

02

Зарядоперенос между нейтронно-индуцированным и активаторным центрами в монокристалле LuAG:Pr

© А.Х. Исламов¹, Э.М. Ибрагимова^{1,*}, И.А. Хайитов^{1,2}, Р.Р. Вильданов²¹ Институт ядерной физики АН,
Ташкент, 100214 Улугбек, Узбекистан² Национальный университет Узбекистана,
100174 Ташкент, Узбекистан

e-mail: akhatqul@inp.uz; * e-mail: ibragimova@inp.uz

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

В окончательной редакции 12.03.2021 г.

Принята к публикации 08.04.2021 г.

Исследованы спектры поглощения, гамма-люминесценции и интегральные кривые термовысвечивания (300–605 К) номинально чистых кристаллов LuAG и активированных ионами празеодима (LuAG:Pr) до и после облучения быстрыми (> 0.1 MeV) нейтронами в интервале флюенсов $10^{15}–10^{17}$ см⁻². Оптические спектры LuAG:Pr, облученного флюенсом 10^{17} см⁻² нейтронов, после термического обесцвечивания до 605 К и последующего ⁶⁰Co γ -облучения и фотоподсветки в наведенной полосе 573 nm свидетельствуют о переносе электрона от наведенного $V_O(C_{\text{доп}})$ -центра к дырочному Pr⁴⁺ с излучением в Pr³⁺. В случае облучения в суперколлайдере (HL-LHC) быстрыми нейтронами до $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² при > 300 К локализация электронов на наведенных дефектах F^+ и $V_O(C_{\text{доп}})$ и дырок на активаторных Pr⁴⁺-центрах приводит к снижению интенсивности быстродействующего (20 ns) активаторного свечения и появлению длительной компоненты в отклике детектора.

Ключевые слова: лютеций-алюминиевый гранат Lu₃Al₅O₁₂:Pr, нейтрон-наведенные дефекты, центры окраски, гамма-индуцированная люминесценция, термовысвечивание, люминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2021.10.51489.1836-21

Введение

Сцинтилляционные материалы являются частью устройств, предназначенных для обнаружения высокоэнергетической радиации, гамма-квантов, ускоренных заряженных частиц и нейтронов [1,2]. Изучение физики новых частиц высоких энергий, например, на большом адронном коллайдере с высокой светимостью (HL-LHC), предполагает использование быстрых неорганических сцинтилляционных кристаллических детекторов, которые должны иметь высокую плотность, короткое время свечения, малую медленную составляющую и хорошую радиационную стойкость [3,4]. Ожидаемые в будущих экспериментах на HL-LHC светимость $5 \cdot 10^{34}$ см⁻²s⁻¹ и интегральная светимость 3000 fb⁻¹, ионизационная доза до 130 Mrad, флюенсы заряженных адронов $3 \cdot 10^{14}$ см⁻² и быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² [5].

Монокристаллы алюминий-лютециевого граната Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG), активированного ионами празеодима Pr³⁺ (LuAG:Pr), рассматриваются в качестве сцинтилляторов [6,7] благодаря их высокой плотности (6.7 г/см³), быстродействию (~ 20 ns), высокому световому выходу ($\sim 20\,000$ ph/MeV), в три раза превышающему световыход Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) [8,9]. Однако для их практического использования необходимо было исследовать их радиационную оптическую стойкость к гамма-квантам и другим частицам высокой энергии. Показано, что деградация оптической

прозрачности в ультрафиолетовой и видимой областях спектра номинально чистого LuAG и LuAG:Pr после облучения ионизирующими гамма-квантами (γ) до 10^6 Gy обусловлена ростовыми дефектами [1,10,11]. В отличие от гамма-квантов ⁶⁰Co со средней энергией 1.25 MeV при воздействии флюенсами быстрых нейтронов 10^{16} и 10^{17} см⁻² на номинально чистый LuAG генерировались структурные дефекты, существенно снижалась оптическая прозрачность в появившихся полосах поглощения 5.2 (238 nm), 4.8 (258 nm), 4.15 (298 nm), 3.3 (375 nm), 2.75 (450 nm) и 2.17 eV (570 nm). В то время как в легированном кристалле LuAG:Pr, кроме известных полос поглощения 5.15 (240 nm) и 4.34 eV (285 nm), приписываемых $4f–5d$ -переходам в Pr³⁺, также наблюдаются полосы 3.3 (375 nm), 2.75 (450 nm) и 2.17 eV (570 nm) как в нелегированном LuAG [12]. Кроме того, наблюдаемое уменьшение интенсивности полос фотолюминесценции при 310, 325 и 370 nm, связанных с переходами $5d \rightarrow 4f$ активаторов Pr³⁺, предположительно связано с их реабсорбцией центрами окраски в областях 300–400 nm, индуцированными флюенсами быстрых нейтронов. Ионы Pr³⁺ могут захватывать дырки и переходить в Pr⁴⁺, а также стабилизировать захват электронов кислородно-дефицитными центрами, поглощающими на 378 и 570 nm; все это может привести к уменьшению излучательной рекомбинации.

Целью настоящей работы является изучение кинетики нейтронно-индуцированного накопления дефектов и механизмов их влияния на активаторные центры свечения в легированном LuAG:Pr. В отличие от нашей предыдущей работы [12] мы облучали в реакторе четырьмя флюенсами быстрых нейтронов в расширенных пределах $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ с последующими измерениями спектров поглощения и рекомбинационной люминесценции в процессе гамма-облучения (гамма-люминесценция, ГЛ), а также при нагревании (термовысвечивание (ТВ) и термолюминесценция) и селективном фотообесцвечивании.

Объект и методы исследований

Монокристаллы номинально чистого LuAG и активированного празеодимом LuAG:Pr³⁺ (концентрация Pr 0.22 mol.%) были выращены методом Чохральского в атмосфере аргона (FurukawaCo. Ltd, Япония). Образцы для оптических исследований были приготовлены в виде пластин размером $4 \times 4 \text{ mm}$ и толщиной 1 mm с полированными поверхностями оптического качества.

