

DOI: 10.18721/JPM.12101

УДК 535.37

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФТОРИДА БАРИЯ

П.А. Родный¹, Е.А. Гарибин², И.Д. Веневцев¹, Ю.И. Давыдов³

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² ЗАО «ИНКРОМ», Санкт-Петербург, Российская Федерация;

³ Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Российская Федерация

Рассмотрена проблема получения кристаллов BaF_2 с преобладающим субнаносекундным компонентом рентгенолюминесценции. Проведен подробный анализ методов подавления медленного компонента указанной люминесценции данного соединения. Показано, что введение ряда примесей приводит к подавлению медленного компонента, однако, как правило, интенсивность субнаносекундного компонента также снижается, при этом ухудшаются прозрачность и радиационная стойкость кристалла. Приведены результаты измерения спектрально-кинетических характеристик кристаллов $BaF_2:Tm$ и $BaF_2:Sc$. Показано, что проблему можно решить путем использования нелегированного кристалла BaF_2 в сочетании с фильтром, подавляющим медленный компонент люминесценции.

Ключевые слова: фторид бария, остовно-валентная люминесценция, сверхбыстрый сцинтиллятор, оптический фильтр

Ссылка при цитировании: Родный П.А., Гарибин Е.А., Веневцев И.Д., Давыдов Ю.И. Проблемы и перспективы применения люминесценции фторида бария // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 1. С. 11–27. DOI: 10.18721/JPM.12101

THE APPLICATION OF BARIUM FLUORIDE LUMINESCENCE: CHALLENGES AND PROSPECTS

P.A. Rodnyi¹, E.A. Garibin², I.D. Venevtsev¹, Yu.I. Davydov³

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation;

² CJS "INCROM", St. Petersburg, Russian Federation;

³ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation

The problem of obtaining BaF_2 crystals with a predominant sub-nanosecond luminescence component has been considered. A detailed analysis of methods for suppressing the slow component of the crystal luminescence was carried out. It was shown that the introduction of a number of dopants led to the suppression of the slow component, but, as a rule, the intensity of the sub-nanosecond component decreased, and the transparency and radiation hardness of the crystal also deteriorated. The results of spectral and kinetic measurements of $BaF_2:Tm$ and $BaF_2:Sc$ luminescence were presented. It was shown that the solution of the problem could be achieved by using an undoped BaF_2 crystal in combination with a filter suppressing the slow luminescence component.

Keywords: barium fluoride, core-valence luminescence, ultrafast scintillators, optical filters

Citation: P.A. Rodnyi, E.A. Garibin, I.D. Venevtsev, Yu.I. Davydov, The application of

Введение

Фторид бария BaF_2 является предметом обширных исследований в течение нескольких десятилетий, с момента обнаружения в нем в начале восьмидесятых годов прошлого столетия субнаносекундной (0,7 – 0,8 нс) люминесценции, лежащей на границе ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областей спектра [1,2]. Позднее было показано, что за эту люминесценцию ответственны излучательные электронные переходы между верхней остоной ($5p$, Ba) и валентной ($2p$, F) зонами кристалла [3]. Явление получило название остоно-валентная люминесценция (ОВЛ) [4], или кросс-люминесценция [5]. Малое время спада ОВЛ позволило использовать BaF_2 как быстрый сцинтиллятор и сделало его перспективным для применения в системах медицинской диагностики, ядерно-физических и астрофизических экспериментах. Известной проблемой применения фторида бария является наличие, кроме ОВЛ, широкой полосы люминесценции с максимумом 310 нм. Это излучение, за которое ответственны автолокализованные экситоны (АЛЭ), обладает временем спада $\tau = 630$ нс. Подавлению этого длительного (и часто нежелательного) компонента люминесценции посвящены многочисленные исследования [6 – 9]; этот вопрос будет также рассмотрен в настоящей работе.

Другая проблема связана со спектральным положением полос ОВЛ: два максимума излучения расположены на длинах волн 220 и 196 нм (УФ- и ВУФ-диапазоны). Число фотоприемников в этой области спектра весьма ограничено; для этой цели долгое время использовались солнечно-слепые фотоэлектронные умножители с теллуру-цезиевым фотокатодом, что позволяло снизить выходной сигнал от медленной компоненты в 9 раз, однако сигнал от быстрого компонента также уменьшался в 1,84 раза [7].

В настоящее время разработаны солнечно-слепые фотодиоды с временем срабатывания 15 пс и с квантовой эффективностью около 12 % [10]. Недавно для лавинного фотодетектора (ЛФД, *англ.* APD – avalanche photodiode) получена квантовая эффективность 17 % вблизи 220 нм [11].

В последнее время наблюдается возобновление интереса к исследованию характеристик фторида бария, поскольку он рассматривается как рабочий материал нового калориметра, предназначенного для изучения процесса преобразования мюонов в электроны (эксперимент $Mu2e$, Фермилаб [11, 12]). Предпринимаются шаги по улучшению люминесцентных характеристик фторида бария путем введения примесей, изменения условий роста и отжига кристаллов, использования материала в форме наночастиц, композитов и керамик.

В настоящей работе проведено обобщение и анализ наиболее важных результатов по улучшению люминесцентных и сцинтилляционных характеристик фторида бария и приведены экспериментальные данные для кристаллов $BaF_2:Tm$ и $BaF_2:Sc$.

Выбор образцов $BaF_2:Tm$ обусловлен тем, что тулий (Tm) – это одна из лучших примесей среди редкоземельных ионов для подавления медленного компонента люминесценции [5, 6]. Что касается второй примеси, то среди ионов с заполненной внешней оболочкой, в качестве «подавляющей» примеси наименее изучен скандий (Sc).

Подавление медленного компонента люминесценции фторида бария путем введения примесей

Ионы с заполненной внешней оболочкой.

Большое число исследований посвящено «подавлению» не желательного для быстрых сцинтилляторов медленного компонента люминесценции (полоса 310 нм). Лучшими примесями для этой цели считаются ионы с заполненной внешней электронной оболочкой: La^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Cd^{2+} , поскольку они не дают дополнительных полос излучения. Первые эксперименты показали, что значительное подавление медленной люминесценции всегда сопровождается небольшим снижением ОВЛ [5, 6]. Например, в соединении $BaF_2:La(0,2\%)$ медленный компонент уменьшается в 1,72 раза, быстрый – в 1,09 раза [13], а в соединении $BaF_2:La(0,5\%)$ – соответственно в 3,6 и 1,6 раза. По данным работы [8], подавление медленного компонента в кристаллическом $BaF_2:La$ начинается при содержании лантана свыше 1% (рис. 1). Концентрационная

зависимость интенсивности медленного компонента рентгенолюминесценции (РЛ) в $\text{BaF}_2:\text{Y}$ сходна с таковой для $\text{BaF}_2:\text{La}$. (рис. 1). Недавно был получен кристалл $\text{BaF}_2:\text{Y}$ (1 ат.%), в котором медленный компонент подавлен в 6 раз, а интенсивность ОВЛ такая же, как в чистом BaF_2 [14].

Введение кадмия существенно подавляет медленный компонент РЛ $\text{BaF}_2:\text{Cd}$ (кривая 3 на рис. 1). При содержании кадмия 0,35 мол.% интенсивность указанного компонента составляет менее 10% от таковой для нелегированного кристалла, при этом интенсивность быстрого практически не изменяется. К сожалению, рентгеновское облучение $\text{BaF}_2:\text{Cd}$ приводит к образованию в кристалле ионов Cd^+ , которые порождают полосы поглощения в видимой и УФ-областях спектра [8].

Наличие лутеция (Lu) в BaF_2 снижает интенсивность медленного компонента в 4 раза, однако быстрый также заметно уменьшается [15]. Помимо этого, отмечено ухудшение радиационной стойкости такого кристалла при введении лутеция. По данным работы [6], время спада ОВЛ $\text{BaF}_2:\text{Lu}$ (1,0 мол.%) составляет 0,4 нс; сле-

довательно, небольшой «проигрыш» в интенсивности ОВЛ компенсируется почти двукратным уменьшением постоянной спада люминесценции.

Спектрально-кинетические характеристики кристаллов BaF_2 с содержанием скандия 0,5, 1,0 и 2,0 мол.% были изучены в работе [16], где интенсивность медленного компонента для соединения $\text{BaF}_2:\text{Sc}$ (1,0%) уменьшалась в 2,4 раза.

Поскольку кристалл RbF обладает ОВЛ [4], возникла идея увеличения интенсивности быстрого компонента путем введения фторида рубидия RbF во фторид бария. Эксперимент с кристаллом $\text{BaF}_2:\text{Rb}$ выявил отсутствие ОВЛ и небольшое уменьшение медленного компонента РЛ [17].

