

УДК 539.1.074.3

## СРАВНЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО, ПОРОШКОВОГО И КОМПОЗИЦИОННОГО СЦИНТИЛЛЯТОРОВ $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$

А. И. Загуменный<sup>2</sup>, М. В. Белов<sup>1</sup>, Ю. Д. Заварцев<sup>2</sup>, М. В. Завертяев<sup>1</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>

*Выполнено сравнение сцинтилляционных свойств монокристаллической пластины  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  со свойствами изготовленных из второй половины данной пластины мелкого порошка и композита на основе этого порошка. Значительное снижение времени затухания сцинтилляционного импульса в порошкообразном образце объясняется влиянием увеличенной боковой поверхности воздух-кристалл по сравнению с монокристаллом. В композиционном сцинтилляторе  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  боковая поверхность каждой частицы контактирует со всех сторон с полистиролом, благодаря этому перенос энергии электрон-дырочных пар происходит без существенных потерь вдоль поверхности микрокристаллов без снижения времени люминесценции ионов церия  $\text{Ce}^{3+}$ .*

**Ключевые слова:** сцинтиллятор, монокристалл, порошок, композит, гамма излучение, время затухания сцинтилляций.

Поиск новых материалов с высоким световым выходом и коротким временем сцинтилляции вызван требованиями медицинских позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ) следующего поколения, в онкологии, исследованиях работы головного мозга и сердца [1, 2], а также экспериментов по физике высоких энергий [3].

Известны десятки публикаций об исследовании сцинтилляционных свойств и параметров детекторов на базе коммерческих кристаллов  $\text{Ce}_{2x}\text{Lu}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$  ( $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ ) и

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

<sup>2</sup> ИОФРАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38; e-mail: zagumen@lsk.gpi.ru.

$\text{Ce}_z\text{Lu}_{2-x-z}\text{Y}_x\text{SiO}_5$  (LYSO: $\text{Ce}^{3+}$ ). Для коммерческих LSO: $\text{Ce}^{3+}$  и LYSO: $\text{Ce}^{3+}$  время сцинтилляции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  находится в диапазоне 41–44 нс. Снижение времени сцинтилляции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с 42.3 нс для стандартного LSO до 32 нс в кристалле, содержащем ионы  $\text{Ca}^{2+}$  после добавления в расплав оксида кальция CaO, впервые описано в [4], и подробно изучено в [5]. В этом случае в выросшем кристалле происходит замещение трехвалентного  $\text{Lu}^{3+}$  на двухвалентный элемент  $\text{Ca}^{2+}$  с образованием кислородной вакансии и улучшением сцинтилляционных параметров.

Выращивание экспериментальных и коммерческих кристаллов LSO:Ce, LYSO:Ce, легированных несколькими химическими элементами, является чрезвычайно дорогостоящей технологией из-за многодневной длительности одного процесса выращивания, большой стоимости установки для выращивания методом Чохральского, необходимости использования толстостенных дорогостоящих иридиевых тиглей, значительной стоимости  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Высокая температура плавления  $\sim 2050$  °C предопределяет значительное испарение иридия с поверхности тигля и короткий срок его эксплуатации.

Особо следует подчеркнуть, что в методе Чохральского концентрация легирующих примесей отличается от концентрации примеси в расплаве, из которого растет кристалл. Также концентрация примеси изменяется по длине от верха к низу, например, в коммерческих кристаллах LSO:Ce, LYSO:Ce концентрация церия в нижней части в 3 раза больше, чем в верхней части. Концентрация ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  также возрастает от верха к низу кристалла, что приводит к существенному различию в сцинтилляционных свойствах в зависимости от концентрации кальция [5].

Вследствие этого для поиска новых сцинтилляционных кристаллов или изучения влияния дополнительных химических элементов в известных материалах на первом этапе желательно исключить дорогостоящую процедуру выращивания монокристаллов из иридиевого тигля.

Для этого наиболее подходит обычная широко применяемая технология высокотемпературного синтеза любых оксидных соединений, когда взвешиваются исходные реактивы и отжигаются при высоких температурах 1200–1400 °C на воздухе в течение 24 часов. Затем образовавшийся спек перетирают в порошок и снова спекают – эту процедуру проводят 2–3 раза. Однако до сих пор нет данных об идентичности или отличии сцинтилляционных свойств порошков и монокристалла.

