

УДК 539.1.074.3

**СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ СВЕРХБЫСТРЫХ КРИСТАЛЛОВ
YAG:Yb³⁺:Ca²⁺ И YAG:Yb³⁺:Ca²⁺:Si⁴⁺**

М. В. Белов¹, Ю. Д. Заварцев², М. В. Завертяев¹,
А. И. Загуменный², В. А. Козлов¹, С. А. Кутовой²,
Н. В. Пестовский¹, С. Ю. Савинов¹, В. С. Цхай¹

Впервые выращены новые кристаллы YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si, обладающие ультракоротким временем высвечивания. Рост кристаллов производился методом Чохральского. Исследованы спектры импульсной катодолюминесценции новых сцинтилляторов, световых выходов и их время высвечивания. Показано, что постоянная времени затухания сцинтилляционного импульса кристаллов YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si составляет 1.48 нс и 1.15 нс, соответственно.

Ключевые слова: сцинтилляционные кристаллы, гамма-излучение, время затухания сцинтилляций, импульсная катодолюминесценция.

В процессе поиска новых быстрых сцинтилляторов для использования в физике высоких энергий опубликован ряд статей по изучению сцинтилляционных свойств кристаллов гранатов, силикатов и ванадатов, легированных ионами Yb³⁺. Эти исследования показали серьезную проблему низкого светового выхода при комнатной температуре, поэтому актуальна разработка новых легированных Yb³⁺ сцинтилляторов [1–3]. Люминесценция с переносом заряда (charge transfer, СТ) на ион Yb³⁺ является результатом миграции электрона между Yb³⁺ и O²⁻. Переход электрона с кислородного лиганда на ион металла является процессом возбуждения, а обратный процесс приводит к излучению фотона. Неорганические сцинтилляторы на основе люминесценции с переносом заряда на ион Yb³⁺ со сверхкоротким временем сцинтилляции являются перспективными материалами в будущих применениях в физике высоких энергий, а также

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

² ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kozlovva@lebedev.ru.

в экспериментальных установках с использованием высокоинтенсивных рентгеновских лазеров на свободных электронах [1]. В этой работе было показано, что сцинтилляционная керамика $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ обладает временем высвечивания 1.1 нс, и может быть использована для исключения наложения сигналов в сверхбыстрых калориметрах на будущих коллайдерах с высокой интенсивностью пучков.

Световой выход (light yield, LY) при γ -возбуждении кристалла YAG:Yb (10%, 20%, 25%, 50%) зависит от температуры, и максимальное значение $LY = (13.5 \pm 2.5) \cdot 10^3 \text{ photon/MeV}$ имеет YAG:Yb (25%) при $T = 140 \text{ K}$. Для всех концентраций Yb при температуре выше 212–242 K происходит резкое снижение LY на два порядка [2].

В работе [3] наблюдается люминесценция с максимумом в области 350–355 нм вследствие переноса заряда СТ в легированной Yb керамике $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) при возбуждении от α -источника ($E_\alpha = 5.5 \text{ МэВ}$). При возбуждении импульсным рентгеновским излучением было измерено время сцинтилляции для YAG:Yb(0.3%) 2.2 нс и YAG:Yb(0.15%) 1.4 нс.

Ранее проводились исследования легированных оксидных кристаллов и керамик в рамках поиска эффективных сцинтилляционных матриц на основе люминесценции с переносом заряда на ион Yb^{3+} . Однако никто не изучал матрицы, в которых созданы дополнительные дефекты в кристаллической решетке. Эти дефекты будут влиять на эволюцию электронных возбуждений в момент взаимодействия с высокоэнергетическим гамма-квантом, а, следовательно, и на миграцию электронов между ионами Yb^{3+} и O^{2-} .

Цель настоящей работы – исследование сцинтилляционных параметров кристаллов $\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Ca}_y\text{Al}_5\text{O}_{12-0.5y}$ (YAG:Yb:Ca) и $\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Ca}_y\text{Al}_{5-z}\text{Si}_z\text{O}_{12}$ (YAG:Yb:Ca:Si). Кристалл YAG:Yb:Ca содержит дефекты кристаллической решетки – кислородные вакансии, возникающие вследствие замещения трехвалентного Y^{3+} на двухвалентный Ca^{2+} , концентрацию которого показывает индекс y , и количество кислородных вакансий в формульных единицах равно $0.5y$. Кристалл YAG:Yb:Ca:Si не содержит кислородные вакансии.

