

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Gd_2O_2S , ЛЕГИРОВАННОГО Pr, Tb, Eu

© 2012 г. Е. И. Горохова*, канд. техн. наук; Г. В. Ананьева*; В. А. Демиденко*, канд. хим. наук; С. Б. Еронько*; Е. А. Орещенко*; О. А. Христинич*; П. А. Родный**, доктор физ.-мат. наук

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИИ «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург

E-mail: E.Gorokhova@rambler.ru

Исследованы структурные, оптические, спектрально-кинетические характеристики керамик на основе оксисульфида гадолиния $Gd_2O_2S:RE$ ($RE = Pr, Tb, Eu$), полученных методом одноосного горячего прессования. Показано влияние состава и условий горячего прессования на параметры решетки Gd_2O_2S и формирование преимущественной ориентировки зерен по плоскости пинакоида (001). Все керамики обладают высокой для анизотропного материала прозрачностью (порядка 40% при толщине 1,65 мм) в области собственного излучения. Интегральная интенсивность рентгенолюминесценции (относительно CsI:Tl) для керамик $Gd_2O_2S:Pr,Ce$, $Gd_2O_2S:Tb(Ce)$ и $Gd_2O_2S:Eu$ составляет 50, 160 (120) и 200% соответственно, а постоянная времени затухания – 3,2, 600–700 и 450 мкс соответственно.

Ключевые слова: оксисульфид гадолиния, одноосное горячее прессование, сцинтилляционная оптическая керамика.

Коды OCIS: 160.2540, 160.4760

Поступила в редакцию 10.06.2011

Высокая плотность ($7,34 \text{ г/см}^3$), относительно малая ширина запрещенной зоны (4,3 эВ), соответствие требованиям по поглощению в широком диапазоне энергий делают перспективным использование в современных приборах рентгеновской медицинской техники оксисульфида гадолиния (Gd_2O_2S) в качестве матрицы для получения сцинтилляционного материала. Легирование этой матрицы ионами с переменной валентностью $Eu^{+2,+3}$, $Tb^{+3,+4}$, $Pr^{+3,+4}$, обладающими большим сечением захвата ($>10^{-14} \text{ см}^2$), обеспечивает высокую конверсионную эффективность люминофоров, а также позволяет варьировать спектральный состав и время затухания излучения. Порошкообразные люминофоры на основе Gd_2O_2S , легированные этими элементами, давно и широко используются для регистрации рентгеновского, ультрафиолетового (УФ) и электронного излучений, что объясняет достаточно глубокую изученность их характеристик. Иная ситуация складывается с исследованиями монокристаллических и оптических поликристаллических – керамических сцинтилляционных

материалов. Информация о первых практически отсутствует ввиду проблем получения монокристаллов Gd_2O_2S . Что касается керамических материалов, то на сегодняшний день наиболее подробно исследованы сцинтилляционные характеристики керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$, которая активно используется в последние годы в детекторах компьютерных томографов [1].

В настоящей работе представлен обзор данных, полученных на основании рентгеноструктурного анализа, изучения микроструктуры, прозрачности и при исследовании спектрально-кинетических характеристик керамик $Gd_2O_2S:RE$ ($RE = Pr, Tb, Eu$) [2–4].

Методика эксперимента

Процесс одноосного горячего прессования (ГП) образцов осуществлялся в вакуумных высокотемпературных печах. В работе использовались исходные порошки с размером зерна 3–7 мкм, характерное изображение которых представлено на рис. 1а. Концентрация активаци-

