

УДК 539.1.074.3

ЛЕГИРОВАННЫЙ ИОНАМИ ФОСФОРА

 P^{5+} СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ КРИСТАЛЛ $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$

М. В. Белов¹, Ю. Д. Заварцев², М. В. Завертяев¹, А. И. Загуменный²,
В. А. Козлов¹, С. А. Кутовой², Н. В. Пестовский¹, С. Ю. Савинов¹

Методом Чохральского выращены легированные ионами Ce^{3+} , P^{5+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} кристаллы Gd_2SiO_5 . Изучены спектры импульсной катодолуминесценции, световой выход и время сцинтилляции под действием гамма-возбуждения. Впервые показано, что дополнительное легирование ионами фосфора P^{5+} уменьшает растрескивание кристалла в процессе изготовления сцинтилляционных элементов, а также увеличивает световой выход сцинтилляции по сравнению с коммерческим кристаллом $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$.

Ключевые слова: сцинтилляционные монокристаллы, легирование, кислородные вакансии, время затухания сцинтилляций.

Легированный церием оксиортосиликат гадолиния ($Gd_2SiO_5:Ce$ или GSO:Ce) был впервые выращен и изучен авторами работы [1]. В дальнейшем в ряде работ сцинтилляционные характеристики кристаллов GSO:Ce детально изучались с целью использования в позитрон-эмиссионной томографии, детекторах гамма- и рентгеновского излучения, а также в экспериментах по физике высоких энергий [2–4]. В связи с возрастающей востребованностью кристаллов $Gd_2SiO_5:Ce$ компания Hitachi Chemical Co. (Япония) разработала промышленную технологию выращивания этих кристаллов диаметром 105 мм и длиной 290 мм [5]. Надо отметить, что задача снижения времени сцинтилляций кристаллов GSO:Ce (40–60 нсек) является крайне актуальной в настоящее время. В начале наших исследований кристаллы $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ были легированы ионами кальция для снижения времени сцинтилляции, однако увеличение в исходном расплаве концентрации ионов кальция до 1.5 ат.% Ca^{2+} приводит к росту поликристаллического непрозрачного керамического слитка. Подобное явление носит название

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

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

концентрационного переохлаждения, которое объяснено в учебниках по росту кристаллов и многочисленных публикациях для различных легирующих ионов. В частности, в процессе выращивания кристалла $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ на фронте кристаллизации между кристаллом и расплавом образуется диффузионный слой, в котором концентрация ионов Ca^{2+} больше, чем в расплаве, коэффициент распределения ионов Ca^{2+} меньше единицы, поэтому в момент кристаллизации часть ионов Ca^{2+} встраивается в кристаллическую решетку, а другая часть выталкивается в диффузионный слой, что приводит к увеличению концентрации примерно до 2.5 ат. % Ca^{2+} перед фронтом кристаллизации. При выращивании лазерных кристаллов явление концентрационного переохлаждения устраняется введением второго легирующего иона с целью компенсации заряда в кристаллической решетке растущего кристалла. Аналогичный технологический метод может быть перспективным для выращивания $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ с высокой концентрацией ионов Ca^{2+} в расплаве.

В кристаллической решетке Gd_2SiO_5 ионные радиусы Gd^{3+} и Si^{4+} равны соответственно $R = 0.94 \text{ \AA}$ и $R = 0.39 \text{ \AA}$ [7], поэтому легирование $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ионами Ca^{2+} ($R = 1.04 \text{ \AA}$) будет происходить с компенсацией заряда, если выбрать в качестве второго легирующего иона фосфор P^{5+} , имеющий ионный радиус $R = 0.35 \text{ \AA}$, мало отличающийся от ионного радиуса Si^{4+} . А именно, по схеме: $\text{Gd}^{3+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$, для которой выполняется равенство зарядов $(3^+) + (4^+) = (2^+) + (5^+)$.

В данной работе впервые выращены легированные ионами Ce^{3+} , P^{5+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} кристаллы Gd_2SiO_5 , и изучены их сцинтилляционные свойства.

Высокочистые реактивы SiO_2 , Gd_2O_3 , CeO_2 , CaO , ZnO , P_2O_5 с содержанием основного вещества 99.99% использовали в качестве исходных компонентов. Выращивание кристаллов $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+},\text{P}^{5+}$, $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+},\text{Ca}^{2+},\text{P}^{5+}$, $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+},\text{Zn}^{2+},\text{P}^{5+}$ проводили методом Чохральского из иридиевого тигля в газовой среде 99.9% $\text{Ar}+0.01\%\text{O}_2$. Составы исходных расплавов и свойства выращенных из них сцинтилляционных кристаллов приведены в табл. 1.

