

Люминесцентные свойства и проблемы выращивания кристаллов LiF

Н.В. Ширан

Институт сцинтилляционных материалов

АН Украины , Харьков

I. Оптические параметры чистых и легированных кристаллов LiF

- Люминесцентные и абсорбционные свойства
- Оценка сцинтилляционной эффективности при 10К
- Радиационная стойкость

II. Проблемы выращивания крупногабаритных кристаллов

- Методы роста и обработки
- Крупногабаритные сцинтилляторы на основе CsI и NaI
- Особенности получения LiF с заданными свойствами

Основные этапы научно-технологической разработки сцинтилляционных кристаллов LiF

I этап

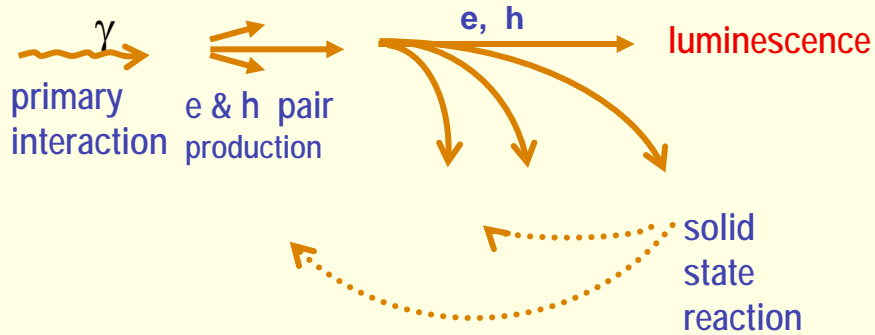
II этап

III этап



I. Оптические параметры чистых и легированных кристаллов LiF . Эффективность сцинтиллятора

Схема сцинтилляционного процесса



$$LY \approx \eta \cdot 10^6 / E_g \approx 5 \cdot 10^5 /$$

LY - световыход

E_g – запрещенная зона кристалла

S – эффективность переноса

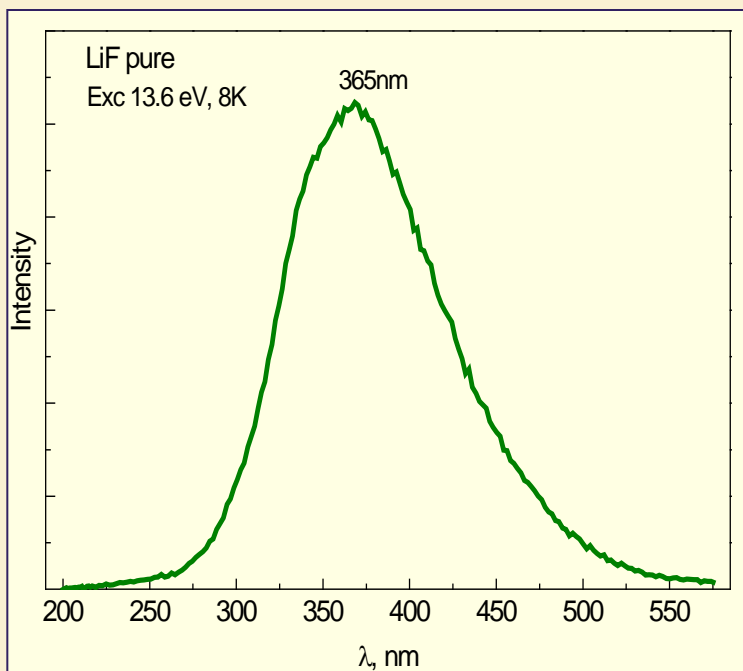
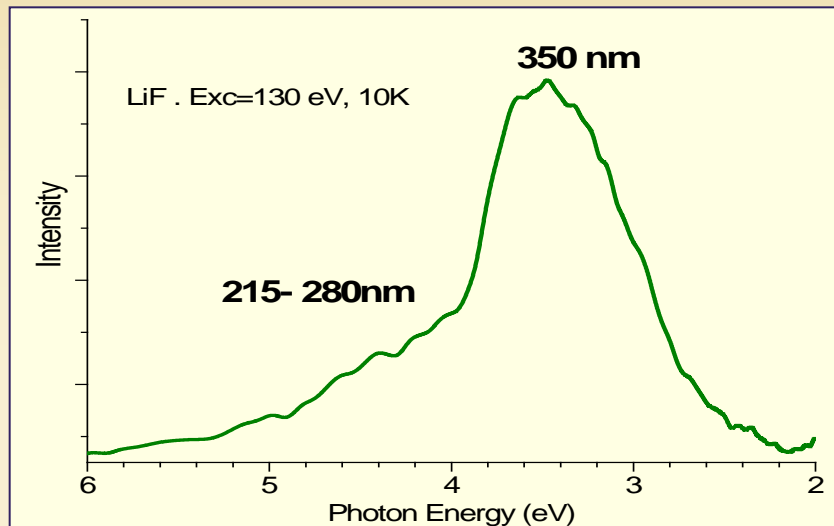
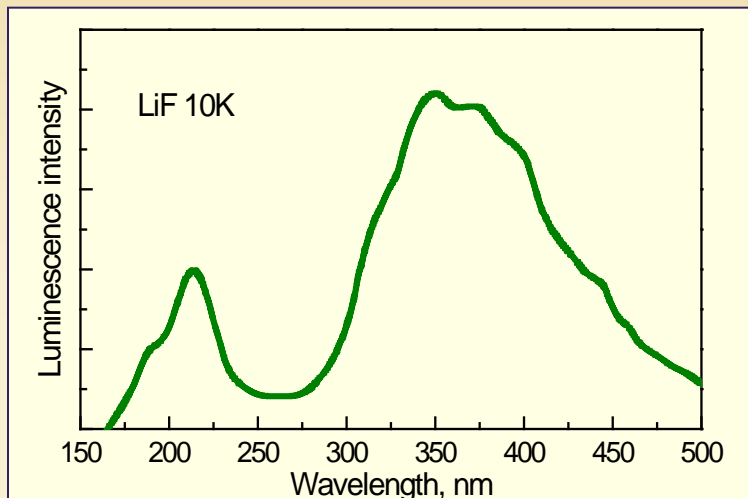
Q – квантовая эффективность центра свечения

Сцинтилляционная эффективность определяется величиной запрещенной зоны базовой матрицы и потерями энергии

Проблема 1.

