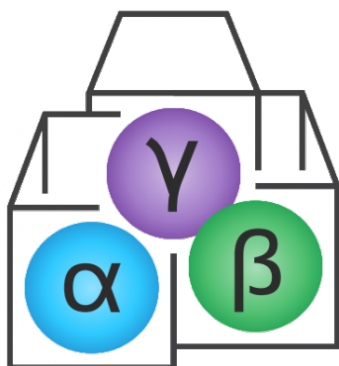




ЗАПАСАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ: ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЛИ ОПТИЧЕСКАЯ СТИМУЛЯЦИЯ

Данилкин М.И., Селюков А.С., Захарчук И.А.

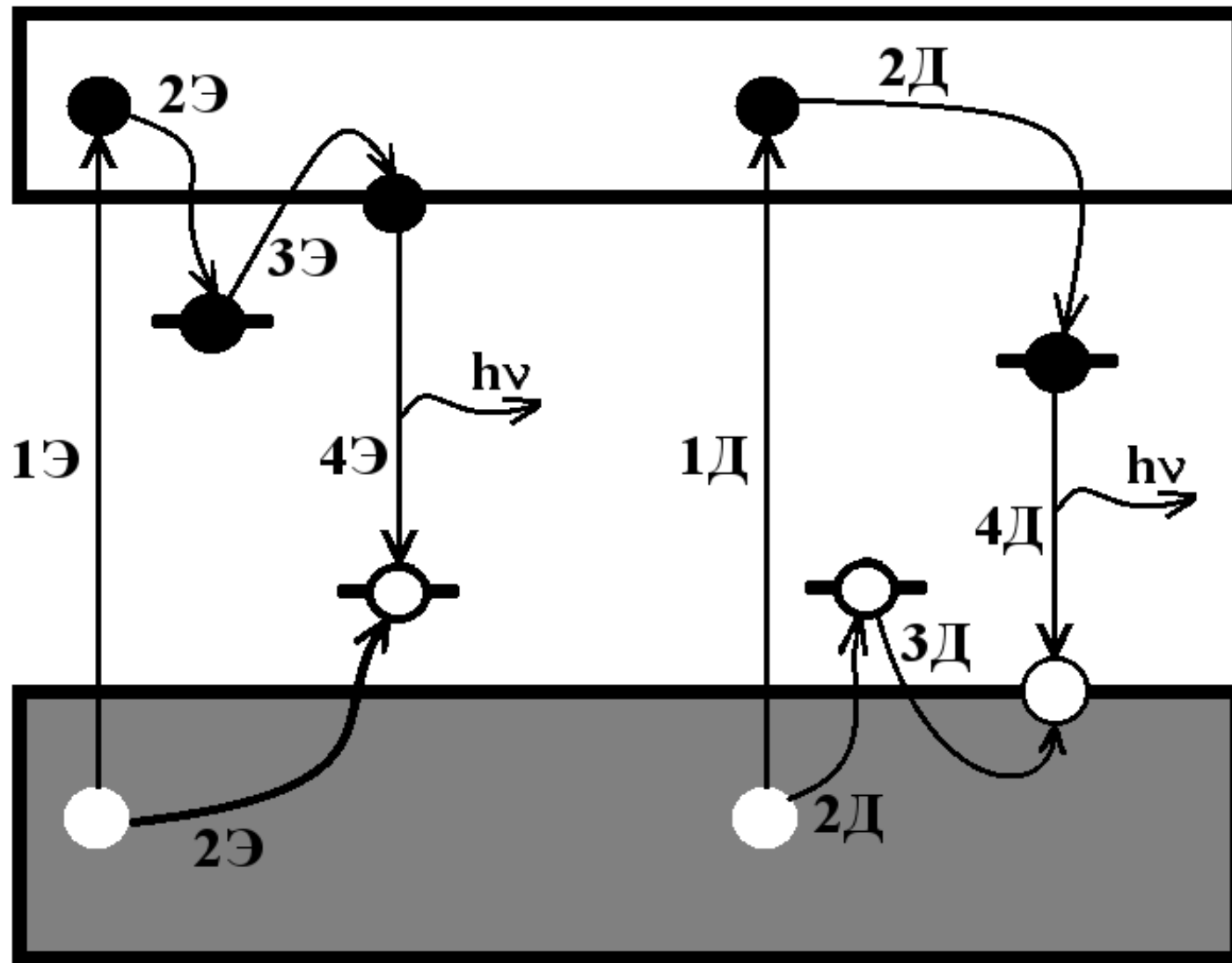


ППСР-2023

О чём пойдёт речь?

- «Запасающие» или «вспышечные» люминофоры и их «отложенная» люминесценция: тепловое либо световое воздействие как «спусковой крючок»
- Подробнее о применении в персональной дозиметрии: почему нужны именно бораты?
- Электронные и дырочные ловушки в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: нагрев работает всегда, а свет хорошо работает для электронов
- Понятие о транспортном барьере и его роли на примере $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$
- Особый случай MgB_4O_7 с редкоземельными примесями: кривая Доренбоса, две модели, стирание или стимуляция светом?
- Итоги и выводы

Запасающие люминофоры



- 1 — возбуждение, создающее дырку в валентной зоне и электрон в зоне проводимости;
2 — перенос созданных носителей заряда к центрам захвата и центрам рекомбинации, захват носителей;
3 — освобождение носителей с центров захвата и перенос их к центрам рекомбинации;
4 — излучательная рекомбинация носителей заряда

Запасающие люминофоры

- Опустошение центров захвата (стимуляция люминесценции) может производиться нагреванием (ТСЛ) или под действием света подходящей длины волны (ОСЛ)
- Электронные и дырочные ловушки одинаково хорошо опустошаются нагреванием, но по различным причинам дырочные центры захвата хуже опустошаются светом (меньше поглощение света и вероятен обратный захват дырки)
- Помимо прямой излучательной рекомбинации носителей, возможна как безызлучательная рекомбинация с потерей энергии возбуждения, так и рекомбинация с передачей энергии близлежащему центру свечения с последующим испусканием этим центром кванта света
- Существуют и другие механизмы высвечивания, например — при захвате дырки некоторые РЗЭ могут перезаряжаться и высвечивать энергию без участия электрона

История применения запасающих люминофоров

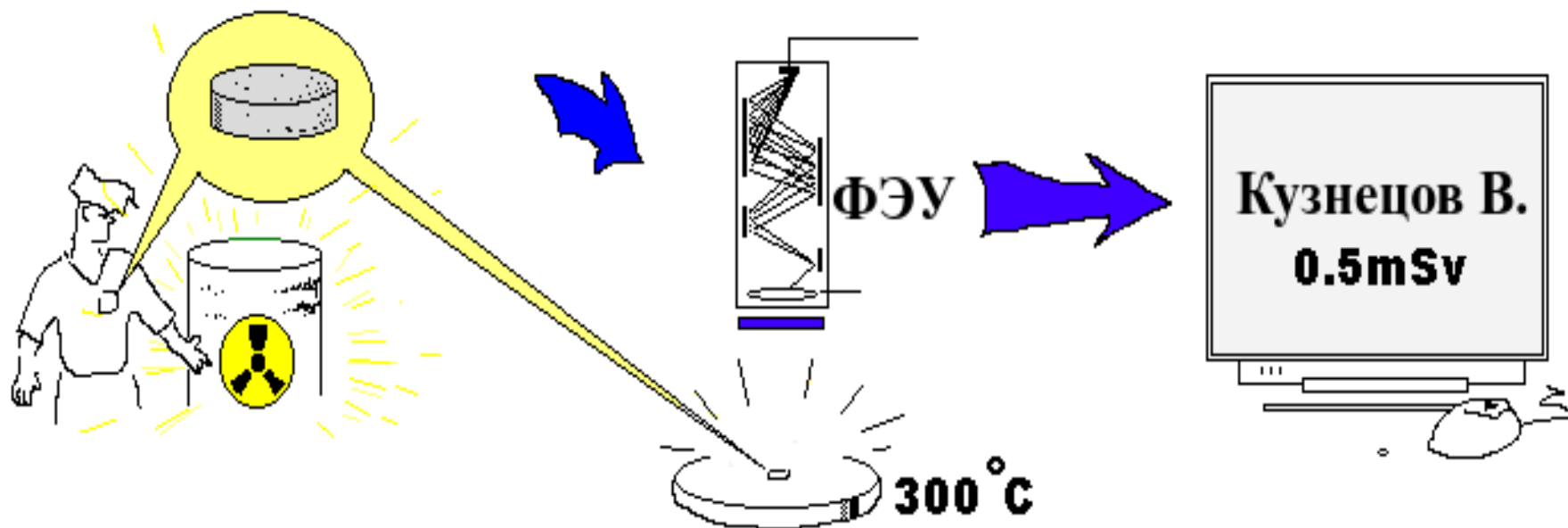
- Первые упоминания о светящихся минералах встречаются даже у Плиния Старшего
- Устройства инфракрасной сигнализации
- Приборы ночного видения
- Термолюминесцентная дозиметрия (включая и устройства с оптической стимуляцией, на основе Al_2O_3 , Landauer®)
- Запоминающие рентгеновские экраны

Запасающие люминофоры в настоящее время преимущественно используются в виде термолюминесцентных детекторов (ТЛД) ионизирующих излучений. Запасаемая в ТЛД энергия пропорциональна поглощенной дозе.

ЭКСПОЗИЦИЯ

СЧИТЫВАНИЕ

РЕЗУЛЬТАТ



ТЛД используются для мониторинга доз облучения персонала, работающего с источниками ионизирующего излучения, а также для радиационного контроля окружающей среды. На практике применяются самые разнообразные материалы: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, термолюминесцентные дозиметры на базе CaF_2 и LiF , выращенные кристаллы корунда. Одна из важнейших характеристик ТЛД для персональной дозиметрии — тканеэквивалентность.

Считывание методом ОСЛ используется для детекторов в дозиметрах LUXEL фирмы Landauer®



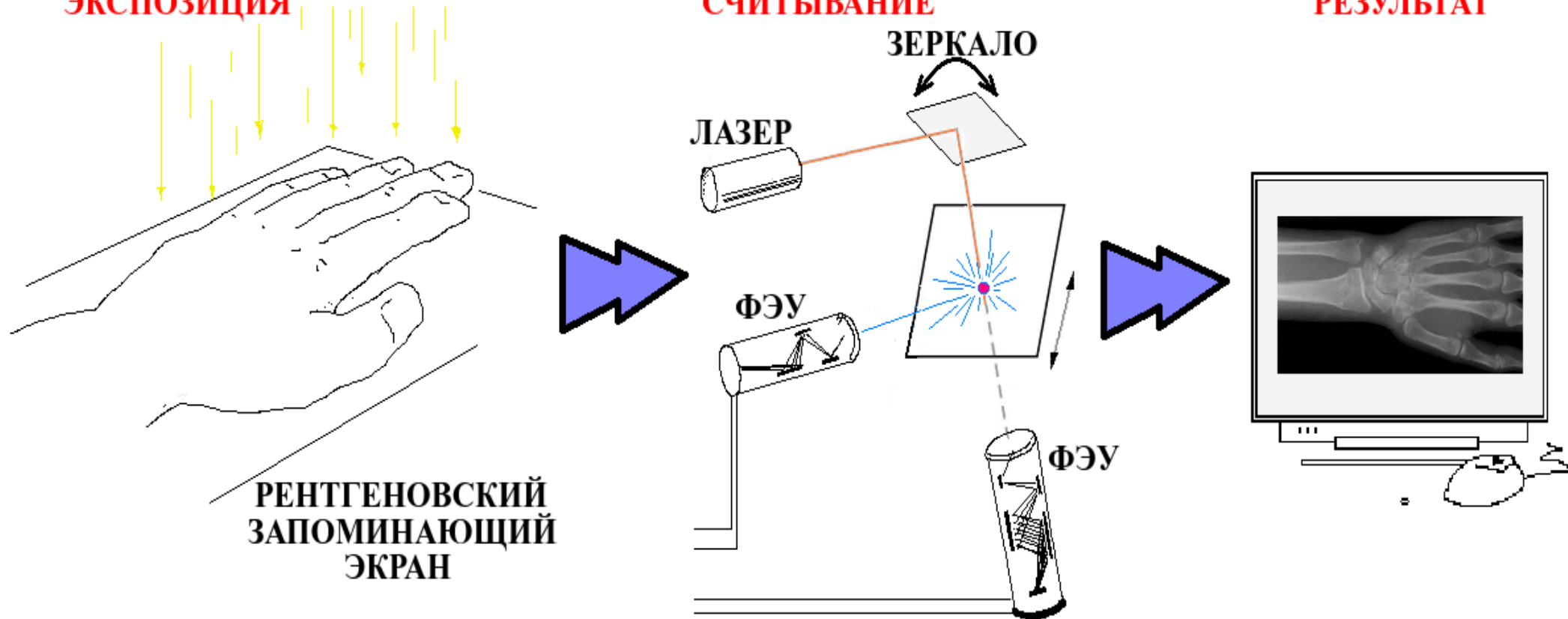
- Компактность считывателя, малое энергопотребление при считывании
- Нет тканеэквивалентности (Al_2O_3), для каждого типа излучений нужна своя калибровка, поэтому невозможно работать в смешанных радиационных полях с разными энергиями излучений

Оптически стимулируемые запасрующие кристаллофосфоры применяются в запоминающих рентгеновских экранах

ЭКСПОЗИЦИЯ

СЧИТЫВАНИЕ

РЕЗУЛЬТАТ



Флюоробромид бария BaFBr:Eu дает голубое свечение при стимуляции красным лазером. Излучение из каждой точки пропорционально поглощенной точечной дозе рентгеновского излучения. В результате поточечного считывания скрытого рентгеновского изображения выстраивается цифровое изображение, значительно превосходящее по динамическому диапазону традиционные рентгеновские снимки, притом пациент получает на порядки меньшую дозу радиации.

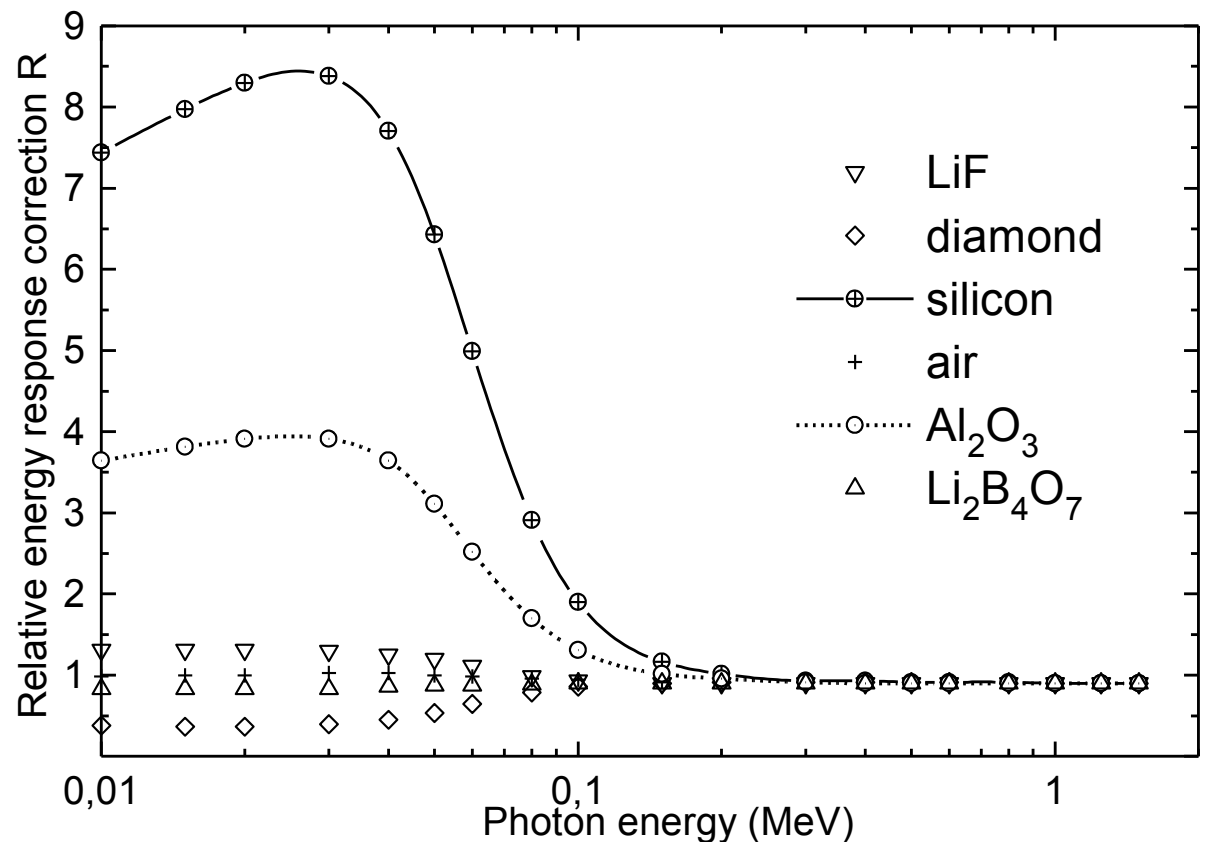
Рентгеновские запоминающие экраны на основе BaFBr:Eu^{2+}

- Возможность получать высококачественный снимок с очень большим числом градаций серого при значительно меньшей (до трёх порядков!) дозе радиации
- Используется для получения рентгеновских снимков детей и беременных женщин
- Низкая скорость считывания из-за длительного затухания свечения в каждой простимулированной точке
- Нет тканеэквивалентности

Leblans P., Vandenbroucke D., Willems P. Storage phosphors for medical imaging //Materials. – 2011. – Т. 4. – №. 6. – С. 1034-1086.

