НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 872–877

УДК 535.37,546.64'65

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТУШЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$

© 2021 г. М. С. Тарасенко[1, *], А. А. Рядун[1], Ж. К. Оразов[2, 3], Т. А. Помелова[1], В. Б. Залесский[4], В. В. Малютина-Бронская[4], В. Е. Федоров[1], H.-Ch. Wang[5], Н. Г. Наумов[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

[3]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050040 Казахстан

[4]ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", пр. Независимости, 68, Минск, 220072 Беларусь

[5]Department of Mechanical Engineering and Advanced Institute of Manufacturing with High Tech Innovations, National Chung Cheng University, 168 University Road, Min-Hsiung, Chia-Yi, 621 Taiwan

*e-mail: tarasen@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.
После доработки 10.03.2021 г.
Принята к публикации 11.03.2021 г.

Твердые растворы $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с $x = 0.004$, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020 получены из оксидов методом ампульного синтеза. Записаны их спектры возбуждения при $\lambda_{em} = 514$ нм, спектры фотолюминесценции и квантовые выходы при $\lambda_{ex} = 463$ нм ($T = 300$ K). Сравнением интенсивностей излучений при длинах волн 514 нм (переход $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$) и 670 нм (переход $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$) определена оптимальная концентрация иона-активатора ($x = 0.01$), при которой квантовый выход максимален и составляет около 3%.

Ключевые слова: фотолюминесценция, оксоселенид, иттрий, празеодим, концентрационное тушение

DOI: 10.31857/S0002337X21080315

ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляционные керамики находят применение для обнаружения высокоэнергетического излучения (рентгеновского, гамма, Вавилова–Черенкова). Детекторы должны быть просты, механически прочны, устойчивы к электромагнитным помехам, высокоэнергетичным частицам и магнитным полям до нескольких Тл, а также совместимы со сверхвысоким вакуумом и способны выдерживать нагрев до 300°C. Сцинтилляторы на основе матриц R_2O_2S (R = Y, Gd) широко применяются в промышленности, оставаясь при этом объектами исследований [1–9]. Например, на сегодняшний день предложено использование $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ или $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ в качестве сцинтиллятора при брахиотерапии с источником ^{192}Ir для контроля в режиме реального времени. Интенсивность сцинтилляции этих люминофоров более чем в 16 раз выше, чем у повсеместно используемого органического сцинтиллятора BCF-12 [6]. Люминофор Y_2O_2S:Eu, Sm является кандидатом на роль сцинтиллятора рентгеновского излучения для дозиметра, работающего в режиме реального времени на коже: он практически не теряет яркости при увеличении интенсивности рентгеновского излучения [7]. Детектор на основе Gd_2O_2S:Tb является кандидатом для дозиметрии в реальном времени для малых доз облучения из-за наблюдаемой высокой интенсивности сигнала [8], Gd_2O_2S:Tb (коммерческий люминофор марки P43) использовался для создания детектора нейтронов [9].

Ионы празеодима используют как активаторы различных матриц для получения сцинтилляционных материалов [10–16], так как интенсивные полосы излучения иона Pr^{3+}, проявляющиеся как в зеленой, так и в красной областях спектра, позволяют применять фотодетекторы и фотоумножители, чувствительные в этих диапазонах длин волн [17]. Для матриц сцинтилляторов подбираются материалы, содержащие тяжелые атомы, т. к. коэффициент ослабления высокоэнергетичного излучения находится в зависимости от Z_{eff} в

Таблица 1. Объемы использованных растворов нитратов иттрия(III) и празеодима(III) для получения заданного x в образцах $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2S$

x	0.004	0.008	0.010	0.012	0.020
$V_{Y^{3+}}$, см^3	79.7	79.4	79.2	79.0	78.4
$V_{Pr^{3+}}$, см^3	3.20	6.40	8.00	9.60	16.00

степени 4–5 [18], поэтому замена серы на селен в матрицах может быть перспективным направлением разработки сцинтилляционных материалов с улучшенными характеристиками. Ранее мы показали, что оксоселенид иттрия изоструктурен оксосульфиду иттрия, термически устойчив до 680°C и образует твердые растворы с другими ионами РЗЭ в малых концентрациях [19]. Полученные люминофоры на основе Y_2O_2Se демонстрируют фотолюминесценцию, характерную для ионов-активаторов.

Для получения новых сцинтилляционных материалов, содержащих РЗЭ, необходимо определение оптимальной концентрации иона-активатора для каждой пары матрица–активатор, т. к. в разных матрицах ионы могут по-разному распределяться в объеме материала.

