

УДК 539.1.074.3

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ОКСИОРТОСИЛИКАТОВ $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}:Ca^{2+}$

М. В. Белов<sup>1</sup>, Ю. Д. Заварцев<sup>2</sup>, М. В. Завертяев<sup>1</sup>, А. И. Загуменный<sup>2</sup>,  
В. А. Козлов<sup>1</sup>, С. А. Кутовой<sup>2</sup>, Н. В. Пестовский<sup>1</sup>, С. Ю. Савинов<sup>1</sup>

*Методом Чохральского выращены сцинтилляционные монокристаллы и поликристаллы оксиортосиликата гадолиния  $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}, Ca^{2+}$ . Изучено влияние концентрации легирующих ионов на спектры импульсной катодоллюминесценции, световой выход и время сцинтилляции под действием гамма возбуждения. Показано, что с увеличением концентрации как ионов  $Ce^{3+}$ , так и ионов  $Ca^{2+}$  время сцинтилляции снижается.*

**Ключевые слова:** сцинтилляционные кристаллы, гамма излучение, время сцинтилляции, импульсная катодоллюминесценция.

Развитие технологии получения легированного церием оксиортосиликата гадолиния ( $Gd_2SiO_5:Ce$  “GSO”) было мотивировано поиском кристалла для позитронно-эмиссионной томографии, детекторов гамма и рентгеновского излучения для технических применений, а также экспериментов в физике высоких энергий [1].

Кристалл  $Gd_2SiO_5:Ce$  является бесцветным с плотностью 6.71 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления около 1950 °С.

Значительная анизотропия коэффициентов термического расширения и легкость раскалывания кристалла вдоль кристаллографической плоскости (100) предопределяет сильное растрескивание кристаллической були и сцинтилляционных элементов в процессе резки и полировки. Несмотря на указанные сложности, компания Hitachi Chemical Co. Ltd. (Япония) разработала промышленную технологию выращивания кристаллов  $Gd_2SiO_5:Ce$  диаметром 105 мм и длиной 290 мм [2].

Кристалл  $Gd_2SiO_5:Ce$  является устойчивым к гамма излучению сцинтиллятором, сохраняя радиационную стойкость до поглощенной дозы 10<sup>9</sup> рад [3].

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

<sup>2</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

В исследованиях Hitachi Chemical Co. Ltd. описано влияние на сцинтилляционные свойства дополнительного легирование ионами Zr, Hf, Ti, Ga, Ge, La, Pr кристалла  $Gd_2SiO_5:Ce$  [4]. По результатам этих исследований кристалл  $Gd_2SiO_5:Ce: Zr$  имеет более высокий световой выход, улучшенное энергетическое разрешение при сохранении времени сцинтилляции в интервале от  $\sim 55$  нс (верх були) до  $\sim 45$  нс (низ були).

В настоящее время в США и других странах линейки детекторов из сцинтилляционных кристаллов активно используются в системах таможенного досмотра контейнеров без присутствия людей, используя Vehicle and Cargo Inspection System (VACIS). Система VACIS сканирует контейнеры используя гамма-излучающие изотопы цезия  $^{137}Cs$  и кобальта  $^{60}Co$  [5].

В системах последнего поколения VACIS используется лютецийсодержащий кристалл  $Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO_5:Ce:Ca$ , имеющий высокую плотность  $7.1 \text{ г/см}^3$  с коротким временем сцинтилляции 35–41 нс и кремниевые фотоумножители SiPM для регистрации сцинтилляционного излучения. Более чем на порядок меньшая стоимость одного килограмма оксида гадолиния  $Gd_2O_3$  по сравнению с оксидом лютеция  $Lu_2O_3$  является экономическим преимуществом для использования  $Gd_2SiO_5:Ce$  как в таможенных системах, так и в позитронно-эмиссионной томографии, где количество кристаллических детекторов измеряется тысячами. Также надо отметить, что задача снижения времени сцинтилляций кристаллов  $Gd_2SiO_5:Ce$  является крайне актуальной в настоящее время.

