

08.09.11

Выращивание и исследование сцинтилляционных свойств кристаллов BaBrI, активированных ионами самария

© А.А. Шалаев, Р.Ю. Шендрик, А.И. Русаков, Ю.В. Сокольникова, А.С. Мясникова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: alshal@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Кристаллы BaBrI, активированные ионами Sm^{2+} , были выращены методом Бриджмена. Фактическое содержание самария в полученных образцах было установлено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В работе представлены результаты исследования оптических и сцинтилляционных характеристик полученных кристаллов: спектры фотолюминесценции, рентгенолюминесценции и поглощения. Оценен световой выход люминесценции исследуемых образцов.

Ключевые слова: рост кристаллов, щелочноземельные галогениды, самарий, люминесценция, редкоземельные ионы, дефекты.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48561.21ks

1. Введение

Кристаллы щелочноземельных галогенидов, активированные редкоземельными ионами, являются перспективными сцинтилляционными материалами [1]. Для них характерна относительно небольшая ширина запрещенной зоны (4–6 eV), что способствует эффективному образованию электронно-дырочных пар на каждый поглощенный фотон ионизирующего излучения [2]. В следствие этого системы с различными комбинациями щелочноземельных иодидов в качестве решеткообразующих элементов имеют высокие значения световых выхода и хорошее энергетическое разрешение [3]. Чаще всего в качестве активаторов для таких сцинтилляторов выступают двухвалентный европий, а также трехвалентные церий и празеодим с полосами люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (350–600 nm) [4].

Двухвалентный самарий до последнего времени не рассматривался в качестве активатора для сцинтилляционных кристаллов.

В работе [5] показано, что активация ионами S^{2+} кристаллов SrI_2 приводит к $5d-4f$ люминесценции с максимумом свечения на длине волны 753 nm при рентгеновском и УФ возбуждениях. Время жизни возбужденного $5d$ -состояния Sm^{2+} составляет 1.25 μs . При нагреве кристалла время затухания люминесценции увеличивается вследствие процесса самопоглощения. То есть, в этом случае фотоны, испускаемые Sm^{2+} , могут быть повторно поглощены другими ионами Sm^{2+} . Такое поглощение излучения может происходить многократно, увеличивая время затухания люминесценции и световой выход сцинтиллятора. При этом в работе [5] отмечается, что в кристаллах SrI_2 , активированных Sm^{2+} , самопоглощение люминесценции слабее, чем в аналогичных по

размеру кристаллах SrI_2 , активированных Eu^{2+} при тех же концентрациях.

На сегодняшний день практически все коммерческие сцинтилляторы разработаны для регистрации люминесценции фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) с максимумом чувствительности в диапазоне 400–440 nm. Для регистрации люминесценции кристаллов, активированных самарием, необходимы фотоприемники, работающие в видимой и инфракрасной области. Это могут быть полупроводниковые лавинные фотодиоды, с максимумом чувствительности в области 600–800 nm, имеющие намного большую квантовую эффективность (80–90%), чем традиционные ФЭУ (до 35%) [6]. Их использование в итоге будет способствовать разработке нового класса эффективных сцинтилляционных материалов с длинноволновым излучением в красном или ближнем инфракрасном диапазоне.

В работах [7–9] нами были рассмотрены аспекты выращивания кристаллов BaBrI, BaClI, SrBrI и приведены результаты исследования оптических и сцинтилляционных свойств этих кристаллов, активированных ионами европия и церия. При анализе спектров люминесценции, измеренных при рентгеновском возбуждении, были сделаны предположения о возможных механизмах переноса энергии.

Настоящая работа освещает некоторые особенности выращивания кристаллов BaBrI:Sm²⁺. Впервые приводятся результаты исследования оптических свойств полученных кристаллов.

