

УДК 539.1.074.3

**ПРИРОДА РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ  
КРИСТАЛЛОВ-ОКСИОРТОСИЛИКАТОВ LFS,  
ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce, Sc, Ca И Y**

Ю. Д. Заварцев<sup>1,3</sup>, М. В. Завертяев<sup>2</sup>, А. И. Загуменный<sup>1</sup>,  
А. Ф. Зерроук<sup>3</sup>, В. А. Козлов<sup>2</sup>, С. А. Кутовой<sup>1</sup>,  
Н. В. Пестовский<sup>4</sup>, А. А. Петров<sup>2</sup>, С. Ю. Савинов<sup>2</sup>

*Исследованы оптические и люминесцентные характеристики сцинтилляционных кристаллов  $Lu_{2+2y}Si_{1-y}O_{5+y}$  (LFS) до и после облучения дозами до 45 Мрад от источника  $^{60}Co$ . Кристаллы LFS были допированы ионами  $Ce^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Y^{3+}$  в различных концентрациях. Обнаружена зависимость радиационной стойкости кристаллов LFS от концентрации ионов Ce. Для кристалла состава Ce:Sc:Ca:Y:LFS установлено, что его спектры оптического пропускания (ОП) и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) до облучения в пределах ошибки измерений не отличаются от спектров, измеренных после облучения дозой 45 Мрад. Обсуждается природа радиационной стойкости редкоземельных оксиортосиликатов лютеция, LFS.*

**Ключевые слова:** сцинтилляционные кристаллы, центры окраски, радиационная стойкость.

Разработка и исследование новых кристаллических материалов для электромагнитных калориметров, способных работать в условиях высоких радиационных нагрузок, актуальны для экспериментальных установок на современных и планируемых ускорительных комплексах.

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kozlov@sci.lebedev.ru.

<sup>3</sup> Zecotek Imaging Systems Pte Ltd, Division of Zecotek Photonics Inc., Vancouver, Canada.

<sup>4</sup> МФТИ, 141700 Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

В настоящее время наиболее востребованными в физике высоких энергий являются высокоплотные ( $\rho = 7.4 \text{ г/см}^2$ ) и “быстрые” ( $\tau = 40 \text{ нсек}$ ) сцинтилляционные кристаллы ортосиликата лютеция LSO/LYSO/LFS [1–4]. Исследования радиационной стойкости кристаллов-оксиортосиликатов лютеция, проведенные в последние годы, демонстрируют высокую радиационную устойчивость этих кристаллов по отношению к их облучению  $\gamma$ -квантами и заряженными адронами [5–8]. Однако в связи с повышением интенсивности пучков на современных коллайдерах возникла необходимость в сверхрадиационноустойчивых высокоплотных кристаллах, способных работать в областях вблизи первичного пучка. Все это стимулировало продолжение работ по повышению радиационной стойкости кристаллов оксиортосиликатов.

Данная работа посвящена изучению влияния добавок ионов Ce, Sc, Ca, Y на радиационную стойкость новых сцинтилляционных кристаллов-оксиортосиликатов серии LFS. Ранее радиационная стойкость кристаллов LFS-3 исследовалась с использованием пучков  $\gamma$ -квантов и протонов низких энергий [8].

Новые сцинтилляционные кристаллы серии LFS (Lutetium Fine Silicate) разработаны в Институте общей физики РАН для ядерной медицины. Химический состав кристаллов LFS –  $\text{Ce}_x\text{Lu}_{2+2y-x-z}\text{A}_z\text{Si}_{1-y}\text{O}_{5+y}$ , где A – по крайней мере один элемент, выбранный из группы, содержащей Ca, Gd, Sc, Y, La, Eu и Tb [9]. Эти кристаллы интенсивно изучаются в последние годы с точки зрения их использования в физике высоких энергий. Кроме того, изотопически чистые примесные кристаллы LFS перспективны также в качестве носителей информации в устройствах оптической квантовой памяти.

Кристаллы LFS были выращены фирмой Zecotec Imaging Systems Pte Ltd методом Чохральского. Исходные компоненты –  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  – имели чистоту не менее 99.99%. Из выращенных кристаллов составов Ce:Sc:LFS и Ce:Sc:Ca:Y:LFS были изготовлены 4 полированных образца длиной 10 и 30 мм. Для исследования влияния состава кристалла на радиационную стойкость были выращены кристаллы Ce:Sc:LFS с различным содержанием ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и фиксированным (оптимальным) содержанием ионов  $\text{Sc}^{3+}$ .

