

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.3:536.413:539.26

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$ -КЕРАМИК

© 2005 г. Е. И. Горохова*, канд. техн. наук; В. А. Демиденко*, канд. хим. наук; С. Б. Еронько*,
С. Б. Михрин**, канд. физ.-мат. наук; П. А. Родный**, доктор физ.-мат. наук; О. А. Христич*

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

E-mail: Demidenko@pop.convey.ru

** Санкт-Петербургский технологический университет, Санкт-Петербург

Исследовано влияние примесного иона F^- на спектрально-кинетические параметры и термостимулированную люминесценцию $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$ - и Gd_2O_2S -керамик. Установлена взаимосвязь полос поглощения и возбуждения в области 330–380 нм с центрами захвата, ответственными за термопик при 310–360 К. Показано, что прозрачная керамика $Gd_2O_2S-Tb, Ce(F)$ характеризуется быстрым затуханием рентгенолюминесценции (I/I_0 менее 0,004% через 500 мс).

Коды OCIS: 160.4760.

Поступила в редакцию 28.06.2004.

В публикациях, посвященных исследованию свойств керамических сцинтилляторов Gd_2O_2S-Pr, Ce , отмечается существенное влияние примесного иона F^- , вводимого в виде фторсодержащей легкоплавкой добавки, на интенсивность люминесценции и послесвечение керамики вследствие уменьшения концентрации глубоких ловушек, дающих термопик в области 270 К [1, 2]. Более того, авторами цитируемых работ установлен оптимальный диапазон концентрации иона F^- для увеличения интенсивности люминесценции и снижения послесвечения, который составляет 0,01–0,015 вес.%. При указанном содержании ион фтора осуществляет зарядовую компенсацию отрицательно заряженных дефектов решетки.

В процессе исследований термолюминесцентных характеристик керамических образцов Gd_2O_2S-Tb в области температур выше 300 К (после УФ облучения) было установлено, что присутствие примеси фтора в оптимальном количестве, определяемом содержанием активатора Tb, существенно снижает концентрацию глубоких ловушек, ответственных за термопики в области 350–400 К [3]. В работе [4] взаимосвязь концентрации указанных ловушек с содержанием активатора была подтверждена.

В настоящей работе мы попытались выяснить влияние иона F^- , вводимого в виде легкоплавкой фторсодержащей примеси в исходный порошок перед процессом одноосного горячего прессования, на люминесцентные характеристики керамики $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$, а также и, прежде всего, на свойства собственно керамическо-

го Gd_2O_2S . С этой целью по методу одноосного горячего прессования в вакууме были изготовлены керамические образцы из порошкообразного Gd_2O_2S без легкоплавкой примеси и с ее добавлением. Концентрация фтора в последнем случае составляла ~0,06 вес.%. Аналогичное содержание иона F^- было и в керамиках, легированных тербием и церием. Концентрации Tb и Ce составляли 0,08 и 0,002 вес.% соответственно. Исследования проводились на образцах до и после их термической обработки на воздухе. Измерение полного пропускания керамики осуществлялось на приборе Hitachi-330, снабженном приставкой с интегрирующей сферой. Спектральный состав излучения исследовался при УФ возбуждении (от ксеноновой лампы) и при рентгеновском возбуждении (анодное напряжение 45 кВ). Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) образцов изучалась после их рентгеновского облучения при 100 К. Скорость нагрева составляла 0,7 К/с.

Для измерения интенсивности послесвечения использовался ФЭУ с охлаждаемым катодом. Источником рентгеновского излучения являлась трубка с анодным напряжением 42 кВ. Отсечка рентгеновского пучка производилась специальным затвором с быстродействием не хуже 1 мс.

