

## Лабораторная работа 4

### Фотостимулированная люминесценция кристаллов BaFBr:Eu

#### Цель работы

1. Ознакомление с механизмом фотостимулированной люминесценции.
2. Получение опыта работы на научной установке.

**Используемое оборудование:** Спектрометр LS55, рентгеновский аппарат.

#### Введение

Ионные кристаллы с добавкой определенных примесей играют важную роль в детектировании высокоэнергетичной радиации. Они преобразуют энергию первичной заряженной частицы или рентгеновского излучения в фотоны видимого или близкого ультрафиолетового диапазона, т.е. они сцинтиллируют. Некоторые кристаллы вдобавок к сцинтилляционной активности запасают некоторую поглощенную энергию в кристаллической структуре. Сохраненная энергия освобождается термической или оптической стимуляцией, которая приводит к свечению в видимом или близком диапазоне энергий. Известные фотостимулируемые фосфоры – щелочные галоиды RbBr(Tl) и CsI(Na), щелочноземельные фторгалоиды BaFX (X = Cl, Br, I), и сульфиды MeS (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) с примесью (Ce, Sm), (Eu, Sm) или Bi (Seggern 1989). В наиболее эффективных запоминающих фосфорах значительная доля поглощенной энергии от ионизирующей частицы запасается на метастабильные уровни называемые “центрами окраски”. Освещение кристалла с предварительно созданными центрами окраски светом определенной длины волны, обычно в красной области, переводит электроны в зону проводимости. После рекомбинации с дырочными центрами энергия передается активатору и происходит испускание света характерного для активатора.

Материал BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, обладающий способностью к фотостимулированной люминесценцией, используется в качестве нового запоминающего детектора рентгеновского излучения. Он впервые был предложен в 1985 году. В настоящее время он широко используется для изготовления запоминающих рентгеновских экранов в медицине биологии и физике (Iwabuchi 1994). В медицине использование запоминающих экранов из BaFBr:Eu позволяет примерно в 100 раз уменьшить лучевую нагрузку на

пациента при рентгеновской диагностике. Фторбромид бария с примесью европия является важным запоминающим люминофором, в котором созданное рентгеновским излучением изображение стабильно в темноте при комнатной температуре. Его динамический диапазон для образования изображения превышает пять десятичных порядков, что значительно превосходит параметры обычных рентгеновских пленок и является очень важным для применения в медицине, кристаллографии и биохимии. Для считывания люминофор стимулируется оптически, часто светом He-Ne лазера (632,8 нм), что приводит к свечению европия при 390 нм. До сих пор механизмы запоминания и считывания не поняты, тормозя увеличение эффективности люминофора и оставляя нераскрытой фундаментальную проблему взаимодействия дефектов в запоминающих люминофорах. Принципиально ясно, что электронные и дырочные ловушки вовлечены в процесс, первые представляют собой F центры либо в подрешетке фтора, либо брома. Есть разные точки зрения на природу дырочных центров и механизм создания F центров. Неясно также, почему вещества  $BaFX:RE$  (где X-галогид, а RE-редкоземельный ион) являются столь эффективными запоминающими люминофорами.

$BaFBr:Eu^{2+}$  имеет структуру матлокита ( $PbFCl$ ), где слои ионов фтора и двойные слои ионов брома разделены слоями ионов бария, а ионы европия случайным образом замещают ионы бария. Когда этот материал облучается ионизирующей радиацией, электроны возбуждаются в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Свободные электроны захватываются анионными вакансиями (вакансиями фтора и брома), образуя  $F(F^-)$  и  $F(Br^-)$  центры. Анионные вакансии обусловлены наличием примеси кислорода. Первая модель фотостимулированной рекомбинации запасенного заряда, предложенная Takahashi с сотрудниками, включает перенос электрона с F центра в зону проводимости, миграцию его к положительно заряженному иону  $Eu^{3+}$  и последующую излучательную рекомбинацию. Позднее von Seggern с сотрудниками (Thoms M. 1991) предположил, что свечение возникает когда электроны из возбужденного состояния  $F(Br^-)$  центра туннелируют на соседнюю дырку, которая связана с ионом европия в так называемый фотостимулируемый люминесцентный комплекс (photostimulable luminescence complex). Впоследствии было показано, что фотостимулированная люминесценция сопровождается проводимостью (Iwabuchi 1994), но только при малых дозах облучения (Yi Dong 1995). Кроме того, на интенсивность фотостимулированной люминесценции влияют диффузионные процессы (A. Harrison 1996).

