

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 535.37

**СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА
 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$, ВЫРАЩЕННОГО В АТМОСФЕРЕ АЗОТА**

М. В. Завертяев¹, А. И. Загуменный², В. А. Козлов¹, А. С. Мыза³,
Н. В. Пестовский¹, С. Ю. Савинов¹, В. С. Цхай¹

Кристалл $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ выращен методом Чохральского в атмосфере газа с составом 99.91% N_2 : 0.09% O_2 . Исследованы его оптические и сцинтилляционные характеристики: спектр пропускания, кинетика и амплитудный спектр сцинтилляции под действием γ -излучения источника ^{137}Cs , а также спектральная плотность энергии излучения импульсной катодолуминесценции. Обнаружена особая структура амплитудного спектра, в которой в области фотоэлектронного пика наблюдается, наряду с основным максимумом, особенность в виде плеча в области более высоких значений энергии сцинтилляции. Время высвечивания сцинтилляции кристалла составляет 30 ± 1.3 нс, световыход сцинтилляции составляет 21700 ± 1100 фотонов/МэВ (основной фотоэлектронный пик) и 23900 ± 1200 фотонов/МэВ (если считать обнаруженное плечо отдельным фотоэлектронным пиком). Дано предположительное объяснение полученным результатам.

Ключевые слова: сцинтилляционные кристаллы, оксиортосиликат лютеция, LYSO , время затухания сцинтилляции.

Сцинтилляционные кристаллы на основе оксиортосиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ (LSO) и его твёрдого раствора с иттрием $(\text{Lu,Y})_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ (LYSO) широко применяются в позитронно-эмиссионной томографии на основе времяпролётных измерений (Time-

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

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

³ РУДН, 117198 Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

of-flight positron-emission tomography, TOF-PET), в физике высоких энергий, ядерной медицине и неразрушающем радиационном зондировании [1–7]. Сочетание высокой плотности (7.4 г/см^3), высокой радиационной стойкости [3], большого эффективного атомного номера, высокого световыхода (до $40\,000$ фотонов/МэВ) и малого времени высвечивания (до 35 нс) [3, 5] делает эти материалы одними из наиболее востребованных в современной технике сцинтилляционных детекторов. Одновременно с этим, поиск способов дальнейшего улучшения сцинтилляционных характеристик как LYSO , так и других материалов (время высвечивания, световыход, радиационная стойкость и др.) представляет значительный интерес и является актуальной научно-технической задачей.

Важную роль в формировании характеристик и механизмов сцинтилляционных процессов кристалла $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ играет его кристаллическая структура, в том числе распределение числа дефектов по типам и объёмным плотностям. Одним из способов управления формированием кристаллической структуры, когда возможно контролируемое изменение характеристик дефектов кристалла, служит изменение условий его роста. В частности, на структуру кристалла может влиять атмосфера газа, в которой выполняется его выращивание.

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических и люминесцентных свойств кристалла $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$, выращенного методом Чохральского в атмосфере газа с составом $99.91\% \text{ N}_2$: $0.09\% \text{ O}_2$. Обнаружено заметное отличие этих параметров от кристаллов LYSO , выращенных по общепринятой технологии в атмосфере атомов Ar [1, 5].

Кристалл $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ диаметром 20 мм и массой 160 г выращивался методом Чохральского в иридиевом тигле диаметром 40 мм . Рост проводился в атмосфере $99.91\% \text{ N}_2$: $0.09\% \text{ O}_2$ при давлении близком к атмосферному. В качестве исходных материалов использовались реактивы Lu_2O_3 , CeO_2 и SiO_2 чистотой 99.99% . Начальная концентрация Ce^{3+} в расплаве составляла $0.05 \text{ ат.}\%$. Скорость вытягивания – 2.5 мм/ч , скорость вращения – 15 об/мин . Из выращенной були вырезались и полировались пластины толщиной $0.2\text{--}1 \text{ мм}$ для оптических измерений и образцы размером $\sim 10 \times 10 \times 5 \text{ мм}^3$ для сцинтилляционных измерений. Далее в работе этот кристалл называется $\text{LSO:Ce(N}_2\text{)}$.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре UNICO UV-2800 UV-VIS в диапазоне $200\text{--}1100 \text{ нм}$. Сцинтилляция кристалла под действием γ -излучения возбуждалась γ -квантами источника ^{137}Cs с энергией 662 кэВ . Кинетика затухания γ -люминесценции измерялась методом “задержанных совпадений” (подробности техники

