

УДК 539.1.074.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ОКСИОРТОСИЛИКАТОВ Ce:Sc:LFS

М. В. Белов¹, М. В. Завертяев¹, А. И. Загуменный², В. А. Козлов¹,
В. А. Кондратюк¹, С. А. Кутовой², Н. В. Пестовский¹, С. Ю. Савинов¹

Выращены новые сцинтилляционные кристаллы Ce:Sc:Li:LFS и Ce:Sc:Ca:LFS на основе оксиортосиликата лютеция. Исследованы оптические характеристики новых сцинтилляторов и время высвечивания. Для кристаллов Ce:Sc:Ca:LFS показано, что кислородные вакансии имеют преобладающее значение в передаче энергии в области пропускания матрицы 3.46–6.26 eV. Установлено, что высокая плотность кислородных вакансий в нижней части кристалла Ce:Sc:Ca:LFS приводит к снижению времени сцинтилляций до 22–26 нс.

Ключевые слова: сцинтилляционные кристаллы, оксиортосиликат лютеция, время затухания сцинтилляций.

Данная статья посвящена исследованию сцинтилляционных свойств кристаллов Ce:Sc:LFS, имеющих дефекты в катионной и анионной подрешетке кристаллической структуры оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 , с целью управления временными сцинтилляционными характеристиками мультилегированных кристаллов, поиск которых вызван требованиями быстродействия изображения в медицинских позитронно-эмиссионных томографах (ПЭТ) следующего поколения в онкологии, исследованиях работы головного мозга и сердца [1, 2], а также физике высоких энергий [3].

Известны сотни публикаций о исследовании сцинтилляционных свойств и параметров детекторов на базе коммерческих кристаллов $\text{Ce}_{2x}\text{Lu}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$ (LSO) и $\text{Ce}_z\text{Lu}_{2-x-z}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ (LYSO). Важной особенностью технологии производства этих коммерческих кристаллов является предотвращение возникновения дефектов (кислород-

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

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

ных вакансий) в кристаллической решетке в процессе роста кристалла и послеростового охлаждения кристалла [4–7]. Использование высокочистых исходных реактивов, стехиометрического состава расплава с отношением $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2$, высокотемпературный отжиг элементов в кислородсодержащей газовой атмосфере позволяет избежать появления дефектов (кислородных вакансий) в коммерческих кристаллах. Для коммерческих LSO и LYSO время сцинтилляции ионов Ce^{3+} находится в диапазоне 41–44 нс.

Кислородные вакансии образуются в анионной подрешетке кристаллической структуры оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 , если исходный расплав дополнительно легируют ионами двухвалентных элементов Ca^{2+} , Mg^{2+} , что было изучено в [8]. В этом случае в выросшем кристалле происходит замещение трехвалентного Lu^{3+} на двухвалентный элемент с образованием кислородной вакансии и улучшением сцинтилляционных параметров.

Снижение времени сцинтилляции ионов Ce^{3+} с 42.3 нс для стандартного LSO до 32 нс в кристалле, содержащем ионы Ca^{2+} после добавления в расплав оксида кальция CaO , впервые описано в [9] и подробно изучено в [10]. В обоих исследованиях выращивание кристаллов LSO осуществляли из стехиометрических составов с отношением $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2$. Увеличение в расплаве начальной концентрации ионов Ca^{2+} с 0.1% до 0.4% приводит к снижению времени сцинтилляции ионов Ce^{3+} до 31 нс, однако высокая начальная концентрация позволяет выращивать оптически качественные кристаллы, используя только около 15–20% исходного расплава, что экономически невыгодно при промышленном производстве.

С целью снижения времени сцинтилляции ионов Ce^{3+} до 22–26 нс нами были одновременно использованы три способа модификации состава кристалла с кристаллической структурой оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 :

Способ #1. Замещение части ионов Lu^{3+} на ионы Sc^{3+} и Ca^{2+} ,

Способ #2. Кристаллизация из нестехиометрического расплава с отношением $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 2$,

Способ #3. Выращивание в газовой атмосфере 100% аргона.