Исследованиями спин-спинового взаимодействия между ионами европия  $\text{Eu}^{2+}$ , кислорода  $\text{O}^-$  и  $\text{F}$  центрами доказано, что в кристаллах  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  эти центры пространственно коррелированы друг с другом, а не распределены статистически. Предполагается, что пространственная корреляция не является жестко заданной, но допускает определенные статистические вариации. По всей видимости, среди созданных радиацией  $\text{F}$ , дырочных и европиевых центров достаточно много “тройных конфигураций” чтобы сделать возможной фотостимулированную люминесценцию без термической активации электрона в зону проводимости.

Известные фирмы Fuji и Kodak разработали экраны для рентгеновского изображения на приведенных выше принципах. В этих экранах запоминающий слой нанесен на подложку в виде порошка.

Общая схема процесса взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллами сводится к следующему. Ионизирующая частица или квант, попадая в кристалл, генерирует в конечном итоге низкоэнергетичные электронные возбуждения: электронно-дырочные пары и экситоны. Электроны и дырки могут захватываться примесными дефектами. Экситоны могут безизлучательно распадаться с рождением первичных дефектов –  $\text{F}$  и  $\text{H}$  центров. При фотостимуляции электроны высвобождаются из ловушек и попадают в зону проводимости. Энергия рекомбинации свободного электрона с захваченной дыркой может передаваться активатору и вызывать его свечение. Весь процесс целесообразно разбить на три этапа: генерационный, рекомбинационный и внутрицентральной.

**Генерационный этап** (т.е. генерация низкоэнергетичных электронных возбуждений в кристаллической решетке) включает в себя процессы размена энергии, начинающиеся с попадания в кристалл ионизирующей частицы (рентгеновского фотона) и заканчивающиеся созданием термализованных электронов, дырок и экситонов. Процессы, протекающие на генерационном этапе, определяют такую фундаментальную характеристику радиационных процессов, как средняя энергия создания одной электронно-дырочной пары.

При прохождении через кристалл частицы или кванта, в результате ионизации атомов или ионов, создаются быстрые электроны. Пока энергия быстрых электронов превосходит энергию ионизации внутренних оболочек атомов кристалла, основным каналом потерь энергии для них является кулоновское столкновение с электронами внутренних оболочек, приводящее к ионизации – этим определяются, так называемые, ионизационные потери.

Такое лавинное размножение электронов продолжается до тех пор, пока энергия электронов в лавине не падает ниже потенциала ионизации внутренних оболочек атомов решетки, и длится примерно  $10^{-13}$  с.

После этого характер процесса меняется. Быстрые электроны, сталкиваясь с электронами валентной зоны, отдают последним часть своей энергии, перебрасывая их в зону проводимости. Образовавшиеся при этом быстрые электроны и дырки, в свою очередь возбуждают вторичные частицы, и процесс лавинообразного размножения свободных электронов и дырок продолжается.

Когда энергия электрона падает ниже порогового значения  $E_i$ , единственным доступным для него каналом потерь энергии остается термализация в результате взаимодействия с фононами (квантами колебаний решетки небольшой энергии). Длительность генерационного этапа не превышает  $10^{-10}$  с.

### Рекомбинационный этап

Общую схему переходов для простого случая фотостимулированной люминесценции можно представить следующим рисунком.