Цель данной работы – определение концентрации тушения фотолюминесценции Pr^{3+} в матрице Y_2O_2Se путем сравнения интенсивностей и квантовых выходов для ряда твердых растворов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$, где x = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества – Y_2O_3 (99.99%), Pr_6O_{11} (99.99%), селен (“ос. ч.”), углерод (99%), иод (“х. ч.”), хлорид цезия (“ос. ч.”) – использовались без дополнительной очистки.

Порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Philips PW 1820 с использованием излучения $CuK_{\alpha_{ср}}$ (1.5418 Å) (шаг 0.05°, время выдержки 2 с, диапазон измерений 2θ от 10° до 70°). Вещества предварительно перетирали в агатовой ступке.

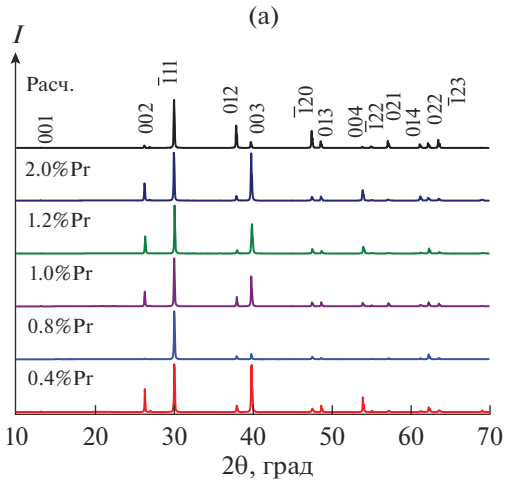
Элементный анализ выполнен на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000, оснащенном энергодисперсионной рентгеновской системой Bruker QUANTAX 70. Для данного прибора пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли элементов в поддиапазонах измерений: 0.1–1.5% (±35%); 1.5–10% (±30%); 10–20% (±20%); 20–100% (±5%) – установлены производителем.

Нормированные спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции регистрировали на спектрофлюориметре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым блоком детектирования фотонов PC177CE-010, оснащенном фотоумножителем R20658. Horiba Fluorolog 3 оснащен квантовой сферой для измерения квантового выхода фотолюминесценции.

Для синтеза поликристаллических образцов водные растворы $Y(NO_3)_3$ с концентрацией 0.10 моль/л и $Pr(NO_3)_3$ с концентрацией 0.01 моль/л готовили растворением в азотной кислоте навесок соответствующих оксидов. Полученные растворы смешивали в соотношениях, приведенных в табл. 1, и соосаждали щавелевой кислотой. Осадки отфильтровывали и отжигали в течение 24 ч в муфельной печи при температуре 1000°C для получения смешанного оксида $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_3$. Далее для получения оксоселенида к оксиду добавляли уголь в качестве восстановителя, селен, иод (транспортный агент) и хлорид цезия для создания расплава. Реагенты запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу и грели при температуре 950°C. Более подробно синтез описан в [19]. Соответствие реальной концентрации реагентов и рассчитанной предполагается из практически 100%-ных выходов реакции осаждения щавелевой кислотой РЗЭ из слабокислых растворов и реакции селенирования полученных оксидов. Для двух образцов был проведен полуколичественный элементный анализ, показавший соотношения элементов Y : : Se : Pr = 2.0(1) : 0.97(5) : 0.009(3) в образце $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$ и Y : Se : Pr = 2.0(1) : 0.96(5) : : 0.029(10) в образце $(Y_{0.98}Pr_{0.02})_2O_2Se$, которые с учетом погрешности определения близки к рассчитанным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллические образцы $Y_2O_2Se:Pr^{3+}$, бесцветные со слабым розовым оттенком, были охарактеризованы рентгенографически. На рис. 1а



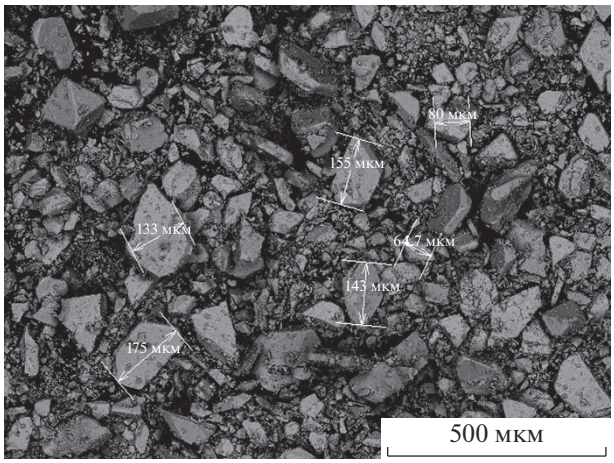


Рис. 2. РЭМ-снимок порошка $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$.

