Механизмы формирования импульса катодолюминесценции в сцинтилляторах на основе активированных кристаллов CsI

Л.Н. Трефилова[1], В.Ю. Яковлев[2], Ю. Ганжа[2], Н.Н. Косинов[1], А.Н. Мелешко[2], Н.В. Овчаренко[1]

[1] Институт сцинтилляционных материалов НАНУ, Украина,
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия,

Модели механизма сцинтилляционного процесса в CsI:Tl и CsI:Na

Максимумы полос поглощения центров окраски в CsI:Na

Na^0-центр E_{max}=1,72эВ

V_k-центр E_{max}=3,02эВ

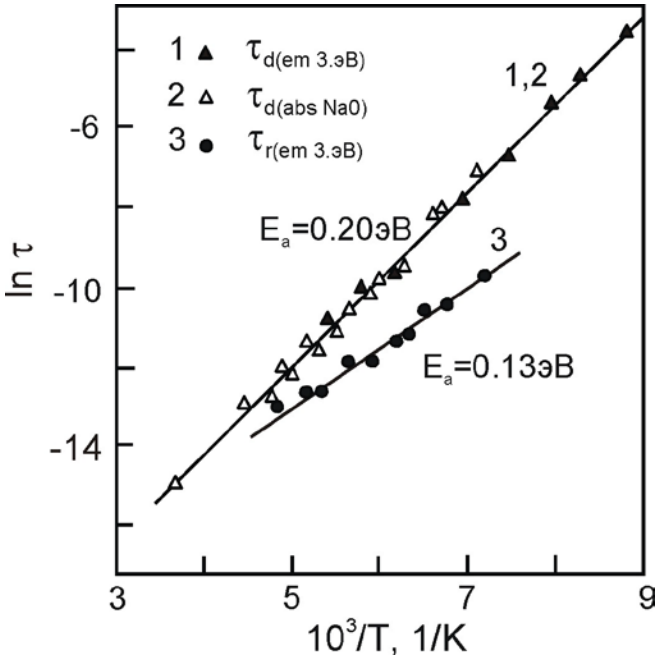


Рис. 1. Температурные зависимости времен спада сцинтилляционного импульса (1), концентрации Na^0 центров (2) и времени нарастания сцинтилляционного импульса (3)

E_a = 0.13±0.01эВ - *энергия активации времени нарастания сцинтилляционного импульса в CsI:Na и CsI:Tl*

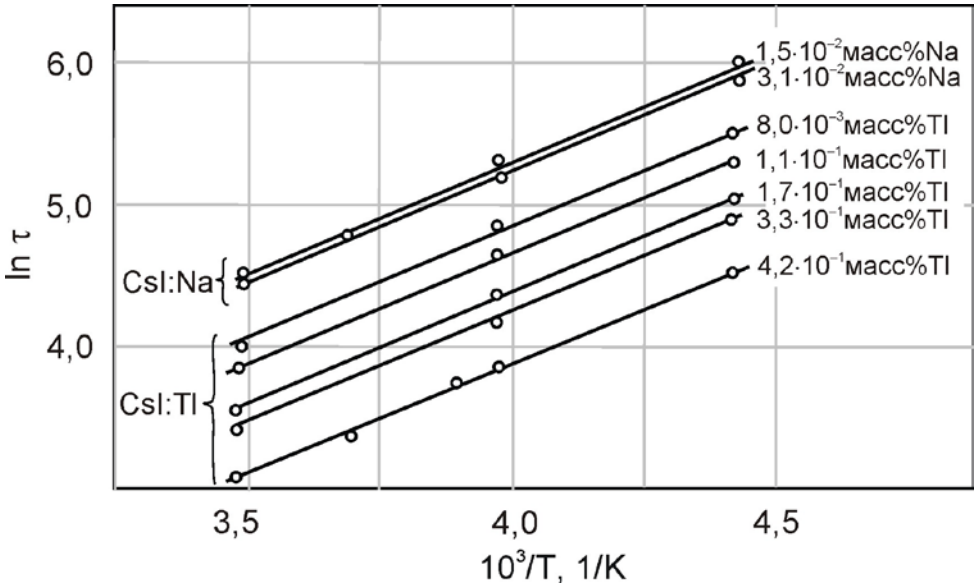


Рис. 2. Зависимость логарифма времени нарастания сцинтилляционного импульса в CsI:Na и CsI:Tl от обратной температуры [3]

[1]. Э.Д. Алукер и др. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах, Рига, “Зинатне”, 1987

[2].Р.Г. Дейч. Известия Латвийской Академии Наук ССР, 1981, N2, с.48.

[3] В.К. Ляпидевский и др. ПТЭ, 1975, 1, с.61-63.

Термостимулированная люминесценция CsI:Na

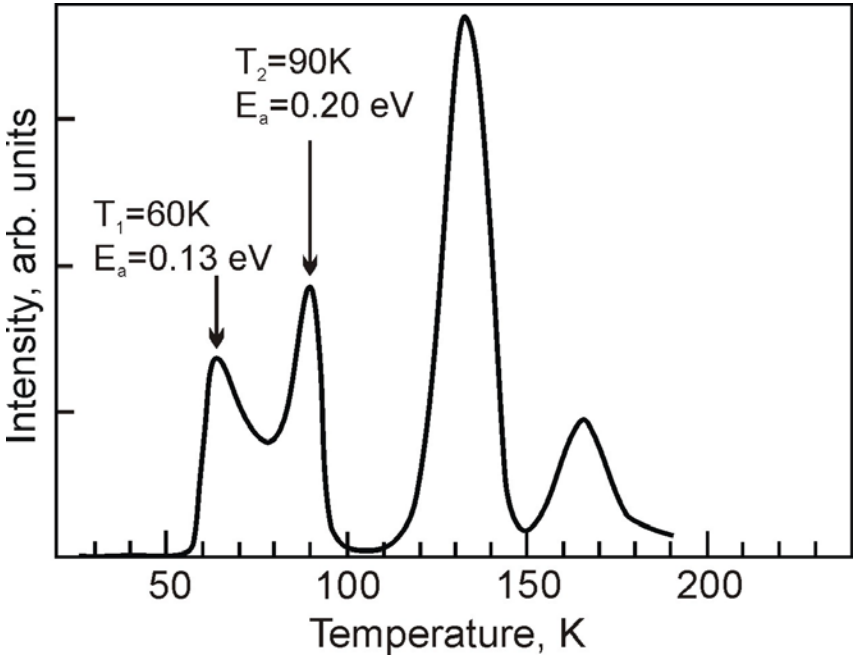


Рис.3. Кривая термовысвечивания CsI:Na [4].

Пик ТСЛ при 60К соответствует термоактивированному движению V_k центров с поворотом на 180° (энергия активации E_a = 0,13 eV). Такие V_k центры называют “нуль-градусными” V_k –центрами [5].

Пик ТСЛ при 90К соответствует термоактивированному движению V_k центров с поворотом на 90° (энергия активации E_a = 0,20 eV). Такие V_k центры называют “90-градусными” V_k–центрами [5].