Спектр полного пропускания до и после термообработки фторсодержащей керамики, которую в дальнейшем будем обозначать Gd_2O_2S-F , приведен на рис. 1. Как видно, керамика обладает достаточно высоким коэффициентом пропускания в видимой области спектра в отличие от керамики Gd_2O_2S ,

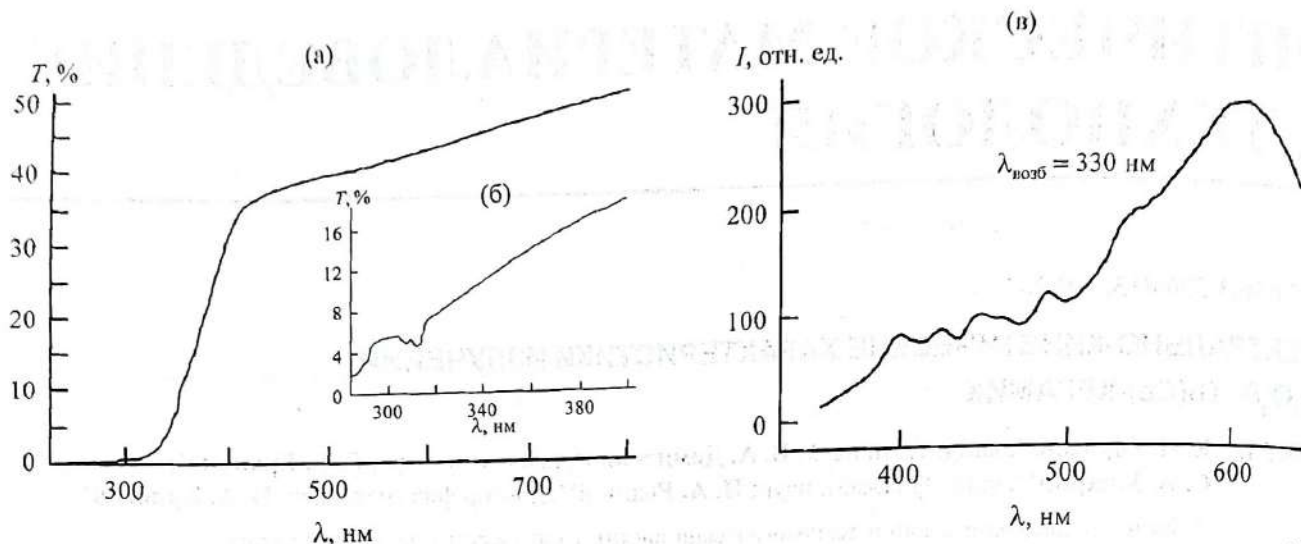


Рис. 1. Спектры полного пропускания (а, б) и люминесценции (в) керамики Gd_2O_2S-F . а, в – до термообработки; б – после термообработки. Толщина образца 1,6 мм.

которая вообще непрозрачна. После термической обработки Gd_2O_2S-F (рис. 1б), во-первых, значительно уменьшается поглощение в области 330 нм, т. е. наблюдается тот же эффект, который мы отмечали для керамики $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$ в [4]. Во-вторых, у термообработанного образца проявляется характерная структура полос поглощения в области 304–314 нм, обусловленная $f-f$ -переходами Gd^{3+} .

Для идентификации поглощения в области 330 нм был измерен спектр люминесценции при возбуждении $\lambda_{max} = 330$ нм. Как видно из рис. 1в, УФ возбуждение выявляет некий центр, ответственный за широкополосную люминесценцию с максимумом в области 612 нм. После термообработки цвет свечения изменяется от оранжево-красного до желто-оранжевого.