Редкоземельные ионы. Большое число исследований посвящено подавлению нежелательного для быстрых сцинтилляторов медленной компоненты люминесценции (полоса 310 нм). С этой целью в кристаллы фторида бария вводились примеси трехвалентных редкоземельных (RE^{3+}) ионов. Было установлено, что любая редкоземельная примесь уменьшает интенсивность медленного компонента сцинтилляции

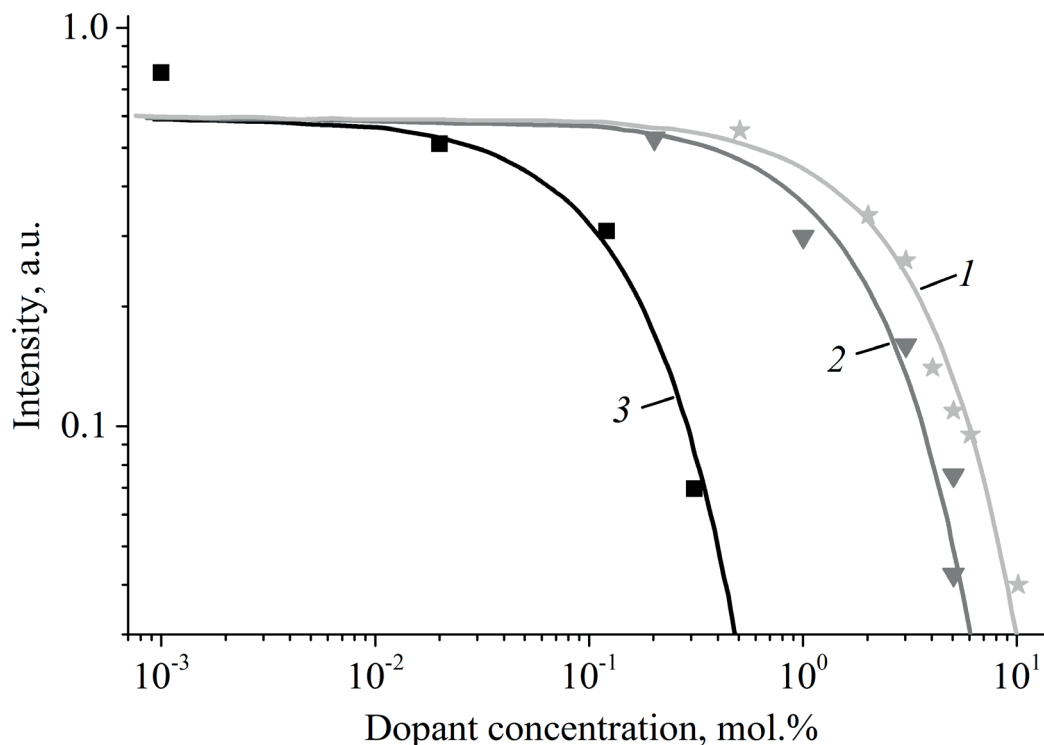


Рис. 1. Концентрационные зависимости интенсивностей медленного компонента рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов $\text{BaF}_2:\text{La}$ (1), $\text{BaF}_2:\text{Y}$ (2) и $\text{BaF}_2:\text{Cd}$ (3) (по данным [8])

[5, 6]. Долгое время считалось, что причиной подавления медленного компонента сцинтилляций ионами RE^{3+} является присутствие межузельных ионов фтора F^- , которые служат зарядовыми компенсаторами трехвалентной примеси. Предполагалось, что поскольку указанные межузельные ионы создают энергетические уровни вблизи потолка валентной зоны кристалла (в запрещенной зоне), они могут захватывать дырки из валентной зоны [8]. Этот захват является конкурирующим процессом между образованием V_k -центров и автолокализованных экситонов, или $(V_k e^-)^*$ -центров, в результате которого интенсивность люминесценции АЛЭ снижается. Несмотря на привлекательность этой модели, она не объясняет подавления медленного компонента в кристаллах BaF_2 , допированных двухвалентными ионами Cd^{2+} , Mg^{2+} и Sr^{2+} [18]. Сравнивая зависимости интенсивностей РЛ в кристаллах $BaF_2:La$ и $BaF_2:K$, авторы работы [8] пришли к заключению, что межузельные ионы F^- только частично ответственны за эффект подавления. Было показано также, что основной вклад в этот эффект вносит диффузия экситонов к центрам, на которых происходит их безызлучательная аннигиляция [8].

Подавление медленного компонента люминесценции фторида бария термическим тушением

Для устранения медленного компонента можно использовать особое свойство ОВЛ – высокая температурная стабильность ее интенсивности (проверено до $500^\circ C$ [18]). При этом медленный компонент испытывает существенное уменьшение интенсивности и времени спада РЛ при повышении температуры, начиная от комнатной. Если, например, выбрать рабочую температуру устройства $120^\circ C$, то интенсивность медленного компонента будет ниже, чем интенсивность быстрого, а время спада люминесценции АЛЭ составит примерно 40 нс. Такой режим работы сцинтиллятора можно осуществить в отдельном физическом эксперименте, однако он вряд ли подходит для технических устройств. В эксперименте [19] показано, что при $220^\circ C$ медленный компонент РЛ фторида бария полностью подавлен, а световой выход субнаносекундного компонента составляет 1000 фотонов/МэВ.

Преобразование экситонного излучения в быстрое активаторное свечение

Основная идея этих экспериментов – не подавлять люминесценцию автолокализованных экситонов, а преобразовывать ее в быстрое активаторное свечение. Известно, что наиболее эффективными разрешенными (то есть быстрыми) электронными переходами $5d \rightarrow 4f$ обладают элементы начала ряда лантаноидов: Ce, Pr, Nd. Более тяжелые редкоземельные элементы, как правило, обладают медленной УФ-люминесценцией, за которую ответственны HS(high-spin)-переходы $5d \rightarrow 4f$, запрещенные по спиновому правилу отбора. Кроме того, наличие большого количества $4f$ -уровней в некоторых ионах (Nd, Eu, Tb, Dy) приводит к медленной (нежелательной) люминесценции, обусловленной запрещенными переходами $4f \rightarrow 4f$. Следовательно, наиболее перспективными активаторами фторида бария представляются легкие редкоземельные ионы Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , а также ионы с относительно малым количеством $4f$ -уровней: Gd^{3+} и Tm^{3+} .

Соединение $BaF_2:Ce$. Церий служит активатором во многих современных люминофорах и сцинтилляторах, поэтому предполагалось, что введение ионов Ce^{3+} во фторид бария позволит увеличить световой выход кристалла и получить время спада сцинтилляций в несколько десятков наносекунд. Ранние эксперименты показали, что при оптимальной концентрации (около 0,2 мол.%) ионов Ce^{3+} (оптимальна концентрация, при которой максимальна интенсивность люминесценции), световой выход $BaF_2:Ce$ оказался несколько ниже такового у чистого BaF_2 [20, 21]. Было высказано предположение, что если содержание ионов Ce^{3+} в кристалле превышает 0,2 мол.%, то происходит образование цериевых агрегатов [21] либо $(Ce^{3+}-O^{2-})$ -центров [21]. В более позднем исследовании [22] было получено небольшое увеличение светового выхода кристалла $BaF_2:Ce$ и показано, что в рекомбинационном процессе принимают участие автолокализованные дырки в виде V_k - и H -центров.

Последующие исследования позволили увеличить световой выход $BaF_2:Ce$ в 2,5 раза, по сравнению с чистым фторидом бария, однако кинетические характеристики РЛ не удалось существенно улучшить [23]. Кристалл $BaF_2:Ce$ демонстрирует необычные свойства: спектр РЛ соответствует излучению ионов Ce^{3+} (полосы 308 и 322 нм),

а кинетика — излучению автолокализованных экситонов (основная постоянная спада — 250 нс). При непосредственном УФ-возбуждении ионов Ce^{3+} , в кристалле BaF_2 регистрируется постоянная спада люминесценции, равная 31 нс [22]). Эта особенность соединения $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ обусловлена наложением полосы поглощения ионов Ce^{3+} на полосу излучения автолокализованных экситонов в области 280 — 300 нм, что приводит к переносу энергии от экситонов к ионам церия ($\text{AL}\ddot{\text{E}} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$).

Введение в соединение $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ примеси лютеция приводит к уменьшению интенсивности двух основных полос излучения Ce^{3+} и к появлению новой широкой полосы РЛ с максимумом при 355 нм [15]. Предполагается, что полоса РЛ на длине волны 355 нм в $\text{BaF}_2:\text{Ce}, \text{Lu}$ связана с межзельными ионами фтора.

Соединение $\text{BaF}_2:\text{Pr}$. Трехвалентный празеодим обладает в различных кристаллах меньшим временем спада (переходы $5d \rightarrow 4f$) и немного меньшей интенсивностью РЛ, по сравнению с таковыми для примеси Ce^{3+} . Кристалл $\text{BaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ имеет основную постоянную спада 28 нс, а при содержании Pr^{3+} свыше 1% появляется более быстрый компонент длительностью 7 — 8 нс [24]. Однако полоса излучения $5d \rightarrow 4f$ перекрывается с полосой осовно-валентной люминесценции, и в результате происходит перенос энергии от переходов ОВЛ к ионам Pr^{3+} (ОВЛ не регистрируется). Другой недостаток кристаллов, содержащих ионы Pr^{3+} , — это наличие переходов $f \rightarrow f$, обладающих медленным излучением.