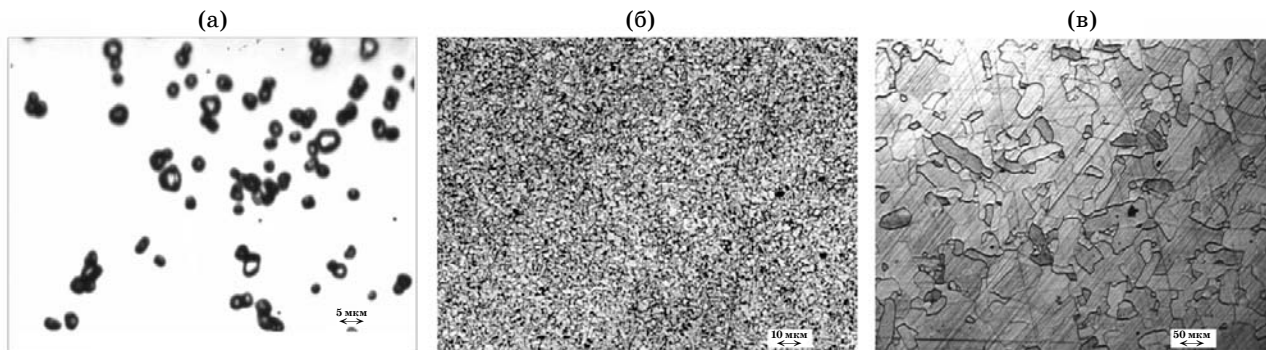


Рис. 1. Микрофотографии исходного порошка (а) и микроструктуры керамических образцов, изготовленных без (б) и с легкоплавкой добавкой LiF (в).

торов (Pr^{+3} , Tb^{+3} , Eu^{+3}) колебалась в пределах 0,08–1,0 мас%, Ce^{3+} составляла 0,002 мас%. Поскольку $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ – тугоплавкое соединение ($T_{\text{пл}} \approx 2250$ °C), для достижения высокой плотности и прозрачности керамики процесс прессования проводился в присутствии легкоплавкой фторсодержащей добавки, которая одновременно выполняет функцию поставщика иона F^- , необходимого для получения требуемых люминесцентных свойств материала. В настоящих экспериментах с этой целью использовался LiF, в отличие от более широко распространенной добавки Li_2GeF_6 , применяемой в мировой практике при производстве керамики $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce}$.

Содержание иона фтора в керамических образцах варьировалось в пределах 0,01–0,06 мас%. Исследования проводились на образцах до и после термообработки в атмосфере воздуха. Определения параметров решетки и степени текстурированности керамики выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с медным анодом и никелевым фильтром с регистрацией рентгеновских отражений на ленте самописца. Для нахождения параметров кристаллической ячейки была выбрана система кристаллографических плоскостей (205), (312) – для порошков и (205) и (212) – для керамики с большими углами отражения 2θ (104,12° и 110,52°). Погрешность составляла $\pm 0,001$ Å. Для контроля текстуры, т. е. преимущественной ориентации кристаллографических плоскостей, в керамических образцах проводился расчет текстурного фактора по однозначно идентифицированным линиям отражения от плоскостей (001), (102), (103), (110), (101) путем сопоставления интенсивностей этих линий от исследуемого тексту-

рированного образца со стандартными данными для этого материала, взятыми из картотеки ICPDS.

Микроструктура керамики оценивалась с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Р-312, для чего поверхность образцов подвергалась травлению в парах кипящей соляной кислоты.

Измерение полного пропускания керамических образцов в области 0,3–0,8 мкм проведено на спектрофотометре *Hitachi-330*, снабженном приставкой с интегрирующей сферой. Спектры возбуждения регистрировались на длинах волн 513, 545 и 625 нм. Спектральный состав излучения исследовался при возбуждении ультрафиолетом (от ксеноновой лампы) и при рентгеновском возбуждении (анодное напряжение 45 кВ).

Кинетика затухания изучалась на установке, где для возбуждения использовалась трубка с анодным напряжением 45 кВ, а сигнал рентгенолюминесценции (РЛ) регистрировался фотоэлектронным умножителем с охлаждаемым катодом. Длительность рентгеновского импульса, формируемая механическим затвором, составила 2 с, при этом длительность фронтов рентгеновского импульса – менее 0,5 мс. При облучении в проходящем свете с использованием фиксированной диафрагмы диаметром 8 мм эта же установка позволяет проводить оценку световыхода путем сравнения интенсивности РЛ исследуемого образца и эталона.