Сцинтилляции возникают в результате рекомбинации V_k-центров в электронными активаторными центрами окраски [3]

CsI:Tl $V_k + Tl^0 \longrightarrow 2{,}5 эВ$

CsI:Na $V_k + Na^0 \longrightarrow 3{,}0 эВ$

[4]. M. Barland et al.. J.Phys.C: Solid State Phys. 1981, 14, P.*4237.*
[5]. T. Sidler et al. Solid State Commun. 1973, 13, P.479

Предсказания, вытекающие из модели сцинтилляционного процесса, предложенной авторами [1-3]:

✓**Поскольку согласно модели, рекомбинация V_k с Na^0 или Tl^0 центрами подчиняется кинетике 2-го порядка, то форма сцинтилляционного импульса зависит как от условий облучения, так и от концентрации активатора.**

✓**Так как термоактивированное движение V_k центров связано с переносом заряда, то в области пика ТСЛ при 60К должен также наблюдаться пик термостимулированного тока.**

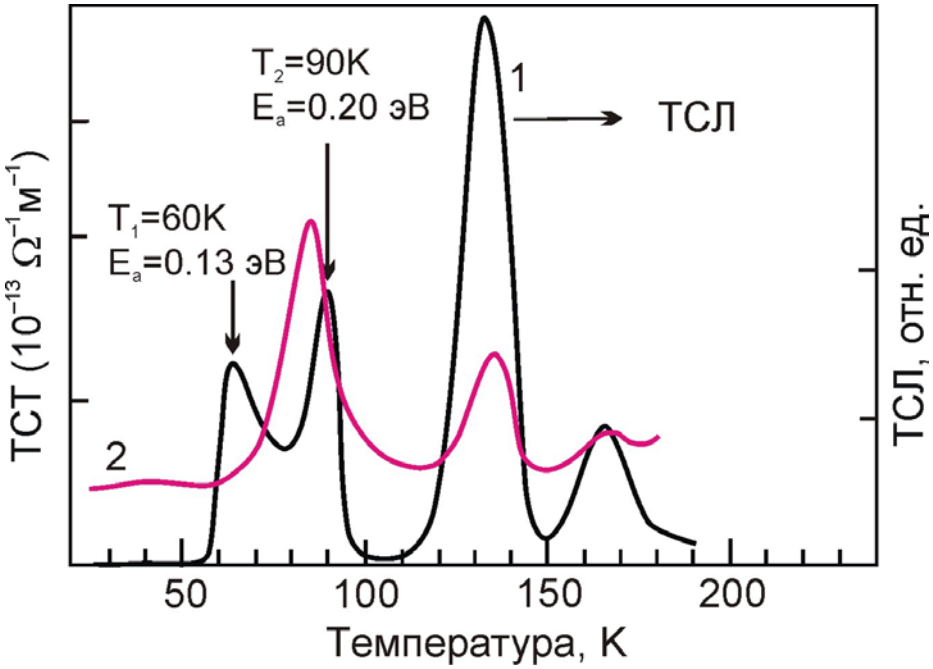


Рис.4. Кривые термостимулированной люминесценции и термостимулированного тока кристалла CsI:Na [4].

Пик термостимулированного тока в области 60К отсутствует!

Гипотеза о том, что нарастание сцинтилляционного импульса в обусловлено диффузией “нуль-градусных” V_k -центров к Na^0 или Tl^0 центрам не получила эксперимен-тального подтверждения

4]. M. Barland et al.. J.Phys.C: Solid State Phys. 1981, 14, P.4237.

<u>Цель работы</u>: установить влияние мощности облучения и концентрации активатора на форму сцинтилляционного импульса кристаллов CsI:Tl и CsI:Na

<u>Техника эксперимента</u>. **Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия с временным разрешением. Исследуемые образцы возбуждались импульсным пучком электронов, генерируемым ускорителем ГИН-600. Параметры электронного пучка:**

- ✓ **средняя энергия электронов 250 кэВ,**
- ✓ **длительность импульса 15 нс,**
- ✓ **плотность энергии 0,003 - 0,16 Дж/см^2.**

В качестве источника зондирующего света использовалась импульсная лампа ИНП-5×75. Поглощение короткоживущих центров окраски и люминесценция изучались с помощью монохроматора МДР-3, фотоумножителей ФЭУ-83, ФЭУ-106 и осциллографа GDS-2204 в интервале температур 80…300 К с временным разрешением 7 нс.

Сцинтиллятор CsI:Tl

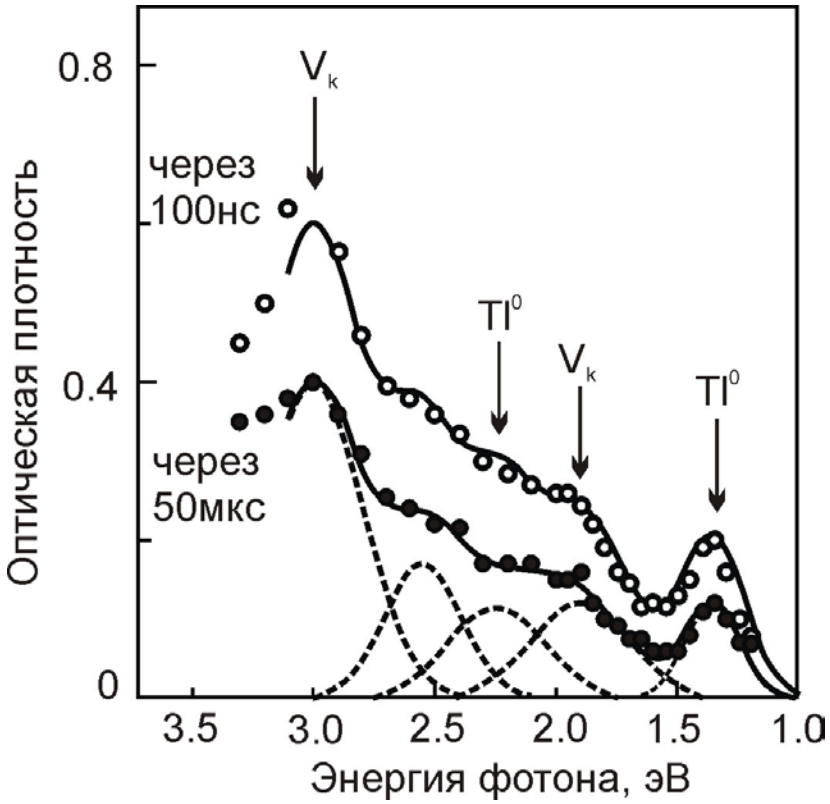


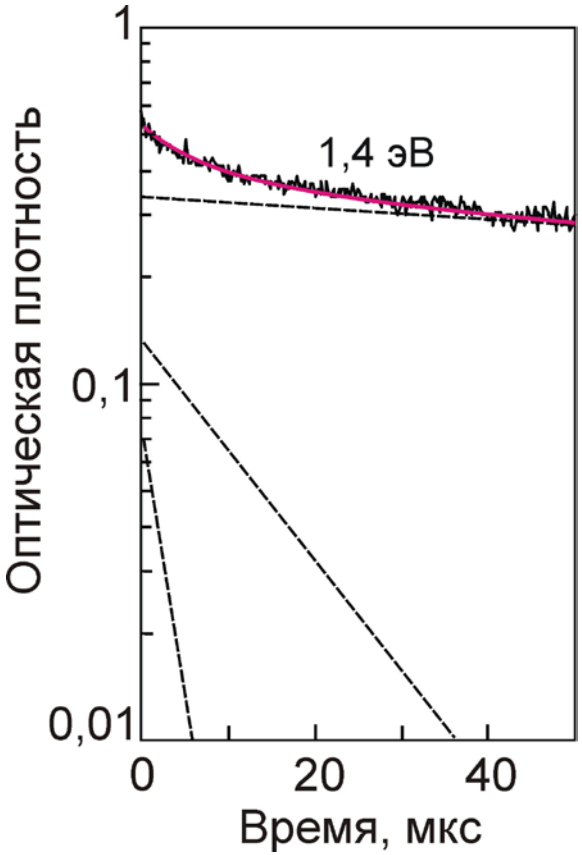
Рис. 5. Время-разрешенные спектры транзитного поглощения CsI:7·10^{-2}масс%Tl, наведенного импульсным облучением.