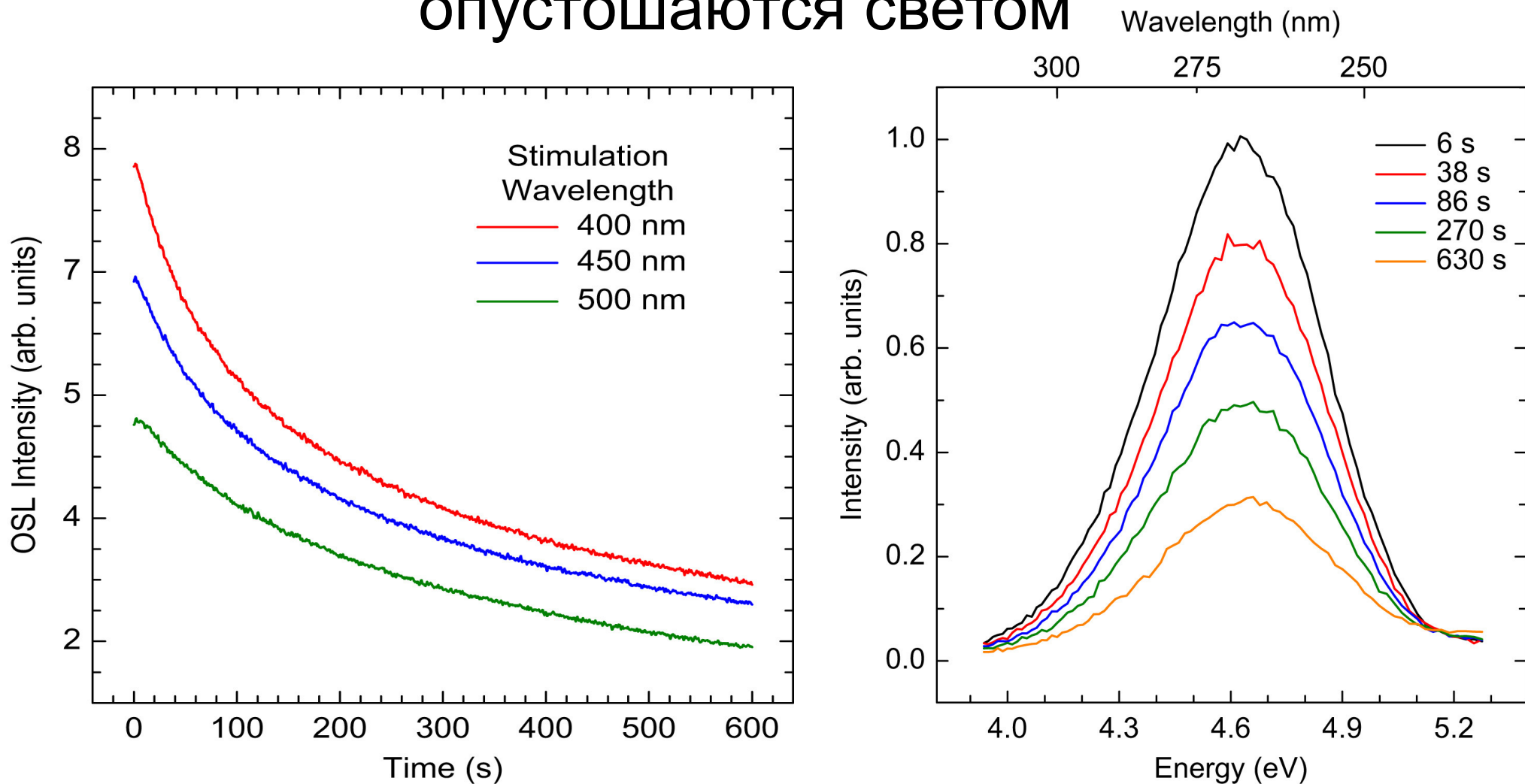
Энергетическая зависимость отклика и тканеэквивалентность

- Энергетическая зависимость у $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ почти как у воздуха в области энергий 0.01-0.10 МэВ и несколько лучше LiF и алмаза
- Кривая для MgB_4O_7 при низких энергиях пройдет немного выше $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- Единственный используемый сегодня в режиме ОСЛ материал на основе Al_2O_3 (Landauer) имеет сложную энергетическую зависимость отклика
- Можно ли применить ОСЛ для считывания ТЛД на основе боратов?



Selvam, T. P.; Keshavkumar, B. *J. Appl. Clin. Med. Phys.* **11**(4), 70 (2010). Кривые получены методом моделирования процессов поглощения энергии гамма-квантов (Монте-Карло)

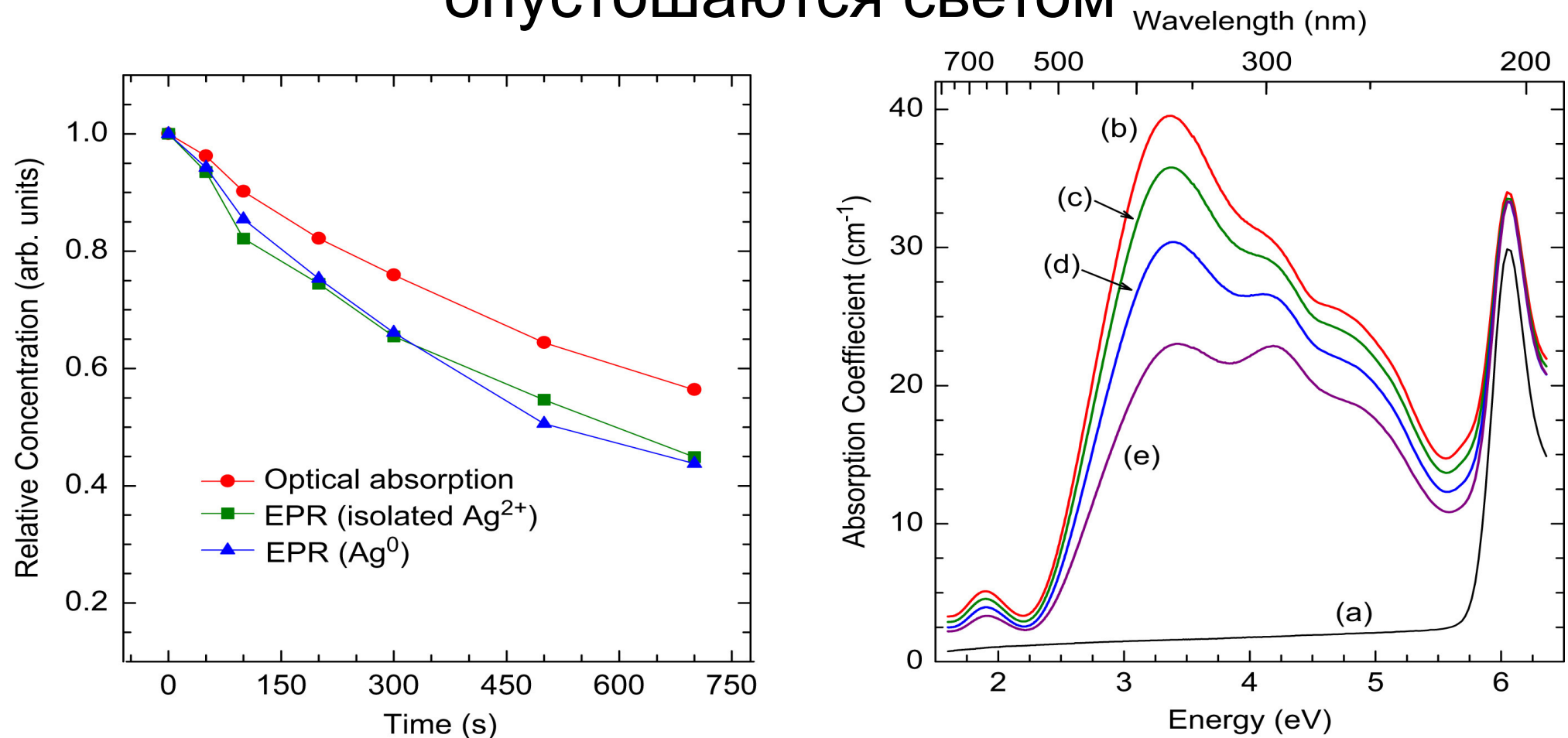
ТЛД на основе боратов и ОСЛ: электронные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ хорошо опустошаются светом



Кинетика затухания при ОСЛ, интегральное и спектрально-разрешённое свечение

Kananen B. E. et al. Optically stimulated luminescence (OSL) from Ag-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals // Journal of Luminescence. – 2016. – T. 177. – С. 190-196.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: электронные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ хорошо опустошаются светом



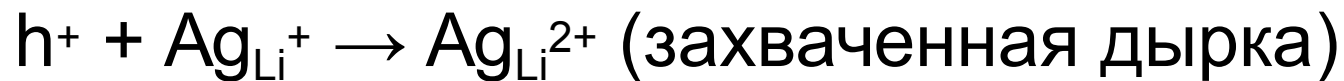
Уменьшение ЭПР-сигналов двух типов центров серебра при ОСЛ, а также уменьшение радиационно-индуцированного поглощения

Kananen B. E. et al. Optically stimulated luminescence (OSL) from Ag-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals // Journal of Luminescence. – 2016. – Т. 177. – С. 190-196.

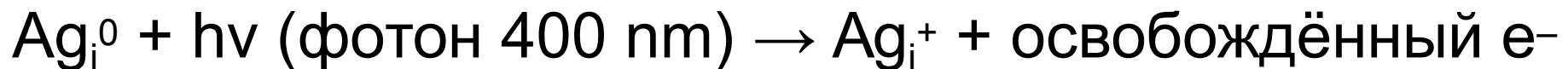
ТЛД на основе боратов и ОСЛ: электронные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ и механизмы ОСЛ

Благодаря наблюдению сигналов ЭПР от центров Ag^0 и Ag^{2+} удалось построить схему происходящих процессов:

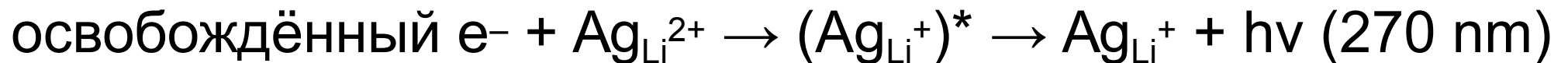
(1) облучение, разделение носителей и их захват:



(2) оптическая стимуляция:

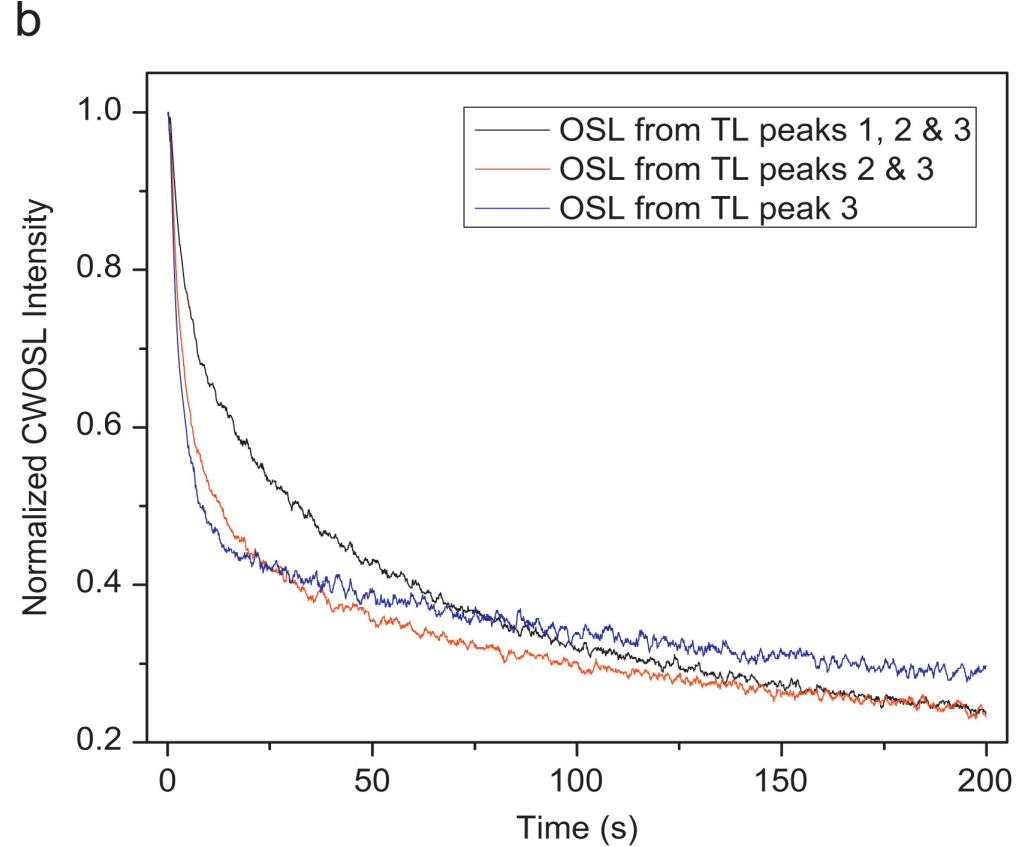
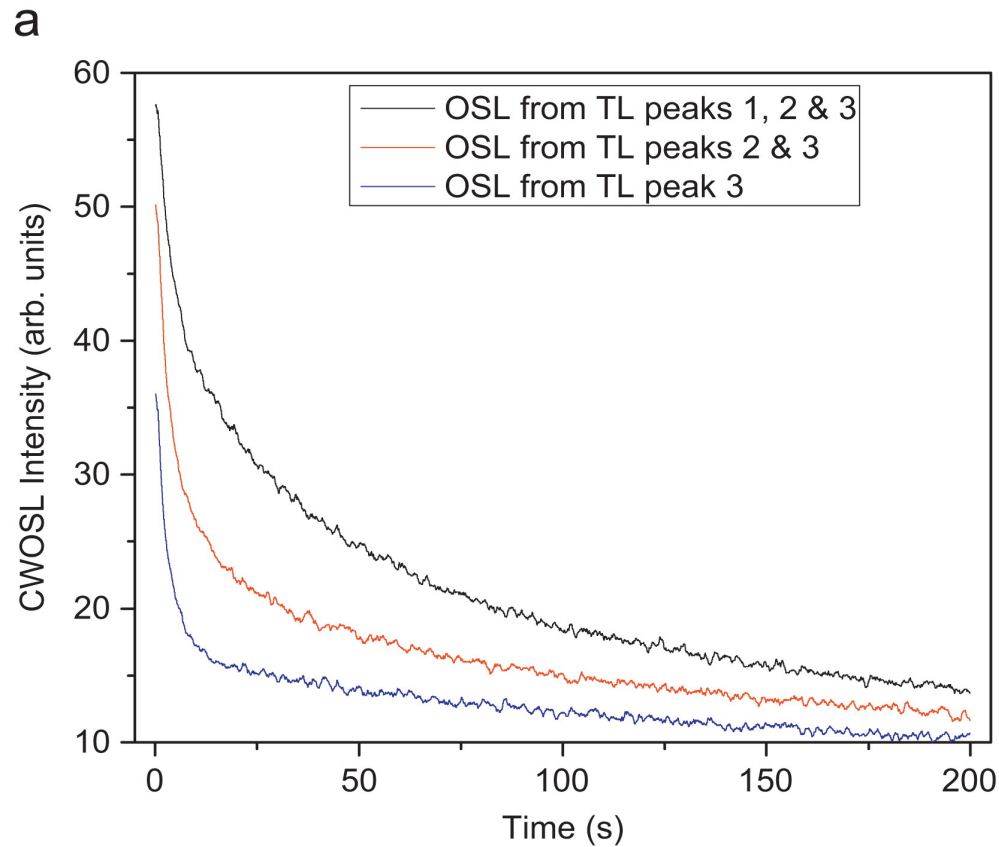


(3) Испускание света:



Kananen B. E. et al. Optically stimulated luminescence (OSL) from Ag-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals // Journal of Luminescence. – 2016. – T. 177. – С. 190-196.

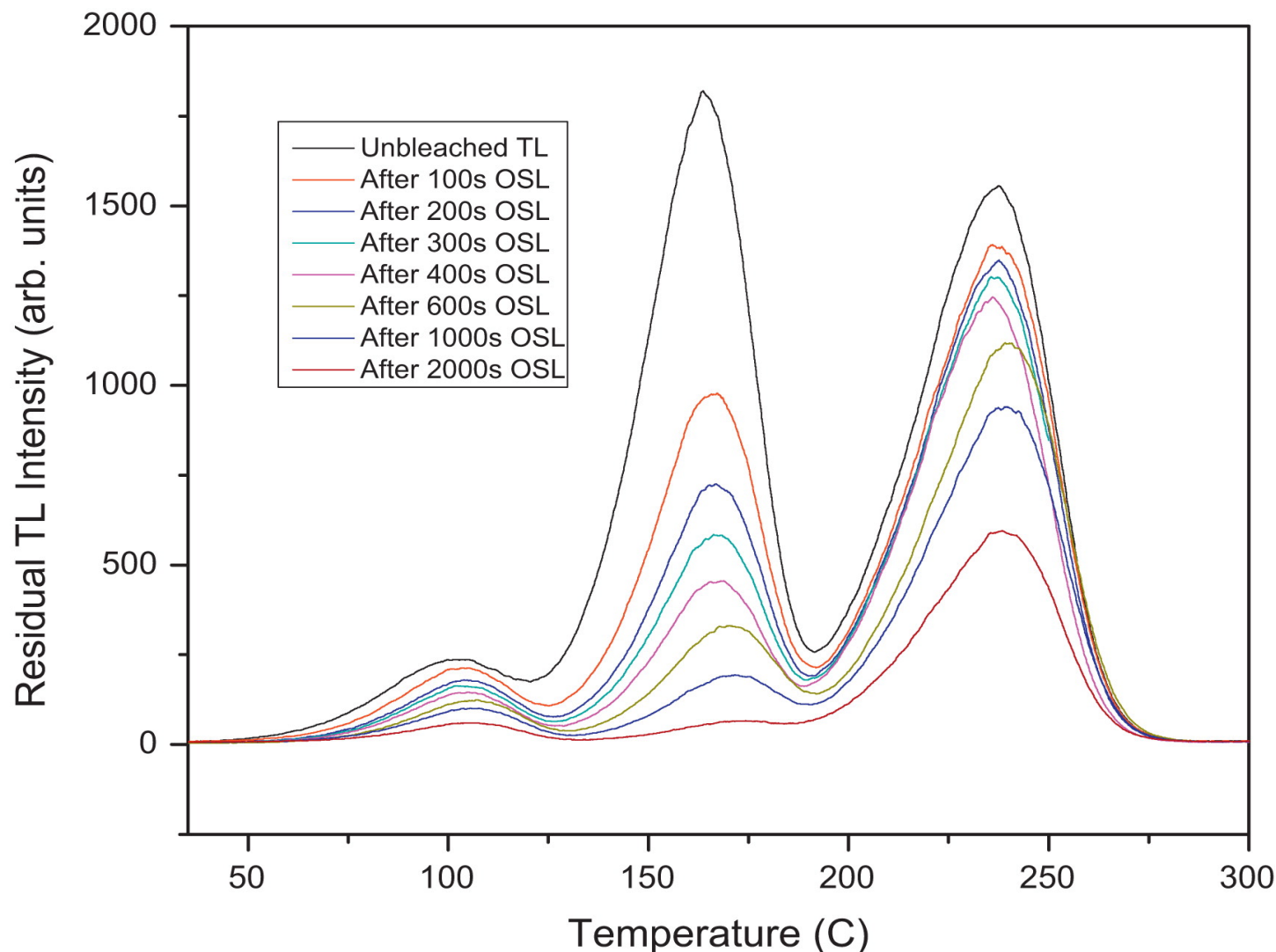
ТЛД на основе боратов и ОСЛ: электронные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}, \text{Ag}$ и «лишние» пики ТСЛ



Имеется несколько пиков ТСЛ, и они уходят при ОСЛ с разной скоростью

Rawat N. S. et al. TL and OSL studies on lithium borate single crystals doped with Cu and Ag //Journal of luminescence. – 2012. – T. 132. – №. 8. – С. 1969-1975.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: электронные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}, \text{Ag}$ и «лишние» пики ТСЛ



