

05;07

## Люминесцентные композитные пленки на основе сферических наночастиц $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

© Н.В. Бабаевская, А.С. Крыжановская, Н.А. Матвеевская,  
П.В. Матейченко, Р.П. Явецкий, А.В. Толмачев, С.Е. Третьяк

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков  
Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков  
E-mail: babayevskaya@isc.kharkov.ua

В окончательной редакции 18 октября 2010 г.

Нанопорошок  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  ( $C_{\text{Eu}} = 5 \text{ at.}\%$ ) был получен методом соосаждения в водных растворах с использованием мочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$  в качестве осадителя. Из полученного порошка методами „spin-coating“ и полива были получены плотноупакованные пленки  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  толщиной 20–200  $\mu\text{m}$  и относительной плотностью 65 % от теоретической. Полученные  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  пленки были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и люминесцентной спектроскопии. Было показано, что интенсивность рентгенолюминесценции пленок зависит от соотношения оксид/органическое связующее и толщины пленки. Наиболее эффективная рентгенолюминесценция и однородность пленки наблюдаются на пленке толщиной 20  $\mu\text{m}$ .

Оксид лютетия обладает прекрасными физико-химическими свойствами, такими как высокая плотность ( $\rho = 9.42 \text{ g/cm}^3$ ), радиационная стойкость, термическая и химическая стабильность, негигроскопичность, прозрачность в широком диапазоне длин волн (0.23–8.5  $\mu\text{m}$ ), высокая теплопроводность 12.5 W/mK, что делает его перспективным материалом для применения в качестве активных сред твердотельных лазеров [1].  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ , излучающий в красной области спектра, является перспективным материалом для изготовления датчиков ионизирующих излучений с регистрацией люминесценции приборами с зарядовой связью [2]. В последнее время большой интерес вызывают нанокристаллические порошки  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ , что определяется перспективами создания на их основе высоконаполненных композитных сцинтилляционных пленок. Недавние результаты свидетельствуют, что

экраны на основе нанокристаллических порошков могут обладать определенными преимуществами перед коммерческими экранами из порошков микронного размера при регистрации низкоэнергетического рентгеновского излучения [3].

Информация о детектирующих материалах и требованиях, предъявляемых к ним, широко представлена в научной литературе [4,5]. Одним из основных факторов, определяющих свойства детектора, является морфология порошка фосфора. Размер, форма частиц, степень их агломерации определяются в основном технологией синтеза, тогда как адгезия частиц к подложке зависит от методов получения пленок. Одним из перспективных, экологически чистых, простых и доступных методов получения материала в виде порошков является низкотемпературный метод осаждения из водных растворов, который позволяет в процессе синтеза контролировать фазовый состав, структуру и морфологию получаемых частиц [6].

В зависимости от энергии регистрируемых рентгеновских квантов и назначения детектора применяют рентгеновские экраны различной геометрии и различные толщины слоя люминофора. В настоящее время для формирования пленочных покрытий используется множество методов. Методы распыления позволяют получить слои фосфора заданной толщины, но предполагают использование высоких температур и давления, сложного и дорогостоящего оборудования [7]. Одним из перспективных методов, позволяющих контролировать толщину слоя фосфора, является метод с использованием технологии „spin-coating“. Другим простым и доступным методом получения пленочных покрытий является метод полива („painting technique“), традиционно используемый при получении фотопленок, позволяющий контролировать размер и толщину получаемых покрытий [8].

Целью данной работы было получение композитных пленок различного размера и толщины на основе сферических наночастиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  и исследование их люминесцентных характеристик.

Исходный нанопорошок  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  ( $C_{\text{Eu}} = 5 \text{ at.}\%$ ) был получен разработанным нами методом низкотемпературного соосаждения из водных растворов [9] и в дальнейшем использовался для приготовления пленок.