Результаты и обсуждение

В процессе горячего прессования керамики $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ происходят изменения плотности,

характера микроструктуры и размера зерна. Масштаб этих изменений определяется присутствием жидкофазной добавки (ЖД) LiF. Наличие ЖД обеспечивает достижение относительной плотности керамики более 0,99, т. е. практически рентгеноструктурной плотности Gd_2O_2S . В отсутствие таковой максимальная степень уплотнения составляет около 0,93, а размер зерна керамики, полученной без ЖД, незначительно превышает размер частиц исходного порошка (рис. 1б). При использовании ЖД изменение плотности образцов на различных стадиях ГП сопровождается изменением характера микроструктуры. Если на первых стадиях процесса при нагреве и термостатировании форма зерен в образцах преимущественно округлая с размером не более 10 мкм, то на последней стадии при одновременном воздействии высоких температур и давлений размер зерна увеличивается в 10–20 раз по сравнению с размером частиц исходного порошка. Кроме того, в керамических образцах появляются области двойникования и полосы скольжения. Микроструктура такой керамики представлена удлинённой, изометричной или смешанной формой зерен, которая во многом определяется предысторией исходного порошкового люминофора (рис. 1в).

Характер формирования микроструктуры с соответствующим изменением плотности образцов предполагает значительный вклад в процесс уплотнения керамики жидкофазных механизмов. В частности, образование жидкой фазы, заполняющей поры, обеспечивает перегруппировку частиц и последующий процесс растворения–осаждения. В целом, включение в процесс уплотнения жидкофазных механизмов, обеспечиваемых присутствием LiF, облегчает скольжение по границам зерен и интенсифицирует массоперенос за счет диффузии и рекристаллизационных процессов. Появление в микроструктуре образцов двойников и линий скольжения демонстрирует включение механизмов пластической деформации на конечной стадии процесса высокотемпературной деформации.

О существенных структурных изменениях, возникающих в Gd_2O_2S -керамиках различного состава вследствие высокотемпературной деформации, свидетельствуют данные измерений параметров кристаллической решетки в сравнении с таковыми для исходных порошков (рис. 2). Как видно, значимое увеличение параметра “с” наблюдается для всех Gd_2O_2S -

керамик. К наибольшему расширению решетки в этом направлении приводит высокотемпературная деформация легированного оксисульфида гадолиния. Причем определяющую роль в этом процессе, вероятно, играет ЖД и, в частности, ион фтора, поскольку ион лития имеет существенно меньший ионный радиус (0,133 и 0,0068 нм соответственно). Как показало исследование, увеличение параметра “с” зависит от содержания иона фтора в большей степени, нежели от концентрации активаторов. Можно предположить, что наблюдаемое расширение решетки обусловлено нахождением иона фтора в междоузлиях, так как находясь в узлах анионной подрешетки, он не мог бы вызывать подобные структурные изменения. Радиус F^- сопоставим с ионным радиусом кислорода (0,136 нм) и меньше ионного радиуса серы (0,186 нм).

Использование ЖД в процессе уплотнения порошков оксисульфида гадолиния приводит к образованию характерной текстуры – преимущественной ориентации зерен по плоскости пинакоида (001), которая достигает значимой величины ($\approx 0,5$) на последней стадии ГП.

Поскольку Gd_2O_2S обладает гексагональной структурой вюртцита и характеризуется значительной разницей в показателях преломления ($\Delta n \approx 0,1$), формирование преимущественной ориентации зерен по плоскости пинакоида, совпадающей с направлением оптической оси,

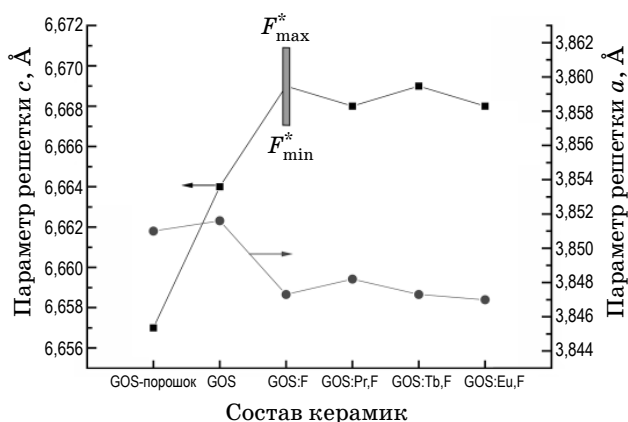


Рис. 2. Параметры решетки порошкообразного и керамического оксисульфида гадолиния (GOS). F^*_{max} и F^*_{min} – значения параметра “с” при максимальной и минимальной концентрации иона фтора в керамике.

