Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України

Цикл наукових праць
на здобуття щорічної премії Президента України
для молодих учених по темі

"Монокристалічні, полікристалічні та наноструктуровані люмінесцентні матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання"

Автори циклу робіт

Горбачова Тетяна Євгенівна	кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.
Реброва Надія Василівна	молодший науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.
Малий Тарас Сергійович	кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Львівського національного університету ім. Івана Франка МОН України
Жишкович Андрій Володимирович	кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник Львівського національного університету ім. Івана Франка МОН України

Актуальність

- Для розробки нових сцинтиляційних систем, вдосконалення існуючих, визначення можливості найбільш ефективного використання таких сцинтиляторів в конкретних задачах науки і техніки потрібне додаткове вивчення фізики процесів, що визначають формування сцинтиляційного спалаху в органічних та неорганічних сцинтиляторах.

- Для практичного використання сцинтиляційних нанорозмірних об’єктів, потрібні знання про взаємодію високоенергетичного випромінювання із наночастинками та особливості релаксації високоенергетичних електронних збуджень за умови просторового обмеження.

Мета роботи

Мета роботи: дослідження люмінесцентних та сцинтиляційних властивостей органічних та неорганічних діелектричних матеріалів з різною морфологією.

Для досягнення поставленої мети у роботі необхідно було розв'язати наступні завдання:

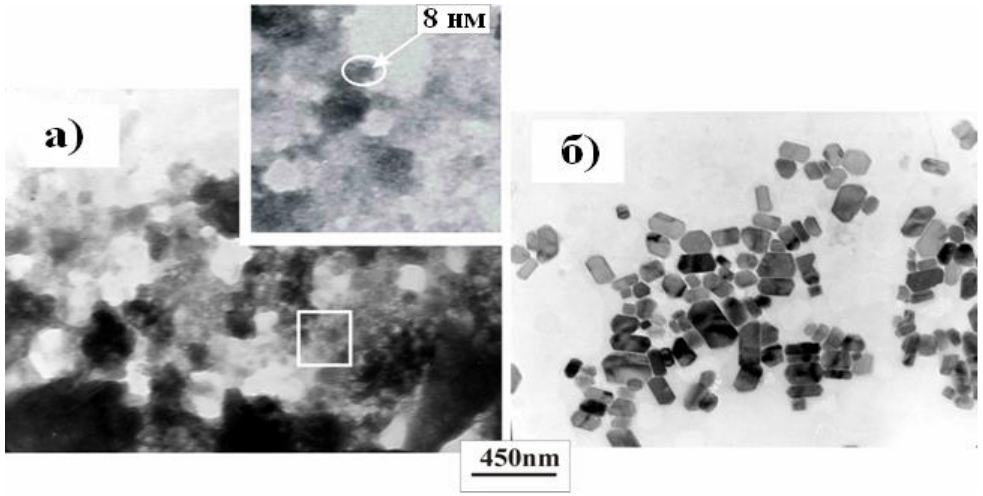
1. дослідити люмінесцентні та сцинтиляційні властивості рідкісноземельних іонів у нових діелектричних матрицях лужних, лужноземельних та рідкісноземельних металів;
2. вивчити вплив структурних особливостей органічних люмінесцентних матеріалів на їх люмінесцентні та сцинтиляційні властивості;
3. встановити закономірності релаксації, міграції та трансформації високоенергетичного та оптичного збудження у широкозонних діелектричних фторидних та фосфатних наночастинках у залежності від їх розміру та енергії збуджуючих квантів.

Основні сцинтиляційні параметри

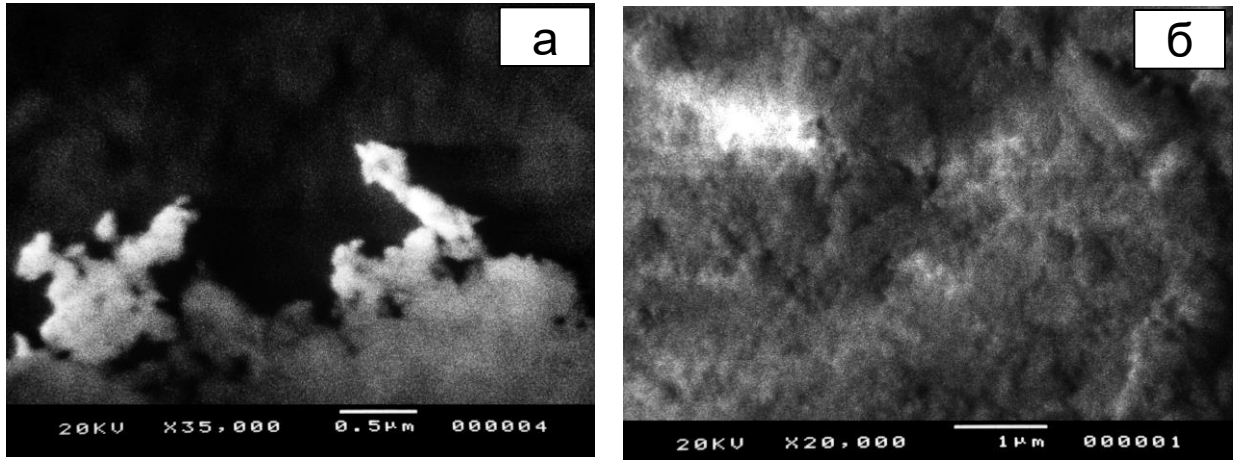
- Світловихід, енергетична ефективність;
- Час загасання або тривалість сцинтиляційного світлового імпульсу;
- Післясвічення;
- Температурна стабільність світловиходу;
- Радіаційна стійкість;
- Спектр випромінювання;
- Енергетичне розділення;
- Густина матеріалу, атомний номер, імовірність повного поглинання падаючих фотонів або частинок
- Оптичні властивості (прозорість, передача і показник заломлення);
- Механічні властивості (твердість, міцність, розколювання);
- Хімічна стабільність за нормальних атмосферних умовах (гігроскопічність);
- Можливість вирощування великих і чистих зразків;
- Рівномірний розподіл домішок (йонів активатора) в кристалі;
- Вартість.

Відсутність ідеального сцинтилятора змушує завжди іти на компроміс при виборі того чи іншого матеріалу. Таким чином, постійно ведуться пошуки найоптимальніших сцинтиляційних матеріалів

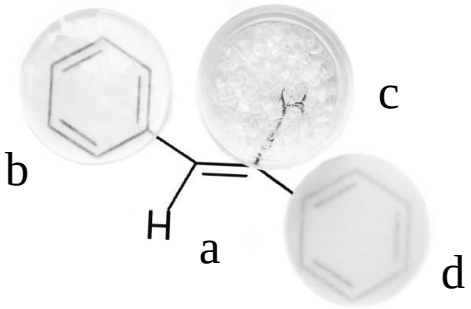
Матеріали для досліджень



ТЕМ зображення невідпалених наночастинок $LaPO_4$-Eu (а) та відпалених за температури 900°С (б)

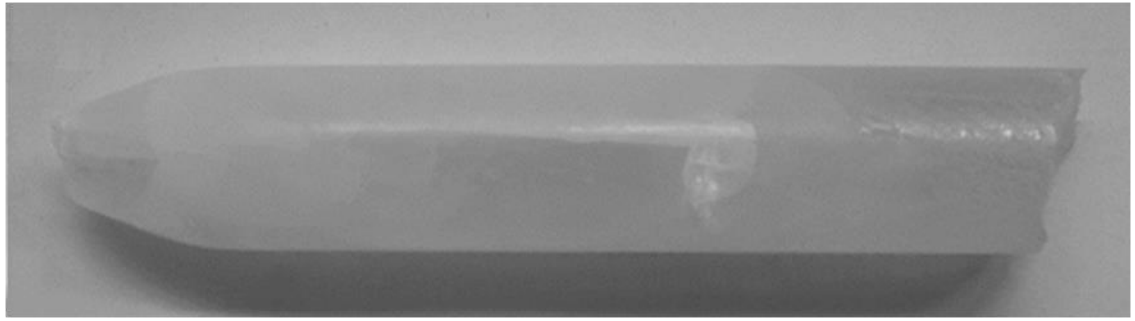


Фотографії скануючого електронного мікроскопа наночастинок фторидів BaF_2 та SrF_2



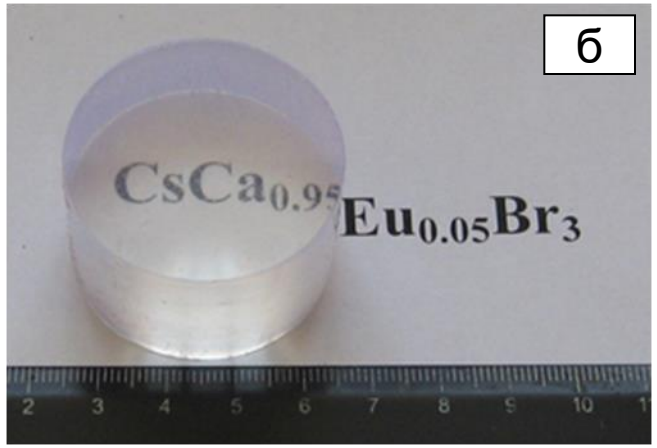
Структурна формула стильбену (а) і світлини на її тлі зразків на основі стильбену (b – монокристал, c – композиційний сцинтилятор, d – полікристалічний сцинтилятор).

