

# Выращивание и люминесцентные свойства лютеций-гадолиниевого граната, активированного ионами $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Pr}^{3+}$

© С.В. Нижанковский<sup>1</sup>, А.Я. Данько<sup>1</sup>, Ю.В. Зоренко<sup>2</sup>,  
В.В. Баранов<sup>1</sup>, Л.А. Гринь<sup>1</sup>, В.Ф. Ткаченко<sup>1</sup>, П.В. Матейченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков, Украина

<sup>2</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
Львов, Украина

E-mail: Danko@isc.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 15 января 2010 г.)

Представлены результаты исследований оптических и люминесцентных свойств кристаллов твердых растворов лютеций-гадолиниевого граната  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ), активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , полученных методом горизонтальной направленной кристаллизации.

Установлено, что введение гадолиния в решетку лютециевого граната приводит к снижению антиузельной люминесценции ( $\text{Lu}_{\text{Al}}$ -центры) в УФ-области спектра и сенсбилизации люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . В противоположность этому в присутствии гадолиния происходит тушение люминесценции  $\text{Pr}^{3+}$ , обусловленное безызлучательной передачей возбуждения от ионов  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Gd}^{3+}$ .

## 1. Введение

Вследствие удачного сочетания высокой плотности, механической прочности, химической стабильности и хороших сцинтилляционных характеристик кристаллы на основе алюминатов и силикатов лютеция находят широкое применение в ядерной физике и медицинской технике, в частности в позитронной эмиссионной томографии, а также в устройствах регистрации и визуализации рентгеновского и  $\gamma$ -излучений [1]. В последнее время получили развитие исследования лютеций-алюминиевого граната ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , для которого используется также общепринятое обозначение LuAG). На основе этого соединения был создан тяжелый сцинтиллятор  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  ( $6.73 \text{ g/cm}^3$ ) со световыходом до 16 000 photon/MeV и временем затухания 60–70 ns и более быстрый сцинтиллятор  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  со световыходом до 24 000 photon/MeV и временем затухания, в 2 раза меньшим ( $\sim 20 \text{ ns}$ ), чем у силикатов лютеция [2]. Дальнейшее улучшение функциональных характеристик сцинтилляторов на основе этих кристаллов существенно ограничивается присутствием в них антиузельных дефектов (АД)  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  (катионы Lu в позициях катионов Al), которые выступают в роли центров собственной люминесценции в УФ-области спектра [3] и центров захвата [4]. Реабсорбция собственного излучения ионами активатора и захват носителей заряда приводит к существенному увеличению вклада медленной компоненты люминесценции и снижению световыхода [3,4].

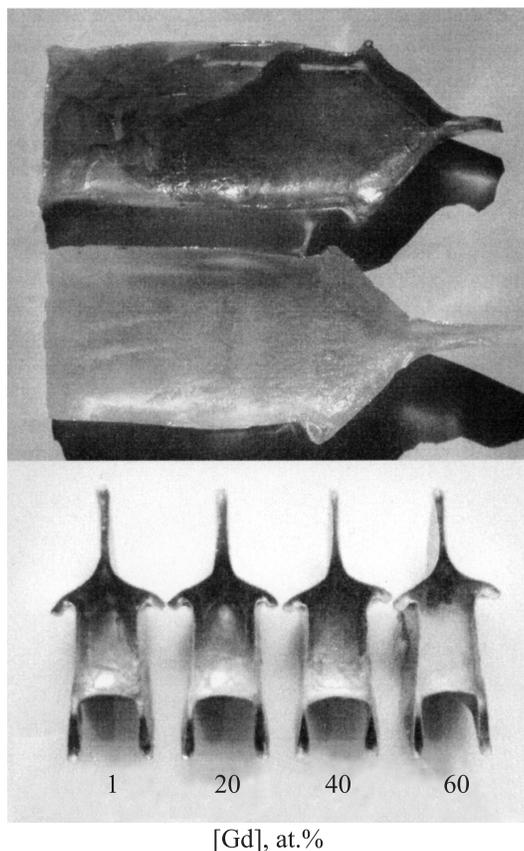
Одним из путей решения этой проблемы может служить поиск более оптимального состава сцинтилляторов на основе кристаллов лютеций-алюминиевого граната. В частности, уменьшение вклада медленных компонентов сцинтилляций было получено для  $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  при модификации состава кри-