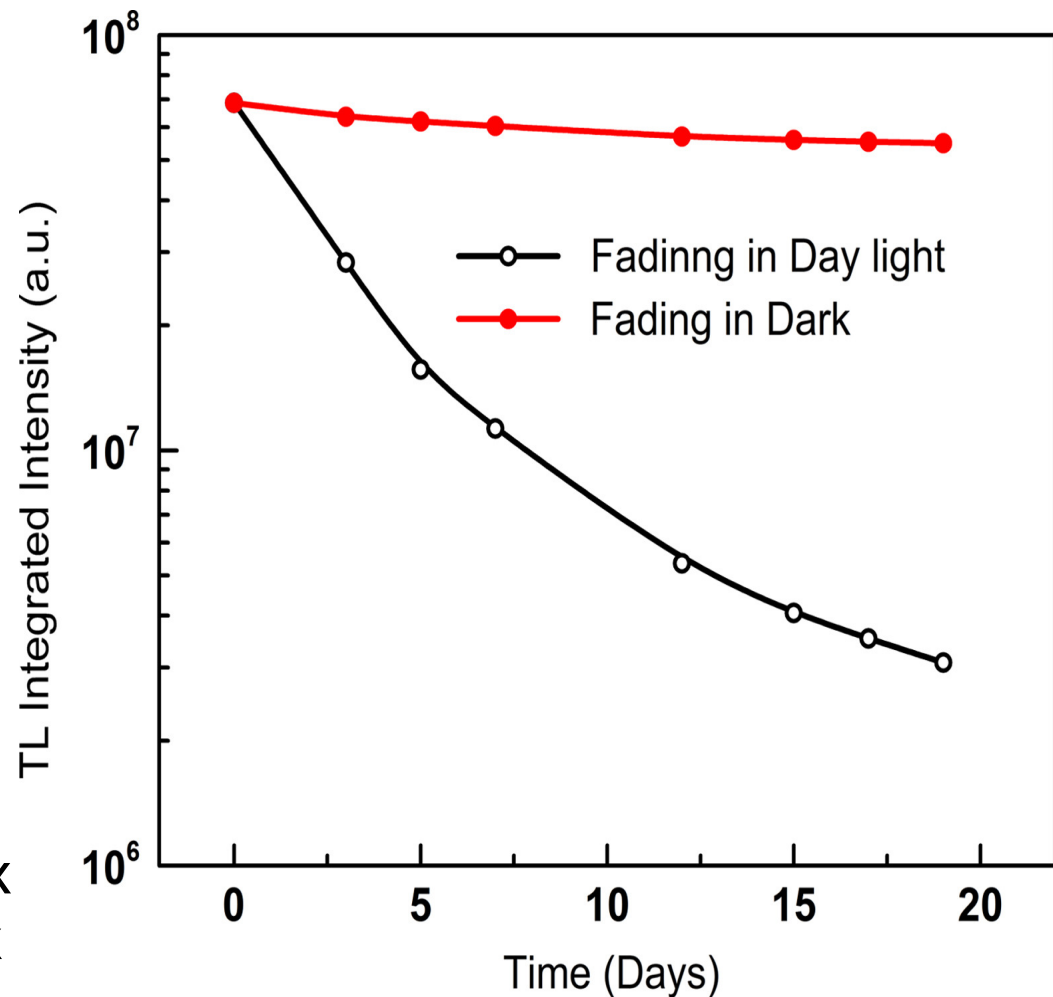
Имеется несколько пиков ТСЛ, и они уходят при ОСЛ с разной скоростью

Rawat N. S. et al. TL and OSL studies on lithium borate single crystals doped with Cu and Ag //Journal of luminescence. – 2012. – Т. 132. – №. 8. – С. 1969-1975.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: электронные центры захвата хорошо опустошаются светом, но:

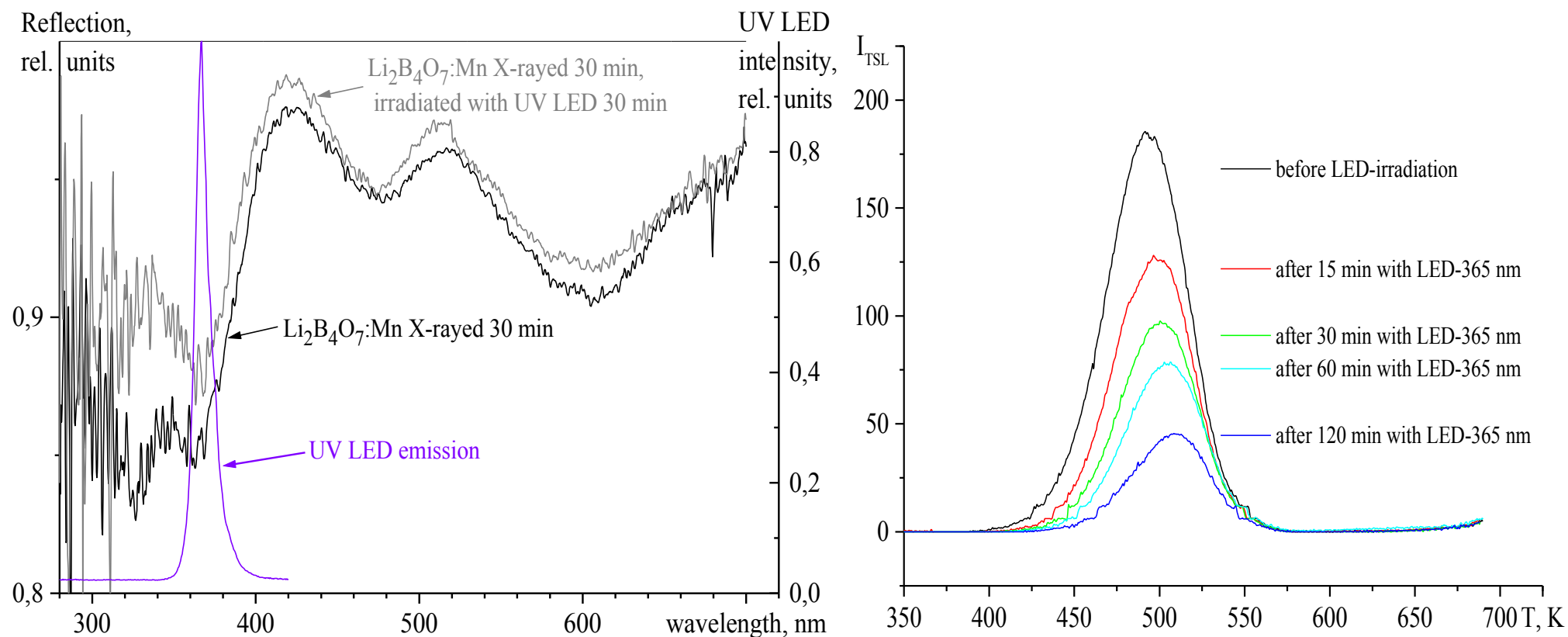
- Помимо контролируемых ЭПР центров захвата существует немало прочих, про которые информации мало;
- Низкотемпературные пики ТСЛ подвержены федингу даже в темноте, а светом стираются в первую очередь;
- Фединг на свету значительно ускоряется, требуется работать в темноте;
- Воспроизводимость синтеза таких материалов для ТЛД до недавних пор была плохая.

А что у нас с дырочными центрами захвата в боратах?



Patra G. D. et al. Silver doped lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) single crystals as efficient dosimeter material with sub-micro-Gy sensitivity // Journal of Luminescence. – 2015. – T. 157. – С. 333-337.

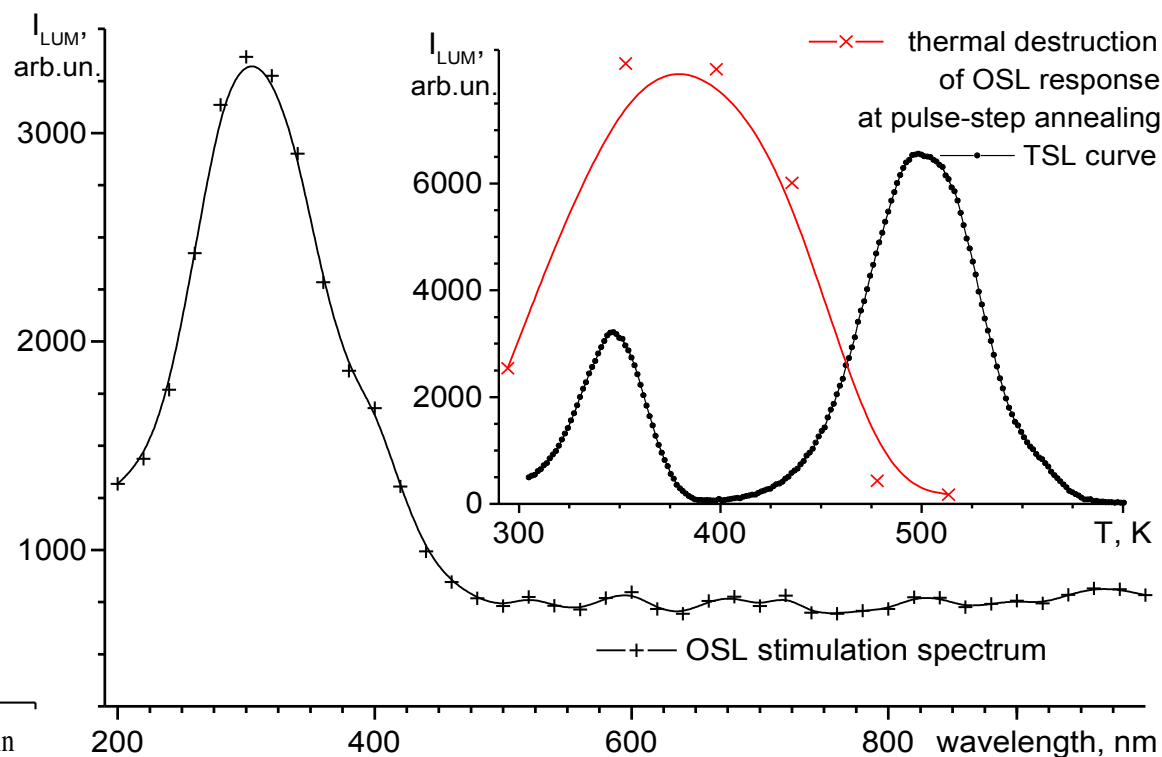
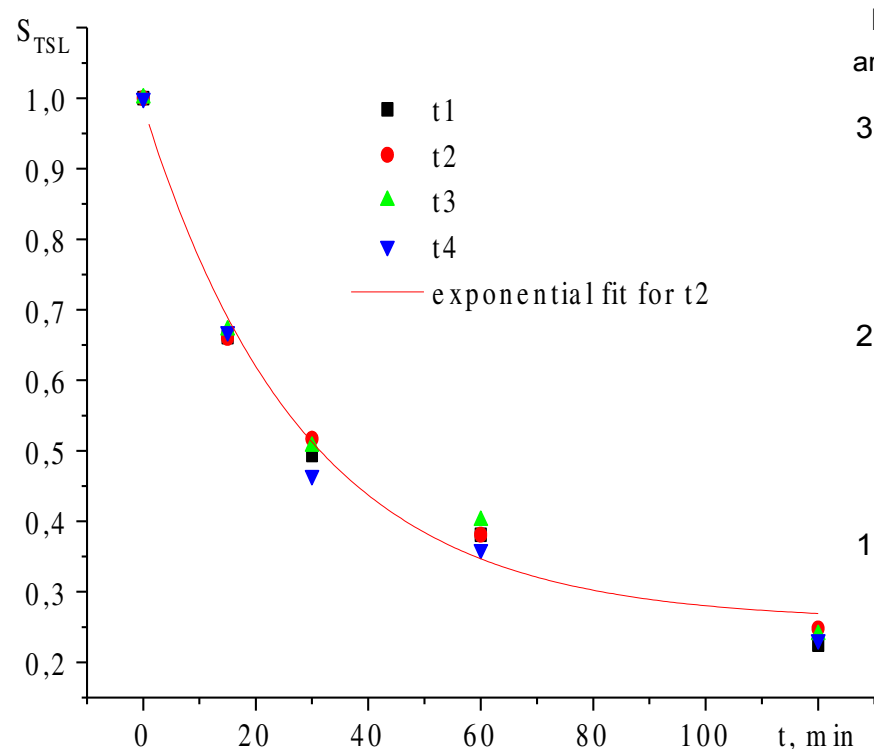
ТЛД на основе боратов и ОСЛ: дырочные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (ТЛД-800)



Радиационно-индуцированное поглощение и спектр ультрафиолетового светодиода, а также «стирание» пика ТСЛ при облучении возбуждённого образца этим светодиодом. По мере высвечивания, максимум кривой ТСЛ смещается вверх по температуре — следовательно, пик не элементарный.

Danilkin M. et al. Storage mechanism and OSL-readout possibility of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800) //Radiation Measurements. – 2010. – Т. 45. – №. 3-6. – С. 562-565.

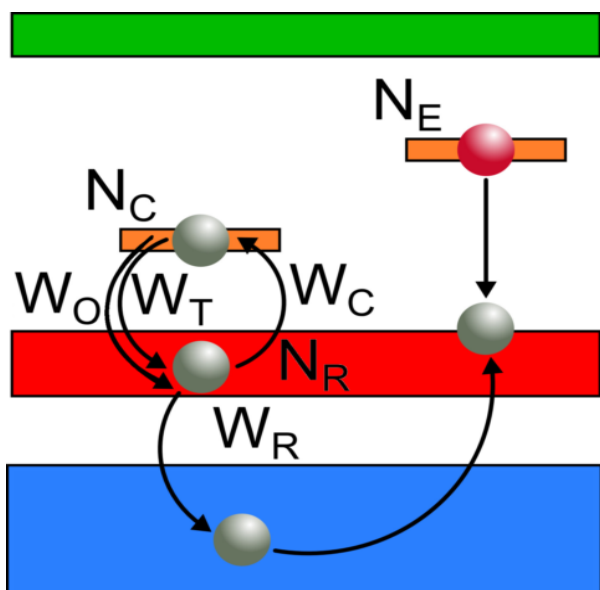
ТЛД на основе боратов и ОСЛ: дырочные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (ТЛД-800)



Площадь под остаточным пиком ТСЛ при облучении возбуждённого образца светодиодом как функция времени облучения. Спектр оптической стимуляции и поведение сигнала ОСЛ при отжиге в сопоставлении с кривой ТСЛ. Прохождение первого пика ТСЛ вызывает переселение дырок и увеличение сигнала ОСЛ, но в целом ОСЛ считывание возможно, если увеличить его эффективность. **Но как это сделать?**

Danilkin M. et al. Storage mechanism and OSL-readout possibility of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800)//Radiation Measurements. – 2010. – T. 45. – №. 3-6. – С. 562-565.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: дырочные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ и транспортный барьер



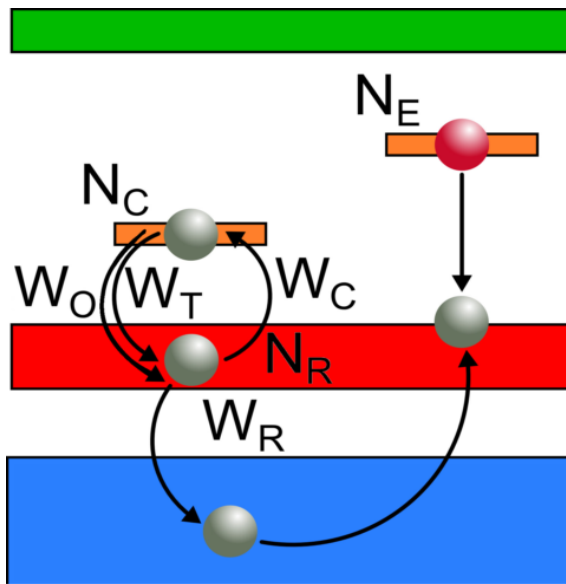
Интенсивность ОСЛ можно увеличить, понижая транспортный барьер для переноса носителей заряда к центру рекомбинации. ОСЛ и ТСЛ с транспортным барьером описываются простой кинетической моделью с эффективным энергетическим барьером E_R . Пусть N_C – число дырок в ловушках, N_R – число освобождённых дырок, еще не рекомбинировавших, N_E – число электронов на центрах рекомбинации. Вводим скорости процессов: теплового освобождения дырок $W_T = W_{T0} \cdot \exp(-E_T/kT)$ (E_T – энергия термической активации, W_{T0} – частотный фактор), скорость повторного захвата дырок W_C , скорость рекомбинации дырок $W_R = W_{R0} \cdot \exp(-E_R/kT)$, скорость переходов дырок в валентную зону под действием стимулирующего света W_O .

$$\frac{dN_C}{dt} = W_C \cdot N_R - W_T \cdot N_C - W_O \cdot N_C \quad (1)$$

$$\frac{dN_R}{dt} = W_T \cdot N_C + W_O \cdot N_C - W_C \cdot N_R - W_R \cdot N_R \quad (2)$$

Система уравнений (1) и (2) представляет собой типичные уравнения баланса и описывает процессы, изображённые на схеме

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: дырочные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ и транспортный барьер



Система уравнений (1) и (2) легко преобразуется в уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2 N_R}{dt^2} + (W_O + W_T + W_C + W_R) \cdot \frac{d N_R}{dt} + (W_O + W_T) \cdot W_R \cdot N_R = 0$$

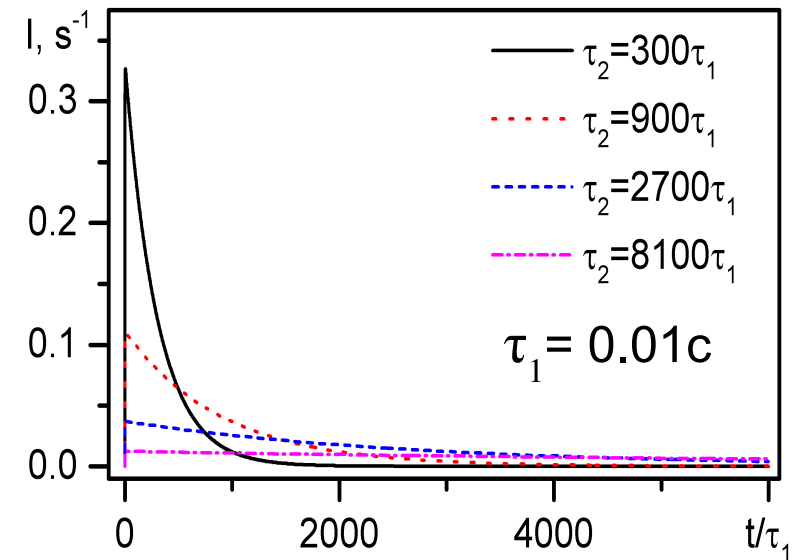
Его решением будет сумма двух экспонент:

$$N_R = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$$

Используя начальные условия и учитывая, что $I_{LUM} = W_R \cdot N_R$, получена функция отклика

ОСЛ:

$$I_{LUM}(t) = \frac{N_{C0}}{(\tau_2 - \tau_1)} \cdot (e^{-t/\tau_2} - e^{-t/\tau_1})$$



Функция имеет максимум при $t = t_m$,

$$t_m = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \frac{\ln(\tau_2) - \ln(\tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}$$

Высвечивание высокоинтенсивным светом даст $W_O \gg (W_R + W_C + W_T)$, это

режим насыщения, при котором $\tau_2 \gg \tau_1$ и

$\tau_1 \rightarrow W_O^{-1}$, а $\tau_2 \rightarrow W_R^{-1}$. Тогда при $t \leq t_m$