Матеріали для досліджень

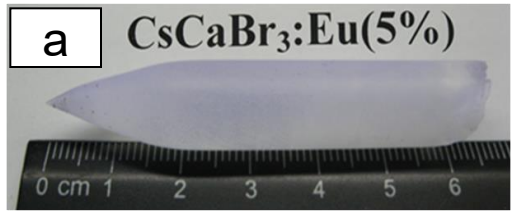


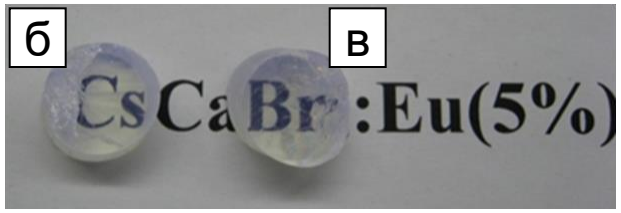
Монокристал $CaBr_2$ вирощений у кварцовій ампулі методом Бріджмена-Стокбаргера

Полікристал $CaCl_2$



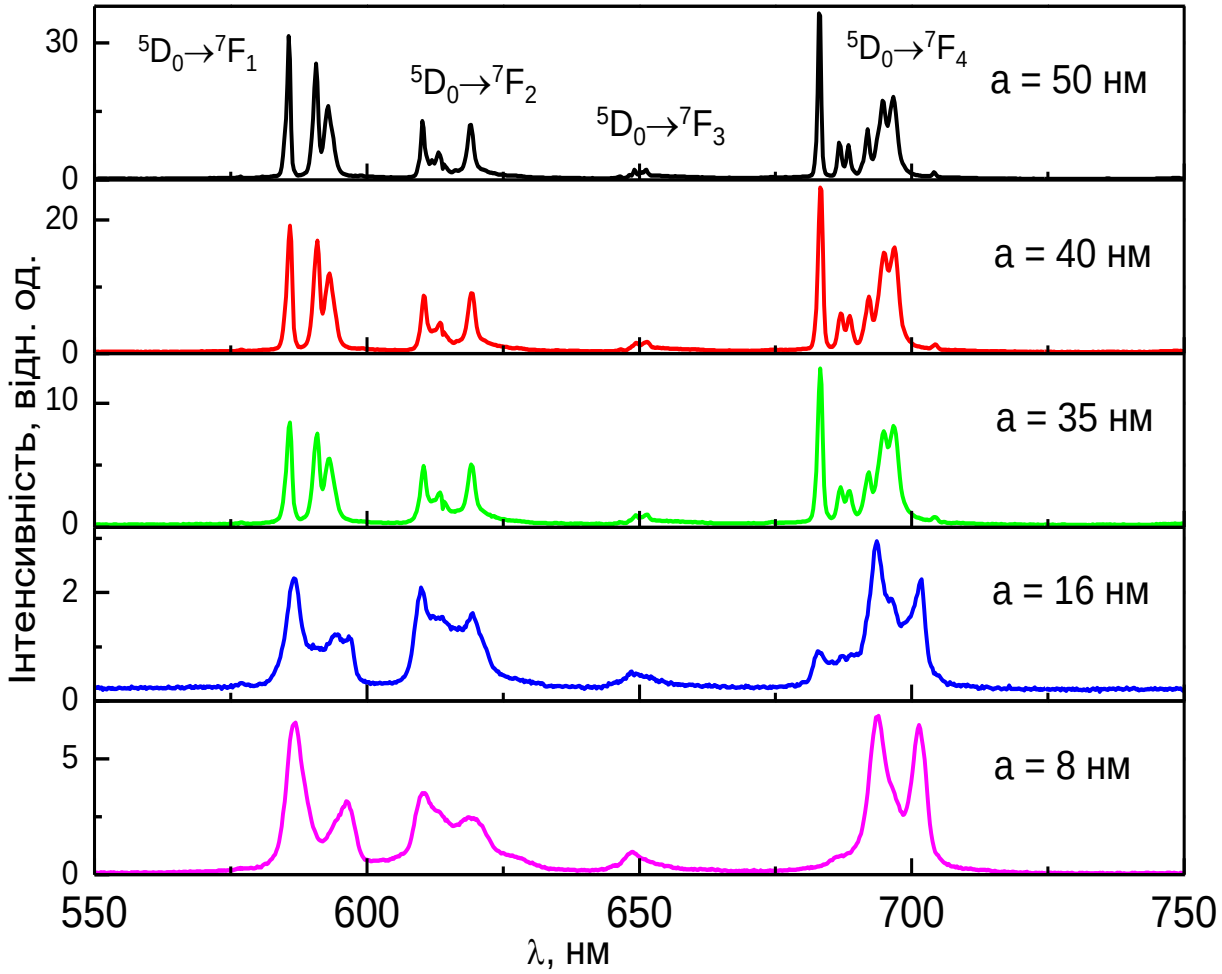
Монокристал $CsCa_{0,95}Eu_{0,05}Br_3$ (а), відполірований зразок (б)

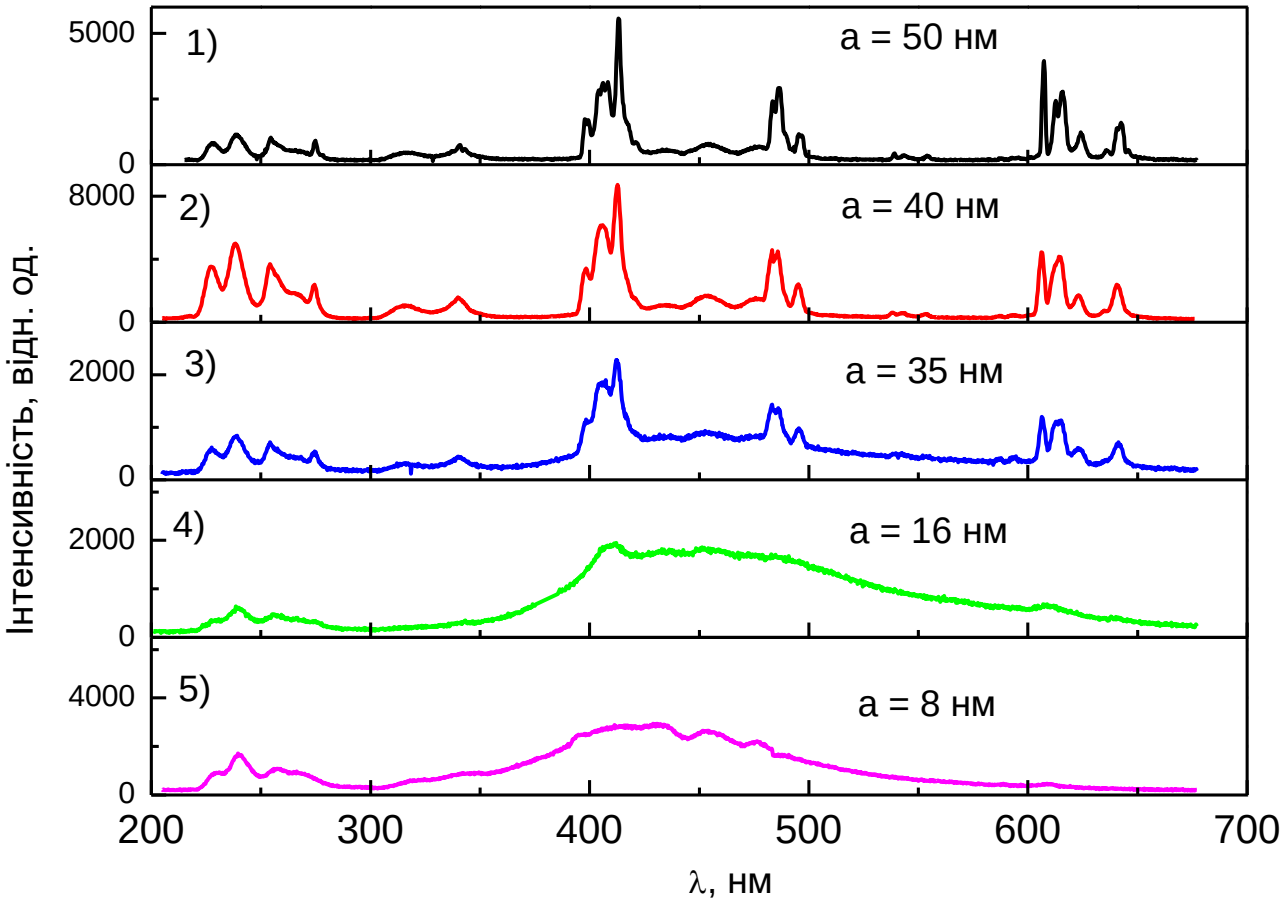




Монокристал $CsCa_{0,95}Eu_{0,05}Br_3$ (а) та невідполіровані зразки діаметром 12 мм (б) товщиною 15 мм (в)

