

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИХ МЯГКИМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. Г. Мовшев, Н. К. Суходрев и В. А. Шурыгин

Описана установка для исследования рентгенолюминесценции в мягкой рентгеновской области спектра $1\div 18 \text{ \AA}$ ($h\nu \sim 0.6\div 12 \text{ кэВ}$), собранная на базе монохроматора РСМ-18, и проведено исследование люминесцентных свойств группы люминофоров. Измерен относительный квантовый выход при возбуждении монохроматическим излучением $\lambda=8.3 \text{ \AA}$. Найдено, что наибольшим выходом обладают люминофоры на основе ZnS и $\text{ZnS}=\text{CdS}$; органические люминофоры имеют выход на один—два порядка меньше. Для наиболее эффективных люминофоров оценены абсолютные значения энергетического и квантового выхода по измерению технического выхода люминофорных экранов.

В настоящее время ВУФ область спектра находит все более широкое применение для решения целого ряда физических и технических задач. В этой связи задача разработки и исследования эффективных приемников излучения для этой области спектра продолжает оставаться весьма актуальной. Как известно, в силу целого ряда причин для ВУФ области спектра существует очень мало эффективных приемников излучения. Один из возможных способов регистрации ВУФ излучения состоит в преобразовании («размене») высокоэнергетических квантов этого диапазона длин волн в кванты другой длины волны, обычно видимой или УФ части спектра, для которых техника регистрации развита достаточно хорошо. Большие возможности для такого преобразования излучения представляет «фотонное умножение», суть которого заключается в том, что один квант из ВУФ области спектра преобразуется в несколько квантов видимого излучения [1].

Фотонное умножение в кристаллофосфорах вблизи порога и далее в коротковолновую сторону было исследовано в целом ряде работ (см., например, [2–6]). Эти исследования обычно перекрывали область $200\div 30 \text{ нм}$ ($6\div 20 \text{ эВ}$). С другой стороны, целый ряд люминофоров традиционно используется для регистрации жесткого рентгеновского и γ -излучения и соответственно были изучены люминесцентные свойства этих люминофоров в области короче $1 \text{ \AA}$ ($h\nu > 10 \text{ кэВ}$) [7].

Целью настоящей работы было создание установки и разработка методики измерения выхода люминесценции люминофоров при возбуждении их квантами из области $1\div 18 \text{ \AA}$ ($0.6\div 12 \text{ кэВ}$). Была измерена относительная эффективность группы люминофоров при возбуждении их монохроматическим излучением, исследована спектральная зависимость технического выхода ряда люминофоров в указанной области спектра и оценена абсолютная величина квантового и энергетического выхода некоторых люминофоров.

Установка для измерений выхода люминесценции представлена на рис. 1. Установка собрана на базе рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-18 [8]. Спектрометр представляет собой совокупность источника излучения 1 и монохроматизирующего устройства 2, собранных в общем объеме I. Источником излучения служит водоохлаждаемая разборная рентгеновская трубка со сменными анодами, что позволяет без нарушения вакуума выбирать в качестве анода элементы, характеристические линии которых нужно получить. Постоянство интенсивности излучения во времени обеспечивается электронной стабилизацией анодного тока рентгеновской трубки и электронной стабилизацией высокого напряжения. Стабильность излучения, определяемая по стабильности счета счетчика, поддерживается при этом на уровне $\pm 3\%$.