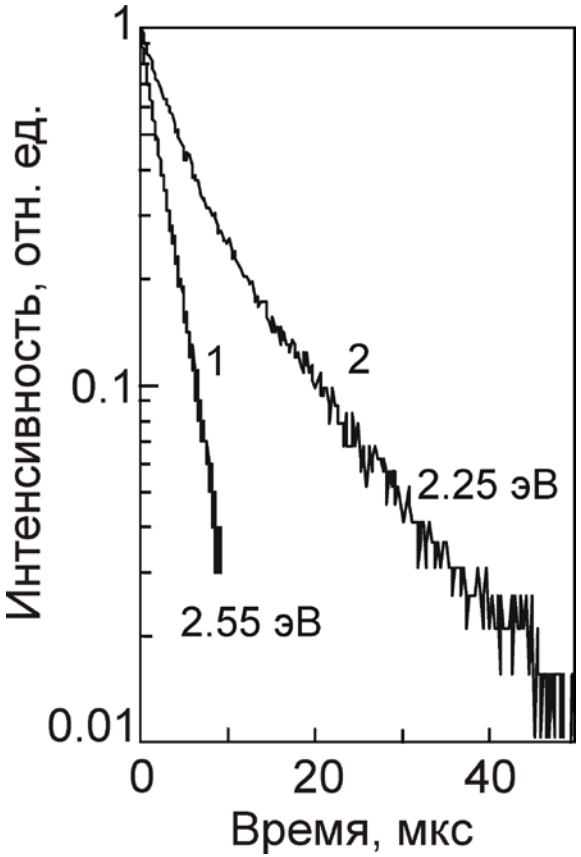
Таблица 1. Характеристики полос поглощения Tl^0 и V_k центров

Центр	Переход	E_{max}, эВ	FWHM, эВ	Кристалл
Tl^0	$6^2P_{1/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$	1.32	0.26	RbI:Tl [6]
	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$	1.31	~0.25	CsI:Tl [7]
		1.36		CsI:Tl [8]
		1.35*	0.26*	CsI:Tl
	$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$	2.27	0.455	RbI:Tl [6]
		2.14	0.5	CsI:Tl [7]
		2.25*	0.455*	CsI:Tl
V_k	$^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$	3.0		CsI:Tl [9]
		3.0*	0.47*	CsI:Tl
	$^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g^+$	1.97		CsI:Tl [8]
		1.9*	0.47*	CsI:Tl
не идентифицироан	*не идентифицироан*	2.5		CsI:Tl [8]
		2.5*	0.37*	CsI:Tl

[6]. Thoms M. et al. Appl. Phys. 1994, 76 (3), P.1800
[7]. Chernov S.A. et al. Radiat. Eff. and Defects in Solids, 1998,143, P.345.
[8]. Spaeth J.M. et al. J. Phys. C 1994, 6, P.3999.
[9]. Pilloud J.-J. et al. Phys. Status Solidi B 1979, 92, P.233.

Экспоненциальная стадия затухания поглощения и излучения CsI:Tl после затухания импульса возбуждения при 80 К





0,003-0,16 Дж/см²

Рис.6. Кривая затухания оптической плотности при 80К

$$D(t) = \sum_{i=1}^{i=3} D_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

$$\tau_1 = 3\ \mu s$$
$$\tau_2 = 14\ \mu s$$
$$\tau_3 = \infty$$

Рис. 7. Кривые затухания свечения при 80К

$$I(t) = \sum_{i=1}^{i=3} I_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

Гиперболическая стадия затухания поглощения и излучения CsI:Tl после затухания импульса возбуждения при 80 К

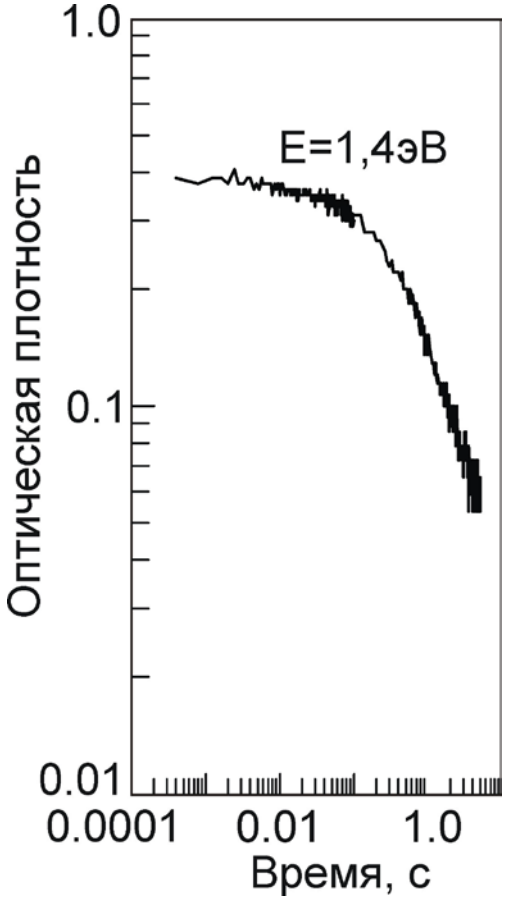


Рис. 8. Кривая затухания оптической плотности

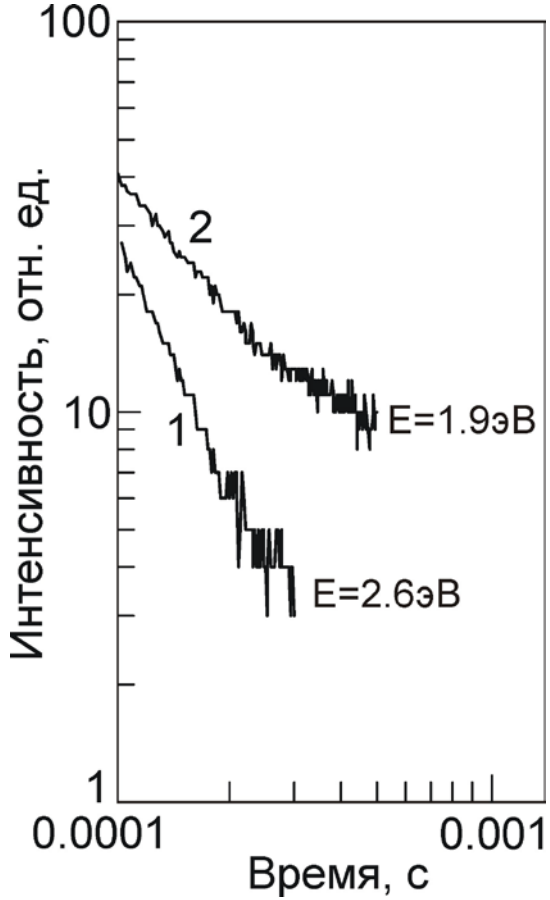


Рис. 9. Кривые затухания свечения

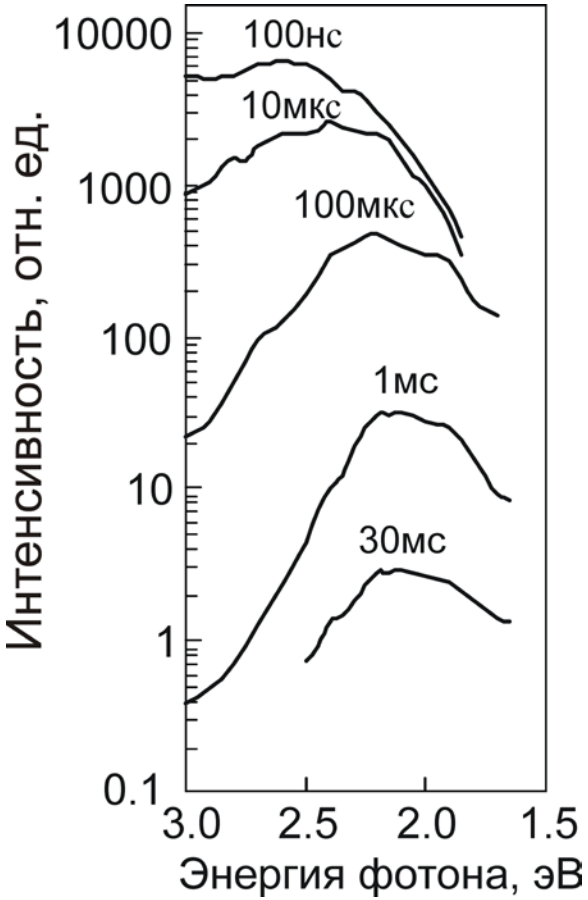


Рис. 10. Спектры свечения, измеренные с временным разрешением

Влияние температуры на форму импульса короткоживущего поглощения и свечения в CsI:8·10^{-2}%Tl после затухания импульса облучения