функция выглядит ступенькой, а при $t > t_m$

$$I_{LUM}(t) \approx N_{C0} \cdot W_R \cdot e^{-t/\tau_2} \approx N_{C0} \cdot W_R \cdot e^{-t \cdot W_R}$$

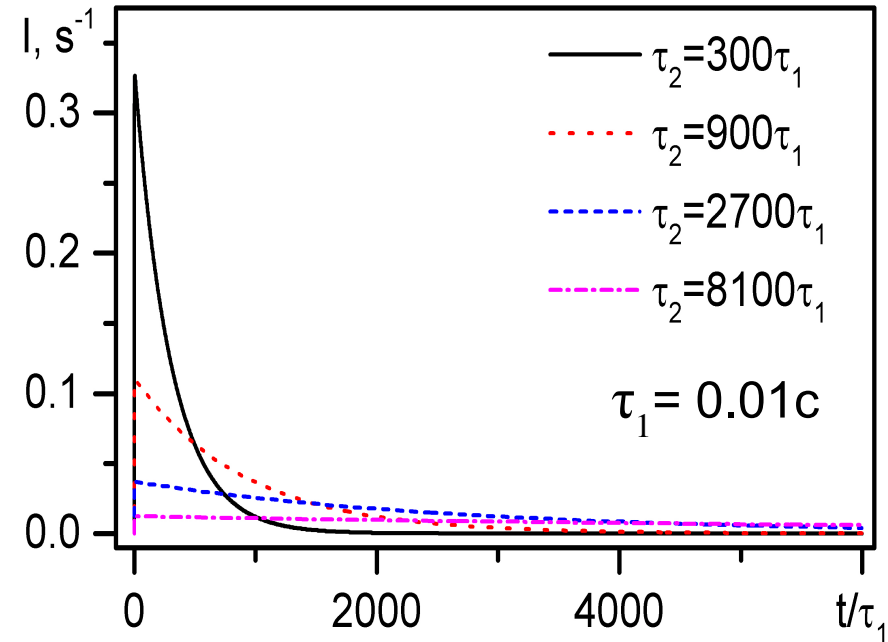
ТЛД на основе боратов и ОСЛ: дырочные центры захвата в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ и роль транспортного барьера

Итак, при $t > t_m$

$$I_{LUM}(t) \approx N_{C0} \cdot W_R \cdot e^{-t/\tau_2} \approx N_{C0} \cdot W_R \cdot e^{-t \cdot W_R}$$

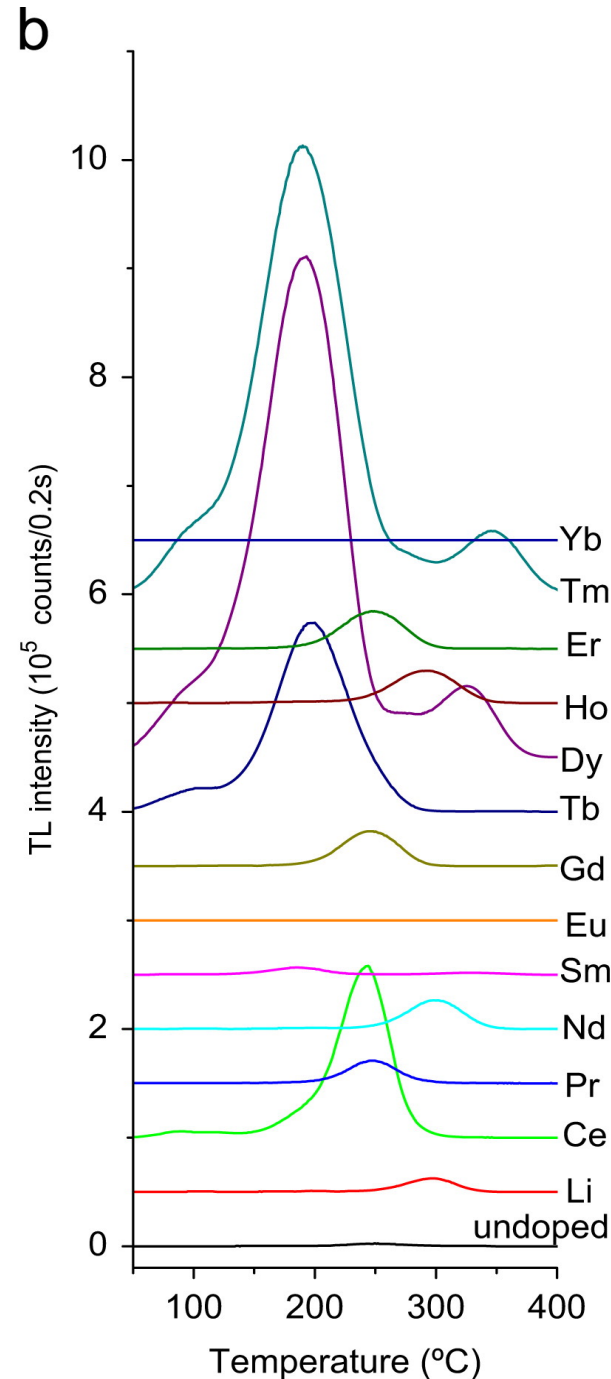
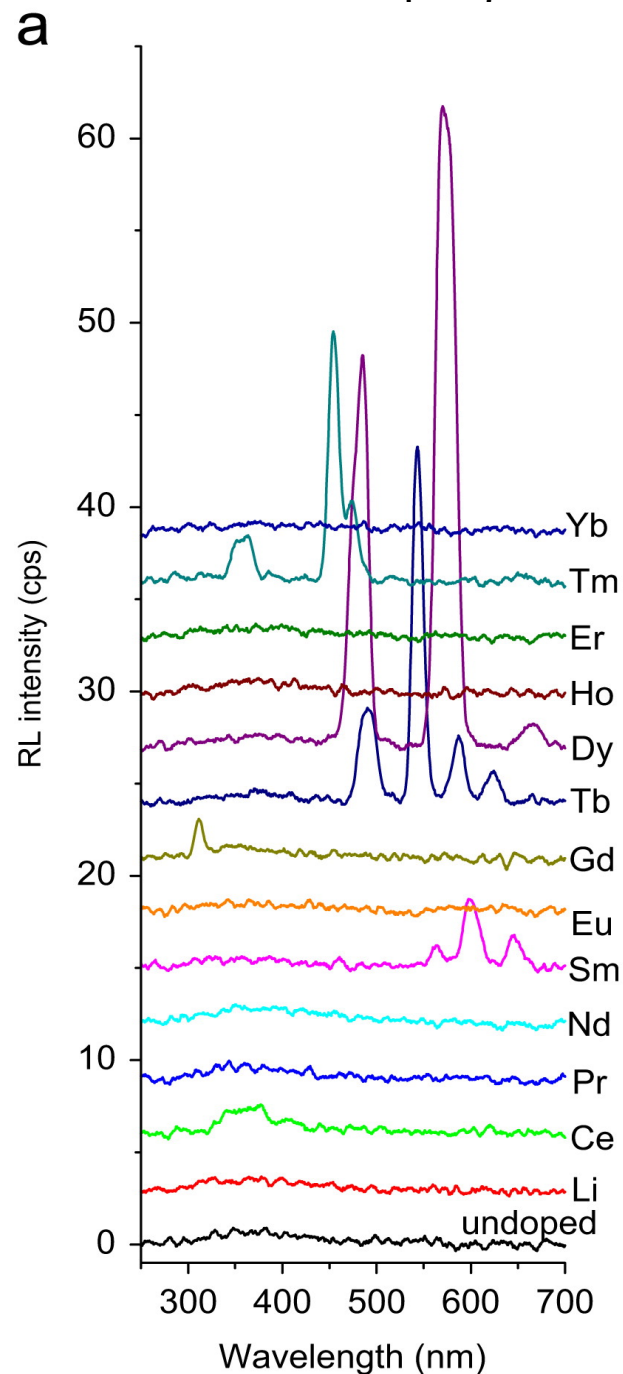
Как видно, в режиме насыщения интенсивность ОСЛ не зависит от интенсивности высвечивающего света, но сильно зависит от температуры через W_R : $W_R = W_{R0} \cdot \exp(-E_R/kT)$, что требует стабилизации температуры при считывании детекторов методом ОСЛ. Если повысить температуру, носители заряда легче преодолеют транспортный барьер. Если же этот барьер слишком велик, то считывание методом ОСЛ теряет всякие преимущества и смысл по сравнению с методом ТСЛ. Иногда спасает стимуляция квантами более высоких энергий благодаря забросу дырок глубже в валентную зону.

Есть перспектива для разработок!



Селюков А. С. и др. Роль затрудненного транспорта носителей заряда в кинетике термо- и оптически стимулированной люминесценции //Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2020. – Т. 47. – №. 11.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и редкоземельные элементы (РЗЭ)

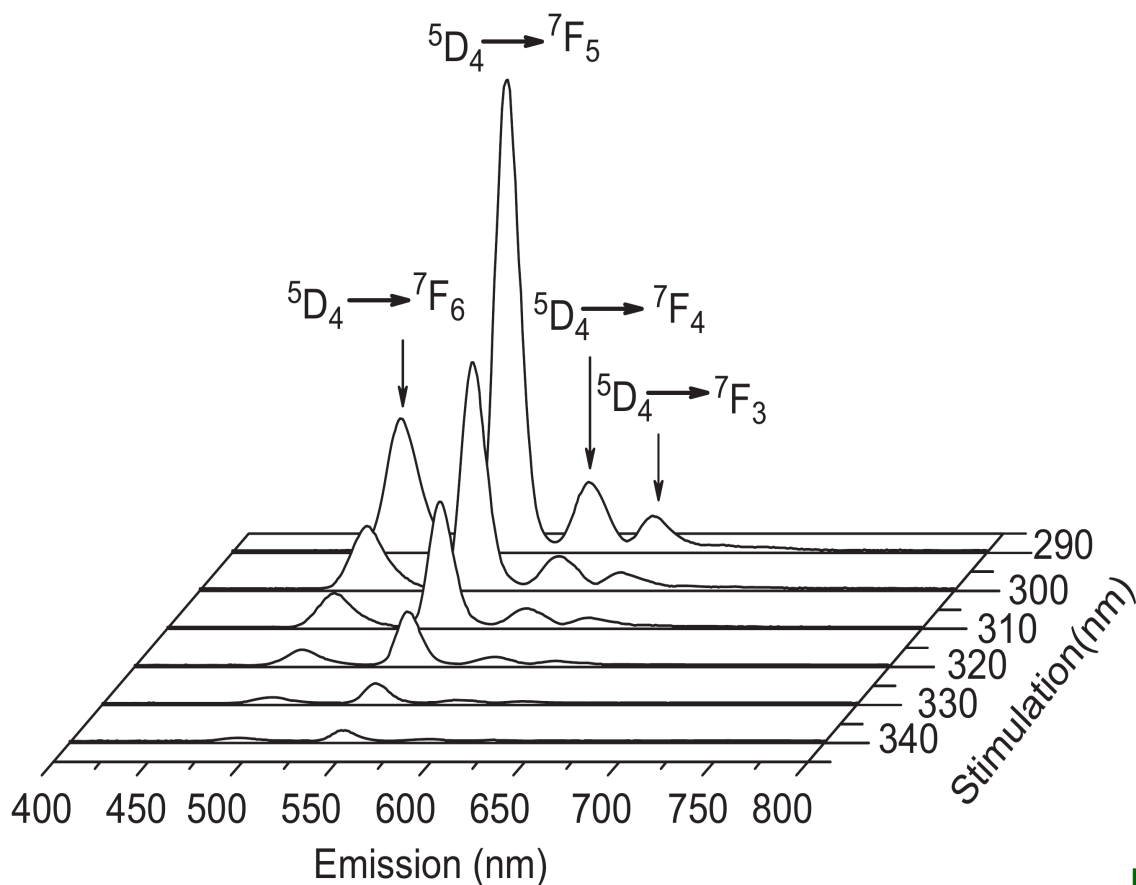


Не все РЗЭ дают радиолюминесценцию (a) и термолюминесценцию (b) в MgB_4O_7 , хотя входят на место магния практически все из них. Вопрос: в каком они зарядовом состоянии?

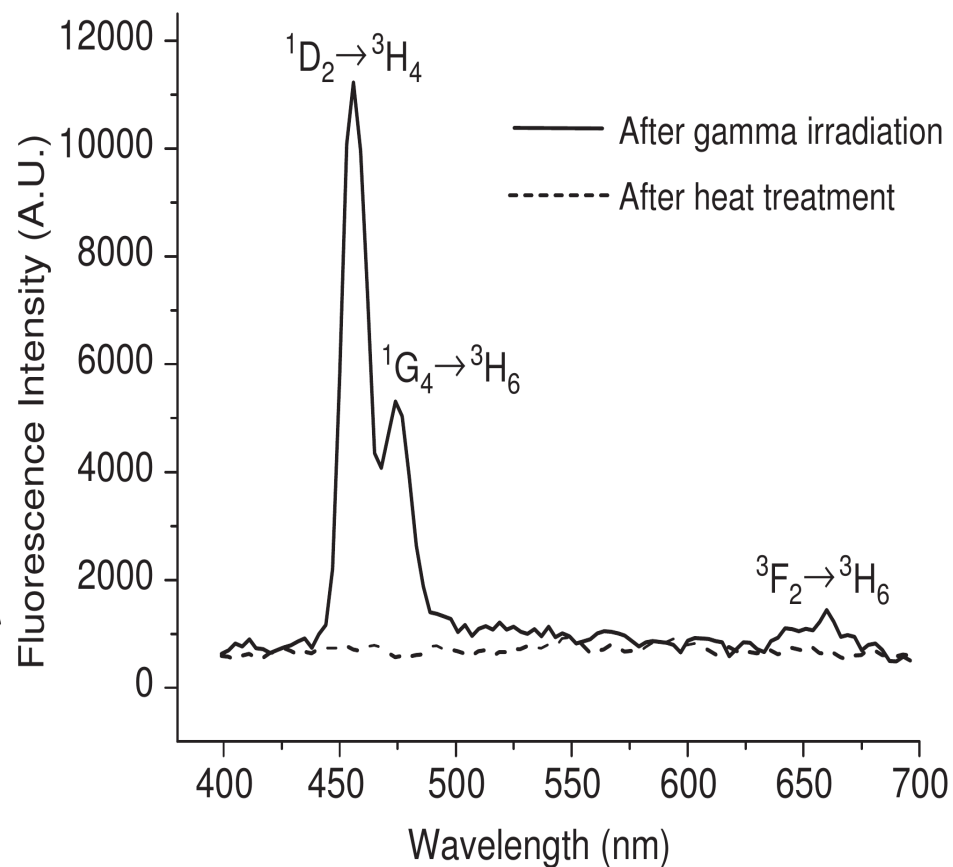
От зарядового состояния зависят механизмы передачи энергии и возможность ОСЛ.

Yukihara E.G., Milliken E.D., Doull B.A. Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by systematic lanthanide doping // Journal of luminescence. – 2014. – T. 154. – C. 251-259.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и зарядовые состояния вводимых РЗЭ



Kawashima Y. S. et al. Thermoluminescence features of MgB_4O_7 : Tb phosphor //Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – T. 95. – C. 91-93.



Porwal N. K. et al. EPR and TSL studies on MgB_4O_7 doped with Tm: role of BO_3^{2-} in TSL glow peak at 470 K //Radiation measurements. – 2005. – T. 40. – №. 1. – C. 69-75.

Tb^{3+} присутствует в образце сразу после синтеза, он даёт флюоресценцию при возбуждении светом (слева). А флюоресценцию Tm^{3+} можно увидеть только после гамма-облучения, но после отжига она исчезает (справа).

Одни РЗЭ сразу $3+$, другие — $2+$, и меняют заряд на $3+$ при облучении.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и зарядовые состояния вводимых РЗЭ

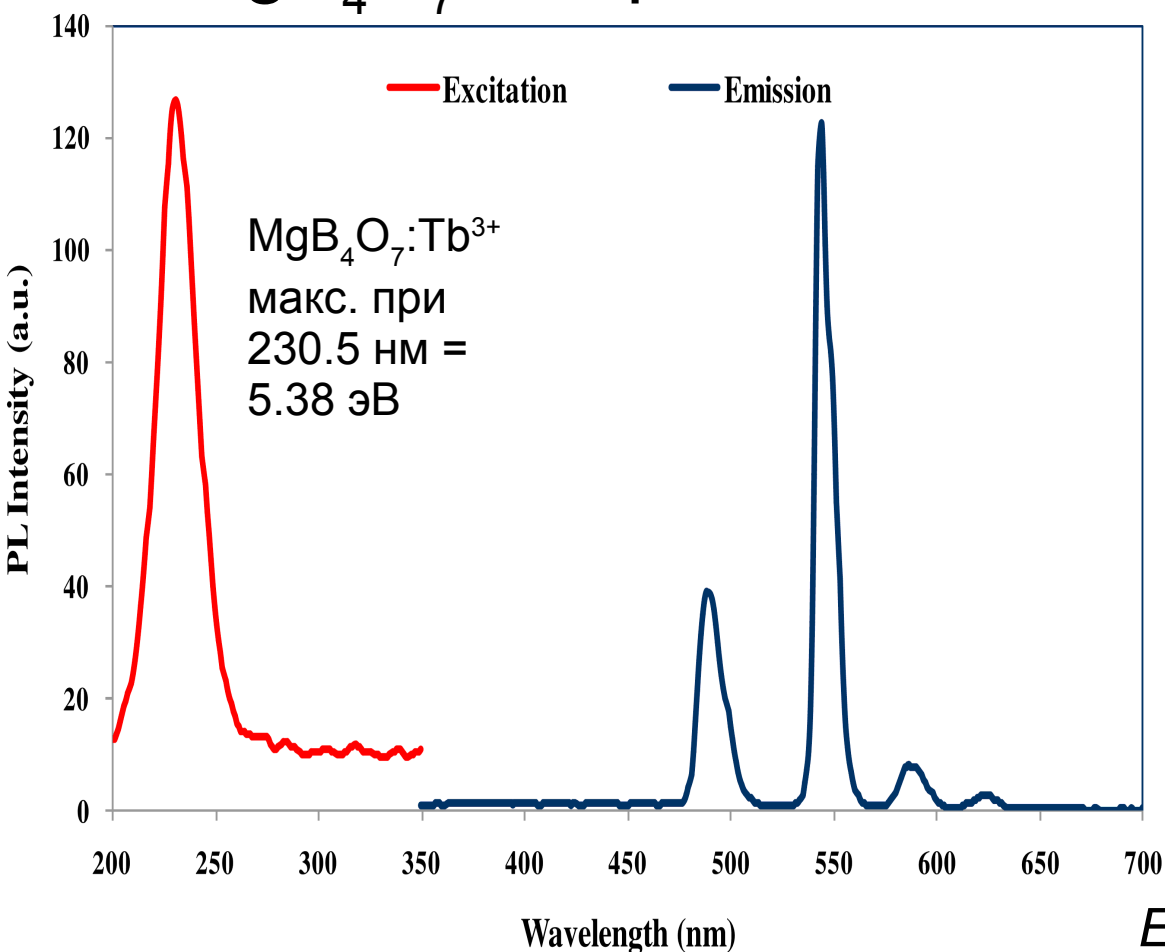
- Добавление Na^+ или Li^+ в качестве соактиватора к РЗЭ значительно повышает эффективность ТСЛ и формирует доминирующий пик при 470 К
- Этот факт породил миф, будто щелочные металлы компенсируют заряд РЗЭ и заставляют их входить в состоянии $3+$
- На самом деле, щелочные металлы на месте магния способствуют формированию дырочных центров захвата определённого типа, которые высвобождают дырку при нагреве и дают доминирующий пик ТСЛ при 470 К, удобный для дозиметрии
- Зарядовые состояния РЗЭ зависят исключительно от их окислительно-восстановительных свойств в данной матрице
- Механизмы ТСЛ для РЗЭ в состояниях $2+$ и $3+$ совершенно разные, хотя во всех случаях пик ТСЛ при 470 К, связан с освобождением дырок
- **Надо определить, какие РЗЭ входят в состоянии $3+$, а какие — в состоянии $2+$, каковы соответствующие модели ТСЛ, а также когда возможна и когда невозможна ОСЛ**

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и зарядовые состояния вводимых РЗЭ

- Окислительно-восстановительные свойства РЗЭ систематически изменяются в зависимости от числа f-электронов, но положение уровней РЗЭ в матрице зависит также и от взаимодействия с окружением.
- Питер Доренбос систематически изучил данные по десяткам тысяч люминесцентных материалов, содержащих РЗЭ, и предложил простой способ привязки уровней РЗЭ к электронным состояниям матрицы.
- При наличии данных по полосам возбуждения люминесценции RE^{3+} с переносом заряда, можно привязать основное состояние соответствующего RE^{2+} к потолку валентной зоны матрицы. По одному-двум РЗЭ можно пересчитать данные для всего ряда РЗЭ.
- Уровень Ферми E_F условно можно провести посередине между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны. Если основное состояние RE^{2+} оказывается заметно выше E_F , то в данной матрице можно ожидать стабильным состояние RE^{3+} , а если ниже или близко к E_F , то стабильным будет состояние RE^{2+} .
- В щелочно-земельных боратах стабилизация RE^{2+} форсирована матрицей, даже если их основное состояние незначительно выше E_F .

