

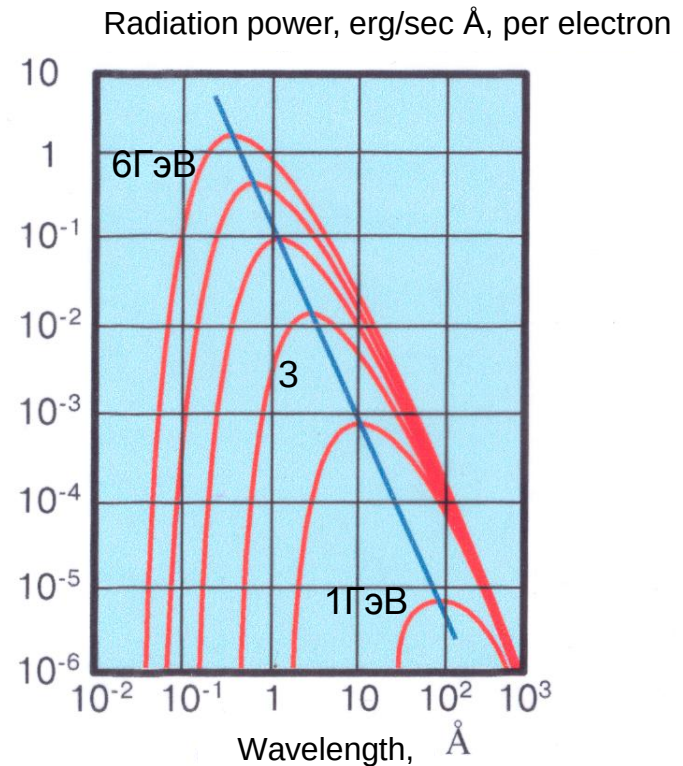
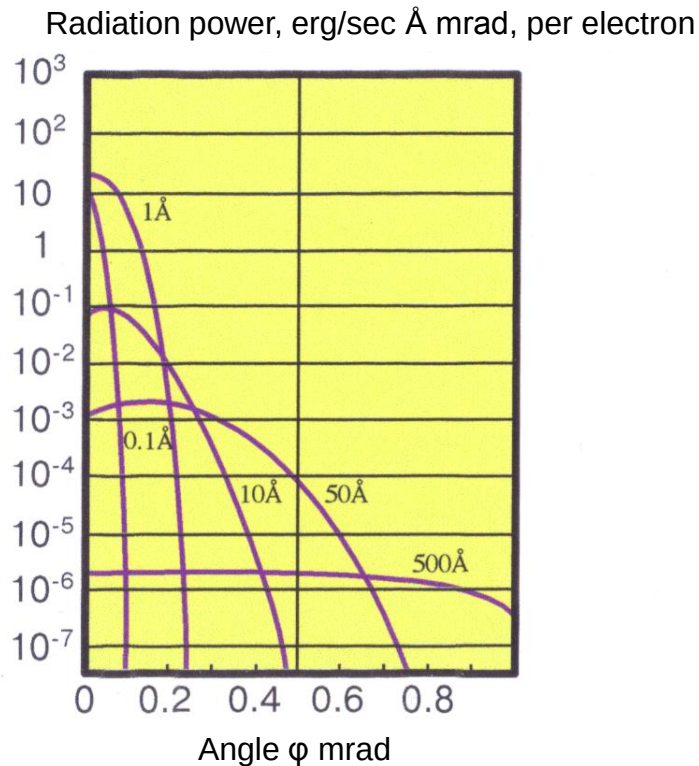
Синхротронное излучение в исследовании сцинтилляторов

В.В.Михайлин

Физический факультет и НИИЯФ Московского
государственного университета им. М.В.Ломоносова



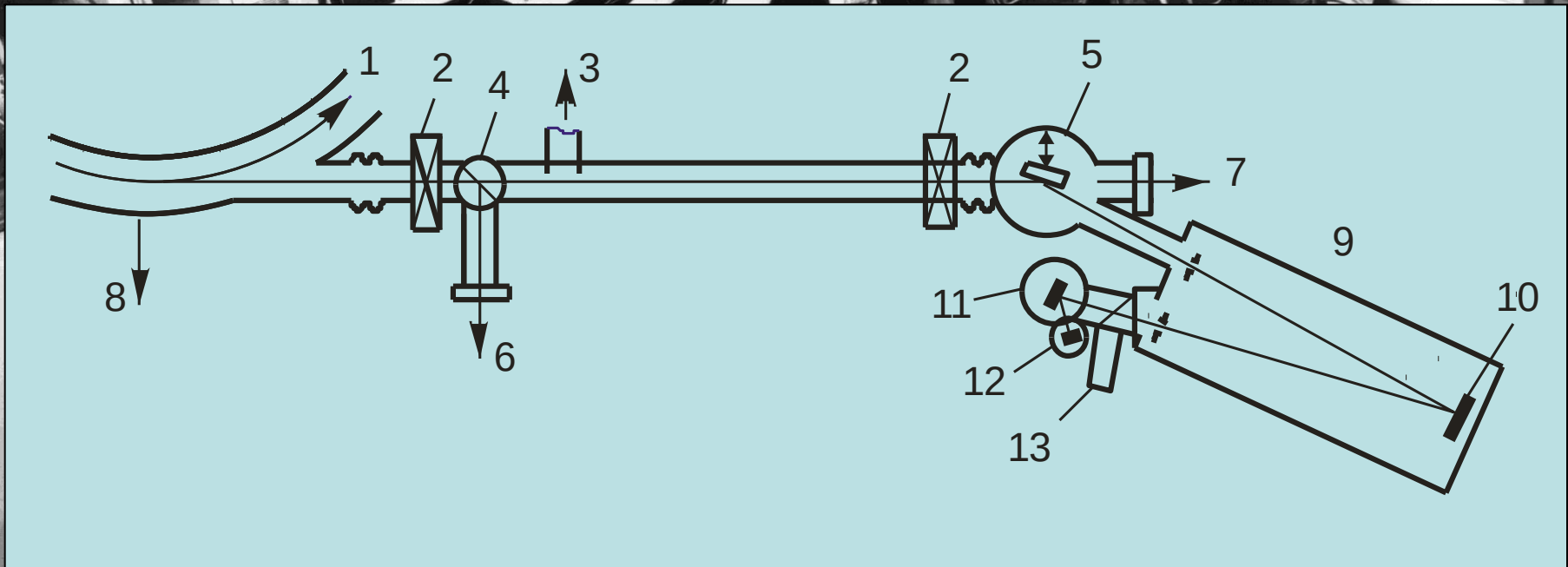
Свойства синхротронного излучения: спектральные и угловые



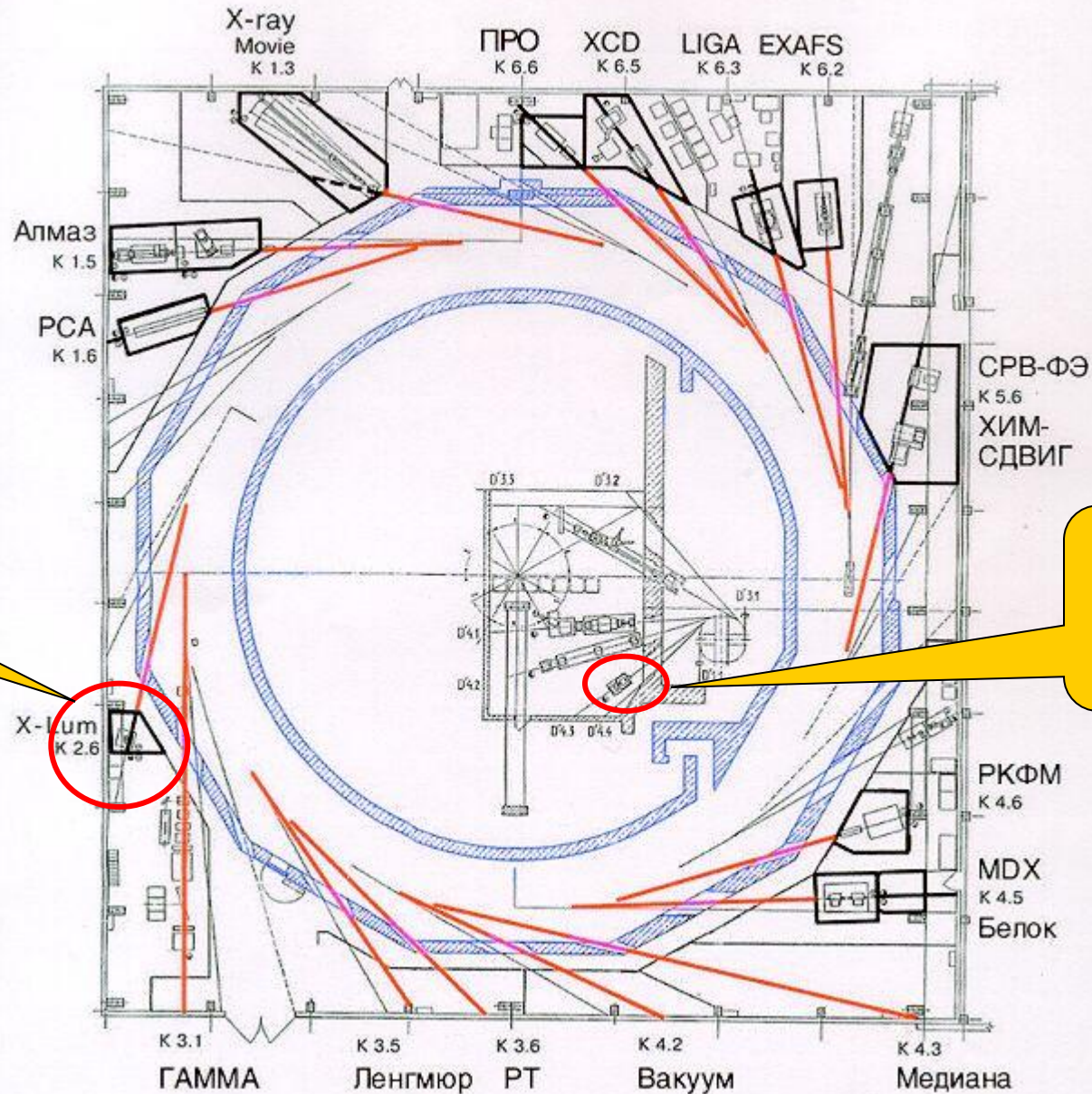
ФИАН, С-60, Москва



ФИАН, С-60, Москва



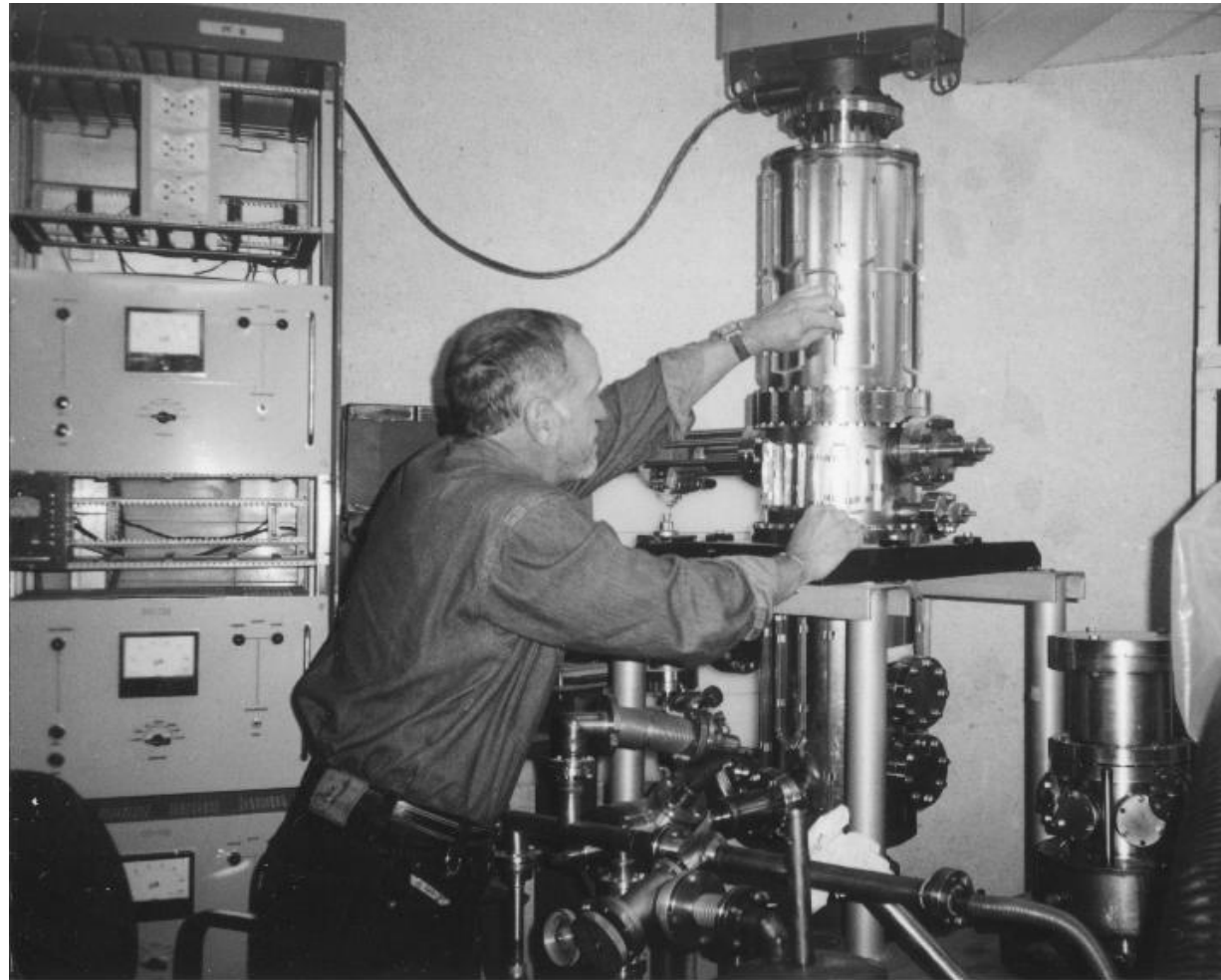
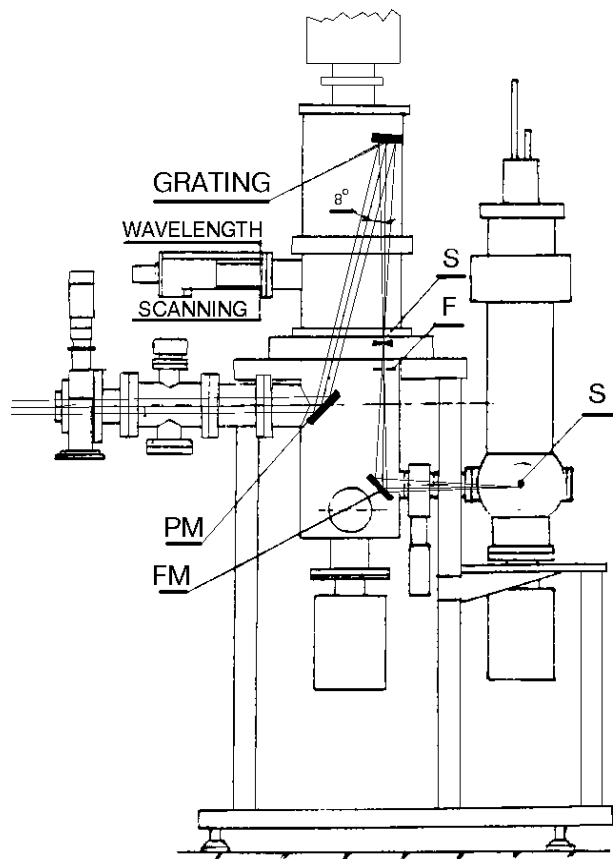
Siberia-2 and Siberia-1 (RNC “Kurchatov Institute”)