Ширина зоны LiF ($E_g \approx 14.2$ эВ) наибольшая среди ЩГК, что обуславливает низкую сцинтилляционную эффективность

Низкотемпературная люминесценция кристаллов LiF разного происхождения



Центры свечения при 10K:

364 nm \rightarrow STE ($F - V_k$)

295 nm \rightarrow STE surface

264 nm \rightarrow Impurity

413 nm \rightarrow ($V_k - H$)

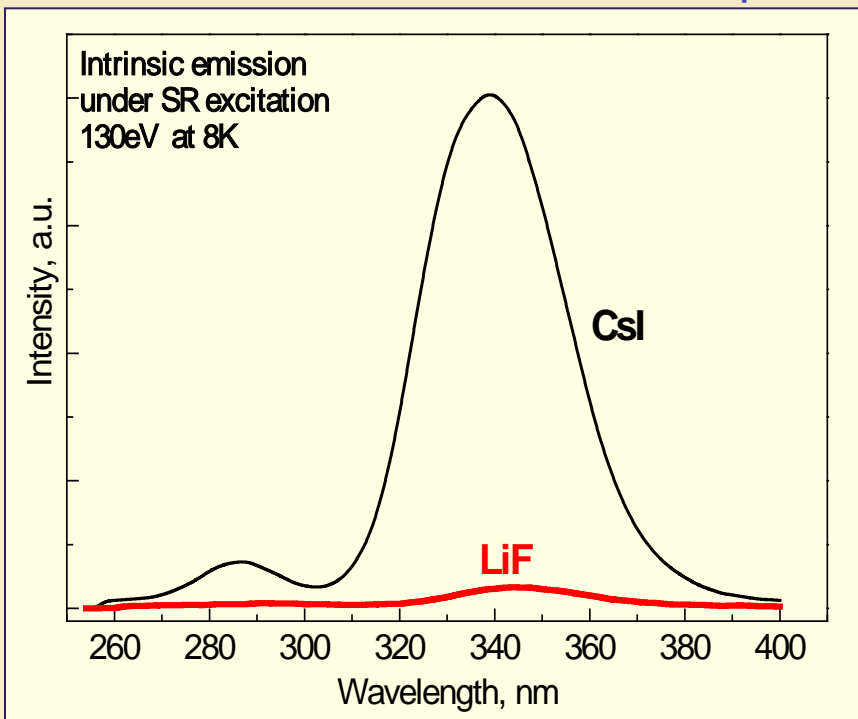
221 nm \rightarrow ($F' - V_k$)

Спектральный состав и интенсивность УФ свечения зависят от степени чистоты и совершенства кристалла!

Оценка световыхода кристалла LiF при 10K

LiF из були 200x200мм, выращенной методом Киропулоса в контролируемой атмосфере в ИСМА. Образец сравнения - чистый кристалл CsI.

Сцинтилляционный выход CsI превышает ~100 000 фот/ МэВ при 77К.

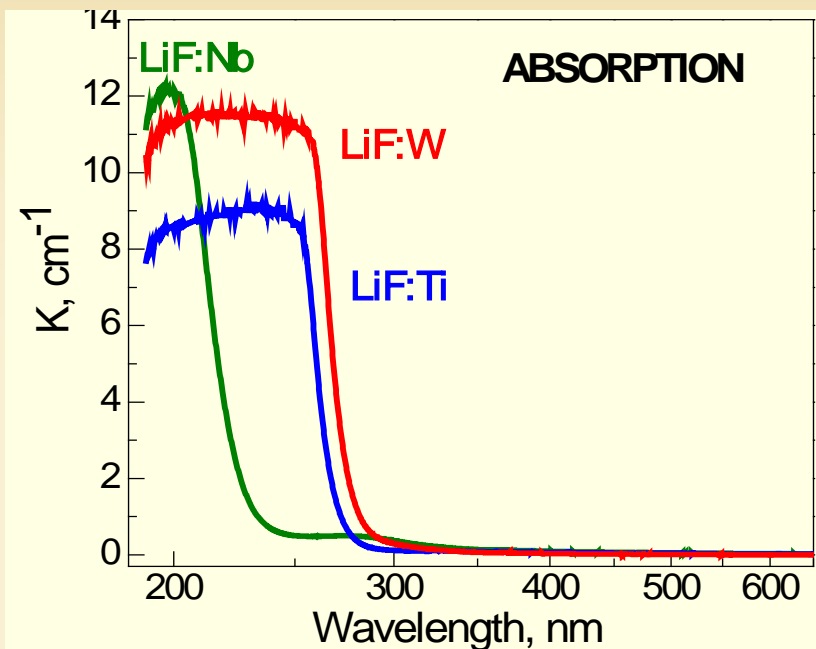


Спектры экситонной люминесценции LiF и CsI при 10K (возбуждение синхротронным пучком 130 eV, 10^5 - 10^6 ph/s BW-3, DESY, Гамбург).

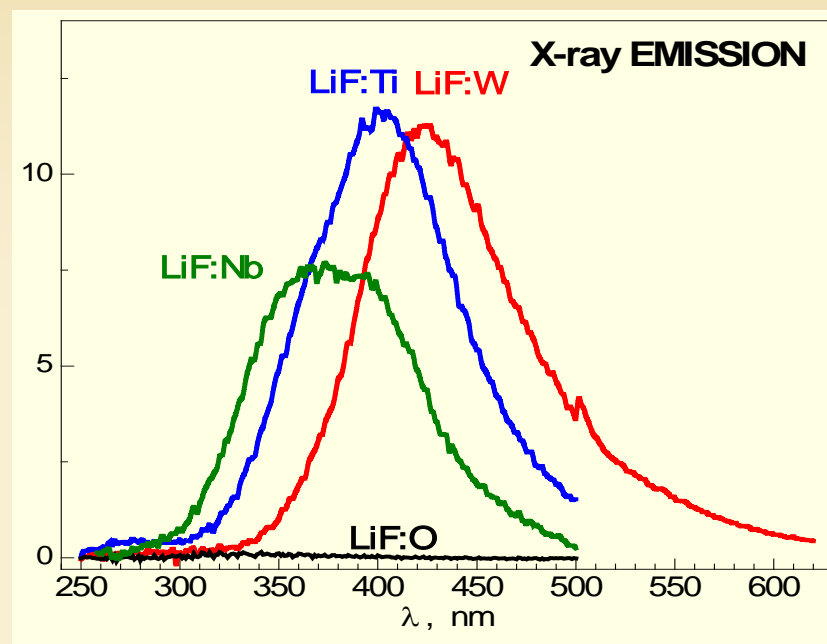
Отношение площадей под кривыми показывает, что интегральный выход экситонного свечения LiF составляет 5% от CsI.