2. Методика эксперимента

Кристаллы BaBrI:Sm²⁺ (рис. 1, а) были выращены из расплава вертикальным методом Бриджмена на мно-

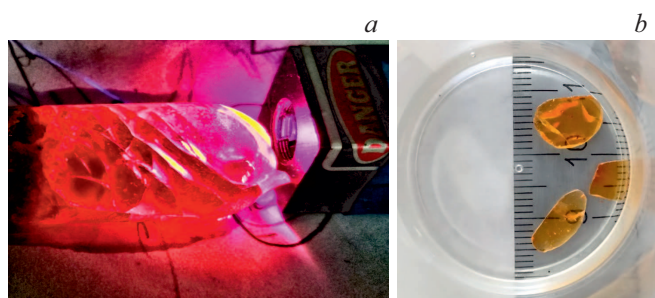


Рис. 1. *a)* кристалл BaBrI:1% Sm²⁺ при облучении лазером с длиной волны $\lambda = 405$ nm; *b)* подготовленные для спектральных исследований образцы кристалла BaBrI:1% Sm²⁺.

гозонной термической установке в вакуумированных кварцевых ампулах. Подробно процедура выращивания кристаллов BaBrI и описание предшествующих ей подготовительных работ изложены в [10]. Исходные соединения BaBr₂–BaI₂ смешивались в молярном соотношении 1:1. Непосредственно в шихту перед началом сушки в качестве активатора вводился SmI₂. Расчетные значения концентраций вводимых добавок самария соответствуют 0.1, 1, 5 и 10% аналита. Для более эффективного удаления воды в шихту добавлялся кристаллический йод в концентрации 1 mol.%, так как при плавлении он образует реакционную атмосферу в ампуле и способствует удалению воды из соединений [11].

Температурный градиент при выращивании кристаллов BaBrI:Sm²⁺ составлял не более 4°C/cm. Наличие низкого градиента позволяет избежать термоупругих напряжений, способствующих дефектообразованию в кристалле. После кристаллизации расплава ампула охлаждалась со скоростью 5–10°C/h для предотвращения растрескиваний и накопления напряжений в кристалле.

Из-за гигроскопичности галоидных материалов извлечение и обработка кристаллов проводились в сухом перчаточном боксе. Для спектральных исследований выпиливались монокристаллические пластинки диаметром 10–15 mm и толщиной 2–3 mm (рис. 1, *b*).

Степень вхождения вводимых добавок примеси Sm в структуру кристаллов BaBrI оценили методом масс-спектрографии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Растворы, полученные растворением кристаллов с последующим отделением бария как основного матричного компонента, были проанализированы на масс-спектрометре высокого разрешения Element 2

Результаты определения содержания Sm в кристаллах BaBrI

Введено в шихту, %	Определено в кристаллах методом ИСП-МС, %
0.1	0.00001
1	0.0084
5	0.034
10	0.095

(Finnigan MAT, Германия). Для построения градуировочной зависимости использовали стандартный раствор CLMS-1 (Spex, США). В качестве внутреннего стандарта добавляли родий, его концентрация в исследуемых растворах составляла 2 ng/ml.

Выполненные измерения показали более низкие уровни содержания Sm в исследуемых образцах по сравнению с расчетными значениями вводимых в них добавок (таблица). Однако при этом с ростом концентрации вводимых добавок наблюдалось увеличение интенсивности сигналов Sm, что может свидетельствовать о потерях аналита в процессе роста кристалла.

Правильность ИСП-МС определений оценили для образца с наибольшей концентрацией добавки Sm сравнением с данными, полученными методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением возбуждающего пучка (РФА ПВО), которые составили 0.1% аналита.

Измерения всех характеристик в кристаллах были выполнены в соответствии с маркировкой расчетных значений вводимых добавок самария, поэтому далее по тексту исследуемые образцы обозначены согласно концентрациям вводимых в шихту примесей, а не реально вошедших в кристалл.