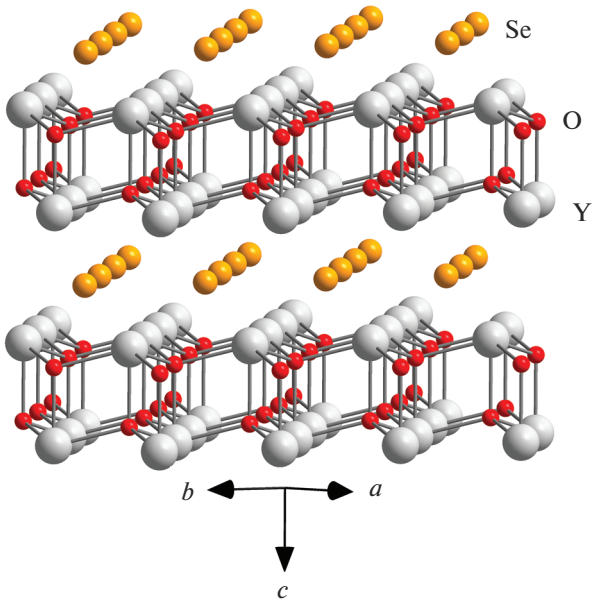


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Y_2O_2Se:Pr^{3+}$ в сравнении с рассчитанной для Y_2O_2Se (пр. гр. $P\bar{3}m$, $a = 3.827$ Å, $c = 6.800$ Å) [19] (а); упаковка атомов в соединении Y_2O_2Se (связи Y–Se не показаны) (б).

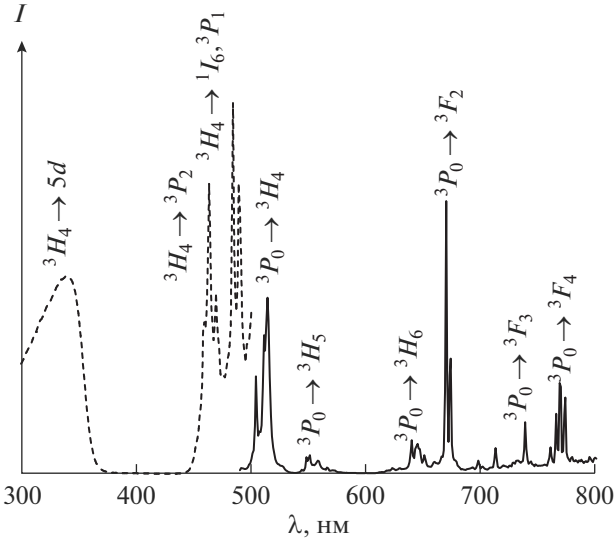


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{em} = 514$ нм (пунктир) и фотолюминесценции при $\lambda_{ex} = 463$ нм (сплошная) для образца $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$ при $T = 300$ K.

приведены экспериментальные дифрактограммы в сравнении с рассчитанной для нелегированного Y_2O_2Se. Дифрактограммы показывают отсутствие неидентифицированных рефлексов и наличие преимущественной ориентации в направлении [00*l*]. Такая ориентация является следствием слоистого строения соединения (рис. 1б). Изображение образца в растровом электронном микроскопе (рис. 2) позволяет оценить размеры основной массы частиц от 10 до 100 мкм, следовательно, оптические свойства относятся к материалу с частицами микронного размера.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции для образца $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$. В спектрах возбуждения присутствуют полосы переходов, характерные для иона Pr^{3+}: $^3H_4 \to 5d$ (340 нм); $^3H_4 \to {}^3P_2$ (463, 469 нм); $^3H_4 \to {}^1I_6$, $^3P_1$ (484, 489 нм). В спектрах фотолюминесценции при возбуждении $\lambda_{ex} = 463$ нм наблюдаются полосы, соответствующие перехо-