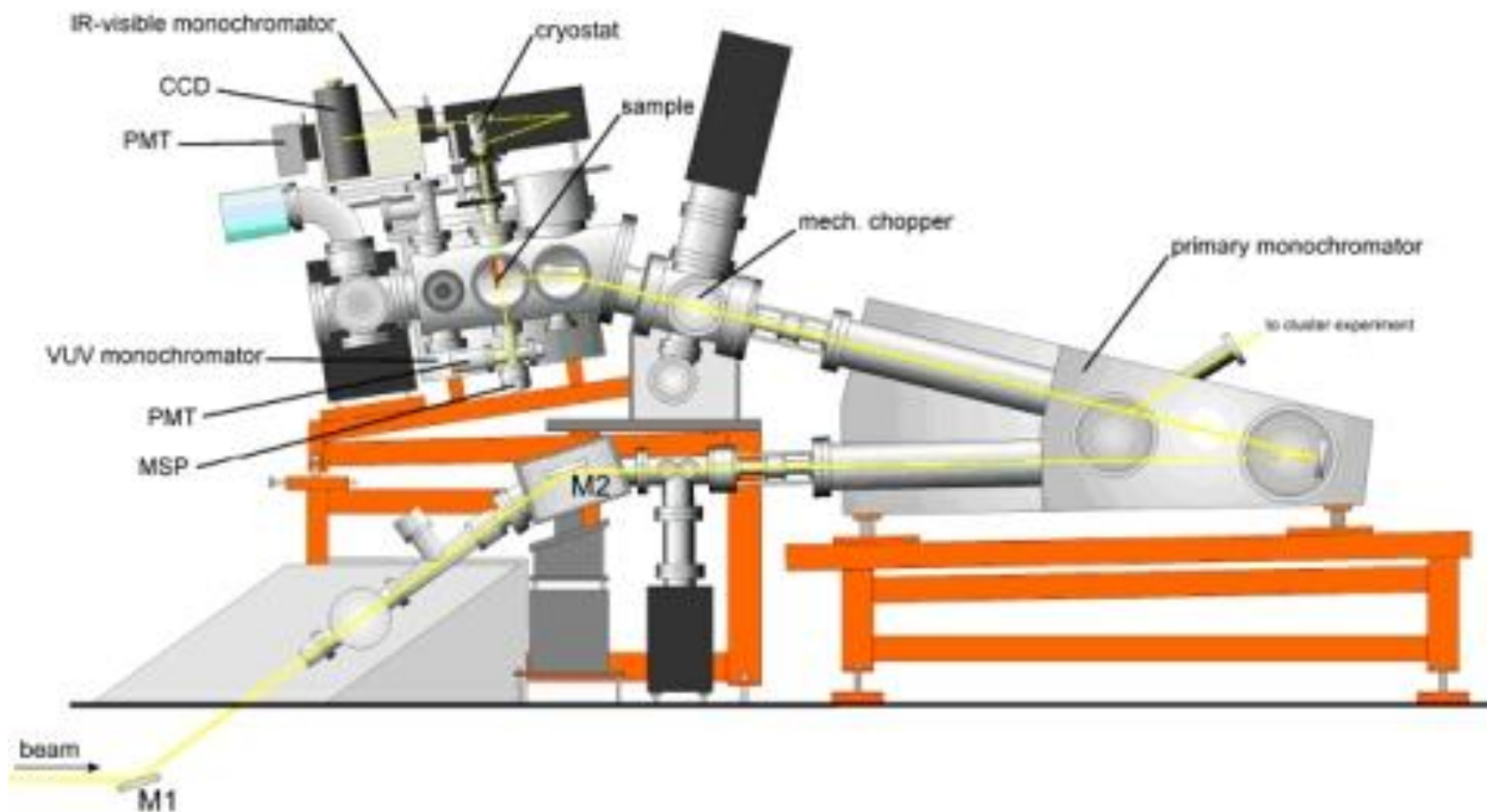
X-ray
luminescence
station (MSU)

VUV
station
(MSU)

VUV station at Siberia-1 storage ring (1998)



SUPERLUMI: уникальная установка для люминесцентной спектроскопии с синхротронным излучением на канале I позитронного накопительного кольца DORIS III в HASYLAB, DESY



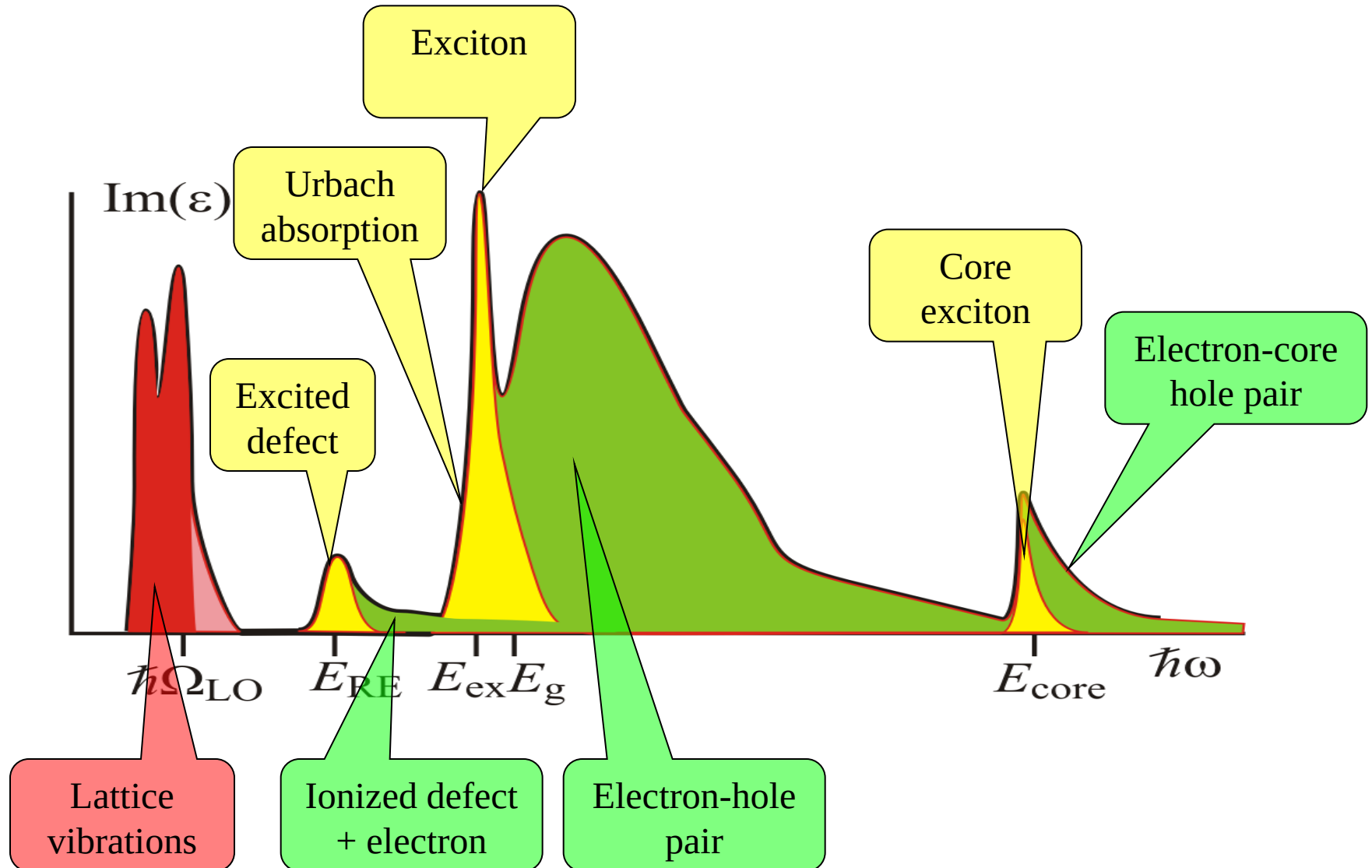
Уникальные спектральные характеристики и временная структура синхротронного излучения позволяют использовать это излучение для исследования процессов электронной релаксации в диэлектриках с широкой запрещенной зоной. Знание этих процессов важно для понимания сцинтилляционной эффективности кристаллов. Методика исследования спектров возбуждения люминесценции удобна для изучения переноса энергии в этих системах и для исследования электронной структуры этих систем.

В общем случае спектры возбуждения люминесценции могут быть подразделены на несколько спектральных диапазонов:

- Прямое возбуждение нижних возбужденных состояний дефектов
- Ионизация дефектов фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны матрицы
- Возбуждение в урбаховском хвосте поглощения матрицы
- Возбуждение экситонов
- Создание разделенных электронно-дырочных пар низкой энергии
- Создание высокоэнергетических электронно-дырочных пар с последующим ударным возбуждением/ионизацией матрицы и дефектов

Каждая из этих областей характеризуется различной ролью каналов релаксации. В докладе рассматриваются возможные каналы релаксации энергии.

Коэффициент поглощения в широкой области энергий фотонов
и различные процессы, исследуемые при возбуждении
люминесценции сцинтилляторов синхротронным излучением

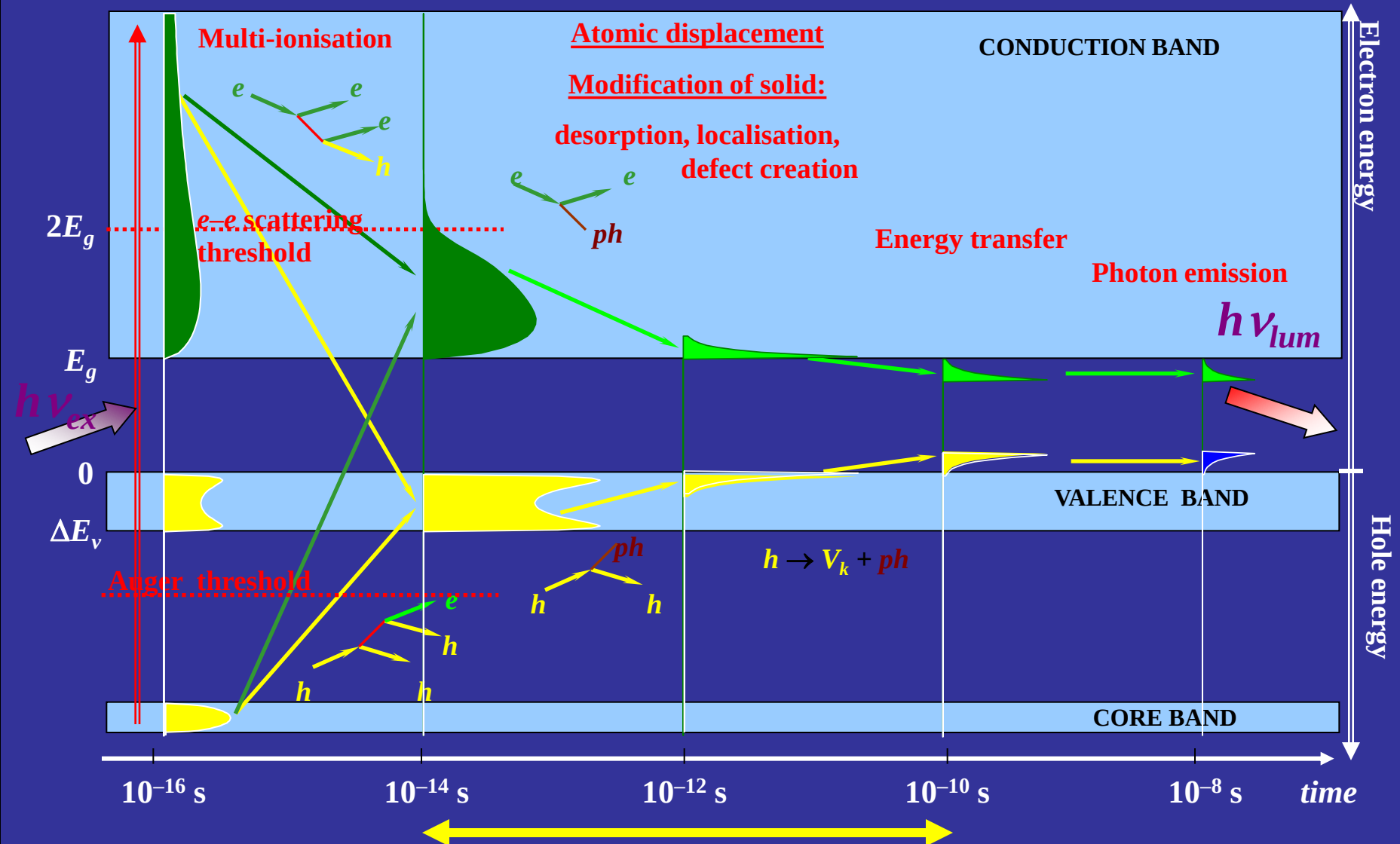


Динамика электронной релаксации в широкозонных диэлектриках

100 as 1 fs

1 ps

1 ns

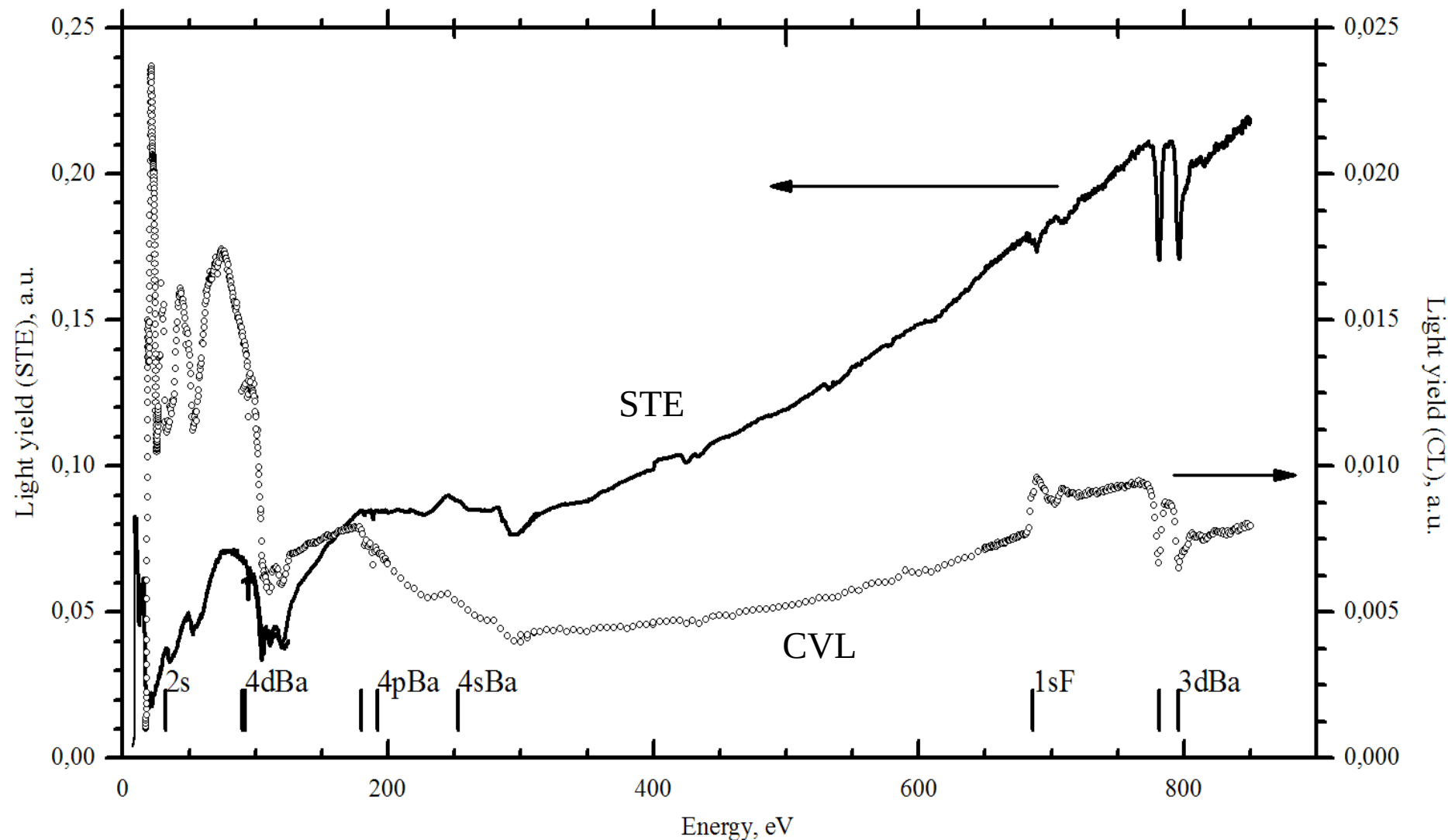


Процессы релаксации энергии, которые могут исследоваться с помощью синхротронного излучения

	Область возбуждения	Типы электронных возбуждений	Процессы релаксации
Видим. свет	$h\nu \leq E_g$ $h\nu = 3 \div 10 \text{ eV}$	Возбужденные и ионизованные состояния дефектов и примесей. Автолокализованные экситоны.	Свечение сцинтилляторов и фосфоров. Перенос энергии между центрами. Создание дефектов при аннигиляции экситонов, Внутрицентровое тушение.
УФ			
ВУФ	$E_g \leq h\nu \leq (2 \div 3)E_g$ $h\nu = 5 \div 20 \text{ eV}$	Электронно-дырочные пары с энергией ниже порога создания вторичных электронных возбуждений. Свободные экситоны	Электрон-фононное взаимодействие, приводящее к термализации и миграционному тушению за счет разделения компонентов электронно-дырочных пар. Диффузия возбуждений. Захват возбуждений. Специфические типы внутризонной и межзонной релаксации (например, кросслюминесценция).
Ультра-мягкий и мягкий рентген	$(2 \div 3)E_g \leq h\nu \leq (5 \div 10)E_g$, $h\nu = 15 \div 100 \text{ eV}$	Горячие возбуждения с энергией выше порога создания вторичных электронных возбуждений. Возбуждения верхних остовных уровней.	Электрон-электронное неупругое рассеяние и Оже-процессы, приводящие к каскадному размножению электронных возбуждений.
	$h\nu \geq (5 \div 10)E_g$, $h\nu > 50 \text{ eV}$	Остовные возбуждения. Возбужденные области с десятками возбуждений. Треки ионизирующих частиц.	Рентгеновская флюоресценция. Процессы Оже. Взаимодействие большого числа возбуждений.

