

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

КЕРАМИЧЕСКИЕ РАДИАЦИОННО СТОЙКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Мария Владимировна Заморянская¹, Ксения Николаевна Орехова², Григорий Андреевич Гусев³,
Софья Михайловна Маслобоева⁴, Азалия Айдаровна Шакирова⁵,
Екатерина Владимировна Дементьева⁶, Борис Евгеньевич Бураков⁷**

^{1, 2, 3, 5, 6, 7}Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Мария Владимировна Заморянская, zam@mail.ioffe.ru

Аннотация

Объектами исследования являются сложные оксиды $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd(Nb,Ta)O_4$, $(Zr,Hf,Y)O_2$, $(Zr,Y)O_2$, активированные трехвалентными редкоземельными ионами Nd^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} . Эти материалы являются перспективными сцинтилляторами с высокой радиационной, химической и механической стойкостью. Целью работы являлась разработка керамических радиационно стойких сцинтилляторов на основе оксидов, активированных редкоземельными ионами. Исследование включало: оценку изменения интенсивности и кинетики затухания люминесценции при переходе от монокристалла к керамике; изучение влияния на люминесцентные свойства полной или частичной замены легких элементов на более тяжелые; исследование возможности использования сенсibilизатора для увеличения выхода люминесценции при возбуждении люминесценции электронным пучком средних энергий.

Ключевые слова:

сцинтилляторы, керамика, редкоземельные ионы, катодолуминесценция, рентгеноспектральный микроанализ

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук № 0040-2019-0016.

Для цитирования:

Керамические радиационно стойкие сцинтилляторы для регистрации высокоэнергетического излучения / М. В. Заморянская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 1 С. 52–56. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

Original article

CERAMIC RADIATION-RESISTANT SCINTILLATORS FOR HIGH-ENERGY RADIATION DETECTION

**Maria V. Zamoryanskaya¹, Kseniia N. Orekhova², Grigorii A. Gusev³, Sofya M. Masloboeva⁴,
Azalia A. Shakirova⁵, Ekaterina V. Dementieva⁶, Boris E. Burakov⁷**

^{1, 2, 3, 5, 6, 7}Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

⁴I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

Corresponding author: Maria V. Zamoryanskaya, zam@mail.ioffe.ru

Abstract

Complex oxides of $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd(Nb,Ta)O_4$, $(Zr,Hf,Y)O_2$, $(Zr,Y)O_2$, activated with trivalent rare earth ions Nd^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} have been studied in terms of their luminescent properties. These materials are promising scintillators with high radiation, chemical, and mechanical stability. The aim of the work was to develop ceramic radiation-resistant scintillators based on oxides activated by rare-earth ions. The study included: an evaluation of changes in the intensity and kinetics of luminescence decay from single crystal samples to ceramics; a study of the complete or partial replacement of light elements by heavier ones effect on the luminescent properties; a study of the possibility of using a sensitizer to increase the luminescence yield when luminescence is excited by an electron beam of medium energies.

Keywords:

scintillators, ceramics, rare earth ions, cathodoluminescence, microprobe analysis

For citation:

Ceramic radiation-resistant scintillators for high-energy radiation detection / M. V. Zamoryanskaya [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 52–56. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

Введение

Материалы, преобразующие высокоэнергетическое излучение в оптическое (сцинтилляторы), имеют широкое практическое применение. Они используются для детектирования рентгеновского излучения в медицине (флюорографии), альфа-, бета- и гамма-излучения — в геологии. Таким образом, при работе с радиоактивными материалами они являются важными элементами в научном оборудовании. Основными характеристиками сцинтиллятора являются световыход (доля энергии высокоэнергетического излучения, преобразованная в оптическое излучение) и кинетика затухания люминесценции. При использовании сцинтилляторов в экстремальных условиях (в зонах с высоким радиационным фоном, высокой температурой, в агрессивных средах и т. п.) особое значение имеет радиационная стойкость сцинтиллятора. В связи с этим разработка радиационно стойких сцинтилляторов является актуальной задачей.

Задачами настоящего исследования было: 1) сравнение люминесцентных свойств керамических образцов с монокристаллическими; 2) изучение влияния полной или частичной замены легких элементов на более тяжелые; 3) изучение влияния сенсibilизатора Tb^{3+} на увеличение выхода люминесценции для керамики $(Zr, Y)O_2$, активированной ионами Eu^{3+} .