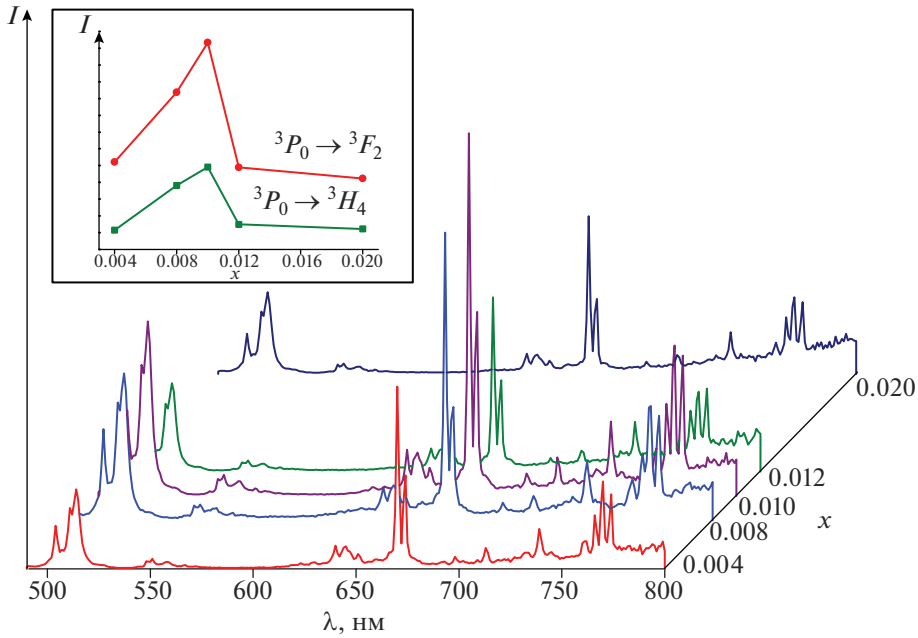


Рис. 4. Спектры излучения (λ_{ex} = 463 нм) и зависимости интенсивности излучения от содержания Pr^{3+} в $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с x = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020 при 300 K.

дам: $^3P_0 \to {}^3H_4$ (504, 511, 514 нм); $^3P_0 \to {}^3H_5$ (548, 551, 558 нм); $^3P_0 \to {}^3H_6$ (640, 645, 651 нм); $^3P_0 \to {}^3F_2$ (670, 674 нм); $^3P_0 \to {}^3F_3$ (739 нм); $^3P_0 \to {}^3F_4$ (761, 766, 769, 774 нм). Положения наблюдаемых полос переходов иона Pr^{3+} хорошо согласуются с представленными в литературе для других матриц [20–22].

Исследование зависимости спектров фотолюминесценции $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ от концентрации иона-активатора (рис. 4) показало увеличение интенсивности излучения до x = 0.01. Дальнейшее повышение концентрации Pr^{3+} приводит к резкому падению интенсивностей полос спектра с максимумом на 514 и 670 нм, принадлежащих переходам $^3P_0 \to {}^3H_4$ и $^3P_0 \to {}^3F_2$ соответственно (рис. 4, вставка).

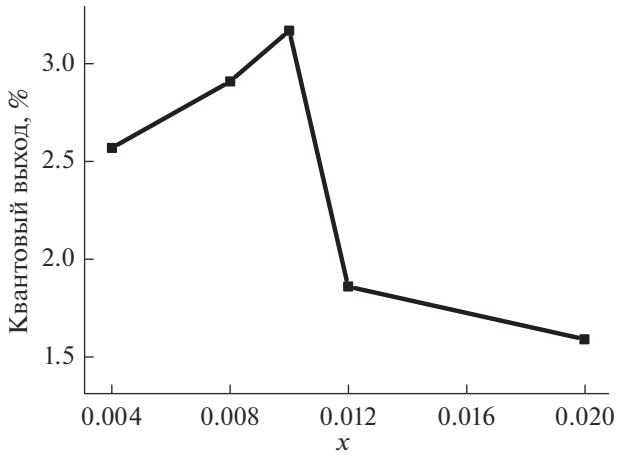


Рис. 5. Квантовые выходы образцов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с x = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020 при возбуждении волной 463 нм при 300 K.

Для серии образцов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ были измерены значения абсолютных квантовых выходов фотолюминесценции при возбуждении λ_{ex} = = 463 нм при комнатной температуре, их зависимость от концентрации иона-активатора приведена на рис. 5. Увеличение концентрации ионов празеодима до 1 мол. % ведет к плавному росту квантового выхода, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к его резкому снижению. Это совпадает с характером концентрационной зависимости интенсивностей. Таким образом, концентрационная зависимость квантовых выходов образцов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ подтверждает концентрацию тушения фотолюминесценции на уровне 1 мол. %.

