

06;07

## Люминесцентные и сцинтилляционные характеристики субмикронных порошков $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ и пленок на их основе

© Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перменов,  
А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова

Центральный научно-исследовательский институт химии и механики,  
Москва  
E-mail: boris-zadneprg@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2009 г.

Получены субмикронные порошки  $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  и композиционные пленки на их основе. Определен фазовый и гранулометрический состав порошков. При рентгеновском возбуждении измерены их спектры люминесценции и установлена зависимость интенсивности спектров от содержания активирующей примеси церия. С использованием источников  $\gamma$ -излучения  $^{55}\text{Fe}$  и  $^{241}\text{Am}$  исследованы зависимости сцинтилляционных характеристик пленок от энергии  $\gamma$ -квантов и концентрации активатора. Кратко обсуждаются особенности передачи энергии  $\gamma$ -квантов в среде „частицы тяжелого сцинтиллятора + легкая органическая связка“.

PACS: 78.60.-b, 78.70.-g, 29.40.Mc

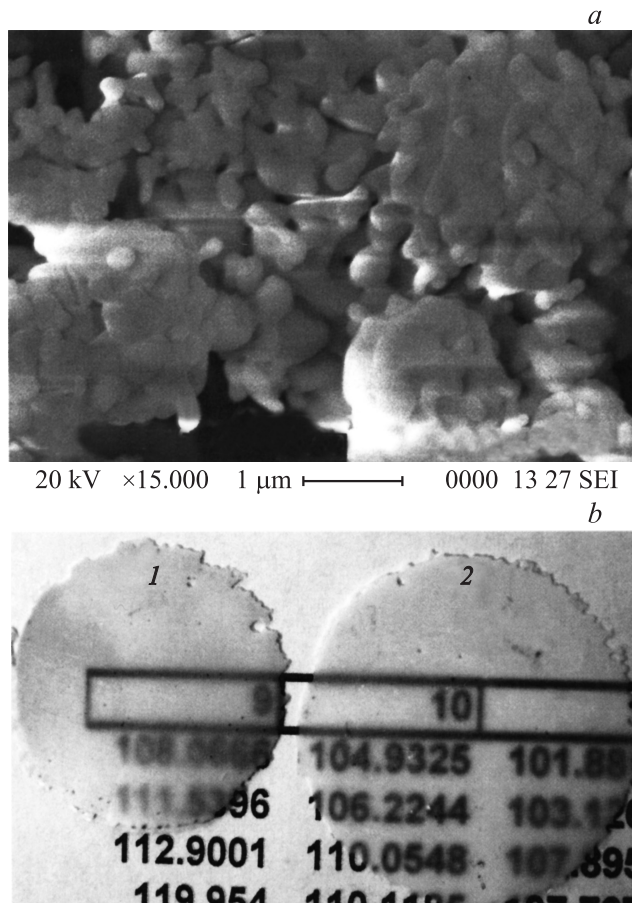
Кристаллический ортоборат лютеция, активированный церием ( $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}$ ), известен как один из наиболее ярких и быстрых сцинтилляторов [1,2]. В последнее время повышенный интерес вызывают субмикронные и наноразмерные кристаллические порошки этого материала, что определяется перспективами создания на их основе сцинтилляционных пленок и композитов. Учитывая это, в настоящей работе приводятся результаты исследования спектров рентгенолюминесценции порошков  $\text{LuVO}_3$  с различным содержанием активирующей примеси церия ( $\text{Ce}^{3+}$ ), а также светового выхода и кинетики сцинтилляций композиционных пленок на основе  $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  и органической связки при воздействии низкоэнергетического  $\gamma$ -излучения.