В качестве исходных материалов были использованы высокочистые реактивы Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , содержащие 99.99% основного материала. Кристаллы YAG:Yb:Ca ($\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Ca}_y\text{Al}_5\text{O}_{12-0.5y}$) и YAG:Yb:Ca:Si ($\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Ca}_y\text{Al}_{5-z}\text{Si}_z\text{O}_{12}$) выращивали методом Чохральского из нагреваемых радиочастотным полем иридиевых тиглей диаметром 40 мм в атмосфере, имеющей состав 99.9% Ar + 0.1% O_2 . Скорость роста составляла 1 мм/ч, скорость вращения была равна 10 об/мин. В методе Чохральского состав растущего кристалла отличается от начального состава расплава, который

точно известен перед началом роста кристалла. В связи с этим с терминологической точки зрения предпочтительно характеризовать состав кристалла, указывая концентрации легирующих примесей в начальном расплаве.

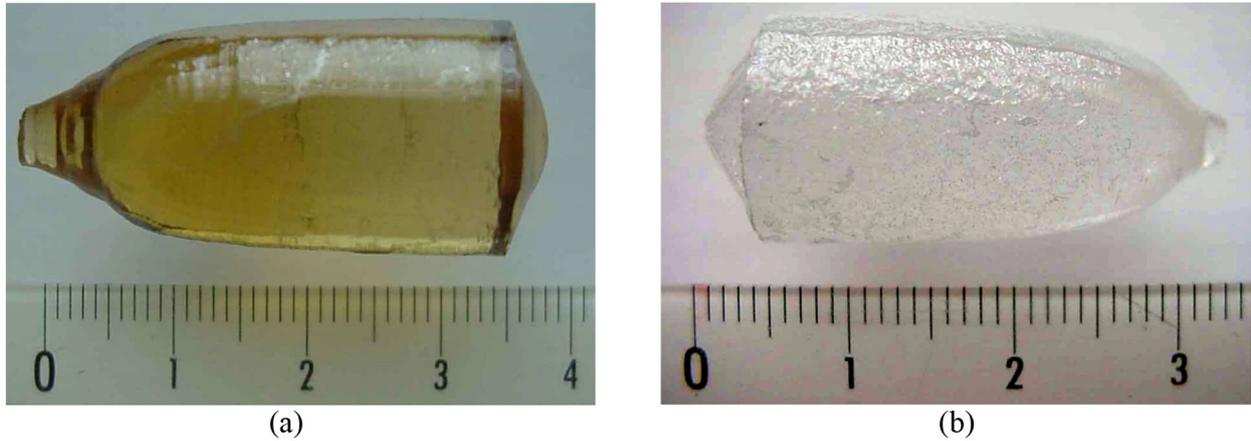


Рис. 1: Кристаллы $YAG:Yb:Ca$ (a) и $YAG:Yb:Ca:Si$ (b).

Кристалл $YAG:Yb:Ca$ (рис. 1(a)) выращен из расплава, имеющего концентрацию 15 ат.% Yb^{3+} и 2 ат.% Ca^{2+} с химической формулой $Y_{2.5066}Yb_{0.453}Ca_{0.0604}Al_{4.98}O_{11.9698}$. Из этой формулы следует, что концентрация Ca^{2+} равна $y = 0.604$, а количество кислородных вакансий составляет $0.5y = 12 - 11.9698 = 0.0302$.

Кристалл $YAG:Yb:Ca:Si$ (рис. 1(b)) выращен из расплава, имеющего концентрацию 15 ат.% Yb^{3+} , 2 ат.% Ca^{2+} и 2 ат.% Si^{4+} с химической формулой $Y_{2.5066}Yb_{0.453}Ca_{0.0604}Al_{4.9196}Si_{0.0604}O_{12}$. Одновременное легирование $YAG:Yb$ ионами Ca^{2+} и Si^{4+} происходит с компенсацией заряда по схеме $Y^{3+} + Al^{3+} \rightarrow Ca^{2+} + Si^{4+}$. При этом выполняется равенство зарядов $(3^+) + (3^+) = (2^+) + (4^+)$. Таким образом, одновременное введение ионов Ca^{2+} , и ионов Si^{4+} в одинаковых концентрациях не приводит к формированию дополнительных кислородных вакансий в структуре $YAG:Yb$ в отличие от легирования только ионами Ca^{2+} .