Соединение $\text{BaF}_2:\text{Nd}$. Первые эксперименты показали очень слабую (ниже уровня ОВЛ) ($5d \rightarrow 4f$)-люминесценцию Nd^{3+} в BaF_2 (немного выше интенсивности РЛ в $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Nd}$) [25]. В дальнейшем на кристаллах более высокого качества было показано, что образцы $\text{BaF}_2:\text{Nd}$ (1%) излучают в УФ-области спектра (175 — 200 нм), с основной постоянной спада в 12 нс [26]. Световыход кристалла оказался всего на 7 % ниже такового для BaF_2 . Добавка лантана улучшает характеристики: кристалл $(\text{La}_{0,9}, \text{Ba}_{0,1})\text{F}_{2,9}:\text{Nd}$ обладает узкой (12 нм) полосой люминесценции с максимумом при 175 нм и коротким временем спада $\tau = 6,1$ нс [27].

Соединение $\text{BaF}_2:\text{Tm}$. Интерконфигурационные переходы $5d \rightarrow 4f$ ионов Tm^{3+} в BaF_2 проявляются в виде полосы люминес-

ценции с максимумом 178 нм и временем спада 5 — 6 нс [28]. Интенсивность этой люминесценции ниже, чем интенсивность ОВЛ. При увеличении концентрации Tm^{3+} от 0,1 до 10% интенсивность полосы АЛЭ существенно снижается (как и для других редкоземельных ионов), но выход субнаносекундного компонента при концентрации тулия $C_{\text{Tm}} > 0,1\%$ также уменьшается.

В работе [29] исследована ($5d \rightarrow 4f$)-люминесценция ионов Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} во фториде бария и других щелочно-земельных фторидах. Показано, что во фторидах экситонный механизм переноса энергии к $5d$ -состояниям этих ионов неэффективен.

Подавление медленного компонента люминесценции фторида бария двойным легированием

Соединение $\text{BaF}_2:\text{Gd}, \text{Ce}$. Идея введения 10% Gd^{3+} во фторид бария с добавлением соактиватора Ce^{3+} была выдвинута в статье [30] для того, чтобы не только подавить медленный компонент излучения, но и улучшить другие характеристики материала. Выращенный кристалл $\text{Ba}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ имел большую плотность, равную $5,11$ г/см³ ($4,89$ г/см³ для нелегированного BaF_2), и более высокую механическую прочность — 240 кг/мм² (80 кг/мм² для BaF_2). При введении в соединение ионов Ce^{3+} , максимум полосы люминесценции автолокализованных экситонов смещался в длинноволновую область до значения 350 нм. Кристалл $\text{Ba}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{F}_{2,1}:\text{Ce}(0,1 \text{ мол.}\%)$ обладал световыходом в 46 % по отношению к чистому фториду бария и постоянной спада люминесценции 30 — 40 нс. Отметим, что характерная для иона Ce^{3+} постоянная спада проявляется в спектре за счет смещения полосы люминесценции в длинноволновую область. Медленный же компонент РЛ в кристалле был практически полностью подавлен. Оптимальная (до начала тушения) концентрация ионов Ce^{3+} в кристалле $\text{Ba}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ составляет 0,2 — 0,3 мол.% [30]. К сожалению, радиационная стойкость кристалла $\text{Ba}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{F}_{2,1}:\text{Ce}(0,1 \text{ мол.}\%)$ ниже, чем таковая для чистого фторида бария.

Соединение $\text{BaF}_2:\text{La}, \text{Er}$. Как отмечалось выше, ионы второй половины ряда лантаноидов обладают медленным ($5d \rightarrow 4f$)-излучением, которое осуществляется из HS $5d$ -состояния. В частности, в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$ доминирует медленное излучение

переходов $5d(\text{HS}) \rightarrow 4f$, которое имеет высокую интенсивность из-за наличия энергетического уровня ${}^2F_{5/2}$ между $5d$ -состояниями LS (low-spin) и HS (${}^2F_{5/2}$ high-spin). Этот уровень способствует безызлучательному переносу энергии к компоненте люминесценции $5d(\text{HS}) \rightarrow 4f$, запрещенной по спиновому правилу отбора. Путем введения 30% LaF_3 во фторид бария (кристалл $\text{BaLaF}_2:\text{Er}^{3+}$) было получено красное смещение $5d$ -полос возбуждения Er^{3+} , и уровень ${}^2F_{5/2}$ оказался расположенным энергетически выше уровней $5d$ (LS) и $5d$ (HS) [31]. В результате в кристалле, полученном авторами, преобладали переходы $5d(\text{LS}) \rightarrow 4f$, разрешенные по правилам отбора и дающие две полосы излучения в областях 140 – 150 и 152 – 160 нм со временем спада люминесценции 35 нс [31].

Соединение $\text{BaF}_2:\text{La},\text{Ce}$. Поскольку лантан обычно служит «подавителем» медленного компонента РЛ, а церий – лучшим активатором, то представляло интерес ввести во фторид бария эти ионы совместно. Эксперимент, проведенный в работе [32], показал, что постоянная времени спада в соединении $\text{BaF}_2:\text{La},\text{Ce}$ составляет 76 нс, медленный компонент существенно подавлен, а световыход ниже чем в чистом фториде бария.

Радиационная стойкость допированных кристаллов фторида бария

Кристаллы, предназначенные для работы в коллайдерах, должны обладать высокой радиационной стойкостью [5], и этому требованию вполне удовлетворяют кристаллы фторида бария высокой степени чистоты [33, 34]. Под действием радиации в кристалле образуются F -центры, дающие широкую полосу оптического поглощения с максимумом при 570 нм. Это поглощение не сказывается на положении и интенсивности полос остожно-валентной люминесценции. Введение примесей (RE^{3+} , Me^{2+} и др.), как правило, снижает радиационную стойкость фторида бария [34]. Кристаллы, допированные La^{3+} , приобретают красную окраску после облучения рентгеновскими лучами, что обусловлено образованием межузельных ионов фтора. Для повышения радиационной стойкости $\text{BaF}_2:\text{La}$ (уменьшения числа межузельных ионов фтора) в кристалл вводят одновалентный металл в той же концентрации, что и концентрация

ионов лантана. Показано, например, что кристалл $\text{BaF}_2:\text{La}(0,3\%)\text{K}(0,3\%)$ обладает более высокой радиационной стойкостью, однако он обладает меньшим подавляющим действием, чем кристалл, не содержащий калия, – $\text{BaF}_2:\text{La}(0,3\%)$ [8]. Кристаллы, содержащие щелочные металлы, после рентгеновского облучения окрашиваются в голубой цвет, что исследователи связывают с образованием F -агрегатов, образующихся ввиду наличия вакансий фтора [8].

В облученном кристалле $\text{BaF}_2:\text{La}$ уровень оптического поглощения вблизи 500 нм выше, чем в чистом фториде бария, однако в УФ-области спектра интенсивность этого поглощения для этих кристаллов становится сравнимой [13]. Радиационная стойкость кристалла BaF_2 (полосы поглощения в области 200 – 800 нм) ухудшается при введении Tm, Nd, Gd, Eu. Следует отметить, что наиболее опасная остаточная примесь, которая подавляет ОВЛ, – это свинец, максимум полосы поглощения которого расположен на длине волны 205 нм [13].

Другие способы снижения интенсивности медленного компонента люминесценции

Применение наночастиц. Известно, что наночастицы имеют высокое отношение поверхность/объем и поэтому обладают свойствами, отличными от таковых для соответствующих монокристаллов [35, 36]. При уменьшении размеров наночастиц возможно увеличение интенсивности люминесценции и уменьшение времени ее спада. Эти эффекты хорошо изучены для экситонов в полупроводниковых наночастицах. Исследование же широкозонных диэлектрических материалов, в которых реализуются экситоны малого радиуса, находится лишь в начальной стадии. Еще одним преимуществом наночастиц над обычными частицами является возможность введения более высоких концентраций активатора для увеличения интенсивности люминесценции.

Особенности люминесценции наночастиц фторида бария размером от 20 до 100 нм изучены в работе [35]. Интенсивность полосы ОВЛ при уменьшении размеров наночастиц от 80 до 30 нм практически не отличается от интенсивности ОВЛ для монокристаллического образца BaF_2 , и только для образцов размером 20 нм она падает в 1,5 раза. Интенсивность лю-

минесценции автолокализованных экситонов падает на порядок при переходе от монокристалла к наночастицам размером 20 нм. Размеры исследуемых наночастиц (20 – 100 нм) существенно превышают длину диффузии остоной дырки (около 1,5 нм), что и объясняет относительную стабильность интенсивности ОВЛ. Интенсивность люминесценции АЛЭ уменьшается, начиная с размеров наночастиц 80 нм. Критический размер наночастиц фторида бария, для которых наблюдается резкий спад интенсивности люминесценции АЛЭ, составляет около 50 нм. Этот размер соизмерим с длиной термализации фотоэлектронов (30 – 100 нм) во фторидах [35].

Наночастицы $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ были получены и исследованы в ряде работ [37, 38]. В работе [37] полученные наночастицы $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ размером 18 ± 3 нм обладали цериевой полосой люминесценции с максимумом при 370 нм; при этом отсутствовали остоно-валентная и экситонная полосы люминесценции. В работе [38] исследованы люминесцентные характеристики наночастиц $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ размером от 1 до 30 нм. Образцы обладали широкой полосой люминесценции с максимумом при 355 нм. Максимальная интенсивность люминесценции достигалась при содержании церия примерно 15 %. Большую, по сравнению с монокристаллами, оптимальную концентрацию ионов Ce^{3+} в нанопорошках авторы объясняют уменьшением числа дефектов (ловушек) с уменьшением размера наночастиц.