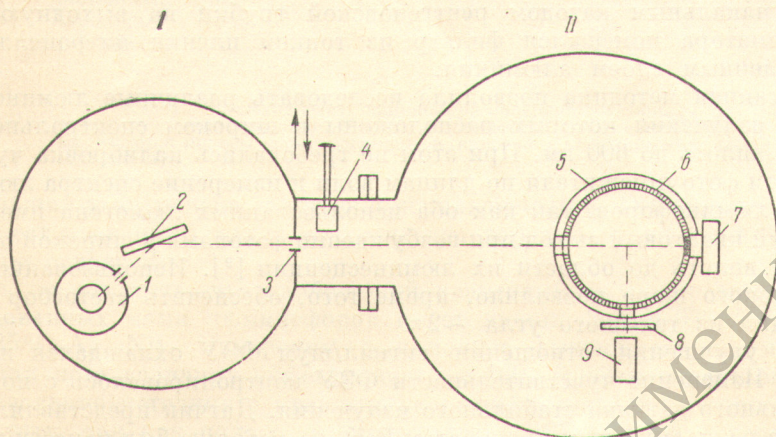


Рис. 1. Схема установки для измерения выхода люминесценции.

1 — источник излучения (рентгеновская трубка), 2 — кристалл слюды, 3 — выходная щель монохроматора, 4 — счетчик, 5 — фотометрический шар, 6 — слой люмогена, 7 — пробка с исследуемым люминофором, 8 — светофильтр, 9 — фотоумножитель.

Монохроматизация излучения источника достигается дифракционным отражением от кристалла слюды. Спектрометр-монокроматор собран по так называемой обращенной схеме Брэгга, в которой выходная щель неподвижна, а сканирование спектра осуществляется поворотом кристалла на соответствующий угол с одновременным поворотом источника на удвоенный угол. При ширине фокуса нити катода на поверхности анода ~ 0.5 мм и ширине выходной щели 2 мм разрешающая сила монохроматора в рабочей области спектра в первом порядке ~ 100 . Для измерений обычно использовались линии характеристического излучения элементов в области $1 \div 18$ Å, потоки излучения в линиях составляют $10^3 \div 10^5$ кв/сек. при контрасте $\sim 20 \div 100$. В некоторых случаях использовался непрерывный спектр тормозного излучения вольфрама.

Рентгеновское излучение на выходе монохроматора регистрировалось с помощью калиброванного проточного пропорционального счетчика с аргон-метановым наполнением (90% Ar, 10% CH₄; $p=1$ атм). Счетчик имеет щелевое окно шириной 1.5 мм, закрываемое вакуумно плотно лавсановой пленкой толщиной 2 мкм. Сигналы от счетчика после усиления регистрировались пересчетной схемой ПП12. Статистическая ошибка счета не превышала 0.5%.

Исследование люминесценции производилось с помощью аппаратуры, расположенной в вакуумном объеме II, вакуумно плотно сочлененном с объемом спектрометра-монокроматора. На оптической оси монохроматора устанавливался фотометрический шар, против входного окна которого помещалась пробка с нанесенным на нее исследуемым люминофором. Внутренняя поверхность шара покрывалась люминофорами: для из-

мерения квантовой эффективности различных люминофоров при возбуждении их излучением одной длины волны — красным люмогеном; для измерения спектрального хода квантового выхода одного и того же люминофора — зеленым люминофором № 2 [9]. Использование зеленого люминофора заметно повышало чувствительность метода, так как его полоса люминесценции приходится на максимум чувствительности фотоприемника. Люминофоры наносились толстым слоем, реабсорбция не учитывалась.

Приемник излучения — фотоумножитель типа ФЭУ-51 — располагался за боковым окном фотометрического шара, перпендикулярно оптической оси прибора и регистрировал свет вторичной люминесценции. При определении относительной эффективности различных люминофоров перед фотоумножителем ставился красный светофильтр, отрезающий свет люминесценции исследуемого люминофора. Для защиты ФЭУ от засветки накальным катодом рентгеновской трубки на выходную щель монохроматора помещался фильтр из тонкой пленки нитроцеллюлозы с напыленным слоем алюминия.

Описанная методика позволила исследовать различные люминофоры, полосы излучения которых расположены в широком спектральном интервале вплоть до 600 нм. При этом не требовались калибровка чувствительности фотоумножителя по длинам волн и измерение спектра люминесценции люминофоров, так как оба использованных люмогена имеют постоянный квантовый выход при возбуждении фотонами в широкой области спектра вплоть до области их люминесценции [9]. Использование фотометрического шара позволило, кроме того, обеспечить светосбор люминесценции из телесного угла $\sim 2\pi$.