Выращивание кристаллов LFS осуществлялось методом Чохральского из иридиевых тиглей в атмосфере $99.5\text{N}_2+0.5\%\text{O}_2$ для кристалла Ce:Sc:Li:LFS , и 100% Ar для Ce:Sc:Ca:LFS и не легированного кристалла, выращенного из расплава $\text{Lu}_2\text{Si}_{0.98}\text{O}_{4.96}$. Концентрации легирующих и примесных элементов измерены в начале цилиндрической части кристаллов методом GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry). В кристалле Ce:Sc:Li:LFS содержалось $\text{Ce} = 165 \text{ ppmw}$, $\text{Sc} = 315 \text{ ppmw}$, $\text{Li} = 6 \text{ ppmw}$, $\text{Ca} = 3 \text{ ppmw}$,

кристалл Ce:Sc:Ca:LFS содержал Ce = 210 ppmw, Sc = 390 ppmw, Ca = 30 ppmw, Lu₂Si_{0.98}O_{4.96} содержал Ce = 0.5 ppmw, Ca = 5 ppmw, Sc < 0.05 ppmw.

Измерение сцинтилляционных характеристик новых кристаллов проводилось на установке [3] с использованием радиоактивных источников ¹³⁷Cs и ²²Na. Спектры оптического пропускания и поглощения кристаллов измерялись спектрофотометром Shimadzu UV-3101PC.

В элементарной ячейке кристаллов LSO, LYSO, LFS содержится 64 иона, в частности, восемь ионов лютеция первого типа LuO₇ (Lu1) и восемь ионов лютеция второго типа LuO₆ (Lu2). От количества ионов Ce³⁺, заместивших ионы Lu1 и/или ионы Lu2, зависит световой выход и время затухания сцинтилляций. При гамма облучении возбуждаются и люминесцируют одновременно оба центра люминесценции, и время затухания сцинтилляций зависит как от длительности люминесценции первого и второго центров, так и от соотношения концентраций ионов Ce³⁺ в координационных полиэдрах LuO₇ и LuO₆. Для кристалла LSO (0.125% Ce в расплаве) при температуре 11 К и селективном возбуждении ультрафиолетовым светом иона церия Ce1 получено время затухания $\tau = 32$ нс на длине волны $\lambda = 400$ нм, и для церия Ce2 время $\tau = 54$ нс на $\lambda = 480$ нм [11]. Из интенсивностей УФ люминесценции Ce1 и Ce2 вычислено их соотношение 55:45, которое описывает интенсивность при возбуждении от гамма источника ²⁴¹Am. Распределение по позициям Ce1 и Ce2 в соотношении 55:45 обуславливает время сцинтилляции 40 нс. В коммерческих кристаллах Ce:LSO время сцинтилляции колеблется в диапазоне 40–44 нс вследствие изменения распределения ионов церия по позициям Ce1 и Ce2.

Способ #1 модификации состава кристалла Lu₂SiO₅. Замещение части ионов Lu³⁺ на Sc³⁺ выбрано из соотношения их ионных радиусов и важной кристаллохимической особенности иона Sc³⁺, который в ходе роста кристалла предпочитает замещение Lu³⁺ в октаэдрической позиции полиэдра LuO₆ по сравнению с LuO₇.

В работе [12] приведены ионные радиусы в координационных полиэдрах:

Додекаэдрическом R_{dod} : Lu³⁺ = 0.972 Å, Ce³⁺ = 1.14 Å, Sc³⁺ = 0.870 Å,

Октаэдрическом R_{oct} : Lu³⁺ = 0.86 Å, Sc³⁺ = 0.75 Å.

Из-за большего ионного радиуса Ce³⁺, чем у Lu³⁺, коэффициент распределения церия $C_{\text{crystal}}/C_{\text{melt}} = 0.22$, а поэтому концентрация Ce³⁺ в кристалле примерно в 5 раз ниже, чем в расплаве на фронте кристаллизации (Фактор #1).