В работе [4] в спектре возбуждения Gd_2O_2S-Tb -керамики нами была выявлена слабая широкая полоса в области 340–380 нм, которая обнаруживалась только при $\lambda_{per} = 588$ нм на нетермообработанных образцах. Для выяснения природы этой полосы были проведены аналогичные измерения спектров возбуждения для керамик Gd_2O_2S и Gd_2O_2S-F . На

рис. 2 приведены спектры возбуждения всех трех керамик, которые, разумеется, различаются своей интенсивностью. В наиболее коротковолновой области характер спектров достаточно сходен, за исключением полосы $\lambda_{max} = 290$ нм керамики Gd_2O_2S-Tb , обусловленной возбуждением в $4f-5d$ -полосу Tb^{3+} . Везде присутствует широкая полоса возбуждения матрицы с $\lambda_{max} = 265-275$ нм. Кроме того, наблюдается широкая полоса в области 300–320 нм, которая у Gd_2O_2S-Tb -керамики проявляется в некотором уширении правого крыла $4f-5d$ -полосы Tb (при $\lambda_{per} = 588$ нм). Относительно природы этой полосы (300–320 нм) можно полагать, что она связана с возбуждением $f-f$ -переходов Gd^{3+} . Наложение линий Gd^{3+} , проявившееся в появлении у нелегированного порошка Gd_2O_2S полосы поглощения в области около 320 нм, отмечалось в работе [5]. Несколько необычный характер этой полосы в нашем случае, точнее ее полуширина и отсутствие структурированности спектра, может быть связан с регистрацией спектра на длине волны 580 нм. При $\lambda_{per} = 545$ нм в спектре возбуждения Gd_2O_2S-Tb -ке-

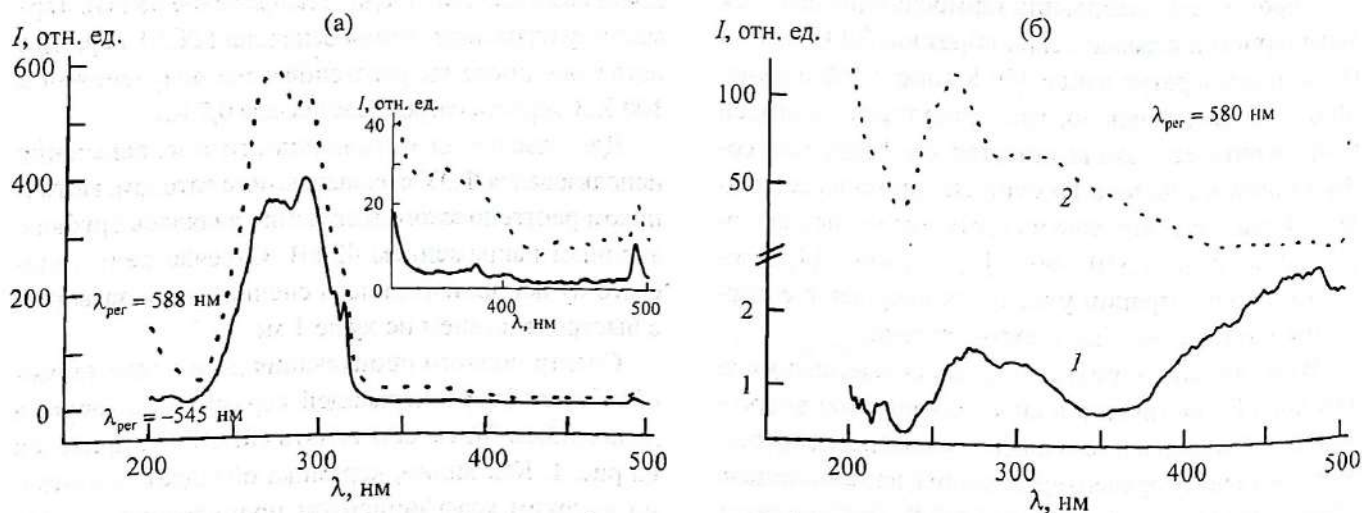


Рис. 2. Спектры возбуждения керамических образцов: а – $Gd_2O_2S-Tb(F)$; б – Gd_2O_2S (1), Gd_2O_2S-F (2).