Были проанализированы спектры поглощения, фотолюминесценции и рентгенолюминесценции выращенных кристаллов. Спектры поглощения кристаллов BaBrI:Sm²⁺ измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer). Спектры рентгенолюминесценции и фотолюминесценции регистрировали с помощью системы, состоящей из монохроматора МДР-2 (решетка 600 штрихов/mm) и фотомодуля Hamamatsu 6780-04. Возбуждение фотолюминесценции производили полупроводниковым лазером с длиной волны 405 nm, а рентгенолюминесценции — рентгеновской трубкой, работающей в режиме 50 kV, 0.1 mA.

3. Обсуждение результатов

Выращенные кристаллы BaBrI–Sm²⁺ имеют золотисто-красную окраску (рис. 1, *b*). Это обусловлено тем, что образцы поглощают свет в видимой области спектра. Спектры поглощения кристаллов BaBrI:1% Sm²⁺ и BaBrI:5% Sm²⁺ приведены на рис. 2. Наблюдается пять расщепленных интенсивных полос поглощения в области от 300 до 600 nm, которые соответствуют переходам 4*f*–5*d* в ионах Sm²⁺ с низкосимметричным окружением [12–14].

При возбуждении светом с длинами волн, соответствующими длинам волн пиков поглощения, наблюдается интенсивная люминесценция. Ее спектр приведен на рис. 3. В спектре фотолюминесценции присутствует широкая полоса, обусловленная переходами 5*d*–4*f* в ионе Sm²⁺, а также отчетливо наблюдаются структурированные полосы, отвечающие переходам ⁵D₀ оболочечки 4*f* на уровни основного мультиплетта ⁷F_{*J*} (*J* = 0, 1,

2, 3, 4). Интенсивная полоса в области 740 nm, соответствующая переходу ${}^5D_0-{}^7F_2$, также свидетельствует о низкосимметричном окружении иона двухвалентного самария в данном кристалле. Двухвалентный самарий изоэлектронен иону трехвалентного европия, поэтому по расщеплению полос люминесценции, соответствующих расщеплению ${}^5D_0-{}^7F_J$ переходов, можно сделать вывод о симметрии окружения иона [15]. Исходя из анализа спектра свечения, можно сделать вывод о том, что точечная группа симметрии иона Sm^{2+} в данном кристалле D_{3h} , что соответствует точечной группе ионов Ba^{2+} , которые изовалентно замещают двухвалентный самарий в данном кристалле [7,16].

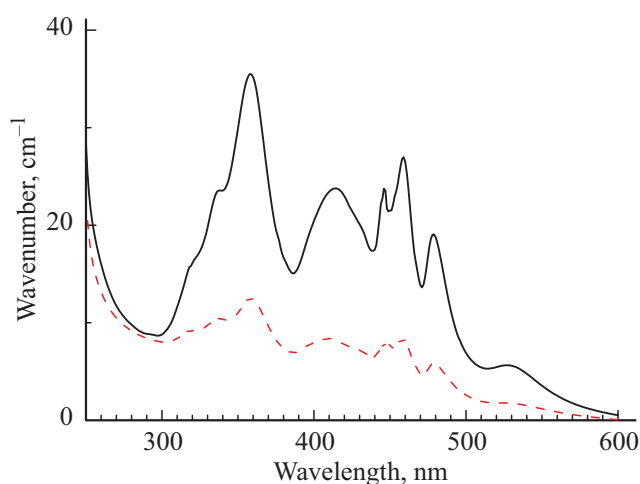


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов $\text{BaBrI}:1\% \text{Sm}^{2+}$ (сплошная линия) и $\text{BaBrI}:5\% \text{Sm}^{2+}$ (штриховая линия).