Использование композитов. Наночастицы, обладающие хорошими сцинтилляционными свойствами, трудно использовать в качестве радиационных детекторов. Для создания объемных сцинтилляторов используют композиты, состоящие из тяжелых неорганических микро- и наночастиц и сверхбыстрых органических люминофоров. В композитном сцинтилляторе неорганические («тяжелые») частицы эффективно поглощают ионизирующее излучение, при этом часть поглощенной энергии передается контактирующим с частицами органическим молекулам, в которых затем индуцируются наносекундные сцинтилляционные вспышки. В качестве органического связующего выбирают обычно полимер на основе полистирола, активированного сцинтилляторами РРО (2,5-дифенилоксазол) и РОРОР (1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол), который обладает быстрыми (ме-

нее 2 нс) сцинтилляциями.

Фторид бария имеет низкий показатель преломления $n = 1,478$ на длине волны 500 нм, что удобно для его сочетания с полимерной матрицей. В работе [38] были приготовлены нанокомпозиты $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ с использованием эпоксидных смол. Световой выход композита $\text{BaF}_2:15\%\text{Ce}$ был приблизительно в 5 раз выше такого для кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ce}(2\%)$.

Оксид цинка известен как эффективный сцинтиллятор с субнаносекундным (подобно BaF_2) временем свечения. За его люминесценцию ответственны связанные экситоны [39]. В работе [40] удалось внедрить наночастицы оксида цинка (ZnO) размером 7,5 – 30 нм в пленки фторида бария. Использовался метод радиочастотного магнетронного напыления с последующим термическим отжигом образцов. Считается, что низкий показатель преломления фторида бария, по сравнению с оксидом цинка, у которого $n \approx 2,4$, способствует формированию оптических волноводов в кристалле. Показано, что интенсивность субнаносекундного компонента свечения ZnO в BaF_2 существенно возрастает при повышении температуры отжига от 400 до 800 °С [40].

Создание керамики. В последнее время предпринимаются попытки улучшения кинетических и других характеристик фторида бария путем создания керамики, в том числе нанокерамики [23, 41]. Следует отметить, что керамика обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллами, в частности высокой механической и термической прочностью.

Оптическая керамика фторида бария была приготовлена методами горячего прессования и горячего формования на установке К-2718 (ЗАО «ИНКРОМ») [23, 41]. Максимальная прозрачность керамик в широком оптическом диапазоне достигалась путем варьирования двух основных параметров: температуры и степени деформации. Для повышения интенсивности быстрого компонента и уменьшения постоянной спада более медленного компонента осуществлялся отжиг керамик в атмосфере газообразного тетрафторида углерода CF_4 , в течение 24 ч при температуре порядка 1180 °С. В результате удалось получить керамику, прозрачность которой находится на уровне прозрачности соответствующего монокристалла в видимой области спектра и немного ниже таковой в коротковолновой области ($\lambda < 250$ нм).

Применение фильтров и других устройств. Субнаносекундное излучение фторида бария может быть выделено соответствующим УФ-фильтром, однако, как правило, фильтр снижает интенсивность излучения. Недавно был разработан специальный коротковолновый фильтр, который подавляет медленный компонент люминесценции фторида бария до 1% [42].

Для того чтобы сделать «быстрое» УФ-излучение фторида бария более приемлемым для фотоэлектронных умножителей, чувствительных в видимой области спектра, используют шифтеры – органические вещества, сдвигающие УФ-излучение в более длинноволновую область. В работе [43] были опробованы дефенилантрацен, перилен и другие шифтеры; их использование приводило к тому, что постоянная времени возрастала до 2,5 – 7 нс, а световыход снижался.

Поскольку время спада быстрого и медленного компонентов отличаются почти на 3 десятичных порядка, имеется возможность разделять эти компоненты на выходе фотоприемника с помощью электронных устройств. Схема такого устройства предложена в работе [44].

Методика эксперимента

Выращивание исследуемых кристаллов осуществлялись методом Степанова – Стокбаргера в ЗАО «ИНКРОМ». Полученные образцы были классифицированы как кристаллы марки ВУФ, т. е. как материалы, обладающие высокой прозрачностью в коротковолновой области спектра. Для спектральных измерений использовались полированные образцы монокристаллов, приготовленных в виде параллелепипедов размером 5 × 10 × 15 мм. Спектры оптического пропускания образцов регистрировались по продольному размеру образца (15 мм) с помощью спектрофотометра ВМР-2. Спектры люминесценции получали при непрерывном рентгеновском возбуждении (40 кВ, 14 мА). Регистрирующая часть установки содержала монохроматор МДР-2 и систему счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Измерение кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) производилось на образцах толщиной 1 мм. Образцы предварительно облучались рентгеновским пучком при температуре 80 К, а затем нагревались со скоростью 0,3 К/мин.

Для измерения кинетики люминесцен-

ции использовался рентгеновский источник со следующими параметрами: 30 кВ, 500 мА, длительность импульсов – 1 нс и частота их следования – 12 кГц [45]. Регистрирующая часть аппарата собрана по стандартной схеме «старт-стоп»; временное разрешение системы – не хуже 50 пс. Измерения спектров и кинетики люминесценции проводились в геометрии «на отражение»: угол между направлением рентгеновского излучения и фотоприемником составлял 90°. Измерения выполнялись при комнатной температуре.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов BaF_2 и $BaF_2:Tm$ приведены на рис. 2. В спектрах проявляется интенсивная экситонная полоса с максимумом при 310 нм и полосы остожно-валентной люминесценции (ОВЛ) с максимумами на длинах волн 196 и 220 нм; спектры не корректировались на чувствительность установки, поэтому интенсивность полос ОВЛ в действительности выше. За малоинтенсивные полосы с максимумами на 347, 360 и 450 нм (кривые 2 и 3, рис. 2) ответственны электронные переходы $f \rightarrow f$ в ионе тулия Tm^{3+} [28]. Видно, что при содержании тулия 0,5 % интенсивность экситонной полосы снижается в 6 раз, однако интенсивность ОВЛ также слегка убывает. Введение 2,0 % тулия приводит к снижению экситонной полосы в 7 раз, а ОВЛ уменьшается в 1,6 раза. Таким образом, достичь необходимого (более чем в 10 раз) подавления экситонной полосы без существенного уменьшения ОВЛ для кристалла $BaF_2:Tm$ не удается.

На вставке рис. 2 приведены кривые спада РЛ, зарегистрированные на кристаллах BaF_2 и $BaF_2:Tm(0,5 \%)$. Видно, что интенсивность медленного компонента РЛ у допированного соединения слегка ниже, чем у чистого фторида бария. Постоянная времени спада медленного компонента для образца с примесью тулия заметно меньше и составляет около 400 нс (тогда как для чистого фторида бария она равна 630 нс). Как следует из спектров и кинетики РЛ, эффект подавления медленного компонента в $BaF_2:Tm$ начинается при содержании тулия 0,5 %.

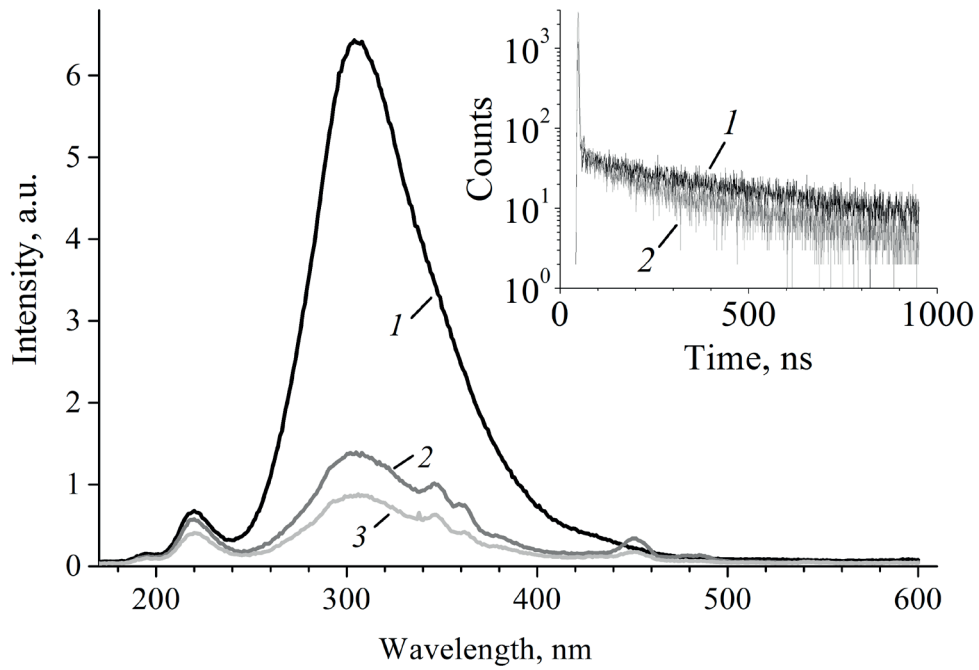


Рис. 2. Спектры и кинетика (на вставке) рентгенолюминесценции кристаллов BaF_2 (1), $BaF_2:Tm(0,5 \%)$ (2) и $BaF_2:Tm(2,0 \%)$ (3)