Концентрационное тушение фотолюминесценции при концентрации активатора ~1 мол. % для празеодимовых люминофоров было определено для матрицы Gd_2O_2S в работах [20–22]. В работе [23] для матрицы BiOCl определена молярная концентрация тушения с меньшим значением (x = 0.0075), однако профиль зависимости интенсивности излучения от концентрации аналогичен профилю, полученному нами: плавное

увеличение до $x = 0.0075$ и резкое уменьшение после. Согласно теории резонансного переноса энергии электронного возбуждения, вероятность безызлучательного тушения зависит от расстояния между ионами-активаторами [24]. Поэтому в изоструктурных матрицах с близкими параметрами элементарных ячеек – Y_2O_2Se (пр. гр. $P\bar{3}m$, $a = 3.827$ Å, $c = 6.800$ Å, $V = 86.28$ Å^3, $Z = 1$ [19]) и Gd_2O_2S (пр. гр. $P\bar{3}m$, $a = 3.851$ Å, $c = 6.667$ Å, $V = 85.64$ Å^3, $Z = 1$ [25]) – концентрации тушения люминесценции в образцах близки и составляют 1 мол. % Pr^{3+}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердотельного ампульного синтеза получены твердые растворы $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с $x = 0.004$, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020. На порошках с микронным размером частиц записаны спектры фотолюминесценции при возбуждении длиной волны 463 нм. Сравнением интенсивностей излучения и абсолютных квантовых выходов определена оптимальная концентрация активатора, равная 1 мол. %. Выше данной концентрации наблюдается концентрационное тушение фотолюминесценции иона Pr^{3+}.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-00036 Бел_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bolyasnikova L., Demidenko V., Gorokhova E., Ovsyannikova O., Khristich O., Wieczorek H., Ronda C.R., Zeitler G.* Fluorescent Ceramic and Fabrication Method Thereof: Eur. Patent 1753705B1, 2005.
2. *Wang Y., Zhang Q., Li Y., Chen Z., Zhao Z., Liu Y., Liu Y., Chang J., Zhao S., Zhang W., Wang Y.* Process for the Preparation of Gadolinium Oxysulfide (Gd_2O_2S) Scintillation Ceramics: FRG Patent102015215505B4, 2019.
3. *Nakamura R.* Improvements in the X-Ray Characteristics of Gd_2O_2S : Pr Ceramic Scintillators // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 9. P. 2407–2410. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02097.x
4. *Michail C., Valais I., Seferis I., Kalyvas N., David S., Fountos G., Kandarakis I.* Measurement of the Luminescence Properties of Gd_2O_2S:Pr,Ce,F Powder Scintillators Under X-Ray Radiation // Radiat. Meas. 2014. V. 70. P. 59–64. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.09.008
5. *Cha B.K., Jeon S., Seo C.W.* X-Ray Performance of a Wafer-Scale CMOS Flat Panel Imager for Applications in Medical Imaging and Nondestructive Testing // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2016. V. 831. P. 404–409. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.04.117
6. *Kertzscher G., Beddar S.* Inorganic Scintillation Detectors Based on Eu-Activated Phosphors for Ir-192 Brachytherapy // Phys. Med. Biol. 2017. V. 62. № 12. P. 5046-5075. https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa716e
7. *Nakamura M., Chida K., Zuguchi M.* Red Emission Phosphor for Real-Time Skin Dosimeter for Fluoroscopy and Interventional Radiology // Med. Phys. 2014. V. 41. № 10. 101913. https://doi.org/10.1118/1.4893534
8. *Byrne K., Alharbi M., Esplen N., Woulfe P., O'Keeffe S., Bazalova-Carter M., Foley M.* Initial Evaluation of the Performance of Novel Inorganic Scintillating Detectors for Small Animal Irradiation Dosimetry // IEEE Sens. J. 2020. V. 20. № 9. P. 4704–4712. https://doi.org/10.1109/Jsen.2020.2964989
9. *Hussey D.S., LaManna J.M., Baltic E., Jacobson D.L.* Neutron Imaging Detector with 2 mu m Spatial Resolution Based on Event Reconstruction of Neutron Capture in Gadolinium Oxysulfide Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2017. V. 866. P. 9–12. https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.05.035
10. *Dorenbos P., Visser R., Vaneijk C.W.E., Khaidukov N.M., Korzhik M.V.* Scintillation Properties of Some Ce^{3+} and Pr^{3+} Doped Inorganic Crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1993. V. 40. № 4. P. 388–394. https://doi.org/10.1109/23.256586
11. *Zhang L., Pedrini C., Madej C., Dujardin C., Gacon J.C., Moine B., Kamenskikh I., Belsky A., Shaw D.A., Mac Donald M.A., Mesnard P., Fouassier C., Van't Spijker J.C., van Eijk C.W.E.* Fast Fluorescence and Scintillation Properties of Cerium and Praseodymium Doped Lutetium Orthoborates // Radiat. Eff. Defects Solids. 1999. V. 150. № 1–4. P. 47–52. https://doi.org/10.1080/10420159908226206
12. *Glodo J., Farrell R., van Loef E.V.D., Higgins W.M., Shah K.S.* $LaBr_3$:Pr^{3+} – A New Red-Emitting Scintillator // 2005 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2005. V. 1–5. P. 98–101. https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2005.1596215
13. *Ogino H., Yoshikawa A., Nikl M., Kamada K., Fukuda T.* Scintillation Characteristics of Pr-Doped $Lu_3Al_5O_{12}$ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 292. № 2. P. 239–242. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.021
14. *Zhuravleva M., Novoselov A., Yoshikawa A., Pejchal J., Nikl M., Fukuda T.* Scintillating Properties of Pr-Doped $YAlO_3$ Single Crystals Grown by the Micro-Pulling-Down Method. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 7. P. 753–757. https://doi.org/10.1134/s0020168507070163
15. *Trojan-Piegza J., Gierlotka S., Zych E., Lojkowski W.* Spectroscopic Studies of Nanopowder and Nanoceramics $La_2Hf_2O_7$:Pr Scintillator // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 5. P. 1595–1601. https://doi.org/10.1111/jace.12788
16. *Грузинцев А.Н.* Люминесценция кристаллов $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$, легированных Pr // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 582–587. https://doi.org/10.1134/S0020168519060050
17. *Гулаков И.Р., Залесский В.Б., Зеневич А.О., Сорока С.А., Лемешевская А.М., Цымбал В.С., Малюти-*