сталлов этого граната ионами галлия [5]. В настоящей работе нами были исследованы кристаллы твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . Предпосылкой для модификации состава граната гадолинием послужили ранее полученные результаты [6], согласно которым концентрация антиузельных дефектов существенно зависит от ионного радиуса основного катиона граната и для случая гадолиния принимает наименьшее значение. Основное внимание было обращено на изучение влияния замещения катионов лютеция ионами гадолиния на условия выращивания, а также оптические и люминесцентные свойства этих кристаллов.

## 2. Экспериментальная часть

2.1. Выращивание кристаллов. Для выращивания кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  был использован модифицированный метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) — „газовая“ технология ГНК (ГТ ГНК). В основу этой технологии положено использование защитных восстановительных газовых сред и углеродсодержащих теплоизолирующих материалов вместо вольфрам-молибденовых экранов, что позволило существенно улучшить технологические и экономические показатели метода ГНК [7,8].

В результате проведенных экспериментов были получены кристаллы размером до  $100 \times 35 \times 20 \text{ mm}$  (рис. 1). Выращивание проводили в тонкостенных (0.2–0.3 mm) молибденовых тиглях („лодочке“) со скоростью 1–2 mm/h в защитной атмосфере аргона. В качестве шихты использовали сплавленные в стехиометрическом соотношении порошки оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с чистотой  $\geq 99.99 \text{ wt.}\%$ . Активатор вводили



**Рис. 1.** Кристаллы  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ , выращенные методом ГТ ГНК.

в шихту в виде оксидов  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{CeO}_2$  в количестве 1–2 mol.%.

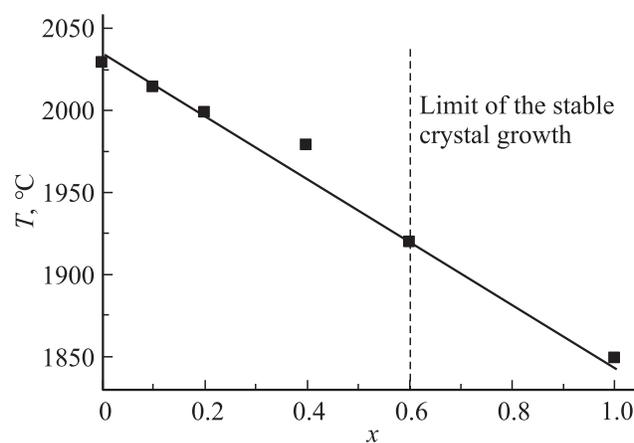
На первом этапе работы было исследовано влияние содержания гадолиния на фазовый состав и структуру кристаллов, а также температуру кристаллизации. Для этого выращивались небольшие кристаллы размерами  $10 \times 10 \times 20\text{--}40 \text{ mm}$ . Рентгеноструктурные исследования фазового состава кристаллов проводились по схеме  $\theta\text{--}2\theta$  на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения  $\text{CoK}\alpha$ . В качестве монохроматора применялся пиролитический графит с отражающей кристаллографической плоскостью (002). Температуру измеряли с помощью инфракрасного пирометра спектрального отношения „Marathon“ (Raytek Corp.). Проведенные эксперименты показали, что методом ГНК могут быть получены кристаллы твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с содержанием гадолиния в исходной шихте до 60 at.% ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) (рис. 1). С ростом содержания гадолиния кристаллы характеризуются изменением окраски от зеленоватой до желто-оранжевой.