Вывод: Оценки показали, что сцинтилляционный выход кристалла LiF близок к 5000 фот/ МэВ.

Кристаллы $\text{LiF}(\text{Nb}_2\text{O}_5)$, $\text{LiF}(\text{TiO}_2)$ и $\text{LiF}(\text{WO}_3)$



Спектры поглощения.
Перекрыта УФ-область - подавление
STE-люминесценции

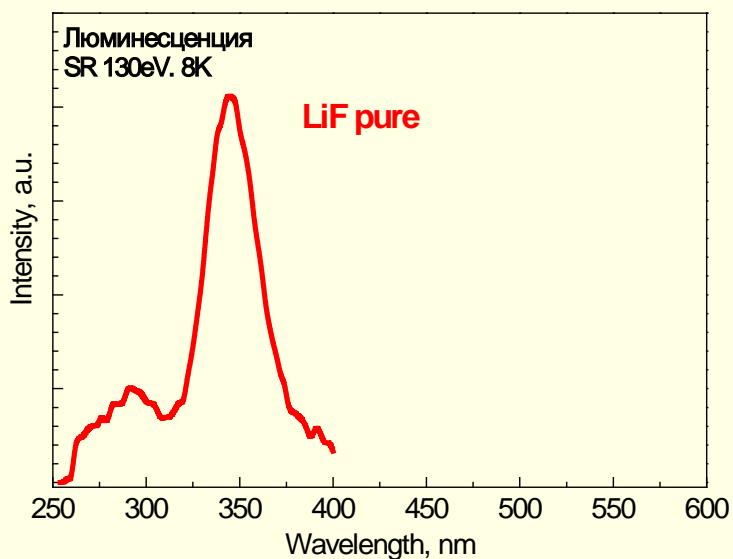


Спектры активаторной люминесценции
подобны. Область излучения 380 - 450nm

Люминесценция кристаллов связана с кислородом.
Специфические особенности обусловлены соседством
поливалентных металлов.

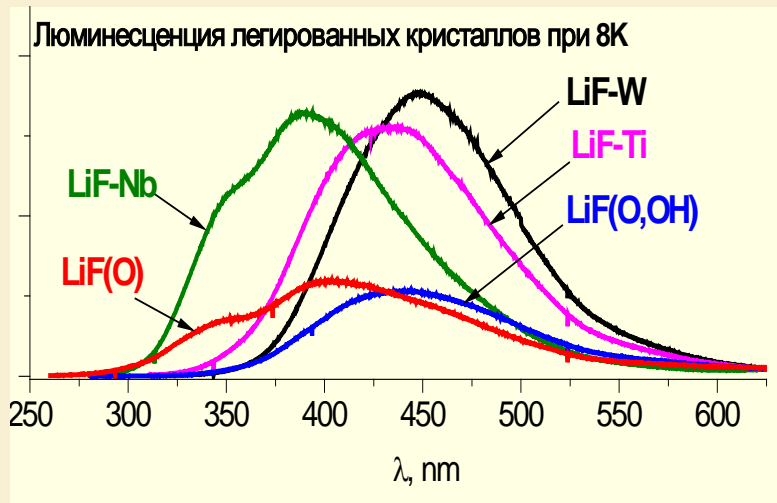
Это – еще один вариант, которые требует специального изучения при 8К.

II. Исследование низкотемпературной люминесценции кристаллов LiF



Результаты

- Интенсивность собственного УФ свечения зависит от чистоты кристалла LiF.
- Сцинтилляционный выход LiF близок к 5000 фот/ МэВ
- Синяя люминесценция легированных кристаллов, связана с кислородом и расположенными по соседству ионами металлов.



Для поиска темной материи – требуется оптимизация свечения LiF

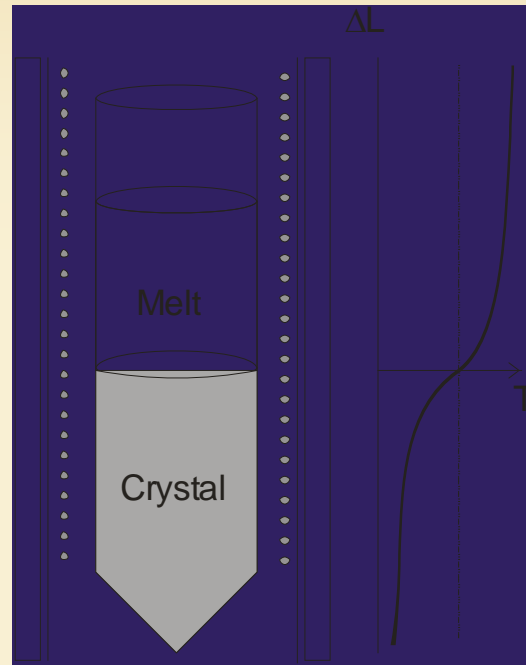
III. Проблемы выращивания кристаллов

Для производства крупногабаритных кристаллов LiF требуется продвинутая технология непрерывного выращивания



Методы выращивания галогенидов

Метод Бриджмена



- ✓ Малые размеры
- ✓ Неоднородность распределения примеси
- ✓ Напряжения

Промышленное производство в ИСМА крупно-размерных сцинтилляторов CsI, CsI:TI и NaI:TI



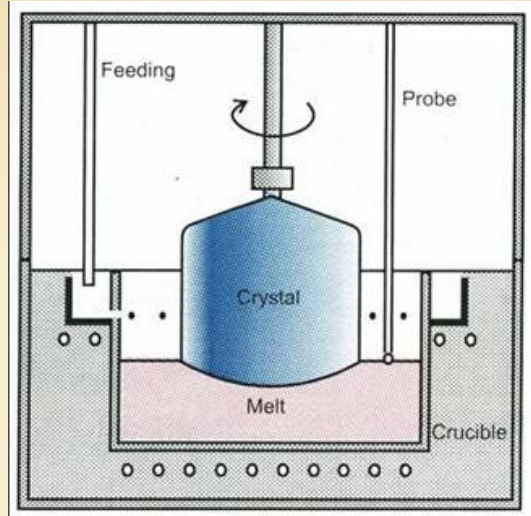
Industrial area ISMA



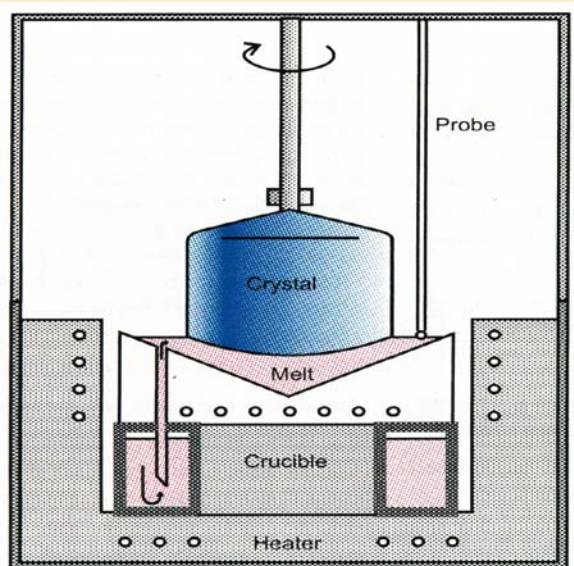
NaI:TI
4"x4"x16"

