

УДК 539.1.074.3

**ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛОВ-ОРТОВАНАДАТОВ Ca:GdVO_4 И Ca:YVO_4**

С. Н. Андреев¹, М. В. Белов¹, Ю. Д. Заварцев², М. В. Завертяев¹,
А. И. Загуменный², В. А. Козлов^{1,*}, С. А. Кутовой²,
Н. В. Пестовский¹, С. Ю. Савинов¹

Выращены новые сцинтилляционные кристаллы-ортованадаты Ca:GdVO_4 и Ca:YVO_4 , обладающие собственной люминесценцией. Исследованы спектры импульсной катодолюминесценции новых сцинтилляторов и их время высвечивания. Используя γ -кванты с энергией 662 кэВ от источника ^{137}Cs , были получены спектры полного поглощения (т.н. фотопики) для новых кристаллов-ортованадатов. Показано, что световыход кристаллов Ca:YVO_4 и Ca:GdVO_4 составляет 28100 фотонов/МэВ и 14000 фотонов/МэВ соответственно.

Ключевые слова: сцинтилляционные кристаллы, ортованадаты, время затухания сцинтилляций, импульсная катодолюминесценция.

В монографии [1] систематизированы сведения о составе, структуре, свойствах простых и сложных ванадатов. Многие ванадаты относятся к самоактивированным кристаллофосфорам, т.е. они обладают собственной люминесценцией. Оптические свойства ванадатов при энергиях фотонов в диапазоне 2–8 эВ связываются главным образом с $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{V}3\text{d}$ электронными переходами. Неактивированные ванадаты двухвалентных металлов $\text{Me}_3(\text{VO}_4)_2$ люминесцируют при рентгеновском и электронном возбуждении, однако интенсивность излучения при этом существенно слабее, чем при фотовозбуждении. По сравнению с фотолюминесценцией зафиксирован сдвиг максимума полосы излучения в область меньших длин волн. По спектральным свойствам ортованадаты трехвалентных металлов RVO_4 могут быть разделены на два класса. К первому при-

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; *e-mail: kozlov@sci.lebedev.ru.

² ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38.

надлежат соединения, в которых люминесценция обусловлена переходами внутри $4f$ -оболочки катиона Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. Соединения RVO_4 ($R = Sc, Y, La, Gd, Lu$) люминесцируют за счёт центров VO_4 и относятся ко второму классу. При ультрафиолетовом (УФ) возбуждении около 320 нм наблюдается яркая люминесценция с максимумом для $ScVO_4$ $\lambda_E = 490$ нм, YVO_4 $\lambda_E = 451$ нм, $GdVO_4$ $\lambda_E = 449$ нм, $LuVO_4$ $\lambda_E = 451$ нм. При УФ возбуждении не люминесцирует ортованадат лантана $LaVO_4$. Под действием рентгеновского излучения максимумы спектров люминесценции RVO_4 сдвинуты в область больших энергий по сравнению с максимумами спектров фотолюминесценции. Оптические и сцинтилляционные характеристики кристаллов-ортованадатов YVO_4 , $(Lu_{0.5}Y_{0.5})VO_4$, $LuVO_4$ исследовались в работе [2], кристаллы YVO_4 , $GdVO_4$ исследовались также в работе [3], однако измеренные авторами [2, 3] с помощью источника ^{137}Cs световыходы для кристаллов YVO_4 различаются почти в 2 раза.

