

**СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНОФОРОВ
НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Л. С. Матецкая, Л. А. Лисицына

Научный руководитель: проф. доктор физ.-мат. наук Л.А. Лисицына Томский государственный
архитектурно-строительный университет Россия, Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: lysinda_m@mail.ru

SCINTILLATION CHARACTERISTICS OF LUMINOPHORES ON BASIS OF METAL FLUORIDES

L. S. Matetskaya, L. A. Lisitsyna

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L. A. Lisitsyna

Tomsk State University of Architecture and Building Russia, Tomsk, Solijnaji sq. 2, 634003

E-mail: lysinda_m@mail.ru

***Abstract.** The results of a comparative analysis of photo-and cathodoluminescence of pre-irradiated by an electron beam LiF-MeO phosphors are given and interpreted within the framework of the proposed model.*

Введение. Расширение области применения люминофоров в народном хозяйстве со всей очевидностью свидетельствует об актуальности исследования влияния условий эксплуатации на эмиссионные характеристики люминофоров. К основным требованиям, предъявляемым к люминофорам, помимо высокой конверсионной эффективности, термостойкости, влагостойкости и высокой механической прочности, относятся также химической инертность и высокая радиационная стойкость.

В настоящей работе методами оптической спектрометрии рассмотрена возможность оценки процессов старения в поле ионизирующей радиации, как в объеме, так и на поверхности люминофоров.

Объект и метод исследования. Исследовались люминофоры на основе фторида лития, активированного окислами металлов (Me: W, Ti, или Li). Спектры поглощения (СП) кристаллов LiF-MeO состоят из полос поглощения на 6.2, 7.3, 9 и 10.5 эВ (рис.1), положение которых не зависит от типа окисла, а интенсивность увеличивается с ростом его концентрации. Являясь преобразователями высокоэнергетического излучения в излучение видимого диапазона, кристаллы LiF-MeO обладают высоким световыходом и коротким характеристическим временем затухания свечения в рабочей полосе, величина которого при 300 К равна 40, 120 или 400 мкс в кристаллах LiF, активированных окислами WO₃, TiO₂ или Li₂O, соответственно.

Импульсная катодолуминесценция (КЛ) и импульсная фотолуминесценция (ФЛ) люминофоров LiF-MeO исследовались в спектральном диапазоне 5–1 эВ. Предварительное облучение люминофоров при 300 К осуществлялось на импульсном ускорителе электронов с характеристиками: длительность импульса 10 нс, средняя энергия электронов 250 кэВ ($\gg E_g$), частота следования импульсов $5 \cdot 10^{-2}$ Гц. Диапазон поглощенных люминофором доз 0–10⁵ Гр.

КЛ возбуждалась импульсом электронов. ФЛ возбуждалась импульсом лазерного излучения с энергией кванта 4.66 эВ, длительностью 5 нс и энергией в импульсе 40 мДж.

Результаты исследований и обсуждение. Матрица люминофоров (кристалл LiF) представляет собой нелюминесцирующий широкозонный диэлектрик ($E_g=13.6$ эВ) прозрачный в VUV области.

Спектры КЛ и ФЛ не облученных люминофоров LiF-MeO содержат слабую короткоживущую (20 нс) полосу на 3 эВ неизвестной природы и рабочую полосу, положение максимума которой на 2.65, 2.8 и 3 эВ наблюдается в кристаллах LiF, содержащих катионы-активаторы W^{6+} , Ti^{4+} или Li^{1+} соответственно. Центр свечения (ЦС) рабочей полосы люминофоров состоит из поливалентного катион-активатора, координированного ионами кислорода O^{2-} , число которых определяется зарядовым состоянием активатора и типом дефектов решетки (анионных (V_a) или катионных вакансий (V_c)) в составе ЦС.

Воздействие потока электронов приводит к созданию и накоплению в матрице люминофора центров окраски (ЦО), в частности, F_1 , F_2 и F_3^+ , представляющих собой электрон, локализованный на анионной вакансии (F_1), два электрона в поле двух анионных вакансий (F_2) или в поле трех анионных вакансий (F_3^+). Присутствие ЦО, как показано в [1], приводит к реабсорбции активаторного свечения самой матрицей, и как следствие, к деградации световыхода – основного параметра люминофора.

Как установлено нами, другим результатом радиационного образования ЦО является потеря люминофором прозрачности в UV области спектра из-за присутствия полос поглощения, в частности, полосы на 5,0 эВ (рис.1), принадлежащей F_1 и F_2 ЦО, интенсивность которой растет с увеличением поглощенной дозы. Таким образом, величина коэффициента поглощения k в спектральной области 4–6 эВ исследуемых люминофоров определяется двумя параметрами: концентрацией исходной и радиационной дефектности материала (рис.1, кривые 3 и 4).