Для улучшения отношения сигнал/шум ФЭУ охлаждался жидким азотом. Изменение чувствительности ФЭУ контролировалось с помощью специального датчика стабильного излучения. Датчик представлял собой шайбу с радиоактивным препаратом Fe^{55} , на которую был нанесен тонким слоем контрольный люминофор. ФЭУ работал в токовом режиме. Ток с ФЭУ измерялся с помощью электрометрического усилителя У1-6. Сигнал с ФЭУ составлял величину $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ а, темновой ток $\sim 10^{-11}$ а, ток утечки $\sim 10^{-12}$ а.

Относительные эффективности люминофоров

Относительная квантовая эффективность люминофоров была измерена нами при возбуждении их монохроматическим излучением $\lambda = 8.3 \text{ \AA}$.

Ток через ФЭУ, вызываемый светом вторичной люминесценции красного люмогена, пропорционален

$$I \sim N \eta k \int S(\lambda) b(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где N — кв./сек. — поток рентгеновского излучения, η — фотон/кв. — квантовый выход люминофора, k — фотон/фотон — квантовый выход красного люмогена, $S(\lambda)$ — спектральная чувствительность ФЭУ, $b(\lambda)$ — спектральное распределение люминесценции красного люмогена. Так как квантовый выход и спектр люминесценции красного люмогена в рабочей области неизменен, то по отношению I/N можно было судить об относительной квантовой эффективности люминофоров.

В табл. 1 представлены относительные величины квантового выхода групп исследованных нами люминофоров при возбуждении их излучением с длиной волны $\lambda = 8.32 \text{ \AA}$ (Al K_α). За 100 принят квантовый выход люминофора К-71. Относительная ошибка измерений $\sim 5 \div 10\%$.

Из табл. 1 видно, что наибольшим квантовым выходом обладают люминофоры на основе ZnS . За ними следует группа неорганических люминофоров, имеющих в $3 \div 5$ раз меньший квантовый выход. Самый маленький квантовый выход имеют органические люминофоры. Из них

Таблица 1

Относительная эффективность люминофоров
при возбуждении излучением, $\lambda = 8.3 \text{ \AA}$

Люминофор	Относительный квантовый выход ($\lambda = 8.3 \text{ \AA}$)
K-71 (ZnS-Ag, Ni)	100
ZnS-Tu *	83
Y ₂ O ₃ -Tb	30
K-58 Ca, Mg (SiO ₃) ₂ -Ti	22
Sr ₃ (PO ₄) ₂ -Eu	18
P-420K(CaWO ₄)	17
Антрацен	11
Толан	3.6
Метиловый эфир	2.3
Салицилат натрия	2.2
p-Терфенил	2.0

* Квантовый выход этого люминофора определялся лишь по синей полосе люминесценции. У этого люминофора, кроме синей полосы, имеются полосы люминесценции в красной и инфракрасной частях спектра.

наибольший у антрацена, а широко используемый в ВУФ салицилат натрия имеет квантовый выход почти на два порядка меньше, чем люминофоры на основе ZnS.

Следует отметить, что наибольший квантовый выход из всей группы исследованных нами люминофоров имеет люминофор K-67 (ZnS (65%), CdS (35%)-Ag, Ni). Измерения с помощью вышеописанной методики дали для него величину эффективности ≈ 160 . Однако в данном случае использование методики с красным люмогеном приводит к заниженному результату, так как полоса люминесценции K-67 частично расположена в области, где квантовый выход красного люмогена падает. Оценки, сделанные в приближении нормального закона распределения спектра люминесценции K-67 и падения выхода люмогена, показывают, что занижение составляет $\sim 20\%$ определяемой величины. Таким образом, для люминофора K-67 эффективность в принятых условных единицах составляет величину ≈ 200 .