Характеристики \ Керамики	Gd ₂ O ₂ S:Pr,Ce	Gd ₂ O ₂ S:Tb/Tb,Ce	Gd ₂ O ₂ S:GOS:Eu
λ_{max} , нм	513	545	625
Интенсивность РЛ, % (относительно CsI:Tl)	40–60	160/ 110–120	180–200
Время затухания, мкс	3,2	600–700	400–450
Послесвечение, % (через 500 мс)	0,001–0,002	0,007–0,02*/0,001–0,005*	≥ 0,2
Полное пропускание, % (на λ_{max} при толщине образца 1,6 мм)	40	40	43

Примечание. * разброс значений определяется содержанием активатора Tb.

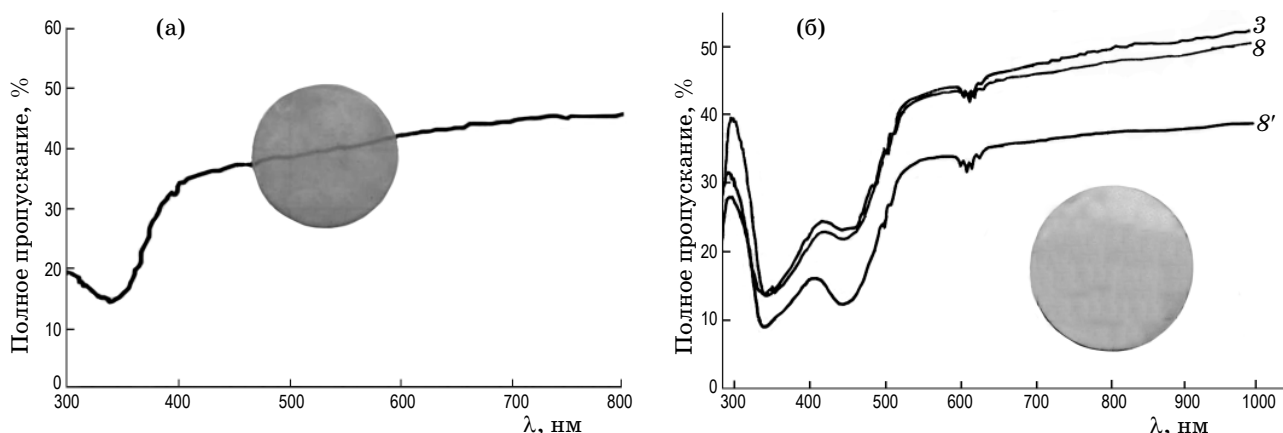


Рис. 3. Спектры полного пропускания и фотографии образцов керамик Gd₂O₂S:Eu (а) и Gd₂O₂S:Pr,Ce (б), демонстрирующие из прозрачность. Толщина образцов: а и б (кривые 3 и 8) – 1,65 мм, б (кривая 8') – 3,0 мм.

существенно облегчает получение прозрачного поликристаллического материала. Поэтому при использовании высококачественных исходных порошков, выпускаемых фирмами LWB (Германия) и Гиредмет (Россия), были получены все три разновидности керамик Gd₂O₂S:RE, которые характеризуются относительно высокой по сравнению с известными зарубежными аналогами прозрачностью в оптическом диапазоне, в том числе в области максимума длины волны РЛ (таблица). В качестве примера на рис. 3 представлены спектры полного пропускания керамических образцов после термической обработки на воздухе, которая является известным и широко используемым приемом снижения концентрации дефектов керамики, позволяющим значительно улучшить люминесцентные и кинетические

параметры материала [5]. Рис. 3а иллюстрирует характерный спектр пропускания образца Gd₂O₂S:Eu-керамики толщиной 1,65 мм. На рис. 3б приведены спектры образцов Gd₂O₂S:Pr,Ce-керамик, полученных из различных партий люминофоров, толщиной 1,65 мм (кривые 3 и 8) и 3,0 мм (кривая 8'). Наблюдаемые полосы поглощения в областях 450–500 и 600–630 нм обусловлены переходами ³H_j → ³P_j, ¹J₆ и ³H_j → ¹D₂ Pr³⁺. Широкая полоса поглощения в области 460 нм связана с переходом 4f5d Ce³⁺.