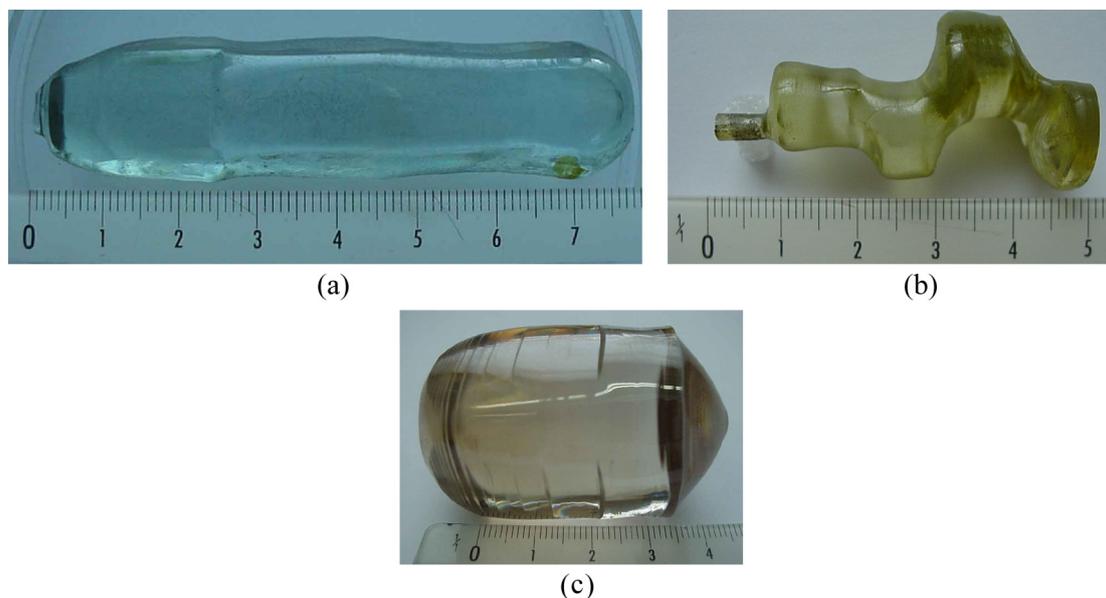


Рис. 1: Кристаллы $Nd:Ca:YVO_4$ (a), YVO_4 (b), $Ca:GdVO_4$ (c).

Данная статья посвящена исследованию кристаллов ортованадатов RVO_4 ($R = Y, Gd$), дополнительно легированных ионами двухвалентного кальция Ca^{2+} . Замещение в кристаллической решетке части трехвалентных ионов R^{3+} на Ca^{2+} определяет наличие вакансий (дефектов) в кислородной подрешетке кристалла, и его состав выражается химической формулой $R_{1-x}Ca_xVO_{4-x/2}$. Высокочистые реактивы V_2O_5 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , CaO с содержанием основного вещества 99.99% были использованы в качестве исходных компонентов. Температура плавления 1 ат.% $Ca:GdVO_4$ и 1 ат.% $Ca:YVO_4$ составляет

1800 °С и 1810 °С соответственно. Выращивание кристаллов Ca:Nd:YVO₄ (рис. 1(a)) и YVO₄ (рис. 1(b)) проводили методом Чохральского из иридиевого тигля диаметром 40 мм и высотой 40 мм.

Скорость роста кристаллов составляла 2 мм/час. Кристалл YVO₄ выращивался под управлением компьютерной программы. В программе были введены параметры для роста кристалла постоянного диаметра 14 мм, однако кристалл вырос с сильным изменением диаметра по длине (рис. 1(b)). Наличие в расплаве галлиевых гранатов ионов двухвалентного иона Ca²⁺ также является важным технологическим приемом для достижения роста кристалла постоянного диаметра, так как при отсутствии ионов Ca²⁺ кристалл растет в виде винта. Аналогичный рост в виде винта характерен для лазерных кристаллов Nd:YVO₄ и Nd:GdVO₄. Впервые для стабилизации роста лазерных кристаллов ванадатов Nd:Ca:YVO₄ постоянного диаметра было предложено использовать дополнительное легирование ионами Ca²⁺ в [4]. Однако нам не известны публикации об исследовании сцинтилляционных свойств кристаллов Ca:YVO₄ и Ca:GdVO₄.