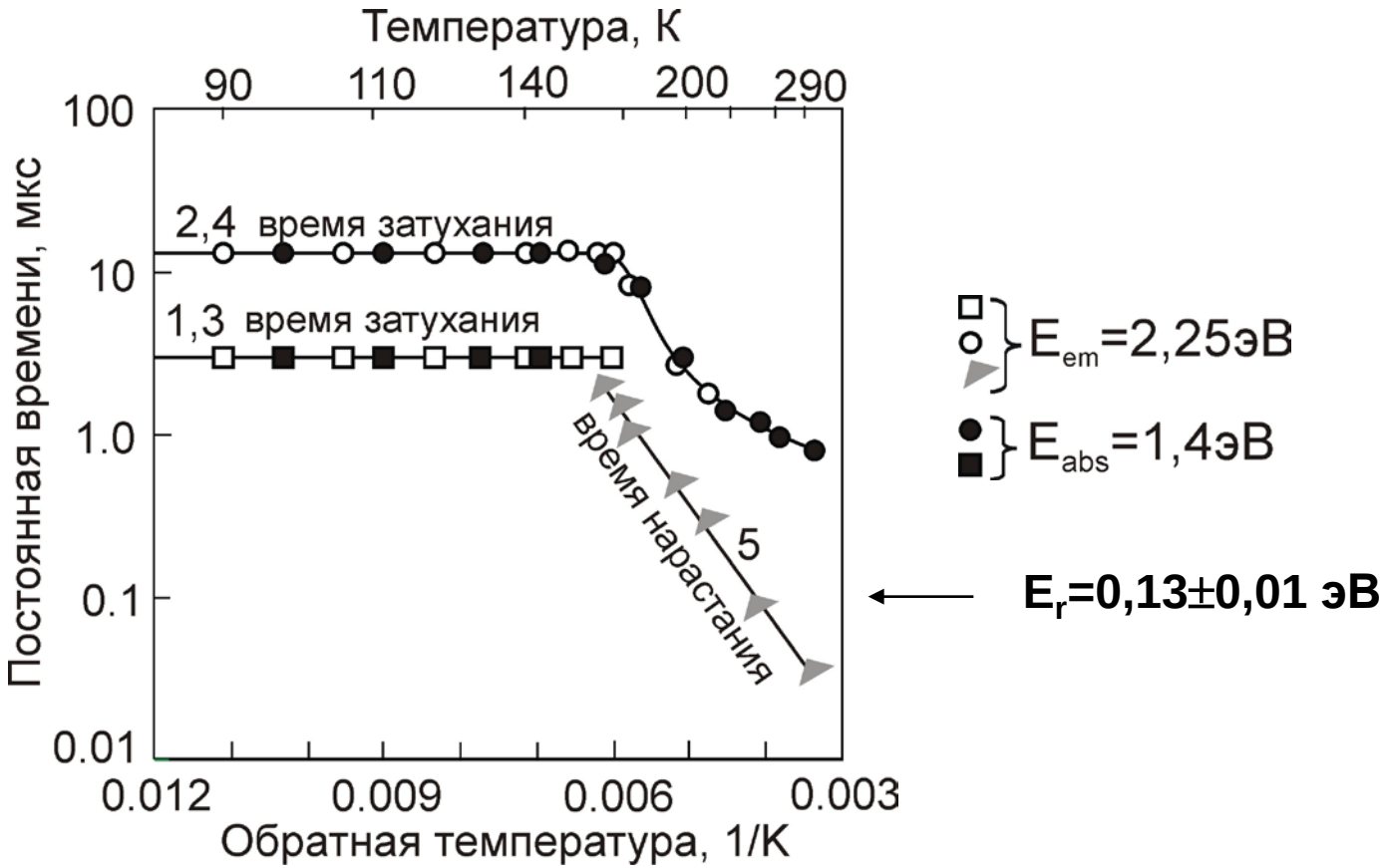


Рис. 11. Температурные зависимости постоянных времени затухания оптической плотности при 1,4 эВ (кривые 1,2) и затухания свечения при 2,25 эВ (кривые 3,4).

Температурная зависимость постоянной нарастания свечения 2.25 эВ (кривая 5).

Донорно-акцепторная рекомбинация CsI:Tl

Процессы затухания оптического поглощения и люминесценции в CsI:Tl связаны с туннельными излучательными переходами электрона с Tl^0 центра в основное состояние V_k центра аналогично тому, как это происходит в донорно-акцепторных парах в полупроводниках [10].

[10]. F. E. Williams. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1960, P. 265.

Экспериментальные факты, подтверждающие механизм донорно-акцепторной рекомбинации:

1. **процессы экспоненциального затухания люминесценции и спада числа Tl^0 и V_k центров протекают синхронно и не зависят от температуры в широком температурном интервале (80К – 170К).**
2. **кинетические кривые спада концентрации Tl^0 , V_k центров и кривые затухания люминесценции при временах t > 100 мкс являются типичными для статической туннельной парной рекомбинации**
3. **с увеличением времени затухания спектр люминесценции плавно смещается красную область (“t–сдвиг”), что характерно для туннельных процессов.**

Межпримесная излучательная рекомбинация (модель донорно-акцепторных пар) [10]

$$\hbar\omega = E_g - \left(E_D - E_A\right) + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \quad (1)$$

$$p = \tau^{-1} \sim \exp(-\gamma / a_B) \quad (2)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, E_D и E_A – уровни нейтрального донора и акцептора, соответственно; q – заряд электрона, ε_0 – относительная статическая диэлектрическая проницаемость среды , $\boldsymbol{a_B}$ - боровский радиус носителя заряда

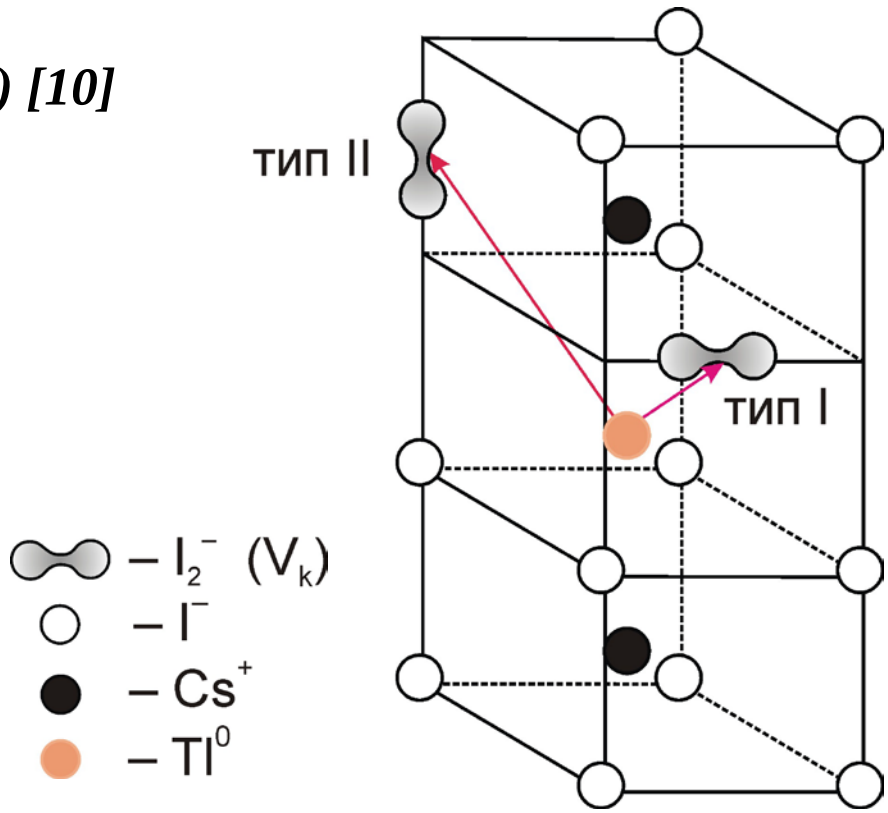


Рис. 12. Близкие пары $\{Tl^0, V_k\}$ в решетке CsI

[10] F. E. Williams. Journal of Physics and Chemistry of Solids, V. 12, Issues 3-4, 1960, P. 265.