Для кристаллической решетки Lu₂SiO₅ можно рассчитать средний радиус двух ионов R_{aver} , если эти два иона находятся в соседних полиэдрах LuO₇ и LuO₆: $R_{\text{aver}} =$

$$(R_{\text{dod}} + R_{\text{oct}})/2$$

$$(1) (\text{Lu}^{3+})_{\text{dod}} + (\text{Lu}^{3+})_{\text{oct}} = (0.972 + 0.86)/2 = 0.916$$

$$(2) (\text{Ce}^{3+})_{\text{dod}} + (\text{Lu}^{3+})_{\text{oct}} = (1.14 + 0.86)/2 = 1.00$$

$$(3) (\text{Ce}^{3+})_{\text{dod}} + (\text{Sc}^{3+})_{\text{oct}} = (1.14 + 0.75)/2 = 0.945 \text{ (Фактор \#2)}$$

Оба фактора #1 и #2 увеличивают вероятность встраивания в соседних полиэдрах ионов $(\text{Ce}^{3+})_{\text{dod}} + (\text{Sc}^{3+})_{\text{oct}}$, а следовательно предпочтительное замещение Lu1 на Ce1, имеющего время $\tau = 32$ нс.

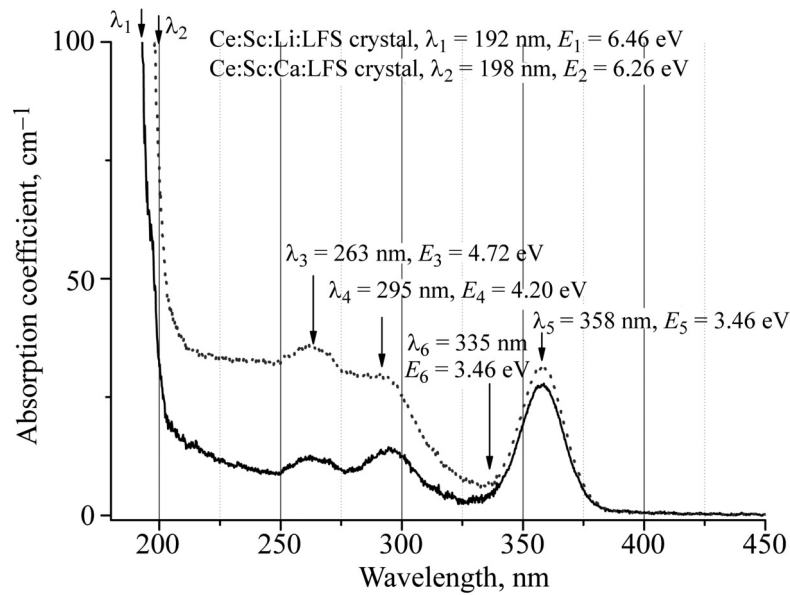


Рис. 1: Спектры поглощения кристаллов *Ce:Sc:Li:LFS* и *Ce:Sc:Ca:LFS*, измеренные на пластинах толщиной 0.2 мм.

Спектры поглощения кристаллов в диапазоне 220–300 нм, измеренные на пластинах толщиной 0.2 мм (рис. 1), демонстрируют малую концентрацию дефектов в виде кислородных вакансий в кристалле *Ce:Sc:Li:LFS*, и напротив, кислородные вакансии в *Ce:Sc:Ca:LFS* обуславливают сильное поглощение. Например, в максимуме поглощения ионов Ce^{3+} на длине волны 263 нм общий коэффициент поглощения $\alpha = 36 \text{ см}^{-1}$ складывается из поглощения ионами Ce^{3+} $\alpha_1 = 5 \text{ см}^{-1}$ и поглощения дефектами $\alpha_2 = 31 \text{ см}^{-1}$.

Приведенные цифры характеризуют преимущественное поглощение энергии в диапазоне 220–300 нм дефектами, а не ионами Ce^{3+} , это свойство *Ce:Sc:Ca:LFS* влияет на процесс передачи энергии от кристаллической решетки к люминесцирующим ионам Ce^{3+} в момент сцинтилляции. Подробное описание этого процесса приведено ниже.