Кристаллы Ca:YVO₄ и Ca:GdVO₄ (рис. 1(c)) длиной 40 мм и диаметром 28 мм выращивали на затравку с ориентацией $\langle 100 \rangle$ из иридиевого тигля диаметром 60 мм и высотой 60 мм. Для уменьшения образования центров окраски на основе ионов V⁴⁺ в кристалле применялась защитная атмосфера с повышенным содержанием кислорода 98.7%N₂ + 1.3%O₂.

Содержание ионов кальция Ca²⁺ в кристаллах измерялось методом GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry). Концентрация Ca²⁺ изменялась по длине кристалла, увеличиваясь с 60 ppmw вверху до 80–100 ppmw в нижней части.

Исследование химического состава выращенных кристаллов осуществлялось методом электронно-зондового микроанализа с использованием аналитической системы INCA Energy, установленной на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910-LV. Например, для кристалла Nd:Ca:YVO₄ с постоянным по длине диаметром (рис. 1(a)) измерили состав, который выражается химической формулой Ca_{0.000059}Nd_{0.00258}Y_{0.997}V_{0.966}O_{3.914}. Для всех выращенных кристаллов их реальные химические составы отклоняются от стехиометрического соотношения матричных элементов, что обуславливает возникновение дефектов в кристаллической решетке. Кристаллы RVO₄ (R = Y, Gd) характеризуются желтым цветом из-за наличия ионов V⁴⁺ и вакансий в кислородной подрешетке. Ионы кальция Ca²⁺ в кристаллической решетке резко снижают содержание V⁴⁺, и поэтому кристаллы Ca:YVO₄ и Ca:GdVO₄ бесцветные.

В многочисленных публикациях приведены показатели преломления лазерного кристалла YVO_4 $n_e = 2.168$ и $n_o = 1.958$ для длин волн 1064 нм. Спектральные зависимости показателей преломления $n_e(\lambda)$ и $n_o(\lambda)$ от длины волны лазерного кристалла $GdVO_4$, легированного ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , измерены с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ [5]. Данные зависимости справедливы для малой концентрации легирующего иона Ca^{2+} в кристалле $Ca:GdVO_4$, и показатели преломления имеют значения $n_e = 2.304$ и $n_o = 2.048$ для длины волны 491.6 нм. Важной физической величиной сцинтилляционных материалов является плотность, так как чем выше этот параметр, тем эффективнее поглощение гамма-квантов этим материалом. Плотность $Ca:YVO_4$ и $Ca:GdVO_4$ составляет 4.22 г/см^3 и 5.47 г/см^3 соответственно.