тип I $r_I = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ **(2.55 эВ полоса с τ_1 =3мкс)**

тип II $r_{II} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ **(2.25 эВ полоса с τ_2 =14мкс)**

Влияние концентрации активатора и температуры на кинетику нарастания сцинтилляционного импульса в CsI:Tl

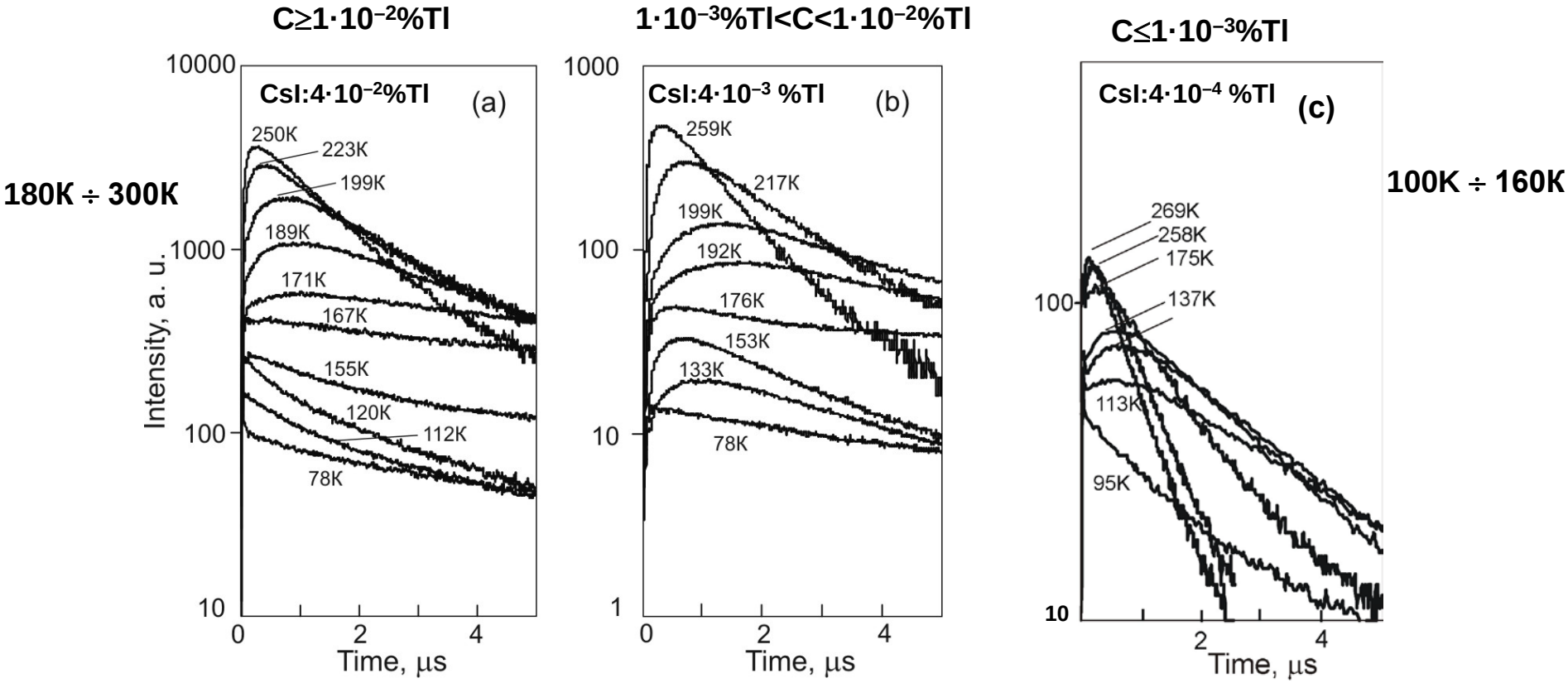


Рис. 13. Кривые импульса катодолюминесценции в области E_{em}= 2.2 эВ

1) **если C≥1·10⁻²%Tl, то в кинетике сцинтилляционого импульса присутствует только высокотемпературная ветвь нарастания;**
2) **если C≤1·10⁻³%Tl, то в кинетике сцинтилляционного импульса присутствует только низкотемпературная ветвь нарастания;**
3) **если 1·10⁻³%Tl<C<1·10⁻²%Tl, то в кинетике нарастания присутствуют обе ветви нарастания.**

Температурные зависимости временных констант нарастания

Поверхностная плотность энергии варьировалась в пределах $4\times10^{-3}\div3{,}2\times10^{-2}$ Дж/см²

Низкотемпературная ветвь нарастания

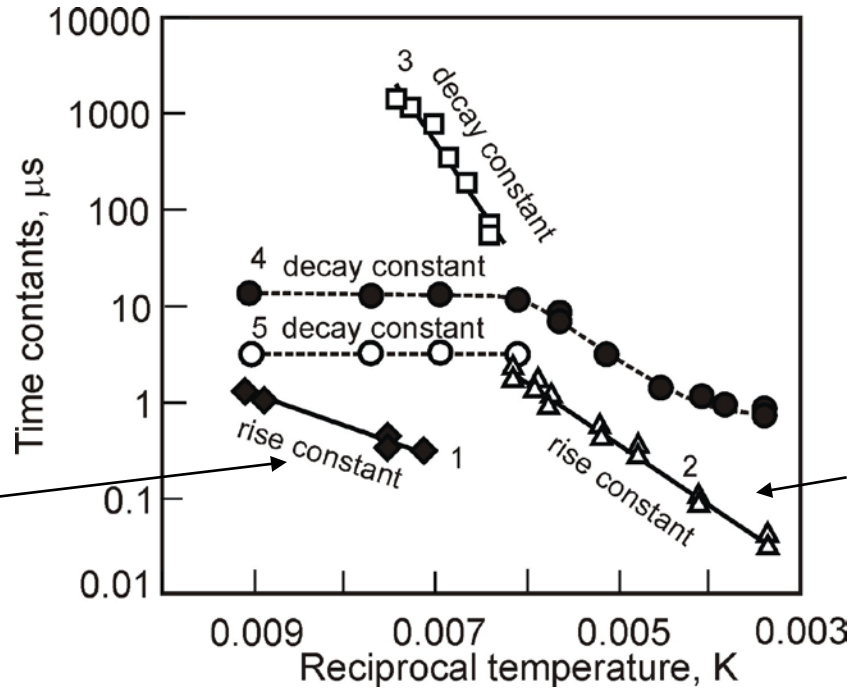
$$Tl^0 + \ldots\ldots\ldots + V_k \xrightarrow{T\rangle 90K} [Tl^0 V_k] \rightarrow Tl^+ + h\nu_{люм}$$

Высокотемпературная ветвь нарастания

$$Tl^0 + \ldots\ldots\ldots + V_{kA} \xrightarrow{T\rangle 170K} [Tl^0 \;\; V_k] \rightarrow Tl^+ + h\nu_{люм}$$

100К ÷ 160К

Бимолекулярный процесс



180К ÷ 300К

Мономолекулярный процесс

E_a=0,13±0,01 эВ

Рис.14. Температурная зависимость временных констант кинетики свечения 2.2 эВ: постоянные нарастания (низкотемпературная ветвь (1), высокотемпературная ветвь (2)) и экспоненциального затухания (3–5).