Спектры ОП образцов измерялись на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC, спектры ИКЛ исследовались на установке КЛАВИ. Исследование влияния облучения гамма-квантами на ОП- и ИКЛ-спектры образцов  $\text{Ce}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{LFS}$  и  $\text{Ce}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Y}^{3+}:\text{LFS}$  проводилось с использованием гамма-излучения источника  $^{60}\text{Co}$  с энергией гамма-квантов  $\sim 1.2 \text{ МэВ}$  и максимальной мощностью 4 Крад/мин.

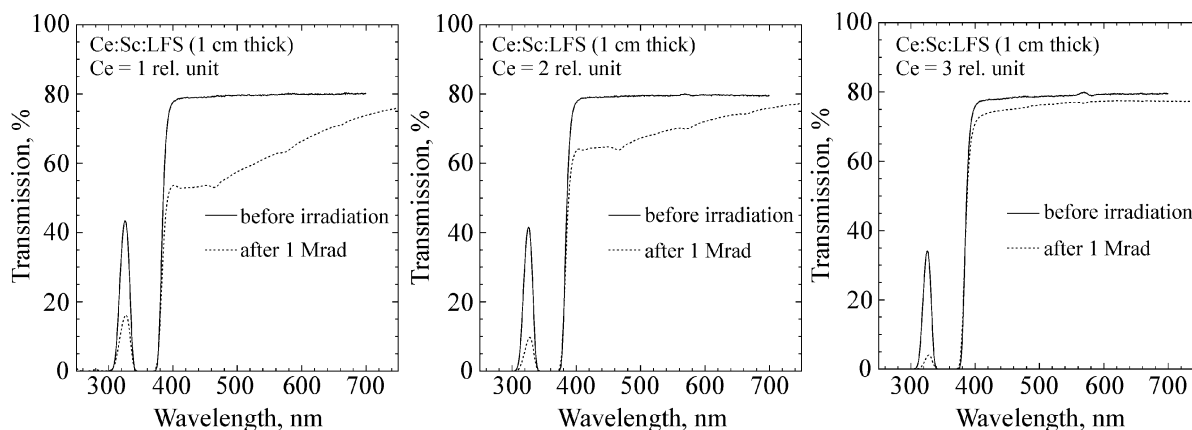


Рис. 1: Спектры оптического пропускания для кристаллов *Ce:Sc:LFS* до и после облучения дозой 1 Mrad.

На рис. 1 представлены спектры оптического пропускания кристаллов LFS, допированных ионами  $Ce^{3+}$  до и после облучения. Из анализа спектров видно, что радиационные повреждения зависят от концентрации церия в кристалле.

Известно, что потеря в оптическом пропускании кристаллов  $T$  не пропорциональна числу центров окраски, образовавшихся в результате облучения. Основным методом изучения центров окраски является анализ измеренной зависимости наведенного коэффициента поглощения  $\mu(\lambda)$  от дозы облучения.

Нахождение зависимости  $\mu(\lambda)$  от дозы имеет тот же физический смысл, что и определение плотности центров окраски, так как эти величины можно считать пропорциональными.

Для того чтобы иметь количественные измерения, прямо относящиеся к плотности центров окраски, наведенной облучением, радиационно-индуцированный коэффициент поглощения  $\mu(\lambda)$  определялся из измерений ОП по формуле:

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{d} \cdot \ln \left( \frac{T(\lambda)}{T_{\text{irr}}(\lambda)} \right),$$

где  $T$ ,  $T_{\text{irr}}$  – пропускание до и после облучения;  $d$  – толщина образца кристалла.