Синтез промежуточных аморфных продуктов проводили золь-гель методом в водной среде. Исходными реагентами служили оксид люте-

ция ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ), азотная ( $\text{HNO}_3$ ) и борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) кислоты, гексагидрат церия азотнокислого ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Все реактивы марки ОСЧ. Для осаждения в раствор добавляли гидрат аммония ( $\text{NH}_3\text{OH}$ ) до значения  $\text{pH} = 7.0$ . Полученный гель промывали и высушивали в потоке сухого воздуха при температуре  $150\text{--}160^\circ\text{C}$ . Аморфные продукты кристаллизовали при  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 4 h в атмосфере аргона для предотвращения перехода церия  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ . Были синтезированы чистые порошки  $\text{LuBO}_3$  и активированные  $\text{Ce}^{3+}$  в концентрациях 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 4.0 mol.% (рис. 1, *a*). Для приготовления пленок в качестве связующего порошков использовали эпоксидную смолу. Толщины пленок (рис. 1, *b*) составляли от 50 до  $400\ \mu\text{m}$  при концентрации порошков  $\text{LuBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  в связке от 20 до  $50\ \text{mg}/\text{cm}^2$ .

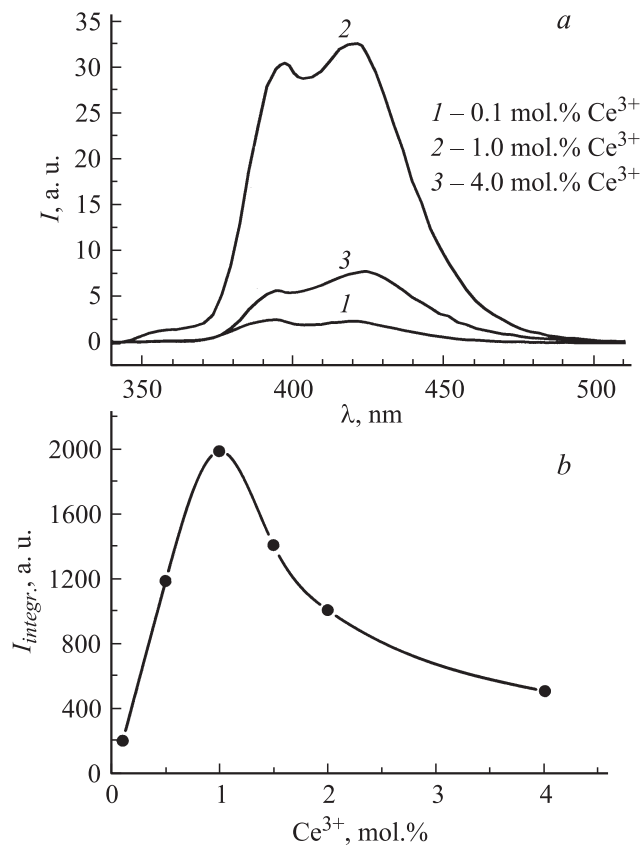
Фазовый состав кристаллических порошков определяли по рентгеновским дифрактограммам (дифрактометр ULTIMA IV, Rigaku). Морфологию и размеры частиц контролировали на сканирующем микроскопе JSM-6390LV, JEOL и лазерном дифракционном анализаторе SALD-2201, Shimadzu. Спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре и возбуждении от источника рентгеновского излучения  $\text{MoK}_\alpha$  с анодным напряжением 30–40 keV. При сцинтилляционных измерениях использовали источники  $\gamma$ -излучения  $^{55}\text{Fe}$  (6 keV) и  $^{241}\text{Am}$  (14.9 и 59 keV) и установку на основе модуля КАМАК QDC2249A с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-143. Для калибровки измерительного тракта по амплитуде в шкале счета фотоэлектронов применяли синий светодиод.

Размеры полученных частиц  $\text{LuBO}_3$  лежат в интервале  $0.3\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ , преимущественной фракцией является  $0.67\ \mu\text{m}$ . Как следует из дифрактограмм, в указанном режиме отжига  $\text{LuBO}_3$  кристаллизуется в фазе, изоструктурной фатериту, с присутствием малых количеств (3–4 wt.%) кальцитоподобной фазы  $\text{LuBO}_3$ . При активации церием содержание этой фазы убывает и в диапазоне концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  свыше 1.0 mol.% фазовый состав порошков становится практически однородным. Данный эффект „стабилизации“ фазы фатерита  $\text{LuBO}_3$  согласуется с фазовой диаграммой ортоборатов редкоземельных элементов (РЗЭ) в координатах „ионный радиус РЗЭ–температура“ [3]. Из диаграммы следует, что изоморфное замещение части катионов  $\text{Lu}^{3+}$  катионами  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющими больший ионный радиус, будет увеличивать средний радиус РЗЭ-катиона в кристаллической решетке и тем самым смещать систему от границы фаз „фатерит–кальцит“ в поле устойчивости фатерита.