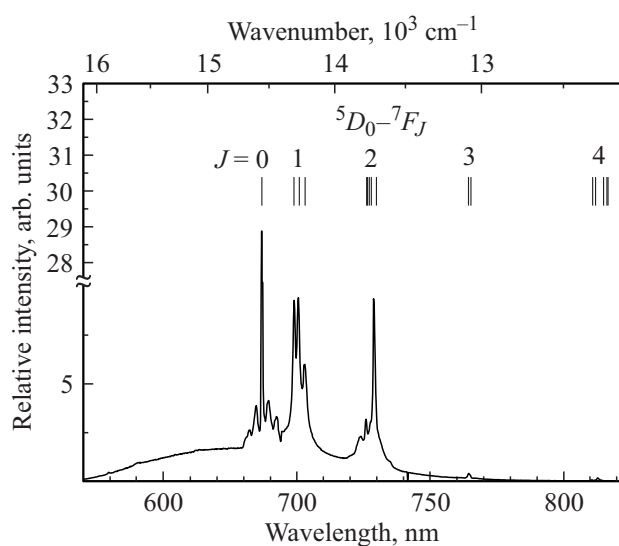


Рис. 3. Спектр люминесценции кристаллов $\text{BaBrI}:1\% \text{Sm}^{2+}$, измеренный при комнатной температуре при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm. Вертикальными линиями показаны $4f-4f$ переходы с 5D_0 на 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) в кристалле BaBr_2 [13].

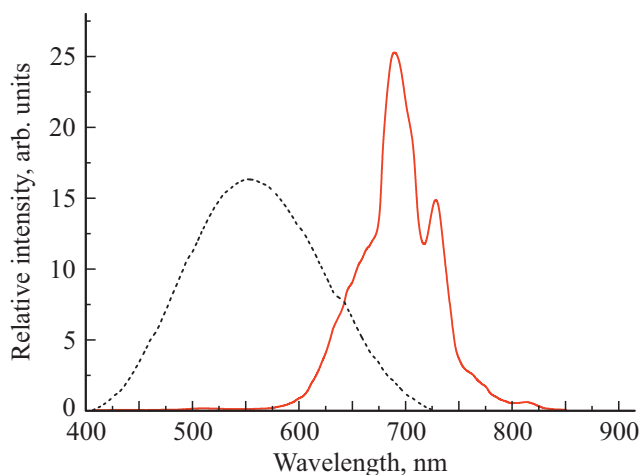


Рис. 4. Спектр люминесценции кристалла $\text{BaBrI}:5\% \text{Sm}^{2+}$ (красная сплошная кривая) при рентгеновском возбуждении в сравнении с кристаллом CsI:Tl (черная пунктирная кривая).

Люминесценция ионов Sm^{2+} также возбуждается рентгеновским излучением. На рис. 4 приведено сравнение рентгенолюминесценции кристаллов $\text{BaBrI}:5\% \text{Sm}^{2+}$ и CsI:Tl . Образцы для измерений были идентичны по толщине и площади поверхности. Интегральная интенсивность рентгенолюминесценции обоих кристаллов почти равнозначна. Таким образом, световой выход кристаллов $\text{BaBrI}:5\% \text{Sm}^{2+}$ близок по величине к световому выходу кристалла CsI:Tl , который составляет около 45 фотонов на KeV. С увеличением концентрации Sm^{2+} в кристаллах BaBrI наблюдается увеличение светового выхода люминесценции как и в случае увеличения концентрации других активаторов в кристаллах BaBrI [9,17]. Таким образом, можно предположить, что кристаллы BaBrI , активированные ионами Sm^{2+} , могут стать перспективным рентгеновским люминофором или сцинтиллятором с полосой свечения в красной области спектра.