Техника непрерывного выращивания

Система подпитки порошком



Подпитка расплавом

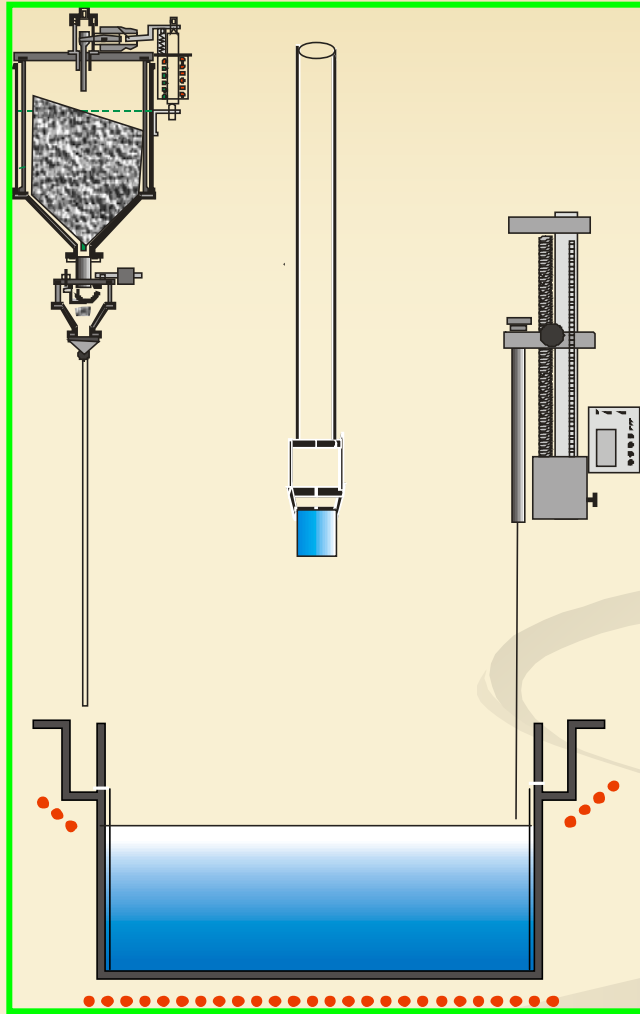


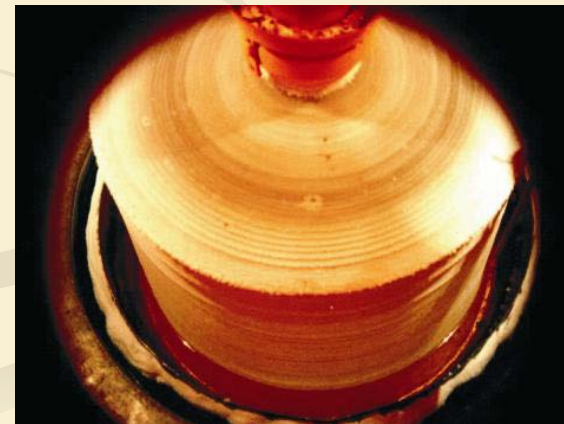
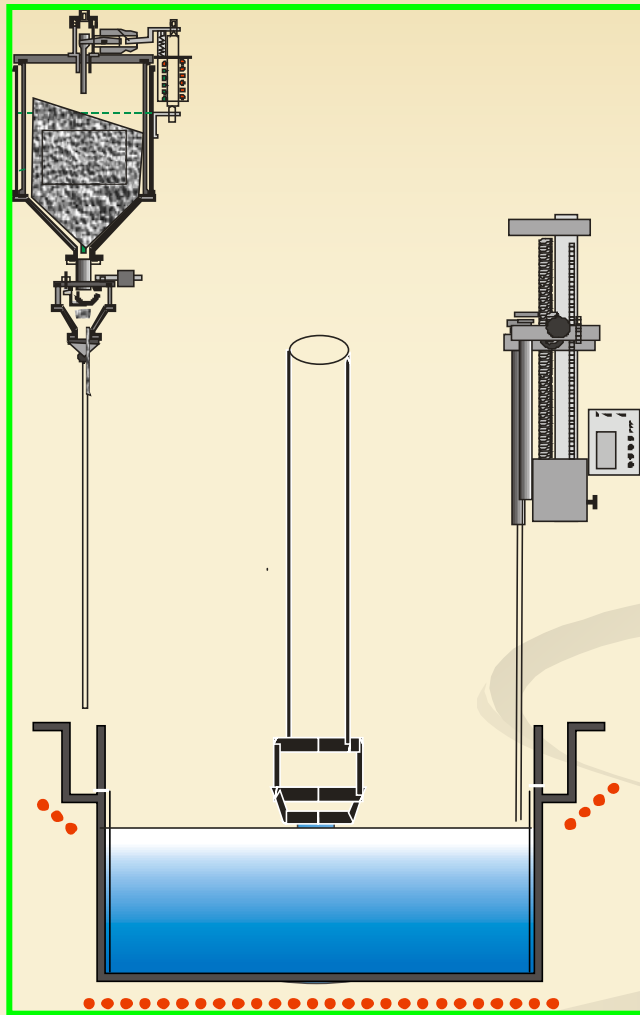
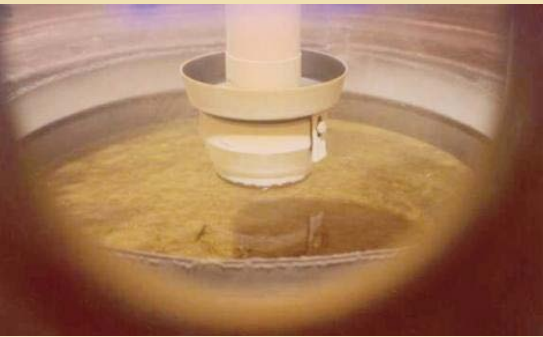
Недостатки:

1. Большой объём расплава
2. Большая поверхность расплава (испарение активатора)
3. Очистка – ?
4. Подпитка порошком

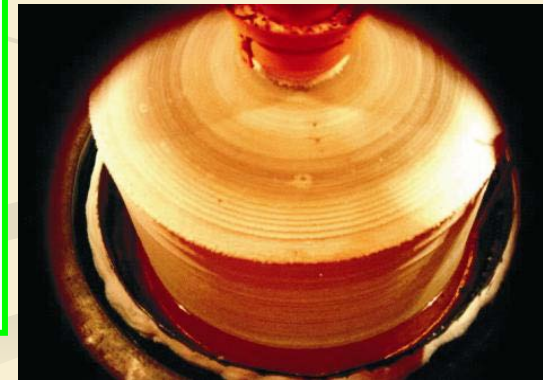
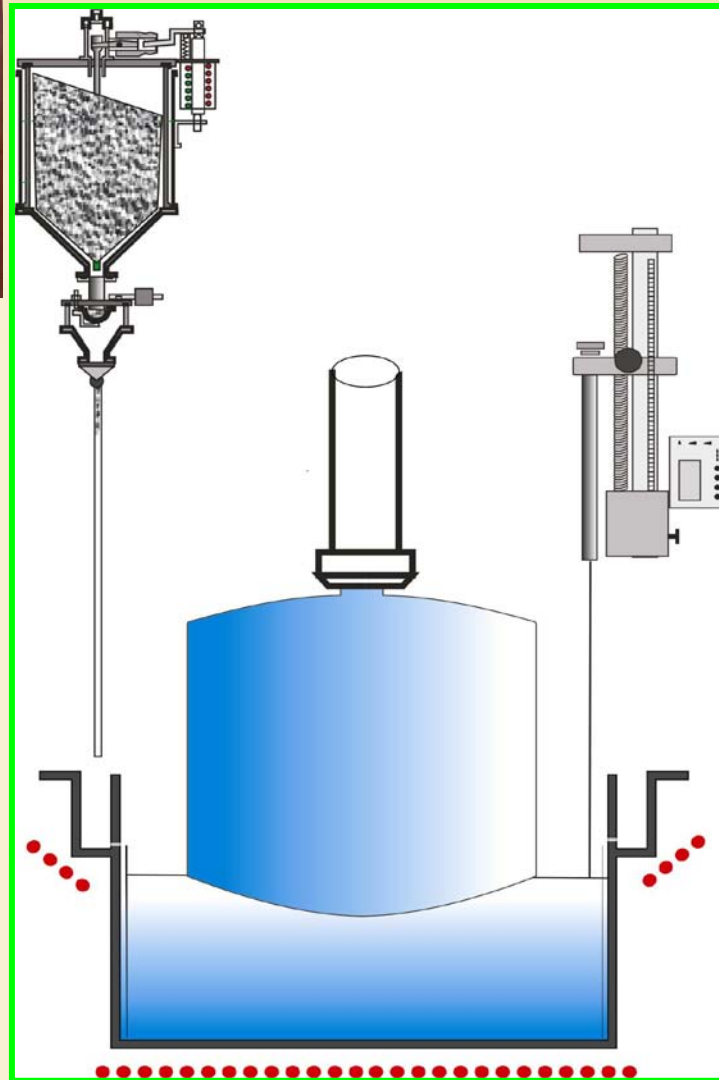
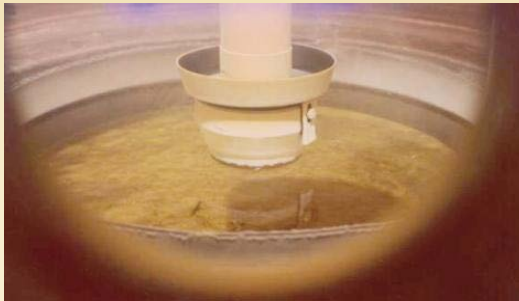
Преимущества:

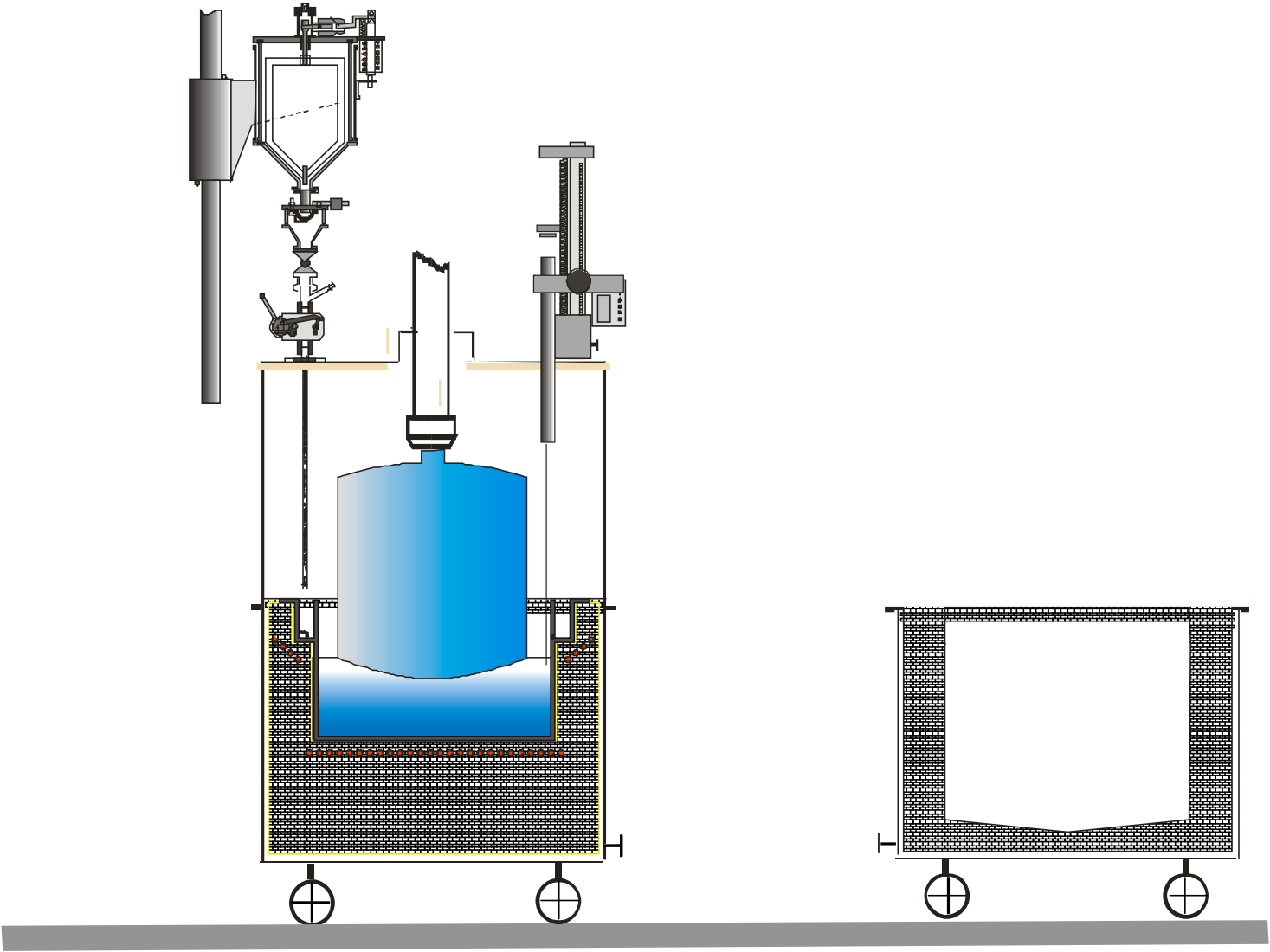
1. Непрерывный рост (большие размеры кристалла)
2. Фиксированная поверхность «кристалл-расплав»
3. Подпитка сырьём и активатором
4. Хорошая конвекция расплава
5. Контроль уровня расплава
6. Вращение кристалла и тигля