**Рис. 1.** Внешний вид частиц порошков  $\text{LuBO}_3$  (*a*) и образцов полученных пленок (*b*).

Спектры люминесценции чистого  $\text{LuBO}_3$  представлены слабой широкой полосой с максимумом при 296 нм. С увеличением содержания церия от 0.1 до 1.0 mol.% эта полоса ослабевает и практически исчезает при концентрациях  $\text{Ce}^{3+}$  более 1.0 mol.%. В спектрах активированных  $\text{Ce}^{3+}$  образцов присутствуют две интенсивные перекрывающиеся



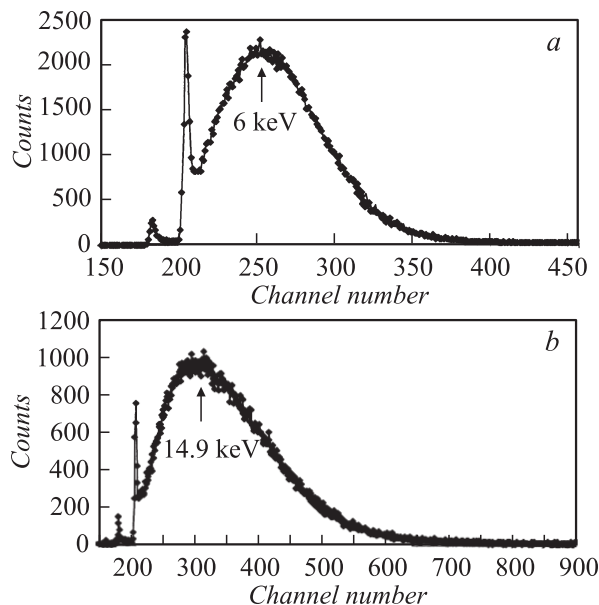
**Рис. 2.** Спектры рентгенолюминесценции порошков LuVO<sub>3</sub> с различным содержанием Ce<sup>3+</sup> (a) и зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации церия (b).

полосы  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (рис. 2, a). Для данных полос с повышением концентрации Ce<sup>3+</sup> от 0.1 до 4.0 mol.% наблюдаются смещение максимумов в область больших длин волн ( $\lambda_{1\text{max}}$  от 388.3 до 391.7 nm,  $\lambda_{2\text{max}}$  от 413.6 до 421.0 nm) и уменьшение относительного вклада коротковолновой полосы. Кроме этого, до содержания церия 1.0 mol.% полоса  $\lambda_1$  имеет малоинтенсивное плечо с максимумом около 360 nm. Интегральная ин-

тенсивность люминесценции в суммарной полосе  $\lambda_1 + \lambda_2$  возрастает до максимального значения при концентрации церия 1.0 mol.% и снижается при дальнейшем увеличении содержания активатора (рис. 2, *b*).