Дополнительное легирование ионами фосфора P^{5+} позволяет выращивать монокристалл из расплавов с высокой концентрацией кальция 1.2.ат. % Ca^{2+} , в то время как в отсутствие P^{5+} имеет место рост $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ в виде поликристаллического стержня. Важным технологическим свойством легированных ионами P^{5+} кристаллов является значительное снижение вероятности растрескивания при разрезании и полировке сцинтилляционных элементов по сравнению с коммерческим кристаллом $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$. Коммерческий кристалл, легированный ионами церия и циркония $\text{Zr-GSO}:1\%\text{Ce}^{3+}$ (раз-

мером $4 \times 4 \times 22$ мм³ для медицинских томографов) компании Hitachi Chemical Co. Ltd., использовали для измерения и сравнения с параметрами образцов, полученных в данной работе.

Т а б л и ц а 1

Составы исходных расплавов и сцинтилляционные характеристики кристаллов

Монокристалл	Исходный состав расплава	Время сцинтилляции, нс	Световыход Фотон/МэВ
Монокристалл GSO:0.3%Ce ³⁺ , 0.3%Ca ²⁺	Gd _{1.988} Ce _{0.006} Ca _{0.006} SiO _{4.997}	31.79 ± 0.33	2390
Монокристалл № 1 GSO:0.3%Ce ³⁺ , 0.3%Ca ²⁺ , 0.4%P ⁵⁺	Gd _{1.988} Ce _{0.006} Ca _{0.006} Si _{0.996} P _{0.004} O ₅	60.37 ± 0.73	8100
Монокристалл № 2 GSO:0.3%Ce ³⁺ , 0.6%Ca ²⁺ , 0.8%P ⁵⁺	Gd _{1.982} Ce _{0.006} Ca _{0.012} Si _{0.992} P _{0.008} O ₅	61.23 ± 0.605	7350
Монокристалл GSO:0.3%Ce ³⁺ , 0.6%P ⁵⁺	Gd _{1.994} Ce _{0.006} Si _{0.994} P _{0.006} O _{5.003}	73.96 ± 0.55	11850
Монокристалл GSO:0.3%Ce ³⁺ , 1.2%P ⁵⁺	Gd _{1.994} Ce _{0.006} Si _{0.998} P _{0.012} O _{5.006}	69.65 ± 0.42	10300
Монокристалл GSO:0.3%Ce ³⁺ , 0.8%Zn ²⁺ , 1.6%P ⁵⁺	Gd _{1.978} Ce _{0.006} Zn _{0.016} Si _{0.984} P _{0.016} O ₅	72.82 ± 0.405	9300
Монокристалл Hitachi Chemical Co., Ltd. Zr-GSO:1%Ce ³⁺	Состав расплава неизвестен	41.71 ± 0.13	9790

С целью изучения спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) новых кристаллов GSO:Ce³⁺, Ca²⁺, P⁵⁺ использовалась установка на основе ускорителя электронов РАДАН-ЭКСПЕРТ, генерирующего импульсы электронов со средней энергией 150 кэВ, длительностью 2 нс и пиковой плотностью мощности 10 МВт/см². Для изучения световыхода новых сцинтилляторов GSO:Ce³⁺, P⁵⁺, GSO:Ce³⁺, Ca²⁺, P⁵⁺ (табл. 1) использовались спектры полного поглощения γ -квантов (фотопики) от радиоактивного источника ¹³⁷Cs на основе методики, описанной в [6]. 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 $4 \times 4 \times 3$ мм³. Времена высвечивания кристаллов GSO исследовались на специальной установке с ис-

пользованием метода “задержанных совпадений”, который заключается в измерении распределения временных интервалов Δt между возбуждением в сцинтиляторе и образованием фотоэлектрона на фотокатоде ФЭУ [6].

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности высвечивания сцинтилляторов GSO:Ce³⁺,Ca²⁺ и GSO:Ce³⁺,Ca²⁺,P⁵⁺ от времени. Кристаллы GSO:Ce³⁺,Ca²⁺ с концентрацией ионов Ca²⁺ 0.3 ат.% обладают “быстрым” временем высвечивания ~ 32 нс. Введение в расплав дополнительно ионов фосфора P⁵⁺ в концентрации 0.4 ат.% от концентрации ионов кремния и сохранение концентрации ионов Ca²⁺ 0.3 ат.% обуславливает рост кристалла с “длинным” временем высвечивания ~ 61 нс.