Спектри люмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Eu та $LaPO_4$-Pr

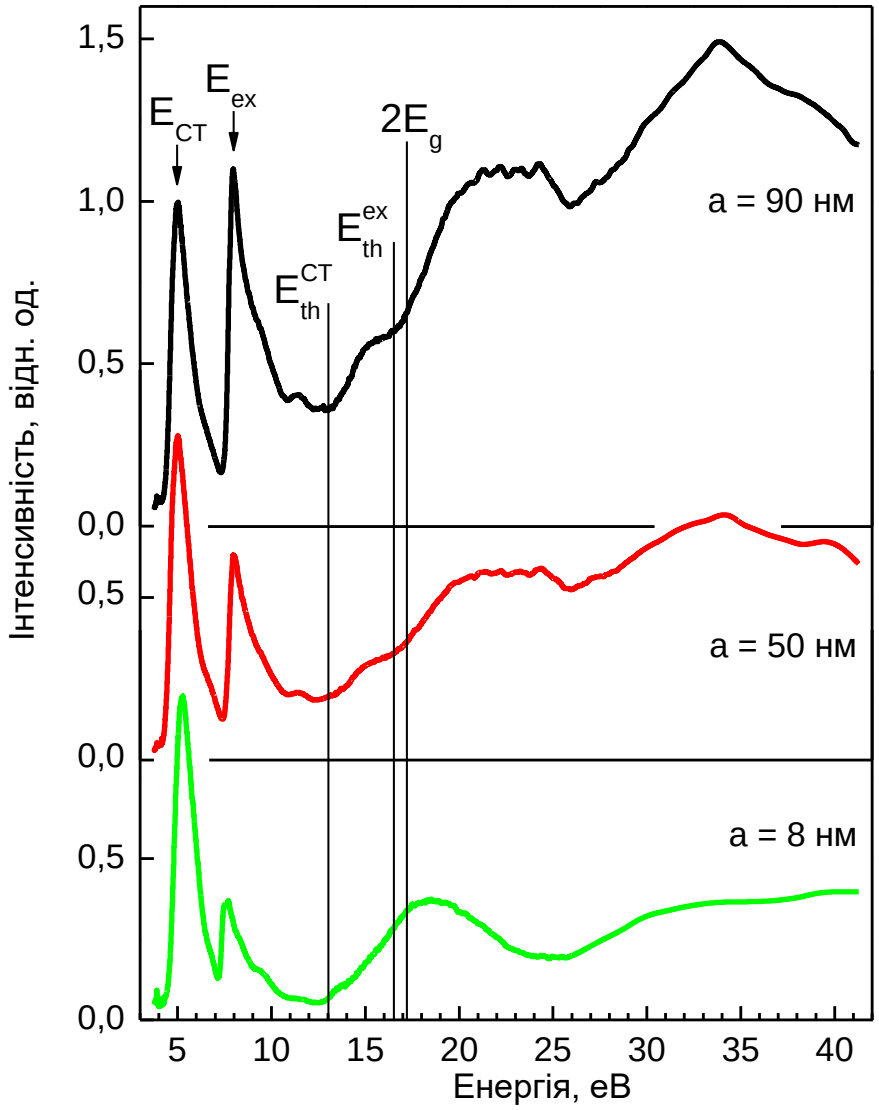




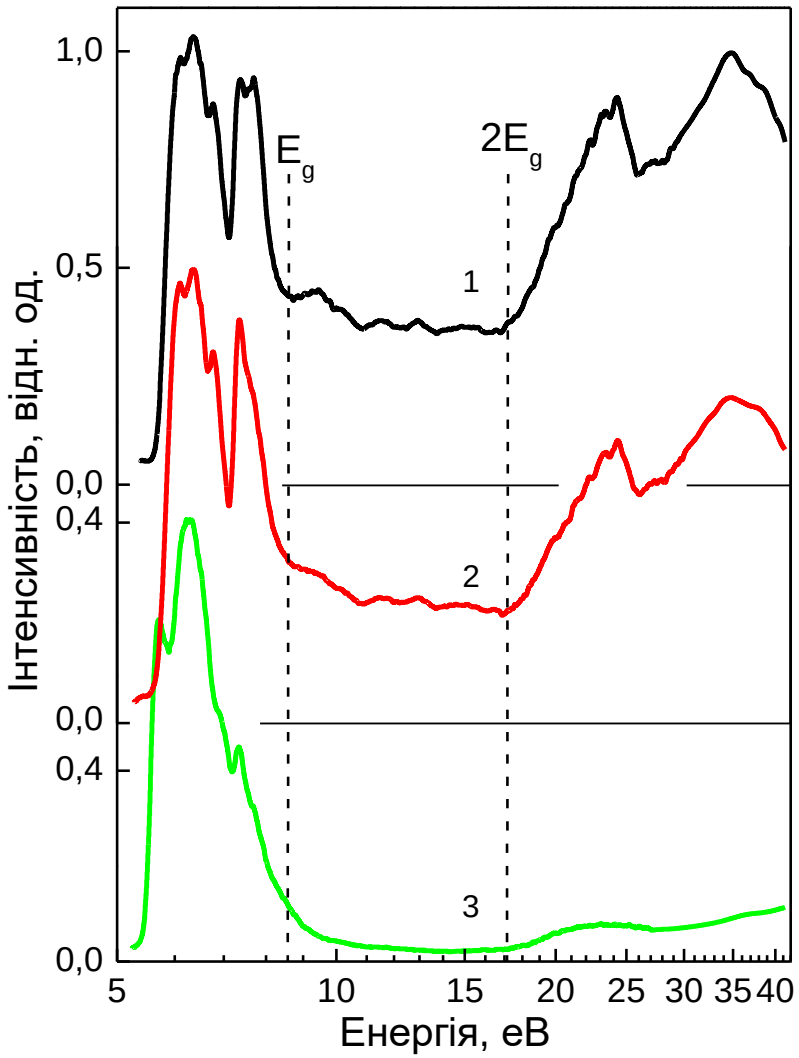
Спектри люмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Eu різного розміру збудженні в смузі поглинання з перенесенням заряду $\lambda_{збуд}$ = 245нм. T = 8K

Спектри люмінесценції іонів Pr^{3+} в наночастинках $LaPO_4$-Pr різних розмірів при внутрішньоцентровому збудженні ($E_{збуд}$ = 6,88 еВ). T = 10 К