Слабая полоса  $\lambda_{\max} = 296$  nm обусловлена собственной люминесценцией кальцитоподобной фазы  $\text{LuVO}_3$  [4]. Снижение интенсивности этой полосы при активации церием связано с уменьшением содержания указанной фазы. Эмиссия в полосах  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$   $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  определяется излучательными переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ -центрах свечения. Возрастание интенсивности этих полос в интервале до 1.0 mol.%  $\text{Ce}^{3+}$  вызвано увеличением концентрации центров свечения. Причиной снижения эмиссии при дальнейшем увеличении содержания церия наиболее вероятно являются эффекты концентрационного тушения. Причем повышенная интенсивность деградации коротковолновой полосы  $\lambda_1$  свидетельствует о том, что сильнее эффектам тушения подвержена эмиссия при переходах на наиболее глубокий уровень основного терма  ${}^2F$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Корреляция проявления слабо выраженного коротковолнового плеча полосы  $\lambda_1$  с присутствием кальцитоподобной фазы  $\text{LuVO}_3$  позволяет связать его с люминесценцией  $\text{Ce}^{3+}$  в кластерах данной фазы. На это также указывает близкое соответствие максимума плеча (360 nm) положению коротковолновой полосы в спектре эмиссии церия ( $\lambda_{1\max} = 365$ ,  $\lambda_{2\max} = 400$  nm) в изоструктурном кальциту монофазовом  $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  [4].

Типичные амплитудные спектры сцинтилляций, регистрируемые на пленках  $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ , и форма сцинтилляционных импульсов показаны на рис. 3. С увеличением концентрации церия длительность импульсов, оценивавшаяся по их полуширине, возрастает от 25 ns для 0.1–0.5 mol.%  $\text{Ce}^{3+}$  до 40 ns для 1.0 mol.%  $\text{Ce}^{3+}$  и при увеличении содержания активатора более 2.0 mol.% снижается до 20 ns. Для всех концентраций церия выход фотоэлектронов уменьшается с повышением энергии  $\gamma$ -квантов излучения (см. таблицу). Имеется зависимость между выходом сцинтилляций и содержанием активатора в исходном порошке  $\text{LuVO}_3$  (см. таблицу), что коррелирует с зависимостью интенсивности рентгенолюминесценции порошков  $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  от концентрации церия (рис. 2, *a*). Максимальный световой выход зафиксирован для пленок толщиной 200  $\mu\text{m}$  с концентрацией частиц  $\text{LuVO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  40 mg/cm<sup>2</sup>, при содержании 1.0 mol.%  $\text{Ce}^{3+}$ . Оценки квантового выхода для этих пленок с учетом квантовой эффективности используемого ФЭУ (16%) дали значение 6.0 photons/keV.



**Рис. 3.** Амплитудные спектры источников  $^{55}\text{Fe}$  (a) и  $^{241}\text{Am}$  (b), регистрируемые пленкой на основе  $\text{LuBO}_3 : 1.0 \text{ mol.}\% \text{Ce}^{3+}$ , и форма сцинтилляционных импульсов при концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  1.0 (c) и 2.0 mol.% (d).

Характерно, что в амплитудных спектрах  $\gamma$ -источника  $^{241}\text{Am}$  основной пик 59 keV как обособленный нами не наблюдался. Анализируя этот факт, отметим следующее. В диапазоне энергий  $\gamma$ -квантов  $E_\gamma \leq 60 \text{ keV}$  доминирующим типом их взаимодействия с веществами пленки явля-

Выход фотоэлектронов для пленки  $\text{LuBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  в зависимости от энергии  $\gamma$ -квантов и концентрации примеси церия

$E_\gamma$ , keV	Выход фотоэлектронов*, Ph · el/keV		
	0.5 mol.% $\text{Ce}^{3+}$	1.0 mol.% $\text{Ce}^{3+}$	2.0 mol.% $\text{Ce}^{3+}$
6.0	0.88	1.62	0.78
14.9	0.70	1.32	0.59

\* толщина пленки 200  $\mu\text{m}$ , концентрация частиц  $\text{LuBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  40 mg/cm<sup>2</sup>.