Данная статья посвящена сравнению сцинтилляционных свойств монокристаллической пластины  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  со свойствами изготовленных из второй половины данной пластины мелкого порошка и композита на основе этого порошка.

Для синтеза монокристалла в качестве исходных компонентов использовали высокочистые реактивы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CaO}$  с содержанием основного вещества 99.99%, произведенные на Кыргызском химико-металлургический комбинате. Выращивание кристаллов  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  (LYSO:Ce:Ca) диаметром 65 мм проводили методом Чохральского из иридиевого тигля в газовой среде 99.9%  $\text{Ar}+0.01\%\text{O}_2$ . Верх выращенного кристалла имеет концентрации легирующих примесей: иттрия  $\text{Y}^{3+} = 3.7$  ат.%, церия  $\text{Ce}^{3+} = 0.068$  ат.%, кальция  $\text{Ca}^{2+} = 0.04$  ат.%. (Атомный процент показывает количество легирующих ионов в кристаллической решетке при замещении ионов лютеция  $\text{Lu}^{3+}$  исходя из соотношения  $2 = 100\%$ ).

Из середины кристаллической були вырезали диск диаметром 65 мм и толщиной 30 мм (рис. 1) в котором концентрации легирующих примесей: иттрия  $\text{Y}^{3+} = 4.0$  ат.%, церия  $\text{Ce}^{3+} = 0.083$  ат.%, кальция  $\text{Ca}^{2+} = 0.049$  ат.%.



Рис. 1: Монокристаллический диск диаметром 65 мм и толщиной 30 мм при освещении дневным светом.

Диск был разрезан на пластины  $30 \times 12 \times 0.8$  мм<sup>3</sup>, отожженные в вакууме при температуре 1400 °С в течение 24 часов. Для сравнения монокристаллических и порошкообразных сцинтилляторов отожженную пластину  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  измельчили в порошок с размером частиц менее 0.05 мм, используя лабораторную агатовую ступку. Размер частиц проверялся с помощью микроскопа (см. рис. 2).

Для измерения сцинтилляционных свойств использовали образцы трех видов:

- полированная монокристаллическая пластина сцинтиллятора размером  $12 \times 12 \times 0.8$  мм<sup>3</sup>;
- отдельные микрокристаллы порошкообразного сцинтиллятора, зажатые между двумя стеклянными пластинами площадью  $12 \times 12$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0.2 мм;
- композит, состоящий из отдельных микрокристаллов сцинтиллятора внутри объема тонкой пластины полистирола сечением  $12 \times 12$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0.1–0.5 мм (рис. 2).

Композиционный сцинтиллятор на основе порошка  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  изготавливали путем перемешивания порошкообразного сцинтиллятора с промышленным полистиролом  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , где  $n = 600 - 2500$  (в соотношении примерно 1:5), растворенным в растворителе для красок ксилоле (диметилбензоле) с химической формулой  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ . После испарения ксилола в течение 24 часов образуется прочная и гибкая пленка композиционного сцинтиллятора.