Спектри збудження люмінесценції $LaPO_4$-Eu та $LaPO_4$-Pr

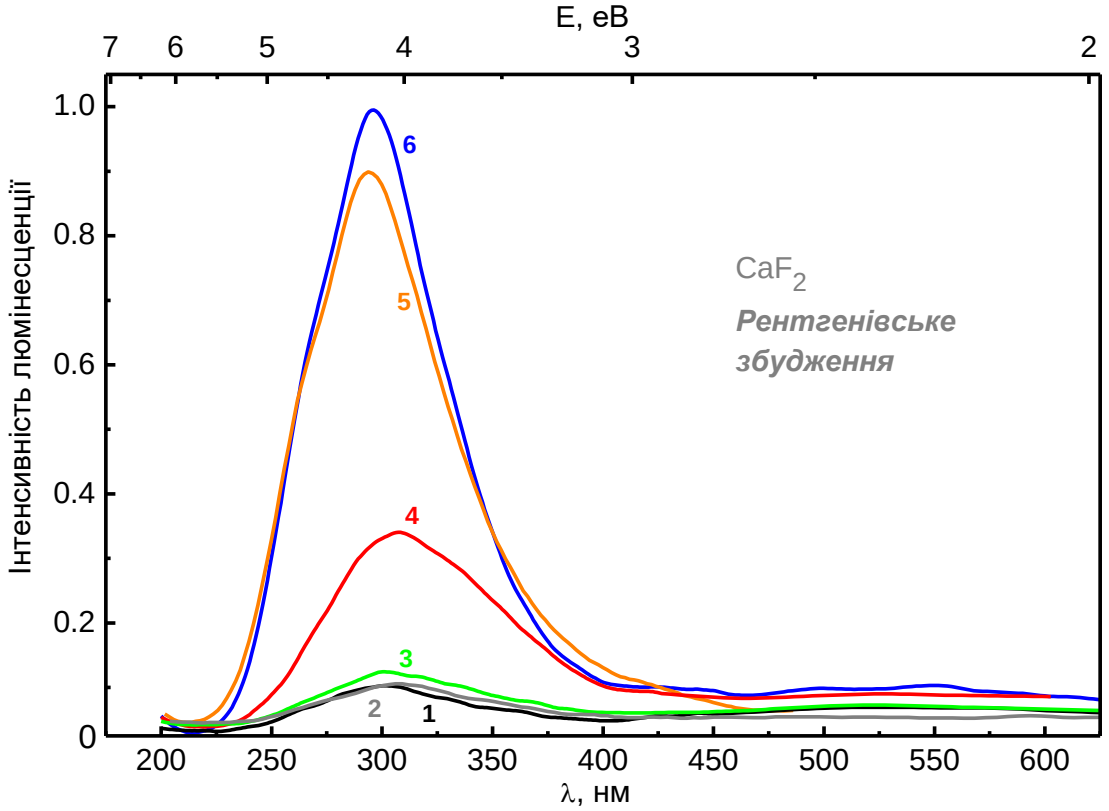


Спектри збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} ($\lambda_{люм}$ = 597 нм) для наночастинок $LaPO_4$-Eu різних розмірів. T = 300 K

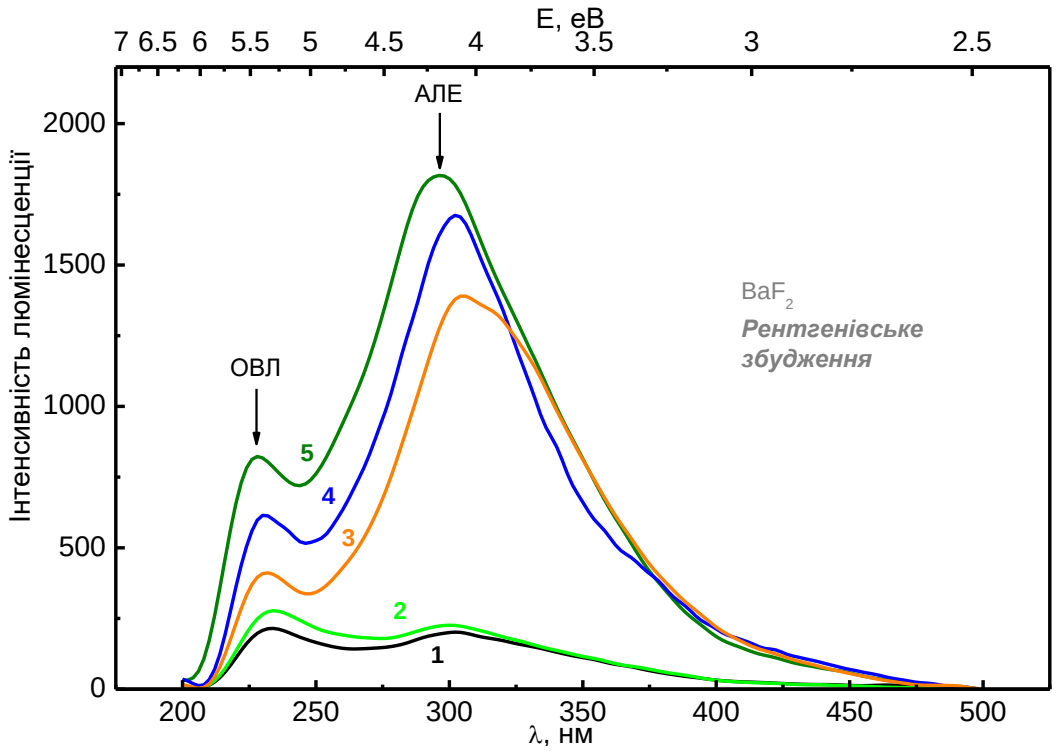


Спектр збудження *5d-4f* люмінесценції іонів Pr^{3+} ($\lambda_{люм}$ = 265 нм) в наночастинках $LaPO_4$-Pr різного розміру. T = 300 K

Спектри люмінесценції наночастинок CaF_2 та BaF_2

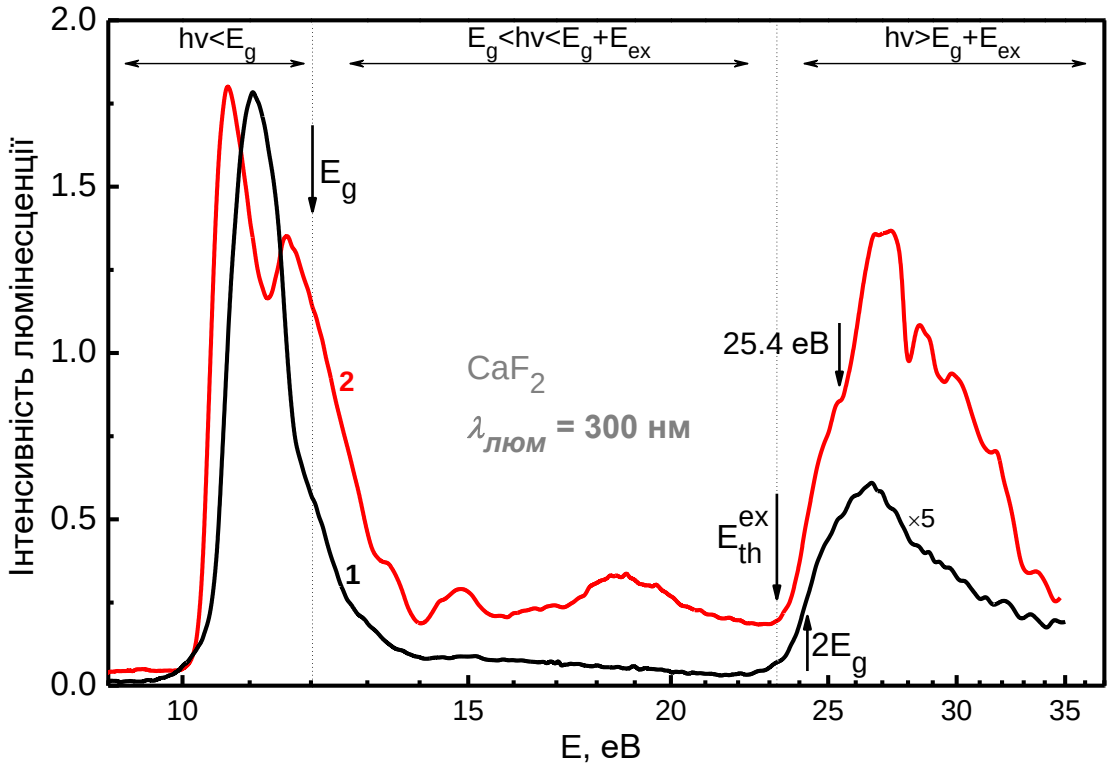


Спектри рентґенолюмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру за температури 300 К. Криві: 1 – 20 нм; 2 – 28 нм; 3 – 37 нм; 4 – 50 нм; 5 – 60 нм; 6 – 140 нм.