Пленки на стеклянных подложках размером  $5.0 \times 5.0 - 50 \times 50 \text{ mm}$  были получены методом „spin-coating“ (скорость вращения подложки 600–1000 rpm) и методом полива с соотношением порошок/полимер

в суспензиях составляло 50/50, 35/65, 80/20. В качестве связующего применяли 5–40 %-ный раствор нитроцеллюлозы в бутилацетате (молекулярная масса 100 000 g/mol, содержание азота 12.2 %). Морфология полученных пленок исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) с использованием электронного микроскопа JSM-6390 LV (JEOL, Япония). Анализ фазового состава нанопорошка проводился методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-2.0 ( $\text{FeK}_\alpha$ -излучение  $\lambda = 1.93728 \text{ \AA}$ ). Спектры рентгенолюминесценции регистрировались с помощью автоматизированного комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Ленинград). Люминесценция возбуждалась рентгеновским источником РЕИС-Е (Cu-анод, напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, и сила тока в ней составляли 30 kV и 50  $\mu\text{A}$ ). Однородность распределения интенсивности рентгенолюминесценции по плоскости пленки осуществлялась на стенде „Кристалл“ с использованием W-анода,  $U = 90, 110 \text{ kV}$ ,  $I \approx 70 \mu\text{A}$ .

Характеристики рентгеновских экранов определяются свойствами порошков люминофора, а именно кристаллическостью, размером, дисперсией по размерам и морфологией частиц. Для получения плотноупакованных структур, обладающих высоким функциональным откликом, необходимы порошки со сферической формой частиц и низкой степенью агломерации. Исходный порошок для получения композитных пленок представлял собой слабоагломерированные монодисперсные наночастицы  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  сферической формы с диаметром 100 nm и дисперсией по размерам не выше 10% [9]. Результаты рентгенофазового анализа порошка свидетельствуют, что наночастицы  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  представляют собой твердый раствор замещения, имеют кубическую кристаллическую решетку с периодом  $a$ , равным 10.4135 Å. Оценки, выполненные исходя из полуширины рентгеновских профилей на дифрактограммах, показали, что область когерентного рассеяния (размер кристаллитов) составляет 107 nm.

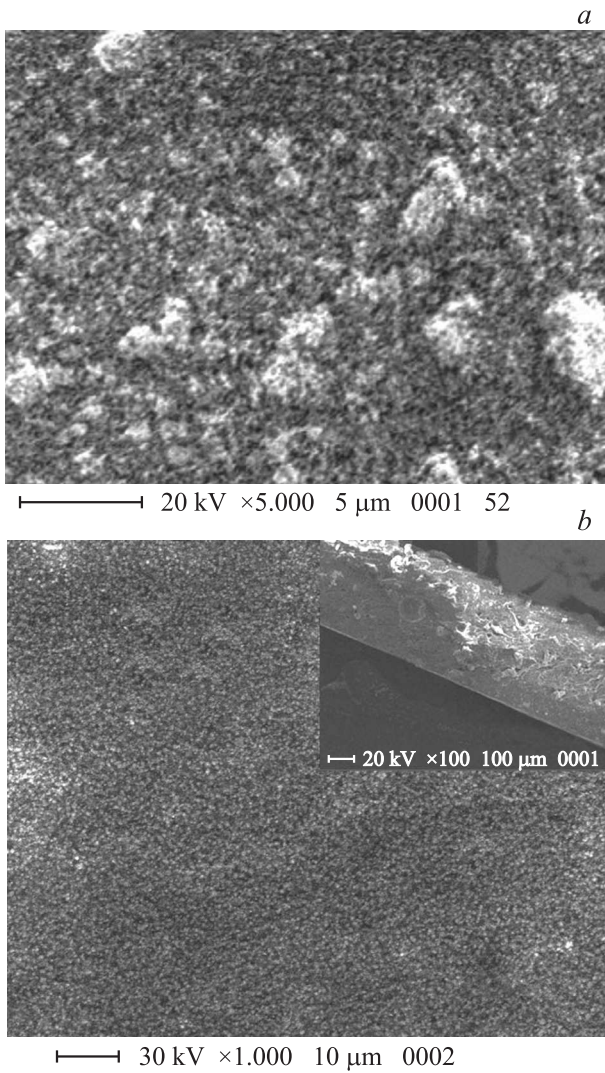
Традиционный рентгеновский детектор представляет собой смесь неорганического сцинтиллятора, диспергированного в органическом связующем. В качестве полимерного связующего нами использовалась нитроцеллюлоза, обладающая высокой пленкообразующей и адгезионной способностью. Пленочные композиты формировали методом „spin-coating“ и методом „полива“, позволяющими сформировать пленки контролируемой толщины и высокой однородности. Методом „spin-coating“ на стеклянных подложках размером 10 × 10 mm из устойчи-