Спектры возбуждения Gd₂O₂S-керамик до и после термообработки (рис. 4) содержат три типа полос, характерных для оксисульфидных люминофоров, легированных аналогичными примесями. Широкая полоса с максимумом в области 260–280 нм – полоса поглощения

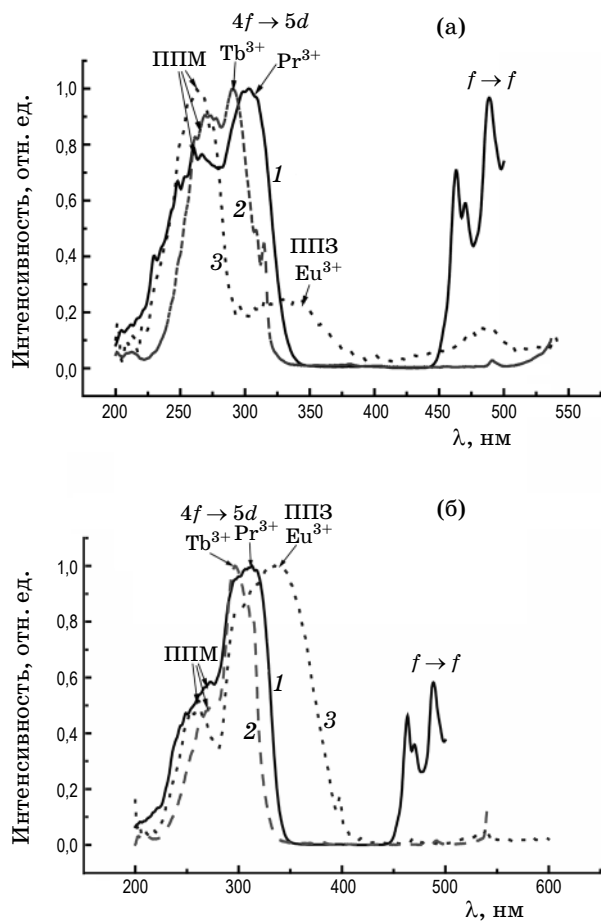


Рис. 4. Спектры возбуждения керамик $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ (1, $\lambda_{\text{пер}} = 513$ нм), $Gd_2O_2S:Tb$ (2, $\lambda_{\text{пер}} = 545$ нм), $Gd_2O_2S:Eu$ (3, $\lambda_{\text{пер}} = 625$ нм) до (а) и после (б) термической обработки. ППМ $4f \rightarrow 5d$ и ППЗ, соответствующие разрешенным переходам $Pr^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$; $f \rightarrow f$ – полосы, соответствующие запрещенным переходам между $4f$ -уровнями $Pr^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$.

матрицы (ППМ). Две другие широкие полосы с максимумами в области 290–300 нм и 340 нм связаны с разрешенным переходом $4f \rightarrow 5d$ Pr^{3+} и Tb^{3+} и с полосой переноса заряда (ППЗ) Eu^{3+} соответственно. Ряд относительно слабых узких полос в каждом спектре обусловлен запрещенными переходами $f-f$. После термообработки в спектрах возбуждения керамик (рис. 4б) значительно увеличивается интенсивность полосы $4f5d$ и ППЗ. Наблюдается существенное их уширение с появлением дополнительной структуры на крыльях этих полос в виде линий с λ_{max} в области 300–315 нм, связанных с переходами ${}^8S_0 \rightarrow {}^6P_j$ на уровнях Gd^{3+} . Более подробную информацию о по-

явлении дополнительных полос в спектрах рассматриваемых керамик при изменениях условий возбуждения и атмосферы, в которой осуществляется термообработка, можно найти в цитированных работах авторского коллектива.