Наглядным подтверждением наличия кислородных вакансий в кристалле $YAG:Yb:Ca$ выступает его окрашивание в желтый цвет за счет образования центров окраски на основе кислородных вакансий, в то время как кристалл $YAG:Yb:Ca:Si$ без кислородных вакансий является бесцветным. Спектры коэффициентов поглощения для полированных образцов кристаллов $YAG:Yb:Ca$ и $YAG:Yb:Ca:Si$ измерялись спектрофотометром UNICO 2800 UV-VIS (рис. 2).

При комнатной температуре на кристаллах YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si исследована импульсная катодолюминесценция (ИКЛ), возникающая при мощном ($\sim 10 \text{ МВт/см}^2$) кратковременном ($\sim 2 \text{ нс}$) воздействии на образец электронного пучка со средней энергией электронов 150 кэВ ускорителя РАДАН-ЭКСПЕРТ [4]. Электронный пучок с диаметром 20 мм был направлен сверху вниз на исследуемый образец. Излучение от образца попадало на световод, расположенный на расстоянии 20 мм от облучаемой электронами поверхности кристалла, и транспортировалось на вход спектрометра OCEAN USB2000 со спектральным диапазоном 200–800 нм. Полученные ИКЛ-спектры являются суммой интенсивностей всех световых сигналов, испущенных в течение 30 с, и представляют собой результат усреднения 30 импульсов люминесценции (рис. 3).

Интенсивность ИКЛ в максимуме 340 нм для кристаллов YAG:Yb:Ca в 2 раза выше по сравнению с кристаллом YAG:Yb:Ca:Si . Это связано с тем, что электронный пучок ускорителя РАДАН-ЭКСПЕРТ выделяется в тонком слое боковой поверхности кристалла, и сцинтилляционный свет легко проходит через гладкую поверхность кристалла YAG:Yb:Ca , в то время как на неровной поверхности YAG:Yb:Ca:Si наблюдается большее рассеяние света.

Для оценки световых выходов кристаллов YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si использовался хорошо известный сцинтилляционный кристалл CeF_3 , световой выход которого равен 2400 фотонов/МэВ [5]. Исследуемые полированные сцинтилляционные кристаллы с помо-

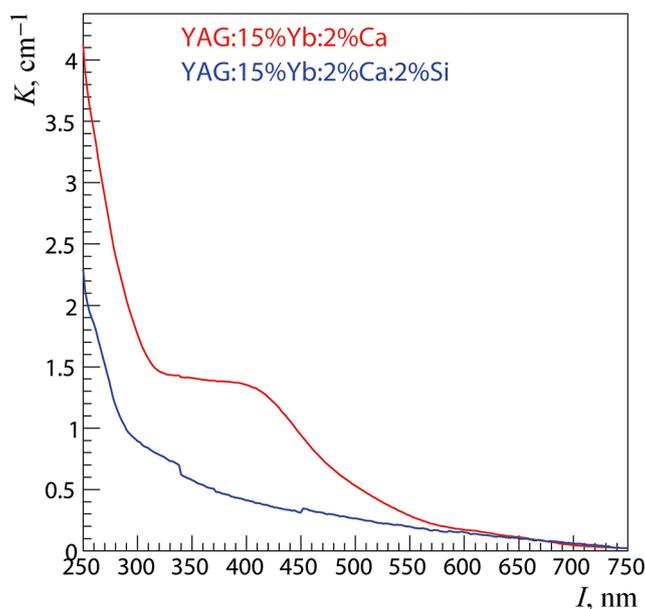


Рис. 2: Коэффициенты поглощения для кристаллов YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si .

