

05

Люминесцентные и сцинтилляционные свойства композитов на основе SiO₂ золь-гель матриц и органических сцинтилляторов

© О.Г. Вягин, И.И. Беспалова, А.А. Масалов, О.В. Зеленская,
В.А. Тарасов, Ю.В. Малюкин

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина
E-mail: viagin@isma.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 5 июня 2014 г.

Получены люминесцентные композиты на основе матриц SiO₂, синтезированных золь-гель методом, и органических сцинтилляторов PPO и o-POPOP, исследованы их оптические, люминесцентные и сцинтилляционные характеристики. Показано, что композиты имеют интенсивный сигнал фотолюминесценции, обладают наносекундными временами затухания, имеют прозрачность в области 400–700 nm не менее 70%. Величина абсолютного световыхода при возбуждении альфа-излучением с энергией 5.46 MeV составила 4400–5100 photon/MeV, амплитудное разрешение лежит в диапазоне 27–32%.

Сцинтилляционные монокристаллы уже давно применяются в качестве детекторов ионизирующего излучения в приборах медицинской диагностики, инспекционных таможенных системах, дозиметрических и спектрометрических устройствах [1]. Однако процесс выращивания монокристаллов технологически сложен, требует дорогостоящего роторного оборудования и чистого сырья, что в конечном счете определяет высокую стоимость продукта.

В настоящее время различными научными группами выполняется поиск новых люминесцентных и сцинтилляционных материалов, которые в ряде областей могут заменить традиционные монокристаллы [2–4]. Одними из перспективных являются композиты на основе нанопористых ксерогелей диоксида кремния SiO₂. Синтез таких ксерогелей осуществляется при помощи золь-гель метода, поэтому их также называют золь-гель стекла или золь-гель матрицы [5]. Золь-гель матрицы дешевы в изготовлении, не требуют дополнительной

механической обработки (шлифовки, полировки), можно достаточно легко варьировать размер и форму конечного изделия. Одновременно с этим золь-гель матрицы обладают широким диапазоном прозрачности, имеют высокую механическую прочность, химически стабильны. Введение в поры матриц различных органических люминофоров или неорганических наночастиц позволяет получать композитные люминесцентные материалы с заданными свойствами [6]. Также необходимо отметить, что фотостабильность органических люминофоров в ксерогелях выше, чем в растворах или полимерных матрицах [7]. В данной работе приведены результаты исследования люминесцентных и сцинтилляционных свойств композитов на основе SiO_2 золь-гель матриц и органических сцинтилляторов 2,5-дифенилоксазол (PPO) и 1,2-бис-(5-фенил-оксазол-2-ил)-бензол (o-POPOP).

Матрицы синтезировались по следующей методике. К 3.15 ml метанола добавляли 3.75 ml тетраметоксисилана и перемешивали в течение 5 min, затем к смеси приливали 4.5 ml дистиллированной воды и перемешивали еще 5 min, для ускорения реакции гидролиза добавляли 0.525 ml раствора соляной кислоты. Полученную смесь выливали в пластиковые чашки Петри размером 35×10 mm и выдерживали 24 h при комнатной температуре до образования геля, потом гель высушивали при температуре 45°C в течение 120 h. Затем проводился поэтапный отжиг высушенных образцов при температурах 250, 500 и 750°C , с выдержкой 60 min при каждой температуре. Полученные образцы представляли собой прозрачные бесцветные диски диаметром 20 mm и высотой 1 mm.

По данным рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии матрицы имеют аморфную структуру и состоят из плотноупакованных сферических частиц со средним размером 35 nm. Определенные по методу гидростатического взвешивания [8] значения плотности и пористости матриц составили 1.40 g/cm^3 и 54 vol.% соответственно. Величина микротвердости полученных матриц в среднем составила 170 kg/mm^2 , что практически в 2 раза выше значений, приведенных другими авторами [9].