В спектрах радиационно-индуцированного коэффициента поглощения кристаллов LFS, легированных церием (рис. 2), наблюдается широкая полоса поглощения в области 370–520 нм. Наибольшее поглощение имеет кристалл LFS с минимальной концентрацией Ce (1 отн.ед.). Увеличение концентрации церия в три раза привело к существенному

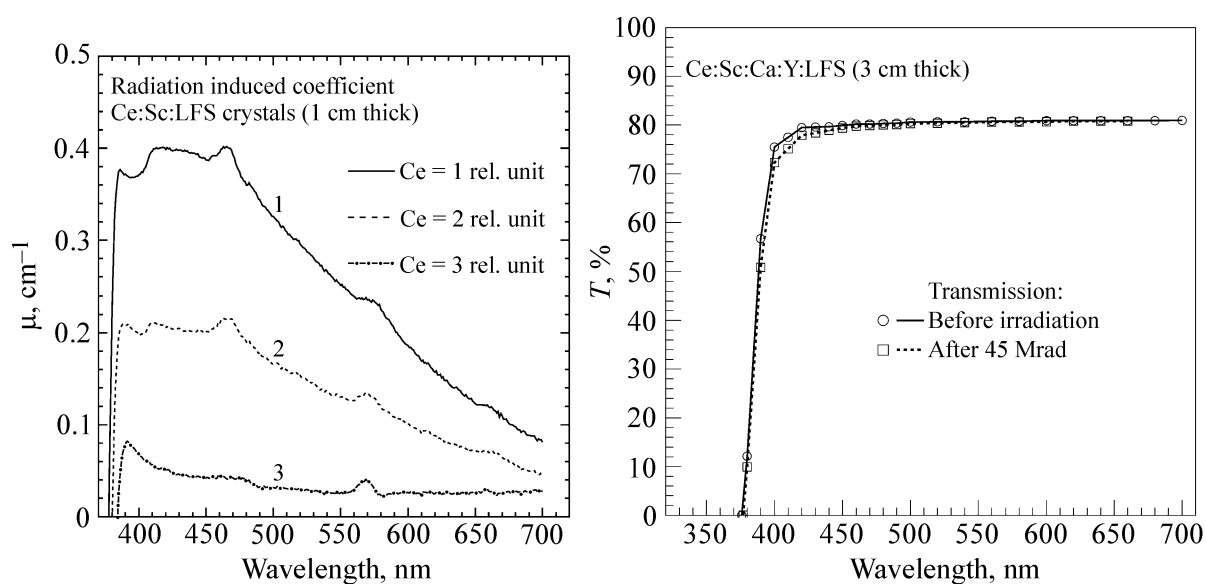


Рис. 2: Влияние концентрации Ce в кристалле состава Ce:Sc:LFS на спектральную зависимость радиационно-индуцированного коэффициента поглощения при дозе облучения 45 Mrad.

Рис. 3: Спектры оптического пропускания для кристалла Ce:Sc:Ca:Y:LFS до и после облучения дозой 45 Mrad.

ослаблению полосы поглощения в области 370–520 нм, что связано с уменьшением плотности концентрации электронных ловушек.

Известно, что радиационная стойкость оксидных стекол повышается, если в их состав вводятся ионы церия [10]. Уменьшение плотности радиационно-индуцированных центров окраски в таких материалах связано со способностью церия легко менять свою валентность и создавать локальный зарядовый дисбаланс. В кристаллах LFS катионы  $\text{Ce}^{3+}$ , конкурируя с кислородными вакансиями, выполняют роль донорной примеси. Они легко отдают  $4f$ -электроны, и, таким образом, препятствуют образованию отрицательно заряженных дефектов, образующихся на катионных вакансиях в результате облучения. С другой стороны, ионы  $\text{Ce}^{4+}$  захватывают электроны, которые в процессе облучения кристаллов “теряют” анионные (кислородные) вакансии и, таким образом, препятствуют образованию положительно заряженных центров окраски, конкурируя с анионными вакансиями.

С целью дальнейшего повышения радиационной стойкости кристаллоксиортосиликатов лютетия нами была найдена оптимальная комбинация доба-

вок для допирования кристаллов LFS и были выращены образцы кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Y}^{3+}:\text{LFS}$  для исследования радиационной стойкости.

На рис. 3–4 представлены спектры оптического пропускания  $T$  кристалла  $\text{Ce}:\text{Sc}:\text{Ca}:\text{Y}:\text{LFS}$  до и после облучения дозой 45 Мрад, а также зависимость радиационно-индуцированного коэффициента поглощения кристалла  $\text{Ce}:\text{Sc}:\text{Ca}:\text{Y}:\text{LFS}$  от длины волны. Легирование кристаллов LFS ионами  $\text{Ce}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Y}^{3+}$  в оптимальной концентрации привело к существенному уменьшению  $\mu(\lambda) \sim 0.007 \text{ см}^{-1}$  на длине волны 420 нм.