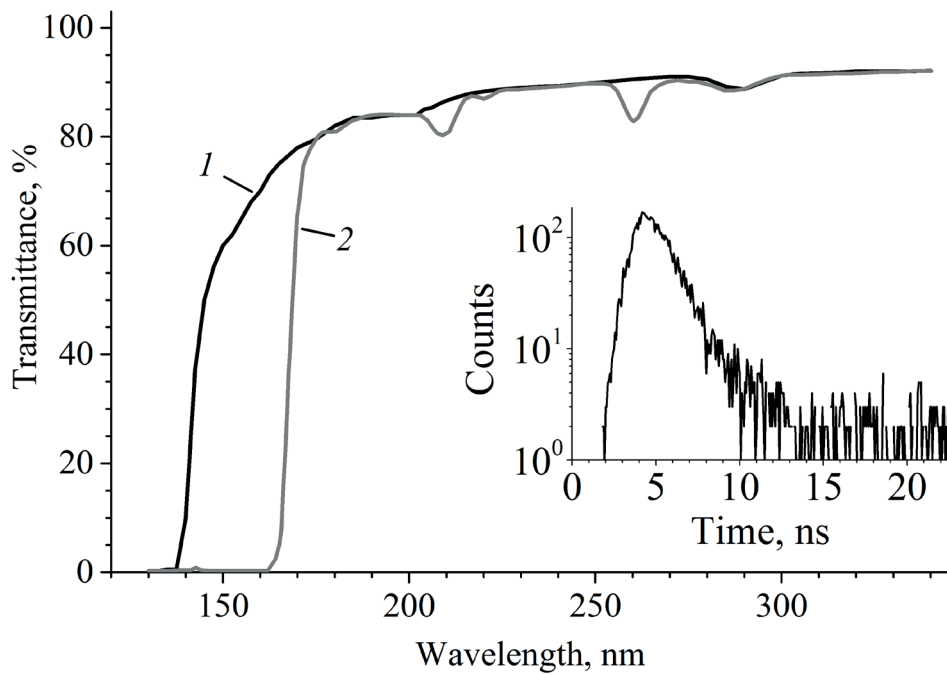


Рис. 3. Спектры оптического пропускания кристаллов BaF_2 (1), $BaF_2:Tm(0,5 \%)$ (2); толщина образцов – 5 мм.

На вставке: кинетика РЛ кристалла $BaF_2:Tm(0,5 \%)$, измеренная в малом временном окне

Спектры полного оптического пропускания кристаллов приведены на рис. 3. Спектр $\text{BaF}_2:\text{Tm}(0,5\%)$ содержит минимум при 260 нм, за который ответствен электронный переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^5P_2$ в ионе Tm^{3+} , а также минимум неизвестного происхождения на длине волны 208 нм. Кристалл $\text{BaF}_2:\text{Tm}(0,5\%)$ толщиной 5 мм обладает достаточно высокой (больше 80 %) прозрачностью в области ОВЛ (175 – 260 нм), однако она ниже, чем в чистом фториде бария (см. рис. 1). Следовательно, введение ионов Tm^{3+} во фторид бария BaF_2 ухудшает условия выхода быстрого излучения (ОВЛ) из кристалла, что особенно существенно для образцов большого размера. На вставке рис. 3 приведена в качестве примера кривая кинетики РЛ кристалла $\text{BaF}_2:\text{Tm}(0,5\%)$, которая измерена в малом временном диапазоне. Время спада быстрого компонента составило $0,8 \pm 0,1$ нс.

Известно, что о радиационной стойкости материала можно судить по интенсивности пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ). На рис. 4 приведены кривые ТСЛ для кристаллов BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Tm}(1,0\%)$, измеренные после облучения кристаллов рентгеновскими (40 кВ) квантами в течение

двух минут. Видно, что неактивированный кристалл обладает интенсивным термопиком с максимумом при 114 К. Такие низкотемпературные пики характерны для кристаллов группы флюорита, они отображают процесс делокализации V_k -центров. В кристалле $\text{BaF}_2:\text{Tm}(1,0\%)$ низкотемпературный пик расположен при 138 К, а в области от 200 до 300 К регистрируются термопики, за которые ответственны V_{kA} -центры и агрегаты из ионов Tm^{2+} и межузельных ионов фтора [46]. Кроме того, в $\text{BaF}_2:\text{Tm}(1,0\%)$ регистрируется высокотемпературный пик при 453 К, за который ответственны глубокие ловушки. Эти ловушки могут участвовать в послесвечении, ухудшая сцинтилляционные свойства кристалла. Полученные данные показывают, что при введении во фторид бария ионов Tm^{3+} радиационная стойкость кристалла ухудшается; такой же вывод сделан в работе [5].

Введение ионов Sc^{3+} в кристалл BaF_2 приводит к существенному подавлению медленного компонента; соответствующие спектры РЛ имеют вид, подобный приведенному на рис. 2. На рис. 5 приведены спектры полного пропускания BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Sc}(1,0\%)$ кристаллов. Для $\text{BaF}_2:\text{Sc}(1,0\%)$ характерно уменьшение пропускания вблизи 290 нм.

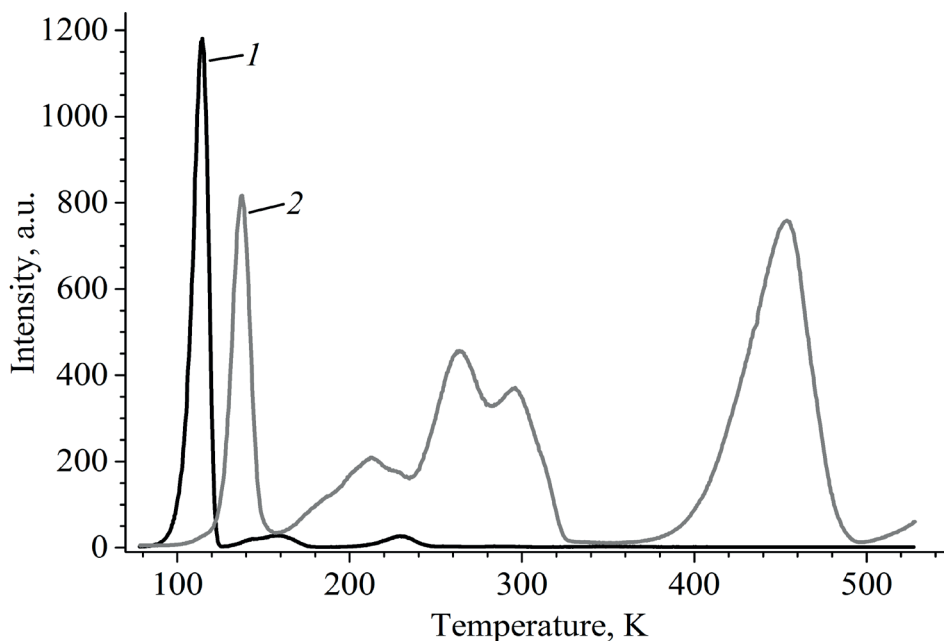


Рис. 4. Кривые термостимулированной люминесценции кристаллов BaF_2 (1), $\text{BaF}_2:\text{Tm}(2,0\%)$ (2). Скорость нагрева образцов – 0,3 К/мин

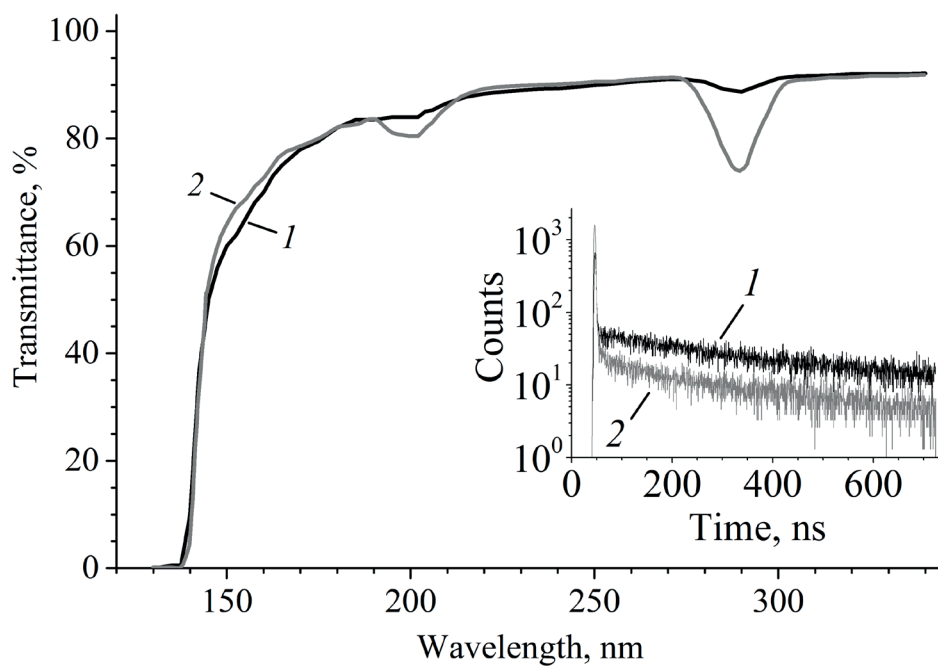


Рис. 5. Спектры оптического пропускания и кинетика РЛ (на вставке) кристаллов BaF₂ (1) и BaF₂:Sc(1,0 %) (2); толщина образцов для регистрации спектров – 5 мм