Введение органических сцинтилляторов осуществлялось путем пропитки матриц. Для этого готовили 2 серии растворов PPO и o-POPOP в толуоле с концентрациями 0.1, 1 и 10 mass%, выдерживали матрицы в растворах в течение 2, 24 и 48 h, затем образцы высушивали при 50°C до постоянства массы. Экспериментально было установлено,

что наиболее интенсивный люминесцентный сигнал имеют матрицы с содержанием активатора порядка 4 mass%. Далее представлены результаты исследований 2 образцов с наилучшими характеристиками.

Спектры оптического пропускания измерялись с помощью спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Германия). Спектры люминесценции регистрировались автоматическим спектрофлуориметром на базе решеточного монохроматора. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением He–Cd-лазера с длиной волны 325 nm. Измерения кривых затухания люминесценции проводились с использованием пикосекундного спектрофлуориметра FluoTime 200 (PicoQuant, Германия), в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 330 nm, аппаратная функция установки составляла 0.5 ns.

На рис. 1 представлены спектры оптического пропускания, спектры люминесценции, а также кинетика затухания люминесценции полученных композитов. Из рис. 1, *a* (кривая 1) видно, что неактивированная матрица прозрачна в диапазоне 250–700 nm, край фундаментального поглощения лежит в области 200 nm, пропускание на длине волны 450 nm составляет 85%. Введение активаторов приводит к длинноволновому смещению края пропускания матриц SiO₂:PPO и SiO₂:o-POPOP до 370 nm и 420 nm соответственно, а также к снижению уровня пропускания до 75% (кривые 2, 3). Спектры люминесценции матриц характеризуются интенсивными широкими бесструктурными полосами, с максимумами при 415 nm для SiO₂:PPO и 485 nm для SiO₂:o-POPOP (рис. 1, *b*). Необходимо отметить, что и спектры пропускания, и спектры люминесценции органических сцинтилляторов в золь-гель матрице по сравнению со спектрами в толуоле смещены в длинноволновую область примерно на 30 nm (батохромный сдвиг). Подобный эффект для таких композитных материалов наблюдался и ранее, он связан с изменением микроокружения молекул люминофоров, сорбированных в порах [10,11]. Кривые затухания фотолюминесценции композитов хорошо аппроксимируются суммой 2 экспонент, времена затухания составляют единицы наносекунд (рис. 1, *c*, см. таблицу). Возможно, что отклонение кривых от моноэкспоненциального закона связано с концентрационным тушением люминесценции, однако подтверждение этого предположения требует более детальных исследований.

Спектры амплитуд импульсов измерялись с использованием спектрометрического тракта, включающего: предварительный усилитель