Облучения смешанными нейтрон-гамма-потоками до флюенсов, ожидаемых в HL-LHC [5], проводили в реакторе ВВР-СМ в Институте ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан (ИЯФ АН РУз, Ташкент). При мощности реактора 10 MWt общий нейтронный поток составлял $10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ и сопровождался потоком γ -квантов $37 \text{ Gy/s} \cdot \text{cm}^2$ с энергиями 0.1–7 MeV. Поток быстрых нейтронов, попадающий на образцы, определялся по наведенной радиоактивности размещенного рядом Fe–Ni-монитора с пороговой энергией $E > 2.4 \text{ MeV}$ и составлял $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [13]. Образцы с мониторами заворачивали в Al-фольгу и помещали в Cd-стакан с толщиной стенок 1 mm , который пропускал только быстрые нейтроны с энергией $> 0.1 \text{ MeV}$, которые могут смещать атомы кислорода и алюминия из узлов решетки. Стакан запаивали в кварцевую ампулу, которую помещали в стандартный Al-контейнер, заполненный дистиллированной водой. Четыре контейнера с образцами облучали флюенсами быстрых нейтронов 10^{15} , 10^{16} , $5 \cdot 10^{16}$ и 10^{17} cm^{-2} . Распространенность в природе изотопов ^{175}Lu составляет 97.4%, а ^{176}Lu — 2.6% [14]. При облучении на реакторе тепловыми нейтронами с энергией $E < 0.1 \text{ MeV}$ ^{175}Lu в результате реакции (n, γ) преобразуется в метастабильный изотоп ^{176m}Lu с полураспадом 3.67 h, а $^{176}\text{Lu} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ с полураспадом 6.74 дня. При облучении быстрыми нейтронами с энергией $E > 0.1 \text{ MeV}$ ^{175}Lu трансформируется в метастабильный изотоп ^{174m}Lu с полураспадом 157 дней с помощью реакции $n2, n$. Поэтому облученные в реакторе образцы стало возможным распылять только после 2 лет хранения и проводить измерения только в течение 1 h в день.

С целью перезарядки нейтронно-индуцированных центров после ТВ до 605 K было проведено гамма-облучение при температуре 310 K дозой 10^3 Gy от источника ^{60}Co со средней энергией γ -квантов 1.17 и 1.33 MeV и

мощностью 0.8 Gy/s в ИЯФ АН РУз. Для уменьшения потерь от темнового туннельного переноса зарядов между ловушками и обесцвечивания [11] время, прошедшее от завершения гамма-облучения до начала оптических измерений, не превышало 5 min.

Для переноса заряда между центрами путем селективного фотообесцвечивания нейтронно-облученных образцов использовали линии ртутной лампы (СВД-120А), выделенные монохроматором МДР-12.

Спектры оптического поглощения (ОП) до и после облучения измеряли при комнатной температуре 305 K на спектрофотометрах СФ-56 (ЛОМО) и LAMBDA-35 (PerkinElmer) в спектральной области 190–1100 nm.

Спектры ГЛ регистрировали при температуре 310 K с использованием дифракционного монохроматора МСД-1 с ФЭУ-39 в спектральной области 200–550 nm. Спектры ГЛ сканировали с максимально возможной скоростью развертки 20 nm/s с тем, чтобы накопленная доза не превышала 12 Gy .

Интегральные пики ТВ регистрировали с помощью ФЭУ-79 при постоянной скорости нагрева 0.25 K/s в интервале температур 300–605 K под контролем хромель-копелевой термодары. Спектры измеряли в диапазоне 250–450 nm (свечение Pr³⁺ и собственные дефекты в матрице) на МСД-1 со скоростью развертки 20 nm/s в непрерывном режиме. За время сканирования спектра (10 s) температура вырастала на 2.5 K, что меньше, чем полуширина пика ТВ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения α (cm^{-1}) номинально чистого монокристалла LuAG до (кривая 1) и после облучения флюенсом быстрых нейтронов 10^{17} cm^{-2} (кривая 2) [12], для которой проведено разложение на гауссианы, как показано на рис. 2. Различаются три полосы (G1–G3) с максимумами при 2.17 (570), 2.7 (458) и 3.2 eV (387 nm) и FWHM (полная ширина на полувысоте) 0.48, 0.75 и 0.80 eV соответственно. Полосы ОП 250, 295 и 390 nm совпадают с приведенными данными в [15–17] для YAG. Полоса 458 nm появляется также при ^{60}Co γ -облучении, поэтому отнесена к примесным центрам Cr⁴⁺ [11].

Поскольку полоса при 570 nm не появляется после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^4 \text{ Gy}$ в [1,10,11] и даже 10^6 Gy [12], но наводится флюенсами больше 10^{16} cm^{-2} , она была приписана кислородной вакансии вблизи примеси, замещающей катион [12]. По аналогии с YAG нейтронно-индуцированные центры окраски в LuAG связаны с дефектами смещения в кислородной и алюминиевой подрешетках, которые образуют энергетические уровни в запрещенной зоне для локализации электронов и дырок, освобождение которых может привести к испусканию света, т.е. к термическому обесцвечиванию наведенных центров окраски.