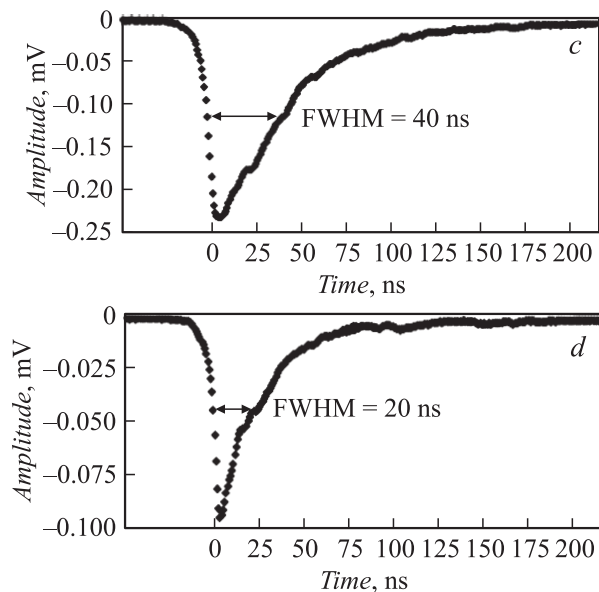


Рис. 3 (продолжение).

ется фотоэффект, сечения которого для  $\text{LuVO}_3$  на несколько порядков выше, чем для эпоксидной связки. При этом потери энергии  $\gamma$ -квантов происходят дискретными порциями ( $\Delta E_i$ ), распределенными по  $N$  частицам сцинтиллятора, и расходуются на ионизацию и сообщение кинетической энергии фотоэлектронам. Профиль потерь  $\Delta E_i = f(N_i)$  имеет начальный участок плавного возрастания, где  $\Delta E_i$  лежат ниже среднего потенциала ионизации вещества сцинтиллятора, т.е.  $\Delta E_i < I_{\text{av}}$  и скачкообразный в конце пробега  $\gamma$ -квантов при  $\Delta E_i \geq I_{\text{av}}$ . Оценки  $I_{\text{av}}$  по методике [5] дают для  $\text{LuVO}_3$  значение 383.6 eV. С возрастанием  $E_\gamma$  величина  $\Delta E_i$  на начальном участке падает, потери энергии распределяются по все большему числу частиц сцинтиллятора, а область  $\Delta E_i \geq I_{\text{av}}$  сдвигается в более глубоко лежащие слои пленки. Расчеты показывают, что при малых энергиях  $\gamma$ -квантов ( $E_\gamma = 5\text{--}7\text{ keV}$ ) потери  $\Delta E_i$  достигают и превосходят значение  $I_{\text{av}}$  уже в первых частицах  $\text{LuVO}_3$ . При  $E_\gamma = 59\text{ keV}$  область  $\Delta E_i \geq I_{\text{av}}$  для указанных выше размеров частиц  $\text{LuVO}_3$  и их концентраций в связке будет лежать за пределами толщин

полученных пленок. Согласно оценкам, основная доля энергетических потерь  $\gamma$ -квантов с энергиями  $E_\gamma > 15 \text{ keV}$  приходится на область  $\Delta E_i < I_{av}$ . Возможная здесь ионизация атомов сцинтиллятора лимитирована малостью порций поглощенной энергии  $\Delta E_i$  и происходит с малоинтенсивным выходом низкоэнергетических фотоэлектронов, не способных к созданию высокой плотности возбуждений центров световой эмиссии. По-видимому, совместное действие указанных факторов обуславливает наблюдавшуюся тенденцию снижения светового выхода сцинтилляций при увеличении энергии  $\gamma$ -квантов и его отсутствие при возбуждении линией  $59 \text{ keV}$  источника  $^{241}\text{Am}$ . Детально особенности взаимодействия гамма- и рентгеновского излучения с тонкими слоями композитов „сцинтиллятор + связка“ будут рассмотрены в отдельной публикации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-13511-офи\_ц.

## Список литературы

- [1] Коржик М.В. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. Минск: Изд-во БГУ, 2003. 263 с.
- [2] Mansuy C., Nedelec J.-M., Mahiou R. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. N 21. P. 3274–3280.
- [3] Levin E.M., Roth R.S., Martin J.B. // Amer. Miner. 1961. V. 46. N 9–10. P. 1030–1055.
- [4] Mansuy C., Tomasella E., Gengembre L. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. N 2. P. 666–669.
- [5] Dalton P., Turner J.E. // Health Physics. 1968. V. 15. N 3. P. 257–262.