Результаты

Сравнение люминесцентных свойств керамических и монокристаллических образцов при возбуждении люминесценции электронным пучком

Для сравнения люминесцентных свойств монокристаллов и керамики проводились исследования материалов на основе YAG, активированных трехвалентными ионами неодима. Монокристаллы (SC) были получены методом горизонтально направленной плавки, нанокерамика (NANO) была получена методом низкотемпературного спекания при высоком давлении, микрокерамика (MICRO) была получена методом твердотельного реактивного спекания. Размер зерен керамики был определен методом РЭМ. Состав образцов был проконтролирован методом РСМА. Содержание неодима во всех образцах составляло 0,11–0,15 % ат.

Спектры КЛ были получены при энергии электронного пучка 15 кэВ и поглощенном токе 30 нА. Диаметр электронного пучка составлял 2 мкм. Полученные спектры КЛ приведены на рис. 1.

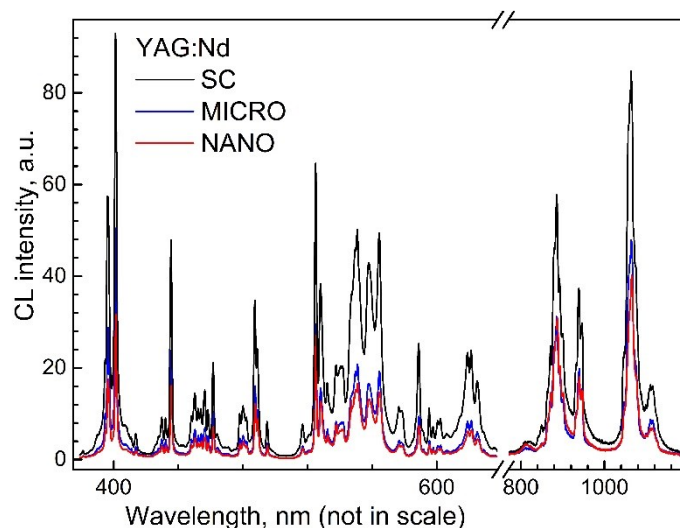


Рис 1. Спектры КЛ образцов на основе $YAG:Nd^{3+}$

Как видно из рис. 1, полосы КЛ керамик в полтора-два раза менее интенсивны по сравнению со спектрами КЛ монокристаллов. Для выяснения причины уменьшения интенсивности КЛ для керамик было проведено исследование кинетики затухания основных полос излучения данных материалов и влияния межзеренных границ на КЛ свойства.

Для решения этой задачи была использована методика вариации энергии электронного пучка, которая основана на возможности увеличивать область генерации КЛ излучения за счет увеличения энергии первичного электронного пучка. У монокристалла имеется только один интерфейс — это его поверхность. Проводя измерения для монокристалла, увеличение энергии электронного пучка для возбуждения КЛ приводит к уменьшению доли приповерхностной области в возбуждаемом объеме. Для керамики увеличение энергии электронного пучка не меняет этого соотношения, в связи с тем что размер зерен существенно меньше, чем область возбуждения КЛ. Важно заметить, что в областях, расположенных вблизи границ раздела, увеличивается доля структурных дефектов, приводящих к увеличению вероятности безызлучательных переходов. Это приводит к тому, что центры люминесценции, расположенные вблизи межзеренных границ, характеризуются более короткой кинетикой затухания, что сопровождается уменьшением интенсивности полос излучения. На рис. 2 показаны соотношения вкладов короткого времени затухания к длинному (основному) в кинетику затухания полос КЛ при различных энергиях электронного пучка.