рамики эти линии четко разрешаются. Не исключается также и влияние дефектов кристаллической решетки, образовавшихся в процессе горячего прессования Gd_2O_2S . После термической обработки керамики структура линий Gd^{3+} разрешается, что прослеживается в появлении характерных полос поглощения в спектре пропускания (рис. 16).

В более длинноволновой области, далее 320 нм, керамики имеют свои особенности в характере спектров возбуждения. В отличие от нелегированной, у керамики, содержащей примесный ион F^- (рис. 26, кривая 2), наблюдается широкая размытая подполоса в области от 320 до 400 нм без четко выраженного максимума. Подобная полоса у керамики Gd_2O_2S-Tb имеет более четкие границы и начало около 340 нм (рис. 2а, вставка).

На рис. 3 представлены спектры рентгенолюминесценции порошкообразного Gd_2O_2S (рис. 3а, кривая 1) и керамики Gd_2O_2S (рис. 3а, кривая 2) и Gd_2O_2S-F (рис. 3б), изготовленных из этого порошка. Здесь же показан спектр рентгенолюминесценции керамики $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$ (рис. 3в). Спектр порошкообразного Gd_2O_2S имеет слабую собственную широкую полосу излучения и характерные полосы примесных лантаноидов, несмотря на достаточно высокую чистоту порошка. Спектр люминесценции исследуемого порошкообразного оксисульфида гадолиния подобен известным из литературы спектрам люминесценции нелегированных высокочистых Gd_2O_2S [6]. За собственную люминесценцию Gd_2O_2S (широкая полоса с максимумом вблизи 500 нм) могут быть ответственны релаксированные экситоны либо донорно-акцепторные пары (рис. 3а, кривая 1).

В спектре нелегированной керамики интенсивность собственной люминесценции с λ_{max} в области 470 нм возрастает, что, по-видимому, связано с увеличением числа дефектов, образующихся в процессе горячего прессования (рис. 3а, кривая 2). О существенных структурных изменениях, возникающих вследствие воздействия высокотемпературной деформации на порошкообразный Gd_2O_2S , свидетельствует изменение одного из параметров кристаллической решетки. Параметр "с" увеличивается от 3,846 (для порошка) до 3,855 (для керамики).

Присутствие примеси фтора в керамике (рис. 3б) приводит к смещению положения максимума излучения в длинноволновую область (520 нм). Линии примесных лантаноидов здесь практически полностью подавлены. Видно, что возбуждение керамики Gd_2O_2S-F рентгеновскими и УФ лучами (рис. 2в) дает различный спектральный состав излучения. УФ облучение позволяет выявлять более полную структуру центров. В целом горячее прессование и введение примеси иона F^- в значительной степени изменяют спектральный состав излучения Gd_2O_2S , так