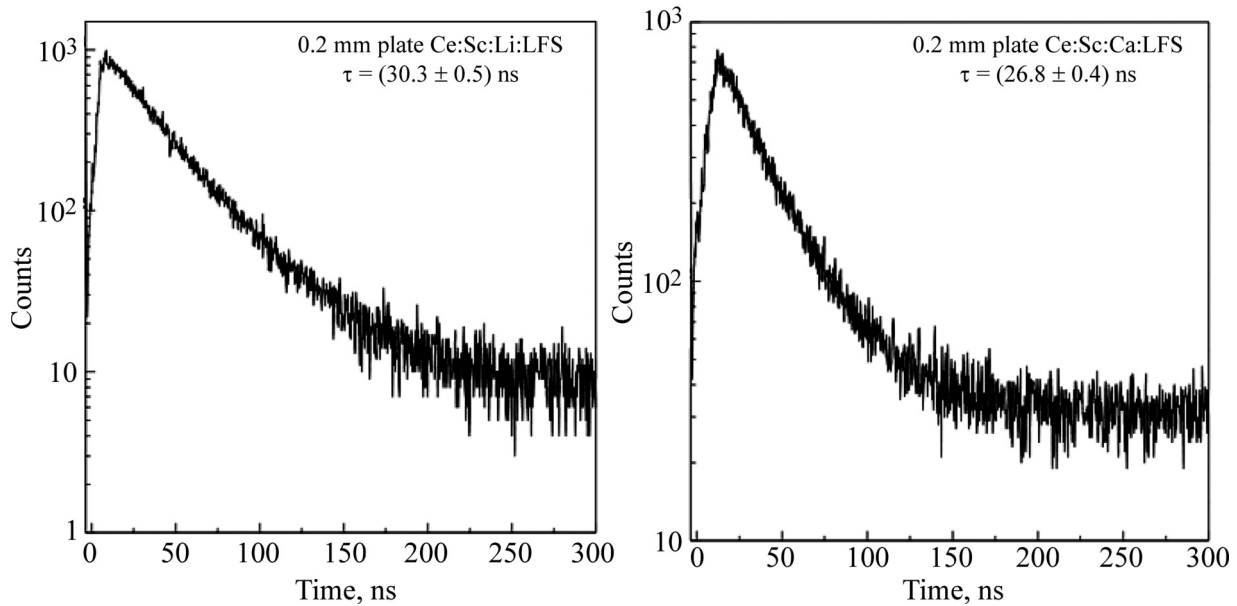


Рис. 2: Зависимость интенсивности высвечивания пластин сцинтилляторов *Ce:Sc:Li:LFS* и *Ce:Sc:Ca:LFS* от времени.

Те же самые пластины толщиной 0.2 мм, на которых измерены спектры поглощения (рис. 1), были использованы для исследования времени сцинтилляции ионов Ce^{3+} . Пластины *Ce:Sc:Li:LFS* и *Ce:Sc:Ca:LFS* продемонстрировали время затухания сцинтилляций $\tau = (30.3 \pm 0.5)$ нс и $\tau = (26.8 \pm 0.4)$ нс, соответственно (рис. 2).

Кристалл *Ce:Sc:Li:LFS* содержит низкую концентрацию ионов Ca^{2+} (3 ppmw), поэтому Ca^{2+} не влияет на временные характеристики кристалла. Измеренное время $\tau = 30.3$ нс близко к времени $\tau = 32$ нс для иона церия Ce^{3+} , занимающего позицию Lu1 в координационном полиэдре LuO_7 , и отвечает малому количеству церия в полиэдре LuO_6 . Таким образом, ионы скандия Sc^{3+} в расплаве способствуют росту кристалла *Ce:Sc:Li:LFS*, в котором ионы Ce^{3+} предпочитают замещать лютеций в полиэдре LuO_7 , а не замещать его в обоих полиэдрах, как описано в публикациях для кристалла оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 .