измерений приведены в работе [7]). Метод заключается в измерении распределения временных интервалов Δt между возбуждением сцинтилляции в кристалле и началом импульса фототока фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Распределение строилось на основе статистики для значений Δt , полученных для каждого отдельного импульса сцинтилляции. Для измерений была использована система из двух ФЭУ.

Начало отсчета Δt происходило после прихода сигнала “Старт”, который регистрировался от ФЭУ Hamamatsu R4125Q, присоединенного непосредственно к исследуемому кристаллу на оптический контакт с помощью оптической смазки Dow Corning Q2-3067. Сигнал “Стоп”, приходящий через время Δt после сигнала “Старт”, формировался ФЭУ R4125Q, присоединенным к противоположному торцу кристалла через специальную диафрагму, ослабляющую световой поток до уровня счета одиночных фотонов. Сигналы с ФЭУ каналов “Старт” и “Стоп” через предусилители поступали на дискриминаторы со следящим порогом CAEN C808 и далее на 2048-канальный времяцифровой преобразователь КА-317, информация с которого считывалась в память персонального компьютера.

Для измерения амплитудных распределений (распределений энергии сцинтилляции по числу событий) и определения абсолютных значений световых выходов кристалл LSO:Ce(N₂) использовался ФЭУ Hamamatsu R4125Q с кварцевым окном с помощью оптической смазки Dow Corning Q2-3067. Сигнал от ФЭУ через предусилитель Canberra 2007B поступал на спектрометрический усилитель POLON 1101, и далее на амплитудно-цифровой преобразователь (АЦП) Schlumberger JCAN-21C, конвертировавший его в относительные единицы – каналы АЦП. Таким образом номер канала АЦП прямо пропорционален энергии сцинтилляционного сигнала.

Для измерения спектральной плотности энергии излучения (спектра) импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) [8–10] излучение, возникающее при облучении образца сильноточным взрывоэмиссионным электронным пучком ускорителя электронов РА-ДАН ЭКСПЕРТ, собиралось кварцевым оптоволоконным кабелем (диаметр сердцевины 1 мм) и подавалось на входную щель спектрометра OCEAN FLAME-S-XR1-ES. Спектральный диапазон прибора – 200–1024 нм. Ускоритель РА-ДАН ЭКСПЕРТ функционировал в частотном режиме с частотой повторения импульсов 1 Гц. Линейный фотоприемник спектрометра включался со временем экспозиции 65 с и накапливал светосумму от 65 импульсов. Таким образом, измеренный спектр ИКЛ представляет собой сумму спектров от 65 отдельных импульсов ИКЛ. Спектры ИКЛ были скорректированы в

соответствии с кривой спектральной чувствительности спектрометра, измеренной при помощи эталонных дейтериевой и галогеновой ламп OCEAN Optics DH-3plus.