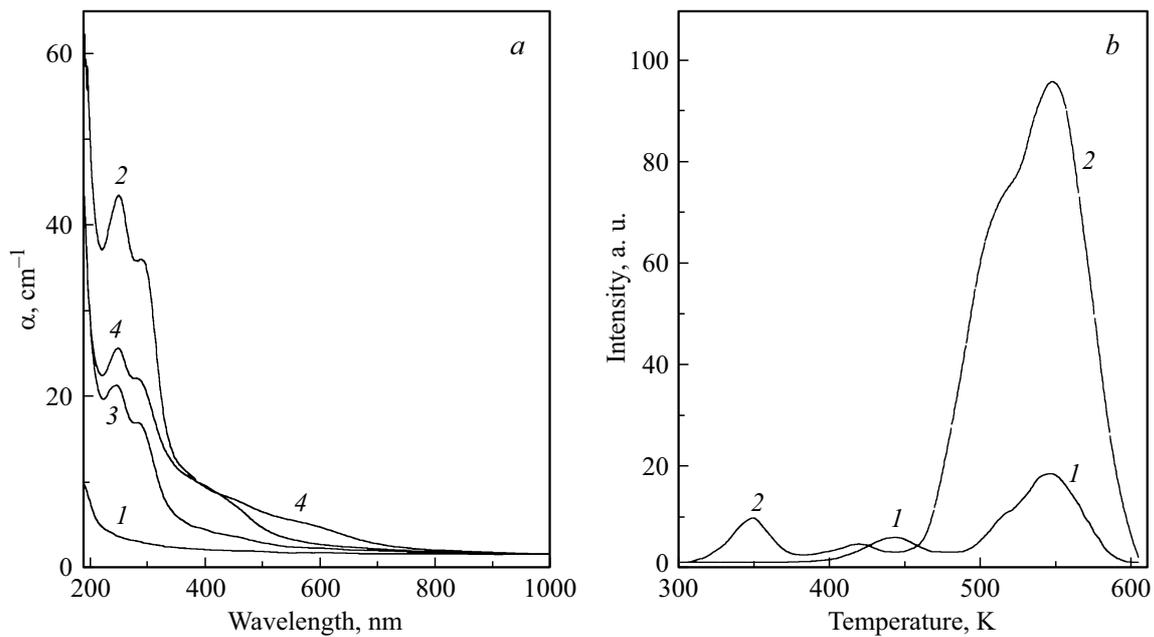


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла LuAG (*a*): необлученный (1), облучен флюенсом быстрых нейтронов 10^{17} cm^{-2} (2), нагревание до 605 K при измерении ТВ (3), последующее облучение дозой 10^3 Gy (4). Кривые ТВ LuAG (*b*): после флюенса нейтронов 10^{17} cm^{-2} (1), после γ -облучения дозой 10^3 Gy (2).

Для проверки термического освобождения ловушек в кристалле LuAG, облученном флюенсом быстрых нейтронов 10^{17} cm^{-2} , были измерены кривые ТВ в интервале температур от 300 до 605 K (рис. 1, *b*, кривая 1). Здесь видны пики ТВ в области 445, 515 и 545 K. Для образца, облученного только ^{60}Co γ -квантами дозой 10^3 Gy пик 445 K не виден (рис. 1, *b*, кривая 2), что подтверждается и в [11,18]. Это можно связать с созданием дополнительного локального уровня, ответственного за ТВ в области 445 K. Кроме того, интенсивности пиков ТВ 515 и 545 K в LuAG, облученном в реакторе,

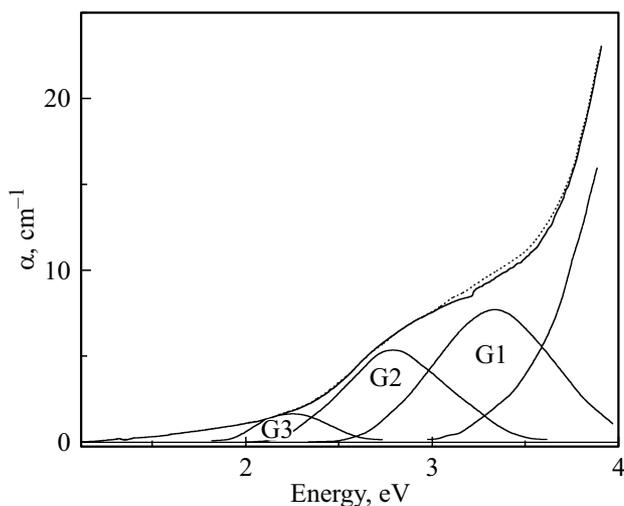


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла LuAG после флюенса нейтронов 10^{17} cm^{-2} (сплошная кривая), его гауссовы составляющие (G1, G2, G3) и их сумма (пунктирная).

приблизительно в 5 раз меньше, чем тех же пиков при облучении только ^{60}Co γ -квантами. Причины этого связаны с приобретением сильной окраски (300–400 nm) образца LuAG после нейтрон-гамма-облучения в реакторе (рис. 1, *a*, кривая 2). После измерений ТВ в интервале температур 300–605 K в образце, облученном флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} , в спектре ОП наблюдается $\sim 50\%$ снижение максимумов полос ОП 250 (*F*), 295 (*O*⁻) и 390 (*F*⁺) nm, идентифицированных в [12], а полоса 570 nm практически не наблюдается (рис. 1, *a*, кривая 3). Это можно связать с термическим освобождением зарядов из ловушек и рекомбинацией их с носителями противоположного знака на других центрах, которые вызывают пики ТВ (рис. 1, *b*, кривая 1). При этом сами дефекты, генерированные нейтронами, на которых возможна локализация заряда, могут остаться. Тогда при последующем облучении этого образца ^{60}Co γ -квантами должны заполняться носителями центры окраски, аналогичные наблюдаемым после облучения быстрыми нейтронами в сопровождении гамма-потока (рис. 1, *a*, кривая 2). Для этого облученный флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} и нагретый до 605 K (при измерении ТВ) образец далее облучался ^{60}Co - γ -квантами дозой 10^3 Gy . В результате в спектре ОП (рис. 1, *a*, кривая 4) наблюдались рост поглощения в полосах 250 и 298 nm, восстановление до предыдущего значения полос 387 и 458 nm и рост полосы 570 nm по (кривая 2).

Так что эффект γ -облучения — зарядка как существующих ловушек (ростовые дефекты) [10,11], так и генерированных нейтронным облучением дефектов (кривая 4). В этом случае усиление полосы 570 nm, по-видимому,