4. Заключение

В работе обсуждаются особенности выращивания методом Бриджмена кристаллов BaBrI , активированных ионами Sm^{2+} . Методом ИСП-МС была оценена фактическая концентрация самария, вошедшего в выращенные кристаллы. Полученные результаты показали более низкий уровень содержания самария в кристаллах по сравнению с вводимыми в шихту концентрациями активатора. Несмотря на этот факт в выращенных кристаллах наблюдается высокий световой выход люминесценции и прослеживается явная корреляция между вводимой в шихту концентрацией самария и интенсивностью люминесценции. Установлено, что самарий входит в кристалл в двухвалентном состоянии. При фото- и рентгеновском возбуждении кристаллов наблюдается сильная люминесценция в области 740 nm со световыходом,

сопоставимым со световыходом такого традиционного сцинтиллятора, как $CsI:Tl$. Учитывая, что регистрацию свечения в красной области таких кристаллов возможно осуществлять с помощью полупроводниковых лавинных светодиодов с большей по сравнению с традиционными ФЭУ квантовой эффективностью, можно ожидать, что кристаллы $BaBrI$, активированные ионами Sm^{2+} , могут стать перспективной матрицей для создания высокоэффективных сцинтилляционных детекторов нового класса.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Научного Фонда, грант РНФ 18-72-10085: спектроскопия и оптические свойства полученных кристаллов, определение концентрации европия в кристаллах, анализ полученных результатов. Выращивание кристаллов и измерение спектров рентгенолюминесценции было произведено в рамках государственного задания 0350-2016-0024. Приведенные в работе данные получены на оборудовании ЦКП „Изотопно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

Список литературы

- [1] M. Nikl, A. Yoshikawa. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 463 (2015).
- [2] P. Dorenbos. *IEEE Transact. Nucl. Sci.* **57**, 1162 (2010).
- [3] E. Bourret-Courchesne, G. Bizzari, R. Borade, G. Gundiah, E. Samulon, Z. Yan, S. Derenzo. *J. Cryst. Growth* **352**, 78 (2012).
- [4] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **108**, 301 (2004).
- [5] M.S. Alekhin, R.H.P. Awater, D.A. Biner, K.W. Krämer, J.T.M. de Haas, P. Dorenbos. *J. Lumin.* **167**, 347 (2015).
- [6] W.Wolszczak, K.W. Krämer, P. Dorenbos. *Phys. Status Solidi RRL* **13**, 1 (2019), DOI: 10.1002/pssr.201900158.
- [7] R. Shendrik, A. Shalaev, A. Myasnikova, A. Bogdanov, E. Kaneva, A. Rusakov, A. Vasilkovskiy. *J. Lumin.* **192**, 653 (2017).
- [8] A. Shalaev, R. Shendrik, A. Myasnikova, A. Bogdanov, A. Rusakov, A. Vasilkovskiy. *Opt. Mater.* **79**, 84 (2018).
- [9] Р.Ю. Шендрик, И.И. Ковалев, А.И. Русаков, Ю.В. Сокольникова, А.А. Шалаев. *ФТТ* **61**, 5, 930 (2019).
- [10] А.А. Шалаев, А.И. Русаков, Р.Ю. Шендрик, А.К. Субанков, Ю.В. Сокольникова, А.С. Мясникова. *ФТТ* **61**, 5, 892 (2019).
- [11] R.C. Pastor, A.C. Pastor. *Mater. Res. Bull.* **10**, 117 (1975).
- [12] W. Kaiser, C.G.B. Garrett, D.L. Wood. *Phys. Rev.* **123**, 766 (1961).
- [13] H.V. Lauer Jr., F.K. Fong. *J. Chem. Phys.* **65**, 3108 (1976).
- [14] E.A. Radzhabov. *Opt. Mater.* **85**, 127 (2018).

- [15] D. Sofich, Yu.L. Tushinova, R. Shendrik, B.G. Bazarov, S.G. Dorzhieva, O.D. Chimitova, J.G. Bazarova. *Opt. Mater.* **81**, 71 (2018).
- [16] А.С. Мясникова, А.О. Васильковский, А.И. Богданов, Р.Ю. Шендрик, Е.В. Канева, А.А. Шалаев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **81**, 9, 1205 (2017).
- [17] R. Shendrik, A. Myasnikova, A. Rupasov, A. Shalaev. *Radiat. Meas.* **122**, 17 (2019).

Редактор Е.Ю. Флегонтова