Dorenbos P. Valence stability of lanthanide ions in inorganic compounds //Chemistry of Materials. – 2005. – Т. 17. – №. 25. – С. 6452-6456.

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и зарядовые состояния вводимых РЗЭ



n	Ln	$\Delta E(n+1, 7, 2+)$	$\Delta E(n, 6, 3+)$
0	La	5.61	—
1	Ce	4.13	5.24
2	Pr	2.87	3.39
3	Nd	2.43	1.9
4	Pm	2.34	1.46
5	Sm	1.25	1.27
6	Eu	0	0
7	Gd	4.56	-1.34
8	Tb	3.21	3.57
9	Dy	2.27	2.15
10	Ho	2.4	1.05
11	Er	2.58	1.12
12	Tm	1.72	1.28
13	Yb	0.433	0.236
14	Lu	—	—

$$E_{CT}(n, 3+, A) = E_{CT}(6, 3+, A) + \Delta E(n+1, 7, 2+)$$

Зная E_{CT} для Eu^{3+} , можно получить данные для всех РЗЭ. Из данных для Tb^{3+} найдём $E_{CT}(\text{Eu}^{3+}) = 2.17$ эВ

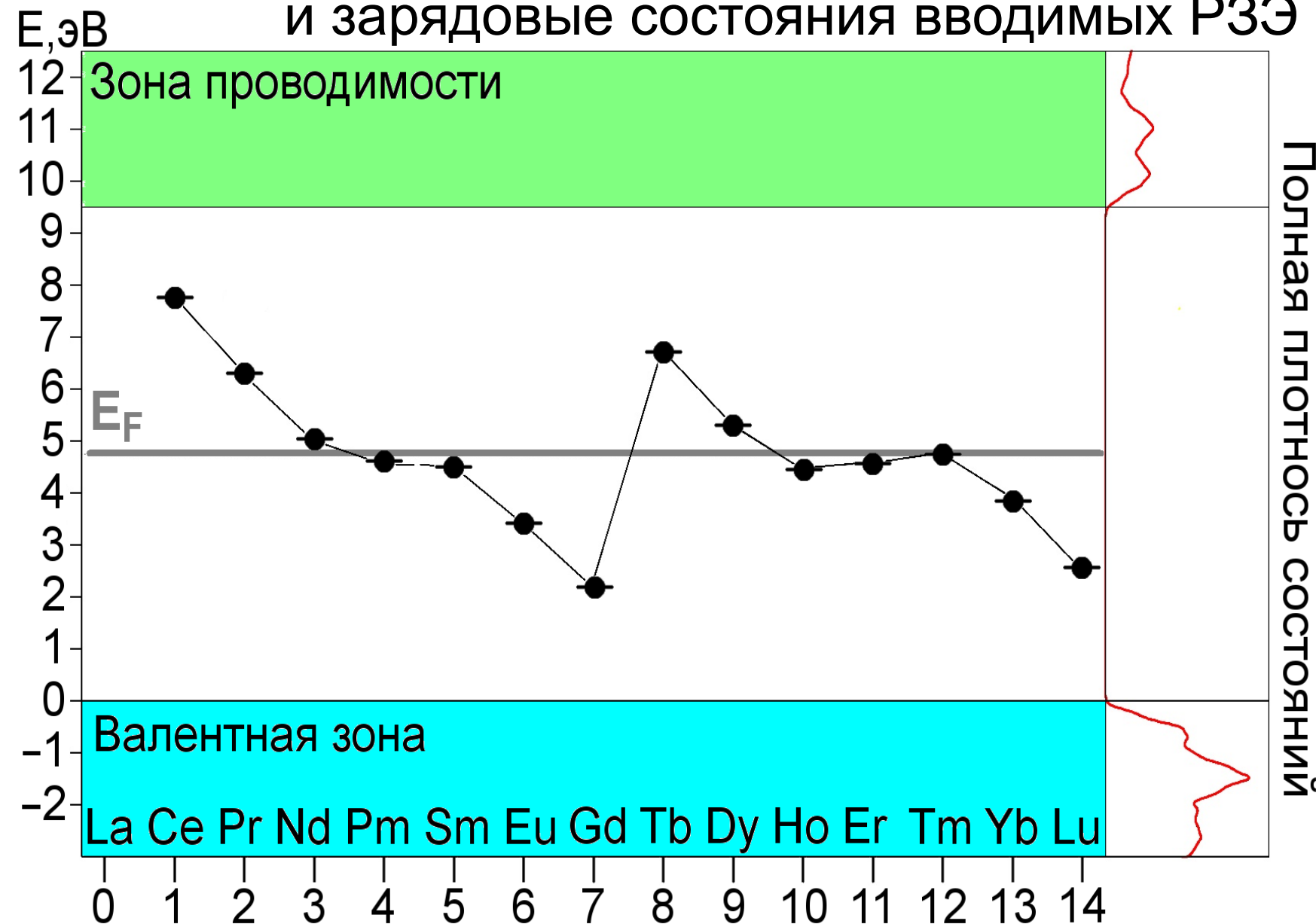
Dorenbos P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2012. — Т. 2. — №. 2. — С. R3001.

Palan C. B., Omanwar S. K. Synthesis and preliminary TL/OSL properties of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ phosphor for radiation dosimetry // 2nd National Conference Recent Innovations in Science and Engineering (NC-RISE 17, Shegaon, Maharashtra, India, September 16, 2017). IJRITCC (conference issue). — 2017. — Т. 5. — №. 9. — С. 53-54. URL: [https://ijritcc.org/download/conferences/NC-RISE_17/Track_6_\(ASH\)/1506931003_02-10-2017.pdf](https://ijritcc.org/download/conferences/NC-RISE_17/Track_6_(ASH)/1506931003_02-10-2017.pdf)

Дата обращения: 30.04.2022

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7

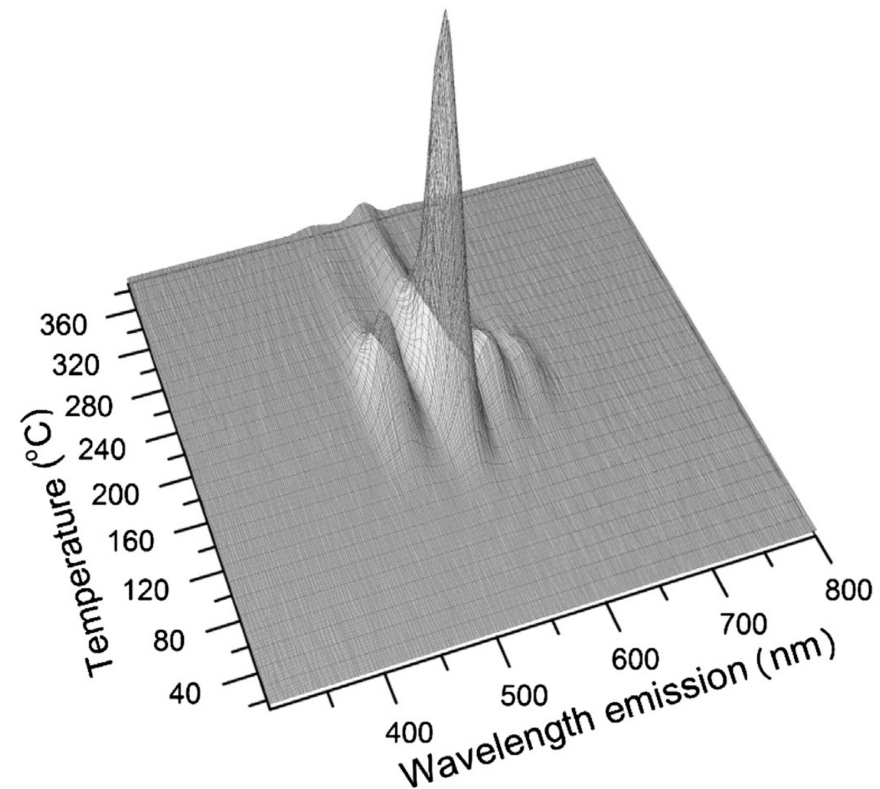
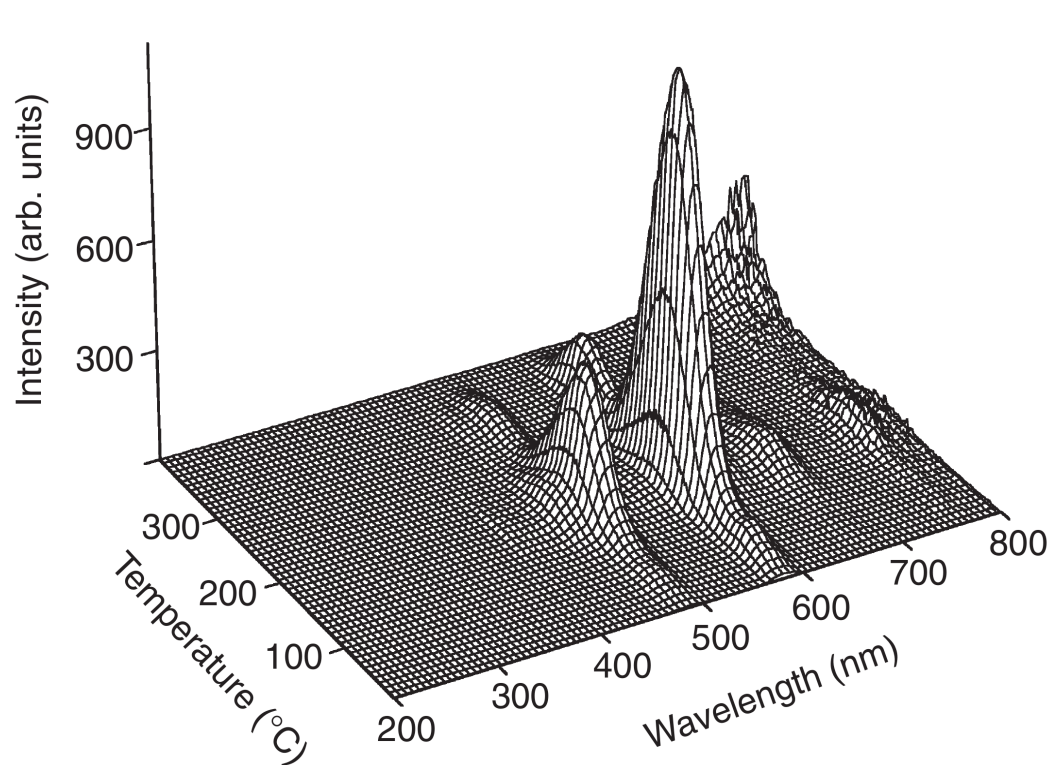
и зарядовые состояния вводимых РЗЭ



Oliveira T. M. et al. Electronic structure and optical properties of magnesium tetraborate: An ab initio study //Computational Materials Science. – 2016. – Т. 124. – С. 1-7.

- Только Ce, Pr и Tb могут иметь устойчивое зарядовое состояние 3+ !
- Все остальные РЗЭ должны входить в состоянии 2+, но при некоторых условиях могут захватывать дырку

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и примеси РЗЭ в разных зарядовых состояниях



Karali T. et al. Thermoluminescent spectra of rare earth doped MgB_4O_7 dosimeters //Radiation protection dosimetry. – 2002. – T. 100. – №. 1-4. – С. 333-336.

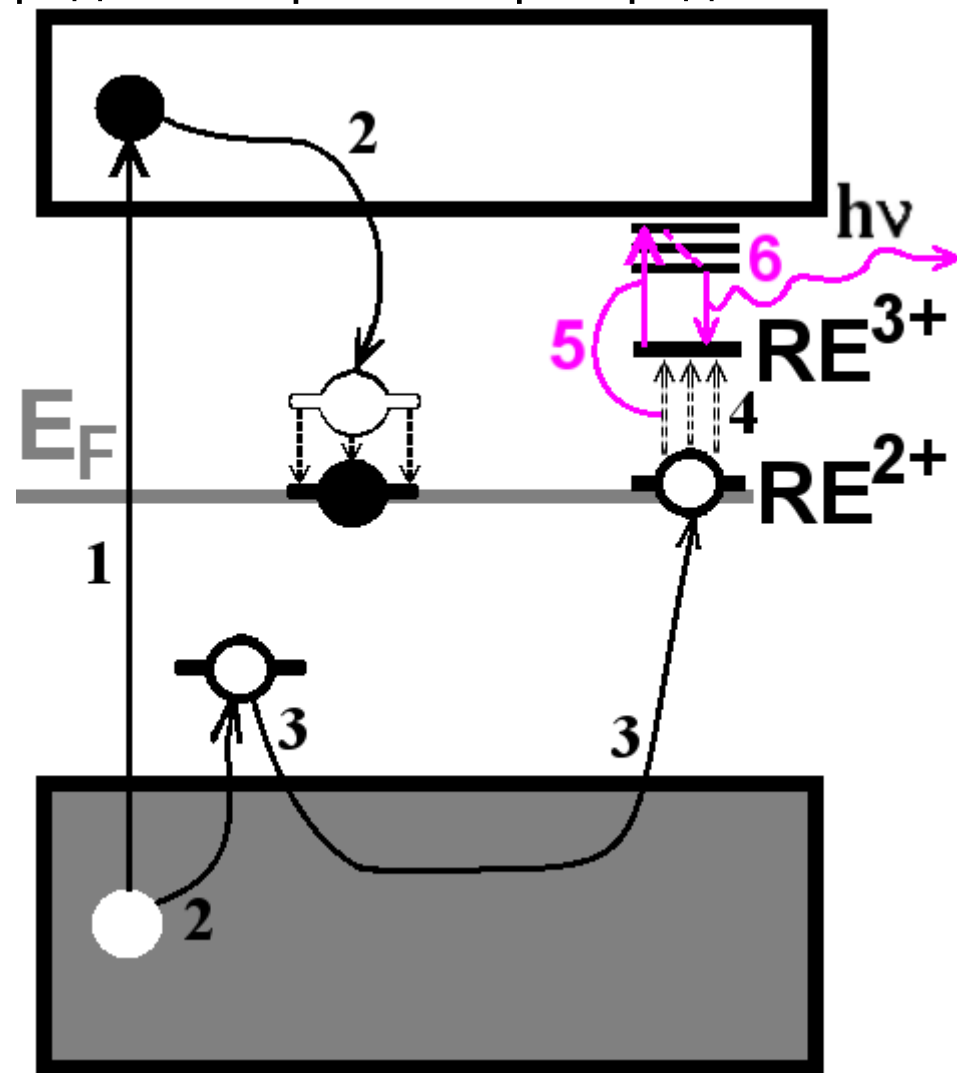
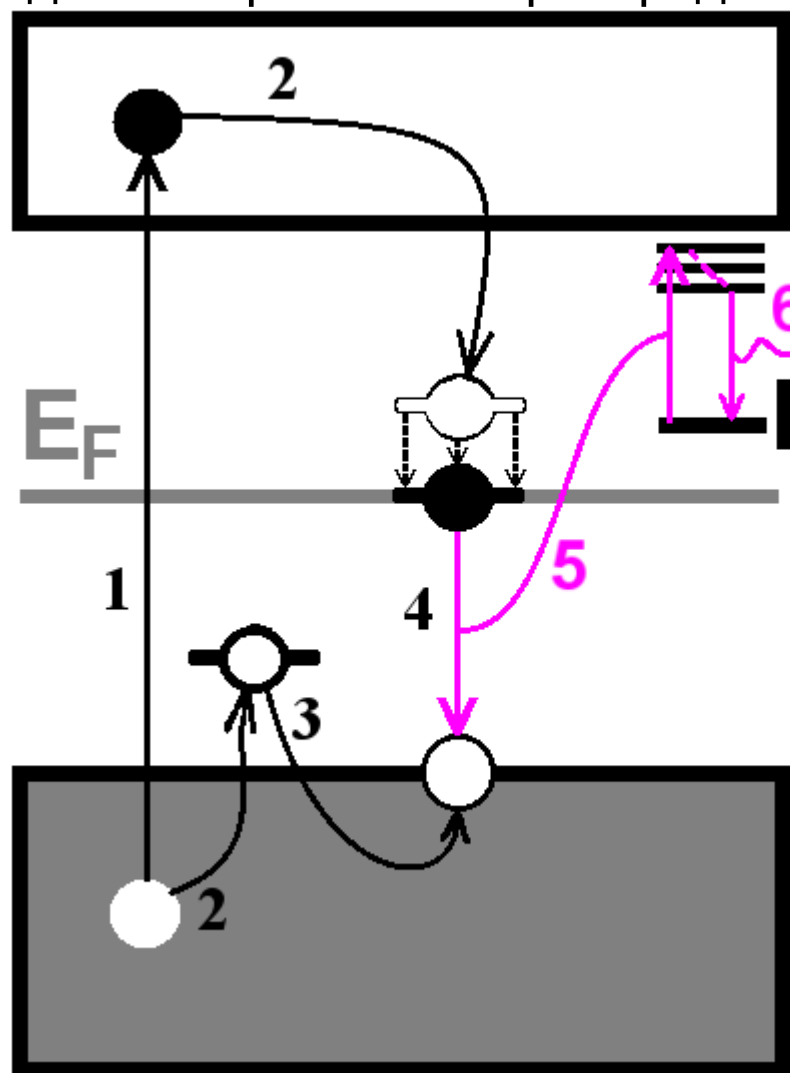
Kawashima Y. S. et al. Thermoluminescence features of MgB_4O_7 : Tb phosphor //Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – T. 95. – С. 91-93.