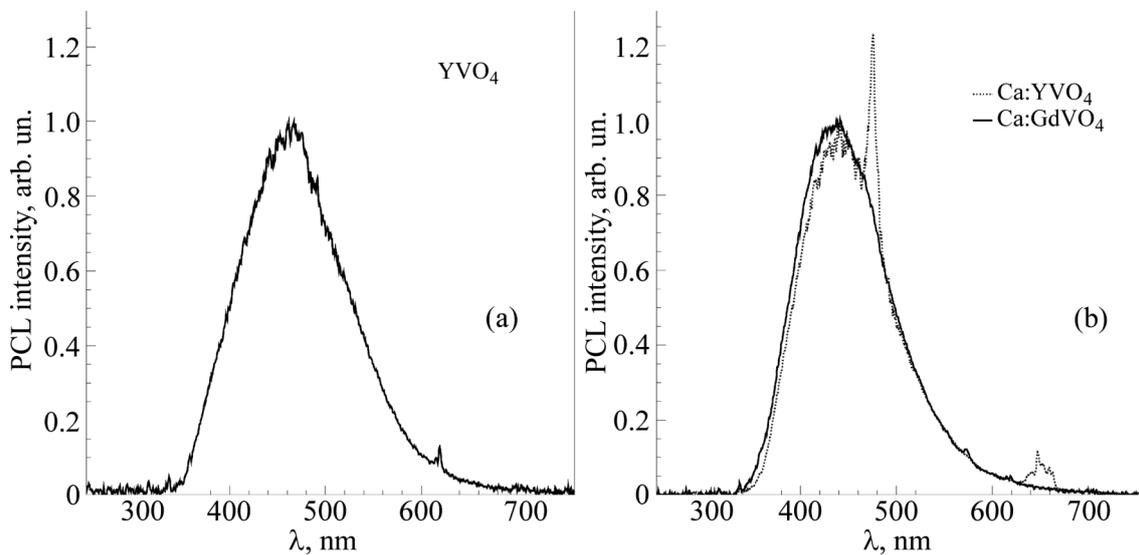


Рис. 2: Спектры импульсной катодоллюминесценции (ИКЛ) кристалла YVO_4 (a) и кристаллов-ортованадатов $Ca:GdVO_4$ и $Ca:YVO_4$ (b).

С целью изучения спектров импульсной катодоллюминесценции (ИКЛ) новых кристаллов-ортованадатов использовалась специальная установка. Возбуждение люминесценции происходило под действием ускорителя электронов РАДАН-ЭКСПЕРТ, генерирующего импульсы электронов со средней энергией 150 кэВ, длительностью 2 нс и пиковой плотностью мощности $\sim 10 \text{ МВт/см}^2$ [6]. Световой поток люминесцирующего образца через кварцевый световод направлялся на входную щель спектрографа OCEAN FLAME-S-XR1-ES. Спектрограф снабжен дифракционной решеткой с плотностью штрихов 600 штр./мм. Спектральное разрешение $\sim 2.0 \text{ нм}$, диапазон длин волн – 200–1025 нм, время экспозиции – до 64 с. Ускоритель генерировал импульсы с частотой

той 1 Гц. Таким образом, каждый ИКЛ-спектр представляет собой результат до 64 усреднений от отдельных импульсов. Спектры ИКЛ для кристаллов YVO_4 , Ca:GdVO_4 и Ca:YVO_4 представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что легирование кристалла YVO_4 ионами Ca^{2+} приводит к смещению спектра ИКЛ на 20 нм в коротковолновую область спектра. Также на спектре Ca:YVO_4 наблюдается острый пик в области 480 нм, который связан с дефектами, требующими отдельного изучения.

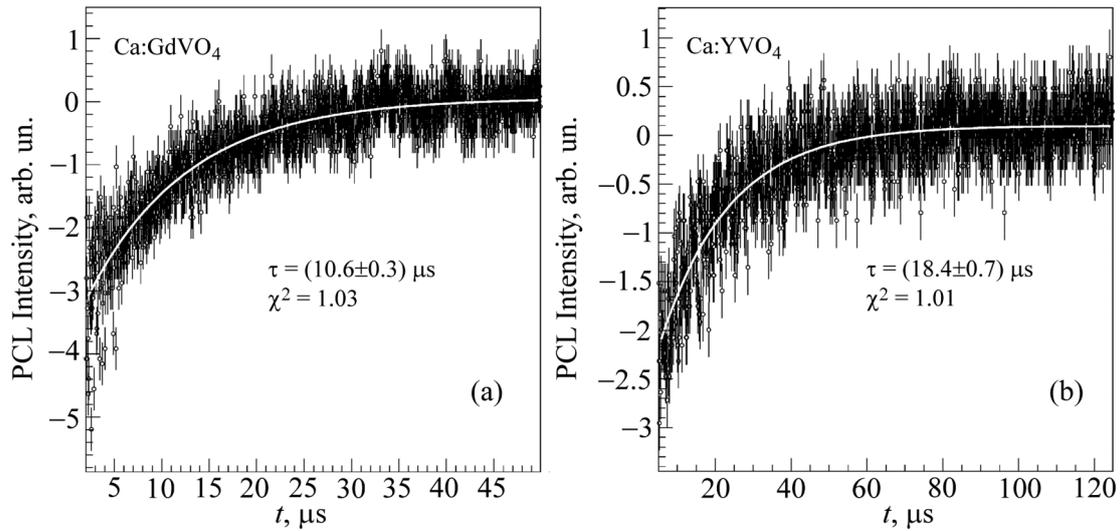


Рис. 3: Зависимость интенсивности высвечивания сцинтилляторов Ca:GdVO_4 (a) и Ca:YVO_4 (b) от времени.