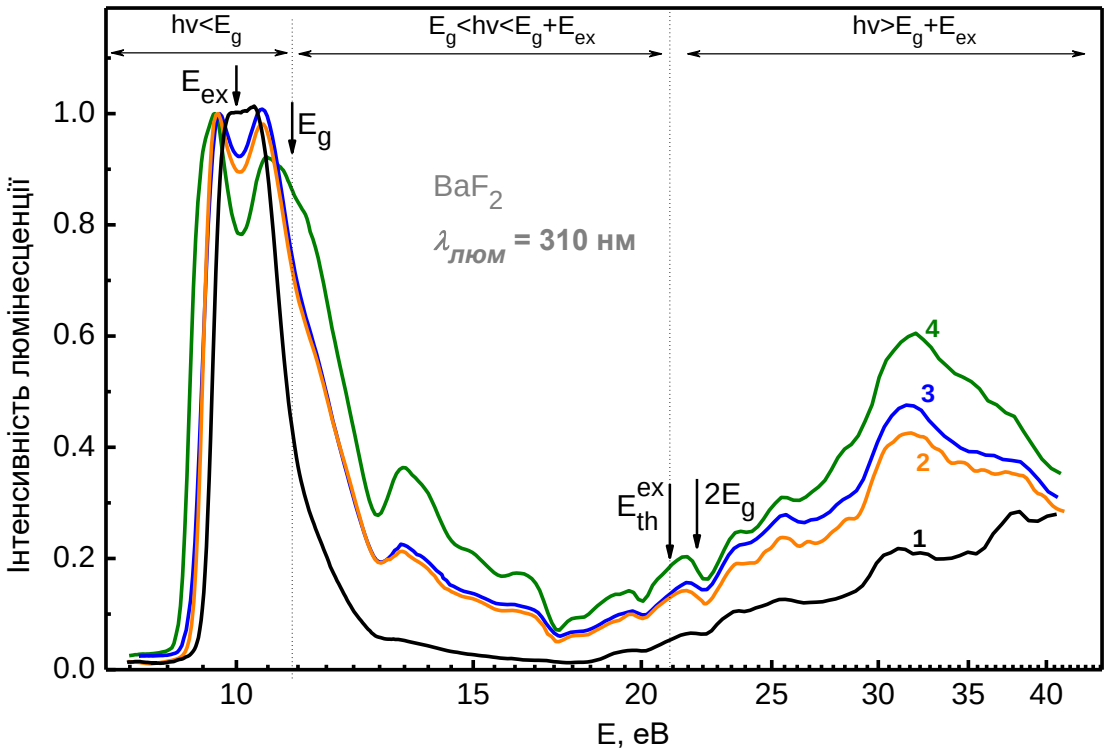


Спектр рентґенолюмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру: 20 нм (1), 32 нм (2), 88 нм (3), 115 нм (4) та мікрокристалів BaF_2 (5). T = 300 К.

Спектри збудження люмінесценції CaF_2 та BaF_2

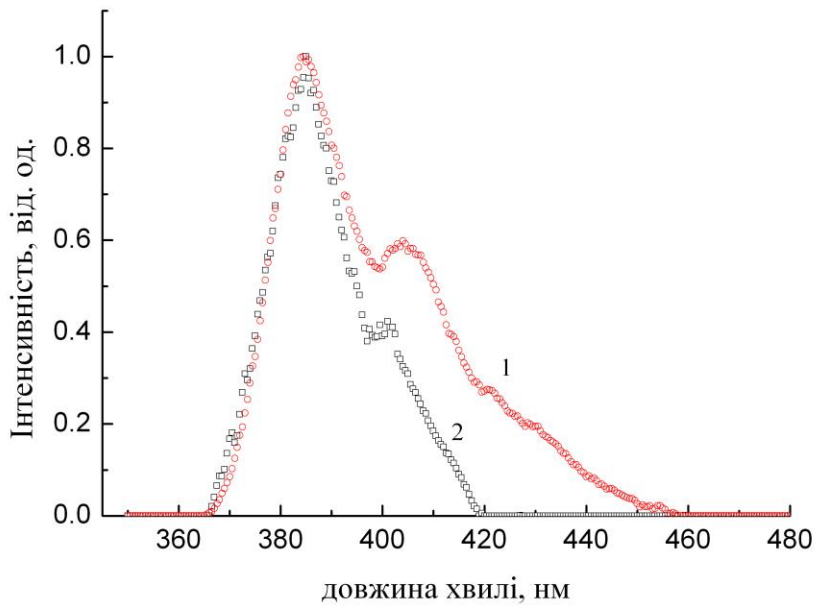


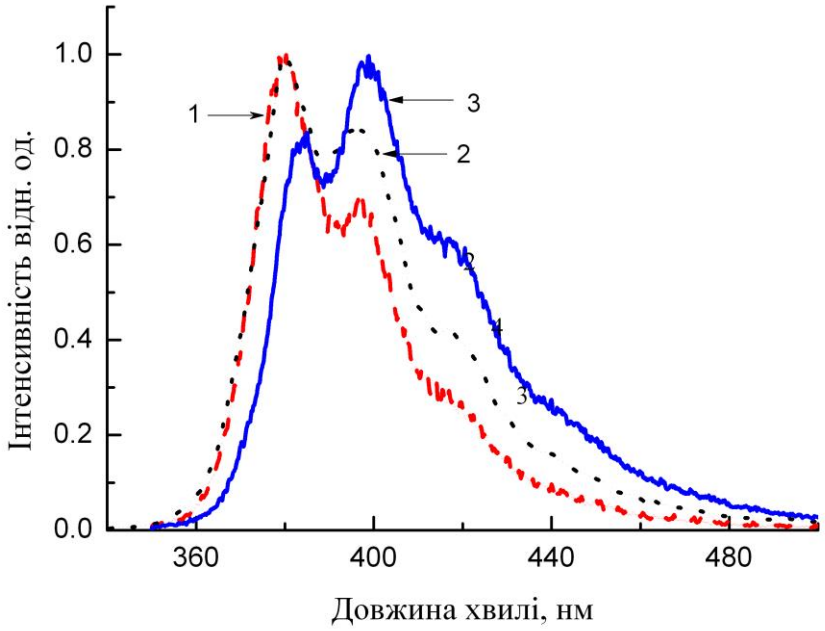
Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) наночастинок розмірами: 20 нм (1) та 140 нм (2) за температури 300К.



Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 310 нм) для монокристала BaF_2 (4) та наночастинок BaF_2 різного розміру (1 – 20 нм, 2 – 78 нм та 3 – 142 нм). T = 300 K.

Спектри люмінесценції монокристалічних та полікристалічних органічних сцинтиляторів

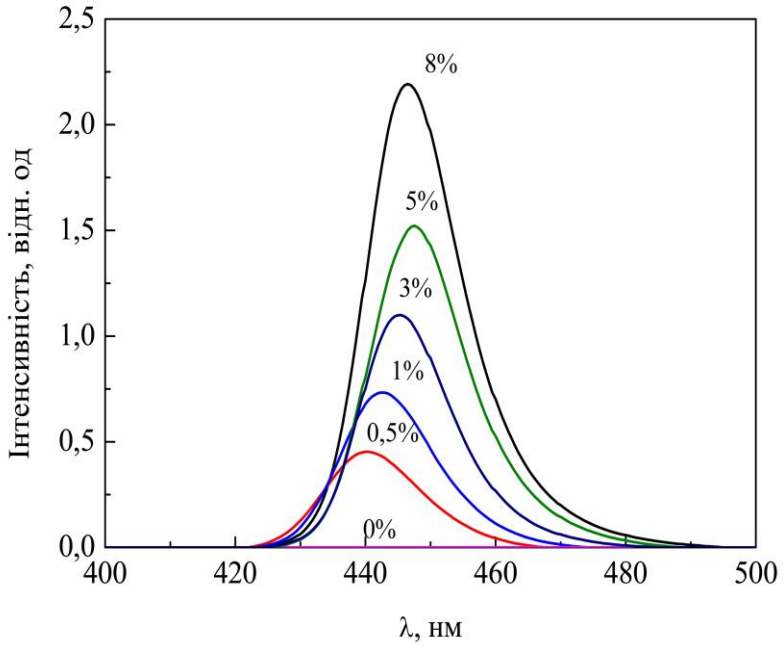




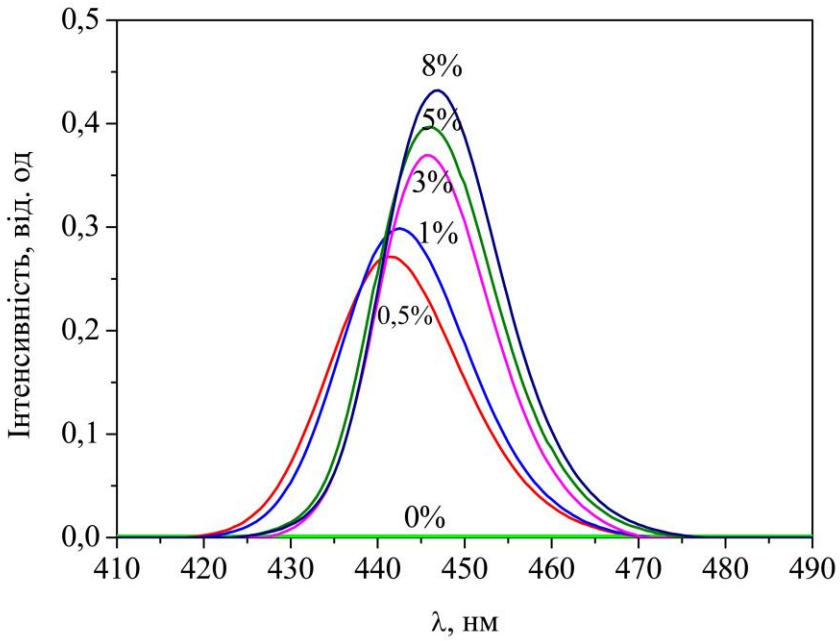
Спектри радіолюмінесценції (збудження фотонами гамма – випромінювання ^{60}Co) (1) і фотолюмінесценції (2) для полікристалічних сцинтиляторів з розміром гранул 2,2–2,5 мм на основі стильбену.