Ранее кристаллы  $Gd_2SiO_5$  (GSO), имеющие в исходном расплаве легирующие ионы только  $Ce^{3+}$  в концентрации 0.1 ат.% от концентрации ионов гадолиния, содержащие  $Ce^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  с концентрацией 0.1 ат.% для каждого иона, исследовались в работе [6]. На кристалле GSO:  $Ce^{3+}$  было измерено время сцинтилляции 109 нс, а для кристалла GSO:  $Ce^{3+}:Ca^{2+}$  время снизилось до 79 нс.

Наша работа посвящена исследованиям составов кристаллов  $Gd_2SiO_5:Ce$ , дополнительно легированных ионами двухвалентного кальция  $Ca^{2+}$  в различных концентрациях с целью получения образцов кристаллов с коротким временем высвечивания.

В качестве исходных компонентов использовали высокочистые реактивы  $SiO_2$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$  с содержанием основного вещества 99.99%. Выращивание кристаллов GSO:  $Ce^{3+}$  и GSO:  $Ce^{3+}, Ca^{2+}$  проводили методом Чохральского из иридиевого тигля в газовой среде 99.9%  $Ar + 0.01\% O_2$ . Составы исходных расплавов и свойства выращенных из них сцинтилляционных монокристаллов и поликристаллов приведены в таблице 1.

Увеличение в расплаве концентрации  $Ca^{2+}$  до 1.5% вызывает рост белого непрозрачного поликристалла, которому присуща ячеистая структура. Данная структура

обуславливает рассеяние света на границах между множеством кристалликов с объемом менее  $1 \text{ мм}^3$ .

Для сравнения с параметрами образцов, полученных в данной работе, использовали коммерческий кристалл, легированный ионами церия и циркония Zr-GSO:1%Ce<sup>3+</sup> (размером  $4 \times 4 \times 22 \text{ мм}$  для медицинских томографов), компании Hitachi Chemical Co. Ltd.

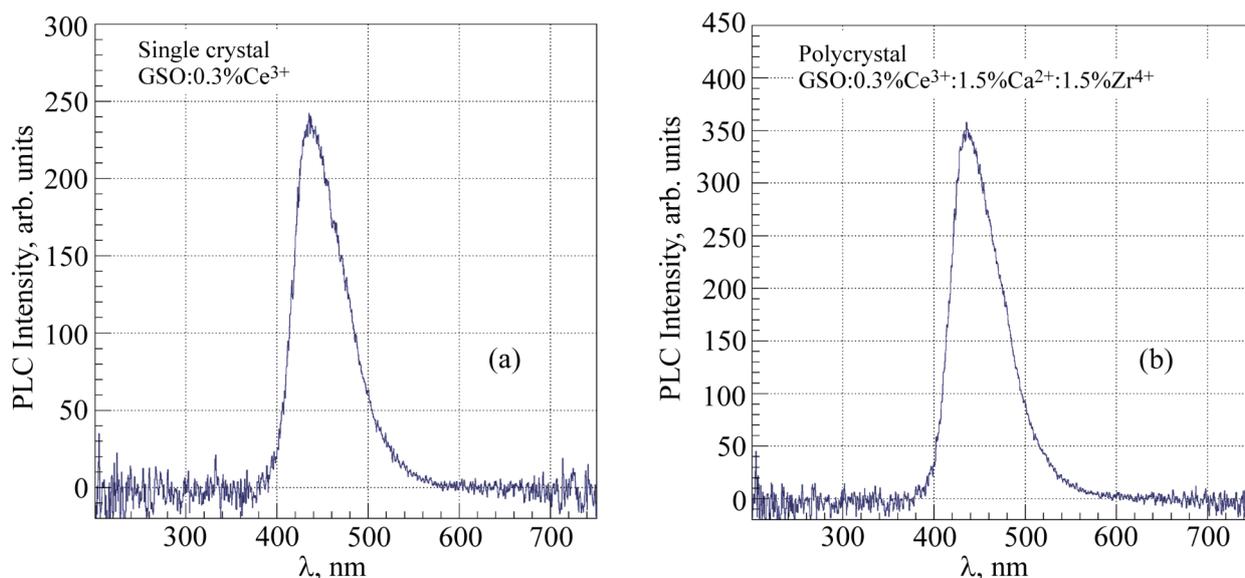


Рис. 1: Спектры ИКЛ для кристаллов  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$  (a) и  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$  (b).