Фотоиндуцированная проводимость кристаллов CsI:Tl

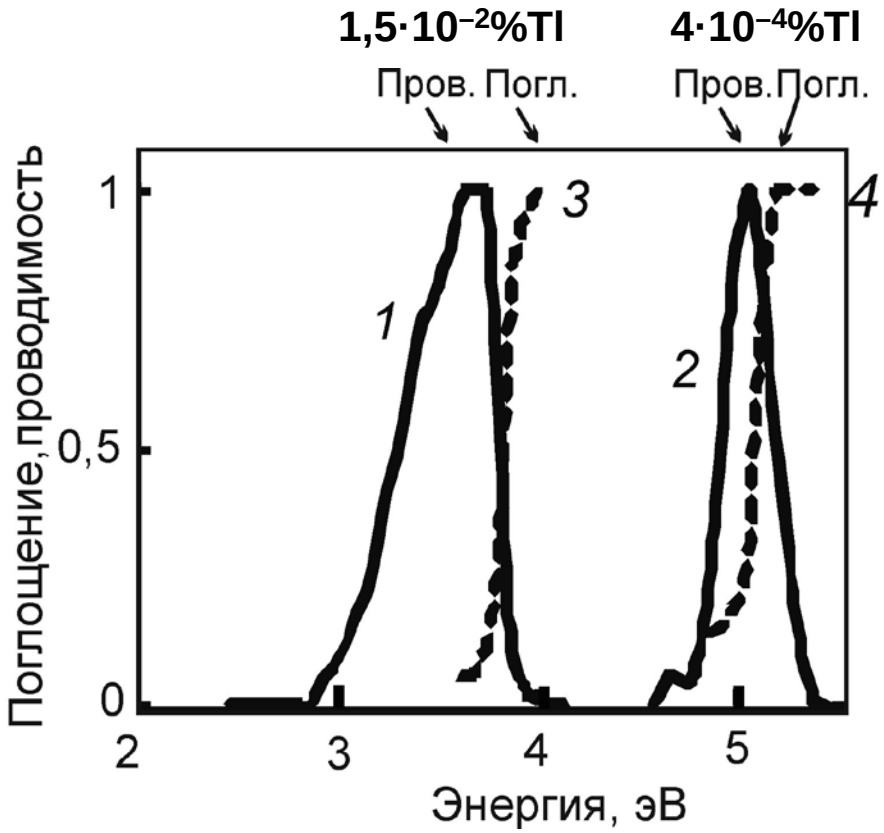


Рис. 15. Нормированные спектры возбуждения фотопроводимости (*1*, *2*) и оптического поглощения (*3*,*4*) кристаллов CsI:1,5·10^{-2}%Tl (*1*, *3*) и CsI:4·10^{-4} % Tl (*2*, *4*).

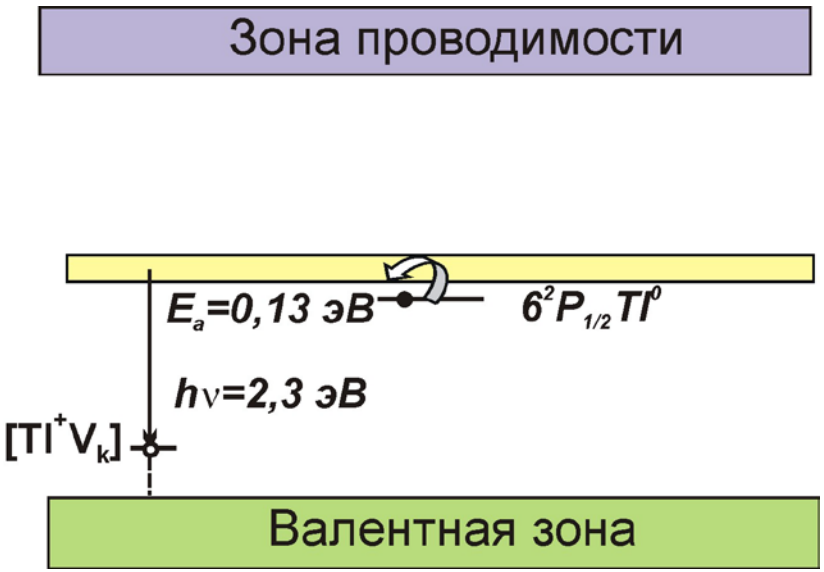
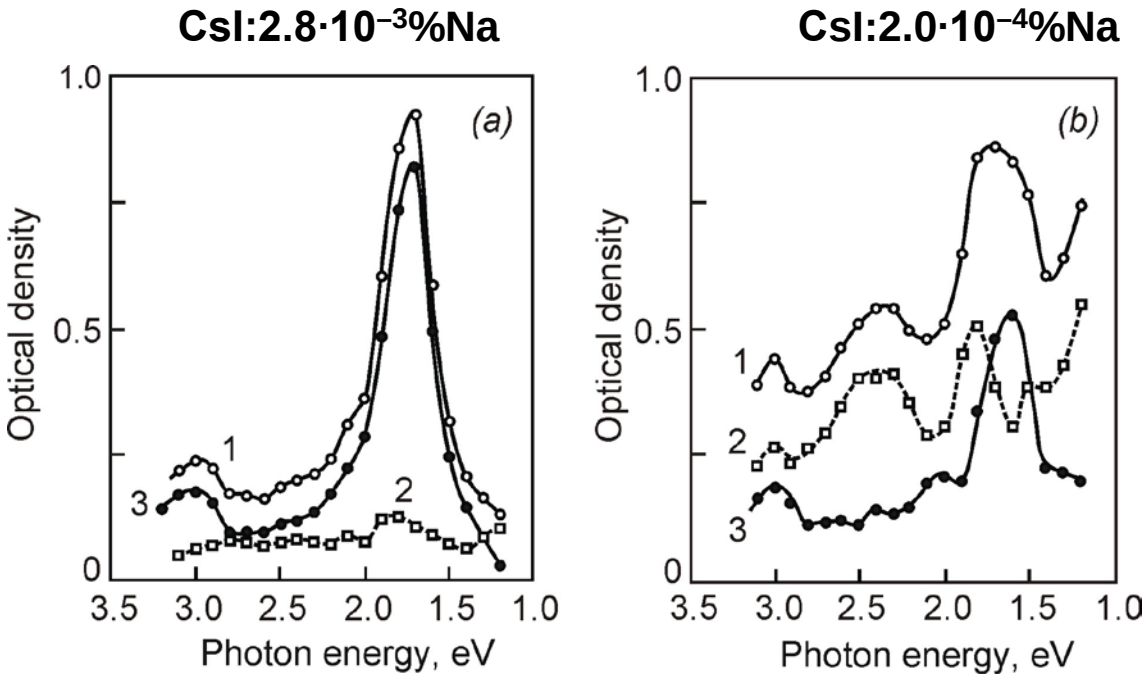


Рис. 14. Зонная схема кристалла CsI:1,5·10^{-2}%Tl

E_a=0.13эВ есть энергетический зазор между основным $6^2P_{1/2}$ состоянием Tl^0 центра и дном зоны проводимости, роль которой выполняет примесная подзона 6P Tl.