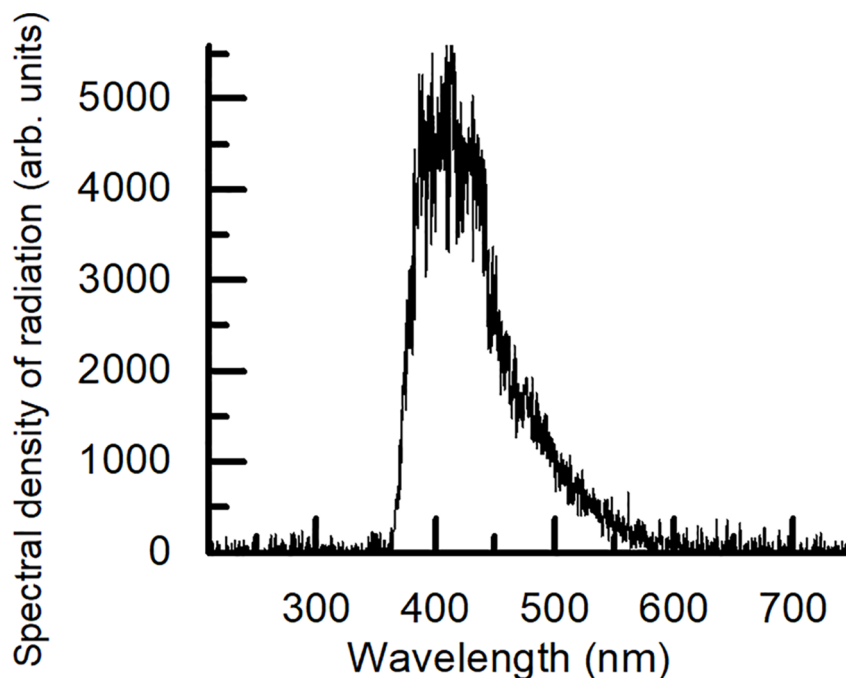


Рис. 1: Спектральная плотность энергии ИКЛ кристалла LSO:Ce, выращенного в атмосфере N_2 .

На рис. 1 представлен спектр ИКЛ кристалла LSO:Ce, выращенного в атмосфере N_2 99.91% N_2 : 0.09% O_2 , в диапазоне 200–600 нм. В спектре наблюдается основной максимум излучения при ~ 400 нм, обусловленный переходами в Ce^{3+} . Полоса ИКЛ в области 450–600 нм, связанная с комплексами “ион Ce^{3+} – кислородная вакансия” [11], имеет сравнительно невысокую интенсивность по сравнению с кристаллами, выращенными в атмосфере аргона [5].

На рис. 2 представлены спектры оптического пропускания кристаллов LSO:Ce(N_2) до и после осуществления отжига при температуре 1140 °C. Спектры образцов измерены на пластинах толщиной 1 мм. Кристалл LSO:Ce(N_2) обладает достаточно широкой полосой прозрачности в диапазоне 300–1100 нм. Видно, что отжиг на воздухе незначительно влияет на спектр поглощения. Это свидетельствует об устойчивости оптически-активных центров кристалла к соответствующему воздействию – отжигу.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности сцинтилляции кристалла LSO:Ce(N_2) от времени, измеренные методом “задержанных совпадений” при облучении