Согласно [9], получить кристаллы гадолиний-алюминиевого граната  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  из расплава невозможно. Поэтому одной из причин, не позволяющих вырастить кристаллы твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с большим содержанием гадолиния, может быть нарушение

структурной устойчивости фазы граната и конкурентное образование устойчивой в системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  фазы перовскита  $\text{GdAlO}_3$  [10]. Об этом может свидетельствовать образование в выращенных кристаллах микровключений второй фазы, концентрация которых увеличивалась с ростом содержания гадолиния. Однако проведенный рентгеноструктурный и фазовый анализ кристаллов и включений показал, что даже при содержании гадолиния 60 at.% кристалл представляет собой твердый раствор со структурой граната, а микровключения содержат  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отсюда следует, что в данных условиях выращивания кристаллов из расплава граница структурной устойчивости лютеций-гадолиний-алюминиевого граната не была достигнута и лютеций успешно исполняет роль стабилизатора фазы граната. Поэтому наиболее вероятно, что при высоких концентрациях гадолиния происходит нарушение морфологической устойчивости фронта кристаллизации раствора-расплава.

Температура плавления  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\sim 1830^\circ\text{C}$ ) имеет наименьшее значение среди редкоземельных алюминиевых гранатов  $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , где  $\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$  [10]. Следовательно, при введении гадолиния можно ожидать существенного снижения температуры кристаллизации лютециевого граната. Измерения температуры роста показали, что в исследованном диапазоне содержаний гадолиния в квазибинарной системе  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  инвариантной точки с минимумом температуры кристаллизации не существует и происходит плавное, практически линейное снижение температуры (рис. 2). Причем при содержании гадолиния более 30 at.% температура кристаллизации становится ниже соответствующей величины  $T_{\text{cr}} = 1970^\circ\text{C}$  для иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

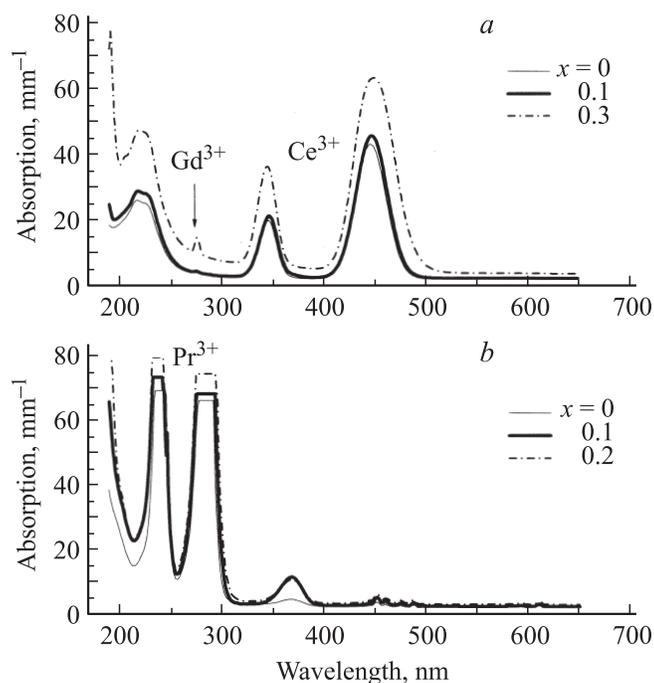
Поскольку ионные радиусы  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  заметно различаются, важным вопросом является степень однородности состава кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и влияние содержания гадолиния на коэффициент распределения активатора  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . С этой целью