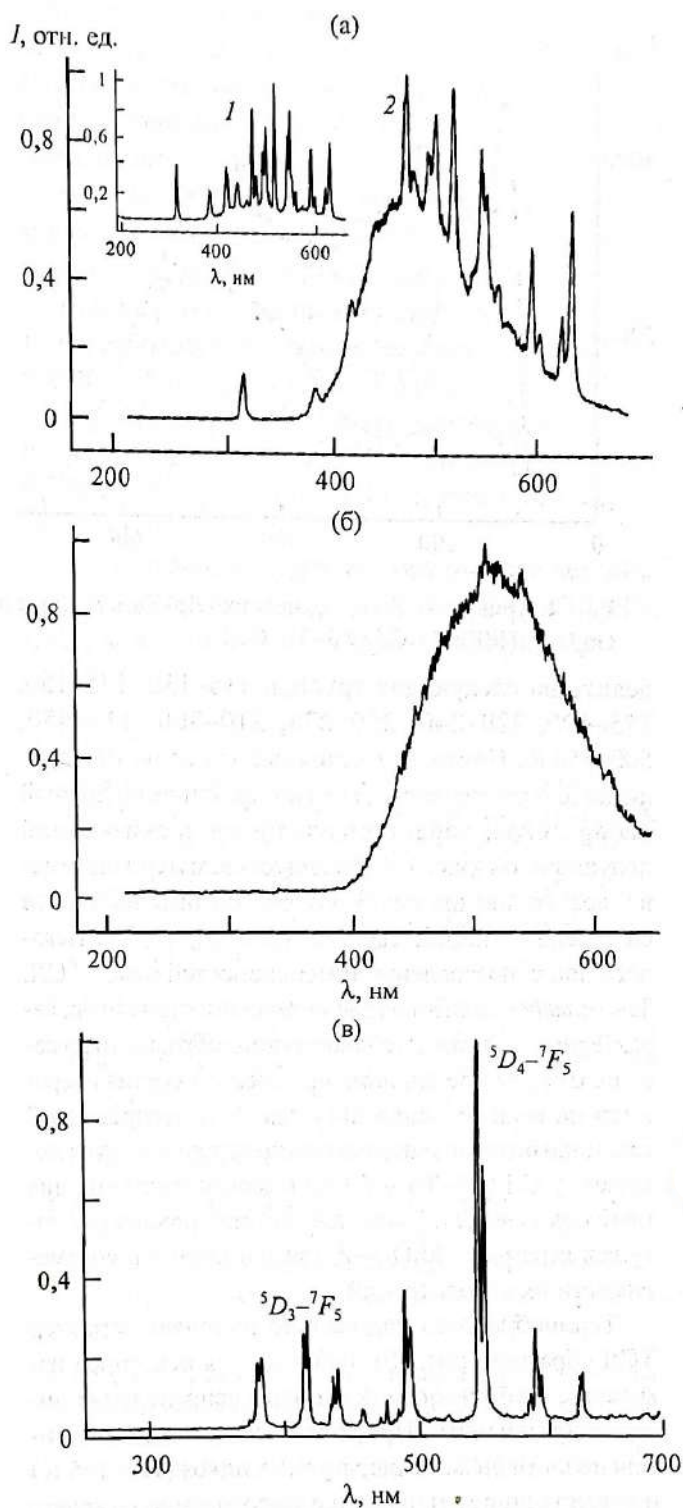


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции: а – Gd_2O_2S (1 – порошок, 2 – керамика); б – керамики Gd_2O_2S-F ; в – керамики $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$, F.

как и то и другое оказывает влияние на природу собственных дефектов. В отличие от этого спектр люминесценции керамики $Gd_2O_2S-Tb(Ce)$ (рис. 3в) ничем не отличается от аналогичного по составу порошкообразного люминофора, так как обусловлен внутрицентровыми переходами.

Результаты измерения термолюминесценции керамических образцов до и после термической обработки представлены на рис. 4. Наблюдается большое разнообразие пиков, которые условно можно раз-