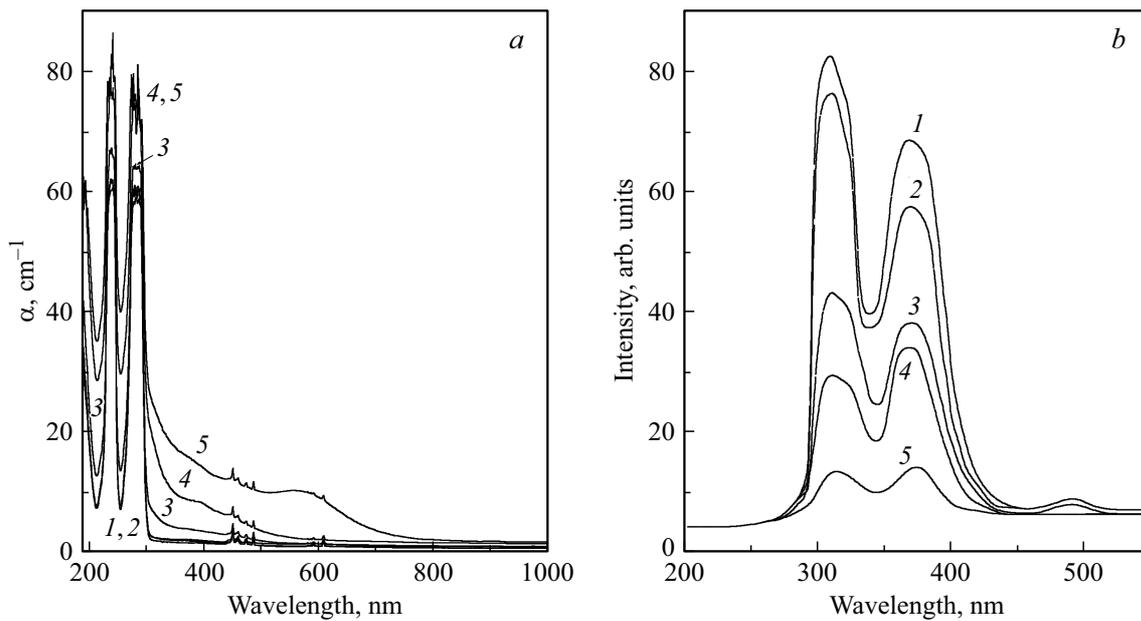


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции, индуцированной ^{60}Co γ -источником (b) кристалла LuAG:Pr: исходный (1), после облучения флюенсами быстрых нейтронов 10^{15} (2), 10^{16} (3), $5 \cdot 10^{16}$ (4) и 10^{17} cm^{-2} (5).

связано с тем, что при длительном хранении (в течение 6 лет) после облучения в реакторе связанные с этой полосой дефекты могли частично высвободить заряд (опустошались). Все это позволяет предположить, что дефект, ответственный за полосу 570 nm, связан с неконтролируемыми примесными катионами $\text{V}_\text{O}(\text{C}_\text{доп})$, имеющими неглубокий уровень захвата (первыми освобождающимися заряд).

Для определения вклада активаторного центра Pr^{3+} аналогичные исследования были проведены и с монокристаллами LuAG:Pr до и после облучения быстрыми нейтронами. Монокристалл LuAG:Pr является быстродействующим сцинтилляционным материалом с активаторным свечением Pr^{3+} в полосах 310, 325 и 375 nm, связанных с $d \rightarrow f$ -переходами [8,9,19].

В отличие от нашей предыдущей работы [12] проведены облучения четырьмя флюенсами быстрых нейтронов в интервале $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, чтобы детально определить кинетику генерации дефектов и соответствующих изменений спектров поглощения и ГЛ. В результате будет определен флюенс нейтронов, при котором наведенные центры окраски снизят интенсивность активаторного свечения в ГЛ.

На рис. 3, а приведены спектры ОП образцов LuAG:Pr до и после облучения быстрыми нейтронами. В спектрах ОП исходного (кривая 1) и облученного флюенсом нейтронов 10^{15} cm^{-2} (кривая 2) образцов наблюдаются известные полосы иона Pr^{3+} в области 240 и 285 nm $4f \rightarrow 5d$ -переходов и мультиплетные полосы 450–490 и 580–610 nm $4f \rightarrow 4f$ -переходов. С ростом флюенса нейтронов до 10^{16} (кривая 3) и $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (кривая 4) коэффициент поглощения для полос 240 и 285 nm растет. Для этих полос при облучении флюенсом

$\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (кривые 4 и 5) значение коэффициента поглощения $\alpha \approx 70 - 75 \text{ cm}^{-1}$ (при толщине образца 0.1 cm) достигает предела измерения прибора на пропускание.

Это увеличение, по-видимому, связано с сильным перекрытием с полосами 250 и 298 nm, наблюдаемыми в номинально чистых LuAG, интенсивность ОП которых с увеличением флюенса нейтронов также увеличивается [12].

В видимой области спектра интенсивность полосы ОП 387 nm (F^+), наблюдаемой при флюенсе нейтронов $\geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, и широкой полосы 570 nm — при флюенсах $\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 3, а, кривые 3–5) растет, как и в чистом образце LuAG [12]. Спектр ОП LuAG:Pr после воздействия флюенсом быстрых нейтронов 10^{17} cm^{-2} (рис. 3, а, кривая 5) был разложен на 3 гауссиана (G1–G3), как показано на рис. 4, и их спектры имеют максимумы при 2.16 (573), 2.7 (458) и 3.2 eV (387 nm) и FWHM (полная ширина на полувысоте) 0.49, 0.75 и 0.80 eV соответственно.

Сравнение спектров гауссова разложения на рис. 2 и 4 показывает их сходство и подтверждает принадлежность к собственным дефектам в подрешетках O и Al.

Интересно, что оба образца при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ окрашивались желто-коричневым цветом, который усиливался при 10^{17} cm^{-2} , как в кристалле YAG до $4.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [16] и в YAG:Pr, дополнительно легированном ионами Mg^{2+} после термической обработки 1200°C в воздухе [20]. Окрашивание желто-коричневым цветом с характерным поглощением в интервале 300–600 nm связывается с зарядопереносным переходом Pr^{4+} (переход из кислородного лиганда к Pr^{4+}) в матрице LuAG, дополнительно легированной

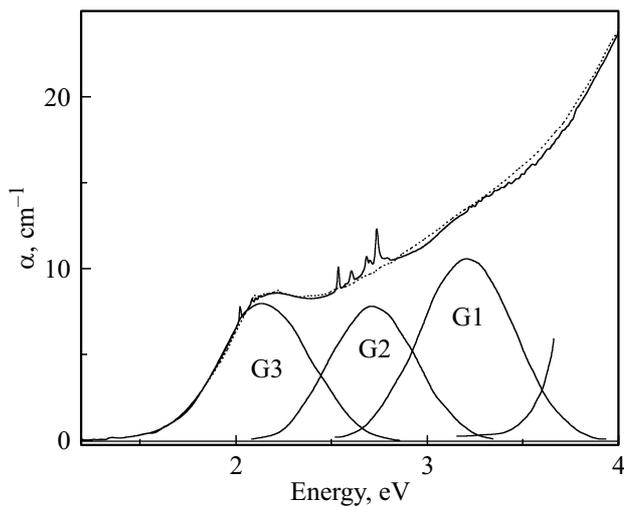


Рис. 4. Спектр поглощения кристалла LuAG:Pr после флюенса нейтронов 10^{17} cm^{-2} (сплошная кривая), его гауссовы составляющие (G1, G2, G3) и их сумма (пунктир).