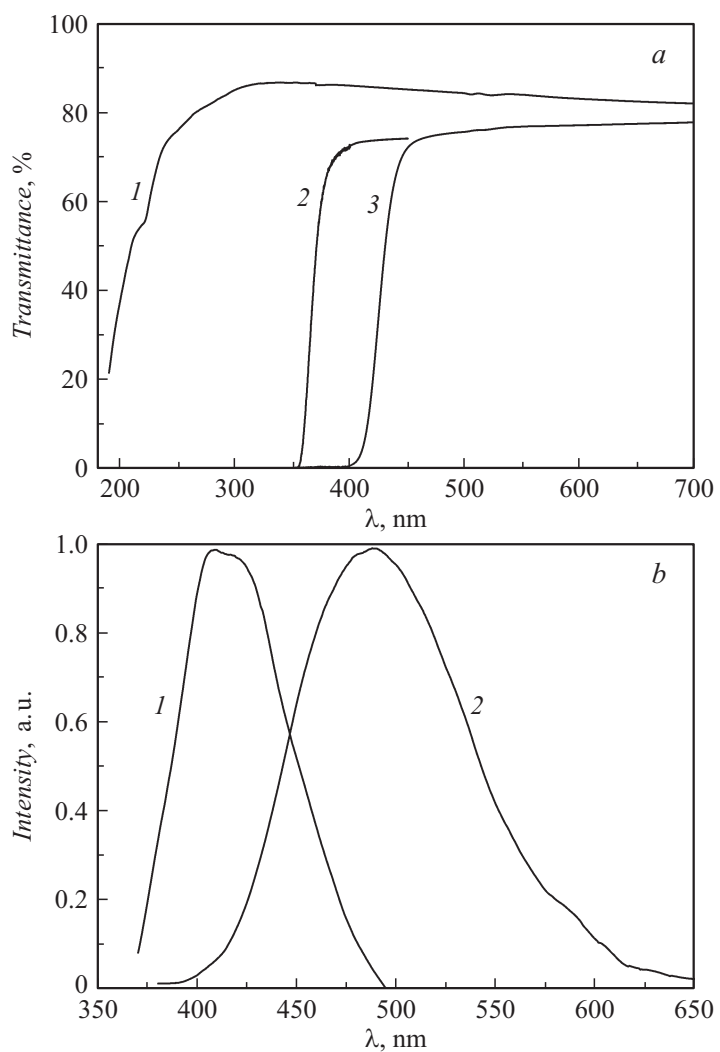


Рис. 1. *a* — спектры оптического пропускания: 1 — SiO₂-матрица, 2 — SiO₂:PPO, 3 — SiO₂:o-POPOP. *b* — спектры люминесценции ($\lambda_{exc} = 325$ nm): 1 — SiO₂:PPO, 2 — SiO₂:o-POPOP. *c* — кривые затухания фотолюминесценции ($\lambda_{exc} = 330$ nm): 1 — SiO₂:PPO, 2 — SiO₂:o-POPOP, 3 — IRF.

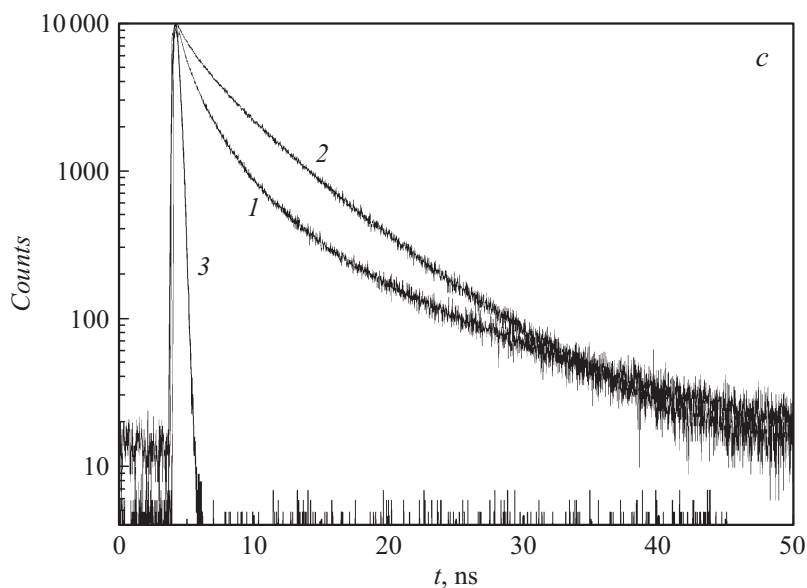


Рис. 1 (продолжение).

Характеристики полученных композитов

Sample	λ_{trans} , nm	λ_{em} , nm	t_1, t_2 , ns	R , %	N_{ph} , photon/MeV
SiO ₂ :PPO	370	415	2.1, 8.2	32	4400
SiO ₂ :o-POPOP	420	485	2.2, 6.1	27	5100

Примечание. λ_{trans} — край оптического пропускания, λ_{em} — максимум спектра люминесценции, t_1, t_2 — времена затухания фотолюминесценции, R — амплитудное разрешение, N_{ph} — абсолютный световыход.

БУС2-94, спектрометрический усилитель БУИ-3К, многоканальный амплитудный анализатор АМА-03-Ф (Тензор, Россия). В качестве фотоприемника использовался ФЭУ R1307 (Hamamatsu, Япония); возбуждение сцинтилляций осуществлялось альфа-частицами с энергией 5.46 MeV от радионуклидного источника ²³⁸Pu.