- Вне зависимости от исходного зарядового состояния РЗЭ (Dy^{2+} слева, Tb^{3+} справа), при ТСЛ примесь светит всегда в состоянии $3+$
- Хотя основной пик ТСЛ практически всегда связан с освобождением дырок с известного центра захвата, механизмы ТСЛ для RE^{2+} и RE^{3+} совершенно разные

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и

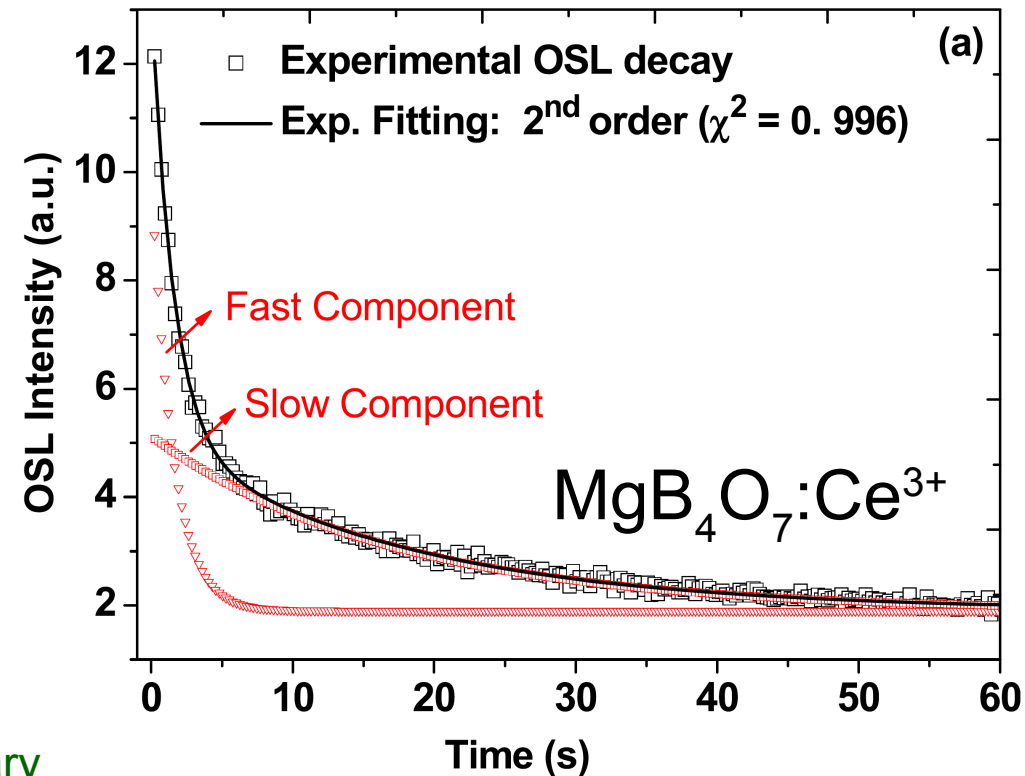
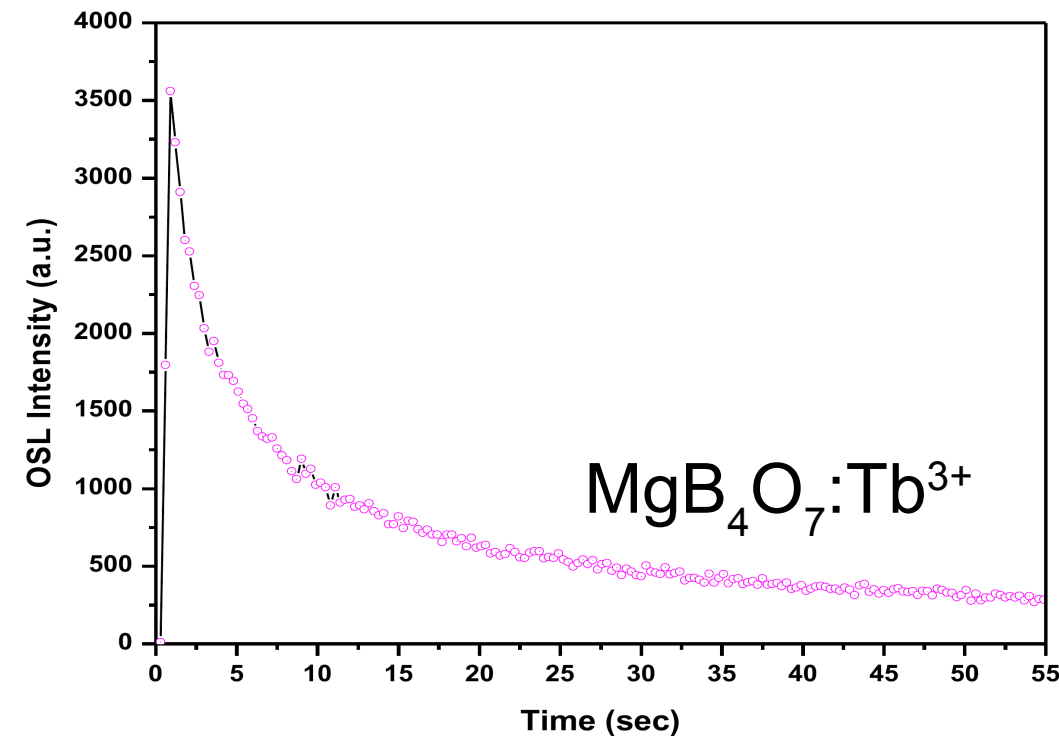
механизмы ТСЛ для РЗЭ в разных зарядовых состояниях

Передача энергии без перезарядки РЗЭ Передача энергии с перезарядкой РЗЭ



1 — возбуждение материала; 2 — захват носителей заряда на ловушки; 3 — освобождение дырки из дырочного центра захвата; 4 — либо рекомбинация дырки и электрона на соседнем с РЗЭ центре рекомбинации (слева), либо перезарядка дыркой РЗЭ из $2+$ в $3+$ (справа); 5 — либо передача энергии от центра рекомбинации к RE^{3+} (слева), либо возбуждение RE^{3+} за счёт энергии перезарядки; 6 — излучение кванта света возбуждённым RE^{3+} .

ТЛД на основе боратов и ОСЛ: тетраборат магния MgB_4O_7 и РЗЭ в зарядовом состоянии 3+: возможна ли ОСЛ?



Palan C. B., Omanwar S. K. Synthesis and preliminary TL/OSL properties of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ phosphor for radiation dosimetry //2nd National Conference Recent Innovations in Science and Engineering (NC-RISE 17, Shegaon, Maharashtra, India, September 16, 2017). IJRITCC (conference issue). – 2017. – T. 5. – №. 9. – C. 53-54.

URL:

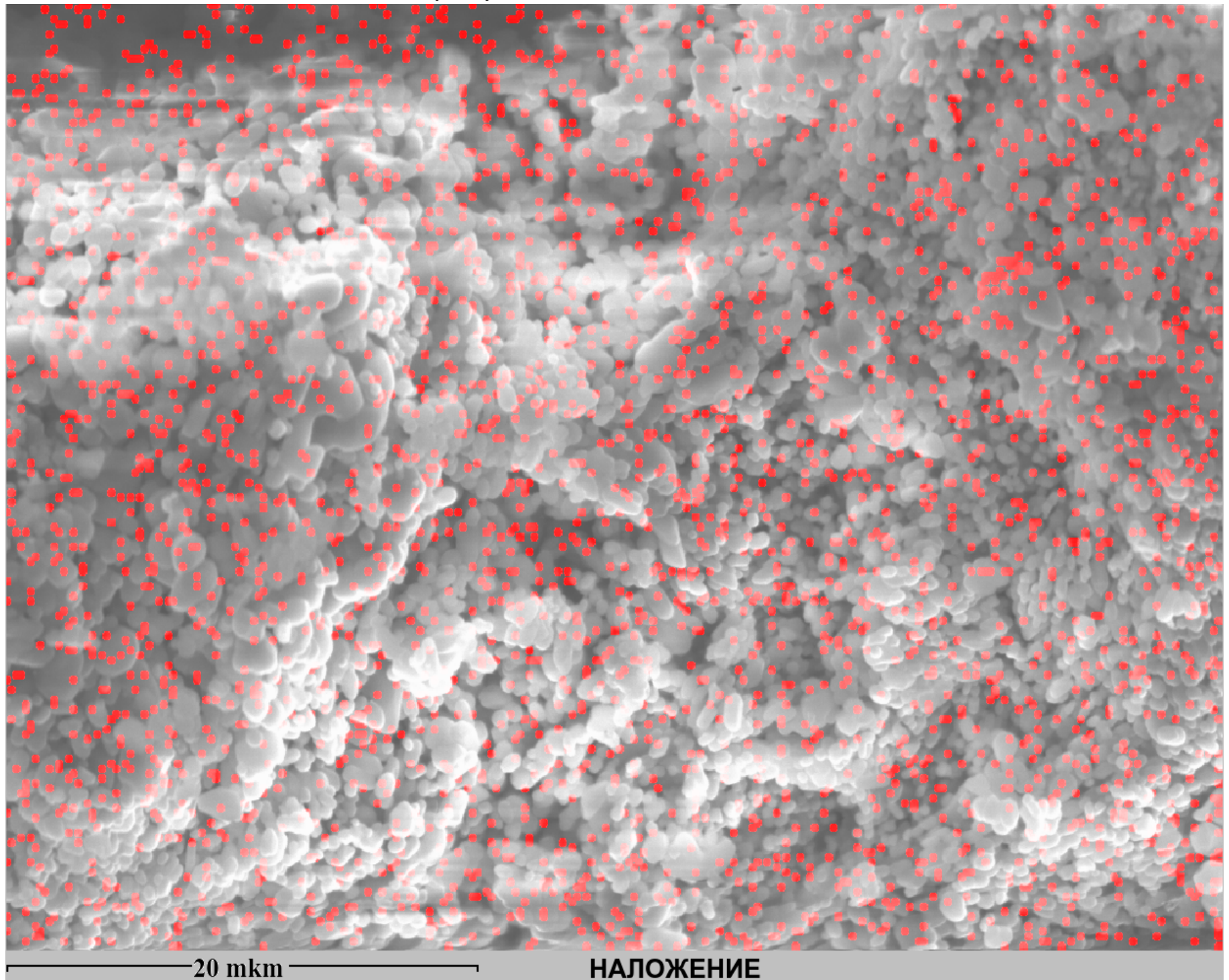
[https://ijritcc.org/download/conferences/NC-RISE_17/T rack_6_\(ASH\)/1506931003_02-10-2017.pdf](https://ijritcc.org/download/conferences/NC-RISE_17/T rack_6_(ASH)/1506931003_02-10-2017.pdf)

Дата обращения: 30.04.2022

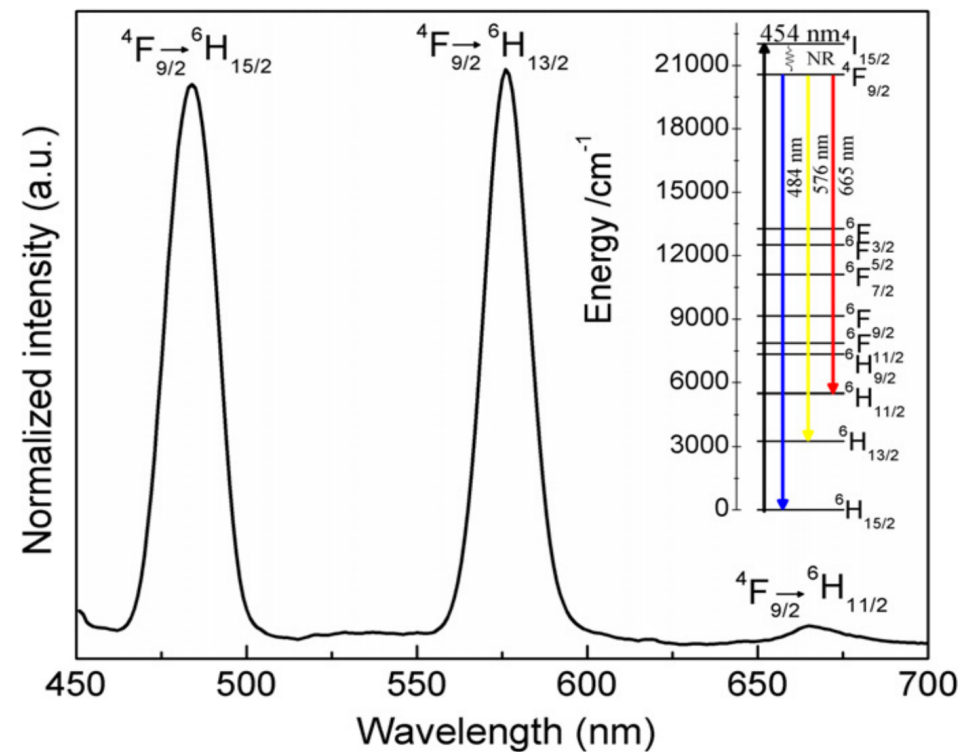
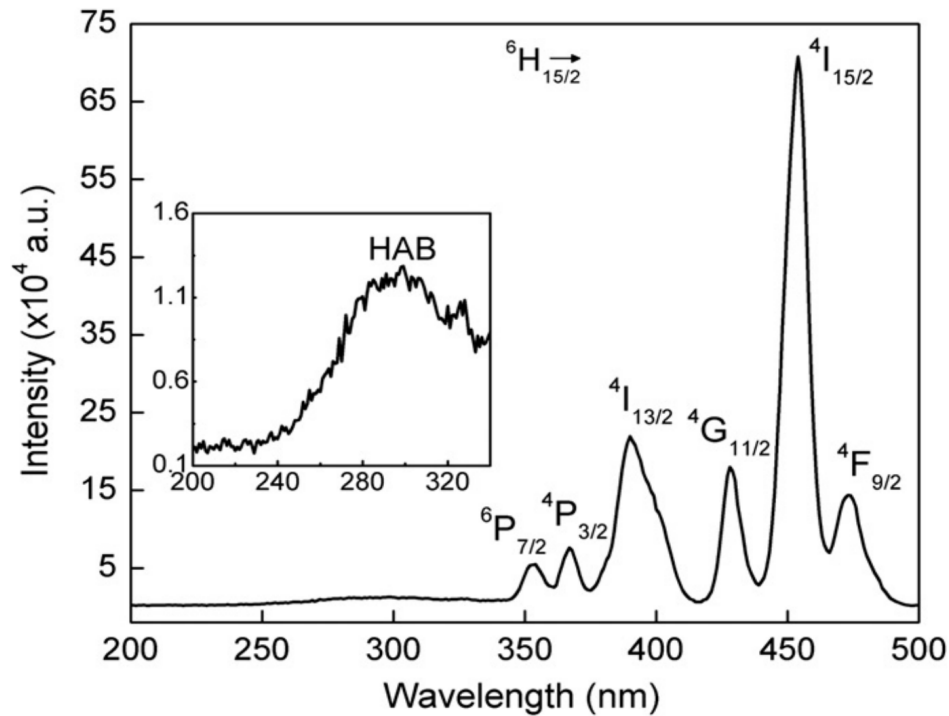
Souza L. F. et al. Luminescent properties of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$, Li to be applied in radiation dosimetry //Radiation Physics and Chemistry. – 2019. – T. 164. – C. 108353.

Для трёхзарядных РЗЭ
ОСЛ наблюдается!

Исследования $\text{MgV}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ (подробная карта диспрозия)



Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Na}$: где люминесценция Dy^{3+} ?

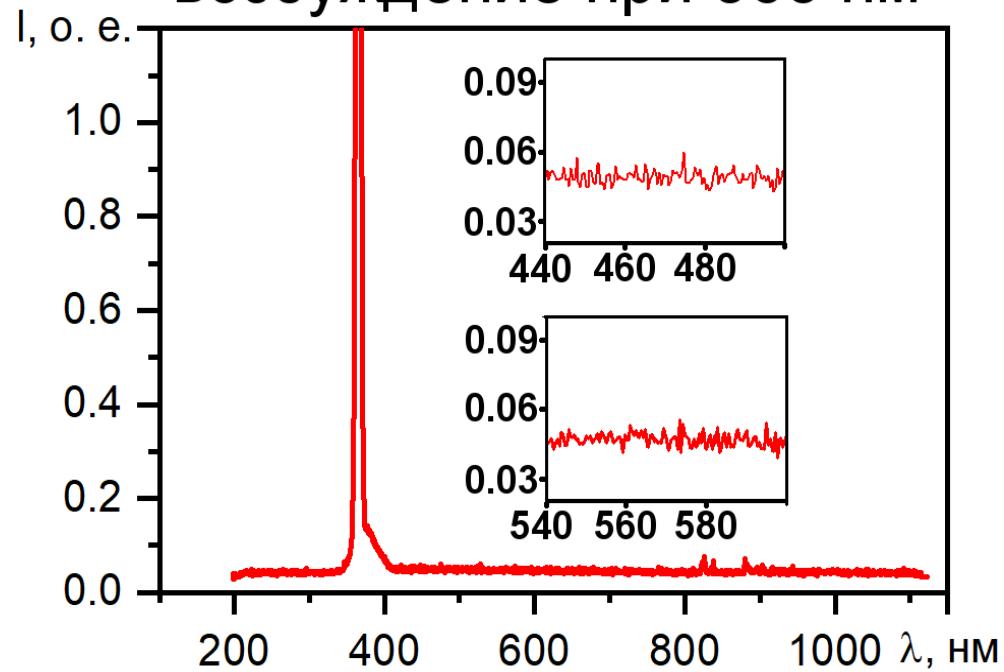


Kumar M. V. V. et al. Optical absorption and fluorescence studies of Dy^{3+} -doped lead telluroborate glasses //Journal of luminescence. – 2012. – T. 132. – №. 1. – С. 86-90.