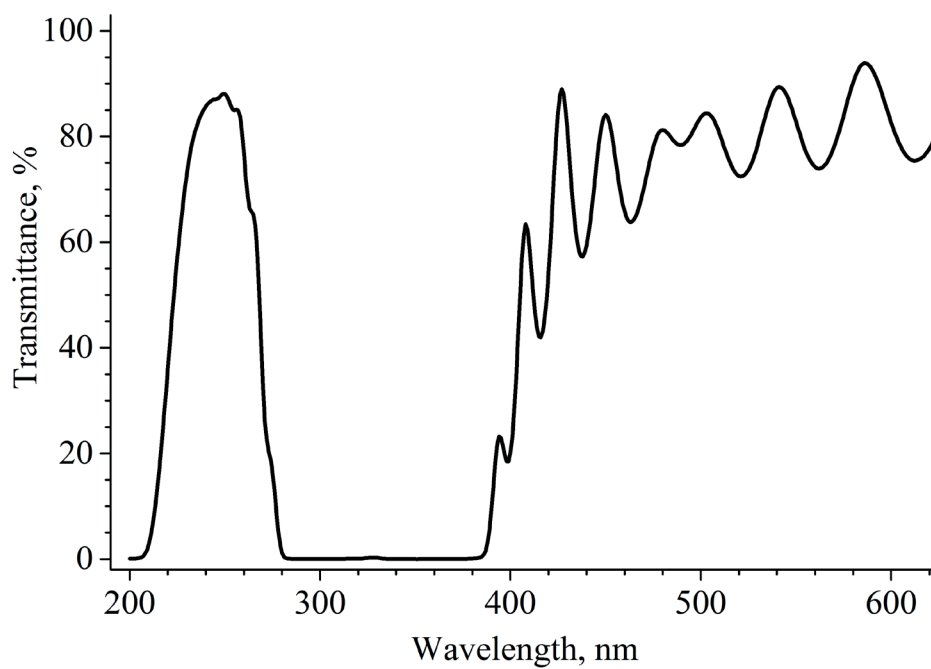


Рис. 6. Спектр оптического пропускания многослойного фильтра, нанесенного на кварцевое стекло

Полоса поглощения 290 нм регистрировалась нами также в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cd}$ (не показана). Интересно отметить, что эта полоса проявляется и при введении в BaF_2 ионов La^{3+} [5] и Y^{3+} [14]. Природа этой полосы остается неизвестной, можно лишь утверждать, что замена бария на ион с заполненной внешней оболочкой приводит к образованию в BaF_2 дефекта, дающего поглощение при 290 нм.

На вставке рис. 5 приведены кривые спада РЛ кристаллов BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Sc}(1,0\%)$. Регистрировалось заметное снижение интегральной интенсивности медленного компонента РЛ в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Sc}(1,0\%)$, по сравнению с чистым фторидом бария. Постоянная времени спада медленного компонента образца с примесью скандия меньше, чем в чистом BaF_2 , и составляет около 240 нс.

Другой способ подавления медленного компонента люминесценции – использование фильтра, прозрачного в спектральной области ОВЛ и непрозрачного в области экситонного излучения BaF_2 . На рис. 6 приведен спектр пропускания одного из вариантов такого фильтра, полученного методом послойного напыления редкоземельных окислов на кварцевую подложку. Видно, что прозрачность фильтра в области основного максимума ОВЛ (220 нм) составляет 50 %, а вблизи максимума экситонной люминесценции (310 нм) она близка к нулю.

Заключение

В результате проведенных экспериментов и анализа литературных данных мы пришли к заключению, что подавление медленного компонента рентгенолюминесценции фторида бария путем введения примеси следует признать недостаточно эффективным. Введение трехвалентных

ионов приводит к образованию дефектов, в частности межузельных ионов фтора. Для двухвалентных ионов характерно искажение кристаллической структуры. Основные недостатки подавления медленного компонента люминесценции методом введения примесей во фторид бария BaF_2 , следующие:

требуемое уменьшение интенсивности медленного компонента (более чем в 10 раз) сопровождается существенным уменьшением ОВЛ;

прозрачность кристалла, содержащего примеси, обычно ниже, чем у чистого аналога;

радиационная стойкость фторида бария, как правило, ухудшается при введении соответствующих примесей;

достаточно сложно обеспечить равномерное распределение примесей для кристаллов больших размеров (требуемая длина образцов BaF_2 для нового коллайдера – более 20 см).

Исследования наночастиц, композитов на их основе и керамик с целью получения оптимального соотношения интенсивностей быстрого и медленного компонентов люминесценции BaF_2 также пока не привели к положительным результатам.

Установлено, что наиболее эффективным способом подавления медленного компонента люминесценции является использование фильтра, прозрачного в спектральной области ОВЛ и непрозрачного в области экситонного излучения BaF_2 . Такой фильтр может быть нанесен непосредственно на поверхность выходного окна образца BaF_2 .

В дальнейшем планируется сборка и испытание системы, включающей сцинтиллятор BaF_2 с фильтром и твердотельный фотоприемник.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов Н.Н., Захаров Н.Г., Родный П.А. Спектрально-кинетическое исследование характеристик собственной люминесценции кристаллов типа флюорита // Оптика и спектроскопия 1982. Т. 53. № 1. С. 89–93.
2. Laval M., Moszynski M., Allemand R., Cormoreche E., Guinet P., Odru R., Vacher J. Barium fluoride – inorganic scintillator for subnanosecond timing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1983. Vol. 206. No. 1–2. Pp. 168–176.
3. Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. Собственная люминесценция BaF_2 при импульсном возбуждении синхротронным излучением // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 9. С. 265–286.
4. Родный П.А. Осточно-валентные переходы в широкозонных ионных кристаллах // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 7. С. 1975–1998.
5. Woody C.L., Levy P.W., Kierstead J.A. Slow



- component suppression and radiation damage in doped BaF_2 crystals // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1989. Vol. 36. No. 1. Pp. 536–542.
6. **Sobolev B.P., Krivandina E.A., Derenzo S.E., Moses W.W., West A.C.** Suppression of BaF_2 slow component of X-ray luminescence in non-stoichiometric $\text{Ba}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ crystals (R = rare earth element) // *Proceedings of the Material Research Society: Scintillator and Phosphor Materials*; M.J. Weber (Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 1994. Pp. 277–283.
7. **Nepomnyashchikh A., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F.** Luminescence of $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ // *Radiation Measurements*. 2001. Vol. 33. No. 5. Pp. 759–762.
8. **Radzhabov E., Istomin A., Nepomnyashchikh A., Egranov A., Ivashechkin V.** Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A*. 2005. Vol. 537. No. 1–2. Pp. 71–75.
9. **Diehl S., Novotny R.W., Wohlfahrt B., Beck R.** Readout concepts for the suppression of the slow component of BaF_2 for the upgrade of the TAPS spectrometer at ELSA // *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 587. P. 012044.
10. **Najeeb Ch.K., Lee J.-H., Chang J., Kang W.-S., Kim J.H.** Ultra fast UV-photo detector based on single-walled carbon nanotube/PEDOT-PSS composites // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009. Vol. 9. No. 12. Pp. 6928–6933.
11. **Hitlin D., Kim J.H., Trevor J., Hennessy J., Hoenk M., Jewell A., Farrell R., McClish M.** An APD for the detection of the fast scintillation component of BaF_2 // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2016. Vol. 63. No. 2. Pp. 513–515.
12. **Zhu R.-Y.** The next generation of crystal detectors // *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 587. P. 012055.
13. **Schotanus P., Dorenbos P., Van Eijk C.W.E., Hollander R.W.** Recent developments in scintillator research // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1989. Vol. 36. No. 1. Pp. 132–136.
14. **Chen J., Yang F., Zhang L., Zhu R.-Y., Du Y., Wang S., Sun S., Li X.** Slow scintillation suppression in yttrium doped BaF_2 crystals // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2018. Vol. 65. No. 8. Pp. 2147–2151.
15. **Nesterkina V., Shiran N., Gektin A., Shimamura K., Villora E.** The Lu-doping effect on the emission and the coloration of pure and Ce-doped LiLuF_4 crystals // *Radiation Measurements*. 2007. Vol. 42. No. 4–5. Pp. 819–822.
16. **Seliverstov D.M., Demidenko A.A., Garibin E.A., Gain S.D., Gusev P.P., Fedorov Yu.I., Kosyanenko S.V., Mironov I.A., Osiko V.V., Rodnyi P.A., Smirnov A.N., Suvorov V.M.** New fast scintillators on the base of BaF_2 crystals with increased light yield of 0.9 ns luminescence for TOF PET // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A*. 2012. Vol. 695. Pp. 369–372.
17. **Dorenbos P., Visser R.W., van Eijk C.W.E., Valbis J., Khaidukov N.M.** Photon yields and decay times of cross luminescence in ionic crystals // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1992. Vol. 39. No. 4. Pp. 506–510.
18. **Головин А.В., Захаров Н.Г., Родный П.А.** Механизм коротковолновой люминесценции фторида бария // *Оптика и спектроскопия*. 1988. Т. 65. № 1. С. 176–180.
19. **Biasini M., Cassidy D.B., Deng S.H.M., Tanaka H.K.M., Mills A.P. Jr.** Suppression of the slow component of scintillation light in BaF_2 // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A*. 2005. Vol. 553. No. 3. Pp. 550–558.
20. **Dorenbos P., Visser R., Hollander R.W., Van Eijk C.W.E., Den Hartog H.W.** The effects of La^{3+} and Ce^{3+} dopants on the scintillation properties of BaF_2 crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1991. Vol. 119–121. No. 1. Pp. 87–92.
21. **Van Eijk C.W.E.** Inorganic-scintillator development // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A*. 2001. Vol. 460. No. 1. Pp. 1–14.
22. **Wojtowicz A.J., Szupryczynski P., Glodo J., Drozdowski W., Wisniewski D.** Radioluminescence and recombination processes in $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12. No. 17. Pp. 4097–4124.
23. **Родный П.А., Гайн С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В.** Спектрально-кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF_2 и $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 9. С. 1780–1784.
24. **Radzhabov E., Nagirnyi V.** Excitation of Pr^{3+} ions in alkaline-earth fluorides // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 15. No. 1. P. 012029.
25. **Visser R., Dorenbos P., Van Eijk C.W.E., Meijerink A., Den Hartog H.W.** The scintillation intensity and decay from $\text{Nd}^{3+} 4f^{25}d$ and $4f^3$ excited states in several fluoride crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993.