Mg^{2+} и отожженной на воздухе: керамика в интервале $700\text{--}1500^\circ\text{C}$ [21] и монокристалл при 1200°C [22]. По мнению авторов [22], термический отжиг в воздухе вызывает окисление Pr^{3+} до его Pr^{4+} -состояния (поглощение в области $300\text{--}600 \text{ nm}$), в то же время дополнительное легирование Mg^{2+} повышает его стабильность из-за компенсации заряда двухвалентного Mg^{2+} с помощью Pr^{4+} .

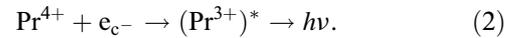
Из данных на рис. 1, *a* и 3, *a* можно заметить, что независимо от присутствия иона Pr^{3+} в кристалле LuAG нейтронное облучение флюенсом $> 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ вызывает желто-коричневое окрашивание и появление полос ОП 387 nm F^+ -центра и 573 nm , т.е. действительно они обусловлены структурными дефектами смещения в подрешетках кислорода и алюминия, как предполагалось выше. Из этого следует, что именно эти центры, наведенные нейтронами, захватывают электроны из зоны проводимости и стабилизируют Pr^{4+} -состояние. Но в таком случае уменьшится активаторное свечение при рекомбинации.

При возбуждении ^{60}Co γ -квантами исходного образца LuAG:Pr при 310 K в спектре ГЛ наблюдаются полосы свечения активатора Pr^{3+} 310 , 325 и 375 nm (рис. 3, *b*, кривая 1). Энергия рекомбинации генерированных электрон-дырочных пар соответствует межзонному переходу $E_g = 8.13 \text{ eV}$ ($\sim 152 \text{ nm}$) [23]. Свечение в LuAG:Pr, связанное с $5d \rightarrow 4f$ -переходами активатора ниже 4 eV , также возбуждается α -частицами ^{241}Am [24] и рентгеновским излучением [22,25].

При возбуждении ионизирующими ^{60}Co гамма-квантами ионы Pr^{3+} действуют как ловушки для дырок, захваченных из валентной зоны:



Когда электрон захватывается из зоны проводимости и переходит из возбужденного состояния в основное $4f$ -состояние, ион $(\text{Pr}^{3+})^*$ испускает квант:



Этот механизм эффективен, если не происходит прямая рекомбинация электронов и дырок или их захват другими дефектами. Обычно в монокристаллах YAG и LuAG полосы свечения 250 nm (экситона) и 335 nm (антиузельного центра Lu_{Al} , Al^{3+} в узле замещен изовалентным Lu^{3+} , рекомбинация дырок с электроном, захваченным в Lu_{Al}), согласно [26,27], эффективно возбуждаются при 80 и 200 K соответственно.

Как видно из рис. 3, *b*, при флюенсах быстрых нейтронов $\geq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ интенсивности полос ГЛ 310 , 325 и 375 nm при 310 K сильно уменьшаются (кривые 3–5). Возможно, это связано с тем, что увеличивающаяся концентрация наведенных дефектов конкурирует с центрами Pr^{3+} в процессе захвата носителей заряда и тем самым препятствует передаче энергии Pr^{3+} для возбуждения его люминесценции. Возможна также частичная реабсорбция люминесценции активатора Pr^{3+} нейтронно-индуцированными центрами окраски в спектральном диапазоне $300\text{--}400 \text{ nm}$ (рис. 1, *a*, кривая 2 и рис. 3, *a*, кривые 3–5).

Для изучения влияния нейтронно-наведенных центров окраски в видимой области (полосы 390 и 570 nm) проведены последовательные измерения спектров ОП LuAG:Pr после облучения флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} , а затем после нагрева до 605 K (после снятия ТВ) (рис. 5, *a*). При этом на интегральной кривой ТВ LuAG:Pr, облученного флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} наблюдаются пики при 445 , 515 и 545 K (рис. 5, *b*) (здесь усиление в 2 раза выше, чем в LuAG на рис. 1, *b*, кривая 1), которые совпадают с пиками ТВ номинально чистого LuAG (рис. 1, *b*). Экспериментальная кривая ТВ (рис. 5, *b*) анализировалась с использованием модели кинетики первого порядка в [28] и с помощью программного обеспечения GlowFit, которое подгоняет расчетную кривую, состоящую из пиков, используя метод наименьших квадратов Левенберга–Марквардта [29]. Рисунок 5, *b* показывает также результаты разложения экспериментальной кривой ТВ на компоненты, для которых определены интенсивности и положения пиков (T_m), которые составляют 444.2 , 468.1 , 520.1 и 545.5 K , и глубины ловушек (энергии активации E_t). Используя значения T_m и E_t в известном уравнении в [28], вычислены частотные факторы s (s^{-1}), приведенные в таблице.

После нагрева до 605 K при снятии ТВ облученного флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} образца LuAG:Pr в его спектре ОП (рис. 5, *a*, кривая 3) наблюдалось следующее: интенсивности полос 240 и 285 nm не меняются, интенсивность полосы 390 nm F^+ -центра так же, как в чистом LuAG, снижается на $\sim 50\%$, а полоса 573 nm $\text{V}_0(\text{C}_{\text{прим}})$ -центра практически исчезает. Наблюдаемое в