вой суспензии, состоящей из нанопорошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  и раствора нитроцеллюлозы в бутилацетате, были получены пленки толщиной от 100 до 700 nm с соотношением оксид/связующее 80/20. Получение более концентрированных пленок (с содержанием оксида выше 80%) трудноосуществимо из-за высокой вязкости получаемой суспензии и сложности ее гомогенизации. Мофология полученных пленок приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что поверхность полученных пленок неоднородна, бугриста; предотвратить образование агломератов частиц не удастся. Увеличение толщины пленки осуществлялось за счет последовательного послойного нанесения суспензии на быстровращающуюся (600 rpm) подложку, что сопровождалось увеличением неоднородности покрытия.

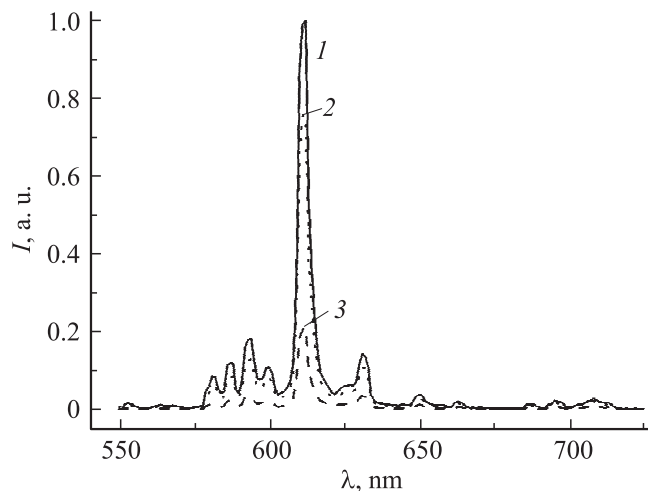
По этой причине в дальнейшем для формирования гладких однородных высоконаполненных пленок нами был использован метод полива. Для получения пленок заданного размера и толщины использовались металлические и фторопластовые шаблоны соответствующих размеров. Были получены однородные высоконаполненные пленочные покрытия размером от  $100 \times 100$  mm до  $50 \times 50$  mm. На рис. 1, b представлена типичная микрофотография пленки, полученная при максимальном содержании порошка фосфора в (80/20). Видно, что пленка состоит из агрегированных сфер размером до  $1 \mu\text{m}$ .

Относительная плотность полученных композитных пленок различной толщины была оценена геометрическим методом. Наибольшая плотность упаковки частиц в пленке достигается при толщине пленок  $20 \mu\text{m}$  ( $\rho_{rel.} = 65\%$  от теоретической). При увеличении толщины пленочного покрытия до  $200 \mu\text{m}$  его относительная плотность снижается до 34% от теоретической, что, по-видимому, обусловлено неравномерным испарением растворителя из объема формирующегося пленочного покрытия при увеличении его толщины и образованием пустот между частицами.

Спектр рентгенолюминесценции композитных пленок на основе нанопорошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  состоит из групп линий, соответствующих  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) переходам в трехвалентных ионах европия. Максимум люминесценции наблюдается при длине волны 611 nm, что подтверждает входение ионов активатора в оксид лютетия в трехвалентном зарядовом состоянии (рис. 2). Высокая эффективность возбуждения примесной рентгенолюминесценции пленок  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  является следствием протекания эффективных процессов переноса



**Рис. 1.** СЭМ-изображение: *a* — поверхности пленки  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ , полученной методом „spin-coating“, толщина пленки  $0.5 \mu\text{m}$ ; *b* — поверхности и поперечного среза пленки (вставка), полученной методом полива, толщина пленки  $200 \mu\text{m}$ .