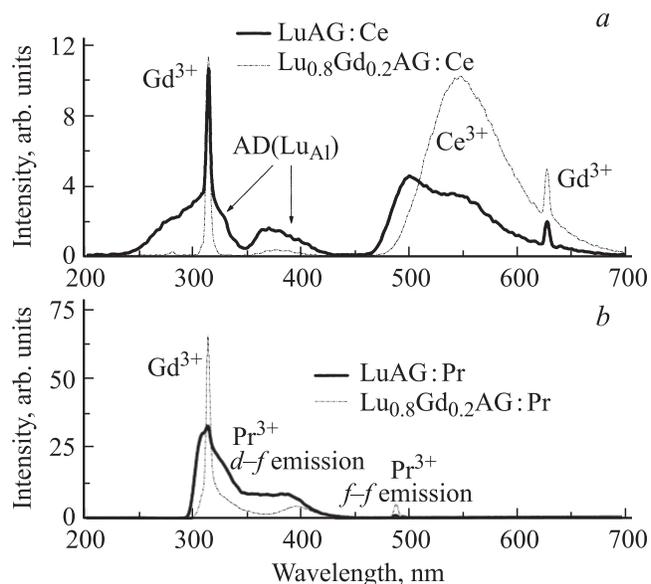
**Рис. 2.** Температура кристаллизации твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

были проведены исследования состава вдоль направления выращивания кристаллов методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LV с системой рентгеновского анализа INCA Energy350 (Oxford Instruments Analytical Ltd.). Анализ распределений компонентов кристалла с помощью уравнений Галливера–Пфанна [11] показал, что коэффициент распределения гадолиния в кристаллах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  достаточно высокий и для концентраций  $0.1 \leq x \leq 0.4$  составляет величину  $\sim 0.8$ . С повышением содержания гадолиния также наблюдается увеличение коэффициентов распределения Ce и Pr в 1.5–2 раза по сравнению с нелегированными кристаллами  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

2.2. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов. На втором этапе работы из полученных кристаллов были изготовлены плоскопараллельные пластины размером  $10 \times 10 \times 1$  мм и исследованы спектры их оптического поглощения и рентгенолюминесценции. Оптическое поглощение было измерено на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-35. Как видно из приведенных на рис. 3, *a* и *b* спектров, введение гадолиния в решетку лютещий-алюминиевого граната в исследованном диапазоне концентраций ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) не приводит к заметным изменениям в положении полос поглощения активатора 222, 346, 447 нм для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и 238, 284, 368, 460 нм для ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в сравнении с кристаллами  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  и  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ . Кроме полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в спектре поглощения кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (рис. 3, *a*)



**Рис. 3.** Спектры оптического поглощения кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (*a*) и  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  (*b*) с различным содержанием гадолиния.



**Рис. 4.** Спектры рентгенолюминесценции кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (*a*) и  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  (*b*). АД – антиузельные дефекты.

также наблюдается узкая полоса поглощения 277 нм ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Наблюдаемое увеличение интенсивности полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  свидетельствует о том, что замещение лутеция более крупным гадолинием приводит к улучшению условий вхождения ионов церия и празеодима в кристалл.

Спектры рентгенолюминесценции кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  были получены при возбуждении излучением с энергией  $E = 30$  кэВ рентгеновской трубки РЕИС-И (Cu-антикатод,  $U = 30$  кВ,  $I = 50$  мкА), фотоприемник ФЭУ-100. Из рис. 4, *a, b* видно, что при модифицировании лютещий-алюминиевого граната ионами гадолиния происходит существенная трансформация спектров люминесценции этих кристаллов. Прежде всего наблюдается снижение интенсивности собственной УФ-люминесценции кристаллов в области 250–450 нм, обусловленной наличием АД  $\text{Lu}_{\text{Al}}$ . Этот результат согласуется с предположением о том, что замещение катионов лутеция ионами гадолиния должно приводить к снижению концентрации АД  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  вследствие увеличения ионного радиуса основного катиона. Однако для кристаллов твердых растворов этот результат не является столь очевидным. В частности, для твердых растворов гранатов кроме количественного уменьшения концентрации АД  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  может также иметь место противоположный эффект взаимного влияния катионов с различным ионным радиусом [6], приводящий к „выдавливанию“ крупными ионами гадолиния части ионов лутеция с меньшим ионным радиусом в „антиузельные“ октаэдрические позиции. Предсказать результирующую величину концентрации АД  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  в этом случае достаточно сложно. Вместе с тем полученные нами результаты могут свидетельствовать

о том, что эффект взаимного влияния в кристаллах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  существенно не проявляется.