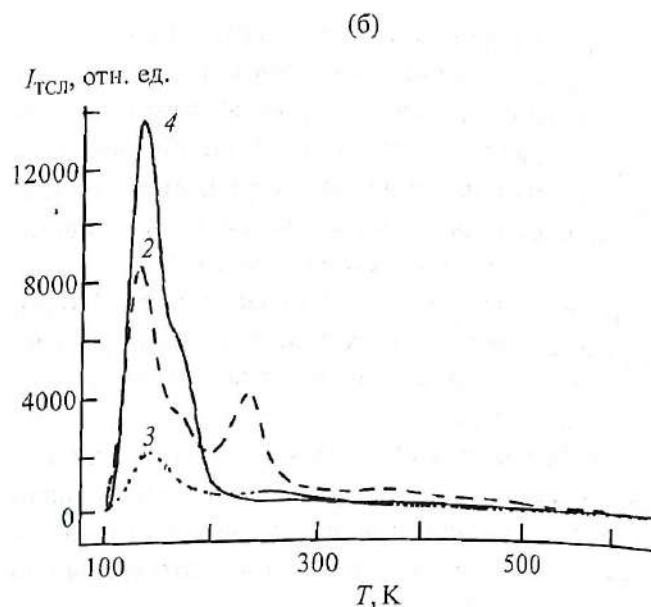
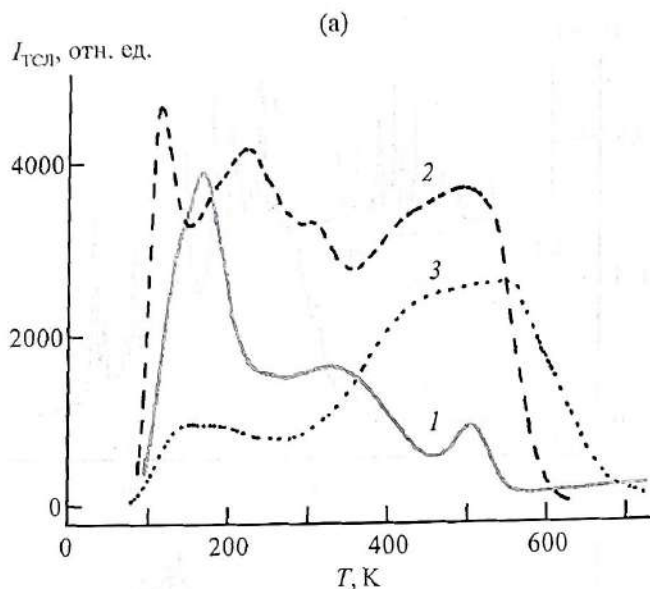


Рис. 4. Кривые ТСЛ керамических образцов до (а) и после термообработки (б): 1 – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$; 2 – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-F}$; 3 – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb(F)}$; 4 – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb, Ce(F)}$.

делить на следующие группы: 115–130, 145–156, 175–190, 220–240, 250–275, 310–360, 430–450, 500–550 К. Почти все исходные образцы (не прошедшие термообработку) имеют практически полный набор пиков, характеризующихся значительной полушириной (рис. 4а). Исследуемые материалы имеют достаточно широкий разброс по интенсивности собственной люминесценции (рис. 5), что учитывалось при сопоставлении интенсивностей пиков ТСЛ. Тем не менее, соотношение интенсивностей пиков, характерных для каждого конкретного образца, отражает неоднозначное влияние примесного состава керамики на концентрацию ловушек. У нелегированной керамики более значительна концентрация мелких ловушек, у $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb}$ – более высокая концентрация глубоких ловушек. Наиболее “богата” по спектру ловушек керамика $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-F}$ при достаточной соизмеримости их концентраций.

Термообработка радикально изменяет характер ТСЛ образцов (рис. 4б): наблюдается некоторое изменение глубины ловушек и перераспределение интенсивностей пиков. Прослеживается увеличение интенсивности низкотемпературных пиков (115–156 К) и существенное уменьшение высокотемпературных (>300 К), что говорит о значительном снижении концентрации глубоких ловушек.

Поскольку уменьшение поглощения вблизи ~330 нм и исчезновение полосы возбуждения в области 330–380 нм в керамиках $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-F}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb(F)}$ наблюдалось также после термообработки, мы полагаем, что они связаны с центрами захвата, ответственными за пики в области температур выше 300 К, по крайней мере, при 310–360 К. Это подтверждается дополнительными исследованиями ТСЛ рассматриваемых образцов при нагреве их от 300 К после УФ облучения, при которых были выявлены пики в области температур 310–340 К.