Зависимость технического выхода люминофоров от энергии возбуждающего излучения

Как известно, величина энергетического выхода люминофоров заметно зависит от способа и энергии возбуждения [10]. Нами была получена зависимость выхода рентгенолюминесценции ряда люминофоров от энергии возбуждающих квантов в области 0.7–10 кэв. В нашем случае измерялась величина так называемого технического выхода люминофорного экрана, так как измерялась величина потока люминесценции по одну сторону от экрана (использовалась так называемая схема «на отражение» см. рис. 3).

Измерения проводились двумя способами: а) с применением фотометрического щара по описанной выше методике, б) непосредственной регистрацией излучения исследуемого люминофора приемником (ФЭУ) (рис. 3). Оба метода дали совпадающие результаты, что, по-видимому, можно рассматривать как косвенное доказательство того факта, что спектр люминесценции исследованных люминофоров не зависит от энергии возбуждающих квантов в указанной области спектра.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости выхода люминесценции для люминофоров K-67 и K-71, характерные для всей группы люминофоров на основе ZnS. Обе кривые в указанной области спектра достигают максимума, от которого как в длинноволновую, так и в коротковолновую сторону наблюдается уменьшение выхода люминесценции.

В исследуемой области спектра у ZnS-люминофоров эффективно идет процесс фотонного умножения и число фотонов люминесценции должно расти приблизительно пропорционально энергии рентгеновского кванта. Это должно было бы обеспечить приблизительно постоянное энергетического выхода люминесценции во всем спектральном интервале. Тот факт, что в действительности наблюдается сложный ход зависимости выхода от энергии рентгеновских квантов, является результатом совокупного действия целого ряда вторичных факторов, приводящих к уменьшению величины выхода на концах исследованного интервала. Прежде

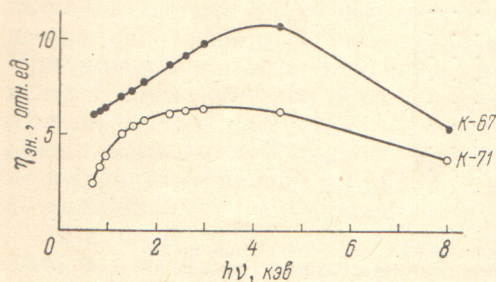


Рис. 2. Зависимость технического выхода люминофоров от энергии возбуждающего излучения.

всего существенно меняется глубина проникновения рентгеновских квантов в глубь слоя люминофора. Эффективная толщина возбужденного слоя в веществе ZnS составляет ≈ 4 мкм при $h\nu = 0.8$ кэВ и ≈ 84 мкм при $h\nu = 8$ кэВ (по уровню 90%-го поглощения). При этом в случае малых толщин увеличивается удельный вклад поверхности, что приводит к увеличению числа безызлучательных рекомбинаций, т. е. к снижению величины энергетического выхода в области малой энергии рентгеновских квантов^[11].

При больших длинах пробега рентгеновского кванта в веществе люминофора начинают эффективно высвечивать более глубокие слои люминофора, что также может приводить к дополнительным потерям регистрируемого света люминесценции. Однако, как показали дополнительные исследования, даже для наиболее коротковолнового возбуждающего излучения $h\nu \approx 6 \div 8$ кэВ отношение потоков люминесценции «на отражение» и «на просвет» составляло ≥ 20 . Таким образом, для всех длин волн возбуждающего излучения наши экраны практически отвечали случаю бесконечно толстых слоев. Следовательно, искажения спектральной зависимости технического выхода, связанные с этим, не превышали $5 \div 7\%$. Эта величина лежала в пределах точности эксперимента и в приводимых результатах не учитывалась.

Нам представляется, что наблюдаемое значительное снижение величины технического выхода на концах исследованного спектрального интервала не может быть объяснено только разницей в глубине проникновения рентгеновского кванта. По-видимому, наиболее существенное различие рентгеновские кванты разной энергии имеют на стадии «размена» и образования электронно-дырочных пар.