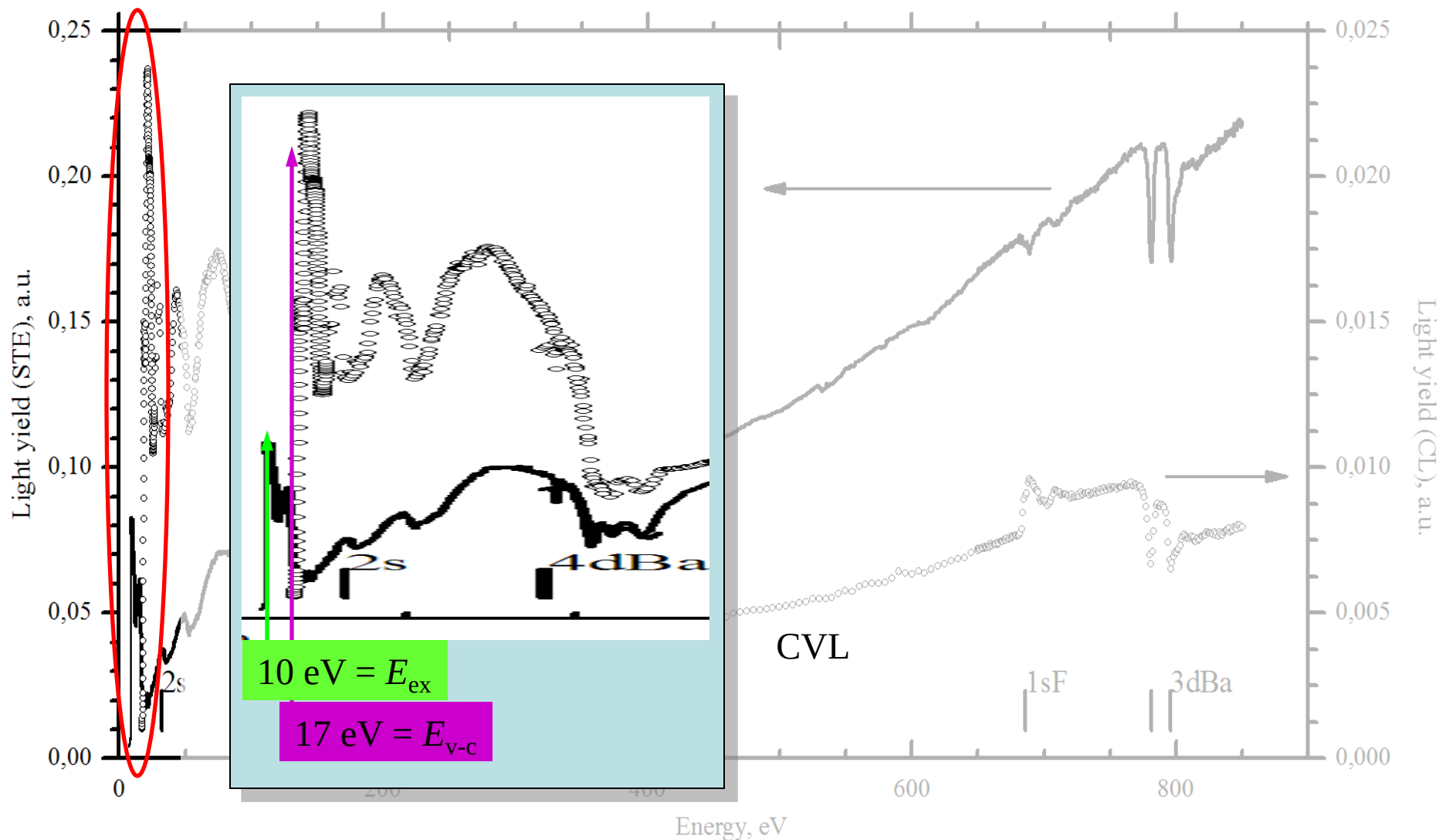
Пример спектра возбуждения,
в котором наблюдаются почти
все упомянутые выше
эффекты

Спектр возбуждения двух полос свечения BaF_2 : свечения автолокализованных экситонов (сплошная кривая) и кросслюминесценция (основно-валентные переходы – точки)
 [A.Belsky et al., LURE (Франция) + ELETTRA (Италия)]



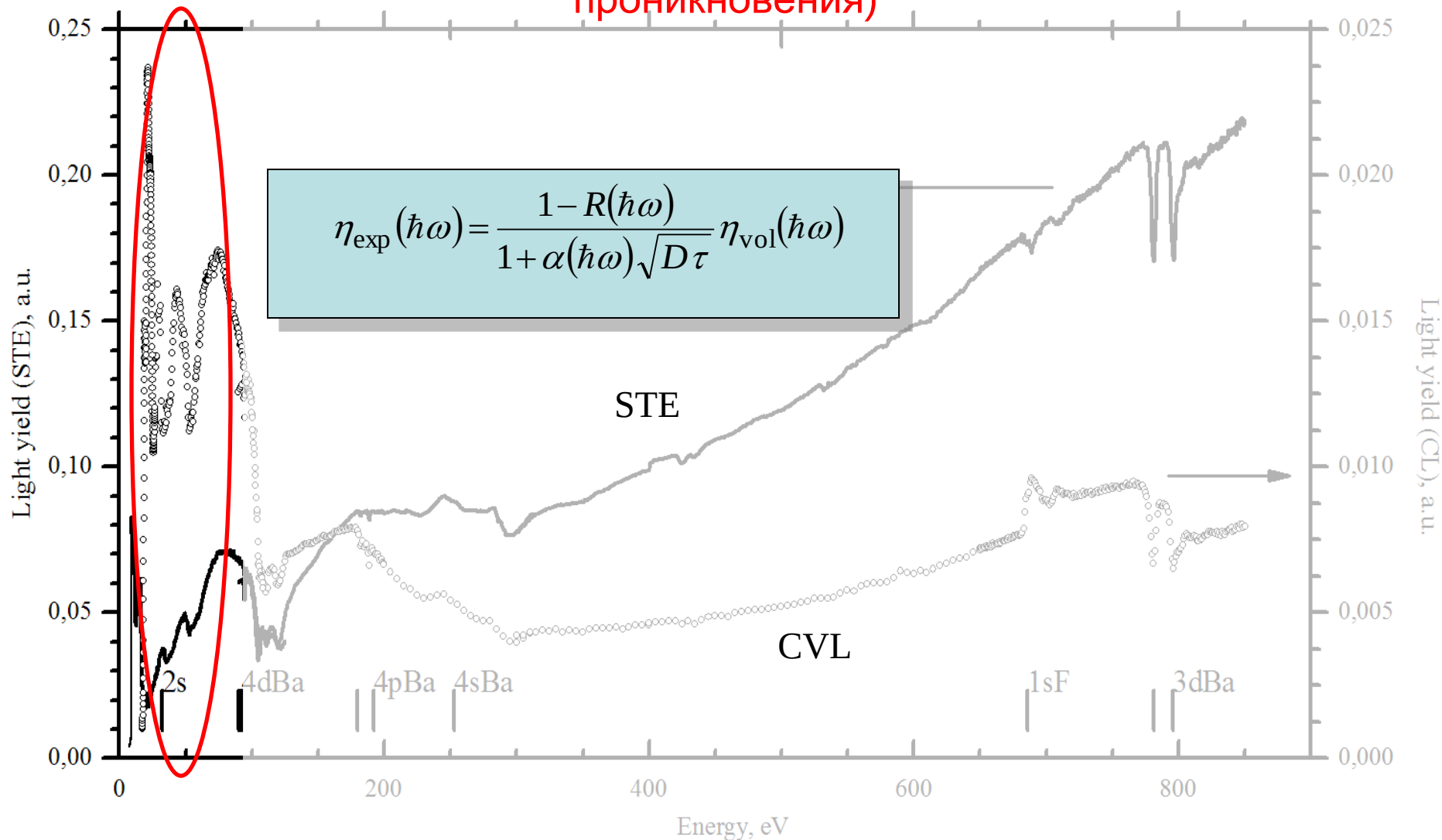
Спектр возбуждения двух полос свечения BaF_2 : свечения автолокализованных экситонов (сплошная кривая) и кросслюминесценция (остовно-валентные переходы – точки)

Различные энергии порогов возбуждения



Спектр возбуждения двух полос свечения ВаF₂: свечения автолокализованных экситонов (сплошная кривая) и кросслюминесценция (остовно-валентные переходы – точки)

Приповерхностные потери (особенности, связанные с глубиной проникновения)



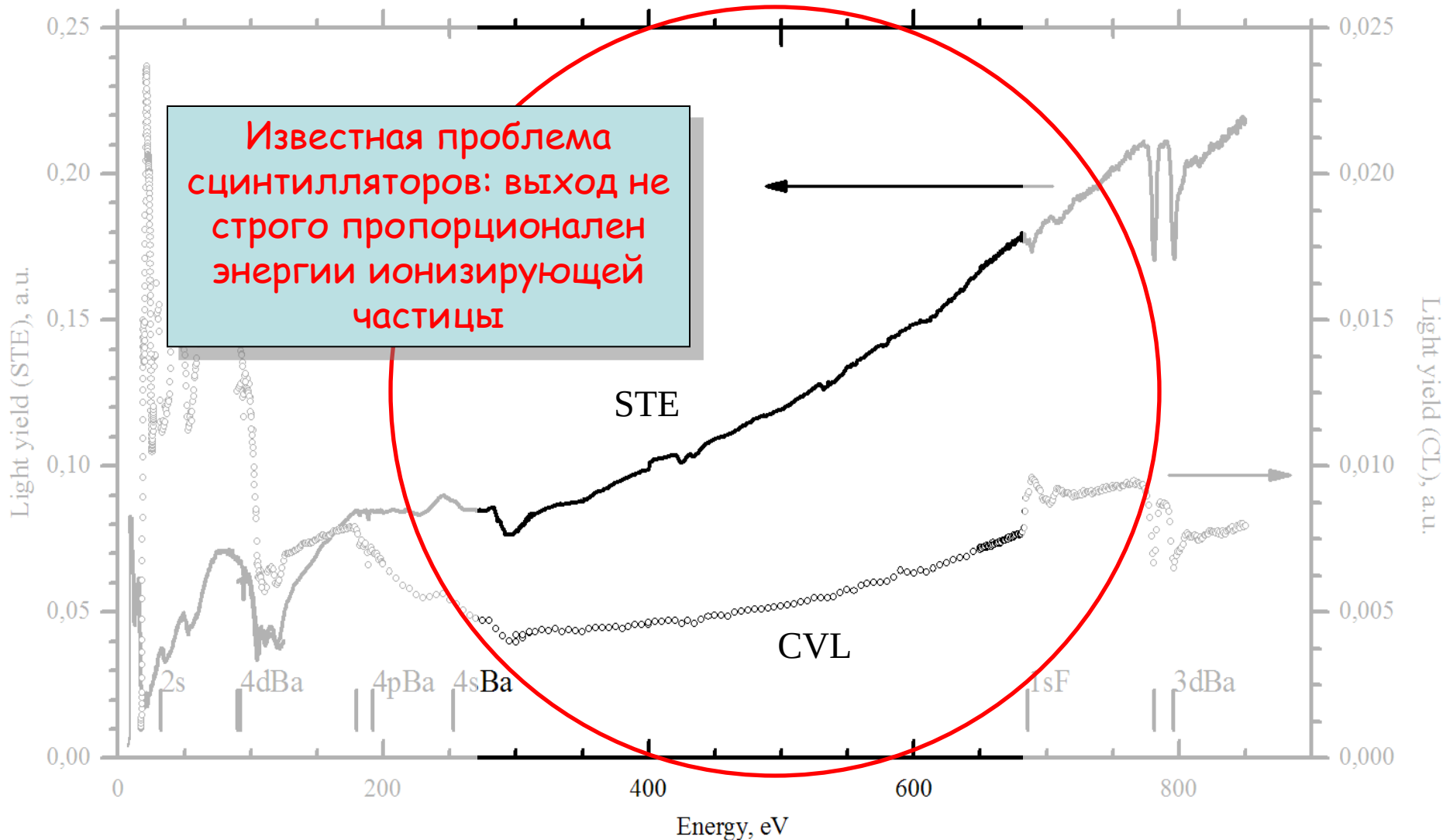
Спектр возбуждения двух полос свечения BaF_2 : свечения автолокализованных экситонов (сплошная кривая) и кросслюминесценция (основно-валентные переходы – точки)