Способ #2 модификации состава кристалла. Выращивание сцинтилляционных кристаллов *Ce:Sc:LFS* из нестехиометрического расплава $\text{Lu}_2\text{Si}_{0.98}\text{O}_{4.96}$ с отношением $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 2$ для увеличения концентрации дефектов в катионной и анионной под решетке кристаллической структуры оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 . Нестехиометрический расплав на фронте кристаллизации увеличивает вероятность возникновения в растущем кристалле дефектов в виде кремниевых и кислородных вакансий. Спектры

пропускания кристалла LFS, выращенного из не легированного и нестехиометрического расплава $\text{Lu}_2\text{Si}_{0.98}\text{O}_{4.96}$ в газовой атмосфере 100% аргона показаны на рис. 3.

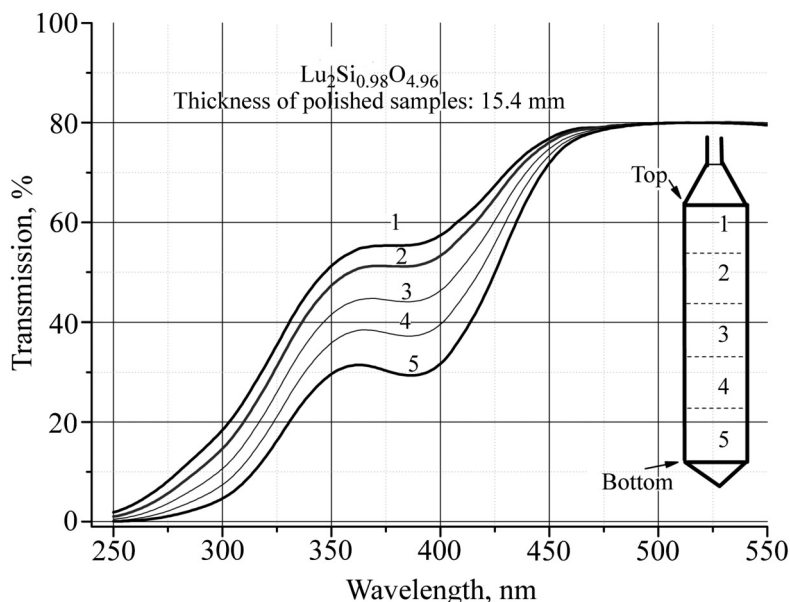


Рис. 3: Спектры пропускания кристалла LFS, выращенного из не легированного и нестехиометрического расплава $\text{Lu}_2\text{Si}_{0.98}\text{O}_{4.96}$ в газовой атмосфере 100% аргона. Образцы толщиной 15.4 мм изготовлены из верхней (1), средней (2, 3, 4) и нижней (5) части кристаллической булы.

Способ #3 модификации состава кристалла. Выращивание кристаллов LFS в газовой атмосфере 100% аргона, в котором содержатся только незначительные концентрации кислорода в виде примеси. Данная атмосфера обуславливает переход незначительной части ионов Si^{4+} в ионы Si^{2+} , которые скапливаются на фронте кристаллизации и остаются в расплаве, однако частично Si^{2+} встраиваются в кристаллическую решетку растущего кристалла. Встраивание в решетку Si^{2+} обязательно связано с образованием кислородной вакансии, что определяется фундаментальным законом сохранения зарядовой нейтральности любого вещества. В процессе роста кристалла расплав опускается в тигле и увеличивается концентрация Si^{2+} в расплаве по мере увеличения соотношения закристаллизованный расплав/оставшийся расплав, а следовательно концентрация кислородных вакансий монотонно возрастает в выращенном кристалле от верха к низу (рис. 3). Сильное поглощение не может быть объяснено только кислородными вакансиями в результате встраивания ионов Ca^{2+} в кристаллическую решетку, так как концентрация в верхней части булы составляла $\text{Ca}^{2+} = 5$ ppmw, однако кривая (1)

демонстрирует сильное поглощение в области 350–450 нм. Выращивание кристалла в атмосфере 100% аргона приводит к появлению в решетке дефектов на основе ионов Si^{2+} , образующихся при высоких температурах 1600–2000 °С.