Роль различных механизмов в формировании наблюдаемой зависимости технического выхода для экранов с ZnS-люминофорами рассматривается нами в другой работе.

Абсолютные измерения технического выхода люминофоров

Для измерения абсолютной величины технического выхода люминофоров необходимо измерять абсолютные значения потоков энергии возбуждающего излучения и излучения люминесценции.

Для измерения потока возбуждающего рентгеновского излучения использовался калиброванный проточный пропорциональный счетчик, описанный в [12]. Эффективность счетчика данной конструкции, как показано в [13], определяется пропусканием входного окна, поглощением в объеме газа и «мертвым временем» счетчика. Все эти величины были экспериментально определены на нашей установке. Ошибка в измерении пропускания входного окна и поглощения газовым объемом счетчика составила в различных спектральных областях величину $\sim 3 \div 7\%$.

Ошибка в эффективности, связанная с неточным измерением «мертвого времени», не превышала 2% при скоростях счета $\leq 2 \cdot 10^4$ имп./сек. Таким образом, точность измерения потока рентгеновского излучения составила $\sim 5 \div 10\%$.

Измерение лучистого потока люминесценции производилось с помощью калиброванного фотоумножителя ФЭУ-51. Абсолютная спектральная чувствительность фотоумножителя рассчитывалась по измеренным интегральной анодной и относительной спектральной чувствительности ФЭУ. Измерения производились на установке ВНИСИ. Точность калибровки этим методом составляет примерно $\pm 15\%$.

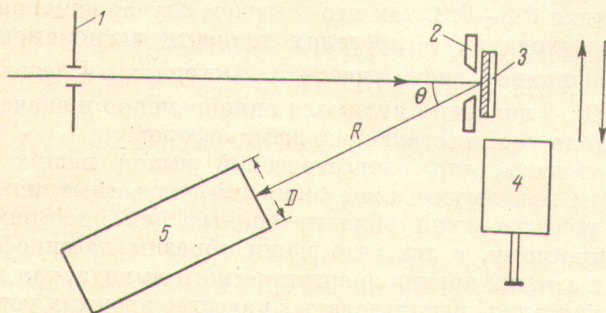


Рис. 3. Схема установки для измерения технического выхода люминофорных экранов.

1 — выходная щель монохроматора, 2 — диафрагма, 3 — подложка с нанесенным на нее люминофором, 4 — счетчик, 5 — фотоумножитель, D — диаметр входного окна фотоумножителя, R — расстояние от люминофора до окна ФЭУ.

Измерения технического выхода люминофорных экранов проводились в камере монохроматора РСМ-18 (объем II, рис. 1); схема расположения элементов установки показана на рис. 3. Пучок рентгеновского излучения определенной длины волны из выходной щели монохроматора 1 проходил через ограничивающую диафрагму 2 и попадал либо на подложку с нанесенным на нее исследуемым люминофором 3, либо на счетчик 4.

Излучение люминофора, нанесенного на непрозрачную подложку, происходит в телесный угол 2π . В условиях эксперимента на ФЭУ 5 попадает лишь часть этого излучения, определяемая взаимным расположением и размерами окна фотоумножителя и площади люминофора. Считая, что излучение люминесценции отвечает закону Ламберта, для нашего случая отношение потока, излучаемого в телесный угол 2π , к потоку, падающему на ФЭУ, с хорошей точностью дается простой формулой (см. обозначения на рис. 3)

$$\xi = \frac{4R^2}{D^2 \cos \theta} \quad (2)$$

Таблица 2
Технический выход люминофорных экранов

Люминофор		K-67 ZnS ⁶⁵ ; CdS ³⁵ : Ag, Ni	K-71 ZnS: Ag, Ni	P-420K CaWO ₄
λ , Å	$h\nu$, кэВ			
8.3	1.49	(7.4 ± 1.8)%	(5.5 ± 1.4)%	(1.1 ± 0.3)%
1.54	8.05	(5.5 ± 1.4)%	(3.9 ± 0.9)%	(1.2 ± 0.3)%

В табл. 2 приведены определенные таким образом значения технического выхода трех люминофоров для двух длин волн возбуждающего излучения $\lambda_1 = 1.54$ Å и $\lambda_2 = 8.3$ Å. Эти точки лежат на спадах кривой рис. 2.