Эффекты локальной плотности электронных возбуждений



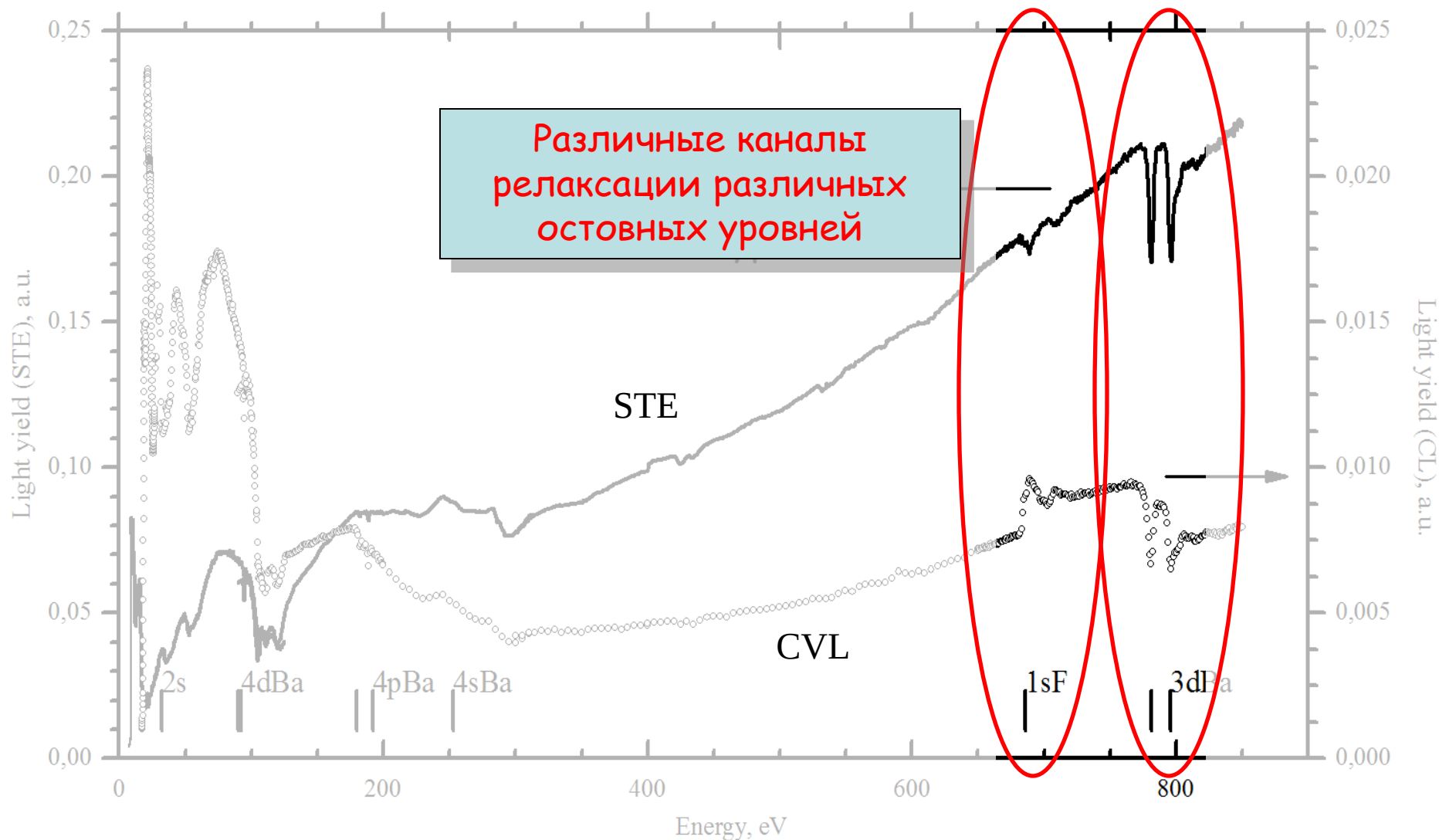
Спектр возбуждения двух полос свечения BaF_2 : свечения автолокализованных экситонов (сплошная кривая) и кросслюминесценция (основно-валентные переходы – точки)

Непропорциональность выхода

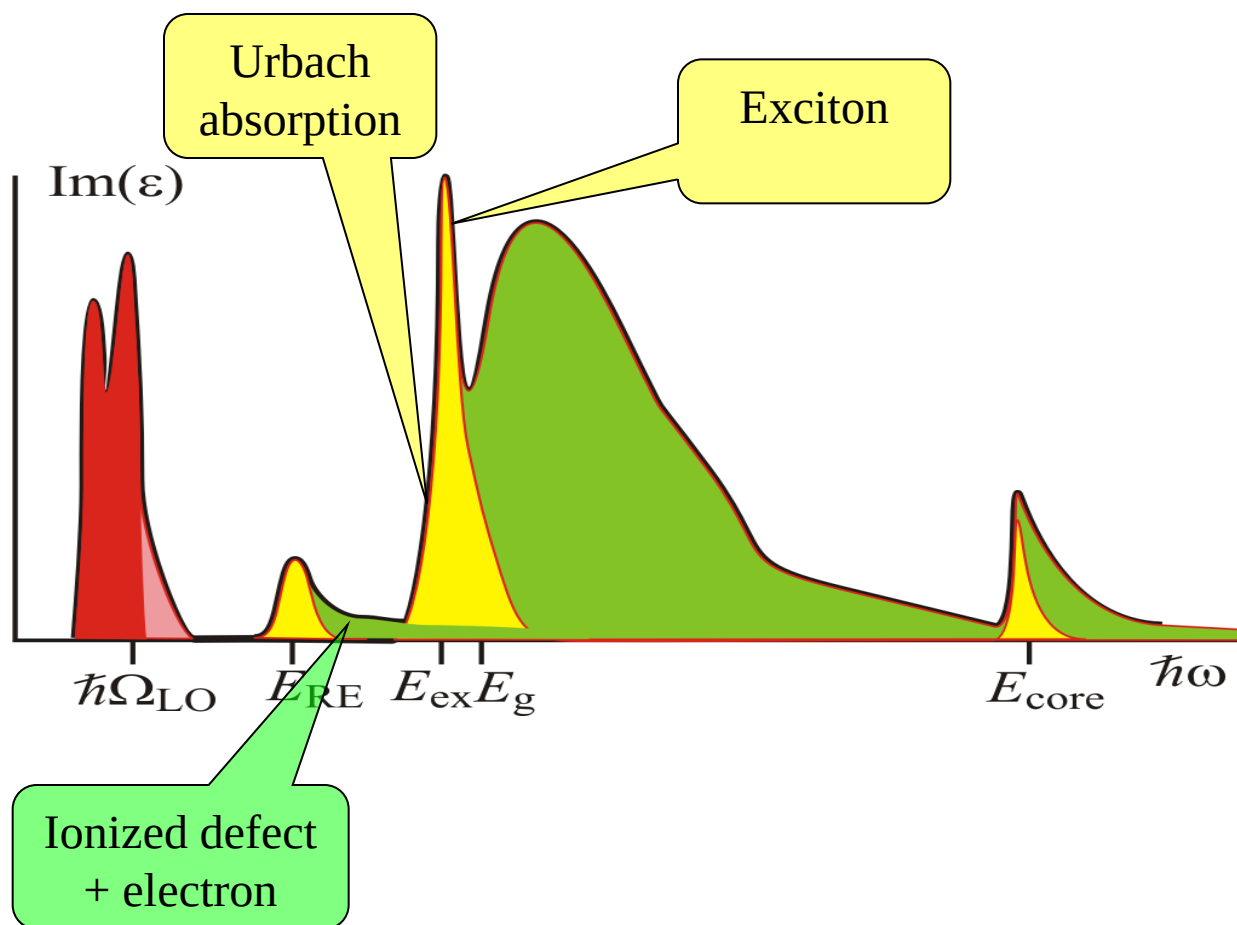


Спектр возбуждения двух полос свечения BaF_2 : свечения автолокализованных экситонов (сплошная кривая) и кросслюминесценция (основно-валентные переходы – точки)

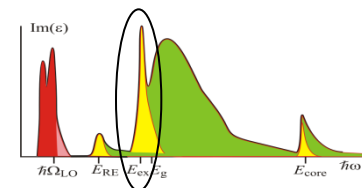
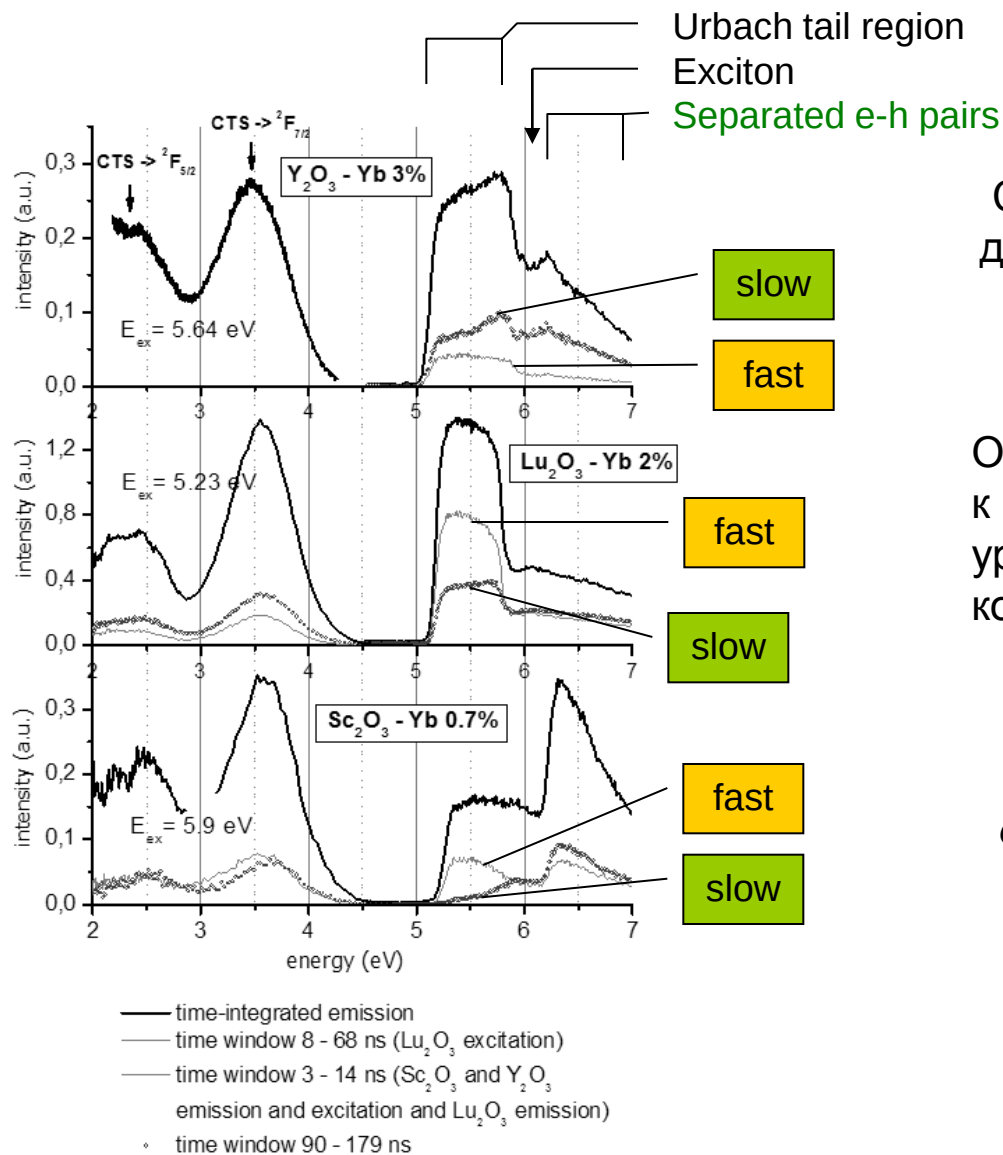
Релаксация остовных дырок



- Ионизация дефектов фотонами с энергией ниже ширины запрещенной зоны матрицы
- Возбуждение на урбаховском хвосте поглощения



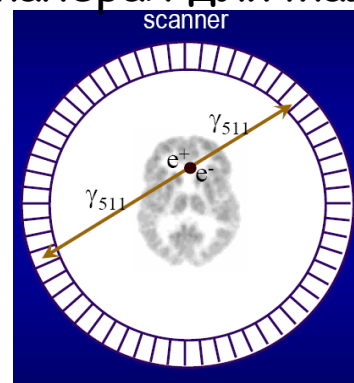
Возбуждение люминесценции Yb^{3+} с переносом заряда (ЛПЗ) (Герасимова и др.)



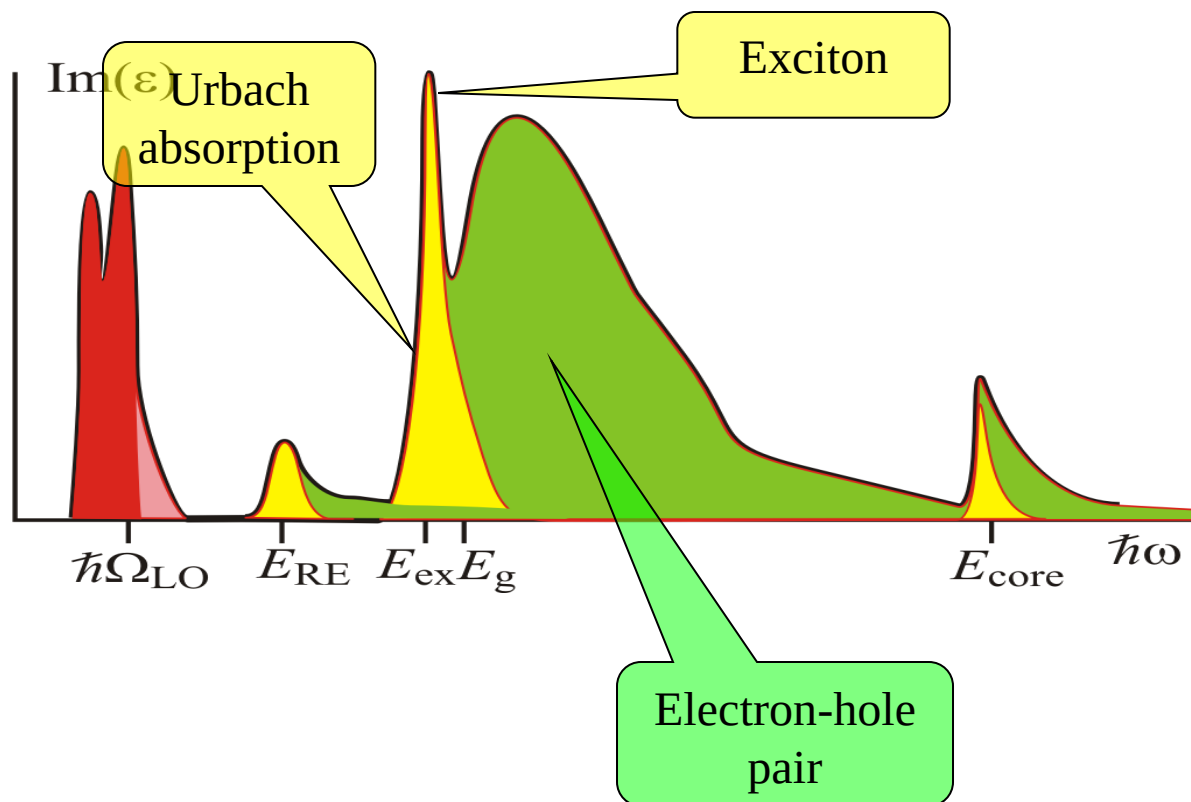
Спектры свечения и возбуждения ЛПЗ для полупрозрачных оксидов, измеренные с различными временными окнами при 10K.

Отношение медленной люминесценции к быстрой растет с энергией в области урбаховского хвоста, т.е. медленная компонента растет с делокализацией.