Сцинтиллятор CsI:Na



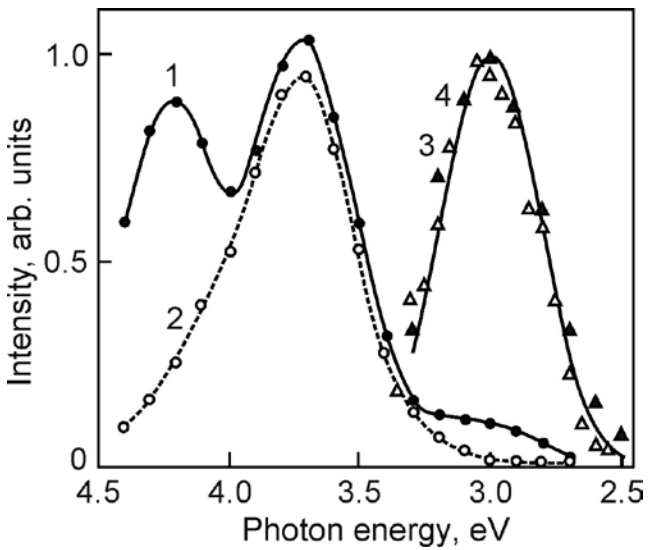
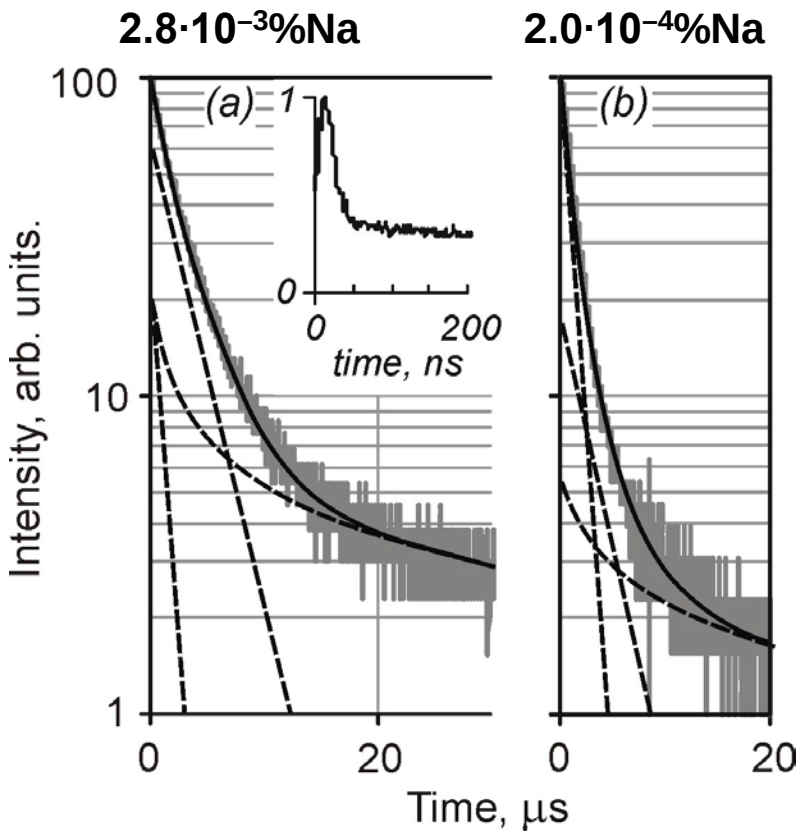


Рис. 16. Спектры транзитного поглощения CsI:2.8·10⁻³%Na (a) и CsI:2.0·10⁻⁴%Na (b) at 80K: 1 – сразу после облучения, 2 – через 5 мкс; 3 – разностные спектры

Рис. 17. Спектры люминесценции: 1 – сразу после облучения, 2 – через 100 нс; 3 – через 5 мкс, 4 –через 1 мс.

Кинетика затухания сцинтилляционного импульса CsI:Na при 80 K

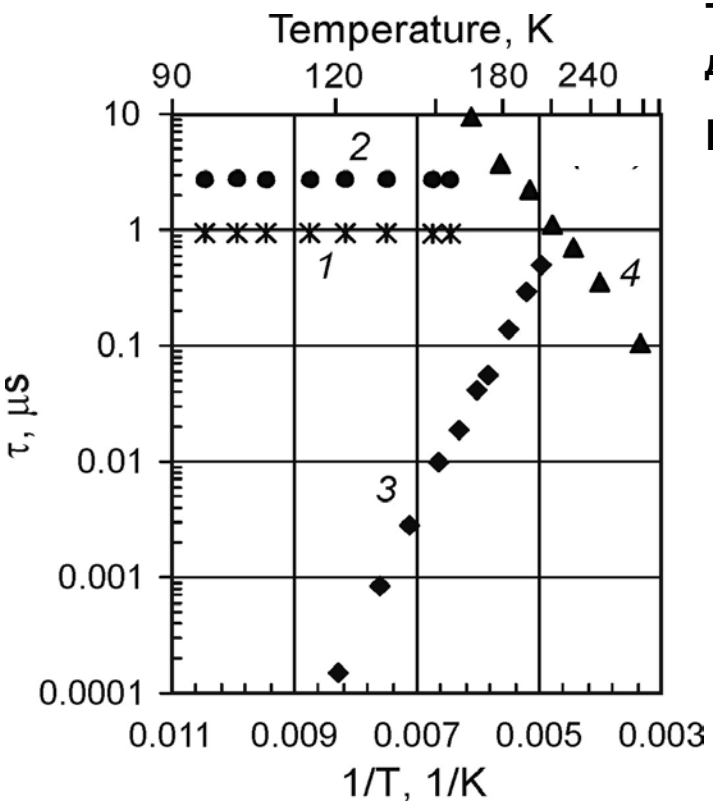


$$I(t) = \sum_{i=1}^{i=3} I_i \cdot e^{-t/\tau_i} + I_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)^{-\beta},$$

где I_i – начальная интенсивность, $\tau_1 \leq 10$ нс, $t_2 = 1{,}0$ мкс, $\tau_3 = 3{,}0$ мкс, $\beta = 0{,}55$.

Рис. 18. Кривые затухания люминесценции при 2.9 эВ кристалла CsI:2.8·10⁻³%Na (a) и кристалла CsI:2.0·10⁻⁴%Na (b) при T=80 K. На вставке быстрый компонент затухания $\tau_1 \leq 10$ns. Подгоночные компоненты затухания показаны пунктиром, а их сумма – сплошной линией.

Температурные зависимости кинетических параметров импульса в области 2.9 эВ



Термическая диссоциация V_{kA}

Ea = 0,24 ± 0,02 эВ

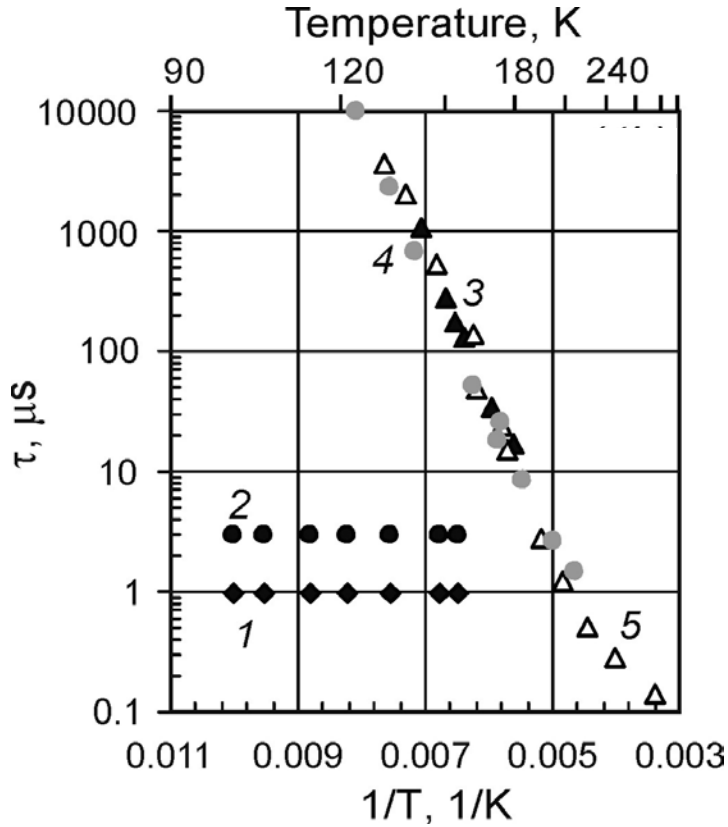


Fig. 19. Кристалл CsI:2·10^{-4} %Na:
1(звездочки) – время затухания τ_2
2 (черные точки) - время нарастания τ_3
3(черные ромбы) – параметр гиперболы α;
4 (черные треугольники) –время нарастания τ_{rise}