**Рис. 2.** Спектры рентгенолюминесценции  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  в зависимости от толщины пленок: 1 —  $20 \mu\text{m}$ , 2 —  $100 \mu\text{m}$ , 3 —  $200 \mu\text{m}$ .

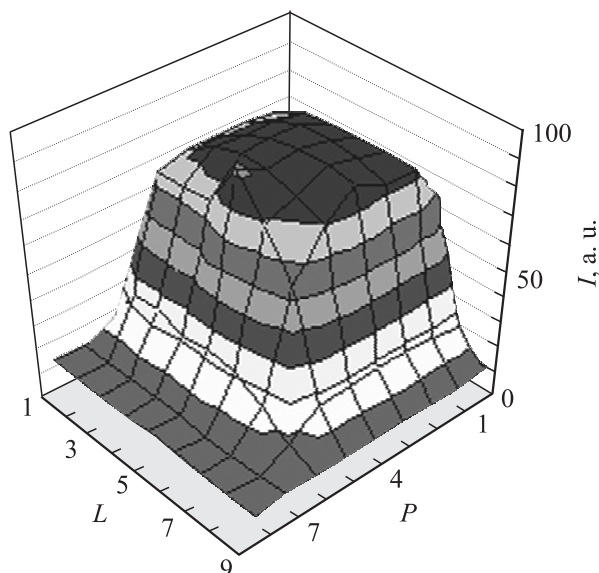
энергии возбуждения от матрицы к центрам свечения — ионам европия — по дырочному рекомбинационному механизму, а также ударного возбуждения примесных ионов.  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  в нанокристаллической форме известен как материал, обладающий эффектом фотонного умножения. Фотонное умножение за счет генерации горячими носителями вторичных электронно-дырочных пар начинается при энергиях выше  $2-4E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны) и проявляется в росте выхода люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ -центров [10]. Наличие этого эффекта в нанокристаллах  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  при возбуждении в области  $h\nu > 14 \text{ eV}$  является одним из оснований для их применения в качестве эффективного сцинтилляционного материала или фосфоров с квантовым выходом больше единицы.

Спектр люминесценции ионов европия в высоконаполненных нанокристаллических пленках  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  мало отличается от спектров объемного материала [11], в то время как выход люминесценции, особенно при высокоэнергетическом возбуждении, может демонстрировать существенную зависимость от линейных размеров кристаллов. Это обусловлено большим вкладом поверхностных состояний в процессы

релаксации высокоэнергетических возбуждений в нанокристаллах [12]. Поэтому существенным недостатком наноразмерных кристаллофосфоров является наличие „мертвого“ поверхностного слоя, что приводит к безызлучательным потерям на поверхностных дефектах и снижению квантового выхода люминесценции [12]. С целью снижения этого эффекта нами использовались высоконаполненные пленки, состоящие из калиброванных частиц сцинтиллятора диаметром около 100 нм, помещенного в органическую связку, выполняющую защитную функцию и предотвращающую взаимодействие частиц с атмосферой окружающей среды. Наиболее интенсивная рентгенолюминесценция наблюдается для пленок с соотношением оксид/органическое связующее 80/20. Увеличение содержания органического связующего в пленках ведет к уменьшению плотности упаковки частиц, снижению массовой доли люминофора и, следовательно, к уменьшению выхода люминесценции. Высокая концентрация органической связки также может быть причиной снижения интегральной интенсивности люминесценции в пленках с большим содержанием полимера.

Наибольшая интенсивность рентгенолюминесценции получена в пленке толщиной  $20\ \mu\text{m}$  (рис. 2). Увеличение толщины пленочных покрытий ведет к уменьшению интенсивности рентгенолюминесценции пленок, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности упаковки частиц, а также к увеличению рассеяния частицами фосфора при увеличении толщины пленки. Полученная нами экспериментальная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от толщины сформированных пленок хорошо согласуется с данными работы [2].