Полученные результаты можно использовать для оценки величины внутреннего энергетического выхода люминофоров. Если известен коэффициент отражения r_{∞} для света люминесценции от экрана с бесконечно-толстым слоем люминофора, то, согласно [14],

$$\eta_{\Sigma} = \eta_T \frac{2}{1 + r_{\infty}}. \quad (3)$$

Измерение коэффициента r_{∞} для наших экранов производилось путем сравнения их отражающей способности с отражающей способностью экрана, покрытого слоем окиси магния. Коэффициент r_{∞} наших экранов оказался порядка $0.8-0.9$, так что в нашем случае измеряемая величина технического выхода η_T в пределах точности эксперимента ($\approx \pm 20\%$) совпадает с величиной энергетического выхода η_{Σ} . Следовательно, приведенные в табл. 2 значения являются одновременно и значениями энергетического выхода соответствующих люминофоров.

Следует отметить, что энергетический выход наших люминофоров даже в области максимума ниже значений, известных из литературных данных для рентгеновской области спектра (см., например, [10]). Это связано, по-видимому, с тем, что наши образцы люминофоров не были оптимальными с точки зрения энергетического выхода, так как в дальнейшем их предполагалось использовать в качестве входных устройств к рентгеновским ЭОП'ам, в связи с чем в состав люминофоров был введен тушитель (Ni) для уменьшения времени послесвечения.

Квантовый выход, отвечающий полученным значениям энергетического выхода люминофоров К-71 и К-67, составил в максимуме величину соответственно 65 и 200. Отсюда видно, что при возбуждении ZnS-люминофоров квантами из мягкой рентгеновской области спектра процесс размножения фотонов идет очень эффективно.

Напротив, как это явствует из табл. 1, у органических люминофоров квантовый выход весьма невысок, процесс фотонного умножения выражен очень слабо, что и определяет их малую эффективность в мягкой рентгеновской области спектра.

Авторы приносят глубокую благодарность Ф. А. Чарной, взявшей на себя труд абсолютной калибровки фотоумножителя, а также В. К. Бардину, оказавшему неоценимую помощь при создании установки.

Литература

- [1] Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лущик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 34, 5, 1966.
- [2] Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина. Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.
- [3] Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик. Опт. и спектр., 18, 453, 1965.
- [4] Б. Н. Горбачев. Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 270, 1966.
- [5] Б. Н. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лущик, Т. И. Савихина. Тр. ИФА АН ЭССР, № 34, 30, 1966.
- [6] Н. Е. Лушик, Ч. Б. Лушик, И. А. Мерилоо, Х. А. Соовик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 34, 49, 1966.
- [7] А. М. Гурвич, Р. В. Катомина. Новости мед. техн., № 1, 47, 1961.
- [8] М. А. Румш, И. А. Карпович, В. Н. Щемелев. ПТЭ, 5, 67, 1960.
- [9] З. Л. Моргенштерн, В. Н. Неуструев, М. И. Эпштейн. Ж. прикл. спектр., № 1, 49, 1965.
- [10] А. М. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров, 75. Изд. «Высшая школа», М., 1971.
- [11] Б. Н. Горбачев. Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 229, 1966; Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 40, 3, 1972.
- [12] А. П. Лукирский, М. А. Румш, Л. А. Смирнов. Опт. и спектр., 9, 505, 1960.
- [13] А. П. Лукирский, О. А. Ершов, И. А. Брытов. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, № 6, 806, 1963.
- [14] A. Bril, H. A. Klasens. Philips Tech. Rev., 15, 63, 1953.