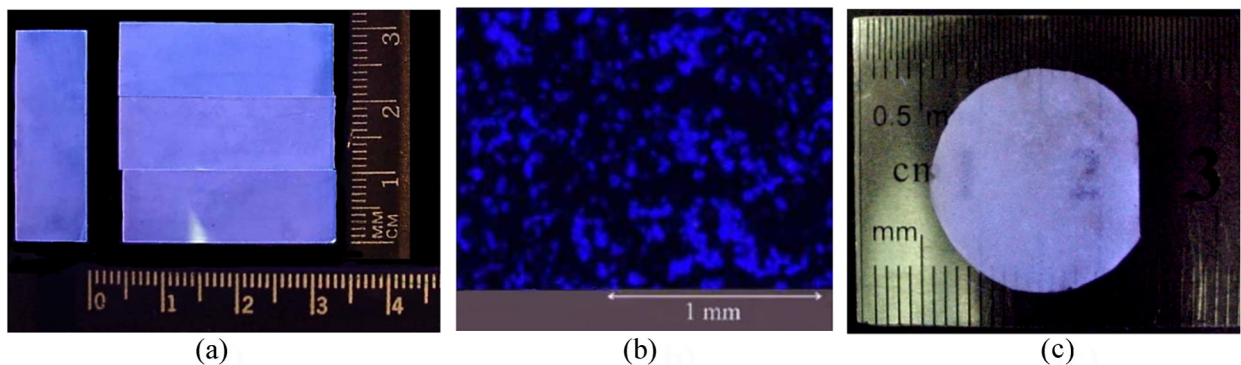


Рис. 2: Монокристаллические пластины (а), микрокристаллы порошкообразного сцинтиллятора между стеклянными пластинами (б), композит из микрокристаллов (с) при возбуждении УФ светом (лампа ультрафиолетовая  $W = 6$  Вт,  $\lambda = 360 - 385$  нм, с расстояния 25 см).

Измерения сцинтилляционных характеристик композиционных сцинтилляторов выполнены на установке, описанной в [6] с временным разрешением 0.5 нс и с использованием радиоактивного источника  $^{137}\text{Cs}$  с энергией кванта 662 кэВ.

Монокристаллическая пластина  $\text{LYSO}:\text{Ce}:\text{Ca}$  характеризуется одноэкспоненциальным спадом люминесценции и имеет постоянную времени затухания сцинтилляционного импульса  $\tau = (39.3 \pm 0.1)$  нс (рис. 3(а)). Коммерческий кристалл  $\text{Ce}:\text{Ca}:\text{LYSO}$  также имеет одноэкспоненциальное время затухания сцинтилляции  $\tau = 38.8$  нс для концен-

трации легирующих примесей: иттрия  $Y^{3+} = 2.5\%$ , церия  $Ce^{3+} = 0.036 \text{ wt}\%$ , кальция  $Ca^{2+} = 10 \text{ wt ppm}$  [7].

Для отдельных микрокристаллов порошкообразного  $LYSO:Ce:Ca$ , зажатых между стеклянными пластинами (рис. 3 (b)), затухание сцинтиляционного импульса описывается двумя экспонентами  $\tau_1 = (6.8 \pm 0.2) \text{ ns}$  (37%) и  $\tau_2 = (28.7 \pm 0.9) \text{ ns}$  (62%).

Композит, состоящий из отдельных микрокристаллов  $LYSO:Ce:Ca$  внутри объема тонкой пластины полистирола, характеризуется одноэкспоненциальным временем затухания сцинтиляции  $\tau = (33.1 \pm 0.1) \text{ ns}$  (рис.3 (c)).

Существенные различия постоянных времени затухания сцинтиляционного импульса в порошкообразном образце объясняется влиянием большей боковой поверхности микрокристаллов по сравнению с монокристаллом, так как в случае монокристалла (a) после поглощения гамма-кванта энергия за счет электрон-дырочных пар распространяется во всех направлениях, и определяется только кристаллической решеткой. В случае порошка (b) одна боковая поверхность каждой частицы контактирует со стеклом, а все остальные контактируют с воздухом. А на боковой поверхности частицы аннигиляция электрон-дырочных пар происходит за короткое время [8].