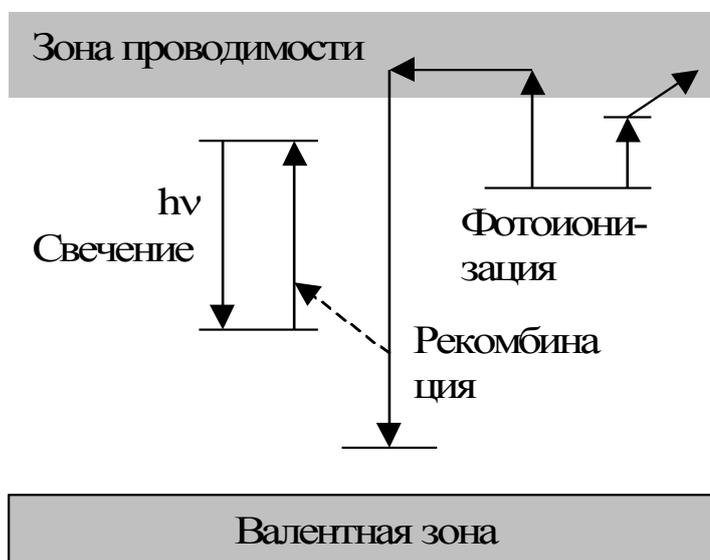


Рис. 1. Схема переходов фотостимулированной люминесценции

Свет может переводить электроны из ловушек как непосредственно в зону проводимости (фотоионизация – левая вертикальная стрелка), так и переводить электроны на возбужденный уровень расположенный немного ниже дна зоны проводимости (фотоионизация – правая стрелка). На последнем этапе электрон переводится в зону проводимости термическим

возбуждением. Такое возбуждение центров захвата, приводящее к их ионизации, называется фототермическим. Очевидно, вероятность фототермического возбуждения сильно зависит от температуры, тогда как вероятность прямого возбуждения в зону проводимости не зависит от температуры. Электрон, попав в зону проводимости, достигает дырочного центра. При рекомбинации электрона и дырки выделяется энергия, которая может передаваться соседнему активатору, переводя его в возбужденное состояние.

### **Внутрицентровый этап**

Заключительным этапом является излучательный переход центра в основное состояние. Центрами свечения могут служить различные примесные и структурные дефекты.

Для некоторых центров свечения в области не слишком высоких температур выход люминесценции при внутрицентровом возбуждении близок к единице. Эффективными активаторными центрами являются так называемые ртутеподобные ионы (с внешней электронной конфигурацией  $s^2$ ), редкоземельные ионы (с электронной конфигурацией  $f^n$ ).

**Таблица 1.** Полосы свечения ртутеподобных ионов в кристалле KCl в эВ

<b>Ион</b>	<b>Максимумы полос свечения, эВ</b>
In <sup>+</sup>	4.10, 2.94
Tl <sup>+</sup>	5.05, 4.05
Ge <sup>2+</sup>	5.20, 2.40
Sn <sup>2+</sup>	4.45, 2.70
Pb <sup>2+</sup>	4.70, 3.55
Ag <sup>2+</sup>	5.47, 4.42

Ионы редких земель имеют оптические переходы в  $4f$  внешней электронной оболочке. Число возможных орбитальных моментов равно  $2l+1$ . Для  $s, p, d, f$  орбиталей моменты равны 0,1,2,3. Поэтому всего  $f$  орбиталей  $2 \cdot 3 + 1 = 7$  (семь).

**Таблица 2.** Электронная конфигурация для  $\text{Re}^{3+}$  и наблюдаемая валентность

Ион	Название	Электронная конфигурация для трехзарядного состояния	Наблюдаемая валентность
Ce	Церий	$4f^1$	3, 4
Pr	Празеодим	$4f^2$	3, 4
Nd	Неодим	$4f^3$	3
Pm	Прометий	$4f^4$	3
Sm	Самарий	$4f^5$	2, 3
Eu	Европий	$4f^6$	2, 3
Gd	Гадолиний	$4f^7$	3
Tb	Тербий	$4f^8$	3, 4
Dy	Диспрозий	$4f^9$	3
Ho	Гольмий	$4f^{10}$	3
Er	Эрбий	$4f^{11}$	3
Tm	Туллий	$4f^{12}$	3
Yb	Иттербий	$4f^{13}$	2, 3