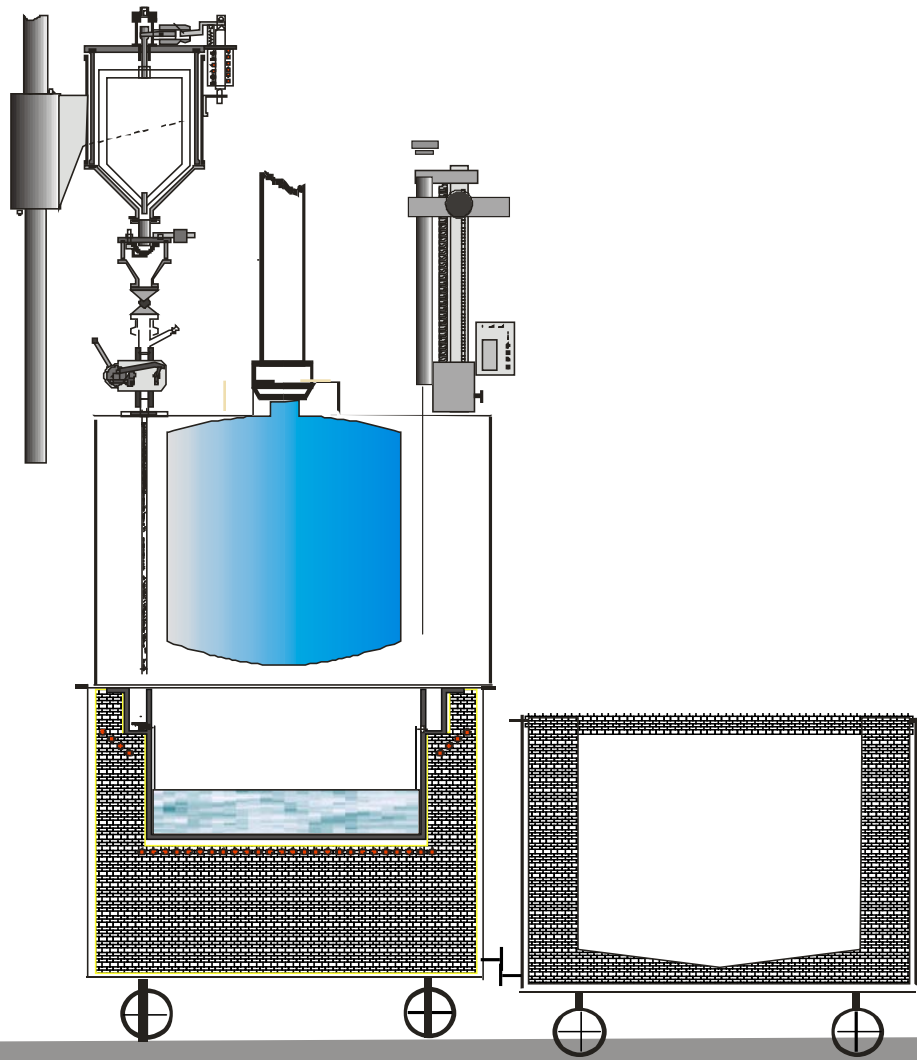


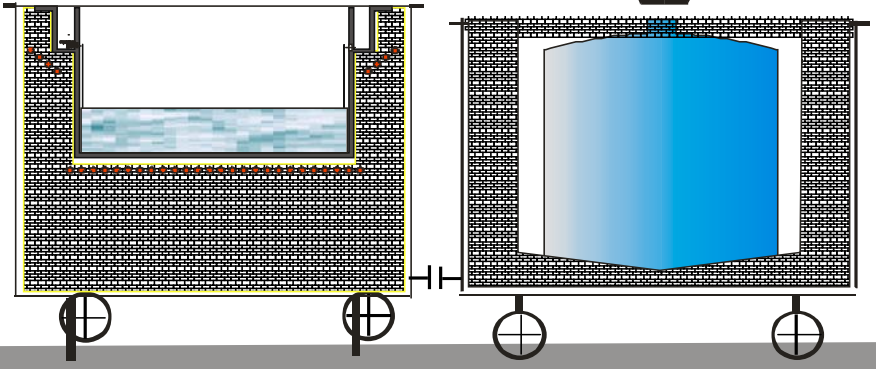
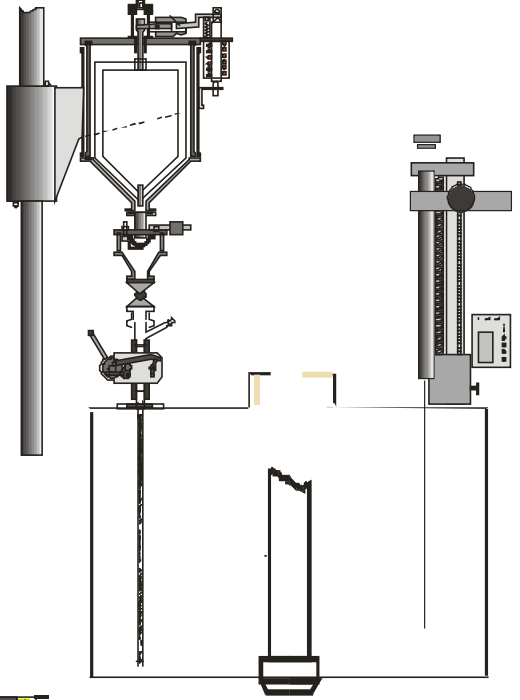