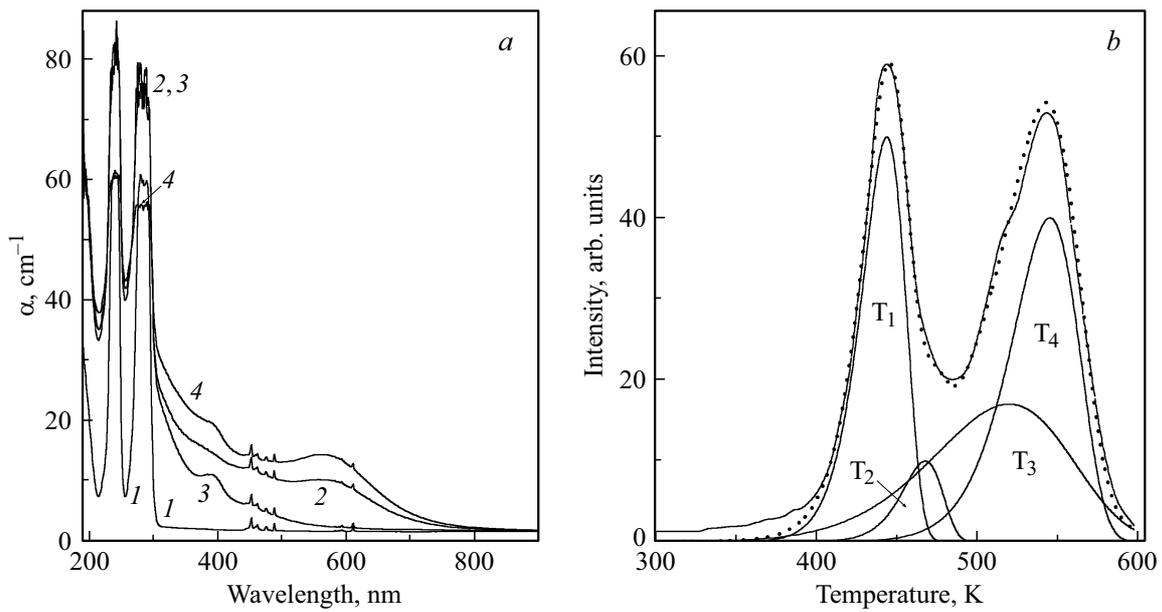


Рис. 5. Спектры поглощения кристаллов LuAG: Pr (a): исходный (1), последовательные воздействия флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} (2), нагревом до 605 К при измерении ТВ (3), γ -облучения дозой 10^3 Gy (4). Кривые ТВ LuAG:Pr (b): исходный образец после флюенса нейтронов 10^{17} cm^{-2} (сплошная кривая), его составляющие T_1 , T_2 , T_3 и T_4 и их сумма (пунктир).

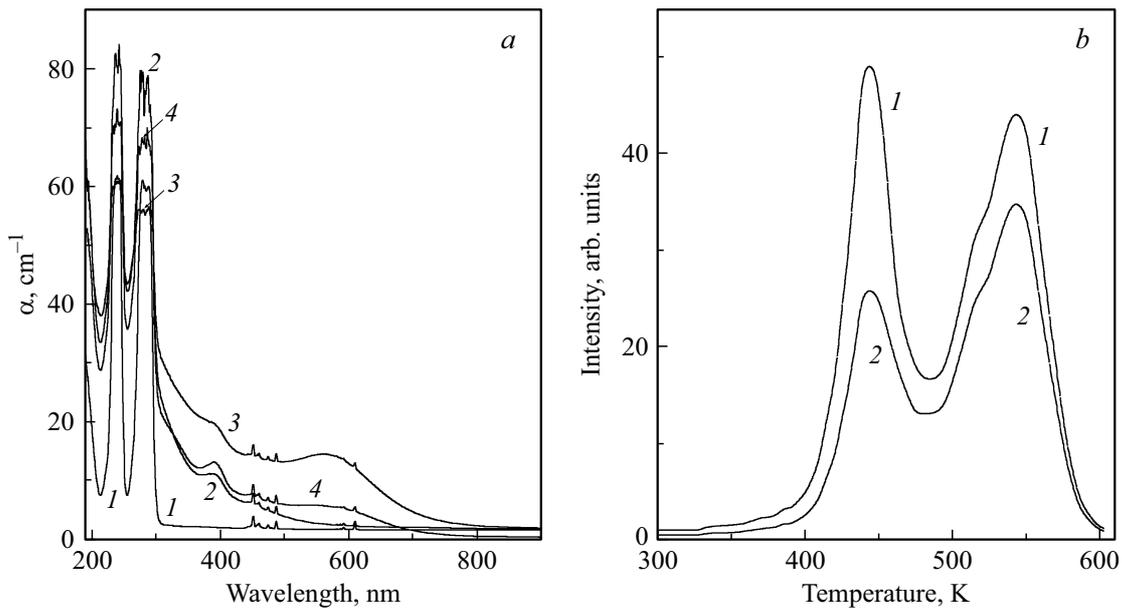


Рис. 6. Спектры поглощения монокристалла LuAG:Pr (a): исходный (1), последовательные воздействия: флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} и нагрев до 605 К при измерении ТВ (2), γ -облучение дозой 10^3 Gy (3), освещение светом с длиной волны 580 nm (4). Кривые ТВ монокристалла LuAG:Pr (b): облучение флюенсом нейтронов 10^{17} cm^{-2} , а затем ^{60}Co γ -облучение дозой 10^3 Gy (1), освещение светом с длиной волны 580 nm (2).

последних двух случаях можно охарактеризовать тем, что при энергиях активации 1.21, 1.41, 1.65 и 1.73 eV электроны, освобожденные из ловушек (центров окраски) рекомбинируют с дырочными Pr^{4+} -центрами излучательно. Об этом свидетельствовал измеренный отдельно спектральный состав пиков ТВ 445 и 545 К, где наблюдались аналогичные со спектром ГЛ (рис. 3, b) полосы

свечения 310 и 370 nm, связанные с $5d-4f$ -переходами возбужденного состояния (Pr^{3+})*. При последующем облучении образцов γ -квантами дозой 10^3 Gy наблюдается уменьшение интенсивностей полос ОП 240 и 285 nm, связанных с Pr^{3+} (рис. 5, a, кривая 4), а также увеличение интенсивности полос 387, 458 и 573 nm по сравнению со случаем до нагрева (кривая 2). Это

Положения максимума пиков T_m , энергия активации E_t и частотные факторы s

Peak	T_m , K	E_t , eV	s , s ⁻¹
1	444.2	1.21	$1.56 \cdot 10^{11}$
2	468.1	1.41	$4 \cdot 10^{11}$
3	520.1	1.65	$2.3 \cdot 10^{13}$
4	545.5	1.73	$1.4 \cdot 10^{14}$