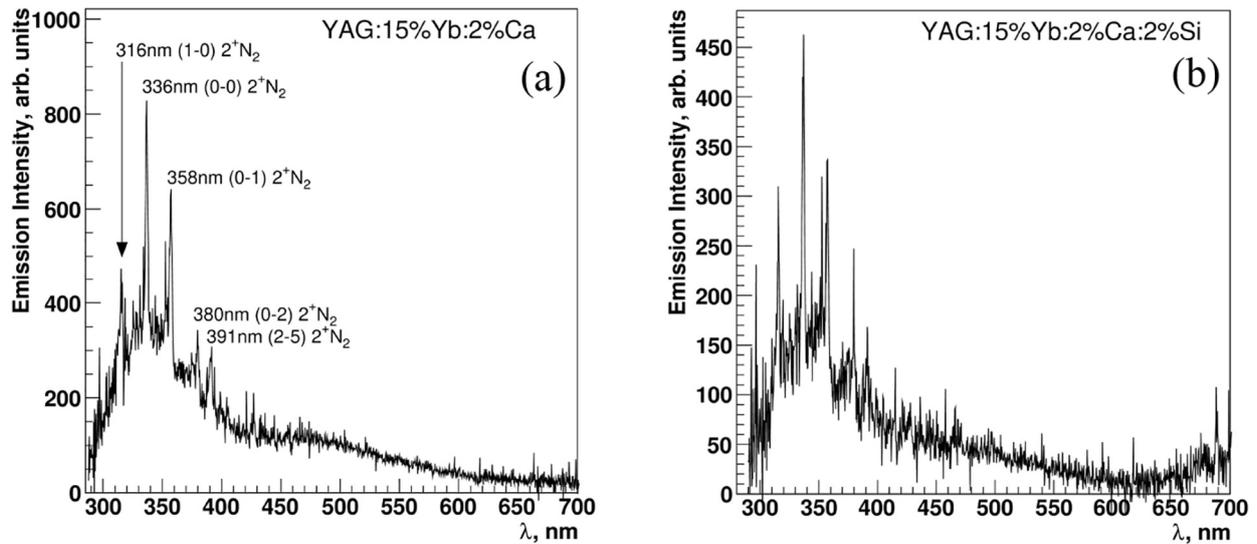


Рис. 3: Спектры ИКЛ для исходных неполированных кристаллов $YAG:Yb:Ca$ (a) и $YAG:Yb:Ca:Si$ (b) при комнатной температуре.

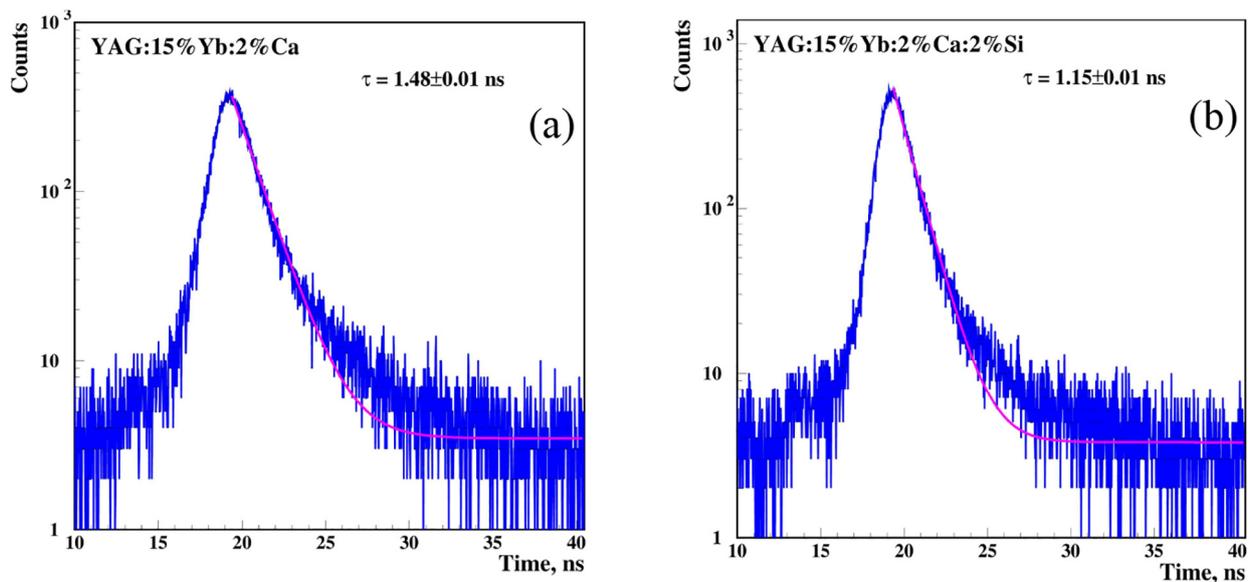


Рис. 4: Зависимость интенсивности высвечивания сцинтилляционных кристаллов $YAG:Yb:Ca$ (a) и $YAG:Yb:Ca:Si$ (b) от времени.