В настоящей работе эмиссия люминофоров возбуждалась двумя способами: импульсом электронов, глубина проникновения которых в LiF равна 250 мкм, и импульсом лазерного излучения с энергией кванта 4.66 эВ, глубина проникновения которого в люминофор зависит от дефектности материала. В соответствии с законом Бугера-Ламберта, характеристическая глубина проникновения $d(\lambda)$ монохроматического света в материал равна $d(\lambda) = k^{-1}(\lambda)$, где $k(\lambda)$ - коэффициент поглощения на длине волны λ . В исследуемых нами материалах величина $k(\lambda)$ на длине волны лазерного излучения 266 нм принимала значения в диапазоне $1-100 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от концентрации вводимого окисла и величины поглощенной люминофором дозы, а величина $d(\lambda)$ изменялась в диапазоне 1-0.01 см. Таким образом, в одном и том же люминофоре спектр КЛ отражает свойства ЦС в объеме люминофора, а спектр ФЛ, в зависимости от величины $k(\lambda)$ - свойства ЦС в приповерхностном слое люминофора $d(\lambda)$.

Описанный эффект проявляется в существовании зависимости эмиссионных свойств люминофора от способа возбуждения эмиссии. Во-первых, в одном и том же люминофоре скорость падения световыхода в рабочей полосе люминофора с ростом поглощенной дозы по данным ФЛ и КЛ не совпадают (рис.1, вставка). Во-вторых, одновременно с падением интенсивности рабочей полосы люминофора интенсивность короткоживущей полосы на 3 эВ в спектрах ФЛ увеличивается с ростом дозы, а по данным КЛ - остается неизменной (рис.1, вставка).

В рамках вышеизложенной модели полученные результаты имеют следующее объяснение.

- 1) Совпадение спектров КЛ и ФЛ свидетельствует об отсутствии градиента концентрации рабочих центров по глубине люминофора.
- 2) С ростом дозы различие в скорости деградации световыхода, измеряемое по спектрам ФЛ и КЛ, обусловлено специфическим радиационным изменением свойств поверхности по сравнению с объемом кристалла. Эффект удается фиксировать, благодаря малой глубине проникновения лазерного излучения в облученный люминофор.

3) Отсутствие дозовой зависимости интенсивности эмиссии в полосе на 3 эВ в спектре КЛ говорит о малой доле соответствующих ЦС в объеме возбуждаемого импульсом электронов материала.

4) Наблюдаемое в спектрах ФЛ одновременное падение световыхода в рабочей полосе и увеличение интенсивности полосы на 3 эВ прямо свидетельствует о разрушении рабочих ЦС и создании под действием облучения новых ЦС в приповерхностной области люминофора. Предположительно эмиссия на 3 эВ принадлежит комплексу ($O^{2-}-V_a$), в пользу чего свидетельствуют: содержание кислорода на поверхности облученного кристалла LiF по данным [2], а также появление короткоживущей эмиссии на 3 эВ в результате длительной термической обработки люминофора.

Выводы. 1) В представленной работе дано обоснование возможности использования ФЛ, как одного из методов оптической спектрометрии, для оценки изменения состояния поверхности люминофоров на основе LiF. 2) По результатам сопоставительного анализа спектров ФЛ и КЛ предварительно облученных электронами люминофоров установлено, что одной из причин радиационного падения световыхода является разрушение в приповерхностной области люминофора рабочих ЦС и создание новых ЦС с излучательным переходом на 3 эВ.

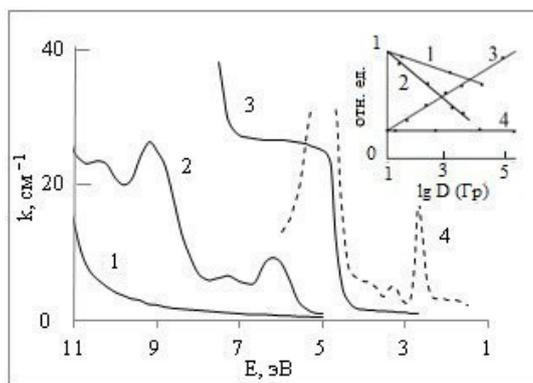


Рис.1. СП кристаллов LiF-WO₃ до облучения (1–3) и после облучения электронами ($D=10^3$ Гр) (4) с содержанием вольфрама: 1 - 0; 2 - 0.01; 3, 4 - 0.3 масс. %. На вставке: дозовая зависимость амплитуды рабочей полосы (1, 2) и полосы на 3 эВ (3, 4) в кристалле LiF-TiO₂ по данным КЛ (1, 4) и ФЛ (2, 3).

Начальные значения амплитуд нормированы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lisitsyna L. A., Suleimen R. N. Degradation of emission parameters in LiF-MeO crystal scintillators // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 168 (2017) 012100 doi:10.1088/1757-899X/168/1/012100.
2. Sarantopoulou E., Varsamis C. P., Kollia Z., Cefalas A. C., Kovaċ J., Kobe S. VUV light induced surface interaction and accelerated diffusion of carbon, silicon, oxygen and other contaminants in LiF crystals. // Applied Surface Science. – 2007. – V. 254. – P. 804–810.