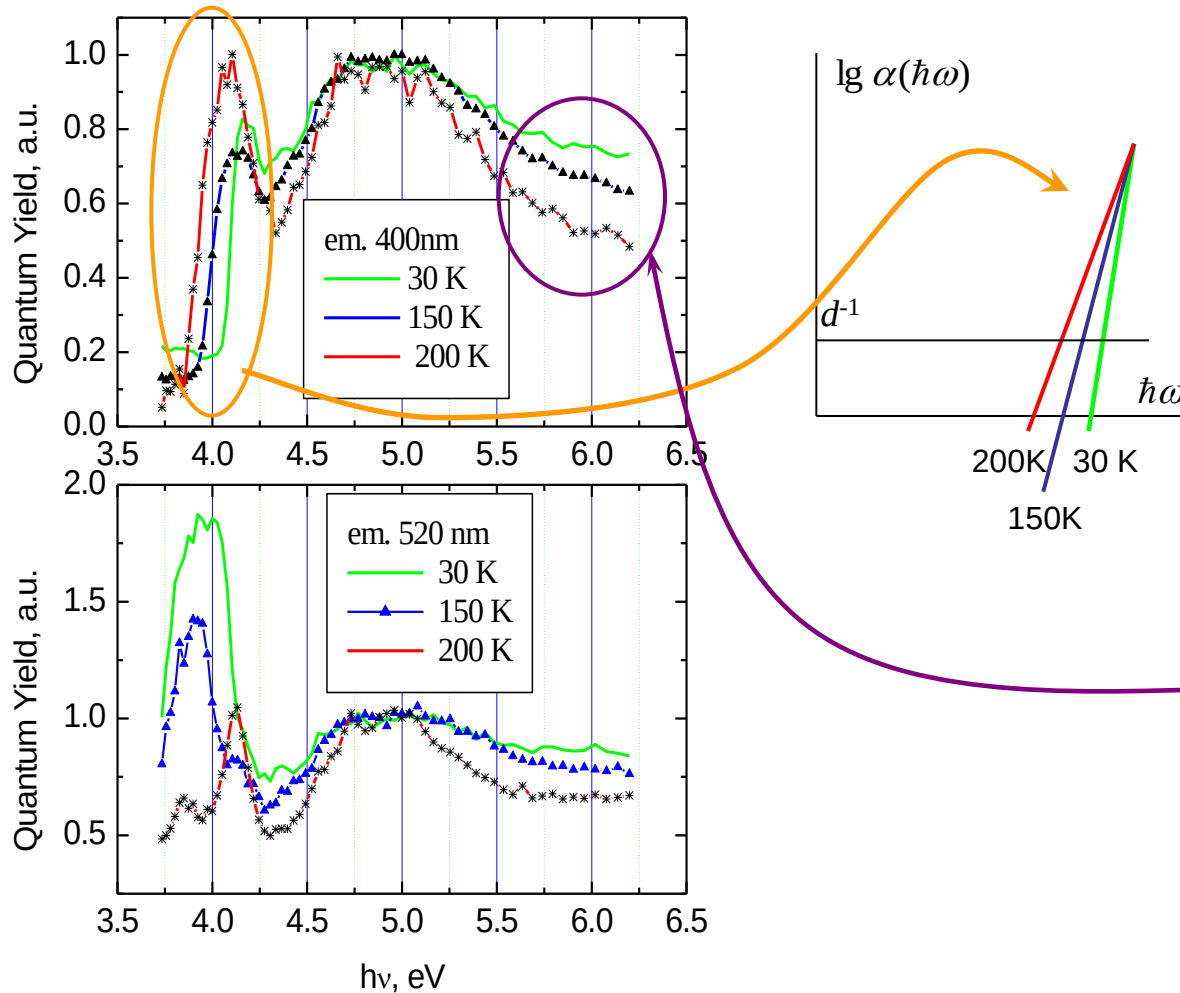
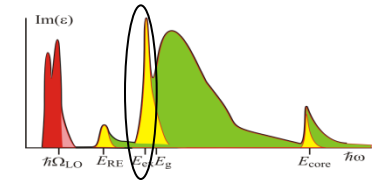
Кристаллы с ЛПЗ Yb^{3+} (напр., $\text{LuAP}:\text{Yb}$) используются в ПЕТ сканерах для малых животных



- Возбуждение в области урбаховского поглощения матрицы
- Возбуждение экситонов
- Создание разделенных электронно-дырочных пар



Эффекты на урбаховском хвосте поглощения в спектрах возбуждения PbWO_4

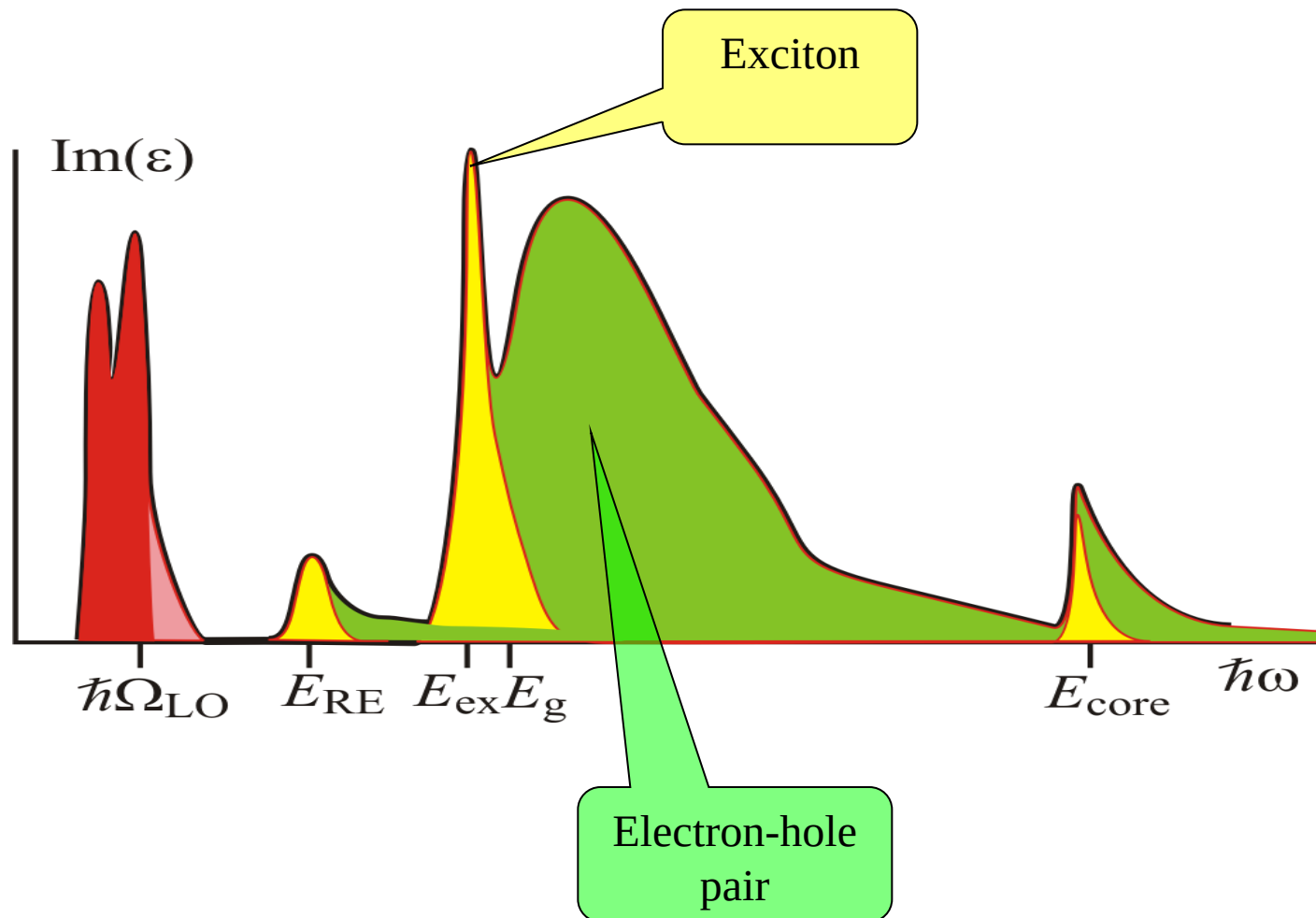


Температурная
зависимость спектров
возбуждения PWO
демонстрирует два
явления:

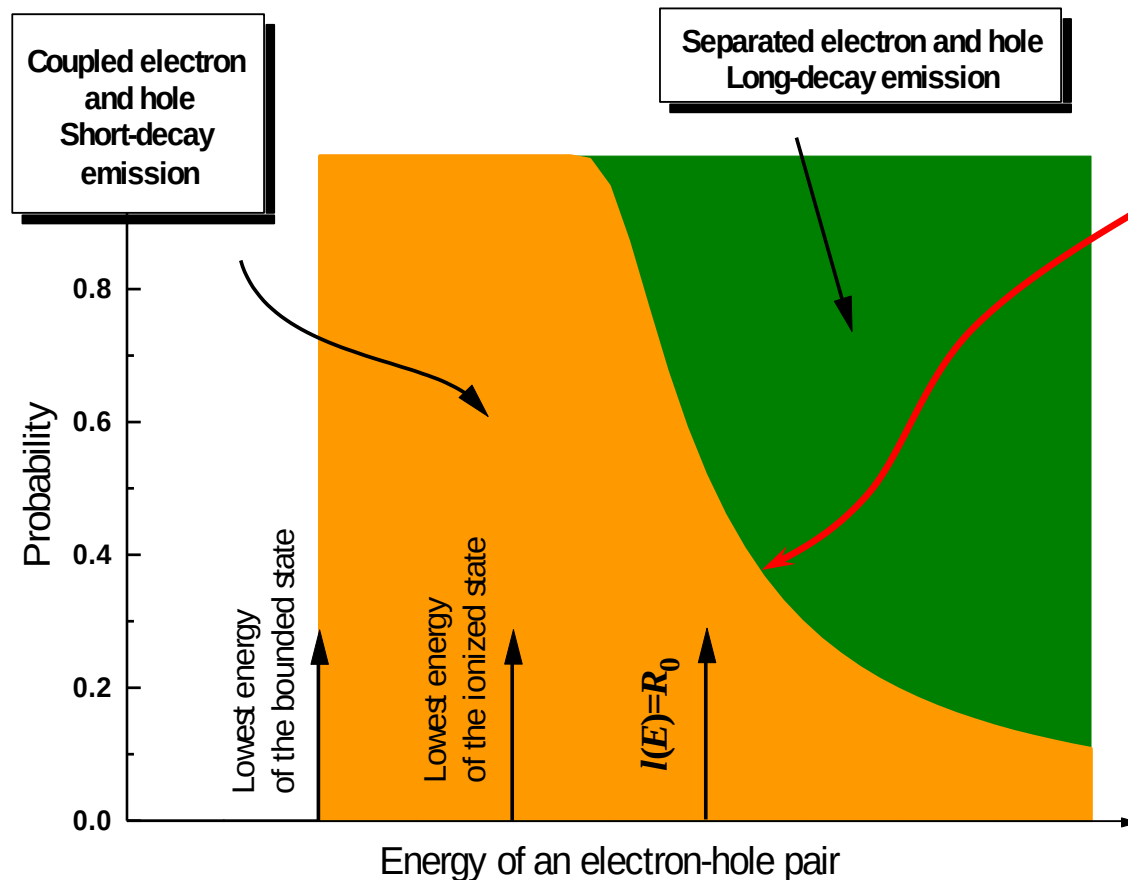
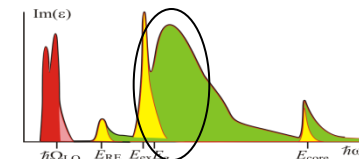
- (1) Зависимость спектра
возбуждения на хвосте
урбаховского поглощения
из-за изменения доли
поглощенного образцом
излучения и
- (2) Возрастание спада
квантового выхода с
ростом температуры в
области создания
разделенных электронно-
дырочных пар (см. ниже)

Спектры возбуждения PWO для **голубой** (вверху) и **зеленой** (внизу)
полос свечения

➤ Создание разделенных электронно-дырочных пар

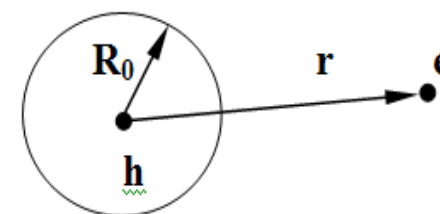


Вероятность **связывания** или **разделения** компонентов электронно-дырочной пары в зависимости от ее первоначальной энергии

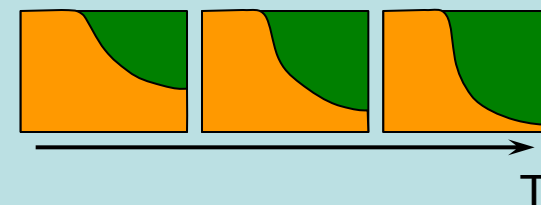


Форма этой кривой определяется ростом расстояния между электроном и дыркой с ростом энергии пары и с уменьшением прямой рекомбинации с ростом этого расстояния

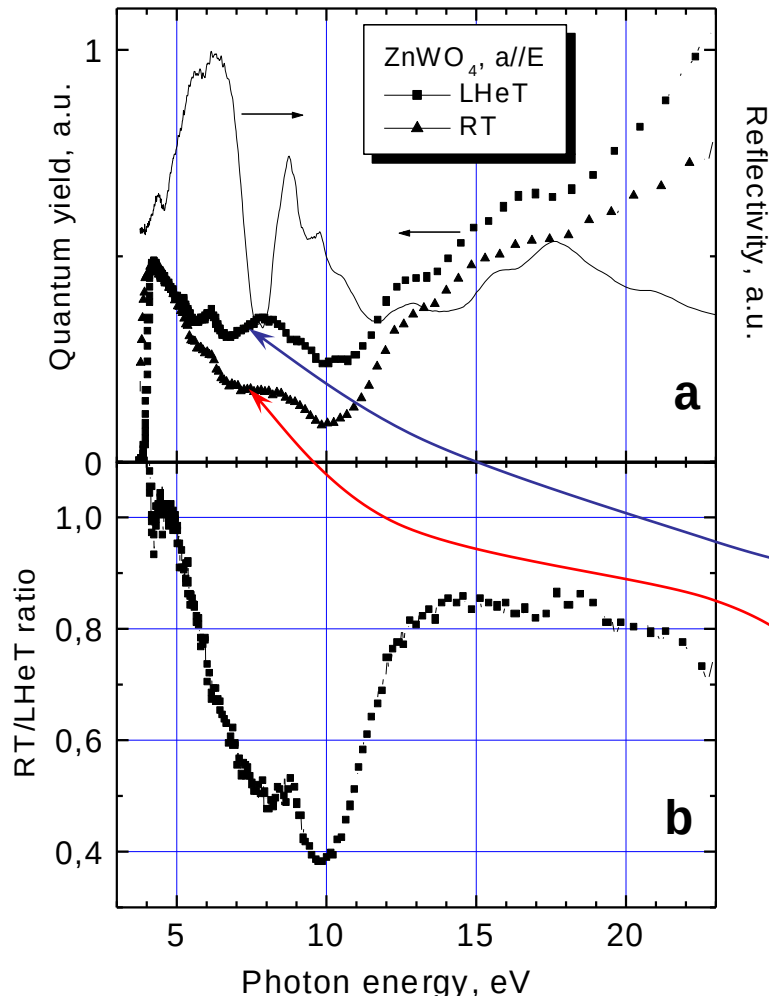
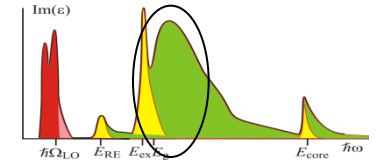
$$\text{Probability of recombination} = \begin{cases} 1, & r < R_0 \\ R_0/r, & r \geq R_0 \end{cases}$$



R_0 возрастает с уменьшением температуры, и поэтому вероятность рекомбинации зависит от температуры



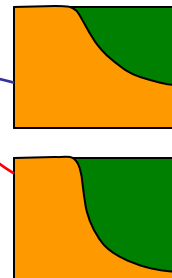
Влияние кинетической энергии электронно-дырочной пары на эффективность переноса энергии к центрам свечения в зависимости от температуры (Спаский и др.)



ZnWO₄:

(a) – спектр квантового выхода при RT и LHeT и спектр отражения (тонкая кривая);

(b) – Отношение квантовых выходов при двух температурах.