можно объяснить тем, что генерированные быстрыми нейтронами дефекты F^+ и $V_O(C_{dop})$ при нагреве до 605 К сохраняются, так же как в номинально чистом LuAG. При последующем воздействии γ -квантами образованные электроны захватываются на этих индуцированных дефектах, что приводит к росту полос ОП 387 nm F^+ -центра и 573 nm $V_O(C_{dop})$ -центра (кривая 4). При этом часть дырок, согласно процессу (1), захватывается Pr^{3+} с образованием дырочного Pr^{4+} -центра, приводя к ослаблению полос 240 и 285 nm Pr^{3+} -центра (кривая 4) и усилению полос 458 и 605 nm дырочных Cr^{4+} -центров [11]. Следует отметить, что полосы ОП 387 и 573 nm при дополнительном γ -облучении дозой 10^3 Gy после высокотемпературного отжига при ≥ 873 K на воздухе (при выдержке 30 min) облученных быстрыми нейтронами кристаллов LuAG и LuAG:Pr не появляются, в то время как остаются полосы 458 и 605 nm, относящиеся к центрам Cr^{4+} . Следовательно, при температуре ≥ 873 K междуузельный кислород диффундирует до анионной вакансии и залечивает ее.

Далее изучали оптическое обесцвечивание нейтронно-наведенных полос ОП для определения зарядового состояния центра (полоса 573 nm) как конкурента свечению Pr^{3+} .

На рис. 6, а приведены спектры ОП исходного образца LuAG:Pr (кривая 1), после облучения флюенсом нейтронов 10^{17} cm⁻² и нагревания до 605 K (кривая 2), после последующего γ -облучения дозой 10^3 Gy (кривая 3), далее после воздействия света на длине волны 580 nm (кривая 4). Видно, что после предыдущих процедур подсветки на длине волны 580 nm происходит рост интенсивности полос ОП 240 и 285 nm и снижение интенсивности полос 387 и 573 nm. За 60 min подсветки интенсивность полосы 387 nm снижается на 35%, а полосы 573 nm — на 60%. Можно добавить, что для LuAG и LuAG:Pr после подсветки на длине волны 400 nm (120 min) полосы ОП 387 и 573 nm ослаблялись на $\sim 10\%$. Подсветка на длине волны 250 nm кристалла LuAG, облученного флюенсом 10^{17} cm⁻², приводила к незначительному (3–5%) изменению поглощения на линии 250 nm, но это, по-видимому, было связано с недостаточной интенсивностью ультрафиолетового света. Наблюдаемые рост интенсивности полос ОП 240 и 285 nm (переход $4f-5d$ Pr^{3+}) и снижение интенсивности полос 387 nm F^+ -центра и 573 nm $V_O(C_{dop})$ -центра при подсветке на линии 580 nm (рис. 6, а, кривая 4)

можно интерпретировать как освобождение электронов из ловушек (центров окраски) с рекомбинацией с Pr^{4+} -центрами и образованием Pr^{3+} . Фотообесцвечивание на длине волны 580 nm освобождает электроны только с ловушек. Тогда изменение концентрации этих наведенных центров окраски должно наблюдаться и в измерениях ТВ, результаты которых соответственно показали снижение интенсивности пика ТВ 444.2 K на $\sim 50\%$, а интенсивности пиков 520.1 и 545.5 K на 22% (рис. 6, б, кривая 2) по сравнению с до подсвеченным состоянием (рис. 6, б, кривая 1). Этот результат свидетельствует об участии кислородных вакансий около катионной, но не редкоземельной примеси $V_O(C_{dop})$, как ловушек электронов в рекомбинационном процессе ТВ с дырочным Pr^{4+} .

Заключение

Таким образом, вышеприведенные результаты по изучению оптических спектров LuAG:Pr облученного флюенсом нейтронов 10^{17} cm⁻², термического обесцвечивания до 605 K, последующего γ -облучения и фотоподсветки в наведенной полосе 573 nm свидетельствуют о переносе электрона от наведенного $V_O(C_{dop})$ -центра к дырочному Pr^{4+} , который переходит в возбужденное состояние $(Pr^{3+})^*$, а потом в основное состояние с излучением. В случае высокодозного (для суперколлайдера) облучения нейтронами локализация электронов на наведенных дефектах F^+ и $V_O(C_{dop})$ и дырок на активаторных Pr^{4+} -центрах приведет к снижению световыхода, связанного с активаторным свечением Pr^{3+} , и появлению длительной компоненты в рекомбинационном процессе. В результате облучения быстрыми нейтронами до флюенса 10^{17} cm⁻² независимо от присутствия активатора Pr образуются центры окраски с полосами 390 nm (F^+ -центр) и 570 nm ($V_O(C_{dop})$ -центр), а также появляются пики ТВ при 444.1, 468.2, 520.1 и 545.5 K с энергиями активации 1.21, 1.41, 1.65 и 1.73 eV. После только γ -облучения пик ТВ 444.1 K не наблюдается, что свидетельствует об образовании дополнительного локального уровня в запрещенной зоне при воздействии нейтронов.

Уменьшение интенсивности полос ГЛ активаторного Pr^{3+} -центра с ростом флюенса быстрых нейтронов $\geq 10^{15}$ cm⁻² можно объяснить следующим образом:

- с одной стороны, возможна реабсорбция свечения Pr^{3+} в спектральной области 300–400 nm центрами окраски (дырочными O^- и электронными F^+), концентрация которых растет с ростом флюенса нейтронов;
- с другой стороны, данные по дополнительному облучению γ -квантами после нагрева до 605 K нейтронно-облученного образца приводят к предположению о захвате дырки Pr^{3+} -центром с образованием дырочного Pr^{4+} -центра, вследствие чего снижается концентрация Pr^{3+} -центров и увеличивается концентрация электронных F^+ - и $V_O(C_{dop})$ -центров.

После фотоподсветки на длине волны 580 nm уменьшение интенсивности полосы ОП 573 nm, пика ТВ 444.1 К и увеличение интенсивности полос ОП 240 и 285 nm Pr^{3+} -центра можно трактовать как рекомбинацию части освобожденных из $\text{V}_\text{O}(\text{C}_{\text{dop}})$ -центра электронов с Pr^{4+} -центром с образованием Pr^{3+} . То есть нейтронно-индуцированный электронный центр, с одной стороны, становится конкурентом люминесцентному Pr^{3+} -центру в захвате электронов, а с другой стороны, приводит к стабильности Pr^{4+} -центра, отвечающего за медленный отклик сцинтиллятора.