Существенное снижение концентрации ловушек, излучающих при температуре 220–275 К, происходит только после термообработки керамики, содержащей примесь Ce^{3+} , что отражает кривая 4 на рис. 4б. Подобный эффект от термообработки и введения примеси Ce^{3+} отмечался нами и ранее. Об уменьшении концентрации глубоких ловушек при термообработке керамики $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Pr, Ce}$ и компактных образцов $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb, Ce}$ сообщалось в работах [2, 7]. Собственно, термообработка и введение Се в легированную оксисульфидную керамику являются на сегодняшний день ординарными приемами снижения концентрации ловушек.

Более интересно, с нашей точки зрения, появление пиков при 220–240 К у керамики $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ после введения примеси фтора в количестве 0,06 вес.%. Возможно возникновение пиков при 250–270 К различной интенсивности у керамик $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb(F)}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb, Ce(F)}$ также связано с присутствием в них примеси F^- . В этом случае ион фтора, вероятно, действует как электронная ловушка. Сочетание Tb^{3+} , который обладает большим сечением захвата дырок, с избыточным F^- -ионом приводит к образованию центров безызлучательной рекомбинации.

Остальные пики ТСЛ, проявившиеся у всех легированных керамик, включая $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-F}$, “привязаны” по температуре к матричным пикам, точнее к собственным дефектам керамического $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. На самом деле и пики в области 220–270 К также связаны с собственными дефектами, к числу которых относятся положительно заряженные серные вакансии, отрицательно заряженные гадолиниевые вакансии и др.

Результаты исследования затухания керамических образцов представлены на рис. 5. Все кинетические кривые, за исключением кривых, относящихся к керамике $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-F}$, отражают наличие двух механизмов: экспоненциального затухания и собственно

послесвечения. Даже нелегированная керамика имеет экспоненциальную компоненту, возможно, вследствие внутрицентровых переходов, обусловливаемых РЗЭ-примесями (рис. 3а). Данные по уровню послесвечения соответствуют термолюминесцентным характеристикам и вносят дополнительную информацию. В частности, уменьшение концентрации глубоких ловушек за счет термообработки приводит к снижению на порядок интенсивности послесвечения $Gd_2O_2S-Tb(F)$ и на два порядка у $Gd_2O_2S-Tb,Ce(F)$. При этом достигается достаточно низкий уровень послесвечения, сопоставимый с порошковыми аналогами [8]. Уменьшение послесвечения керамики при введении примеси Се происходит только после термообработки. В случае Gd_2O_2S-F кинетические кривые показывают незначительное влияние термообработки на состояние центров рекомбинации.

Прослеживается определенная закономерность: соотношение интенсивностей пиков при 220–270 и 115–145 К для легированных образцов коррелирует с интенсивностью послесвечения. Чем меньше это соотношение, тем ниже уровень послесвечения. Подобная взаимосвязь соответствующих интенсивностей пиков ТСЛ и уровня послесвечения отмечалась авторами работы [9] для Gd_2O_2S-Pr -керамики.

По мнению авторов [9], величина этого соотношения определяет уровень послесвечения через 100 мс после облучения и должна составлять 0,01 и менее. Для образца $Gd_2O_2S-Tb,Ce(F)$, характеризующегося минимальным уровнем послесвечения, эта величина составляет 0,02. Если рассматривать полученные результаты с позиций изложенных ограни-

чений, применяемых в практике получения керамических сцинтилляторов Gd_2O_2S-Pr, Ce , то мы имеем определенный резерв для совершенствования свойств керамики Gd_2O_2S-Tb, Ce и, в частности, уменьшения содержания примеси иона F^- .

В заключение следует отметить, что в целом люминесцентная керамика $Gd_2O_2S-Tb, Ce(F)$ обладает комплексом положительных характеристик:

относительно высокой прозрачностью в области собственного излучения, которая составляет более 30% (при толщине 1,6 мм) [4];

высокой интенсивностью рентгенолюминесценции (РЛ), соизмеримой с РЛ порошковых аналогов;

быстрым затуханием РЛ (I/I_0 менее 0,004% через 500 мс).