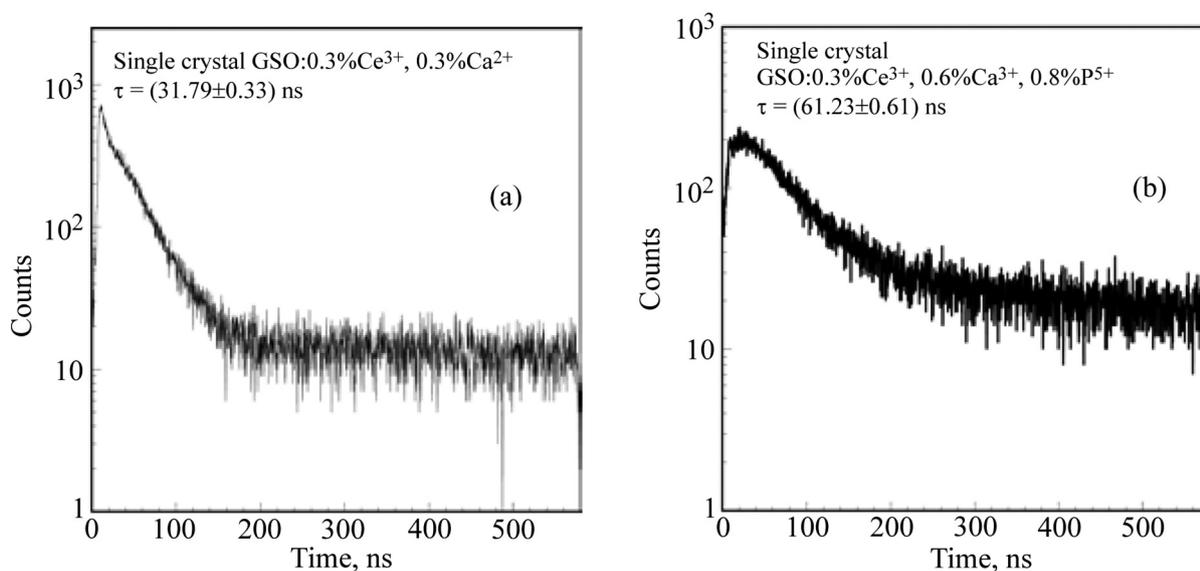


Рис. 1: Зависимость интенсивности высвечивания сцинтилляторов GSO:Ce³⁺,Ca²⁺ (a) и GSO:Ce³⁺,Ca²⁺,P⁵⁺ (b) от времени.

Это различие обусловлено тем, что в кристаллической решетке GSO замещение трехвалентных ионов Gd³⁺ на двухвалентные ионы Ca²⁺ создает кислородные вакансии рядом с ионом кальция. Кислородные вакансии уменьшают световой выход и время сцинтилляции. С другой стороны, на фронте кристаллизации растущего кристалла происходит встраивание в кристаллическую решетку иона Ca²⁺ в додекаэдрическую позицию кислородного полиэдра GdO₈, а ион фосфора P⁵⁺ замещает кремний в соседнем кислородном тетраэдре SiO₄. По мере увеличения концентрации ионов P⁵⁺ происходит снижение концентрации кислородных вакансий, находящихся рядом с ионом Ca²⁺, а при равенстве в расплаве концентраций ионов Ca²⁺ и P⁵⁺ вакансии в кристалле не образуются. Результатом этого является увеличение времени сцинтилляции в кристал-

лах, легированных одновременно ионами Ca^{2+} и P^{5+} , а также возрастание световых выходов кристаллов $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+},\text{Ca}^{2+},\text{P}^{5+}$ по сравнению с кристаллами, легированными только ионами Ca^{2+} (см. табл. 1).

Измерение сцинтилляционных свойств двух монокристаллов № 1 $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.3\%\text{Ca}^{2+}, 0.4\%\text{P}^{5+}$, и № 2 $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{Ca}^{2+}, 0.8\%\text{P}^{5+}$ позволило однозначно выявить влияние состава на “длинное” время высвечивания. Характерной особенностью монокристаллов № 1 и № 2 является низкая концентрация кислородных вакансий в кислородной подрешетке. Напротив, в монокристалле $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.3\%\text{Ca}^{2+}$ имеются кислородные вакансии, возникающие за счет встраивания ионов Ca^{2+} в кристаллическую решетку. Это позволяет сделать вывод, что “быстрое” время высвечивания ~ 32 нс связано с наличием кислородных вакансий, а не с наличием ионов кальция Ca^{2+} в кристаллической решетке сцинтиллятора $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$. Были впервые выращены также кристаллы $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$, легированные только ионами P^{5+} .