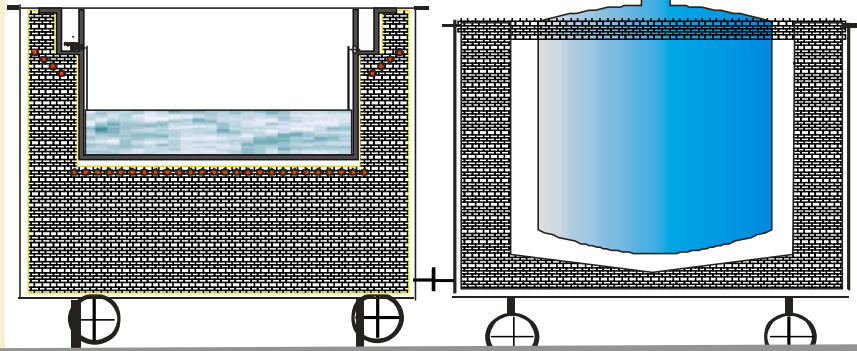
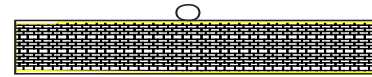
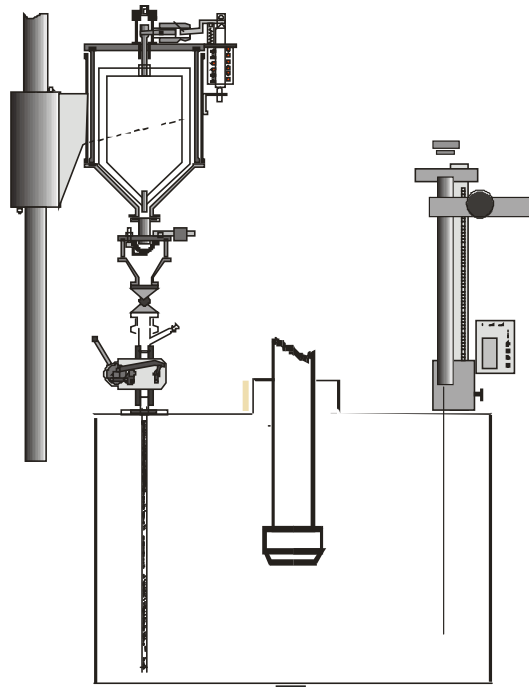
Crystal growth from cylinder crucible





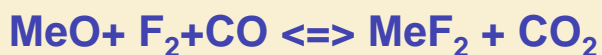
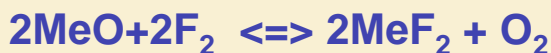
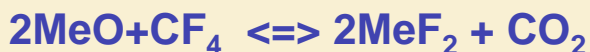
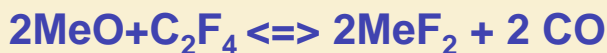
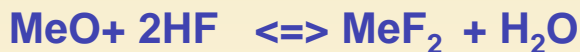






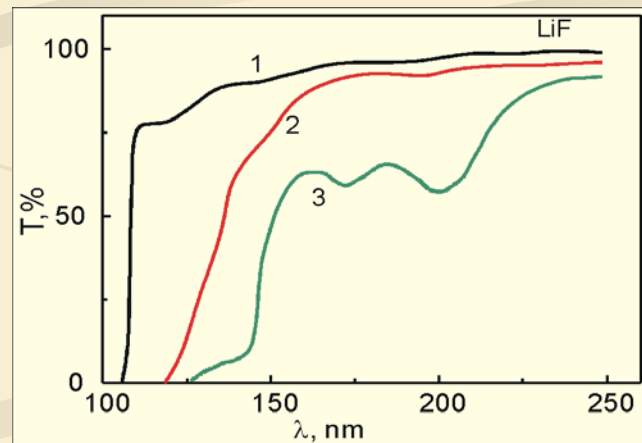
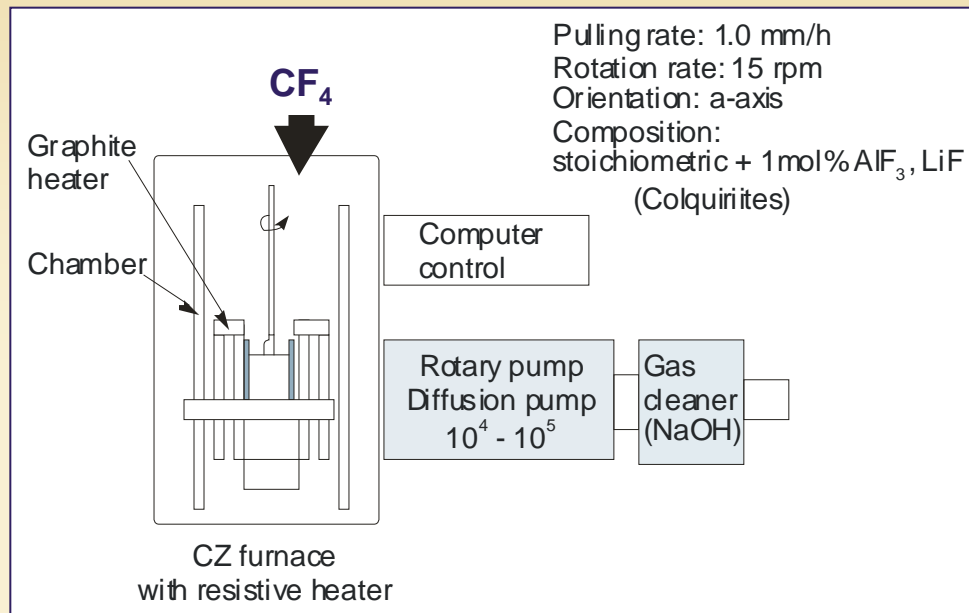
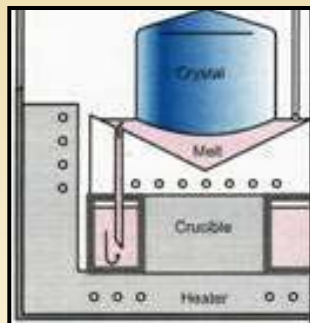
Влияние анионных примесей на прозрачность LiF в УФ и ВУФ диапазонах