На рис. 2 приведены спектры амплитуд импульсов композитов, полученные при возбуждении альфа-излучением. Видно, что спектры

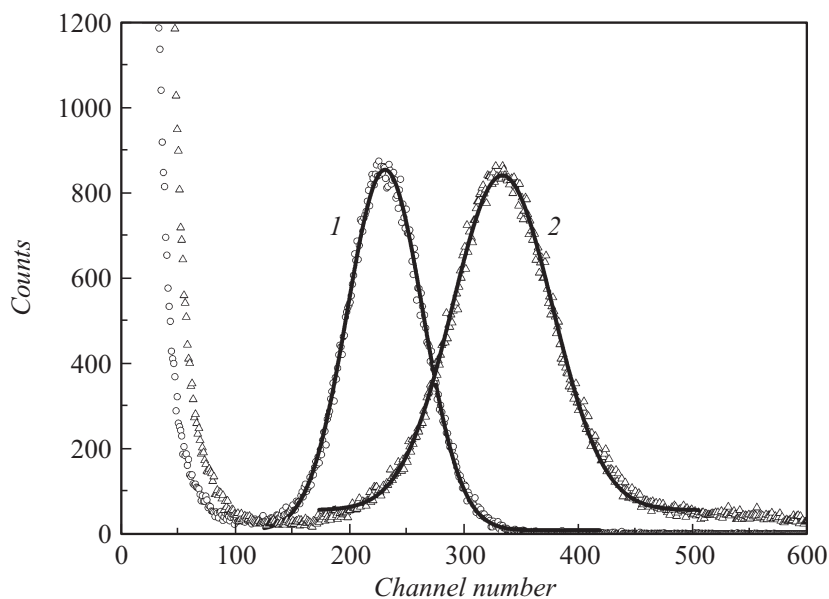


Рис. 2. Амплитудные спектры исследуемых композитов при возбуждении альфа-частицами, $E_\alpha = 5.46$ MeV. Круги и треугольники — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация функцией Гаусса. 1 — $\text{SiO}_2:\text{PPO}$, 2 — $\text{SiO}_2:\text{o-POPOR}$.

имеют симметричную форму и хорошо описываются функцией Гаусса. Амплитудное разрешение R составило 27% для $\text{SiO}_2:\text{PPO}$ и 32% для $\text{SiO}_2:\text{o-POPOR}$ (см. таблицу). Из полученных амплитудных спектров была определена основная характеристика сцинтиллятора — абсолютный световыход (АСВ) — количество возникших в сцинтилляции фотонов при поглощении энергии 1 MeV. Число фотонов сцинтилляции N_{ph} связано с числом фотоэлектронов N_{phe} , собранных на первом диноде ФЭУ, следующим соотношением [12]:

$$N_{ph} = \frac{N_{phe}}{\tau k_1 k_2}, \quad (1)$$

где τ — коэффициент светосбора (доля света, попавшего из сцинтиллятора на фотокатод ФЭУ), k_1 — коэффициент согласования

спектров люминесценции и чувствительности ФЭУ, k_2 — чувствительность фотокатода ФЭУ (photoelectron/quant). Число фотоэлектронов можно определить, как $N_{phe} = 2.36^2 / [(R^2 - R_{sc}^2)E]$, где E — энергия регистрируемого излучения, которой соответствует пик в амплитудном спектре, R — амплитудное разрешения пика, R_{sc} — собственное (внутреннее) разрешение сцинтиллятора [12]. Исходя из этого, абсолютный световой выход можно рассчитать по формуле

$$N_{ph} = \frac{5.57}{E(R^2 - R_{sc}^2)\tau k_1 k_2}. \quad (2)$$

Собственное разрешение композитов R_{sc} было определено по методу нейтральных оптических фильтров [13], k_1 — по измеренным спектрам люминесценции и спектральным данным ФЭУ, k_2 — по паспортным данным ФЭУ. Коэффициент светособирания τ определялся путем моделирования методом Монте-Карло случайных траекторий лучей от точек возникновения сцинтилляций до их потери или попадания на фотоприемник [14]. Отношение попавших на фотоприемник числа лучей к числу всех испущенных дает средний коэффициент светособирания. Исходными параметрами при моделировании являлись оптические характеристики композитов (показатель поглощения в области спектра люминесценции, коэффициенты преломления и отражения), а также условия эксперимента (отсутствие отражателя, отсутствие оптического контакта образца с фотоприемником, глубина пробега альфа-частиц). В результате полученное значение τ для обоих образцов составило 0.14. Это позволило оценить абсолютный световой выход композитов как 4400 photon/MeV для $\text{SiO}_2:\text{PPO}$ и 5100 photon/MeV для $\text{SiO}_2:\text{o-POPOP}$ (см. таблицу).