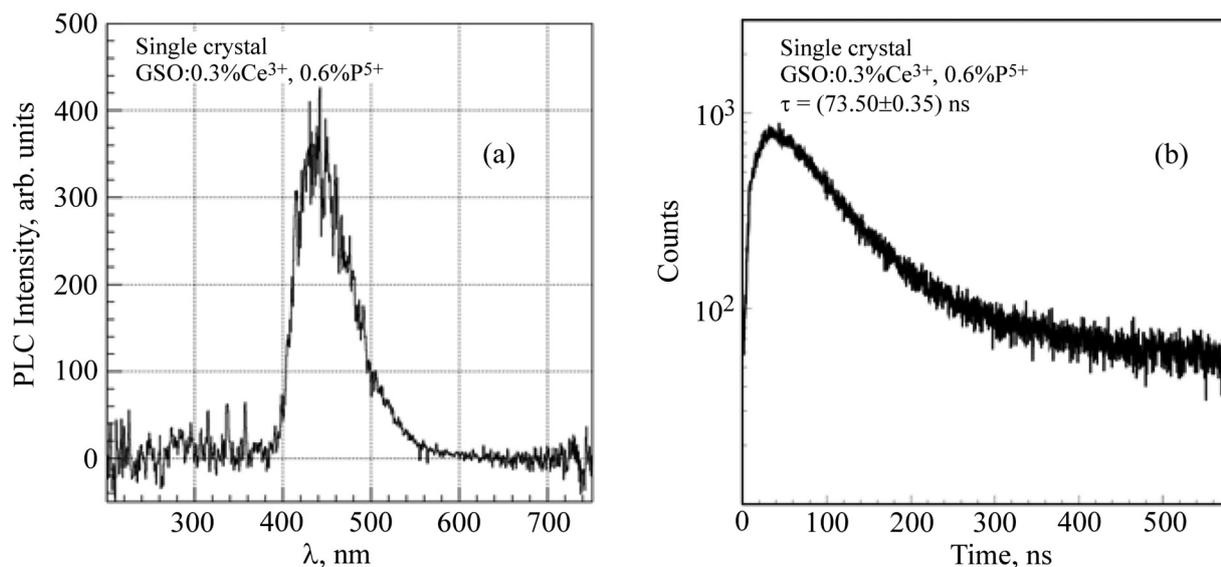


Рис. 2: Спектр ИКЛ (а) и зависимость интенсивности высвечивания сцинтиллятора $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{P}^{5+}$ от времени (б).

На рис. 2 показаны спектр ИКЛ и зависимость интенсивности высвечивания от времени для монокристалла $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{P}^{5+}$. Максимум ИКЛ спектра расположен при ~ 450 нм, время высвечивания равно ~ 74 нс.

В процессе роста кристалла $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{P}^{5+}$ происходит замещение четырехвалентных ионов кремния Si^{4+} ионами пятивалентного фосфора P^{5+} . При этом на

фронте кристаллизации создается избыток ионов кислорода, что уменьшает в растущем кристалле количество ростовых дефектов, в основном кислородных вакансий, концентрация которых снижается или устраняется полностью. Поэтому монокристалл $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{P}^{5+}$ характеризуется световым выходом 11850 фотон/МэВ, который превышает этот параметр коммерческого кристалла $\text{Zr-GSO}:1\%\text{Ce}^{3+}$ (табл. 1).