Известно, что при облучении кристаллов ионизирующим излучением происходит образование и разделение электрон-дырочных пар с последующей локализацией электронов и дырок на уже существующих ловушках.

В частности, в процессе ионизации анионные вакансии отдают электроны; в кристаллах LFS анионные вакансии (вакансии-доноры) – это кислородные вакансии. Эти положительно заряженные дефекты образуют центры окраски, представляющие собой простейшую квантово-механическую систему. Метастабильные центры окрашивания вызывают дополнительное поглощение света в кристаллах, демонстрируя их радиационные повреждения. Кислородные вакансии являются преобладающим дефектом в монокристаллах стехиометрического состава  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , легированных акцепторной, алиовалентной примесью, например, при легировании ионами  $\text{Ca}^{2+}$  [9].

Особенностью кристаллов LFS нестехиометрического состава является наличие в их кристаллической структуре как анионных, так и катионных вакансий. При ионизации катионная вакансия является ловушкой для электронов, т.е. это вакансия-акцептор. Вакансия, захватившая в процессе ионизации электрон, образует отрицательно заряженный дефект. В кристаллах LFS катионными вакансиями являются вакансии редкоземельных ионов RE или ионов Si в зависимости от соотношения RE/Si, где RE = (Lu+Y+Sc+Ce+Ca) [11–13].

Отклонение состава кристалла от стехиометрии, т.е. изменение соотношения катионов RE/Si, искажает кристаллическую структуру, изменяя ее донорно-акцепторные свойства. Следовательно, оптимизация соотношения катионов RE/Si позволяет увеличить радиационную стойкость кристалла. Другим способом предотвращения образования центров окраски и улучшения радиационной стойкости кристаллов является введение в кристаллическую структуру примесных элементов с активными донорно-акцепторными свойствами, например, ионов Ce.

Облучение кристалла  $\text{Ce}:\text{Y}:\text{Sc}:\text{Ca}:\text{LFS}$  гамма-квантами от мощного источника  $^{60}\text{Co}$  может повреждать кристаллическую решетку и производить значительное число де-

фектов. Такие повреждения могут не только уменьшать оптическое пропускание кристалла, но и вносить нарушения в работу сцинтилляционного механизма в кристалле.

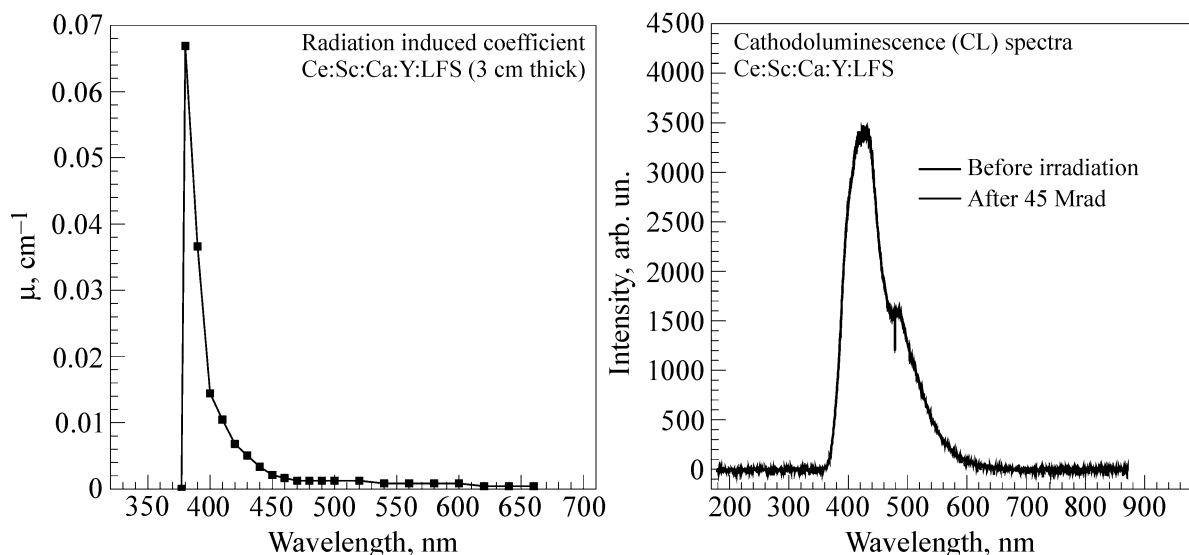


Рис. 4: Радиационно-индуцированный коэффициент поглощения для кристалла Ce:Sc:Ca:Y:LFS.