Vol. 5. No. 44. Pp. 8437–8460.

26. **Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Makhov V., Negodin E., Vielhauer S., Zimmerer G.** VUV luminescence of BaF₂, BaF₂:Nd and BaY₂F₈ crystals under inner-shell excitation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 2002. Vol. 486. No. 1–2. Pp. 422–425.

27. **Cadatal M., Furukawa Y., Seo Y.-S., Ono S., Estacio E., Murakami H., Fujimoto Y., Sarukura N., Nakatsuka M., Fukuda K., Simura R., Suyama T., Yoshikawa A., Saito F.** Vacuum ultraviolet optical properties of a micro-pulling-down-method grown Nd³⁺:(La_{0.9}, Ba_{0.1})F_{2.9} // Journal of the Optical Society of America. B. 2008. Vol. 25. No. 7. Pp. B27–B31.

28. **Abe N., Yokota Y., Yanagida T., Kawaguchi N., Pejchal J., Yoshikawa A.** Evaluation of gamma-ray response of Tm:BaF₂ single crystals // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2010. Vol. 57. No. 3. Pp. 1304–1307.

29. **Radzhabov E., Nagirnyi V., Kirm M., Prosekina E.** 5d–4f emission of Nd³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ ions in alkaline earth fluorides // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2012. Vol. 59. No. 5. Pp. 2074–2078.

30. **Kobayashi M., Ishii M., Sobolev B.P., Zhmurova Z.I., Krivandina E.A.** Scintillation characteristics of nonstoichiometric phases formed in MF₂-GdF₃-CeF₃ system. Part I. (M = Ba), scintillation of Ba_{0.9}Gd_{0.1-x}Ce_xF_{2.1} (0 < x < 0.1) fluorite-type crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 1999. Vol. 421. No. 1–2. Pp. 180–190.

31. **Wojtowicz A.J., Janus S., Piatkowski D.** Fast and efficient VUV/UV emissions from (Ba,La)F₂:Er crystals // Journal of Luminescence. 2009. Vol. 129. No. 12. Pp. 1594–1597.

32. **Kurosawa Sh., Yanagida T., Yokota Yu., Yoshikawa A.** Crystal growth and scintillation properties of fluoride scintillators // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2012. Vol. 59. No. 5. Pp. 2173 – 2176.

33. **Yanovsky V.V., Reiterov V.M., Rodnyi P.A.** Effect of gamma-radiation on optical characteristics of barium fluoride scintillation crystals // Nuclear Physics B. (Proceedings. Supplements). 1991. Vol. 23A. No. 1. Pp. 347–351.

34. **Zhu R.-Y.** On quality requirements to the barium fluoride crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 1994. Vol. 340. No. 3. Pp. 442–457.

35. **Vistovsky V.V., Zhyshkovych A.V., Chornodolsky Ya.M., Myagkota O.S., Gloskovskii A., Gektin A.V., Vasil'ev A.N.,**

Rodnyi P.A., Voloshinovskii A.S. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 114. No. 19. P. 194306.

36. **Jacobsohn L.G., Kucera C.J., James T.L., Sprinkle K.B., di Maio J.R., Kokuoz B., Yazgan-Kukouz B., de Vol T.A., Ballato J.** Preparation and characterization of rare earth doped fluoride nanoparticles // Materials. 2010. Vol. 3. No. 3. Pp. 2053–2068.

37. **Jacobsohn L.G., Sprinkle K.B., Roberts S.A., Kucera C.J., James T.L., Yukihara E.G., de Vol T.A., Ballato J.** Fluoride nanoscintillators // Journal of Nanomaterials. 2011. Vol. 2011. P. 523638.

38. **Kang Z., Barta M., Nadler J., Wagner B., Rosson R., Kahn B.** Synthesis of BaF₂:Ce nanophosphor and epoxy encapsulated transparent nanocomposite // Journal of Luminescence. 2011. Vol. 131. No. 10. Pp. 2140–2143.

39. **Simpson P.J., Tjossem R., Hunt A.W., Lynn K.G., Munne V.** Superfast timing performance from ZnO scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 2003. Vol. 505. No. 1–2. Pp. 82–84.

40. **Zang C.H., Liu Y.C., Mu R., Zhao D.X., Ma J.G., Zhang J.Y., Shen D.Z., Fan X.W.** Optical properties of ZnO nanocrystals embedded in BaF₂ film fabricated by magnetron sputtering // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. Vol. 40. No. 18. Pp. 5598–5601.

41. **Батыгов С.Х., Болясникова Л.С., Гарибин Е.А., Демиденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугинина А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Федоров П.П.** Сцинтилляционная керамика BaF₂:Ce³⁺ // Доклады Академии наук. 2008. Т. 422. № 2. С. 179 –181.

42. **Han H., Zhang Z., Weng X., Liu J., Guan X., Zhang K., Li G.** Development of a fast radiation detector based on barium fluoride scintillation crystal // The Review of Scientific Instruments. 2013. Vol. 84. No. 7. P. 073503.

43. **de Vol T.A., Wehe D.K., Knol G.F.** Evaluation of wavelength shifters for spectral separation of barium fluoride emissions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. A. 1994. Vol. 348. No. 1. Pp. 156–162.

44. **Boiano C., Bassini R., Pullia A., Camera F., Benzoni G., Bracco A., Brambilla S., Million B., Wieland O.** A fast-stretcher for an easy acquisition of the fast component of BaF₂ detectors signals // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2004. Vol. 3. Pp. 1349–1351.

45. **Rodnyi P.A., Mikhryn S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V.** Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time



constants //IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record. 2001. Vol. 48. No. 6. Pp. 2340–2343.

46. **Beaumont J.H., Hayes W., Kirk D.L.,**

Summers G.P. An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides // Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A. 1970. Vol. 315. No. 1520. Pp. 69–97.

Статья поступила в редакцию 28.01.2019, принята к публикации 14.02.2019.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РОДНЫЙ Пётр Александрович – доктор физико-математических наук, профессор Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
rodnyi@physics.spbstu.ru

ГАРИБИН Евгений Андреевич – директор ЗАО «ИНКРОМ», Санкт-Петербург, Российская Федерация.

193171, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36.
e.garibin@incrom.ru

ВЕНЕВЦЕВ Иван Дмитриевич – ассистент Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Venevtsev.Ivan@gmail.com

ДАВЫДОВ Юрий Иванович – руководитель отдела Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской обл., Российская Федерация.

141980, Российская Федерация, г. Дубна Московской обл., ул. Жолио-Кюри, 6
Davydov@jinr.ru

REFERENCES

[1] **N.N. Ershov, N.G. Zakharov, P.A. Rodnyi**, Spektralno-kineticheskoye issledovaniye kharakteristik sobstvennoy lyuminesentsii kristallov tipa flyuorita [Studies in spectra and kinetics of intrinsic luminescence of fluorite-type crystals], Optics and Spectroscopy. 53 (1) (1982) 51–54.

[2] **M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand, et al.**, Barium fluoride inorganic scintillator for subnanosecond timing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 206 (1-2) (1983) 168–176.

[3] **Yu.M. Aleksandrov, V.N. Makhov, P.A. Rodnyi, et al.**, Sobstvennaya lyuminesentsiya BaF₂ pri impulsnom возбуждении sinkhrotronnym izlucheniym [BaF₂ intrinsic luminescence under pulse excitation by synchrotron radiation], Soviet Physics, Solid State, 26 (9) (1984) 265–286.

[4] **P.A. Rodnyi**, Ostovno-valentnyye perekhody v shirokozonnnykh ionnykh kristallakh [Core-valence transitions in the high-bandgap ion crystals], Physics of the Solid State. 34 (7) (1992) 1975–1998.

[5] **C.L. Woody, P.W. Levy, J.A. Kierstead**, Slow component suppression and radiation damage in doped BaF₂ crystals, IEEE Transactions on Nuclear Science. 36 (1) (1989) 536–542.