Для изучения спектров люминесценции новых кристаллов  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$  использовалась специальная установка для исследований импульсной катодолуминесценции (ИКЛ). Возбуждение люминесценции происходило под действием ускорителя электронов РАДАН-ЭКСПЕРТ, генерирующего импульсы электронов со средней энергией 150 кэВ, длительностью 2 нс и пиковой плотностью мощности  $10 \text{ МВт}/\text{см}^2$  [7]. Спектры ИКЛ для кристаллов  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$  измерялись на установке КЛАВИ [7], они представлены на рис. 1. Спектры практически идентичны имеющимся в литературе спектрам люминесценции сцинтиллятора  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$  и обусловлены  $5d-4f$  переходами в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ .

Для изучения световых выходов новых сцинтилляторов  $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$  использовались спектры люминесценции кристаллов при возбуждении  $\gamma$ -квантами от радиоактивного источника  $^{137}\text{Cs}$  (фотопики).

Исследуемый сцинтилляционный кристалл с помощью оптической смазки Dow Corning Q2-3067 был соединен с фотоумножителем Hamamatsu R4521Q с кварцевым

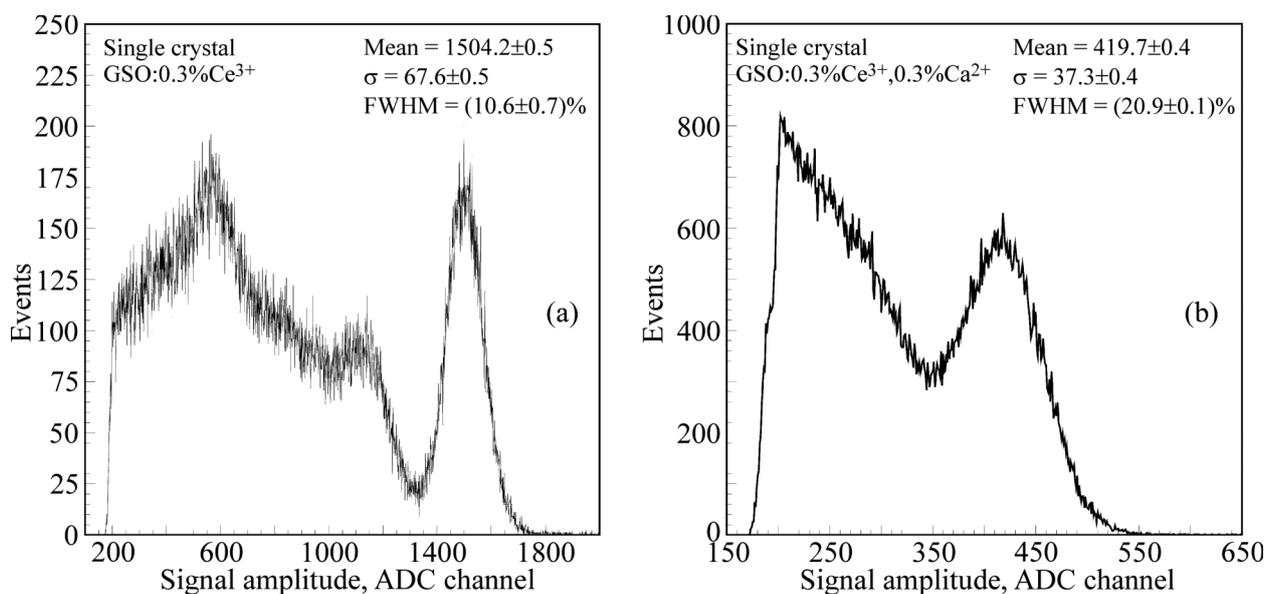


Рис. 2: Амплитудные распределения сцинтилляторов  $GSO:Ce^{3+}$  (a) и  $GSO:Ce^{3+},Ca^{2+}$  (b), облученных  $\gamma$ -квантами от источника  $^{137}Cs$ .