Времена высвечивания новых кристаллов-ортованадатов изучались с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS2024C с полосой пропускания 200 МГц и входным сопротивлением 50 Ом. Люминесценция в сцинтилляторах возбуждалась с помощью электронного пучка ускорителя РАДАН-ЭКСПЕРТ, затем свет от сцинтилляций транспортировался по оптическому волокну на фотокатод фотоприемника, в качестве которого использовался фотоумножитель с кварцевым окном Hamamatsu R4125Q. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности высвечивания сцинтилляционных кристаллов-ортованадатов от времени. Для определения параметров временных спектров использовалась функция:

$$I = I_0 + I_1^* \exp(-t/\tau),$$

где τ – время высвечивания сцинтиллятора, за которое интенсивность светового излучения уменьшалась в e раз, I_0, I_1 – интенсивности высвечивания.

Как видно из рис. 3, кристаллы-ортованадаты обладают “медленным” временем высвечивания, а именно Ca:GdVO_4 (10.6 ± 0.3 мкс) и Ca:YVO_4 (18.4 ± 0.7 мкс).

Для изучения световыхода новых сцинтилляторов использовались спектры полного поглощения γ -квантов (фотопики) от радиоактивного источника ^{137}Cs . Исследуемый сцинтилляционный кристалл с помощью оптической смазки был соединен с фотоумножителем Hamamatsu R4125Q с кварцевым окном. Все остальные поверхности кристаллов были завернуты в 5–7 слоев тефлоновой ленты. Размеры образцов для исследований световыхода были $4 \times 4 \times 2.5$ мм³.

Так как изучаемые кристаллы-ванадаты обладают “медленным” временем высвечивания, мы отказались от использования усилителей с переменным временем интегрирования для измерения амплитудных распределений импульсов излучения сцинтиллятора при полном поглощении γ -кванта. Для корректной оценки световыхода необходимо было учитывать полное высвечивание сцинтиллятора.

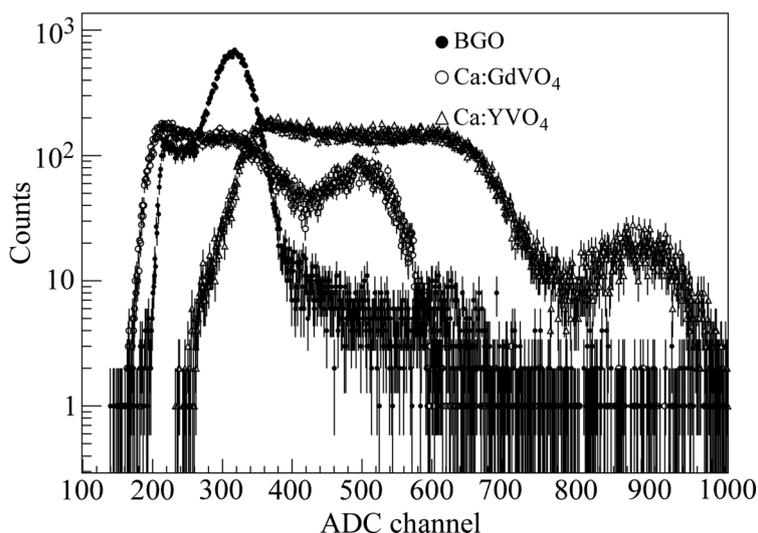


Рис. 4: Амплитудные распределения сцинтилляторов BGO , Ca:GdVO_4 , Ca:YVO_4 , облученных γ -квантами от источника ^{137}Cs .