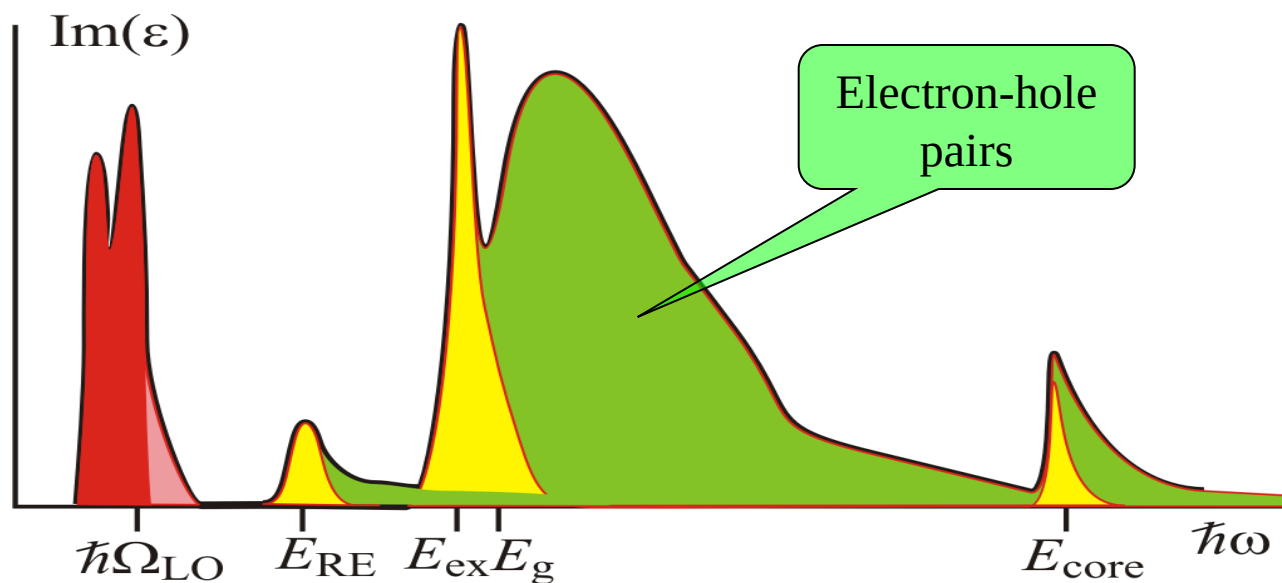


LHeT

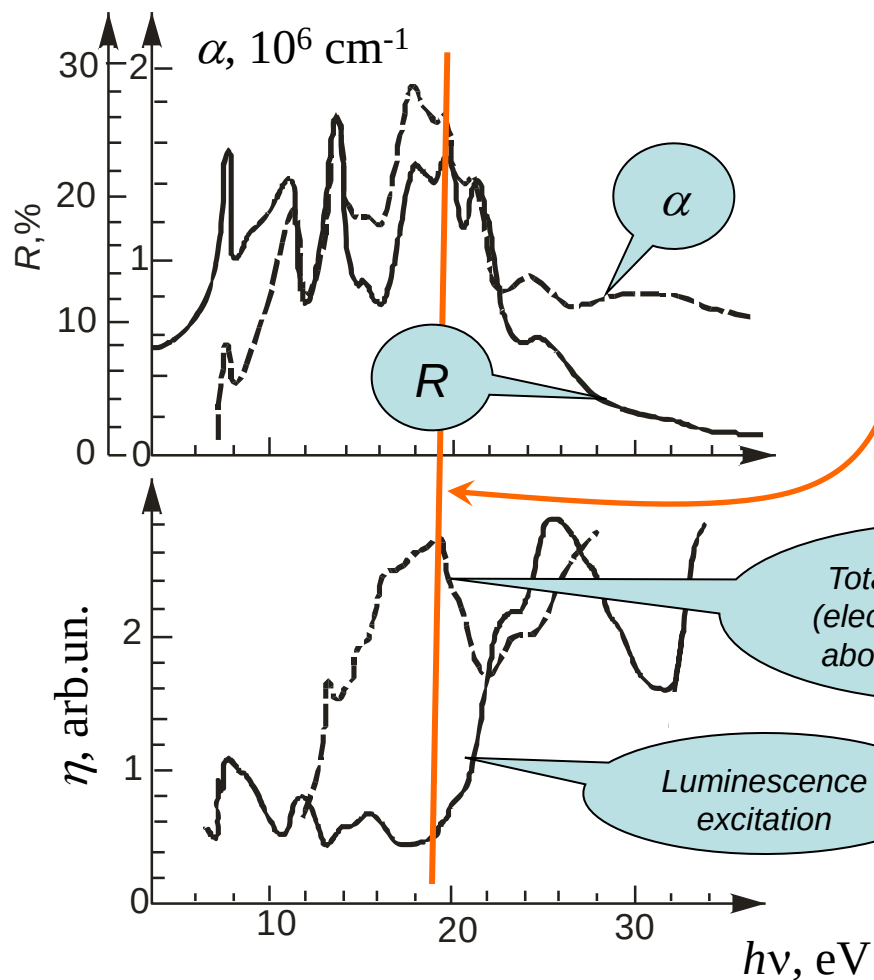
RT

Спектр возбуждения зависит от температуры, как это показано на предыдущем слайде

- Создание высокоэнергетических электронно-дырочных пар с последующим ударным возбуждением/ионизацией матрицы и дефектов



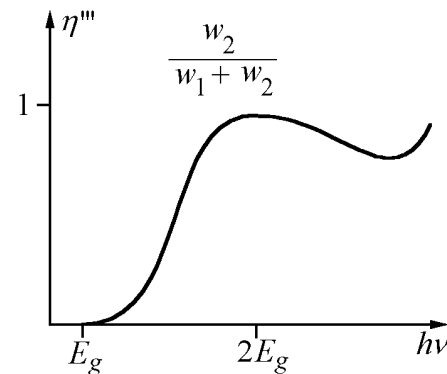
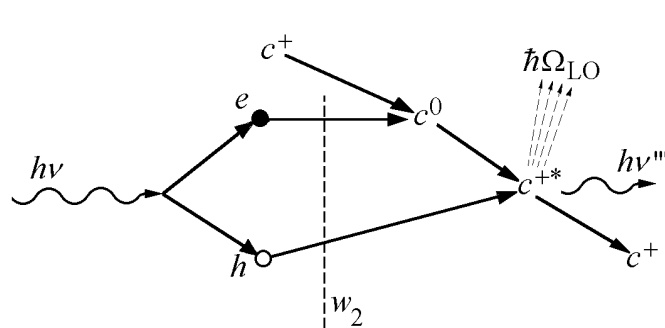
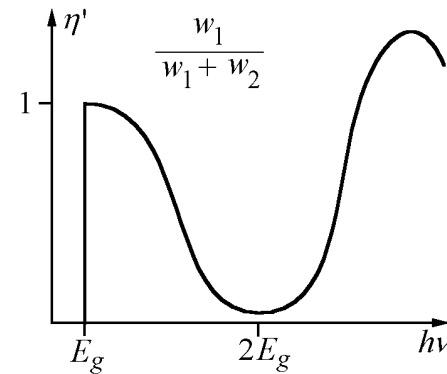
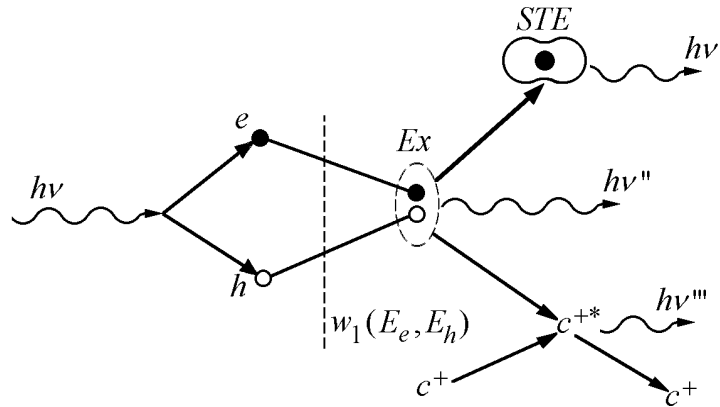
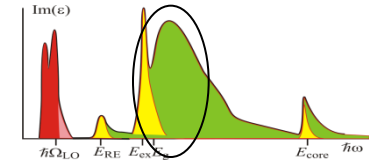
MgO:Al - порог размножения электронных возбуждений (Ч.Б.Лущик, Михайлин и др.)



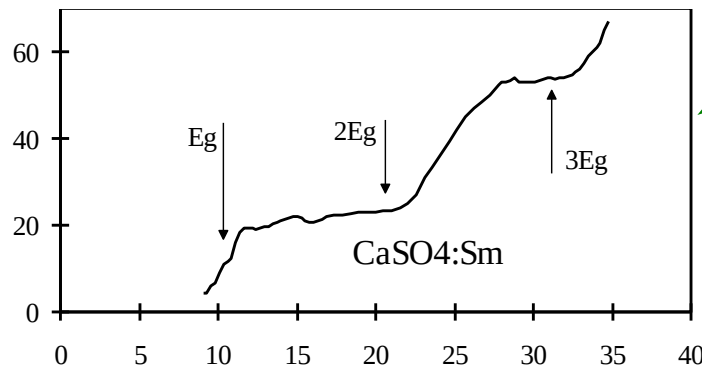
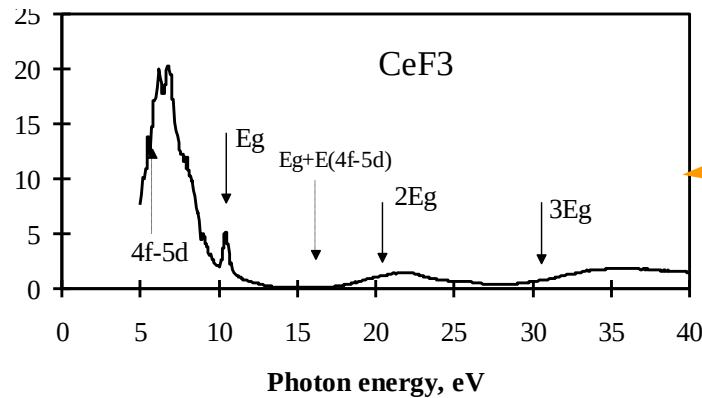
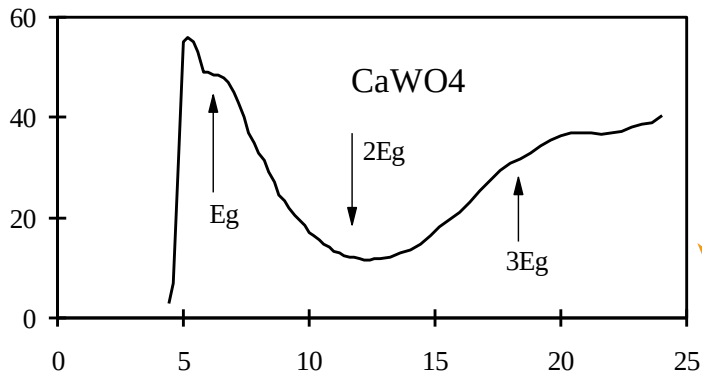
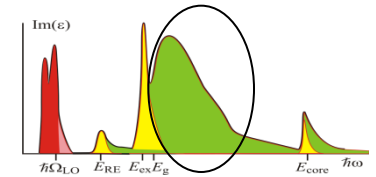
Точное положение порога электрон-электронного рассеяния, маскируемое резким спадом коэффициентов отражения и поглощения, может быть оценено по измерениям спектров возбуждения люминесценции и фотоэмиссии

Два типа рекомбинационных каналов:
 экситонный канал (верхняя часть рисунка) и канал
 рекомбинации на центре (нижняя часть).

Рисунки справа показывают типичную зависимость
 квантовых выходов этих каналов от энергии фотонов



Экспериментальное наблюдение двух типов каналов рекомбинации



Спектры возбуждения **собственной люминесценции**
для

CaWO₄ [S. I. Golovkova, A. M. Gurvich, A. I. Kravchenko, V. V. Mikhailin, A. N. Vasil'ev, Phys. Stat. Sol. (a), 77 (1983) 375] и

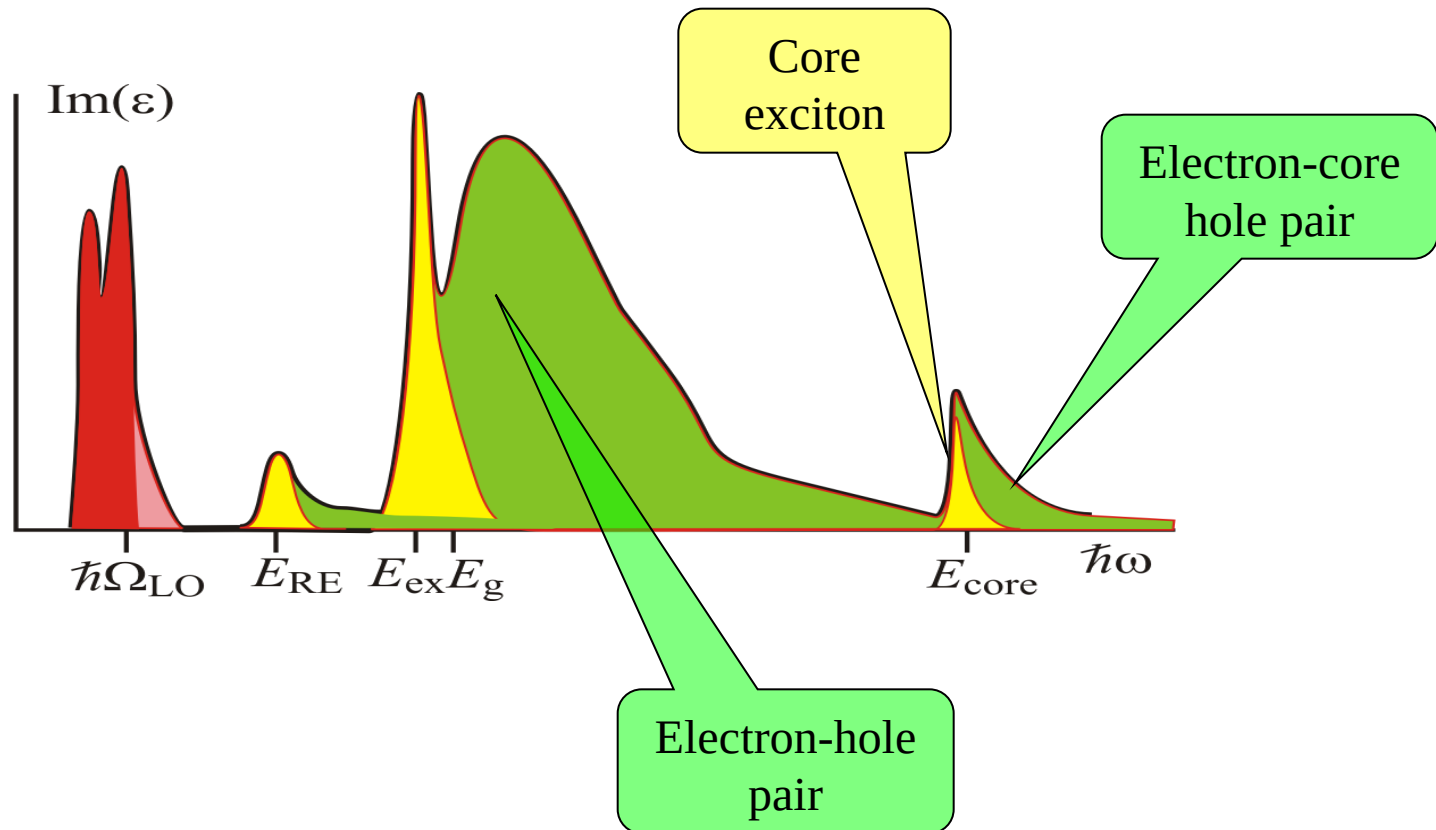
CeF₃ [C. Pedrini, A. N. Belsky, A. N. Vasil'ev, D. Bouttet, C. Dujardin, B. Moine, P. Martin, M. J. Weber, Material Research Society Symposium Proceedings, v. 348, pp. 225–234, 1994]