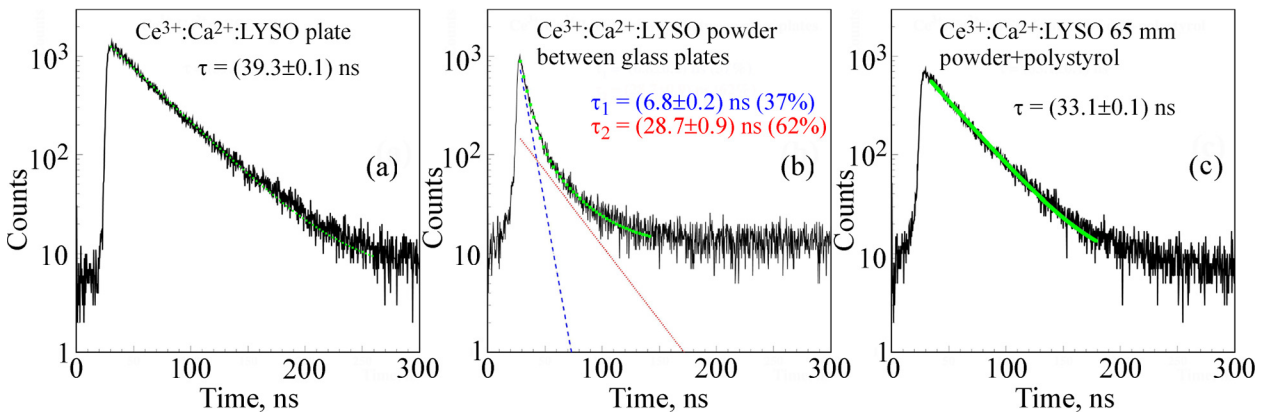


Рис. 3: Зависимость от времени интенсивности высвечивания: (a) полированная монокристаллическая пластина, (b) микрокристаллы сцинтиллятора, зажатые между стеклянными пластинами, (c) композит из микрокристаллов.

В случае композита (c) боковая поверхность каждой частицы контактирует со всех сторон с полистиролом, т.е. органическими молекулами на основе углерода и водорода. В данном случае перенос энергии электрон-дырочных пар происходит без существенных потерь вдоль поверхности микрокристалла, а следовательно не наблюдается значительного снижения времени люминесценции ионов церия  $Ce^{3+}$ .

Аналогичные результаты были получены для волокон LSO:Ce диаметром 500 нм – 2 мкм. Затухание люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  описывается двумя экспонентами  $\tau_1 = 8.56$  нс (92.7%) и  $\tau_2 = 29.63$  нс (7.3%). Короткое время люминесценции объясняется природой поверхности и границ поликристаллических волокон, благодаря которой аннигиляция электрон-дырочных пар на этих границах происходит в очень короткое время [8].

Для изучения световыхода монокристаллической пластины и композита, состоящего из отдельных микрокристаллов LYSO:Ce:Ca внутри объема тонкой пластины полистирола, использовались спектры люминесценции кристаллов при возбуждении  $\gamma$ -квантами от радиоактивного источника  $^{137}\text{Cs}$  (фотопики на рис. 4). Исследуемый образец с помощью оптической смазки был соединен с фотоумножителем Hamamatsu R4125Q с кварцевым окном. Для эффективного светосбора образцы сверху накрывали тефлоновым отражателем.

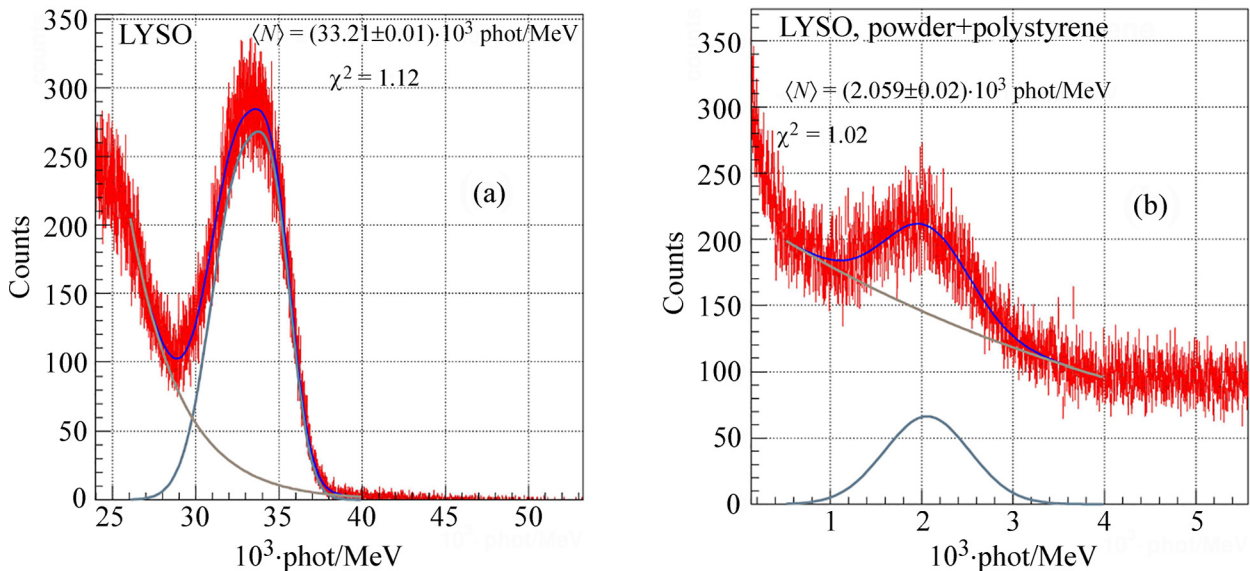


Рис. 4: Распределение числа фотонов от сцинтилляционных материалов, облученных  $\gamma$ -квантами от источника  $^{137}\text{Cs}$ : (a) кристалл LYSO:Ce:Ca, (b) композит из микрокристаллов.