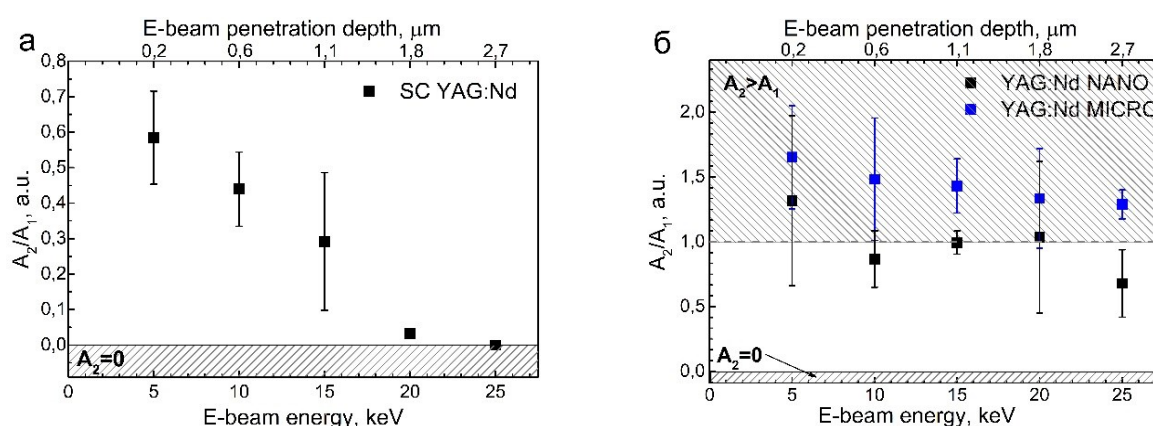


Рис. 2. Зависимость отношения вклада короткой и длинной экспоненты от энергии электронного пучка: *а* — для монокристалла; *б* — для керамики

На основании этих результатов был сделан вывод, что уменьшение интенсивности КЛ и появление короткой составляющей в кинетике затухания КЛ связано с присутствием межзеренных границ в керамиках и ассоциированных с ними дефектов. Полученные результаты объясняют уменьшение интенсивности КЛ и уменьшение времени послесвечения для керамики по сравнению с монокристаллом. Однако, в связи с тем, что производство керамики во много раз дешевле, чем монокристаллов, этот результат не исключает возможности использования керамики в качестве сцинтиллятора для регистрации интенсивных потоков высокоэнергетического излучения [1].

Изучение влияния полной или частичной замены легких элементов на более тяжелые на люминесцентные свойства керамики

Керамика на основе GdNbO_4 , активированная РЗИ, например, трехвалентным ионом европия или тербия, также является перспективным сцинтиллятором, излучающим в красном или зеленом диапазонах спектра соответственно. Для улучшения сцинтилляционных свойств этих материалов важно увеличить поглощение высокоэнергетического излучения. Поглощение этого излучения тем выше, чем больше средний атомный номер материала. В связи с этим было важно исследовать влияние частичной или полной замены ниобия на тантал.

Для исследования влияния соотношения ниобий / тантал на люминесцентные свойства Eu^{3+} была получена керамика $\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ (где $y = 0; 0.3; 0.9; 1$). Состав всех образцов был проанализирован методом РСМА.

Было установлено, что интенсивности КЛ Eu^{3+} фактически не зависят от соотношения ниобий / тантал, однако тонкая структура полос излучения заметно меняется. Как показали проведенные исследования,

изменения структуры полос излучения связано с увеличением локального поля, действующего на РЗИ, в ряду твердых растворов от GdNbO_4 к GdTaNbO_4 [2]. Исследования кинетики затухания люминесценции также не выявили зависимость от соотношения ниобий / тантал.

Кинетика затухания для всех образцов и переходов хорошо экстраполируется двумя экспонентами. Это также связано с наличием в керамике межзеренных границ. В данном случае это подтверждается тем, что доля более короткой экспоненты коррелирует с уменьшением размера ОКР в керамике.

Аналогичные результаты были получены для керамики $\text{Gd}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$, активированной тербием [3].

Изучение влияния сенсibilизатора Tb^{3+} на увеличение выхода люминесценции для керамики $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_2$, активированной ионом европия Eu^{3+}

Одним из направлений, позволяющих увеличить выход КЛ, является сенсibilизация излучающего иона другим ионом. В данной работе исследовалась сенсibilизация люминесценции иона европия ионом тербия в керамике на основе $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_2$.

На спектре КЛ образца, активированного только европием, наблюдаются полосы, связанные с переходами с уровней $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} на уровни $^7\text{F}_{1,2,3}$ и полоса перехода $^5\text{D}_1$ - $^7\text{F}_2$ иона европия. Для образца, активированного только ионом тербия, наблюдаются полосы люминесценции, относящиеся к переходам с уровня $^5\text{D}_4$ Tb^{3+} на уровни $^7\text{F}_{3,4,5,6}$. Спектр КЛ образца, содержащего оба иона, содержит полосы излучения обоих РЗИ — Eu^{3+} и Tb^{3+} . Активация керамики вторым ионом (тербием) привела к увеличению интенсивности люминесценции европия в четыре раза по сравнению с образцом без тербия. При этом интенсивность люминесценции полос КЛ, связанных с ионами Tb^{3+} , уменьшилась в 4,5 раза. Такое перераспределение интенсивностей люминесценции указывает на сенсibilизацию европия тербием [4].