и

активаторной люминесценции

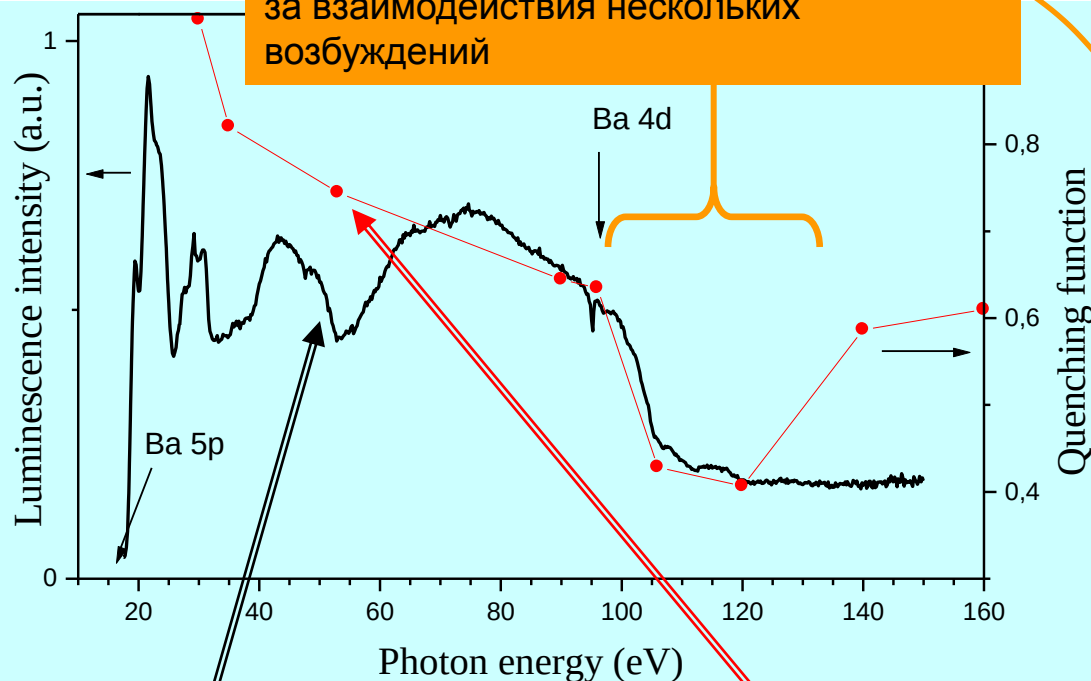
CaSO₄:Sm [I. A. Kamenskikh, V. V. Mikhailin, I. N. Shpinkov and A. N. Vasil'ev, Nucl. Instr. and Meth., A282 (1989) 599]

- Более сложный случай: пример тушения кросслюминесценции BaF_2 на основном краю 4d Ba^{2+}



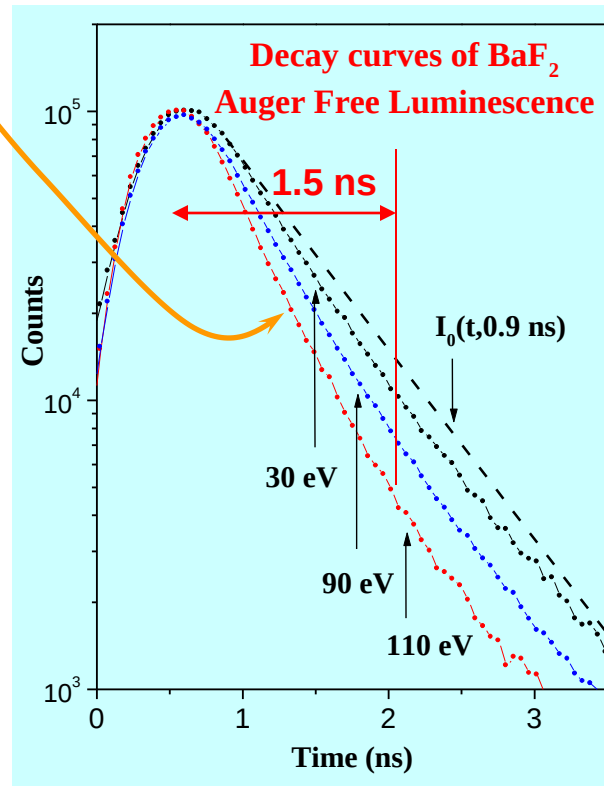
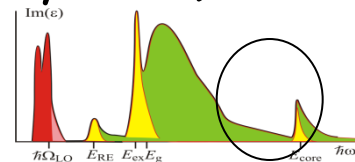
Взаимодействие остовных 5p дырок с экситонами и электронами в зоне проводимости в BaF₂ (Belsky et al)

Кинетика свечения наиболее быстрая и выход сильно потушен в области поглощения остовного уровня 4d Ba²⁺ из-за взаимодействия нескольких возбуждений



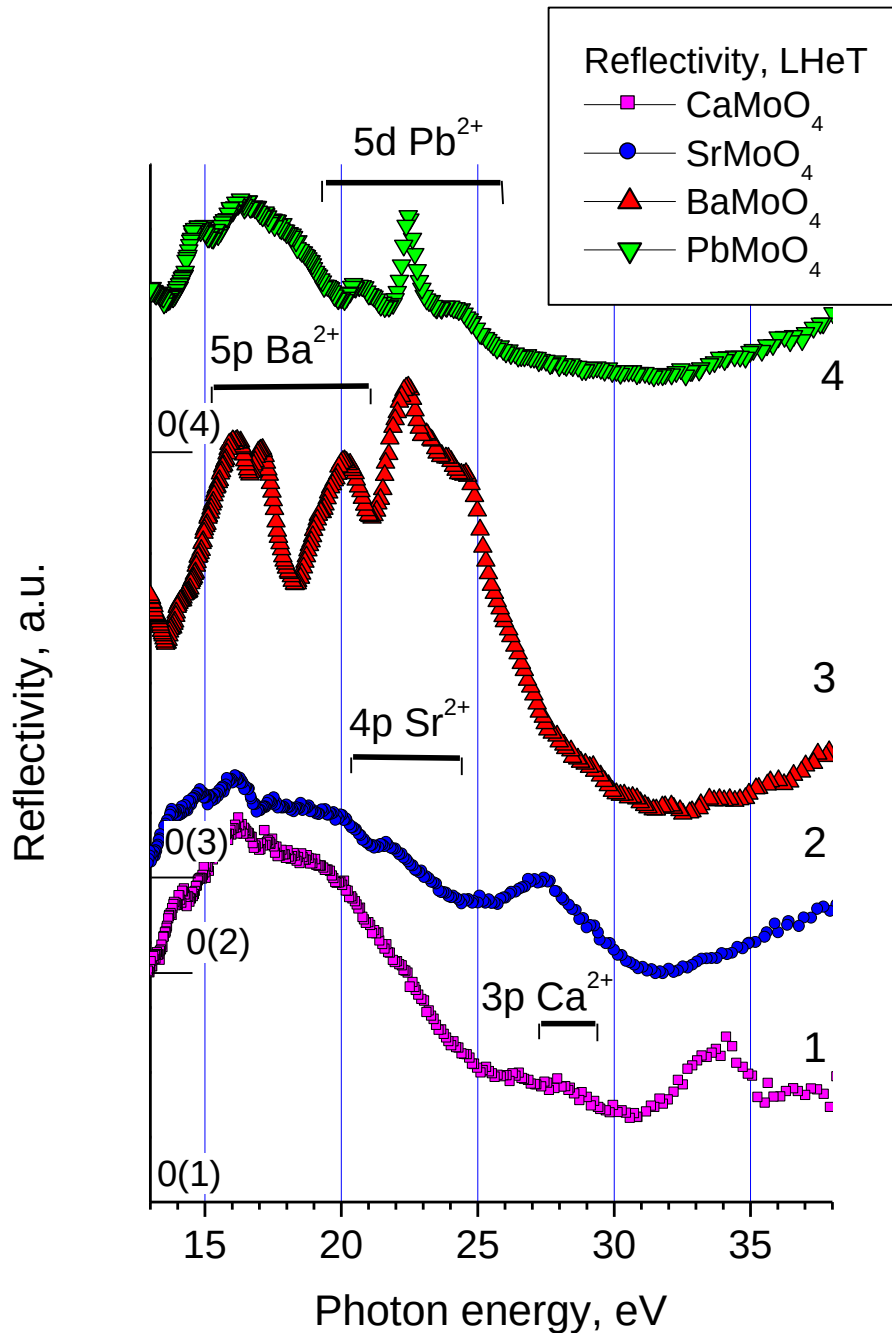
Спектр возбуждения
кросслюминесценции

Коэффициент тушения
при 1.5 нс после
максимума импульса
возбуждения



Кинетика затухания
кросслюминесценции
при различных
энергиях возбуждения

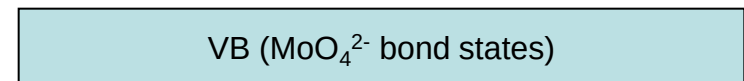
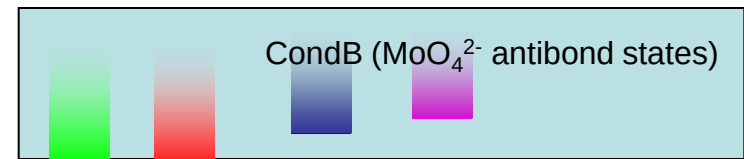
Проявление остовных экситонов в оптических функциях в области ВУФ



Интенсивность пиков остовных экситонов определяется природой дна зоны проводимости (Колобанов, Спасский и др.).

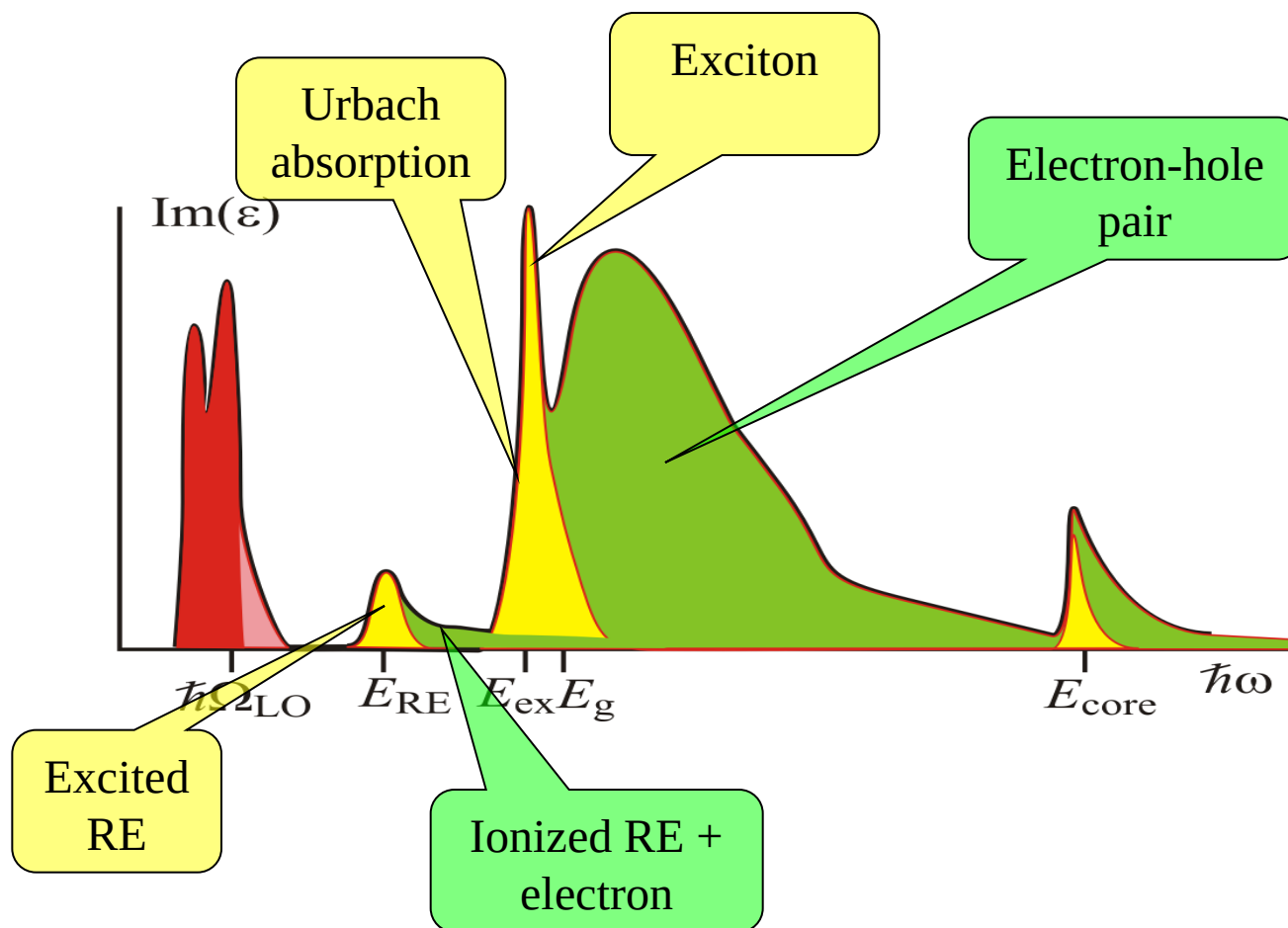
Катионные экситоны проявляются в виде структурных линий в коэффициенте поглощения только в том случае, если дно зоны проводимости формируется катионными состояниями (молибдаты Pb и Ba).

В спектрах отражения в области остовных экситонов структура отсутствует, если дно зоны проводимости сформировано состояниями комплексного оксианиона (молибдаты Sr и Ca).



Pb²⁺ Ba²⁺ Sr²⁺ Ca²⁺

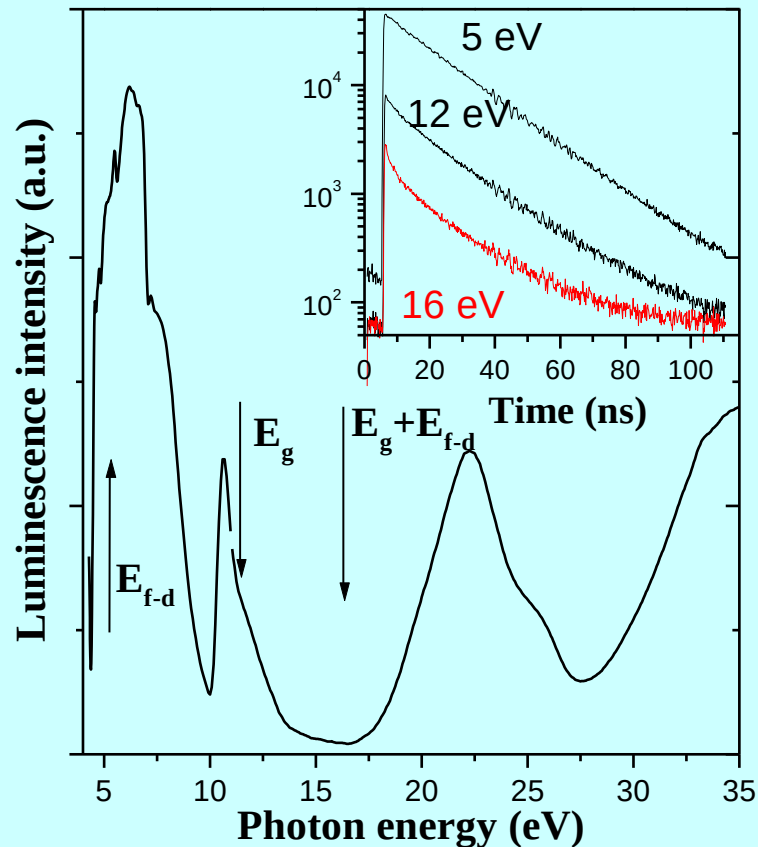
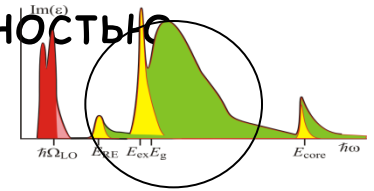
- Пример исследования переноса энергии в широком диапазоне энергий фотонов в кристаллах со сложной электронной структурой (в частности, с редкоземельными ионами)



Взаимодействие цериевых экситонов в CeF_3 (перенос энергии)

Возникновение областей с высокой локальной плотностью возбуждений (Belsky et al)

An example of study of luminescence excitation spectra in wide region of processes