Таким образом, полученные композитные сцинтилляторы имеют высокий сигнал фотолюминесценции, относительно высокую прозрачность в видимом диапазоне, обладают наносекундными временами затухания. Несмотря на интенсивную фотолюминесценцию, световой выход образцов ниже, чем у большинства неорганических монокристаллов (15 000–60 000 photon/MeV) [1], однако он сравним со световыходом коммерческого пластмассового сцинтиллятора на основе поливинилтолуола BC-416 фирмы Saint-Gobain (6000–7000 photon/MeV) [15]. Скорее всего, невысокий световой выход обусловлен существованием в матрицах различных каналов безызлучательной релаксации высокоэнергетических возбуждений. Установление природы тушения радио-

люминесценции в таких композитных материалах позволит в дальнейшем провести оптимизацию технологии синтеза с целью улучшения сцинтилляционных параметров. Также область применения полученных композитов может быть расширена путем введения ионов, имеющих высокие сечения захвата тепловых нейтронов, таких как Gd, B, Li, Cd, что позволит использовать их в качестве нейтронных детекторов.

Список литературы

- [1] *Shionoya S., Yen W.H., Yamamoto H.* // Phosphor Handbook, 2nd ed. Boca Raton. CRC Press, 2006. Part III. Ch. 7. P. 637.
- [2] *Mc Kigney E., Del Sesto R., Jacobsohn L., Santi P., Muenchausen R., Ott K., Mc Cleskey T., Bennett B., Smith J., Cooke D.* // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A. 2007. V. 579. P. 15.
- [3] *Wang C.L., Goub L., Zaleski J., Friesel D.L.* // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A. 2010. V. 622. P. 186.
- [4] *Letant S.E., Wang T-F.* // NanoLett. 2006. V. 6. N 12. P. 2870.
- [5] *Thomas J., Ellison E.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 89–90. P. 195.
- [6] *Nikl M., Solovieva N., Apperson K., Birch D., Voloshinovskii A.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 101 914.
- [7] *Ганина И.И., Велихов Ю.Н., Клочков В.К., Малюкин Ю.В.* // Наноструктурное материаловедение. 2009. № 1. С. 19.
- [8] *Blank T.A., Ganina I.I., Malyukin Yu.V., Eksperiandova L.P.* // Func. Mat. 2009. V. 16. N 4. P. 517.
- [9] *Lam K.S., Zhu X-L., Lo D.* // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 1151.
- [10] *Bezkravnaya O.N., Pritula I.M., Maslov V.V., Puzikov V.M., Kolybayeva M.I., Kosinova A.V., Gurkalenko Yu.A., Lopin A.V.* // Func. Mat. 2010. V. 17. N 4. P. 433.
- [11] *Kuznetsova R.T., Savenkova N.S., Mayer G.V., Arabei S.M., Pavich T.A., Solovyov K.N.* // J. Appl. Spectrosc. 2007. V. 74. N 4. P. 485.
- [12] *Sysoeva E., Tarasov V., Zelenskaya O.* // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A. 2002. V. 486. P. 67.
- [13] *Grinyov B.V., Ryzhikov V.D., Sidletskiy O.Ts., Onyshchenko G.M., Galkin S.N., Ivanov A.I., Tarasov V.A., Zelenskaya O.V., Kurtsev D.A., Piven L.A., Zenya I.M.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010. V. 57. N 3. P. 1236.
- [14] *Tarasov V.A., Kilimchuk I.V., Vyday Yu.T.* // Func. Mat. 2010. V. 17. N 1. P. 100.
- [15] Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc. Organic Scintillation Materials Brochure. 2014. P. 13.