На основании исследований кинетики полос люминесценции, связанных с излучением иона тербия, было установлено, что при одновременной активации керамики двумя ионами увеличивается вероятность безызлучательного перехода с энергетических уровней иона тербия. Это свидетельствует о появлении дополнительного канала переноса энергии от возбужденного уровня тербия к уровням иона европия, что подтверждает процесс сенсibilизации европия тербием.

Выводы

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы: 1) использование керамик вместо монокристаллов приводит к уменьшению интенсивности КЛ и уменьшению времени послесвечения, однако, в связи с тем что производство керамики во много раз дешевле, чем монокристаллов, этот результат не исключает возможности использования керамики в качестве сцинтиллятора для регистрации интенсивных потоков высокоэнергетического излучения; 2) замещение ниобия танталом в керамике на основе $\text{Gd}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ или Tb^{3+} не ухудшает выход КЛ материала, однако это приводит к изменению формы полос КЛ излучения; для увеличения выхода КЛ нужно получить керамику с большим размером зерен; 3) выход КЛ керамик можно существенно увеличить за счет сенсibilизации иона европия тербием.

Благодарности

Авторы благодарят за поддержку Российский научный фонд (проект № 23-23-00465).

Список источников

1. Orekhova K., Zamoryanskaya M. Decay kinetics in single crystals and ceramics based on yttrium aluminum garnet doped with rare earth ions // J. Lumines. 2022. Vol. 251. P. 119228.
2. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Popova T. B., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Influence of gadolinium tantalum niobates doped with Eu^{3+} ions structural properties on luminescence spectrum features // J. Lumines. 2022. Vol. 252. P. 119281.
3. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Synthesis and study of the luminescent properties of terbium-activated gadolinium tantalum-niobate // Opt. Spectrosc. 2022. Vol. 130, № 2. P. 265–270.
4. Шакирова А. А., Гусев Г. А., Дементьева Е. В., Аверин А. А., Попова Т. Б., Заморянская М. В. Сенсibilизация ионов европия (Eu^{3+}) тербием (Tb^{3+}) в керамике на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130, № 10. С. 1578–1582.

References

1. Orekhova K., Zamoryanskaya M. Decay kinetics in single crystals and ceramics based on yttrium aluminum garnet doped with rare earth ions. *J. Lumines*, 2022, vol. 251, p. 119228.
2. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Popova T. B., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Influence of gadolinium tantalum niobates doped with Eu^{3+} ions structural properties on luminescence spectrum features. *J. Lumines*, 2022, vol. 252, p. 119281.
3. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Synthesis and study of the luminescent properties of terbium-activated gadolinium tantalum-niobate. *Opt. Spectrosc.*, 2022, vol. 130, no. 2, pp. 265–270.
4. Shakirova A. A., Gusev G. A., Dementieva E. V., Averin A. A., Popova T. B., Zamoryanskaya M. V. Sensibilizatsiya ionov evropiya (Eu^{3+}) terbiem (Tb^{3+}) v keramike na osnove kubicheskogo dioksida czirkoniya, stabilizirovannogo ittriem [Sensitization of europium ions (Eu^{3+}) by terbium (Tb^{3+}) in ceramics based on yttrium stabilized cubic zirconia]. *Optika i Spectroscopiya* [Optics and spectroscopy], 2022, vol. 130, no. 10, pp. 1578–1582. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Заморянская — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>;

К. Н. Орехова — научный сотрудник, orekhova.kseniia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8192-4293>;

Г. А. Гусев — младший научный сотрудник, ggusev@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2267-501X>;

С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>;

А. А. Шакирова — инженер, azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>;

Е. В. Дементьева — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ivanova@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>;

Б. Е. Бураков — доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>.

Information about the authors

M. V. Zamoryanskaya — PhD (Physics and mathematics), Chief Researcher, Head of the Laboratory, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>;

K. N. Orekhova — Researcher, orekhova.kseniia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8192-4293>;

G. A. Gusev — Junior Researcher, ggusev@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2267-501X>;

S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher, s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>;

A. A. Shakirova — Engineer, azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>;

E. V. Dementieva — PhD (Physics and mathematics), Senior Researcher, ivanova@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>;

B. E. Burakov — PhD (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.