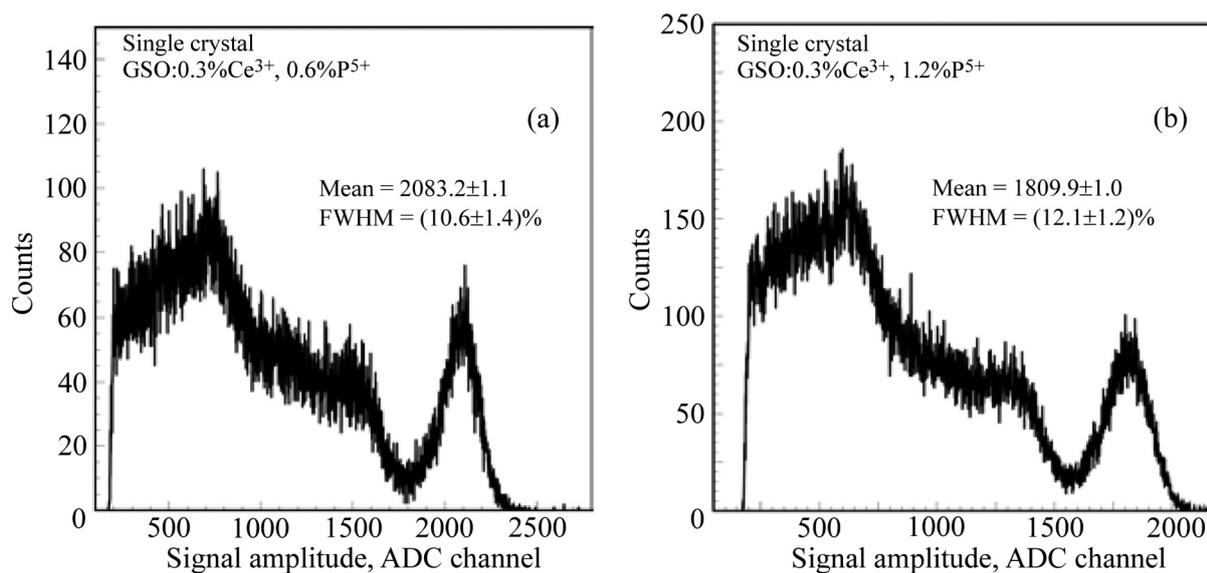


Рис. 3: Амплитудные распределения сцинтилляторов $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{P}^{5+}$ (a) $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 1.2\%\text{P}^{5+}$ (b), облученных γ -квантами от источника ^{137}Cs .

На рис. 3 представлены амплитудные распределения сцинтилляторов $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.6\%\text{P}^{5+}$, $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 1.2\%\text{P}^{5+}$, облученных γ -квантами от источника ^{137}Cs . Видно, что с ростом в расплаве концентрации примеси P^{5+} световой выход монокристалла $\text{GSO}:\text{Ce}$ падает (табл. 1).

Возрастание концентрации фосфора до $1.2\%\text{P}^{5+}$ вызывает появление дефектов в кислородной подрешетке, поскольку в тетраэдрической координации по кислороду ион P^{5+} связан тремя химическими связями с тремя соседними ионами кислорода в вершинах тетраэдра, а с четвертым ионом кислорода – двумя связями. В бездефектной кристаллической структуре GSO ион Si^{4+} связан одинарной химической связью с четырьмя ионами кислорода в вершинах тетраэдра. Данный вид дефектов снижает световой выход и влияет на другие свойства кристалла. В частности, различие в химических связях в тетраэдрах Si^{4+} и P^{5+} , а также статистическое замещение в кристаллической решетке основного элемента $(\text{SiO}_4)^{4-}$ на небольшое количества дефектов $(\text{PO}_4)^{3-}$ резко снижает вероятность растрескивания по плоскости (100) в кристалле $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$.

Таким образом, методом Чохральского выращены кристаллы $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{P}^{5+}$ и $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}, \text{P}^{5+}$. Дополнительное легирование ионами фосфора P^{5+} позволяет выращивать монокристалл из расплавов с высокой концентрацией кальция $1.2\% \text{Ca}^{2+}$, а также позволяет существенно уменьшить концентрацию кислородных вакансий, которые являются центрами тушения люминесценции, и увеличить световыход.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01060).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] K. Takagi and T. Fukazawa, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 43 (1983).
- [2] C. L. Melcher and J. S. Schweitzer, *IEEE Transaction on nuclear science* **37**(2), 161 (1990).
- [3] A. Nassalski, M. Kapusta, T. Batsch, et al., *IEEE Ttransaction on nuclear science* **54**(1), 3 (2007).
- [4] В. А. Калинин и Е. П. Величева, *Письма в ЭЧАЯ* **11**(3), 418 (2014).
- [5] K. Kurasige, A. Gunji, M. Kamada et al., *IEEE Transaction on nuclear science*, **51**(3), 742 (2004).
- [6] Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев, А. И. Загуменный и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **40**(2), 13 (2013).
- [7] Г. Б. Бокий, *Кристаллохимия* (М., Наука, 1971), с. 400.

Поступила в редакцию 1 июля 2019 г.

После доработки 19 декабря 2019 г.

Принята к публикации 23 декабря 2019 г.