Спектри рентгенолюмінесценції (1) і фотолюмінесценції (2) полікристалічного сцинтилятору на основі *n*- терфенілу, отриманого шляхом гарячого пресування, як функція довжини хвилі і спектр рентгенолюмінесценції полікристалічного зразка на основі *n*–терфенілу, отриманого холодним пресуванням (3); розмір гранул 2,2 – 2,5 мм

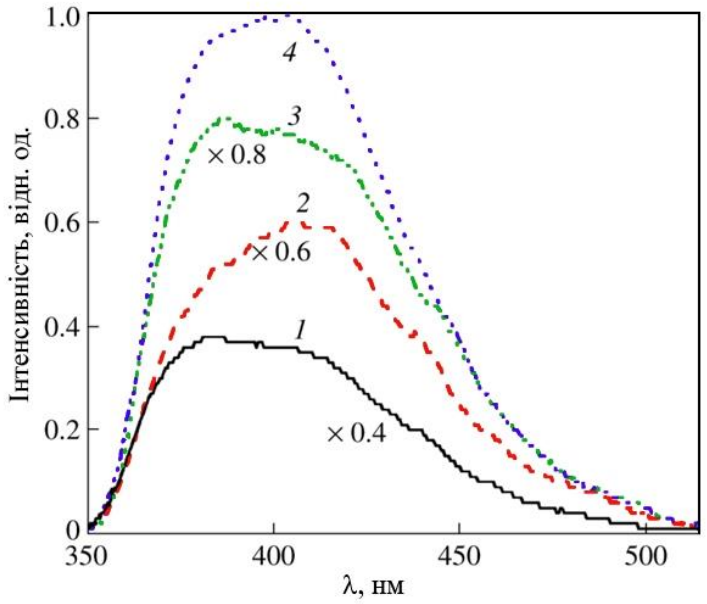
Спектри люмінесценції неорганічних кристалів



Спектри радіолюмінесценції кристалів $Ca_{1-x}Eu_xBr_2$ (0.005≤x≤0.08) при кімнатній температурі. Джерело збудження - γ-^{241}Am

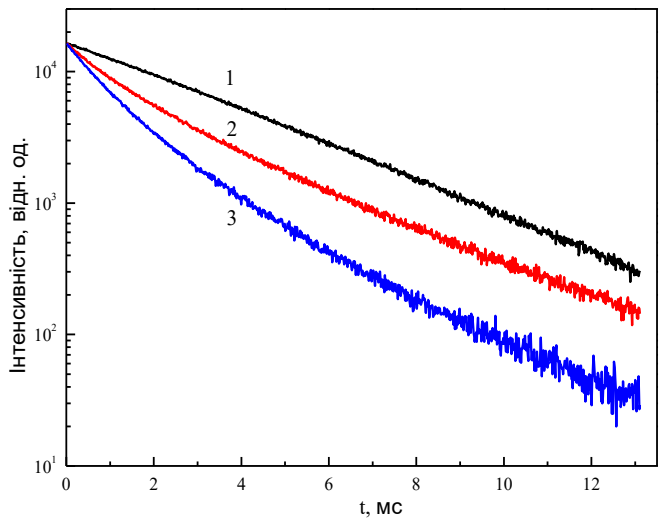


Спектри радіолюмінесценції кристалів $CsCa_{1-x}EuxBr_3$ (0,005≤x≤0,08) при кімнатній температурі. Джерело збудження - γ-^{241}Am

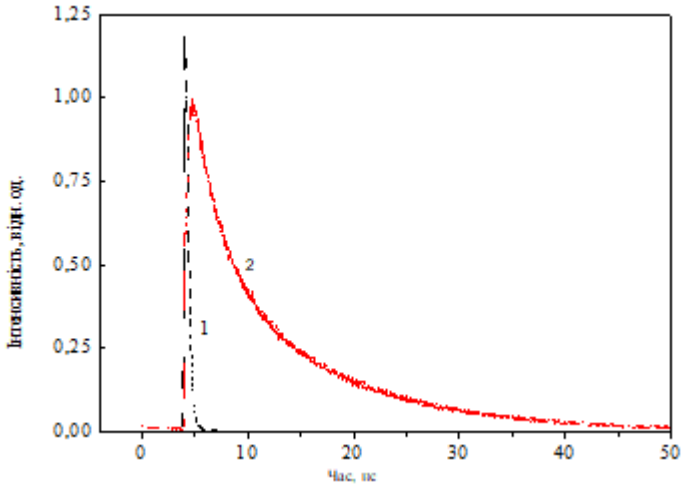


Спектри радіолюмінесценції кристалів YCl_3 та YCl_3:Ce^{3+} (0,005≤x≤0,08) Джерело збудження - γ-^{241}Am

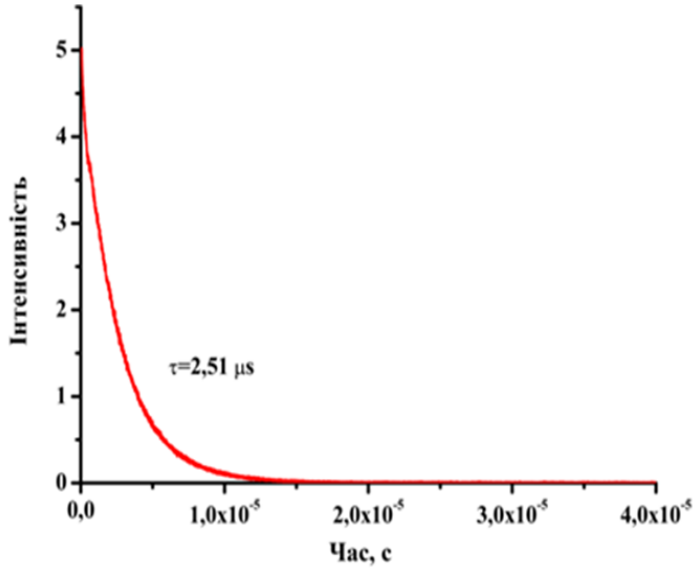
Криві кінетики загасання люмінесценції досліджуваних зразків



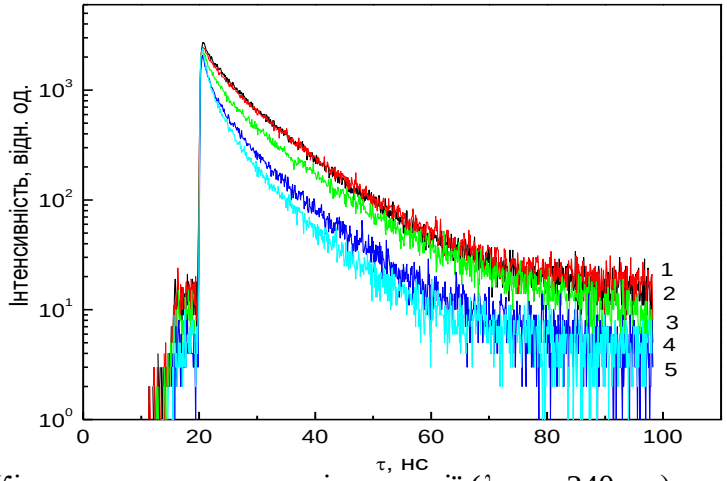
Криві кінетики загасання люмінесценції ($\lambda_{люм}$ = 590 нм) наночастинок $LaPO_4$-Eu різних розмірів (криві 1 – 50; 2 – 16; 3 – 8 нм) при фотозбудженні з ($\lambda_{збуд}$ = 395 нм). T = 300 К



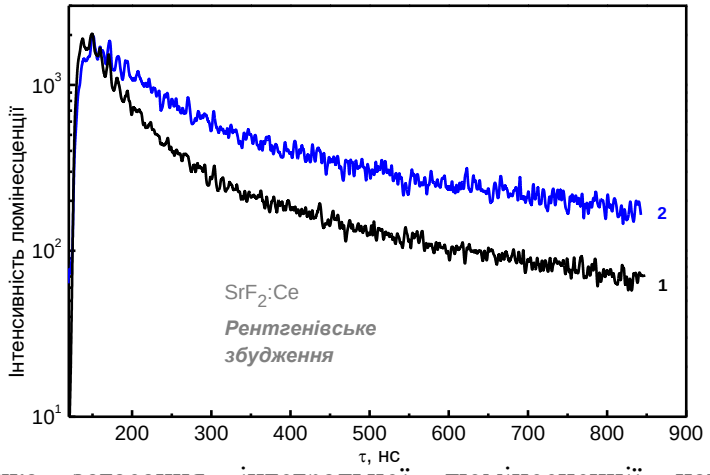
Крива кінетики загасання на довжині хвилі 425 нм: 1– монокристал стильбену, 2 – полікристалічний сцинтилятор з розміром гранул 2,2–2,5 мм.