Однородное распределение частиц люминофора в объеме пленки является одним из главных условий получения высокоэффективных сцинтилляционных экранов. Одним из параметров тестирования сцинтилляционных материалов является однородность распределения интенсивности рентгенолюминесценции по плоскости поверхности пленки. Для более точных измерений необходимо сканировать пластину под рентгеновским пучком с минимально возможным сечением указанного пучка. Исходя из этого был разработан дифференциальный метод измерений с возможностью автоматического сканирования и записи результатов измерений в цифровом виде. Топограмма распределения интенсивности рентгенолюминесценции по плоскости пленки на основе сферических наночастиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  представлена на рис. 3. По оси  $x$  отложены направления сканирования по плоскости пластины в



**Рис. 3.** Топограмма распределения интенсивности рентгенолюминесценции в плоскости пленки  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  ( $C_{\text{Eu}} = 5 \text{ at.}\%$ ), полученной методом полива.

зависимости от ряда сканирования ( $L$ ); по оси  $y$  отложены номера позиций в каждом из рядов ( $P$ ); по оси  $z$  отложена интенсивность рентгенолюминесценции в относительных единицах. Зачастую по характеру распределения светового сигнала можно сделать выводы о характере распределения примесей в пленке при ее получении. Из рис. 3 видно, что распределение интенсивности в полученных нами пленках однородное по всей поверхности экрана  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ . Метод получения пленок оказывает значительное влияние на их сцинтилляционные характеристики. Высокая степень неоднородности пленок, получаемых методом „spin-coating“, приводит к уменьшению интенсивности рентгенолюминесценции приблизительно в 2 раза по сравнению с пленками, полученными методом полива за счет неплотной упаковки частиц при формировании пленки. Таким образом, полученные топограммы являются весьма удобным инструментом экспресс-тестирования сцинтилляционных пленок при возбуждении рентгеновскими квантами.



В заключение, методами „spin-coating“ и полива из нанопорошков  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  ( $C_{\text{Eu}} = 5 \text{ at.}\%$ ) на основе монодисперсных изолированных наночастиц сферической формы диаметром 100 nm получены высоконаполненные однородные композитные пленки различного размера и толщины. Показано, что наибольшая плотность упаковки частиц сцинтиллятора в пленках, полученных методом полива, наблюдается при массовом соотношении люминофор/органическое связующее 80/20 и толщине пленки  $20 \mu\text{m}$  ( $\rho_{\text{rel.}} = 65\%$  от теоретической). Определено, что максимальная интенсивность рентгенолюминесценции наблюдается для пленок на основе сферических наночастиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  толщиной  $20 \mu\text{m}$ .

Работа выполнена при частичной поддержке гранта НАН Украины для молодых ученых (№ А/8-09 от 01 июля 2009 г.).

## Список литературы

- [1] Zych E., Hreniak D., Stręk W. // Mater. Sci. 2002. V. 20. P. 111–122.
- [2] Lempicki A., Brecher C., Szupryczynski P. et al. // NIM. A. 2002. V. 448. P. 579–590.
- [3] Fern G., Ireland T., Silver J. et al. // NIM. A. 2009. V. 600. P. 434–439.
- [4] Nagarkar V.V., Miller S.R., Tipnis S.V. et al. // NIM. B. 2004. V. 213. P. 250–254.
- [5] Nicol M. // Meas. Sci. Technol. 2006. V. 17. P. 37–54.
- [6] Trojan-Piegza J., Zych E., Hreniak D., Stręk W. // J. Alloys Comp. 2004. V. 380. P. 123–129.
- [7] Miller S.R., Tipnis S.V., Shestakova I. et al. // SPIE. 2004. V. 5541. P. 133–140.
- [8] Biswas S., Pramanik P., Basu P.K. // Mater Lett. 1986. V. 4. P. 81–84.
- [9] Dulina N.A., Yermolayeva Yu.V., Tolmachev A.V. et al. // J. Europ. Cer. Soc. 2010. V. 30. P. 1717–1724.
- [10] Makhov V.N., Lushchik Ch., Lushchik A. et al. // J. Lum. 2009. V. 129. P. 1711–1714.
- [11] Chen Q., Shi Y., An L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 2038–2042.
- [12] Феофилов С.П. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1348–1355.