[6] **B.P. Sobolev, E.A. Krivandina, S.E. Derenzo, et al.**, Suppression of BaF₂ slow component of X-ray luminescence in non-stoichiometric Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1} crystals (R = rare earth element), Proceedings of The Material Research Society: Scintillator and Phosphor Materials (M.J. Weber, ed.), (1994) 277–283.

[7] **A. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashchkin**, Luminescence of BaF₂-LaF₃, Radiation Measurements. 33 (2001) 759–762.

[8] **E. Radzhabov, A. Istomin, A. Nepomnyashikh, et al.**, Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 537 (1–2) (2005) 71–75.

[9] **S. Diehl, R.W. Novotny, B. Wohlfahrt, R. Beck**, Readout concepts for the suppression of the slow component of BaF₂ for the upgrade

of the TAPS spectrometer at ELSA, *Journal of Physics: Conference Series*. 587 (2015) 012044.

[10] **Ch.K. Najeed, J.-H. Lee, J. Chang, et al.**, Ultrafast UV-photo detector based on single-walled carbon nanotube/PEDOT-PSS composites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 9 (2009) 6928–6933.

[11] **D. Hitlin, J.H. Kim, J. Trevor, et al.**, An APD for the detection of the fast scintillation component of BaF₂, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 63 (2) (2016) 513–515.

[12] **R.-Y. Zhu**, The next generation of crystal detectors, *Journal of Physics: Conference Series*. 587 (2015) 012055.

[13] **P. Schotanus, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, R.W. Hollander**, Recent developments in scintillator research, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 36 (1) (1989) 132–136.

[14] **J. Chen, F. Yang, L. Zhang, et al.**, Slow scintillation suppression in yttrium doped BaF₂ crystals, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 65 (8) (2018) 2147–2151.

[15] **V. Nesterkina, N. Shiran, A. Gektin, et al.**, The Lu-doping effect on the emission and the coloration of pure and Ce-doped LiLuF₄ crystals, *Radiation Measurements*. 42 (2007) 819–822.

[16] **D.M. Seliverstov, A.A. Demidenko, E.A. Garibin, et al.**, New fast scintillators on the base of BaF₂ crystals with increased light yield of 0.9 ns luminescence for TOF PET, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. 695 (2012) 369–372.

[17] **P. Dorenbos, R.W. Visser, C.W.E. van Eijk, et al.**, Photon yields and decay times of cross luminescence in ionic crystals, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 39 (4) (1992) 506–510.

[18] **A.V. Golovin, N.G. Zakharov, P.A. Rodnyi**, Mekhanizm korotkovolnovoy lyuminesentsii florida bariya [A shortwave luminescent mechanism of barium fluoride], *Optics and Spectroscopy*. 65 (1) (1988) 176–180.

[19] **M. Biasini, D.B. Cassidy, S.H.M. Deng, et al.**, Suppression of the slow component of scintillation light in BaF₂, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. 553 (3) (2005) 550–558.

[20] **P. Dorenbos, R. Visser, R.W. Hollander, et al.**, The effects of La³⁺ and Ce³⁺ dopants on the scintillation properties of BaF₂ crystals, *Radiation Effects and Defects in Solids*. 119–121 (1) (1991) 87–92.

[21] **C.W.E. Van Eijk**, Inorganic-scintillator development, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. 460 (1) (2001) 1–14.

[22] **A.J. Wojtowicz, P. Szupryczynski, J. Glodo, et al.**, Radioluminescence and recombination

processes in BaF₂:Ce, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 12 (2000) 4097–4124.

[23] **P.A. Rodnyy, Gain S.D., I.A. Mironov, et al.**, Spectral-kinetic characteristics of crystals and nanoceramics based on BaF₂ and BaF₂:Ce, *Physics of the Solid State*. 52 (9) (2010) 1910–1914.

[24] **E. Radzhabov, V. Nagirnyi**, Excitation of Pr³⁺ ions in alkaline-earth fluorides, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 15 (2010) 012029.

[25] **R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, et al.**, The scintillation intensity and decay from Nd³⁺ 4f² 5d and 4f³ excited states in several fluoride crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 5 (44) (1993) 8437–8460.

[26] **M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, et al.**, VUV luminescence of BaF₂, BaF₂:Nd and BaY₂F₈ crystals under inner-shell excitation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. 486 (1–2) (2002) 422–425.

[27] **M. Cadatal, Y. Furukawa, Y.-S. Seo, et al.**, Vacuum ultraviolet optical properties of a micro-pulling-down-method grown Nd³⁺:(La_{0.9}, Ba_{0.1})F_{2.9}, *Journal of the Optical Society of America, B*. 25 (7) (2008) B27–B31.

[28] **N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, et al.**, Evaluation of gamma-ray response of Tm:BaF₂ single crystals, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 57 (3) (2010) 1304–1307.

[29] **E. Radzhabov, V. Nagirnyi, M. Kirm, E. Prosekina**, 5d – 4f emission of Nd³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ ions in alkaline earth fluorides, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 59 (5) (2012) 2074–2078.

[30] **M. Kobayashi, M. Ishii, B.P. Sobolev, et al.**, Scintillation characteristics of nonstoichiometric phases formed in MF₂–GdF₃–CeF₃ system, Part I. (M = Ba), scintillation of Ba_{0.9}Gd_{0.1-x}Ce_xF_{2.1} (0 < x < 0.1) fluorite-type crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*. 421 (1–2) (1999) 180–190.

[31] **A.J. Wojtowicz, S. Janus, D. Piatkowski**, Fast and efficient VUV/UV emissions from (Ba, La)F₂:Er crystals, *Journal of Luminescence*. 129 (2009) 1594–1597.

[32] **Sh. Kurosawa, T. Yanagida, Yu. Yokota, A. Yoshikawa**, Crystal growth and scintillation properties of fluoride scintillators, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 59 (5) (2012) 2173–2176.

[33] **V.V. Yanovsky, V.M. Reiterov, P.A. Rodnyi**, Effect of gamma-radiation on optical characteristics of barium fluoride scintillation crystals, *Nuclear Physics, B. (Proceedings. Supplements)*. 23A (1991) 347–351.

- [34] R.-Y. Zhu, On quality requirements to the barium fluoride crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A. 340 (3) (1994) 442–457.
- [35] V.V. Vistovskyy, A.V. Zhyshkovych, Ya.M. Chornodolskyy, et al., Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles, Journal of Applied Physics. 114 (2013) 194306.
- [36] Z. Kang, M. Barta, J. Nadler, et al., Synthesis of BaF₂:Ce nanophosphor and epoxy encapsulated transparent nanocomposite, Journal of Luminescence. 131 (10) (2011) 2140–2143.
- [37] L.G. Jacobsohn, K.B. Sprinkle, S.A. Roberts, et al., Fluoride nanoscintillators, Journal of Nanomaterials. 2011 (2011) 523638.
- [38] L.G. Jacobsohn, C.J. Kucera, T.L. James, et al., Preparation and characterization of rare earth doped fluoride nanoparticles, Materials. 3 (2010) 2053–2068.
- [39] P.J. Simpson, R. Tjossem, A.W. Hunt, et al., Superfast timing performance from ZnO scintillators, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A. 505 (1–2) (2003) 82–84.
- [40] C.H. Zang, Y.C. Liu, R. Mu, et al., Optical properties of ZnO nanocrystals embedded in BaF₂ film fabricated by magnetron sputtering, Journal of Physics D: Applied Physics. 40 (2007) 5598–5601.
- [41] S.Kh. Batygov, L.S. Bolyasnikova, E.A. Garibin, et al., BaF₂:Ce³⁺ scintillation ceramics, Doklady Akademii Nauk. 422 (2) (2008) 179–181.
- [42] H. Han, Z. Zhang, X. Weng, et al., Development of a fast radiation detector based on barium fluoride scintillation crystal, The Review of Scientific Instruments. 84 (2013) 073503.
- [43] T.A. de Vol, D.K. Wehe, G.F. Knol, Evaluation of wavelength shifters for spectral separation of barium fluoride emissions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section, A. 348 (1) (1994) 156–162.
- [44] C. Boiano, R. Bassini, A. Pullia, et al., A fast-stretcher for an easy acquisition of the fast component of BaF₂ detectors signals, IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 3 (2004) 1349–1351.
- [45] P.A. Rodnyi, S.B. Mikhrin, A.N. Mishin, A.V. Sidorenko, Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time constants, IEEE Nuclear Science Symposium, Conference Record. 48 (6) (2001) 2340–2343.
- [46] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers, An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides, Proceedings of the Royal Society of London, Ser. A. 315 (1520) (1970) 69–97.

Received 01.02.2019, accepted 05.02.2019.

THE AUTHORS

RODNYI Piotr A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
rodnyi@physics.spbstu.ru

GARIBIN Evgeniy A.

CJS "INCROM"
36-1 Babushkina St., Saint Petersburg, 193171, Russian Federation
e.garibin@incrom.ru

VENEVTSSEV Ivan D.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
Venevtsev.Ivan@gmail.com

DAVYDOV Yuriy I.

Joint Institute for Nuclear Research
6 Joliot-Curie St., Dubna, Moscow region, 141980, Russian Federation
Davydov@jinr.ru