на-Бронская В.В. Исследование характеристик кремниевых фотоумножителей с низким напряжением питания // Радиотехника и электроника. 2019. № 2(10). С. 5–10.

18. *Knoll G.F.* Radiation Detection and Measurement. 4th ed. N.Y.: Wiley, 2010. ISBN: 978-0-470-13148-0

19. *Tarasenko M.S., Kiryakov A.S., Ryadun A., Kuratieva N.V., Plyusnin P.E., Naumov N.G.* Y_2O_2Se as a Potential Matrix for Optical Materials: A Novel Preparation Method and Optical Properties // Mater. Today Commun. 2019. V. 21. 100665. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100665

20. *Wu G.Q., Qin H.M., Feng S.W., Tan X.J., Luo Z.H., Liu Y.F., Shao H.Z., Jiang J., Jiang H.C.* Ultrafine Gd_2O_2S:Pr Powders Prepared Via Urea Precipitation Method Using SO_2/SO_4^{2-} as Sulfuration Agent-A Comparative Study // Powder Technol. 2017. V. 305. P. 382–388. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.014

21. *Bagheri A., Saraee K.R.E., Shakur H.R., Zeinali H.Z.* Synthesis and Characterization of Physical Properties of $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ Semi-Nanoflower Phosphor // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. № 5. P. 553 https://doi.org/10.1007/s00339-016-0058-z

22. *Lian J.B., Qin H., Liang P., Wang B.X., Liu F.* Controllable Synthesis and Photoluminescence Properties of Gd_2O_2S:x% Pr^{3+} Microspheres Using an Urea-Ammonium Sulfate (UAS) System // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 2990–2998. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.134

23. *Wang Q., Xie M.L., Fang M.H., Wu X.W., Liu Y.G., Huang Z.H., Xi K., Min X.* Synthesis and Luminescence Properties of a Novel Green-Yellow-Emitting Phosphor BiOCl:Pr^{3+} for Blue-Light-Based W-LEDs // Molecules. 2019. V. 24. № 7. 1296. https://doi.org/10.3390/molecules24071296

24. *Dexter D.L. Schulman J.H.* Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 6. P. 1063–1070. https://doi.org/10.1063/1.1740265

25. *Eick H.A.* The Preparation, Lattice Parameters and Some Chemical Properties of the Rare Earth Mono-Thio Oxides // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 1. P. 43–44. https://doi.org/10.1021/ja01534a012