окном. Все остальные поверхности кристалла были завернуты в 8–10 слоев тефлоновой ленты. Сцинтилляции в кристалле возбуждались радиоактивным  $\gamma$ -источником  $^{137}Cs$ . Фотоумножитель был подключен к стабилизированному источнику высоковольтного напряжения Sanbeta 3002D. Сигнал от фотоумножителя через предусилитель Sanbeta 2007B поступал на спектрометрический усилитель ORTEC-471 (время интегрирования 2 мкс), и далее на амплитудный преобразователь ADC C420. На рис. 2 приведены фотопики от  $^{137}Cs$  для кристаллов оксиортосиликатов гадолиния. Фотопики для полупрозрачных поликристаллов  $GSO:Ce^{3+}$  не были получены из-за рассеяния света внутри образцов.

Абсолютный световой выход в терминах числа фотоэлектронов/МэВ определялся с помощью калибровки каналов амплитудного преобразователя по положению одноэлектронного пика фотоумножителя, полученного при уменьшении засветки ФЭУ. Чтобы конвертировать число фотоэлектронов в выход фотонов люминесценции кристалла, использовалась средняя квантовая эффективность фотокатода фотоумножителя R4521Q в области эмиссионного спектра исследуемого сцинтиллятора (400–550 нм). В таблице 1 приведены световыходы кристаллов оксиортосиликатов гадолиния в терминах числа фотонов/МэВ.

Времена высвечивания кристаллов GSO исследовались на специальной установке, с использованием метода “задержанных совпадений”, который заключается в измерении распределения временных интервалов  $\Delta t$  между возбуждением в сцинтиляторе и образованием фотоэлектрона на фотокатод ФЭУ. Временное распределение измерялось относительно сигнала “Старт”, который получался от исследуемого кристалла, присоединенного к фотоумножителю R4125Q с кварцевым окном.

Исследуемый кристалл, облученный  $\gamma$ -квантами от источника  $^{137}\text{Cs}$ , находился на расстоянии 4 см от фотоумножителя R4125Q, включенного в канал “Стоп”. Диафрагма перед этим ФЭУ позволяла регулировать световой поток от сцинтиллятора для того, чтобы система работала в режиме счета фотонов.

Сигналы с фотоумножителей каналов “Старт” и “Стоп” через предусилители поступали на дискриминаторы со следящим порогом CAEN C808 и далее на 1024 – канальный время-цифровой преобразователь (TDC) КА-317, информация с которого накапливалась в памяти персонального компьютера.

Определение параметров временного отклика сцинтилляторов проводилось по специальной программе с использованием функции:

$$I(t) = A \cdot \exp(-t/\tau) + C,$$

где  $\tau$  – время высвечивания компоненты экспоненциального распада,  $A$  – ее амплитуда, и  $C$  – фон случайных совпадений.

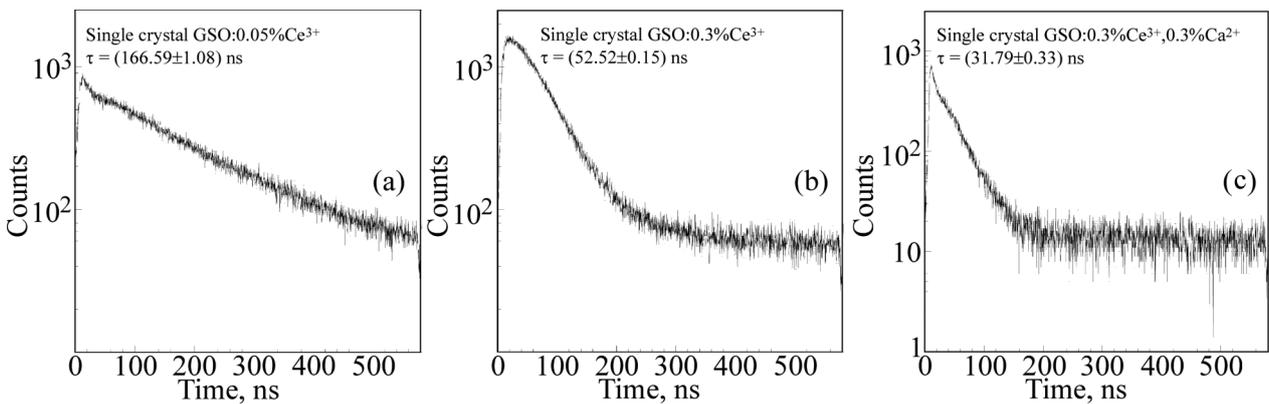


Рис. 3: Зависимость интенсивности высвечивания сцинтилляторов GSO:Ce (a), (b), и GSO:Ce<sup>3+</sup>,Ca<sup>2+</sup> (c) от времени.