Спектры РЛ керамик после термической обработки, которая приводит к пропорциональному росту интенсивности всех полос, показаны на рис. 5. В характере спектров порошкообразных люминофоров и керамических образцов нет принципиальных отличий. Спектр $Gd_2O_2S:Pr$ -керамики (рис. 5а) характеризуется набором полос различной интенсивности, обусловленных внутриконтинуальными переходами ${}^3P_j, {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_j$. Зеленая полоса излучения с $\lambda_{\text{max}} = 513$ нм (переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$) доминирует почти при любом возбуждении, что характерно для Pr^{3+} в матрице Gd_2O_2S . Присутствие в керамике примеси Се приводит к снижению ее интенсивности.

Спектр $Gd_2O_2S:Tb$ -керамик представлен набором полос, простирающихся от 380 до 630 нм (рис. 5б). Эти полосы приписываются внутриконтинуальным переходам f^8-f^8 в ионах Tb^{3+} . Исходными излучательными состояниями служат уровни 5D_3 и 5D_4 , а конечным состоянием – уровни 7F_j терма. Зеленая полоса с максимумом 545 нм (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) характеризуется наибольшей интенсивностью. В группе полос, относящихся к переходам с верхнего возбужденного состояния 5D_3 , самая интенсивная полоса 417 нм (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$). Интенсивность полос ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ уменьшается при увеличении концентрации Tb до 1,0 мас% и при введении Се.

Спектры $Gd_2O_2S:Eu$ -керамики содержат полосы, обусловленные переходами с уровней ${}^5D_2, {}^5D_1, {}^5D_0$ на уровни основного мультиплета 7F_j (рис. 5в). Максимальную интенсивность в спектре имеет красная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 625$ нм (электро-дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). При увеличении концентрации европия до 1,0 мас% в спектре наблюдаются снижение интенсивности зеленых полос 513 и 539 нм (переходы ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ и ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ соответственно) и значительное увеличение доли красной полосы, что, как и для $Gd_2O_2S:Tb$ -керамики, является следствием кросс-релаксационного взаимодействия между ионами активатора (Eu^{3+} или Tb^{3+}) [6]. Кроме того, с ростом концентрации активатора происходит увеличение интегральной интенсивности люминесценции керамики на 5–10%.