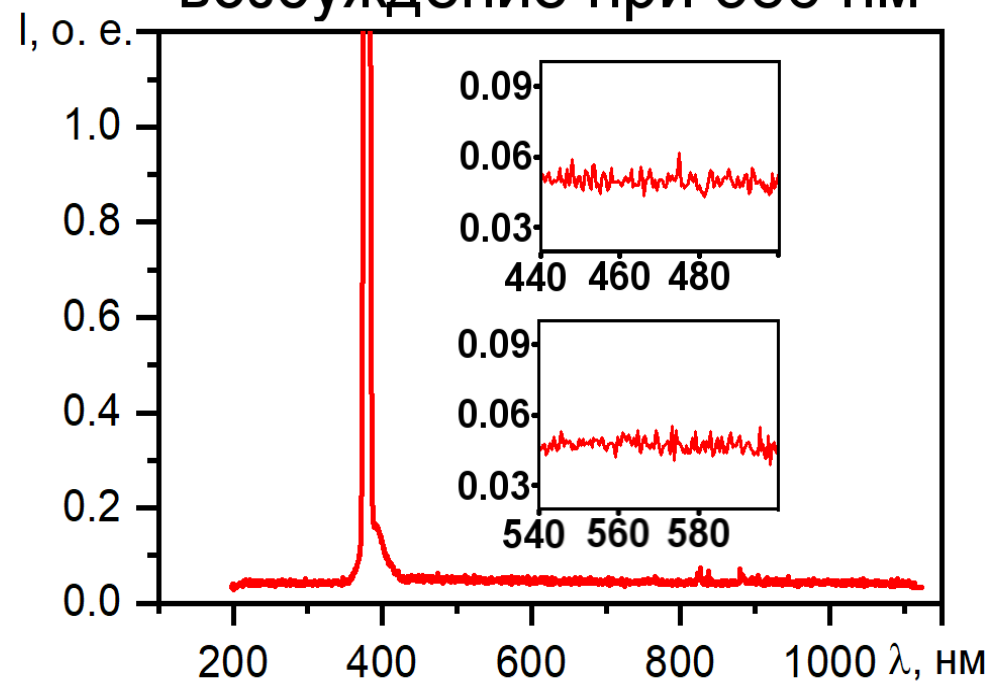
- В теллуρο-боратном стекле был получен спектр возбуждения люминесценции Dy^{3+} для полосы его излучения при 576 нм и спектр люминесценции Dy^{3+} при возбуждении 454 нм
- Несмотря на запрещённые f-f переходы, спектры хорошо регистрируются
- А что у нас?

Исследования $\text{MgV}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Na}$: где люминесценция Dy^{3+} ?

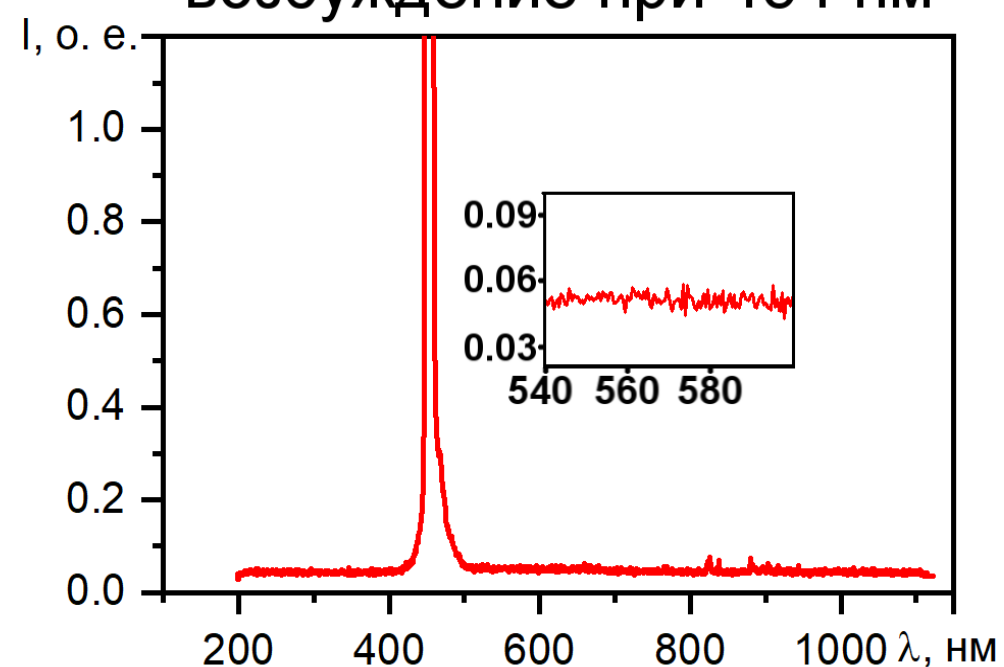
возбуждение при 365 нм



возбуждение при 386 нм

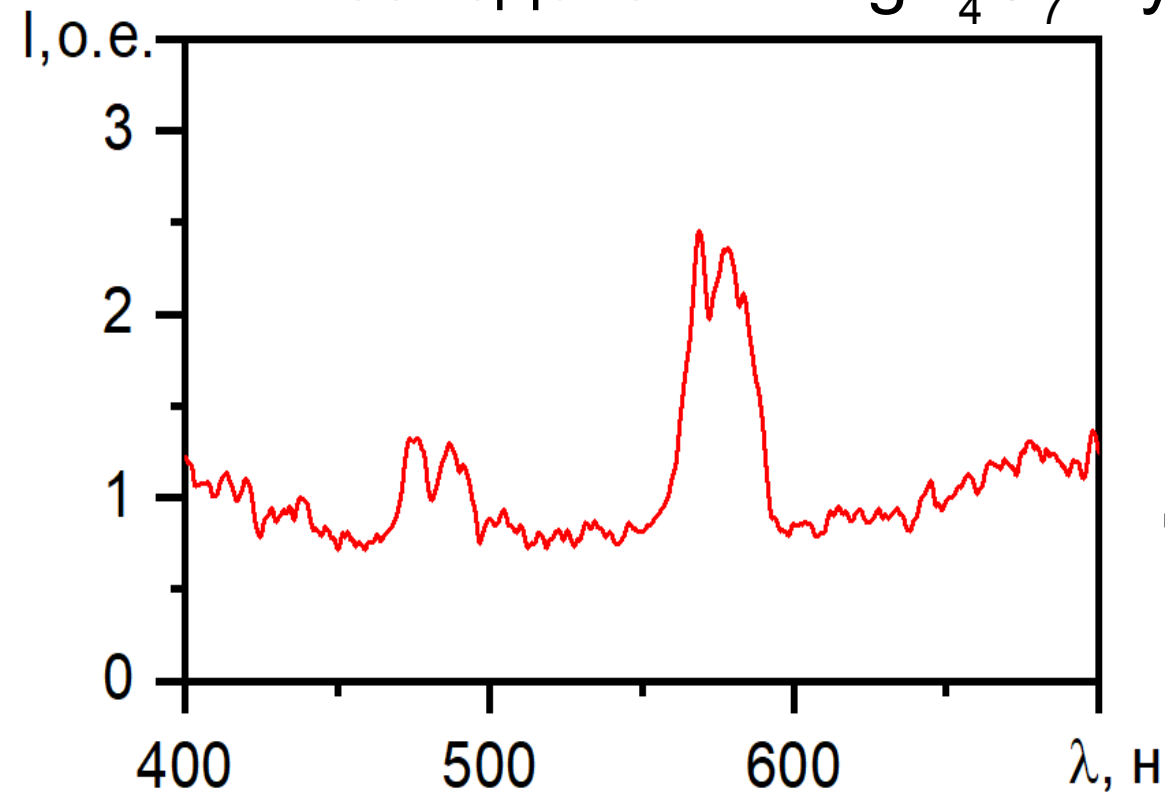


возбуждение при 454 нм

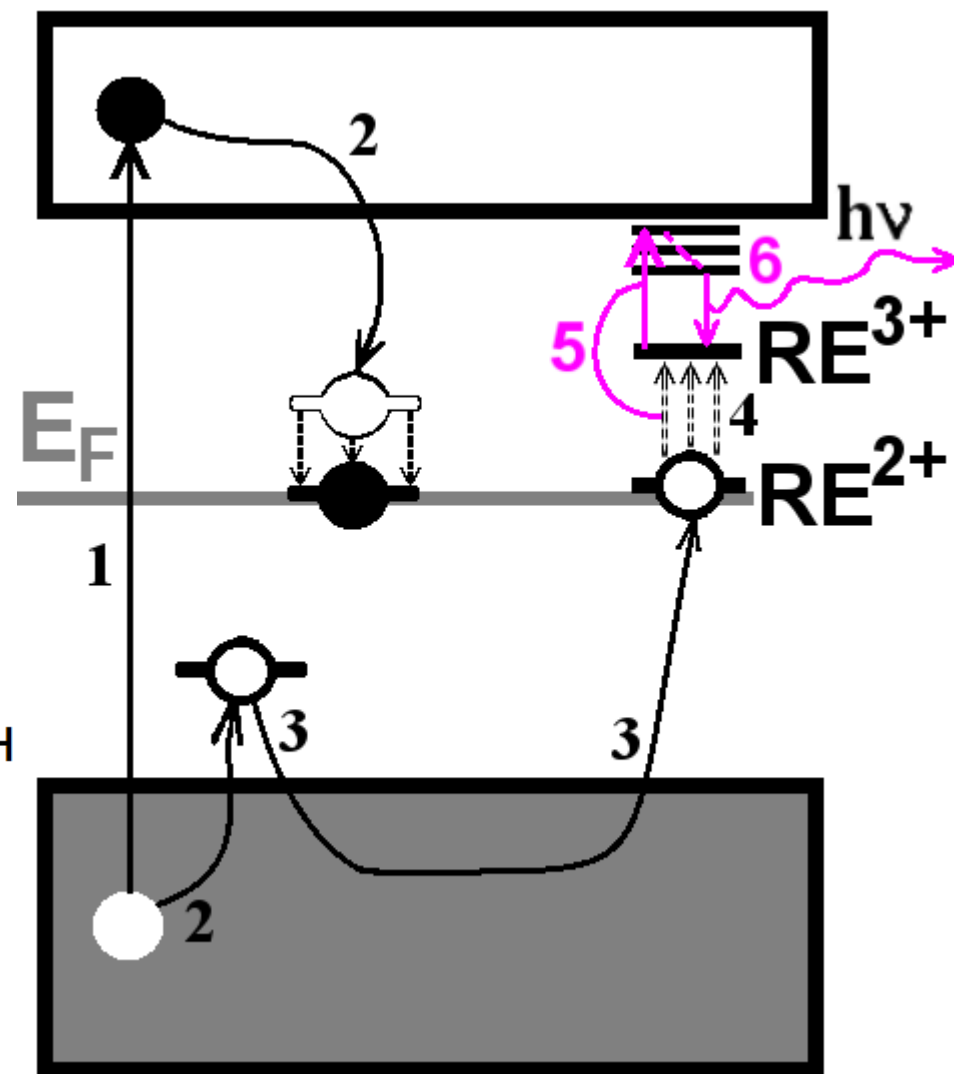


- Ни при каком известном из литературы возбуждении фотолюминесценция Dy^{3+} не наблюдается
- Вхождение диспрозия в состав люминофора подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом
- Следовательно, он весь Dy^{2+}
- Что и как светит при ТСЛ?

Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Na}$: механизм ТСЛ

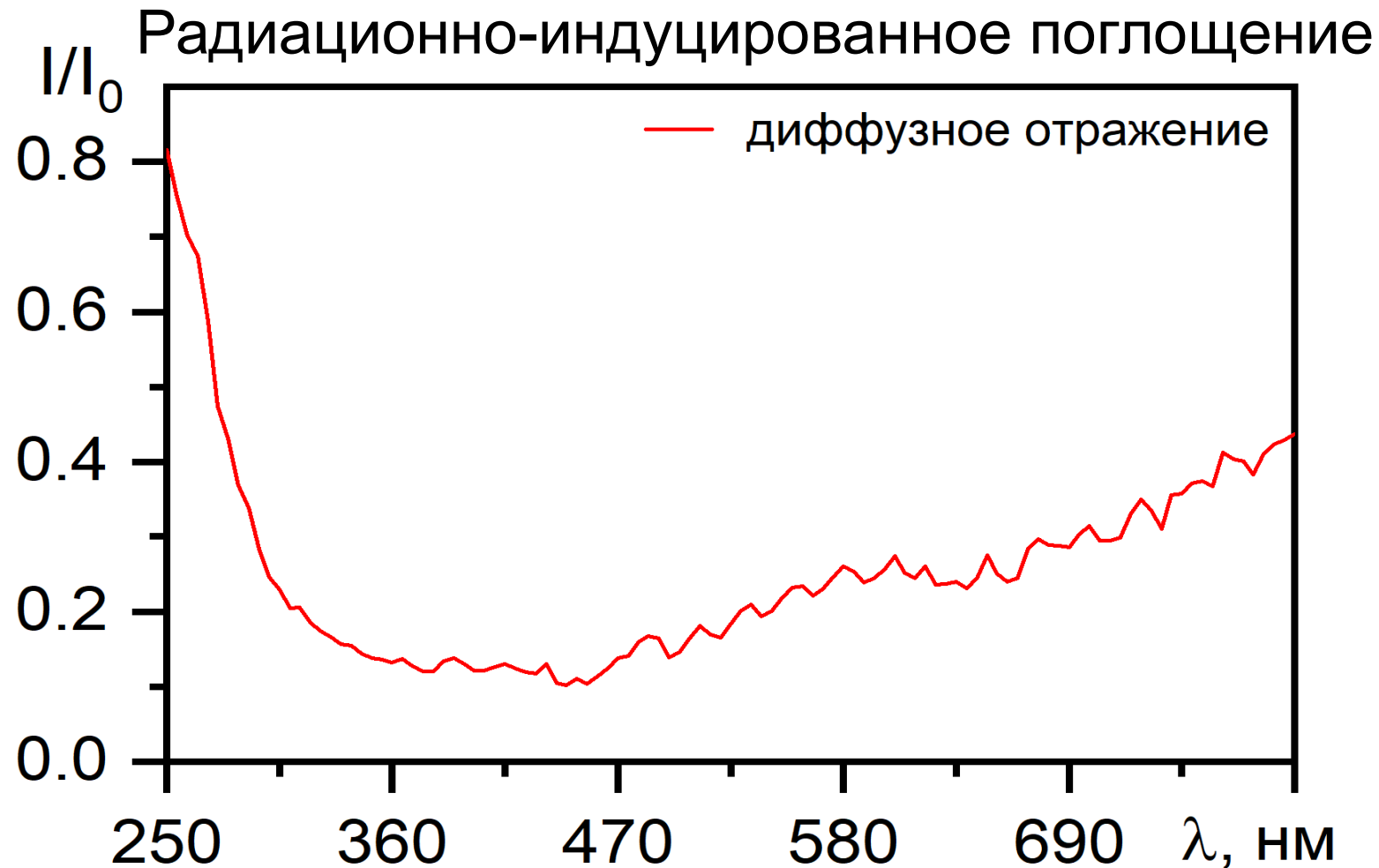


- При ТСЛ светит Dy^{3+}
- Следовательно, механизм ТСЛ связан с перезарядкой диспрозия дырками
- При ТСЛ освобождение электронов из ловушек имеет значение лишь для восстановления исходного состояния Dy^{2+}
- Важно, чтобы электроны освобождались после дырок!
- А возможна ли ОСЛ в этой системе?



Модель предложена для Tm^{3+} в работе:
 Porwal N. K. et al. EPR and TSL studies on MgB_4O_7 doped with Tm: role of BO_3^{2-} in TSL glow peak at 470 K //Radiation measurements. – 2005. – T. 40. – №. 1. – С. 69-75.

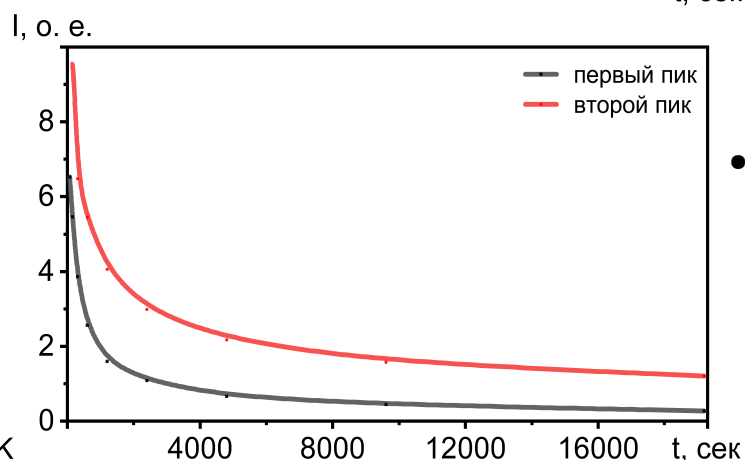
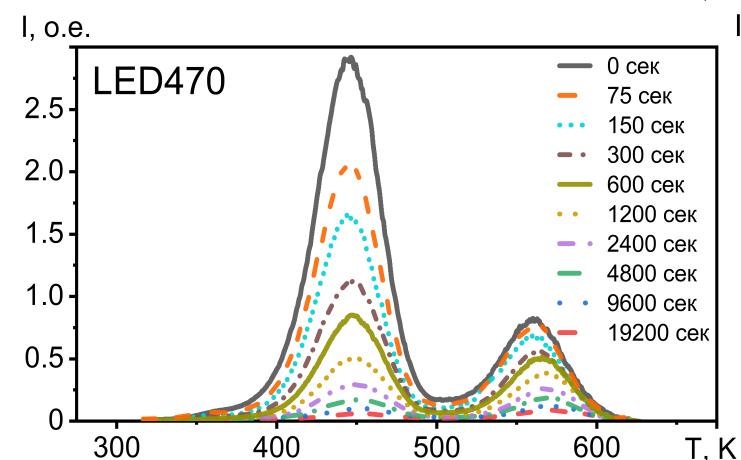
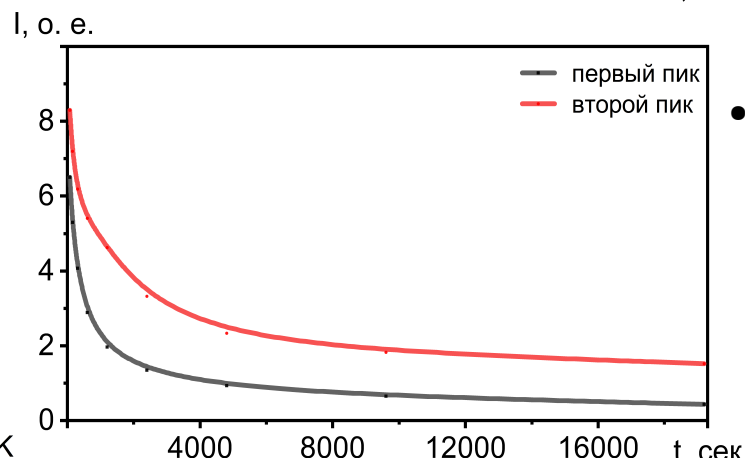
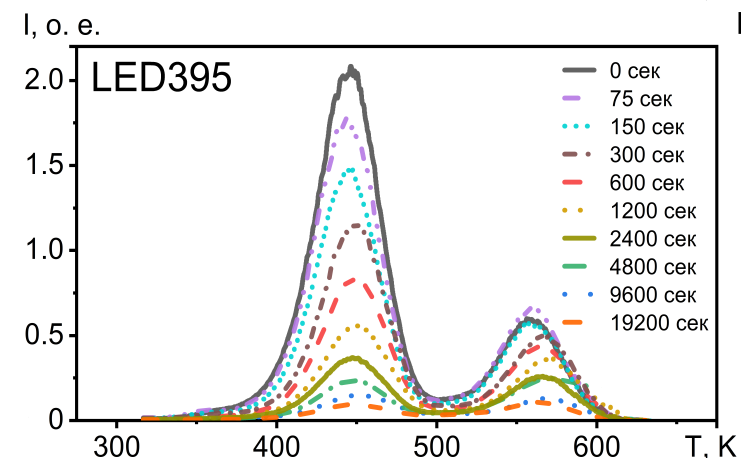
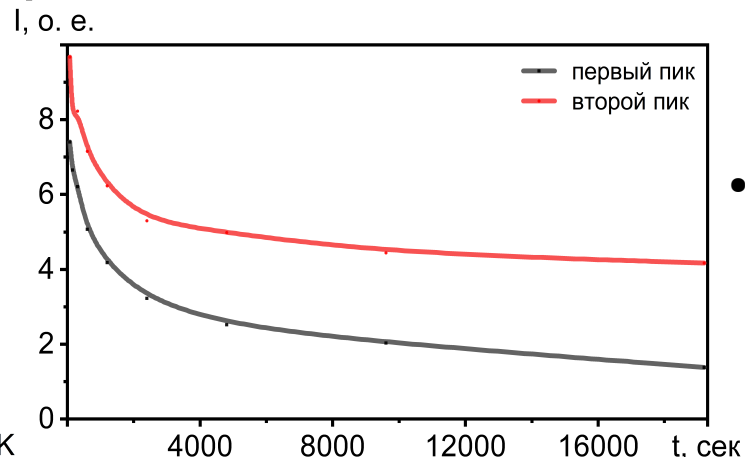
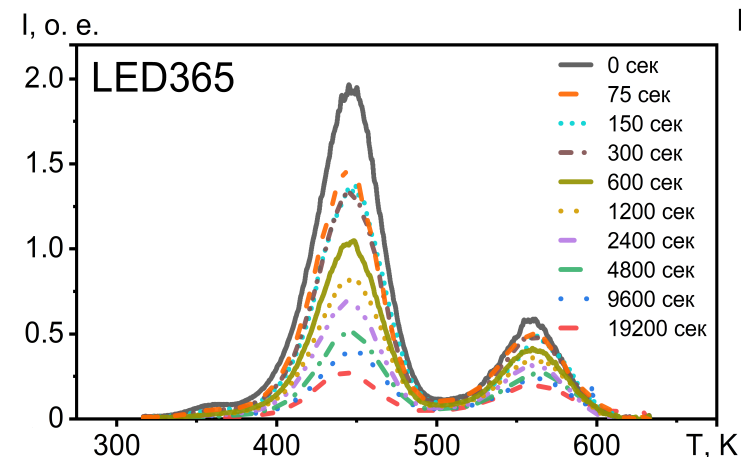
Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$: возможна ли ОСЛ?