Тем не менее причины снижения интенсивности люминесценции антиузельных дефектов в кристаллах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  могут быть сложными и связанными не только с увеличением ионного радиуса остовного катиона и снижением содержания лютеция. Как видно из рис. 4, *a, b* спектры люминесценции кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  характеризуются интенсивной полосой излучения (314 nm) ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Интенсивность этого излучения имеет максимум при концентрации гадолиния  $\sim 1$  at.%. Кроме того, как показал анализ спектров излучения кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с различным содержанием ионов гадолиния, существенное снижение интенсивности собственной люминесценции наблюдается уже при относительно небольшом ( $\sim 10$  at.%) содержании гадолиния. Отсюда следует, что вместе с возможным снижением концентрации АД  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  также происходит тушение люминесценции этих дефектов в результате передачи энергии возбуждения от решетки преимущественно к ионам  $\text{Gd}^{3+}$ . На основании люминесценции кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  (рис. 4, *b*) можно предположить, что ионы гадолиния выступают в роли тушителя  $5f-4d$ -люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в результате безызлучательного переноса энергии с возбужденных состояний ионов  $\text{Pr}^{3+}$  на состояния ионов  $\text{Gd}^{3+}$ .

В отличие от кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  в кристаллах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  наблюдается сенсibilизация люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  излучением ионов гадолиния (рис. 4, *a*). В этих кристаллах также имеет место заметное длинноволновое смещение максимума излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Это смещение в сочетании с уменьшением пропускания в коротковолновой области спектра (рис. 4, *a*) приводит к изменению окраски кристалла  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  от зеленоватой до желто-оранжевой с ростом содержания гадолиния в этих кристаллах от 0 до 60 at.%.

### 3. Заключение

Таким образом, можно утверждать, что ионы гадолиния в кристаллах лютеций-алюминиевого граната являются эффективными центрами излучательной рекомбинации и существенно влияют на люминесцентные характеристики кристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . В частности, в кристаллах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  ионы  $\text{Gd}^{3+}$  являются тушителями  $5f-4d$ -люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , тогда как в кристаллах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  имеет место сенсibilизация люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  люминесценцией ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Кроме того, легирование кристаллов лютеций-алюминиевого граната ионами гадолиния приводит к снижению в них концентрации антиузельных дефектов АД  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  и интенсивности их люминесценции.

### Список литературы

- [1] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Акта, Харьков (2001). 402 с.
- [2] M. Nikl, A. Vedda, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth* **292**, 416 (2006).
- [3] M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Vedda, Yu. Zorenko, K. Nejezchleb. *Phys. Status Solidi A* **202**, 1113 (2005).
- [4] Ю.В. Зоренко, В.И. Горбенко, Г.Б. Стрыганюк, В.Н. Колобанов, Д.А. Спасский, К. Блажек, М. Никл. *Опт. и спектр.* **99**, 6, 957 (2005).
- [5] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J.A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio. *J. Cryst. Growth* **311**, 908 (2009).
- [6] П.П. Феофилов, А.А. Каминский, А.А. Каплянский, Б.З. Малкин, А.И. Рыскин, А.М. Ткачук. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Л. (1978). 192 с.
- [7] А.Я. Дан'ко, N.S. Sidelnikova, G.T. Adonkin. *Functional Mater.* **13**, 462 (2006).
- [8] А.Я. Дан'ко, S.V. Nizhankovsky, V.N. Kanishev. *Functional Mater.* **13**, 426 (2006).
- [9] А.А. Каминский, Л.К. Аминов, В.Л. Ермолаев. *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов*. Наука, М. (1986). 282 с.
- [10] П.А. Арсеньев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров. *Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп*. Наука, М. (1983). 280 с.
- [11] В.Н. Вигдорович, А.Е. Вольпян, Г.М. Курдюмов. *Направленная кристаллизация и физико-химический анализ*. Химия, М. (1976). 200 с.