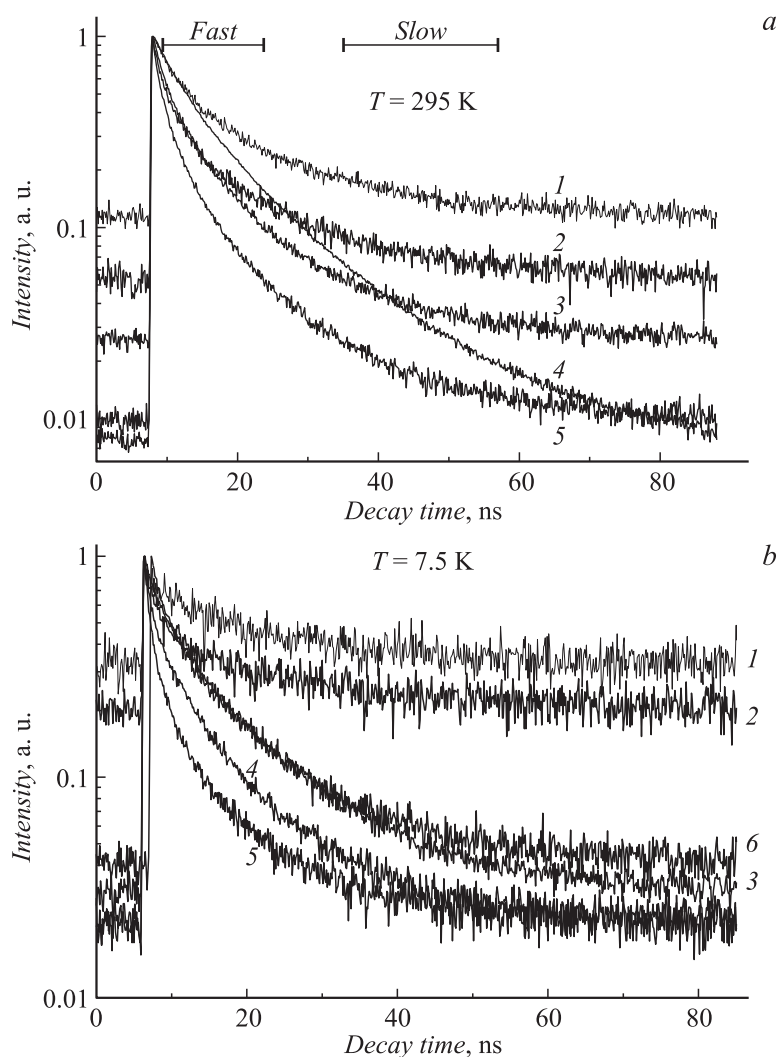


Рис. 3. Кинетика затухания РЛ $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ для $\lambda_{\text{emission}} = 405$ (1,2) и 360 nm (3–6): *a* — $E_{\text{exc}} = 130$ (1, 3), 118 (2,5) и 500 eV (4), $T = 295 \text{ K}$; *b* — $E_{\text{exc}} = 72$ (1), 102 (2,4), 95 (3), 119 (5) и 285 eV (6), $T = 7.5 \text{ K}$. Fast и Slow показывают временные окна, соответствующие быстрому и медленному компонентам при регистрации спектров с временным разрешением.

с низкотемпературным свечением продуктов коррозии, возникающих при взаимодействии поверхности этих гигроскопических кристаллов, находившихся в вакууме, с остаточными газами атмосферы.

Мы не исключаем, что форма спектра РЛ и зависимость кинетики затухания РЛ от длины волны излучения могут определяться также и влиянием точечных дефектов кристаллической структуры или макроскопических дефектов, образованных еще при выращивании кристалла. Однако даже если это так, то, как следует из приведенных результатов, с практической точки зрения при сцинтилляционных измерениях следует отсекаать длинноволновую часть спектра РЛ выше 400 nm применением светофильтров.

Спектр возбуждения РЛ имеет сложную форму, причем времяинтегрированный и времяразрешенные спектры различаются (рис. 2). На фоне монотонного роста выхода РЛ при увеличении энергии возбуждающих фотонов (E_{exc}) наблюдаются узкие провалы и широкий глубокий минимум в области 118 eV. Энергия узких провалов соответствует известным потенциалам фотоионизации кристаллообразующих атомов, эти энергии и соответствующие электронные состояния отмечены стрелками. Наиболее яркие особенности проявляются в области фотоионизации состояний $3d$ (Br), $4d$ (La). В области возбуждения более глубоких состояний $3p$ (Br) особенности в спектре возбуждения РЛ менее заметны. Механизм возбуждения сцинтилляций в этих кристаллах изучен в работах [1,3]. Он реализуется в результате последовательной излучательной электронно-дырочной рекомбинации носителей заряда на Se^{3+} центрах. В связи с этим узкие провалы в спектре возбуждения РЛ следует связать с переводом электронов с соответствующих основных уровней в зону проводимости. Широкий глубокий минимум в области 118 eV в спектре возбуждения РЛ хорошо коррелирует со спектром поглощения пленки лантана [7]: эти спектры полностью антибатны. Поглощение лантаноидов в этой области энергий известно как проявление гигантского резонанса [8]. В этой области фундаментального поглощения значение коэффициента поглощения очень велико ($\sim 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$) и при возбуждении фотонами этих энергий работает лишь тонкий приповерхностный слой кристалла. Рост коэффициента поглощения в области потенциалов фотоионизации и области гигантского резонанса к росту безызлучательной рекомбинации носителей заряда на поверхности. В силу этого конкуренция излучательной рекомбинации