На рис. 3 приведены зависимости от времени интенсивности высвечивания, полученные с помощью радиоактивного источника  $^{137}\text{Cs}$ .

Основные характеристики новых кристаллов  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$  в сравнении с кристаллом  $\text{Zr-GSO}:1\%\text{Ce}^{3+}$  представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

*Составы исходных расплавов и сцинтилляционные характеристики кристаллов*

Кристалл/ поликристалл	Исходный состав расплава	Время сцинтил- ляции, нс	Световыход, Фотон/МэВ
Монокристалл $\text{GSO}:0.05\%\text{Ce}^{3+}$	$\text{Gd}_{1.999}\text{Ce}_{0.001}\text{SiO}_5$	$166.59 \pm 1.08$	6400
Монокристалл $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}$	$\text{Gd}_{1.994}\text{Ce}_{0.006}\text{SiO}_5$	$52.52 \pm 0.15$	8560
Монокристалл $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+},$ $0.3\%\text{Ca}^{2+}$	$\text{Gd}_{1.988}\text{Ce}_{0.006}\text{Ca}_{0.006}\text{SiO}_{4.997}$	$31.79 \pm 0.33$	2390
Поликристалл $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+},$ $1.5\%\text{Ca}^{2+}$	$\text{Gd}_{1.964}\text{Ce}_{0.006}\text{Ca}_{0.03}\text{SiO}_{4.985}$	$19.7 \pm 0.1$	.....-.....
Поликристалл $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+},$ $1.5\%\text{Ca}^{2+}, 1.5\%\text{Zr}^{4+}$	$\text{Gd}_{1.934}\text{Ce}_{0.006}\text{Ca}_{0.03}\text{Zr}_{0.03}\text{SiO}_5$	$34.5 \pm 0.3$	.....-.....
Монокристалл Hitachi Chemical Co.Ltd. $\text{Zr-GSO}:1\%\text{Ce}^{3+}$	Состав расплава неизвестен	$41.71 \pm 0.13$	9790

Как видно из таблицы 1, время сцинтилляции под действием гамма возбуждения снижается с увеличением концентрации как ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , так и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , а именно:  $\text{GSO}:0.05\%\text{Ce}^{3+} \sim 167$  нс,  $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+} \sim 53$  нс,  $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 0.3\%\text{Ca}^{2+} \sim 32$  нс. Для поликристаллов  $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 1.5\%\text{Ca}^{2+}$  время сцинтилляций составило  $\sim 20$  нс, и для  $\text{GSO}:0.3\%\text{Ce}^{3+}, 1.5\%\text{Ca}^{2+}, 1.5\%\text{Zr}^{4+} \sim 35$  нс.

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

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] T. Utsu and S. Akiyama, *Journal of Crystal Growth* **109**, 385 (1991).
- [2] K. Kurashige, A. Gunji, M. Kamada et al., *IEEE Transaction on nuclear science* **51**(3), 742 (2004).
- [3] M. Kobayashi, M. Ieiri, K. Kondo, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **330**, 115 (1993).
- [4] N. Shimura, M. Kamada, A. Gunji, et al., *IEEE Transaction on nuclear science* **53**(5), 2519 (2006).
- [5] V. Verbinski and V. Orphan Vehicle and cargo inspection system, in *Proceedings of International Conference Neutrons in Research and Industry, 1996, Crete, Greece* (SPIE, Bellingham, 1997); <https://doi.org/10.1117/12.267908>.
- [6] M. Koschan, K. Yang, M. Zhuravleva, et al., *Journal of Crystal Growth* **352**, 133 (2012).
- [7] V. I. Solomonov, S. G. Michailov, A. I. Lipchak, et al., *Laser Physics* **16**(1), 126 (2006).

Поступила в редакцию 17 апреля 2019 г.

После доработки 17 июля 2019 г.

Принята к публикации 17 июля 2019 г.