Примесь Eu входит в кристаллы фторгаллоидов бария в двухвалентном состоянии. Ионы  $\text{Eu}^{2+}$  имеют электронную конфигурацию  $4f^7$ . За счет обменного взаимодействия спины всех электронов в основном состоянии направлены параллельно. Поэтому согласно принципу Паули электроны занимают разные орбитали (с разными проекциями на выделенную ось Z {3, 2, 1, 0, -1, -2, -3}). Для того, чтобы два электрона не оказались на одной орбитали необходима параллельность их спинов. Поэтому, наименьшему энергетическому состоянию соответствует состояние, при котором все семь электронов находятся на разных  $f$  орбиталях с параллельными спинами. Суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю и терм – S. Суммарный спин всех семи параллельных электронов равен  $7 \cdot 1/2 = 7/2$ . Число

возможных ориентаций полного спинового момента (мультиплетность состояния) равно  $2 \cdot 7/2 + 1 = 8$ . Полный момент основного состояния равен сумме полного спинового и орбитального моментов  $7/2 + 0 = 7/2$ . Итак, терм основного состояния запишется как  ${}^8S_{7/2}$  (рис. 2).

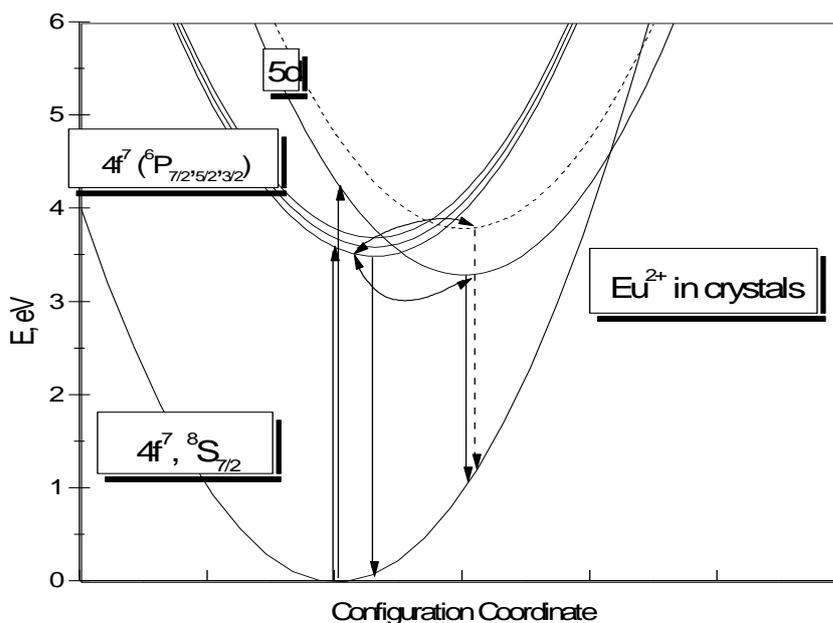


Рис. 2. Энергетическая структура уровней  $\text{Eu}^{2+}$  в кристалле

Установлено, что как основной уровень иона  $\text{Eu}^{2+}$  так и возбужденные уровни  $4f^7$ ,  $4f^65d^1$  расположены в запрещенной зоне. Переходы  $4f^7 - 4f^65d^1$  (далее просто  $f - d$ ) разрешены правилами отбора для электродипольных переходов, и в основном они определяют спектр поглощения. Переходы  $4f^7 - 4f^7$  (далее просто  $f - f$ ) запрещены правилами отбора для электродипольных переходов и разрешены для магнитодипольных, и поэтому имеют малую интенсивность (сила осциллятора  $\sim 10^{-7}$ ). Они проявляются как гребенка на низкоэнергетическом склоне полосы поглощения соответствующей  $4f-5d$  переходам.

После перехода в возбужденное состояние ион европия как бы слегка распухает. Причем увеличение размеров иона больше для  $5d$  состояний чем для  $4f$ , с ростом главного квантового числа растет и протяженность электронных волновых функций. Ионы окружающие, возбужденный европий, слегка расходятся (релаксируют), что понижает полную энергию возбужденного состояния. На рис. 2 этот процесс показан в зависимости от конфигурационной координаты – усредненного расстояния от европия до