При измерении амплитудных распределений при полном поглощении использовалась новая методика на основе автоматизированного цифрового запоминающего осциллографа LA-n4USB. При поглощении одного γ -кванта фотоумножитель регистрирует импульс излучения сцинтиллятора. Приходящий непосредственно с фотоумножителя импульс оцифровывался с частотой 500 МГц за весь период набора данных для данного образца. Объем данных для анализа составлял 2–2.5 Гбайт. Начало и конец импульса определялись по моментам времени, когда измеряемая величина импульса в данный мо-

мент времени превышала три стандартных отклонения от уровня шума. Все измеренные значения за период начало–конец импульса интегрировались и полученная величина, называемая амплитудой, заносилась в гистограмму. Амплитудные распределения от различных образцов приводились к одному масштабу усиления и нормировались таким образом, чтобы укладываться в динамический диапазон 1–1024 произвольных единиц (рис. 4).

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики сцинтилляционных кристаллов

Материал	BGO	Ca:GdVO ₄	Ca:YVO ₄
Плотность, ρ (г/см ³)	7.13	5.47	4.22
Точка плавления, °С	1050	1800	1810
Радиационная длина, X_0 (см)	1.12	1.87	2.35
Световыход (фотонов/МэВ)	7610	14000	28100
Время высвечивания, (мкс)	0.3	10	18
Максимум спектра эмиссии, (нм)	480	440	445
Показатель преломления	2.15*	$n_e = 2.304^{**}$ $n_o = 2.048$	$n_e = 2.168^{***}$ $n_o = 1.958$
Твердость, (Моос)	5	5.5	5.5
Гигроскопичность	нет	нет	нет

* 480 нм, ** 491.6 нм, *** 1064 нм.

Для оценки световыхода новых сцинтилляторов использовался хорошо известный сцинтилляционный кристалл ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), световыход которого равен 7610 фотонов/МэВ [7]. Спектр полного поглощения для BGO был измерен в тех же условиях (рис. 4). Световыход новых сцинтилляторов в терминах фотонов/МэВ определялся путем сравнения положения их фотопиков с аналогичным распределением от кристалла BGO. Предполагая, что чувствительность фотоумножителя к высвечиванию BGO и кристаллов ванадатов одинакова из-за близко лежащих их эмиссионных спектров, получаем световыход кристаллов Ca:GdVO₄ и Ca:YVO₄, равный 28100 фот/МэВ и 14000 фот/МэВ соответственно. Основные характеристики новых кристаллов Ca:GdVO₄ и Ca:YVO₄ в сравнении с кристаллами BGO представлены в табл. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00273).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, Я. Ходос, *Ванадаты* (М., Наука, 1988).
- [2] Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota, et al., *Nucl. Instr. Meth. A* **635**, 53 (2011).
- [3] O. V. Voloshina, V. N. Baumer, V. G. Bondar, et al., *Nucl. Instr. Meth. A* **664**, 299 (2012).
- [4] Yu. D. Zavartsev, S. A. Kutovoi, A. I. Zagumennyi, "Effect of heterovalent ions on technology and optical properties of YVO_4 crystals grown by Czochralski technique". The 14 international conference on crystal growth (ICCG14), Grenoble 2004, France, Book of Abstracts (Groupe Francais de croissance cristalline, Deutsche Gesellschaft für Kristallkuchtung und Kristallwachstum, Grenoble, 2004), p. 564.
- [5] П. А. Студеникин, А. И. Загуменный, Ю. Д. Заварцев и др., *Квантовая электроника* **22**(12), 1199 (1995).
- [6] V. I. Solomonov et al., *Laser Physics* **6**(1), 126 (2006).
- [7] J. T. M. de Haas et al., *Nucl. Instr. Meth. A* **537**, 97 (2005).

Поступила в редакцию 8 мая 2018 г.