Полученные результаты дают полезную информацию для определения радиационной стабильности окна оптической прозрачности и центров рекомбинационной люминесценции, так как ионизованные γ -облучением ростовые примесные и матричные дефекты, а также дефекты смещения кислорода быстрыми нейтронами обуславливают уменьшение светового выхода и увеличение амплитуды послесвечения [1,10–12].

Благодарности

Авторы благодарят А.Ф. Ракова и К. Камада за предоставленные образы и участие в обсуждении результатов работы.

финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетной темы по Программе НИР ИЯФ АН РУз. Приложение 1 к Постановлению Президента РУз ПП-4526 от 21.11.2019.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Nikl M., Mihokova E., Laguta V., Pejchal J., Vaccaro S., Vedda A. // Proc. SPIE. 2007. V. 6586. P. 6586OE-1–13.
- [2] Nikl M., Yoshikawa A. // Adv. Opt. Mater. 2015. V. 3. P. 1–19.
- [3] Zhu R.-Y., J. // China Univ. Metrol. 2014. V. 25. P. 107.
- [4] Auffray E., Fedorov A., Dormenev V., Houžvička J., Korjik M., Lucchini M.T., Mechinsky V., Ochesanu S. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. A. 2016. doi 10.1016/j.nima.2016.09.037
- [5] Bilki B. CMS Forward Calorimeters Phase II Upgrade // J. Physics: Conference Series. 2015. V. 587(1). P. 012014. doi 10.1088/1742-6596/587/1/012014
- [6] Lecoq P. // J. Physics: Conference Series. 2009. V. 160. P. 012016. doi 10.1088/1742-6596/160/1/012016
- [7] Pauwels K., Dujardin C., Gundacker S., Lebbou K., Lecoq P., Lucchini M., Moretti F., Petrosyan A.G., Xu X., Auffray E. // Published by IOP Publishing for Sissa Medialab. 2013. doi 10.1088/1748-0221/8/09/P09019
- [8] Nikl M., Ogino H., Krasnikov A., Beitlerova A., Yoshikawa A., Fukuda T. // Appl. Res. 2005. V. 202(1). P. R4.
- [9] Ogino H., Yoshikawa A., Nikl M., Kamada K., Fukuda T. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 292. P. 239. doi 10.1016/j.jcrysgro.2006.04.021
- [10] Derdzyan M.V., Ovanesyan K.L., Petrosyan A.G., Belsky A., Dujardin C., Pedrini C., Auffray E., Lecoq P., Lucchini M., Pauwels K. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 361. P. 212.
- [11] Исламов А.Х., Ибрагимова Э.М., Хайитов И.А., Вильданов Р.Р., Амонов М.З. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 1. С. 46; Islamov A.Kh., Ibragimova E.M., Khayitov I.A., Vil'danov R.R., Amonov M.Z. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 1. P. 49. doi 10.1134/S0030400X18070147
- [12] Islamov A.Kh., Ibragimova E.M., Khayitov I.A., Vil'danov R.R., Kudratov Kh.N. // Opt. Mater. 2019. V. 96. P. 109344. doi 10.1016/j.optmat.2019.109344
- [13] Islamov A.Kh., Salikhbaev U.S., Ibragimova E.M., Nuritdinov I., Fayzullaev B.S., Vukolov Yu.K., Orlovskiy I. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 443. P. 393. doi 10.1016/j.jnucmat.2013.07.027
- [14] Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Рига: Зинатне, 1974. С. 412.
- [15] Вахидов Ш.А., Ибрагимова Э.М., Каупов Б., Тавшунский Г.А., Юсупов А.А. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах. Ташкент: ФАН, 1977. С. 152.
- [16] Izerroukena M., Meftah A., Nekkab M. // J. Lumin. 2007. V. 127. P. 696.
- [17] Izerroukena M., Meftah A., Berkani S. // Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Res. 2014. V. 326. P. 9. doi 10.1016/j.nimb.2013.08.069
- [18] Shen Y., Feng X., Shi Y., Vedda A., Moretti F., Hu Ch., Liu Sh., Pan Y., Kou H., Wu L. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 3715.
- [19] Iwashita T., Miyabayashi K. // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2010. P. 278.
- [20] Pawlak D., Frukacz Z., Mierczyk Z., Suchocki A., Zachara J. // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 275. P. 361.
- [21] Hu Z., Cao M., Chen H., Shi Y., Kou H., Xie T., Wu L., Pan Y., Feng X., Vedda A., Beitlerova A., Nikl M., Li J. // Opt. Mater. 2017. V. 72. P. 201.
- [22] Pejchal J., Buryi M., Babin V., Prusa P., Beitlerova A., Barta J., Havlak L., Kamada K., Yoshikawa A., Laguta V., Nikl M. // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 277.
- [23] Zorenko Yu., Gorbenko V., Voloshinovskii A., Stryganyuk G., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D., Nikl M., Blazek K. // Phys. Stat. Sol. (a). 2005. V. 202. N 6. P. 1113.
- [24] Yanagida T., Sato M., Kamada K., Fujimoto Y., Yokota Y., Yoshikawa A., Chani V. // Opt. Mater. 2011. V. 33. P. 413.
- [25] Ogino H., Yoshikawa A., Nikl M., Krasnikov A., Kamada K., Fukuda T. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 335.
- [26] Zorenko Yu., Voloshinovskii A., Savchyn V., Voznyak T., Nikl M., Nejezchleb K., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D. // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. V. 244. N 6. P. 2180.
- [27] Исламов А.Х., Нуритдинов И., Хайитов И.А., Хайитбоев И.А., Файзуллаев Б.С., Эсанов З.У., Эшбеков А.А. // Неорган. матер. 2016. Т. 52. № 5. С. 1; Islamov A.Kh., Nuritdinov I., Khayitov I.A., Khayitboev I.A., Fayzullaev B.S., Esanov Z.U., Eshbekov A.A. // Inorganic Mater. 2016. V. 52. N 5. P. 490. doi 10.1134/S002016851605006X
- [28] Kitis G., Gomez-Ros J.M., Tuyn J.W.N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2636.
- [29] Puchalska M., Bilski P. // Radiation Measurements. 2006. V. 41. P. 659.