Световыход тонкой пластины ( $N_{\text{фот/МэВ}} = 33200$  фотонов/МэВ) LYSO:Ce:Ca определялся путем сравнения положения её фотопика с аналогичным распределением от известного сцинтиллятора  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  (GSO) [9]. Амплитудное распределение композита с максимумом при  $N_{\text{фот/МэВ}} = 2059$  отражает потери света в композите за счёт интенсивного рассеяния. Дальнейшее повышение световыхода композита может быть достигнуто благодаря улучшению его прозрачности. Однако в порошке фотопик не

наблюдался, так в слое порошка свет, выходящий из одной частицы, поглощается в соседних частицах, не выходит из слоя и не может быть зарегистрирован измерительной системой.

Предложена методика поиска новых сцинтилляционных кристаллов или изучения влияния дополнительных химических элементов в известных материалах без выращивания монокристаллов из иридиевого тигля. Для этого используется обычная широко применяемая технология высокотемпературного синтеза оксидных соединений при температурах 1200–1400 °С. В результате получается порошок с размером зерна 2–5 мкм известного состава, так как исходные реактивы точно взвешены. Однако до сих пор не было сравнения сцинтилляционных свойств порошков и монокристалла.

Исследование сцинтилляционных параметров выполнено на монокристалле, микропорошке и композиционном сцинтилляторе, изготовленном путем перемешивания порошкообразного сцинтиллятора с полистиролом в растворителе. Существенное снижение постоянной времени затухания сцинтилляционного импульса в порошке происходит вследствие аннигиляции электрон-дырочных пар на боковой поверхности микрокристаллов по сравнению с монокристаллом. Поэтому при поиске новых сцинтилляционных кристаллов следует иметь в виду, что затухание сцинтилляционного импульса для порошкообразного сцинтиллятора описывается двумя экспонентами. Однако композит, состоящий из отдельных микрокристаллов  $\text{LYSO}:\text{Ce}:\text{Ca}$  внутри объема тонкой пластины полистирола, характеризуется одноэкспоненциальным временем затухания сцинтилляции с длительностью несколько меньшей, чем у монокристалла.

Композиционный сцинтиллятор на основе порошка в объеме полистироловой пластины позволяет точно измерить время сцинтилляции и оценить световой выход при возбуждении  $\gamma$ -квантами от радиоактивного источника  $^{137}\text{Cs}$ . Также данная методика применима для сильно гигроскопичных порошков, так как полистироловая пластина защищает сцинтилляционное вещество от воздействия паров воды из воздуха.

#### 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). DOI: 10.1088/0031-9155/60/12/4635.
- [2] K. Doroud, M. C. S. Williams, A. Zichichi, and R. Zuyewski, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **793**, 57 (2015). DOI: 10.1016/j.nima.2015.04.056.

- [3] Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев, А. И. Загуменный и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **40**(2), 13 (2013). DOI: 10.3103/S1068335613020024.
- [4] A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavartsev, and P. A. Studenikin, Scintillating substance and scintillating wave-guide element. U.S.A. patent 6,278,832, 21.08.2001.
- [5] M. A. Spurrier, P. Szupryczynski, H. Rothfuss, et al., Journal of Crystal Growth **310**, 2110 (2008). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.075.
- [6] М. В. Белов, Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев, и др. Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(8), 29 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619080050.
- [7] W. Chewpraditkul, C. Wanarak, T. Szczesniak, et al., Optical Materials **35**, 1679 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.04.024.
- [8] Q. Lu, Q. Liu, Q. Wei, et al., Ceramics International **39**, 8159 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.03.090.
- [9] M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta, et al., IEEE Transactions on Nuclear Science **47**(4), 1319 (2000). DOI: 10.1109/23.872971.

Поступила в редакцию 25 мая 2022 г.

После доработки 6 июля 2022 г.

Принята к публикации 7 июля 2022 г.