Параметры кинетики затухания РЛ в $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$

E_{exc} , eV	$\lambda_{emission} = 360 \text{ nm}$			$\lambda_{emission} = 405 \text{ nm}$		
	τ_1 , ns	τ_2 , ns	I_0	τ_1 , ns	τ_2 , ns	I_0
$T = 295 \text{ K}$						
118	1.3	8.0	0.011	2.9	15.0	0.055
130	2.1	10.2	0.026	3.0	14.2	0.11
500	5.9	16.0	0.007			
$T = 7.5 \text{ K}$						
95	1.9	10.5	0.032			
102	1.1	9.8	0.021	13.3	126	0.21
119	1.0	9.2	0.022			
286	2.2	12.8	0.04			

носителей на Ce^{3+} -центрах и безызлучательная их рекомбинация на поверхности объясняют вид спектра возбуждения РЛ.

Кинетика затухания РЛ не экспоненциальная и значительно зависит от E_{exc} (рис. 3). Кинетика затухания $I(t)$ удовлетворительно аппроксимируется суммой двух экспонент:

$$I(t) = A_1 \exp[-(t - t_p)/\tau_1] + A_2 \exp[-(t - t_0)/\tau_2] + I_0,$$

где параметр I_0 учитывает вклад медленных μs -компонент. Параметры кинетики затухания РЛ при характерных значениях E_{exc} представлены в таблице. Постоянные времени затухания τ_1 и τ_2 уменьшаются при энергиях возбуждающих фотонов, соответствующих узким провалам и области гигантского резонанса в спектре возбуждения РЛ (погрешность расчета не более 5%). Это опять же связано с конкуренцией излучательной рекомбинации зонных носителей заряда на Ce^{3+} -центрах и их безызлучательными потерями энергии в тонком приповерхностном слое.

При охлаждении образцов до $T = 7.5 \text{ K}$ спектр возбуждения РЛ содержит такие же особенности, как и при комнатной температуре (рис. 2, b). В области возбуждения более глубоких $3s$, $3p$ (Br), $4s$, $4p$ (La) остовных уровней структура в спектре возбуждения РЛ, как и при $T = 295 \text{ K}$, практически незаметна. Различие во времяразрешенных

спектрах связано с тем, что кинетика затухания РЛ также зависит от энергии возбуждающих фотонов. В области провалов и гигантского резонанса наблюдается уменьшение постоянных времени затухания РЛ. При этом отметим, что при $T = 7.5$ К для $\lambda_{emission} = 360$ nm вклад медленных μs -компонент не превышает 2–4% от пиковой интенсивности (рис. 3, *b*, см. таблицу). Наряду с незначительной температурной зависимостью выхода люминесценции в диапазоне 90–400 К, установленной в работе [9], этот факт указывает на возможность использования $LaBr_3 : Ce$ в качестве быстрого сцинтиллятора в широком диапазоне температур.

Работа частично (УрФУ) поддержана лабораторией HASYLAB (DESY) (проект № II-20080119 ЕС).

Список литературы

- [1] *van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Kramer K., Gudel H.U.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. С. 1573–1575.
- [2] *Shah K.S., Glodo J., Kluderman M., Moses W.W., Derenzo S.E., Weber M.J.* // IEEE Trans. on Nucl. Science. 2003. V. 50. P. 4210–4213.
- [3] <http://www.detectors.saint-gobain.com/Brilliance380.aspx>
- [4] *Khodyuk Ivan V., Dorenbos Pieter* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 485402.
- [5] *Larsson C.U.S., Beutler A., Björneholm O., Federmann F., Hahn U., Rieck A., Verbin S., Möller T.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1994. V. A337. P. 603–608.
- [6] *Выпринцев Д.И., Новоселов И.И.* // Тез. докл. XII Нац. конф. по росту кристаллов. 23–27 октября 2006 г. М.: Институт кристаллографии РАН, 2007. С. 283.
- [7] *Шулаков А.С., Степанов А.П., Брайко А.П.* // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 8. С. 2445–2452.
- [8] *Зимкина Т.М., Фомичев В.А., Грибовский С.А., Жукова И.И.* // ФТТ. 1967. Т. 9. В. 5. С. 1447–1450.
- [9] *Bizarri G., de Haas J.T.M., Dorenbos P., van Eijk C.W.E.* // Phys. stat. sol. (a). 2006. V. 203. N 5. R41–43.