Кинетика затухания свечения CeF_3 при возбуждении фотонами высокой энергии неэкспоненциальна и демонстрирует значительное ускорение

Порог по энергии этого ускорения кинетики в CeF_3 равен 16 эВ

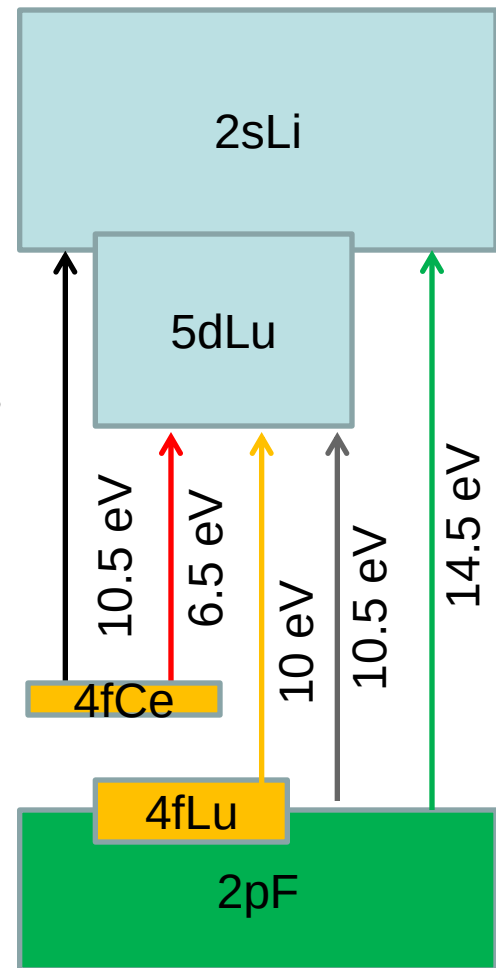
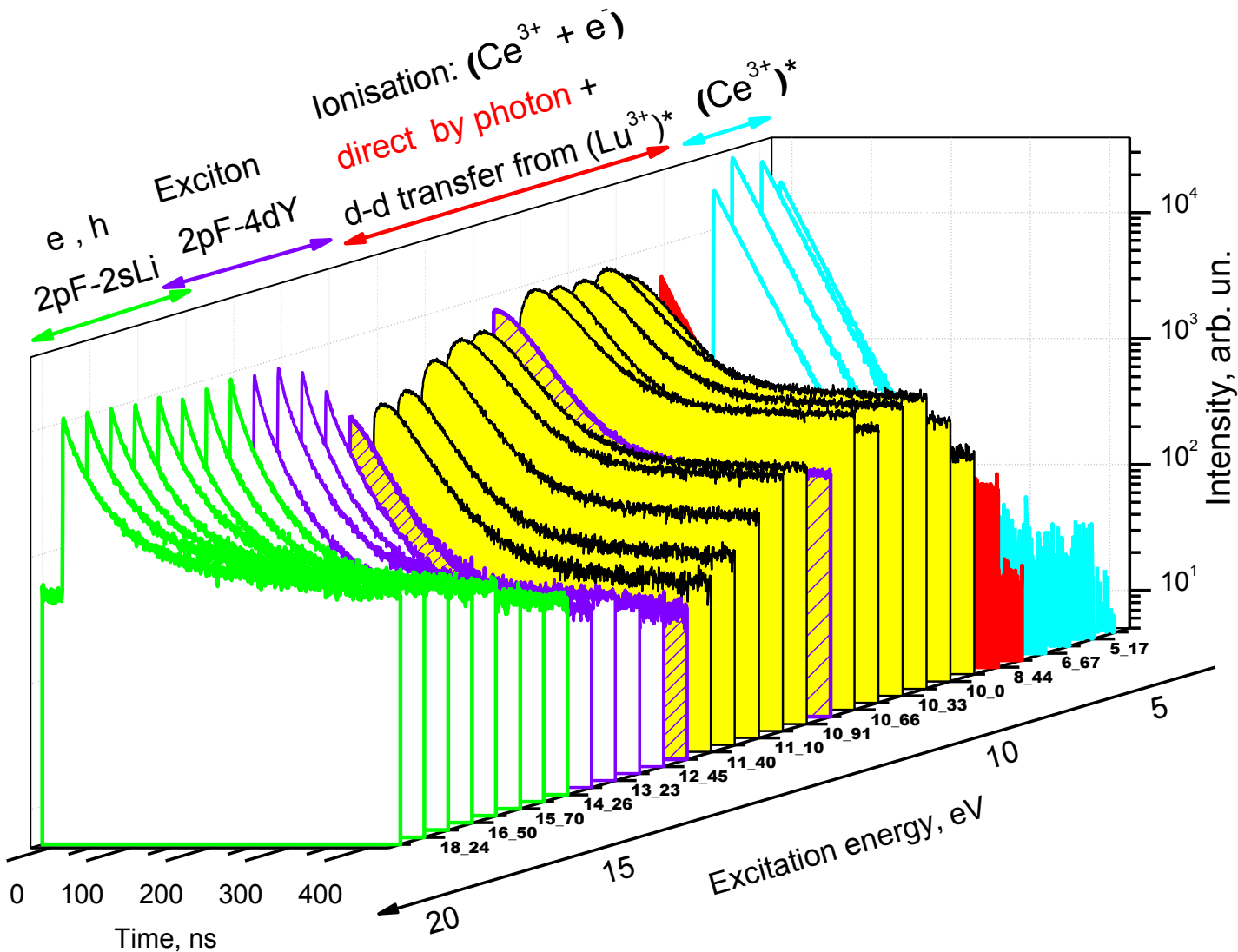
Выше 16 эВ неупругое рассеяние первичного фотоэлектрона может создавать два близко расположенных возбужденных иона $(\text{Ce}^{3+})^*$.

Результат их взаимодействия может быть записан как



Моделирование показывает появление пикосекундных компонент кинетики в этом процессе

Затухание $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$, RT



Причины радиационно-индуцированной нестабильности световыхода сцинтилляторов

- **Обратимые радиационные повреждения:**

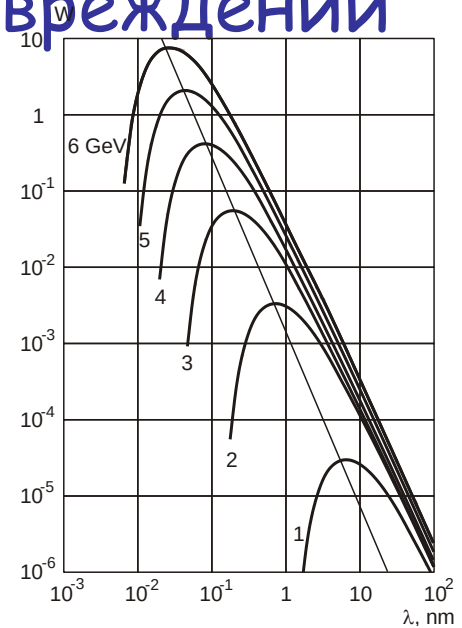
- а) Нестационарные дефекты – близкие $F-H$ пары
- б) Изменение электронного состояния глубоких дефектных уровней в запрещенной зоне

- **Необратимые повреждения:**

- а) Стабильные $F-H$ пары
- б) Конгломераты дефектов

Преимущества ВУФ и рентгеновского СИ при исследовании радиационных повреждений

- ВУФ и рентгеновские фотоны создают тот же спектр элементарных электронных возбуждений (электронно-дырочные пары, экситоны, экситоны остовных уровней и т.д.), что и ионизирующие частицы высоких энергий.
- Коэффициент поглощения в ВУФ и рентгеновской областях спектра очень высок (от 10^4 до 10^6 см $^{-1}$), поэтому накопленные дозы в тонком слое поглощения оказываются очень высокими.
- Уникальные спектральные свойства и временная структура синхротронного излучения, а также его высокая интенсивность позволяют использовать это излучение в исследовании дефектов и процессов их создания в диэлектриках с широкой запрещенной зоной.



SR spectral distribution for various electron energy (R=32 m)

Как исследовать радиационные эффекты с помощью люминесцентной спектроскопии

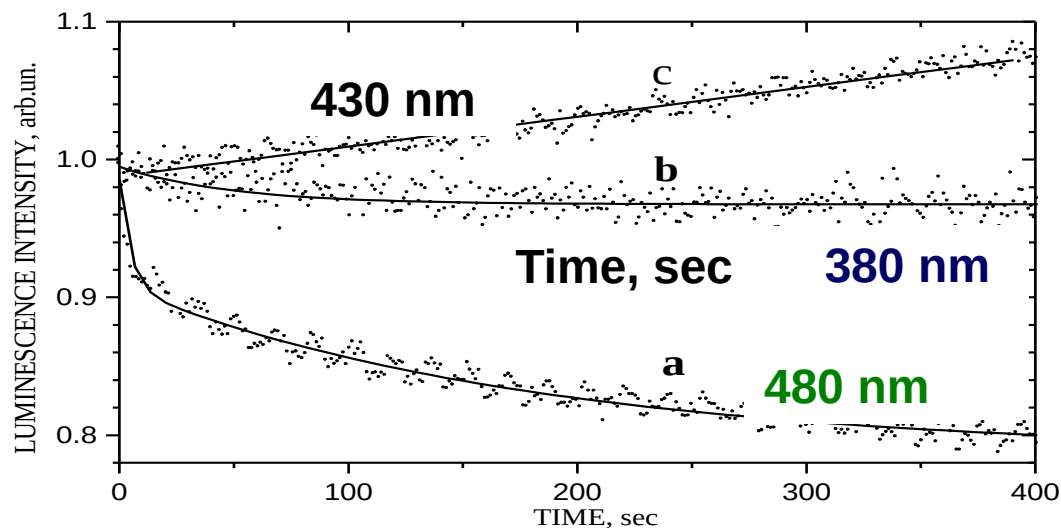
- Изменение спектра свечения (появление дополнительных полос свечения)
- Изменение кинетики затухания (радиационные дефекты приводят к обострению начальных стадий затухания и возрастанию медленных компонент)
- Изменение переноса энергии (радиационные дефекты изменяют соотношение между каналами релаксации)

Примеры использования СИ в рентгеновском диапазоне для исследования радиационной стойкости РВО

- VEP-3 (ИЯФ им. Будкера): Поток 10^{16} фотонов/с с энергией от 2 до 100 кэВ (“белый” рентген)
- DCI (Lure, Orsay): Поток 10^{12} фотонов/с монохроматизированных рентгеновских фотонов 15 кэВ

Дозовая зависимость в различных областях спектра свечения РВО, возбуждаемого рентгеновским СИ

- Скорость накопления дозы 1 kGy/sec (в тонком слое поглощения, $d \sim 10^{-5}$ cm)
- Деградация / усиление свечения при облучении зависит от спектрального диапазона свечения
- Быстрое и медленное восстановление радиационных дефектов

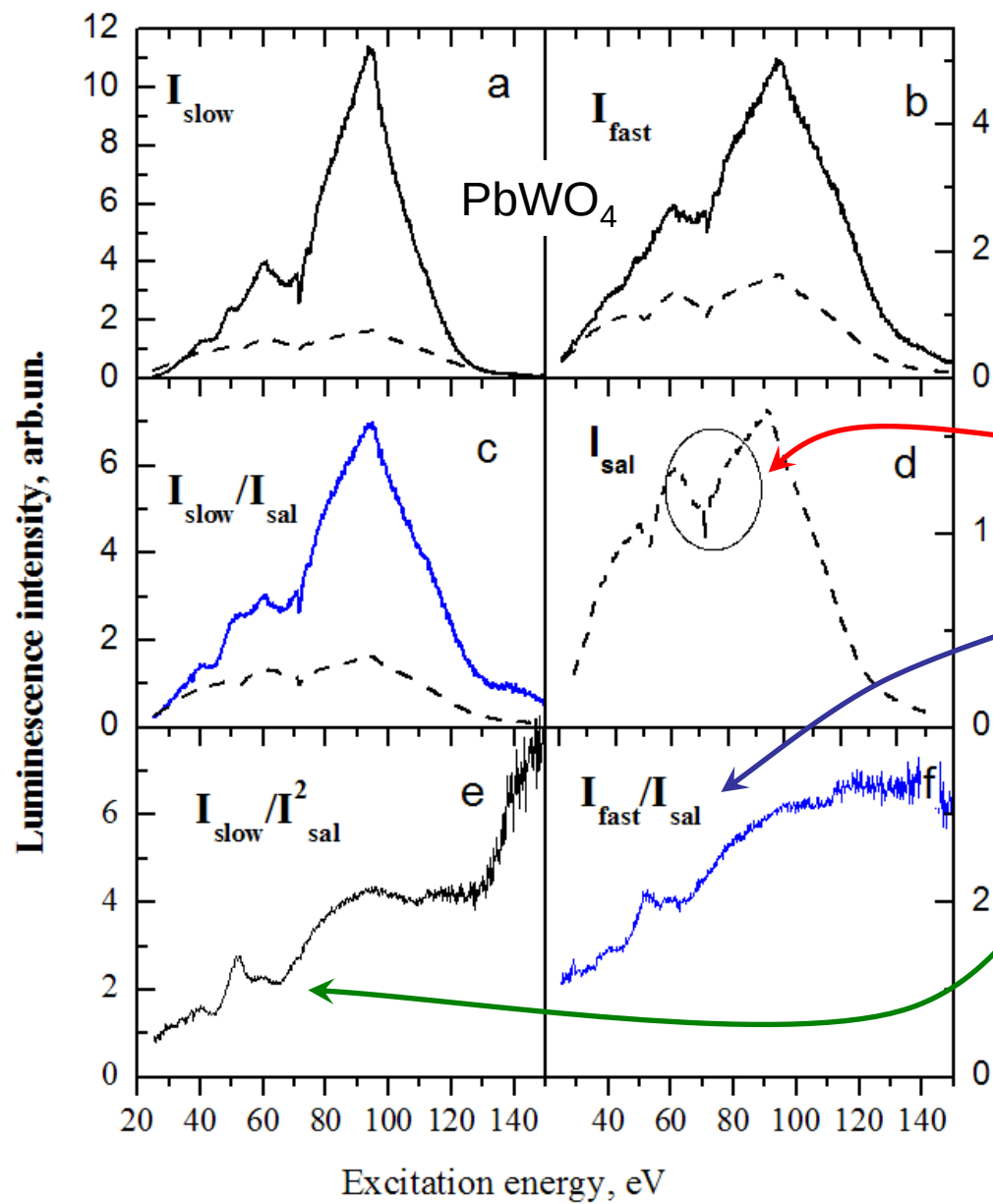


- (a) Зеленое свечение(480 nm) – быстрая деградация за 10 сек с последующей существенно более медленной
- (b) Синее свечение (380 nm) более стабильно под облучением
- (c) Несколько случаев возрастания интенсивности свечения в промежуточной области (430 nm) при облучении – свидетельство образования новых центров свечения

Природа спектров свечения РВО

- Быстрая (синяя) компонента – экситонное (Рb) свечение (должно быть линейно с ростом интенсивности возбуждения)
- Медленная (зеленая) компонента – рекомбинационное свечение на дефектах (должно быть нелинейно (квадратично?) с ростом интенсивности возбуждения)

Как измерять эффективность нелинейного возбуждения?



Модуляция спектра СИ дифракционной решеткой с резкой структурой спектральной эффективности позволяет оценить порядок процесса

Резкая структура в области 70 эВ из-за платинового покрытия решетки пропадает в предположении о первом порядке быстрого свечения PWO

и втором порядке зеленого (медленного) свечения PWO

Заключение

Фундаментальные механизмы электронной релаксации в твердых телах с широкой запрещенной зоной (в частности, в сцинтилляторах) могут быть исследованы при анализе спектров возбуждения люминесценции и кинетики при возбуждении в ВУФ и рентгеновских диапазонах фотонами синхротронного излучения, особенно при применении спектроскопии возбуждения люминесценции с временным разрешением.

Высокий поток СИ позволяет моделировать и исследовать эффекты радиационного повреждения.

Благодарю за внимание