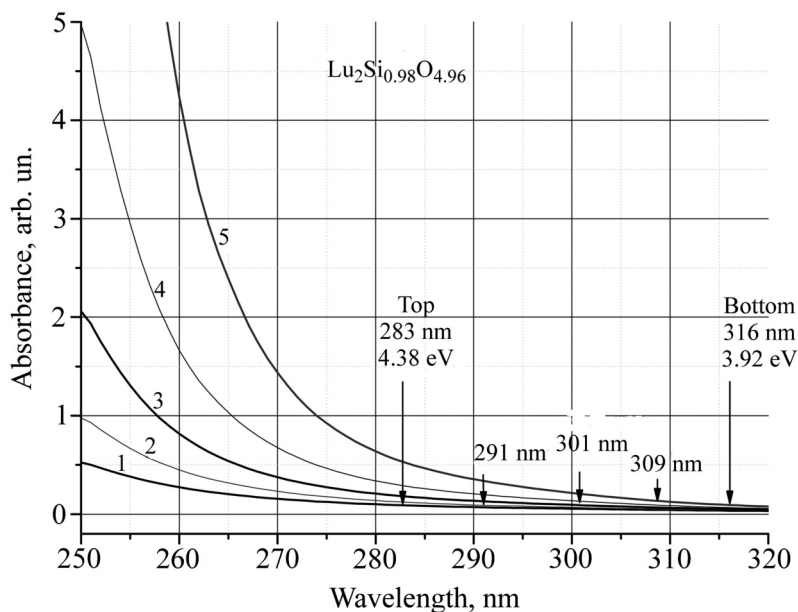


Рис. 4: Спектры поглощения кристалла LFS, выращенного из не легированного и нестехиометрического расплава $\text{Lu}_2\text{Si}_{0.98}\text{O}_{4.96}$ в газовой атмосфере 100% аргона. Образцы толщиной 15.4 мм изготовлены из верхней (1), средней (2, 3, 4) и нижней (5) части кристаллической булы.

Для определения минимальной величины энергии, при которой кислородные вакансии поглощают фотоны в ультрафиолетовой области спектра, использованы цифровые данные по пропусканию света (рис. 3), и на их основе построены спектры поглощения кристалла LFS, а также показана граница энергии поглощаемых фотонов (рис. 4).

Кристалл из верха булы имеет нижнюю границу поглощения фотонов (рис. 4) около 4.38 eV ($\lambda = 283$ нм) по сравнению с 3.92 eV ($\lambda = 316$ нм) для нижней части. Сопоставление этих энергий с энергиями в максимумах поглощения ионов Ce^{3+} (рис. 1) в пиках $E_3 = 4.72$ eV ($\lambda_3 = 263$ нм) и $E_4 = 4.20$ eV ($\lambda_4 = 295$ нм) позволяет считать, что для верха булы поглощенная кислородными вакансиями энергия передаётся на уровень энергии Ce^{3+} с максимумом $E_4 = 4.20$ eV ($\lambda_4 = 295$ нм). Отличающаяся ситуация наблюдается в образце из низа булы, где поглощенная кислородными вакансиями энергия с нижней границей 3.92 eV ($\lambda = 316$ нм) передаётся на уровень энергии Ce^{3+} с максимумом $E_5 = 3.46$ eV ($\lambda_5 = 358$ нм). Таким образом, в пикселях из низа булы Ce:Sc:Ca:LFS

кислородные вакансии имеют преобладающее значение в передаче энергии в области пропускания матрицы 3.46–6.26 eV, в то время как в коммерческих кристаллах LSO и LYSO поглощение энергии происходит исключительно широкополосными уровнями Ce^{3+} с максимумами $\lambda_3 = 263$ нм и $\lambda_4 = 295$ нм. В момент сцинтилляции большая концентрация кислородных вакансий может существенно влиять на пути передачи энергии от кристаллической решетки к ионам Ce^{3+} , и следовательно на время сцинтилляции.