Рис. 19. Кристалл CsI:2.8·10^{-3}% Na:
1 (черные ромбы) - постоянная затухания τ_2;
2 (черные точки) - постоянная затухания τ_3;
3 (черные треугольники) - постоянная затухания τ_d for W_1 = 1.6 мДж/см^2
4 (серые точки) - постоянная затухания τ_d для W_2 = 12,8 мДж/см^2.
Кристалл CsI:2·10^{-4} %Na:
5 (белые треугльники) – время нарастания t_r V_k центров

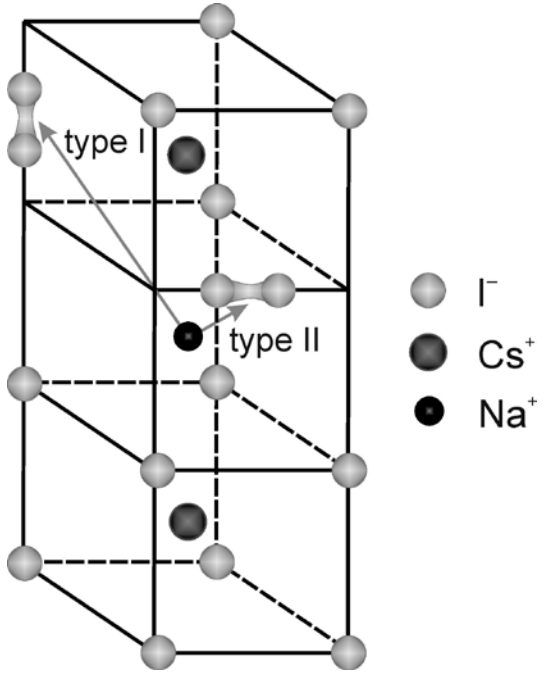


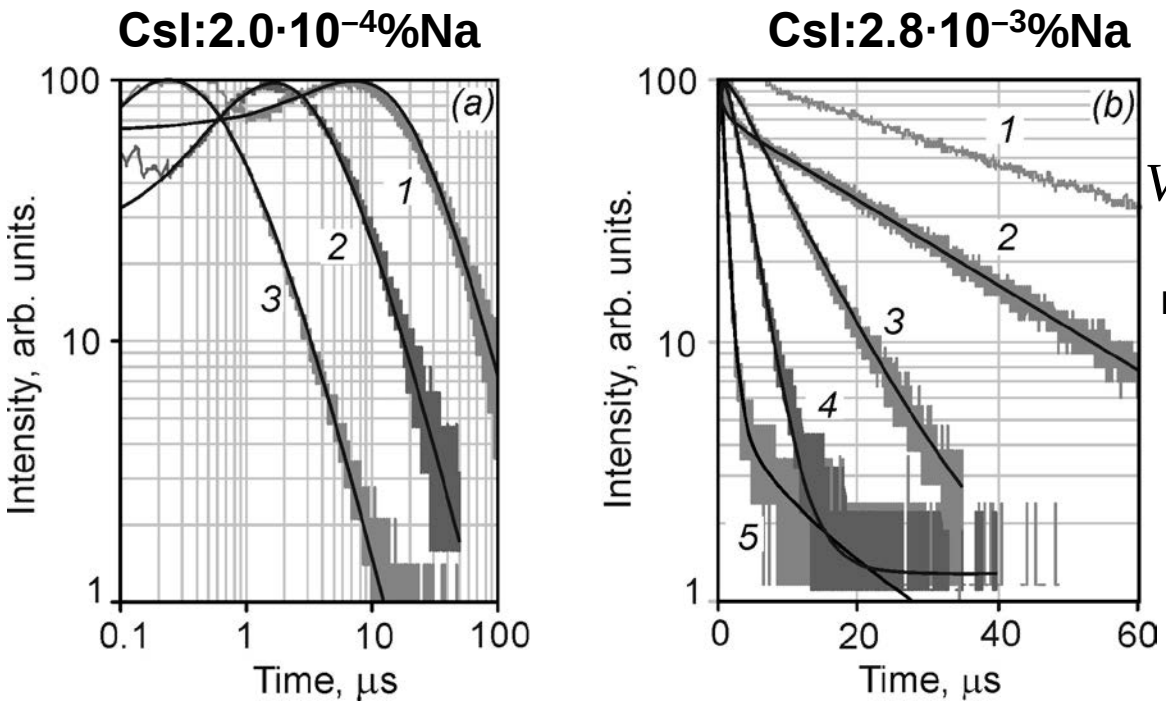
Рис. 20. Два типа комплексов $[V_kNa^0]$ в решетке CsI

Для активаторного свечения CsI:Na характерно:

- ✓**Неизменность спектральных параметров полосы активаторного свечения гауссовой формы от времени наблюдения.**
- ✓**Независимость значений постоянных времени экспоненциального затухания от концентрации активатора.**
- ✓**Атермический характер протекания процессов испускания люминесценции с временами затухания 1 и 3 мкс в температурной области 80 – 150 К.**

Центром свечения в CsI:Na является локализованный около Na двухгалоидный экситон в синглетном возбужденном состоянии. Образование таких экситонов при возбуждении кристалла CsI:Na ионизирующим излучением возможно двумя путями:

1) **непосредственно в процессе релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений (быстрая стадия затухания с t≤ 10 нс),**
2) **посредством туннельного перехода электрона с Na^0 центров на уровни V_k центров.**



$$I(t) = I_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)^{-2} \quad (1)$$

$$Na^0(0) = V_k(0) + V_{kA}(0) \quad (2)$$

$$V_k(t) = V_k(0) + V_{kA}(0) \cdot (1 - e^{-pt}), \quad (3)$$

где $p = 1/\tau_{rise} = \omega \cdot \exp(-\frac{E_a}{k \cdot T})$

Представляет собой константу скорости мономолекулярного процесса высвобождения V_k центра из ловушки, ω – частотный фактор, E_a – энергия термической активации.

Fig. 5. Кинетические кривые импульса люминесценции при 2.9 эВ кристаллов CsI:2.0·10⁻⁴%Na (a) и CsI:2.8·10⁻³%Na (b) при разных температурах:
а) 1 – 176 K; 2 – 208 K; 3 – 295 K;
б) 1 – 160 K; 2 – 172 K; 3 – 183 K; 4 – 200; 5 – 238 K. Подгоночные кривые показаны сплошными линиями

$$I(t) = \frac{I_1 + I_2 \cdot (1 - e^{-t/\tau})}{(1 + \alpha \cdot (I_1 + I_2 \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \cdot t))^2} \quad (4)$$

$$I(t) = -\frac{dV_{kA}}{dt} = -\frac{d}{dt}\left[V_{kA}(0) \cdot e^{-pt}\right] = V_{kA} \cdot p \cdot e^{-pt} = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (5)$$