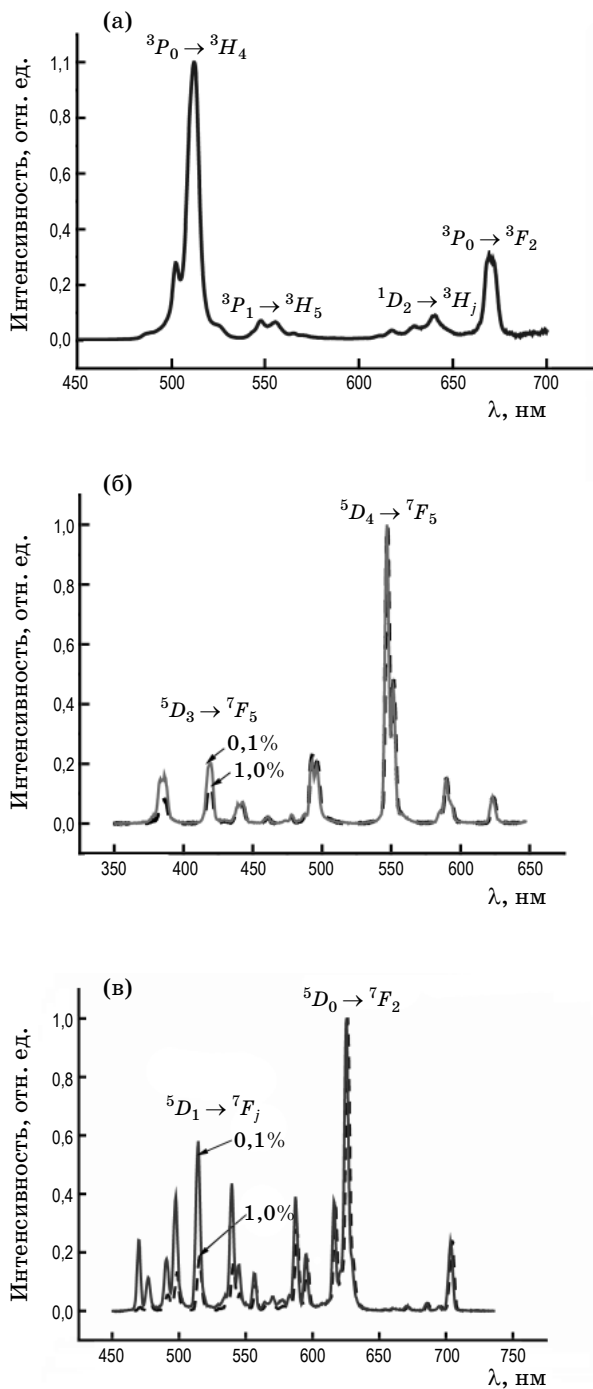


Рис. 5. Спектры РЛ керамик $Gd_2O_2S:Pr$ (а), $Gd_2O_2S:Tb$ (б), $Gd_2O_2S:Eu$ (в).

Как показали данные исследования, для керамик $Gd_2O_2S:Tb$ и $Gd_2O_2S:Eu$ существует зависимость спектрального состава излучения не только от концентрации активатора, но и от энергии возбуждения: тушение коротковолновой серии линий наблюдается при переходе от УФ к рентгеновскому возбуждению. Подобные явления характерны для порошкообразных оксисульфидных люминофоров.

На рис. 6 приведены кривые кинетики затухания керамических образцов до и после термической обработки. Все кинетические кривые отражают наличие двух механизмов – экспоненциального затухания и собственно послесвечения. Определяющим фактором появления послесвечения является качество исходного порошкового люминофора, обусловленное различиями в способах его синтеза, вносящими существенные коррективы в биографию собственных и примесных дефектов решетки, в ее стехиометрический состав, в окислительно-восстановительное состояние матрицы. В литературе по оксисульфидным люминофорам неоднократно упоминается об особой роли собственных точечных дефектов в уменьшении энергетической эффективности этого материала. Как показали исследования авторов статьи термостимулированной люминесценции Gd_2O_2S -керамик, наблюдается четкая корреляция между интенсивностью послесвечения и концентрацией центров захвата [2–4]. Показано (рис. 6б), что термообработка на воздухе

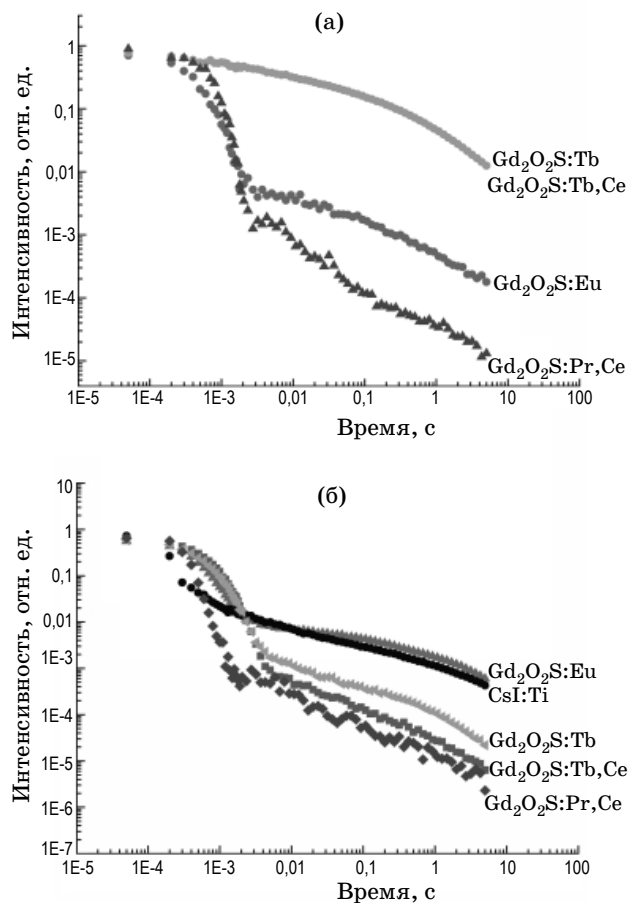


Рис. 6. Кинетика затухания керамических образцов до (а) и после термообработки (б).