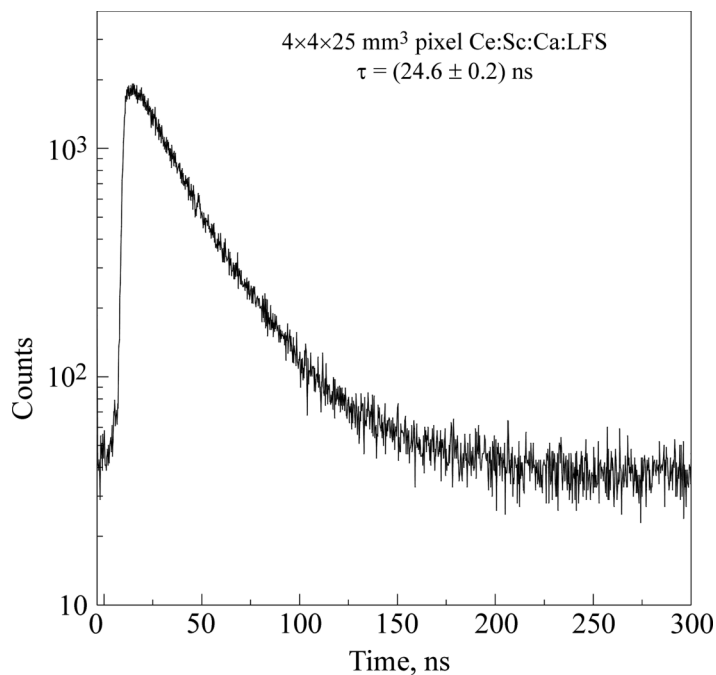


Рис. 5: Зависимость интенсивности высвечивания сцинтилляционного пикселя $4 \times 4 \times 25$ мм³ Ce:Sc:Ca:LFS от времени.

Влияние кислородных вакансий на время сцинтилляций подтверждают статистические исследования образцов из 4-х выращенных кристаллов Ce:Sc:Ca:LFS диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части 110 мм. Многочисленные измерения времени затухания сцинтилляций образцов-пикселей из нижней части кристаллической були демонстрировали время затухания сцинтилляций $\tau = 22 - 26$ нс (рис. 5).

В настоящей работе выращивание кристаллов редкоземельных оксиортосиликатов (нелегированного или содержащих ионы моно изотопа Sc^{3+}), а также исследование влияния кислородных вакансий на их оптические свойства выполнены в рамках проекта, посвященного получению новых материалов, перспективных для применения в устройствах квантовой памяти на основе оптических явлений, использующих однофотонные источники. Грант №16-12-00041 Российского научного фонда.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. V. Nemallapudi, S. Gundacker, P. Lecoq, et al., *Phys. Med. Biol.* **60**, 4635 (2015).
- [2] K. Doroud, M. C. S. Williams, A. Zichichi, R. Zuyeski, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **793**, 57 (2015).
- [3] V. A. Kozlov, Yu. D. Zavartsev, M. V. Zavertyaev, et al., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **40**(2), (2014) [*Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **40**, 34 (2014)].
- [4] C. L. Melcher, Lutetium orthosilicate single crystal scintillator detector. U.S.A. patent 4,958,080, 18.09.90
- [5] B. Chai, Lutetium yttrium orthosilicate single crystal scintillator detector. U.S.A. patent 6,624,420, 23.09.2003.
- [6] B. Chai, Method of enhancing performance of cerium doped lutetium orthosilicate crystals and crystals produced thereby. U.S.A. patent 7,151,261, 19.12.2006.
- [7] B. Chai, Method of enhancing performance of cerium doped lutetium yttrium orthosilicate crystals and crystals produced thereby. U.S.A. patent 7,166,845, 23.01.2007.
- [8] Yu. D. Zavartsev, S. A. Koutovoi, A. I. Zagumenny, *J. Crystal Growth* **275**(1-2), e2167 (2005).
- [9] A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavartsev, P. A. Studenikin, Scintillating substance and scintillating wave-guide element. U.S.A. patent 6,278,832, 21.08.2001.
- [10] M. A. Spurrier, P. Szupryczynski, H. Rothfuss, et al., *Journal of Crystal Growth* **310**, 2110 (2008).
- [11] H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, *IEEE Transactions on nuclear science* **40**(4), 380 (1993).
- [12] B. Strocka, P. Holst and W. Tolksdorf, *Phillips Journal of Research* **33**(3/4), 193 (1978).

Поступила в редакцию 7 июня 2017 г.