- Широкая бесструктурная полоса поглощения связана, вероятно, с поглощением света захваченными в случайных местах («бездомными») электронами
- Для изучения воздействия света выбраны три светодиода, максимумы излучения которых (365 нм, 395 нм и 370 нм) попадают в разные участки полосы поглощения
- Мощность излучения отрегулирована током светодиодов так, чтобы каждый из трёх выдавал одинаковый поток квантов света ($3.5 \cdot 10^{15}$ фот/с)

Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Na}$: возможна ли ОСЛ?

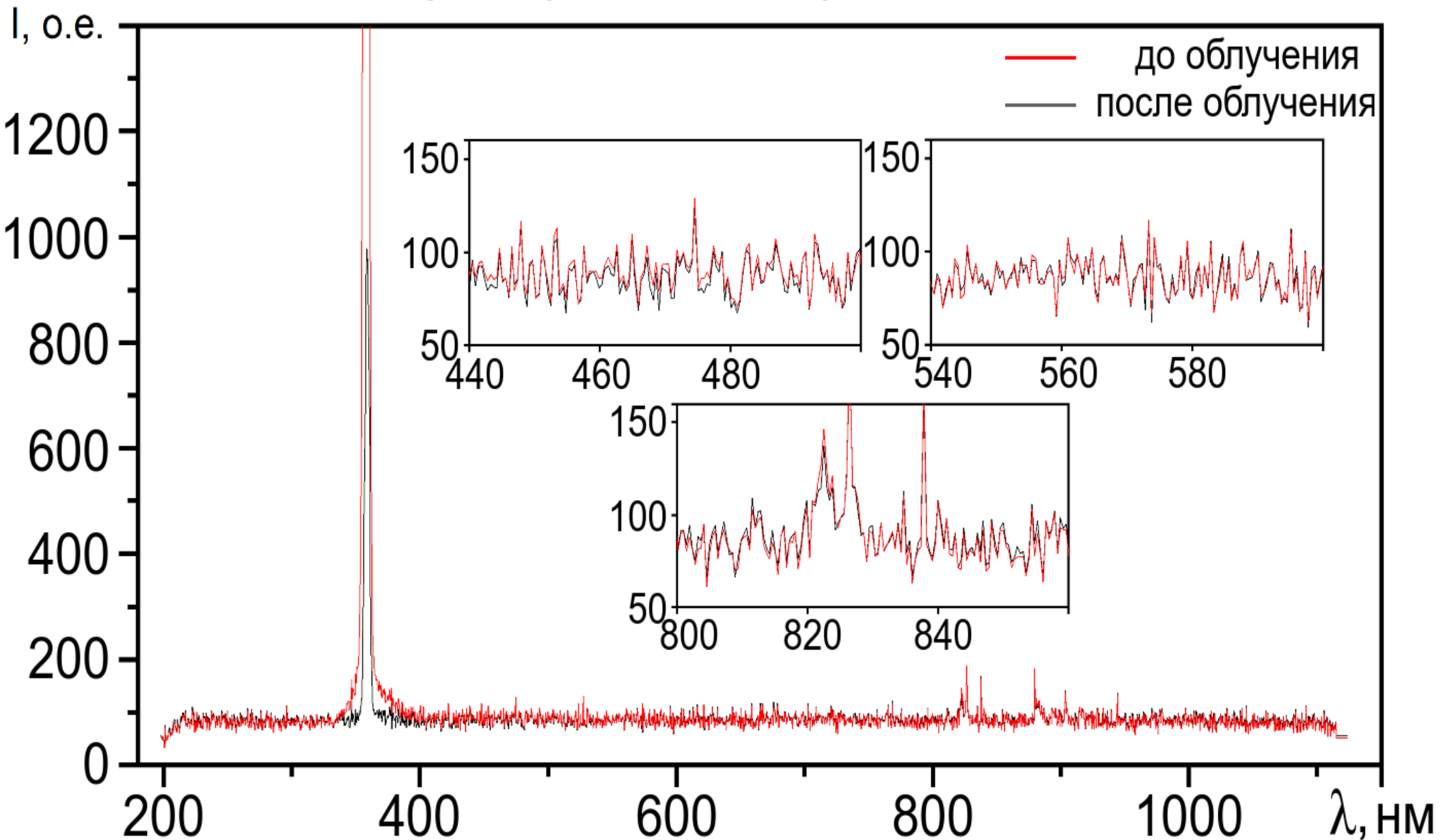
Стирание пиков ТСЛ светом



- Все три светодиода (с максимумами излучения 365 нм, 395 нм и 370 нм) своим излучением уничтожают пики ТСЛ
- Эффективнее всего оказался синий свет (470 нм), который хорошо стирает как рабочий (1-ый), так и более высокотемпературный (2-ой) пик ТСЛ
- А наблюдается ли ОСЛ при воздействии светом этих длин волн?

Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Na}$: возможна ли ОСЛ?

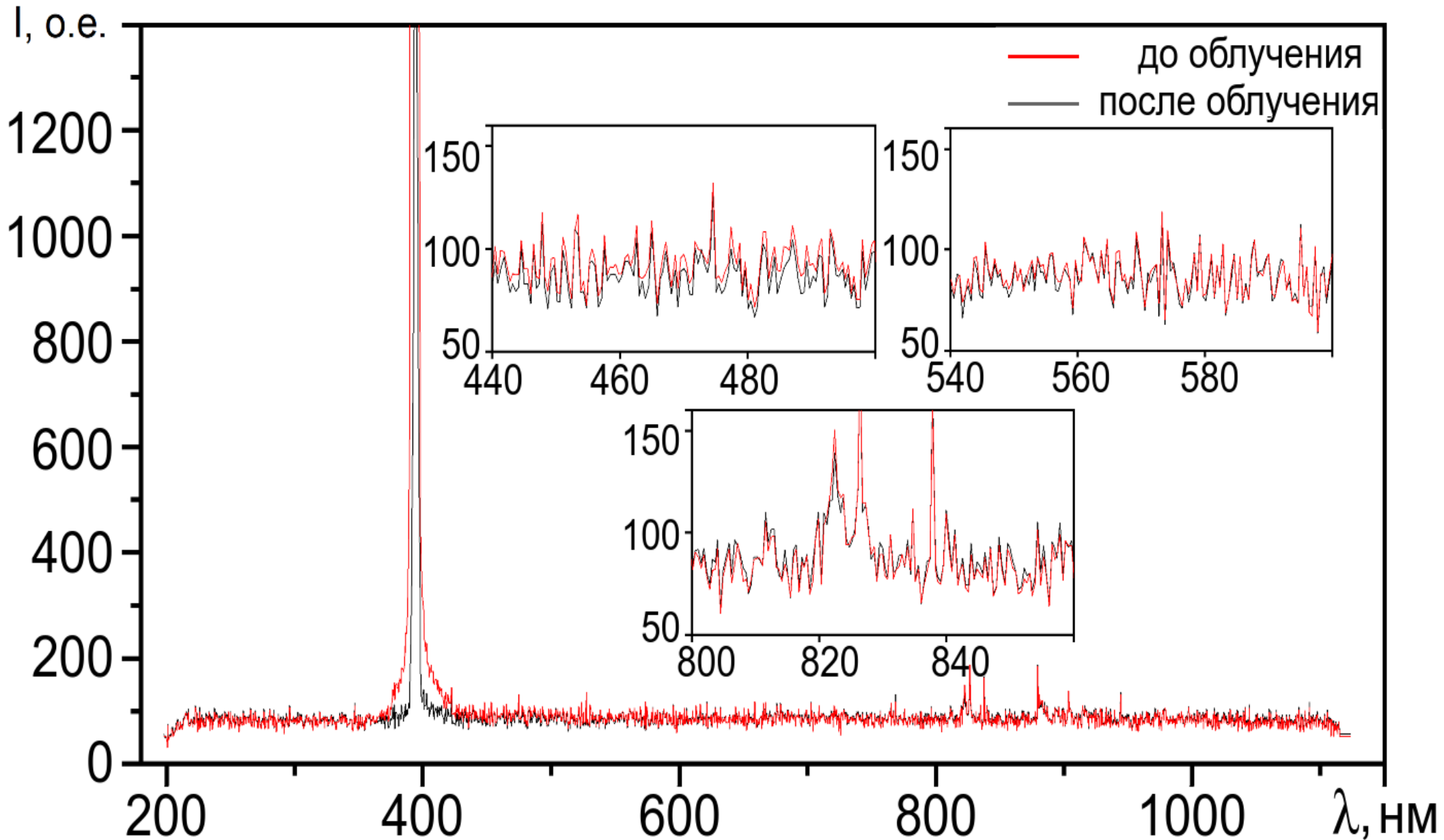
Стимулирующее излучение 365 нм



ОСЛ Dy^{3+} отсутствует, но стимулирующий свет заметно поглощается!

Исследования $\text{MgV}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$: возможна ли ОСЛ?

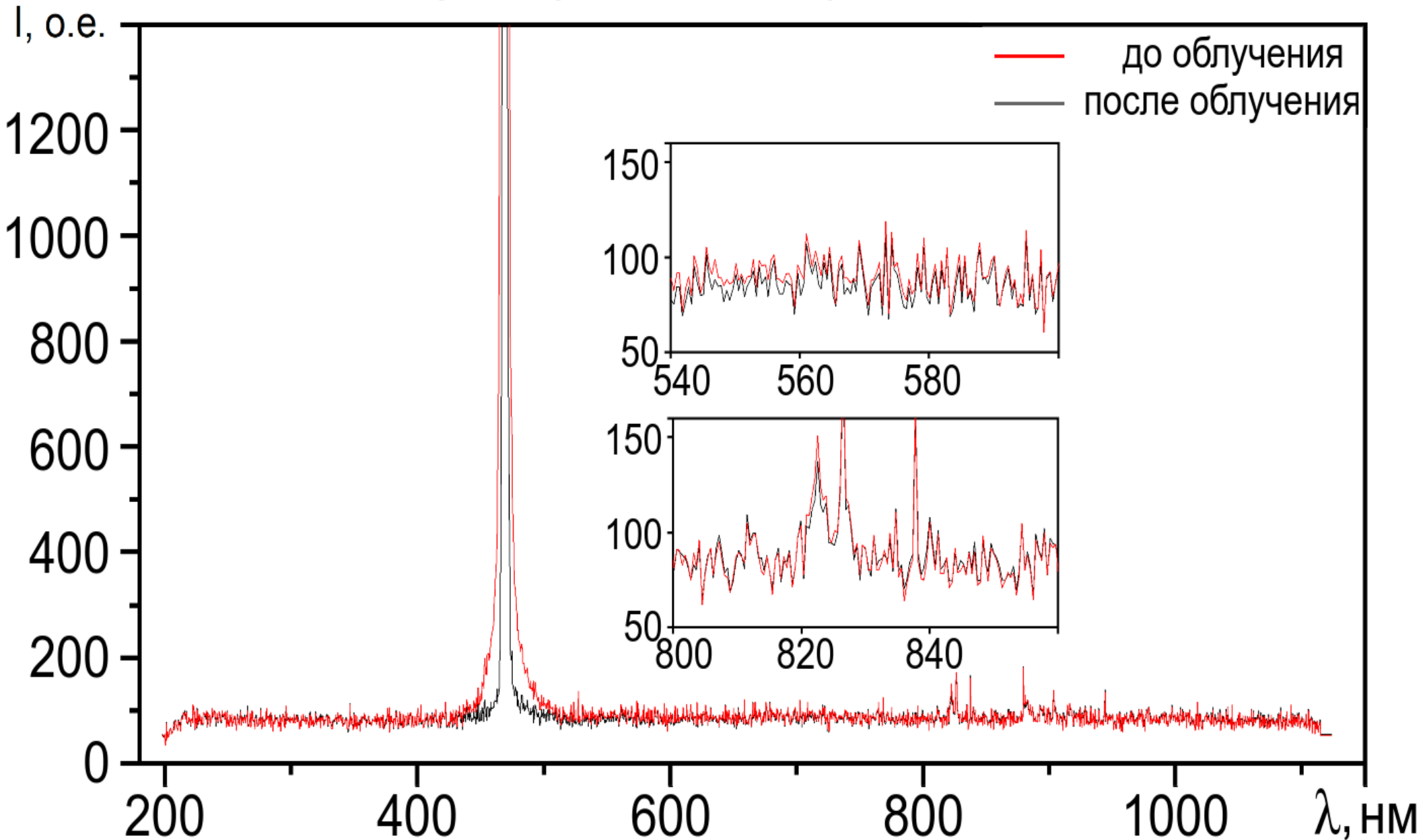
Стимулирующее излучение 395 нм



ОСЛ Dy^{3+} отсутствует, но стимулирующий свет заметно поглощается!

Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Na}$: возможна ли ОСЛ?

Стимулирующее излучение 470 нм



ОСЛ Dy^{3+} отсутствует, но стимулирующий свет заметно поглощается!

Исследования $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$: ОСЛ невозможна, но пики ТСЛ стираются светом — почему?

- Поглощение света облучённым $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ связано не с дырками, а с захваченными в случайных местах «бездомными» электронами
- Освобождаемые светом электроны уничтожают дырки на дырочных центрах захвата, после чего больше нет дырок для получения ТСЛ по механизму перезарядки диспрозия
- Рекомбинация электронов с дырками на дырочных центрах захвата либо безызлучательная, либо сопровождается излучением, которое мы не регистрируем (ИК или УФ)
- Даже если мы и снимаем светом дырки с дырочных центров захвата, количество снимаемых светом электронов больше, и дырки уничтожаются ими, не доходя до диспрозия
- Возможно, что для перезарядки диспрозия (и его последующей люминесценции) требуется повышенная температура, чтобы дырка преодолела некий барьер, но даже при повышенной температуре снимаемые светом электроны могут уничтожить все дырки
- Полученный результат можно отнести к тетраборату магния с любыми РЗЭ, находящимися в состоянии $2+$: ОСЛ невозможна!

Выводы

- Опустошать центры захвата можно как нагреванием, так и светом, и существует много примеров практического применения обоих методов
- Оптическая стимуляция детекторов радиации светом хорошо известна, но до настоящего времени не существует промышленно освоенных тканеэквивалентных детекторов с оптическим считыванием
- Наиболее перспективными с точки зрения тканеэквивалентности и стойкости к радиации с высокой плотностью ионизации являются бораты (тетраборат лития и тетраборат магния)
- Тетраборат лития с серебром и/или медью даёт хороший сигнал ОСЛ, но свет по-разному воздействует на разные электронные центры захвата, требуется доработка технологии материалов для уменьшения количества разных типов центров захвата

Ещё выводы

- Тетраборат лития с марганцем (ТЛД-800) даёт ОСЛ при освобождении дырок светом, но из-за транспортного (или рекомбинационного) барьера сигнал при комнатной температуре слабый, требуется стабилизировать повышенную температуру детектора для получения практически пригодного сигнала ОСЛ
- Тетраборат магния с редкоземельными примесями имеет два разных механизма высвечивания в зависимости от исходного зарядового состояния ($2+$ или $3+$) редкоземельной примеси
- Исходное состояние ($2+$ или $3+$) РЗЭ в тетраборате магния определяется окислительно-восстановительными свойствами РЗЭ, и его можно оценить построив зигзаг-кривую, предложенную Питером Доренбосом.
- Только церий, тербий и празеодим могут войти в состоянии $3+$, все остальные РЗЭ будут в состоянии $2+$, но многие из них могут захватывать мигрирующую по тетраборату магния дырку и давать эффективную ТСЛ

И ещё чуть-чуть ВЫВОДОВ

- На примере тетрабората магния с диспрозием показано, что эффективное уничтожение пиков ТСЛ светом связано с освобождением светом не дырок, а электронов, которые рекомбинируют с дырками на дырочных центрах захвата, после чего дырки не могут попасть к диспрозию и заставить его светить
- По этой же причине все исходно двухзарядные примеси РЗЭ в тетраборате магния, даже при наличии эффективной ТСЛ, не могут давать сигнала ОСЛ
- Только трёхзарядные РЗЭ могут давать ОСЛ в тетраборате магния, что подтверждается на примерах церия и тербия, описанных в литературе
- Таким образом, для получения эффективных тканеэквивалентных детекторов с ОСЛ-считыванием, можно выделить три основных направления: детекторы на основе тетрабората лития с медью и/или серебром (улучшение технологии, уменьшение количества ненужных центров захвата), детекторы на основе тетрабората лития с марганцем (считывание при стабилизированной повышенной температуре), а также детекторы на основе тетрабората магния с тербием либо с церием

Спасибо за внимание!