Крива загасання сцинтиляційного імпульсу для матеріалу $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Br_2$ при кімнатній температурі.

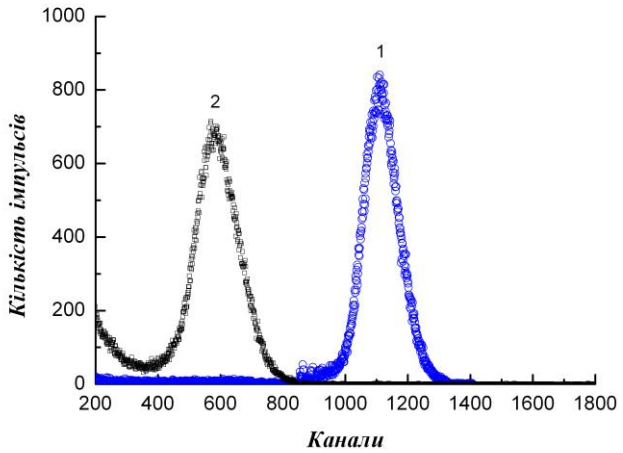


Кінетика загасання люмінесценції ($\lambda_{люм}$ = 240 нм) наночастинок $LaPO_4$-Pr різного розміру при фотозбудженні ($\lambda_{збуд}$ = 200 нм) : 1 – a = 50 нм; 2 - a = 40 нм; 3 – a = 35 нм; 4 – a = 16 нм; 5 – a = 8 нм. T = 8 К

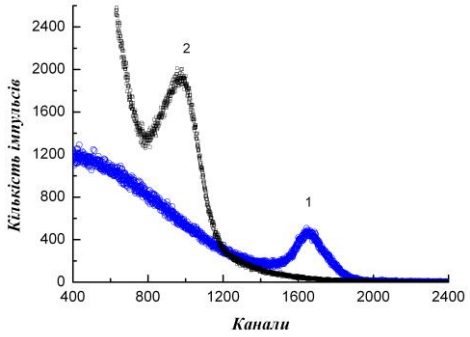


Кінетика загасання інтегральної люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce різних розмірів під час збудження рентгенівськими квантами. Криві: 1 – 85 нм та 2 – 20 нм. T = 300 К.

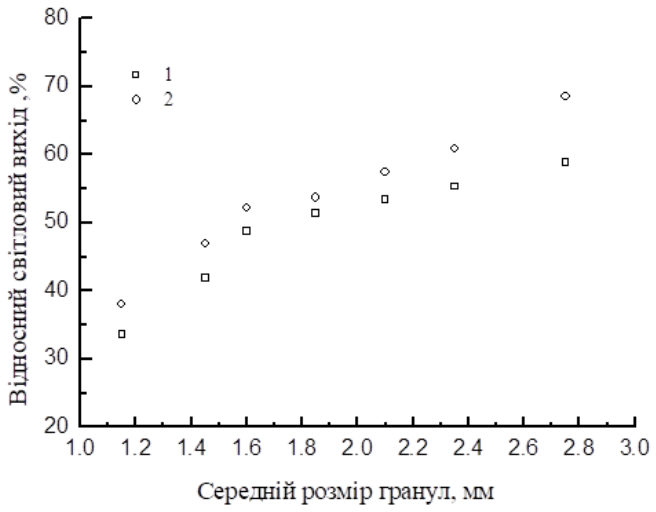
Світловий вихід досліджуваних зразків



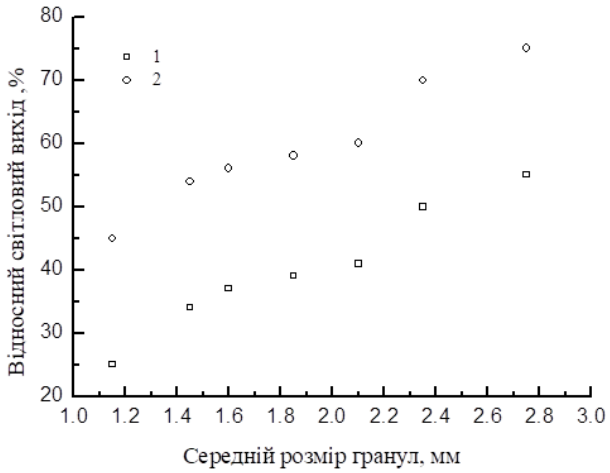
Амплітудні спектри імпульсів сцинтиляцій монокристалічного зразка (1) на основі стильбену і полікристалічного сцинтилятору з розміром гранул стильбену 2,2–2,5 мм (2), які отримано при реєстрації альфа-частинок ^{239}Pu із E=5,15 МеВ.



Амплітудні спектри імпульсів сцинтиляцій монокристалічного зразка (1) на основі стильбену і полікристалічного сцинтилятору з розміром гранул стильбену 2,2–2,5 мм (2), які отримано при реєстрації конверсійних електронів ^{137}Cs із E=0,624 МеВ.

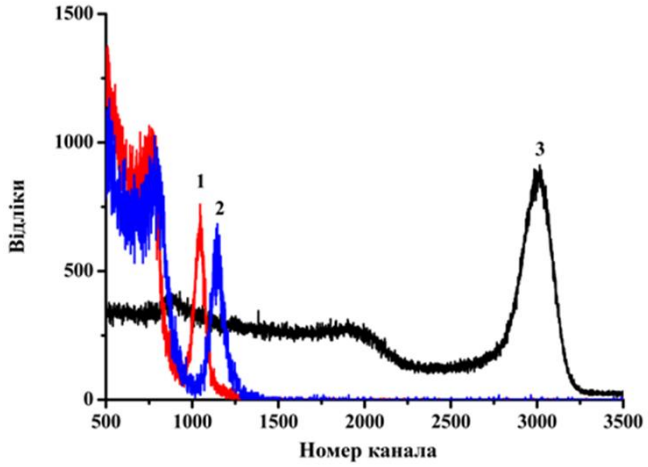


Відносний світловий вихід полікристалічних сцинтиляторів на основі стильбену при опроміненні альфа-частинками ^{239}Pu з енергією E_α = 5,15 МеВ (1) та фотонами гамма-випромінювання ^{137}Cs з енергією E_γ = 0,662 МеВ (2) в залежності від середнього розміру гранул L_{av}.

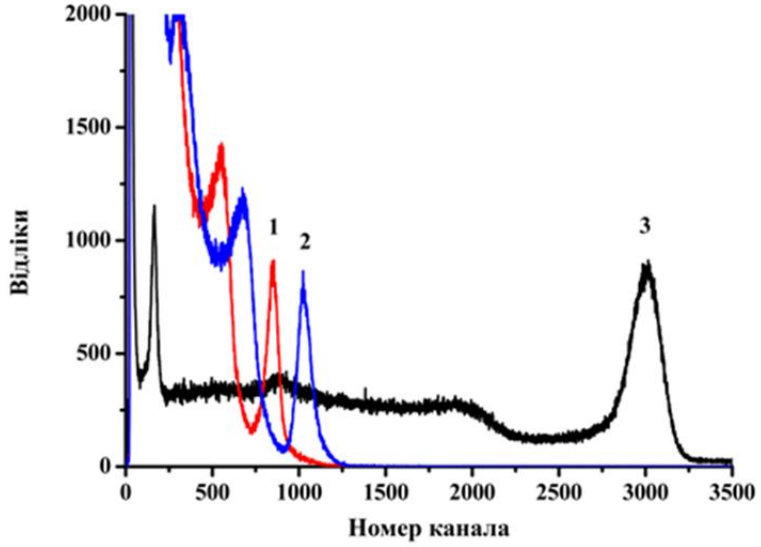


Відносний світловий вихід композиційних сцинтиляторів на основі стильбену при опроміненні альфа-частинками ^{239}Pu з енергією E_α = 5,15 МеВ (1) та фотонами гамма-випромінювання ^{137}Cs з енергією E_γ = 0,662 МеВ (2) залежно від середнього розміру гранул L_{av}.