пью оптической смазки Dow Corning Q2-3067 были соединены с фотоумножителем Hamamatsu R4125Q с кварцевым окном. Все остальные поверхности кристаллов были завернуты в 8–10 слоев тефлоновой ленты. Образцы для исследования световых

имели размер $10 \times 10 \times 4$ мм³. Сцинтилляции в кристалле возбуждались радиоактивным γ -источником ^{137}Cs . Световыход новых кристаллов в терминах фотонов/МэВ определялся путем сравнения их фототока с фототоком от кристалла CeF_3 . Предполагая, что чувствительность фотоумножителя к высвечиванию CeF_3 и новых кристаллов одинакова из-за близко лежащих их эмиссионных спектров, получаем световыход кристаллов YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si , равным 125 ± 50 и 175 ± 90 фотонов/МэВ, соответственно.

При определении времени высвечивания кристаллов YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si использовался метод “задержанных совпадений”, который заключается в измерении распределения временных интервалов Δt между возбуждением триггерного сцинтиллятора BaF_2 от гамма-квантов радиоактивного источника ^{22}Na канала “Старт”, и образованием фотоэлектрона на фотокатоде ФЭУ канала “Стоп”, к которому был присоединен исследуемый кристалл. Сигналы с ФЭУ R4125Q каналов “Старт” и “Стоп” поступали на дискриминаторы со следящим порогом CAEN C808, и далее на 2048-канальный времяцифровой преобразователь (TDC) КА-317, информация с которого считывалась в память персонального компьютера. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности высвечивания от времени для новых кристаллов.

Кристаллы YAG:Yb:Ca и YAG:Yb:Ca:Si имеют постоянные времена затухания сцинтилляционного импульса $\tau = (1.48 \pm 0.01)$ нс и $\tau = (1.15 \pm 0.01)$ нс, соответственно. Отметим, что наличие кислородных вакансий для кристалла YAG:Yb:Ca приводит к возрастанию времени сцинтилляции по сравнению с бездефектным кристаллом YAG:Yb:Ca:Si . Новые быстрые сцинтилляторы могут быть использованы для регистрации заряженных частиц и гамма-квантов в детекторах, предназначенных для высокой скорости счета. Однако кристаллический сцинтиллятор YAG:Yb:Ca:Si более перспективен, так как световыход его выше и высвечивание более короткое по сравнению с YAG:Yb:Ca . Кристалл YAG:Yb:Ca:Si с временем сцинтилляции 1.15 нс имеет на 18% более короткое время по сравнению с ранее опубликованными данными YAG:Yb [3]. Этот новый сцинтиллятор перспективен для применения в экспериментальных установках на новом российском коллайдере NICA (Nuclotron-based Ion Collider fAcility, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. Hu, L. Zhang, R. Zhu, et al., *Instruments* **6**, 67 (2022). DOI: 10.3390/instruments6040067.

- [2] P. Antonini, S. Belogurov, G. Bressi, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **486**, 220 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00706-4.
- [3] Y. Fujimoto, T. Yanagida, S. Wakahara, et al., Optical Materials **35**, 778 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2012.06.008.
- [4] V. I. Solomonov, S. G. Michailov, A. I. Lipchak, et al., Laser Physics **16**(1), 126 (2006). DOI: 10.1134/S1054660X06010117.
- [5] A. J. Wojtovicz, M. Balcerzyk, E. Berman, A. Lempicki, Phys. Rev. B **49**(21), 14860 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14880.

Поступила в редакцию 10 июля 2023 г.

После доработки 18 сентября 2023 г.

Принята к публикации 19 сентября 2023 г.