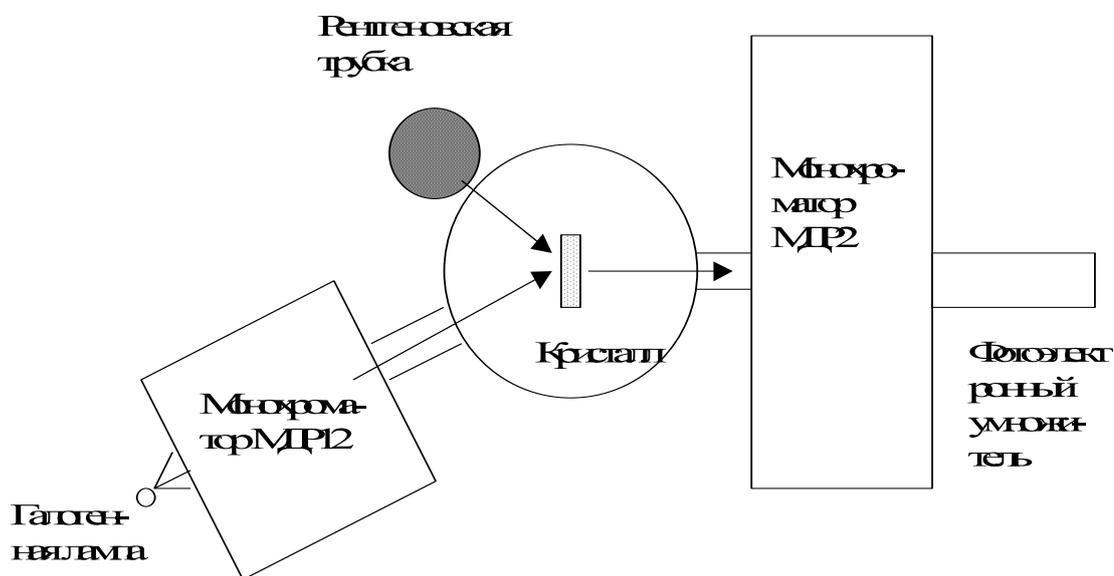
соседних ионов фтора и брома для BaFBr. В кристаллах BaFBr энергия релаксированного возбужденного  $4f^65d$  состояния оказывается ниже, чем энергия  $4f^7$  низшего возбужденного состояния. Поэтому в спектре свечения наблюдаются разрешенные электродипольные  $d-f$  переходы с временем затухания флуоресценции 0,8 мкс. В кристаллах BaFCl наиминимум по энергии оказываются  $4f^7$  состояния и в спектре свечения наблюдаются магнитодипольные переходы  $f-f$  переходы с временем затухания флуоресценции около миллисекунды.

Доказано, что основными фотостимулируемыми центрами в люминофорах BaFBr:Eu<sup>2+</sup> является F(Br) центры. F(Br) представляют собой вакансию брома, захватившую электрон. Центры имеют две полосы поглощения (и соответственно возбуждения) с энергиями 2,15 эВ и 2,4 эВ. Переходы 2,15 эВ ориентированы перпендикулярно главной оси кристалла, а переходы 2,4 эВ ориентированы параллельно главной оптической оси C.