керамик $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ и $Gd_2O_2S:Tb$ приводит к значительному уменьшению их послесвечения. Однако необходимый для практического использования уровень наблюдается только при наличии в керамике примеси церия. В целом, достигнутый уровень послесвечения соизмерим с лучшими мировыми образцами керамик $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ [1].

Термообработка в воздушной атмосфере керамики $Gd_2O_2S:Eu$ приводит к увеличению интенсивности послесвечения по сравнению с таковой для исходного образца, что кардинально отличается от характера изменений, происходящих в аналогичных условиях с керамиками $Gd_2O_2S:Pr$ и $Gd_2O_2S:Tb$, и обусловлено участием в акте люминесценции разрешенного перехода, связанного с переносом заряда. Тем не менее, приведенные данные по уровню послесвечения $Gd_2O_2S:Eu$ -керамики подобны таковым для порошкообразного аналога. Кроме того, как следует из рис. 6б, уровень послесвечения в диапазоне более 1–3 мс керамики $Gd_2O_2S:Eu$ близок к таковому для широко используемого в различных приборах монокристаллического сцинтиллятора $CsI:Tl$.

Заключение

По совокупности сцинтилляционных характеристик, представленных в таблице, рассматриваемые в статье керамики на основе Gd_2O_2S не уступают известным зарубежным аналогам, таким как $Gd_2O_2S:Pr,Ce$, выпускаемым фирмами *Hitachi Medical Corporation* и *Siemens* и, в отличие от последних, обладают высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра. Кроме того, керамики $Gd_2O_2S:Tb$ и $Gd_2O_2S:Eu$ имеют преимущества в более высокой интенсивности РЛ по сравнению с $CsI:Tl$.

Основное назначение $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ -керамики – медицинская компьютерная томография. Сцинтилляционные оптические керамики $Gd_2O_2S:Tb,Ce$ и $Gd_2O_2S:Eu$ перспективны для применения в радиографии, в интегрирующих устройствах, таких как приборы с зарядовой связью, в детекторах с кремниевыми индикаторными панелями, в детектирующих системах установок по таможенному контролю багажа, а также в различных оптоэлектронных устройствах.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosner W., Ostertag M., Jermann F.* Properties and applications of gadolinium oxysulfide based ceramic scintillators // *Electrochemical Society Proc.* 1999. V. 98–24. P. 187–194.
2. *Горохова Е.И., Демиденко В.А., Еронько С.Б., Михрин С.Б., Родный П.А., Христич О.А.* Спектрально-кинетические характеристики излучения $Gd_2O_2S:Tb(Ce)$ керамик // *Оптический журнал.* 2005. Т. 72. № 1. С. 63–67.
3. *Горохова Е.И., Демиденко В.А., Еронько С.Б., Михрин С.Б., Родный П.А., Христич О.А.* Спектрально-кинетические характеристики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ -керамик // *Оптический журнал.* 2006. Т. 73. № 2. С. 71–79.
4. *Горохова Е.И., Демиденко В.А., Еронько С.Б., Родный П.А., Михрин С.Б., Орещенко Е.А.* Люминесцентные и сцинтилляционные свойства оптической керамики $Gd_2O_2S:Eu$ // *Оптический журнал.* 2010. Т. 77. № 1. С. 65–75.
5. *Nakamura R., Yamada N., Ishii M.* Effect of halogen ions on the X-Ray characteristics of $Gd_2O_2S:Pr$ ceramic Scintillators // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. 6923–6925.
6. *Luminescence. From Theory to Applications/ Ed. by Ronda C.* WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KGaa, 2008. P. 277.