Світловий вихід досліджуваних зразків



Амплітудні спектри сцинтиляційних матеріалів $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Br_2$ (1), $Ca_{0,92}Eu_{0,08}Br_2$ (2) та NaI:Tl (3), одержані з використанням джерела збудження γ-^{137}Cs при кімнатній температурі



Амплітудні спектри кристалів $CsCa_{0,95}Eu_{0,05}Br_3$ (1), $CsCa_{0,92}Eu_{0,08}Br_3$ (2) та еталону NaI:Tl (3) при збудження γ-^{137}Cs при кімнатній температурі

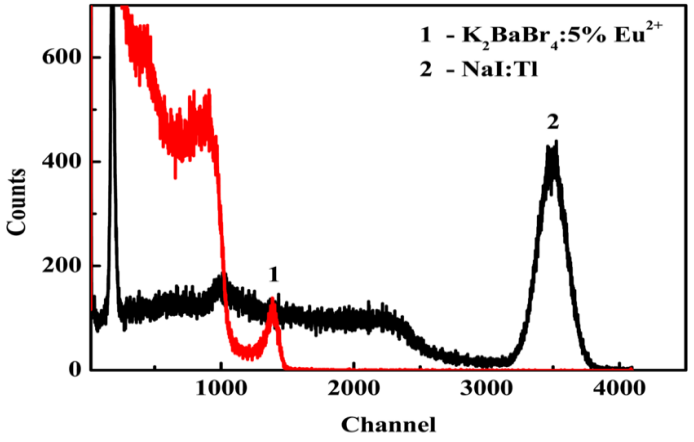
Табл. 1. Сцинтиляційні властивості матеріалів складу $Ca_{1-x}Eu_xBr_2$ (0,005≤x≤0,08)

Склад	λ, нм	$\bar{L}$, %	L, фотонів·МеВ$^{-1}$	R, %	τ, мкс
$Ca_{0,995}Eu_{0,005}Br_2$	441	18,1	14000±700		
$Ca_{0,99}Eu_{0,01}Br_2$	443	31,2	20000±1000		
$Ca_{0,97}Eu_{0,03}Br_2$	446	42,3	30000±1500		1,645±0,006
$Ca_{0,95}Eu_{0,05}Br_2$	447	51,1	36000±1800	8,9	2,511±0,002
$Ca_{0,92}Eu_{0,08}Br_2$	448	55,3	39000±2000	9,1	

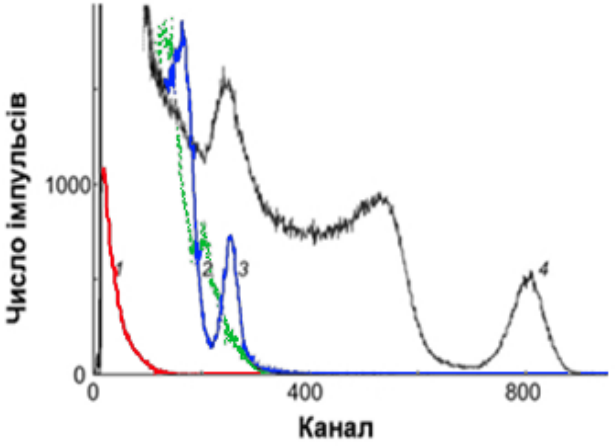
Табл. 2. Сцинтиляційні характеристики $CsCa_{1-x}Eu_xBr_3$ (0,005<x<0,08)

Склад	λ, нм	$\bar{L}$, %	L, фотонів·МеВ$^{-1}$	R, %
$CsCa_{0,995}Eu_{0,005}Br_3$	441	14,3	9300±500	38,1
$CsCa_{0,99}Eu_{0,01}Br_3$	442	18,3	13000±700	33,4
$CsCa_{0,97}Eu_{0,03}Br_3$	445	41,1	20000±1000	30,3
$CsCa_{0,95}Eu_{0,05}Br_3$	446	45,2	23000±1200	9,9
$CsCa_{0,92}Eu_{0,08}Br_3$	447	49,1	28000±1400	9,3

Світловий вихід досліджуваних зразків



Амплітудний спектр K_2BaBr_4:5 мол. % Eu^{2+}. Джерело збудження – γ-^{137}*Cs*.



Амплітудний спектр матриці $CsSrBr_3$ (1) та активованих матеріалів на основі $CsSrBr_3$:Eu^{2+}, що містять 0,5 (2), 1 (3) та 5 мол.% Eu^{2+} (4). Джерело збудження – γ-^{137}*Cs*

Табл. 3. Сцинтиляційні характеристики кристалів K_2BaX_4:Eu^{2+} (X=Cl, Br)

Composition	LY, %	R, %
K_2BaBr_4:0.5%Eu	12.1	-
K_2BaBr_4:3%Eu	31.8	14.7
K_2BaBr_4:5%Eu	34.3	12.3
K_2BaCl_4:0.5%Eu	8.2	-
K_2BaCl_4:3%Eu	15.2	-
K_2BaCl_4:5%Eu	20	13.7
NaI:Tl	100	5.9

Табл. 4. Відносний світловий вихід (*LY*, %, відносно NaI:Tl) та енергетичне розділення (*R*, %) монокристалів на основі $SrBr_2$, активованих Eu^{2+}.

Матеріал	LY (γ -^{137}Cs)	R, %
$SrBr_2$:0,5 мол. % Eu^{2+}	23	35
$CsSrBr_3$:0,5 мол. % Eu^{2+}	8,8	-
$CsSrBr_3$:1 мол. % Eu^{2+}	11,0	13,1
$CsSrBr_3$:5 мол. % Eu^{2+}	34,9	8,8

Основні результати та висновки

1) Вперше вирощені монокристали $CaBr_2:Eu^{2+}$, $CsCaBr_3:Eu^{2+}$, $CsCaCl_xBr_{3-x}:Eu^{2+}$, $K_2BaCl_4:Eu^{2+}$, $K_2BaBr_4:Eu^{2+}$ та $YCl_3:Ce^{3+}$ та досліджені їх спектрально-люмінесцентні і люмінесцентно-кінетичних властивості.

2) Експериментально доведено, що заміна іонів складної галогенідної матриці досконало ізоморфними іонами веде до поліпшення світлового виходу і швидкодії сцинтиляційного матеріалу. Також показано, що у випадку обмеженого ізоморфізму заміщуваних іонів одночасно погіршуються всі характеристики сцинтилятора через значне спотворення кристалічної ґратки твердого розчину. Отримані результати узгоджуються з даними для систем на основі мішаних оксигенвмісних сцинтиляційних матеріалів.

3) Показано, що в органічних сцинтиляторах структурні порушення в полікристалічних зразках зумовлюють появу нових центрів люмінесценції, що призводить до появі в спектрі люмінесценції смуг із більшими довжинами хвиль. Виявлені довгохвильові смуги люмінесценції при радіаційному збудженні композиційних і полікристалічних зразків пов'язано з глибокими пастковими центрами структурного походження. Локалізація носіїв заряду на глибоких пастках в полікристалічних та композиційних зразках впливає на формування сцинтиляційного сигналу та призводить до зменшення часу висвітлювання у порівнянні з монокристалічними зразками.

Основні результати та висновки

4) Проведено комплекс спектрально-люмінесцентних та люмінесцентно-кінетичних досліджень наноструктурованих зразків MeF_2, MeF_2:Ln (Me = Ca, Ba, Sr; Ln = Ce^{3+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}) та $LnPO_4$:RE (Ln = La, Lu; RE = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+}) з різними розмірами зерна, що мають власну та домішкову люмінесценцію. Виявлено закономірності випромінювальної релаксації енергетичних збуджень для об’єктів різного розміру, природи люмінесцентних центрів та енергетичного діапазону збуджувальних квантів. Показано, що гасіння люмінесценції в наночастинках зумовлене перевищенням довжини термалізації фотоелектрона по відношенню до розмірів наночастинок.

5) Структура спектрів випромінювання і кінетика загасання люмінесценції домішкових іонів Ce^{3+} та Eu^{2+} у наночастинках є подібною до таких показників у їхніх об’ємних аналогах. Час висвітлювання в наночастинок швидший в порівнянні з об’ємними зразками і прискорюється із зменшенням їх розміру.

Публікації

ЗАГАЛЬНА КІЛЬКІСТЬ ПУБЛІКАЦІЙ СКЛАДАЄ

92 НАУКОВИХ ПРАЦЬ,

З НИХ:

37 СТАТТІ (24 СТАТТІ ОПУБЛІКОВАНО В МІЖНАРОДНИХ ЖУРНАЛАХ БАЗИ SCOPUS),
55 ДОПОВІДДЕЙ НА КОНФЕРЕНЦІЯХ

Згідно бази даних **Scopus** загальна кількість посилань на публікації авторів, представлені в роботі, складає **132**, h-індекс (за роботою) = **7.**

Згідно бази даних **Google Scholar** загальна кількість посилань - складає **165**, h-індекс (за роботою) = **9**.

ЦИКЛ НАУКОВИХ ПРАЦЬ **«Монокристалічні, полікристалічні та наноструктувовані люмінесцентні матеріали для регістрації іонізуючого випромінювання»**

НА ПРЕМІЮ ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ ПОДАЄТЬСЯ ВПЕРШЕ.