### Блок-схема установки

На рис. 3 представлена принципиальная блок-схема экспериментальной установки

Рис. 3. Блок-схема экспериментальной научной установки



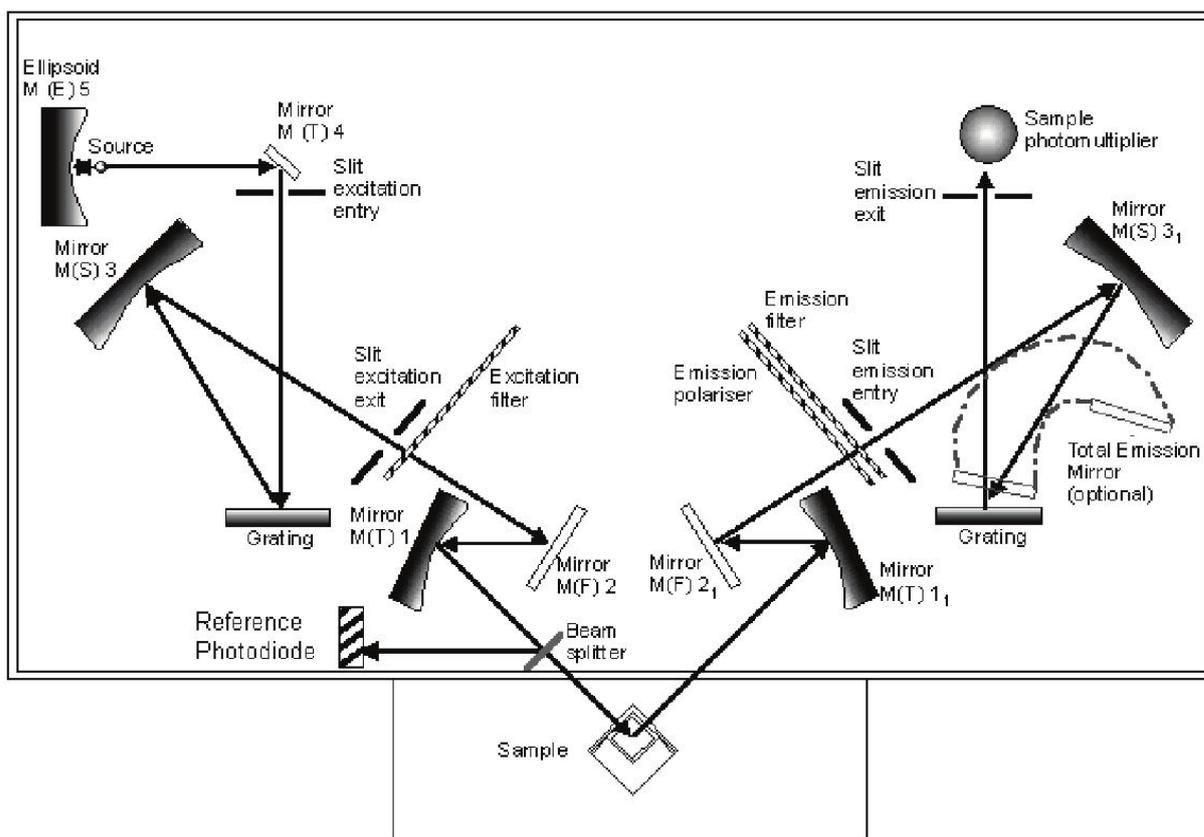


Рис. 4. Оптическая схема спектрометра LS55 фирмы Perkin-Elmer.

### Порядок выполнения работы

1. Включить спектрометр LS55.
2. Установить кристалл на держателе для облучения рентгеновским излучением.
3. Открыть подачу воды для охлаждения рентгеновской трубки. Включить напряжение на рентгеновской трубке, увеличить напряжение до 30 кВ., увеличить ток трубки до 5 мА.
4. Проверить нет ли открытых окон в криостате, в которые может выходить рентгеновское излучение. Включить дозиметр и проверить защиту рентгеновской трубки, убедиться в отсутствии рентгеновского излучения вокруг криостата.
5. Облучить кристалл от 1 до 5 минут. Выключить рентгеновскую трубку.

6. Измерить спектры фотостимуляции на спектрометре LS55.

### **Контрольные вопросы**

1. Как наблюдается фотостимулированная люминесценция? Сформулируйте в наиболее общем виде процессы, приводящие к появлению фотостимулированной люминесценции.

2. Каковы основные преимущества ВаFBr:Eu как фотостимулируемого люминофора? На каких длинах волн происходит возбуждение люминофора и регистрация его свечения? Какие дефекты возбуждаются и светятся?

3. Опишите общую схему взаимодействия ионизирующего излучения с люминофором. Генерационный, рекомбинационный и внутрицентральной этапы.

4. Опишите общую схему возбуждения и свечения ионов европия в кристалле.

5. Какие дефекты проявляются на измеренных спектрах возбуждения фотостимулированной люминесценции кристаллов ВаFBr:Eu<sup>2+</sup>?

### **Рекомендуемая литература**

1. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Зинатне, Рига, 1979.
2. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллических веществ. В двух частях. Иркутск, 1974 и 1977.
3. [http://en.wikipedia.org/wiki/Photostimulated\\_luminescence](http://en.wikipedia.org/wiki/Photostimulated_luminescence)