Перечисленные свойства показывают перспективность использования керамики $Gd_2O_2S-Tb, Ce(F)$ в рентгеновских медицинских приборах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamada H., Sukuri A., Uchida Y. et al. A Scintillator $Gd_2O_2S:Pr, Ce, F$ for X-ray computed tomography // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2713–2716.
2. 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.
3. Gorokhova E.I., Demidenko V.A., Mikhlin S.B., Potapov A.S., Rodnyi P.A., Christich O.A. Spectral, kinetic and thermo-luminescent properties of $Gd_2O_2S:Tb$ and $Y_2O_3:Tb$ ceramics // Abstr. "4 th Euroconference Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation" (LUMDETR'2000). Riga, 2000. P. 65.
4. Горохова Е.И., Демиденко В.А., Михлин С.Б., Родный П.А., Христич О.А. Люминесцентные свойства керамик на основе оксисульфида гадолиния, легированного тербием // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 10. С. 10–16.
5. Faucher Michele D., Morlotti Romano, Moune O.K. The effect of added foreign ions in $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$; crystal field calculations, lifetimes, photo-luminescence and absorption spectra // J. Luminesc. 2002. V. 96. P. 37–49.
6. Ratinen H. X-ray – excited optical fluorescence of ten rare earth ions in Y_2O_3, La_2O_3 and Gd_2O_3 // J. Phys. St. Sol. 1972. V. 12 (a). P. 447.
7. Jermann F. et al. Thermoluminescence of terbium-doped gadolinium oxysulfide phosphors // Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications. SCINT95. Delf. University Press, 1996. P. 388–391.
8. Spepheard John A., Gruner Sol. M. et al. A study of persistence in gadolinium oxysulfide X-rays phosphors // Proc. SPIE. 1995. V. 2519. P. 24–30.
9. Matsuda et al. Rare-Earth Oxysulfide Scintillators and x-ray detectors using rare-earth oxysulfide scintillators // Patent US 5,640,016. 1997.

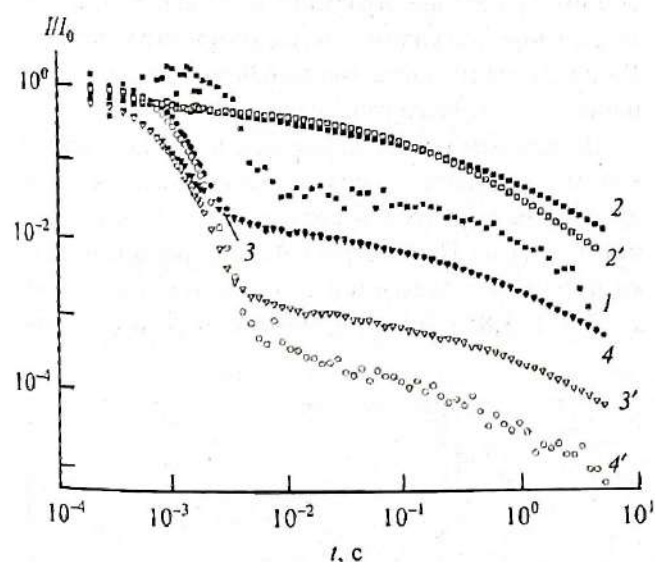


Рис. 5. Кривые затухания сигнала рентгенолюминесценции керамических образцов: 1 – Gd_2O_2S , 2, 2' – Gd_2O_2S-F , 3, 3' – $Gd_2O_2S-Tb(F)$, 4, 4' – $Gd_2O_2S-Tb,Ce(F)$. 1, 2, 3, 4 – до термообработки; 2', 3', 4' – после термообработки. Отн. амплитуды стационарного сигнала рентгенолюминесценции: 1 – $4,2 \times 10^{-4}$; 2 и 2' – 0,04; 3 – 0,4; 3' – 1; 4 – 0,2; 4' – 0,85.