Fluoride crystals



O²⁻, H⁻ и OH⁻ поглощение в УФ – ВУФ области

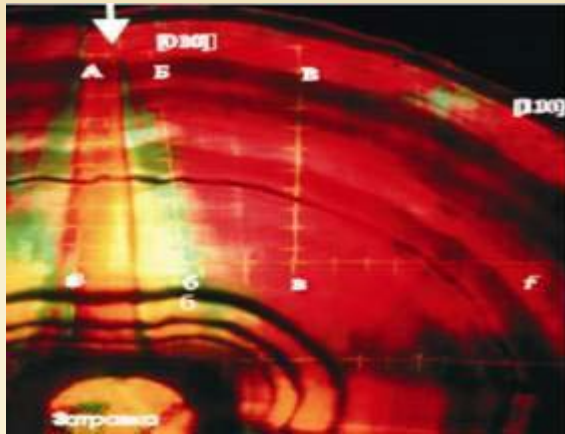
Crystal	Pure $l_{\text{lim}}, \text{nm}$	O ²⁻ - ν_a^+ , nO ²⁻ - ν_a^+ l_m, nm	H ⁻ l_m, nm	OH ⁻	
				l_m, nm	n, cm^{-1}
LiF	105	118,130,170,197	127	141	3748



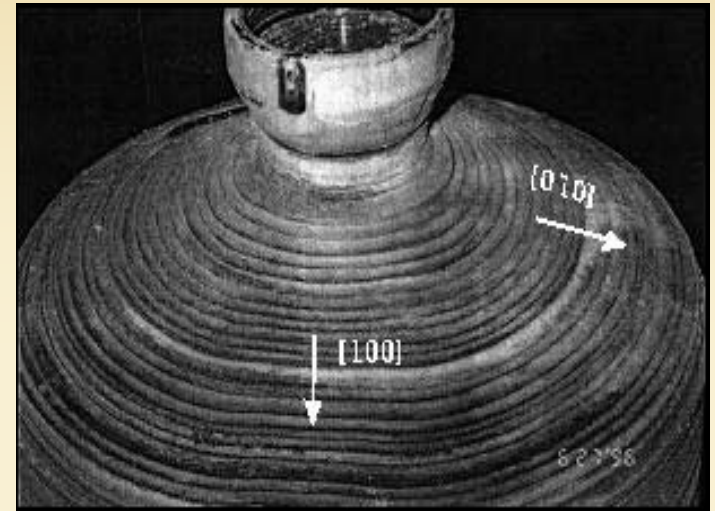
Необходимость применения реактивной атмосферы (CF₄, HF, C₂F₄) в процессе выращивания кристаллов LiF !

Деформационные технологии крупногабаритных кристаллов.

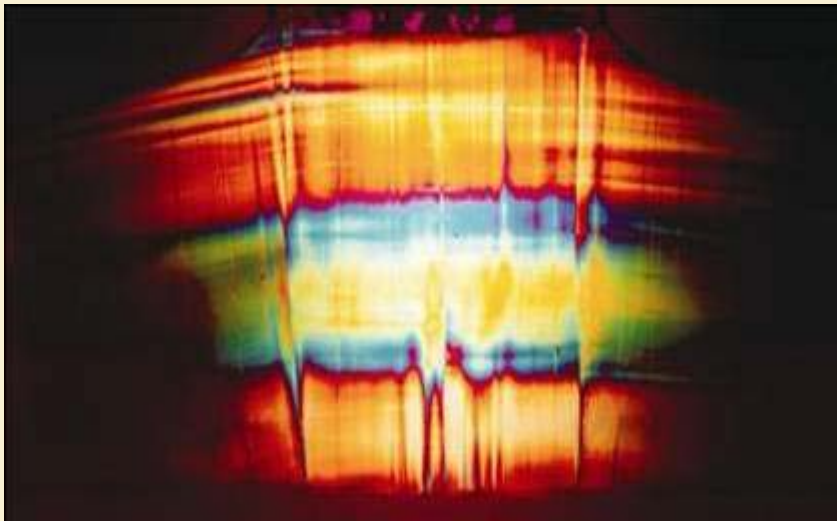
Birefringence distribution (radial cross section)



Traces of weight induced deformation



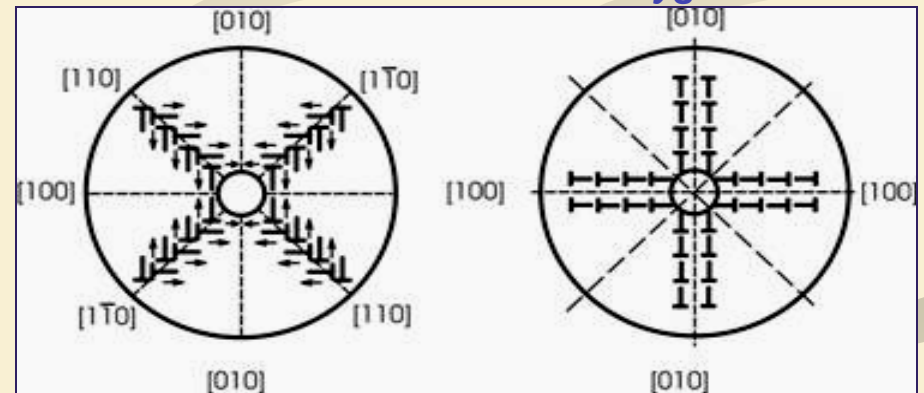
Birefringence distribution (axial cross section)



Dislocations

Nucleation

Polygonization



Large angle grain boundary formation

ПРОБЛЕМЫ: Неоднородность. Дислокации. Деформация.



ВЫВОДЫ

- Кристалл LiF - низкоэффективный сцинтиллятор с выходом ~5000 фот/МэВ при 10 К.
- Есть перспективы повышения чистоты и модификации активирующих добавок, но радикально увеличить световыход нельзя.
- Крупногабаритный кристалл LiF (выбранного состава) может быть выращен полуавтоматическим методом, но для этого нужно изготовить специальную установку.
- Разработка установки, технологии получения сырья и выращивания кристаллов потребует как минимум 1-2 года.

Благодарю за внимание

Свойства LiF

- Кубическая сингония, $Fm\bar{3}m$, $a = 0,40279$ нм, $Z = 4$.
- Плотность $2,64$ г/см³ .
- Температура плавления 870°C .
- Прозрачность от УФ до ИК области ($0,11$ - 6 мкм).
- Запрещенная зона 14.2 eV
- Экситон 13.0 eV
- Область УФ люминесценции при 9K : $215 - 370$ нм.