Рис. 5: Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) кристалла Ce:Sc:Ca:Y:LFS до и после облучения.

С целью изучения влияния облучения на сцинтилляционный механизм были измерены ИКЛ-спектры кристалла Ce:Sc:Ca:Y:LFS до и после облучения на установке КЛАВИ [14]. Возбуждение люминесценции происходит под действием ускорителя электронов РАДАН-ЭКСПЕРТ, генерирующего импульсы электронов со средней энергией 150 кэВ, длительностью 2 нс и пиковой плотностью мощности  $\sim 10 \text{ МВт/см}^2$ . Световой поток люминесцирующего образца через кварцевый световод направлялся на входную щель спектрографа OCEAN USB2000. Спектрограф снабжен дифракционной решеткой с плотностью штрихов 600 штр./мм. Спектральное разрешение  $\sim 1.5 \text{ нм}$ , диапазон длин волн – 200–850 нм, время экспозиции – до 30 с. Ускоритель генерировал импульсы с частотой 1 Гц. Таким образом, каждый ИКЛ-спектр представляет собой результат до 30 усреднений от отдельных импульсов.

Анализ спектров ИКЛ до и после облучения (рис. 5) показывает, что спектральный состав и эффективность сцинтилляций не изменились после облучения дозой 45 Мрад.

Исследование радиационной стойкости кристаллов-оксиортосиликатов лутеция показало, что введение в структуру кристалла LFS примесей и дефектов, характе-

ризуемых сильными донорно-акцепторными свойствами, предотвращает образование радиационно-наведенных дефектов, увеличивая стойкость материала к радиационному повреждению. В кристаллах семейства LFS такими примесями, в дополнение к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , обладающими сильной окислительно-восстановительной способностью (донорная примесь), являются алиовалентные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  (акцепторная примесь). Сочетание в составе кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Y}^{3+}:\text{Lu}_{2+2y}\text{Si}_{1-y}\text{O}_{5+y}$  трех факторов: (1) наличие Lu-Si твердого раствора вычитания,  $y \neq 0$ , [13]; (2) замещение ионов лутеция ионами иттрия в сочетании с дополнительным замещением ионов лутеция в шестерной координации Lu(6) ионами скандия  $\text{Sc}^{3+}$ , а также (3) легирование кристалла LFS алиовалентной, акцепторной примесью  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к повышению радиационной стойкости кристаллов данного состава.

Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-00041).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Kou Oishi (for COMET Collaboration), JPS Conf. Proc. **8**, 025014 (2015).
- [2] G. Pezzullo et al., JINST **9**, C03018 (2014).
- [3] G. Eigen et al., Nucl. Instrum. Meth. **A718**, 107 (2013).
- [4] Fan Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. **A784**, 105 (2015).
- [5] Liyuan Zhang et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. **61**(1), 483 (2014).
- [6] G. Dissertori et al., Nucl. Instrum. Meth. **A745**, 1 (2014).
- [7] E. Auffray et al., Nucl. Instrum. Meth. **A721**, 76 (2013).
- [8] Ю. Д. Заварцев и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **40**(2), 13 (2013).
- [9] A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavartsev, and P. A. Studenikin, Patents US6278832 (1998).
- [10] Г. В. Бюргановская и др., *Действие излучения на неорганические стекла* (М., Атомиздат, 1968).
- [11] A. Zagumennyi, Yu. Zavartsev, and S. Kutovoi, Patent US7,132,060, November 7, 2006. PCT Filed: Mar. 12, 2004.
- [12] A. Zagumennyi, Yu. Zavartsev, S. Kutovoi, et al., *CE-doped RE orthosilicate materials having defects for improvement of scintillation parameters*, US Patent Application US 2014/0291580A1 2014.

- [13] Yu. Zavartsev et al., *Structural peculiarities of undoped and Ce-doped solid solutions of rare-earth oxyorthosilicate crystals*, ICCGE17 Book of Abstracts, Ed.: M. Sobanska and Zb. R. Zytkiewicz (University of Warsaw, Warsaw (Poland), 2013), p. 174.
- [14] V. I. Solomonov et al., *Laser Physics* **16**(1), 126 (2006).

Поступила в редакцию 17 мая 2016 г.