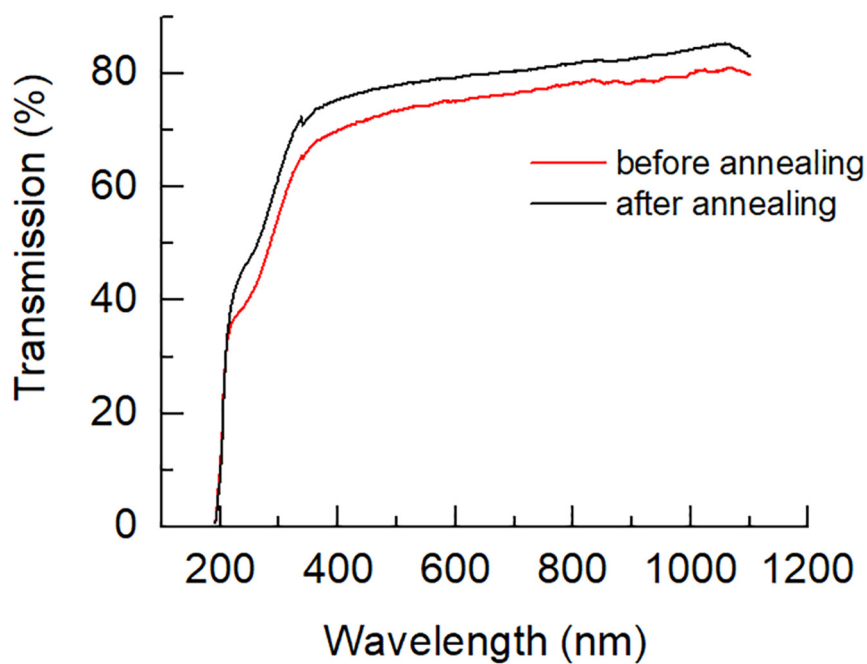


Рис. 2: Спектр оптического пропускания кристалла $LSO:Ce(N_2)$ ($d = 1$ мм), выращенный в атмосфере 99.91% N_2 : 0.09% O_2 и после отжига на воздухе.

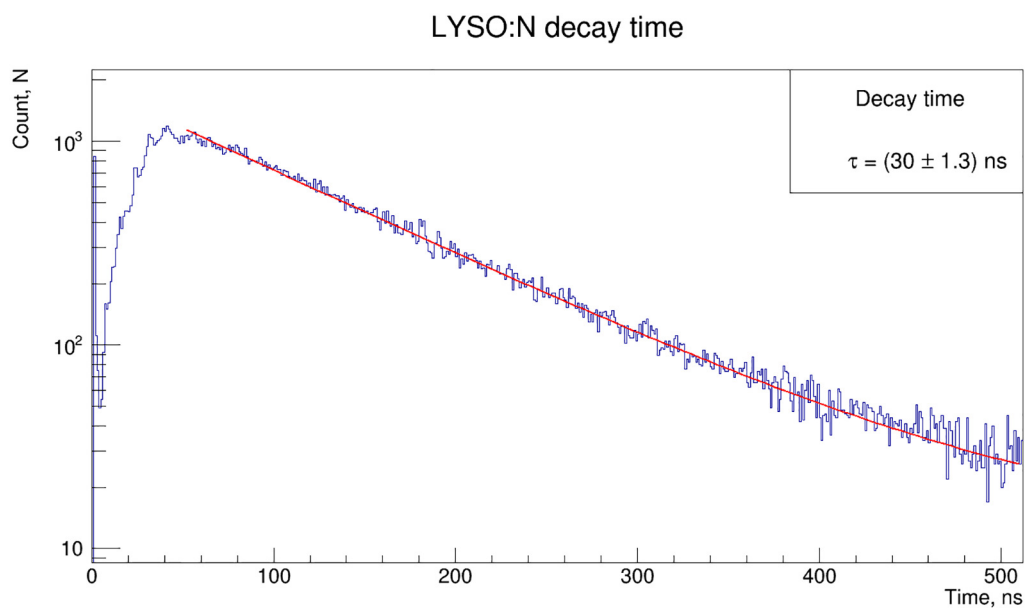


Рис. 3: Кинетика затухания γ -люминесценции $LSO:Ce(N_2)$ при возбуждении источником ^{137}Cs . Сплошная линия – аппроксимация функцией (1) с $\tau = 30$ нс.

отдельными γ -квантами ^{137}Cs с энергией 662 кэВ. Полученная зависимость на рис. 3 аппроксимирована следующей одноэкспоненциальной функцией:

$$I(t) = a \exp(-t/\tau) + b, \quad (1)$$

где a , b , τ – параметры наилучшего приближения. Из рис. 3 видно, что время высвечивания сцинтилляции кристалла $\text{LSO}:\text{Ce}(\text{N}_2)$ равно $\tau = 30.0 \pm 1.3$ нс. Такое значение заметно меньше ниже времени высвечивания кристаллов $\text{LSO}:\text{Ce}$, равного 40–44 нс [1], а также ниже, чем у кристаллов $\text{LSO}:\text{Ce}:\text{Ca}$ с высокой концентрацией ионов Ca^{2+} (35 нс [3, 5]), что делает его перспективным для применений в приложениях, требующих высокого временного разрешения сцинтилляционных детекторов. К ним относится, в частности, TOF-PET.

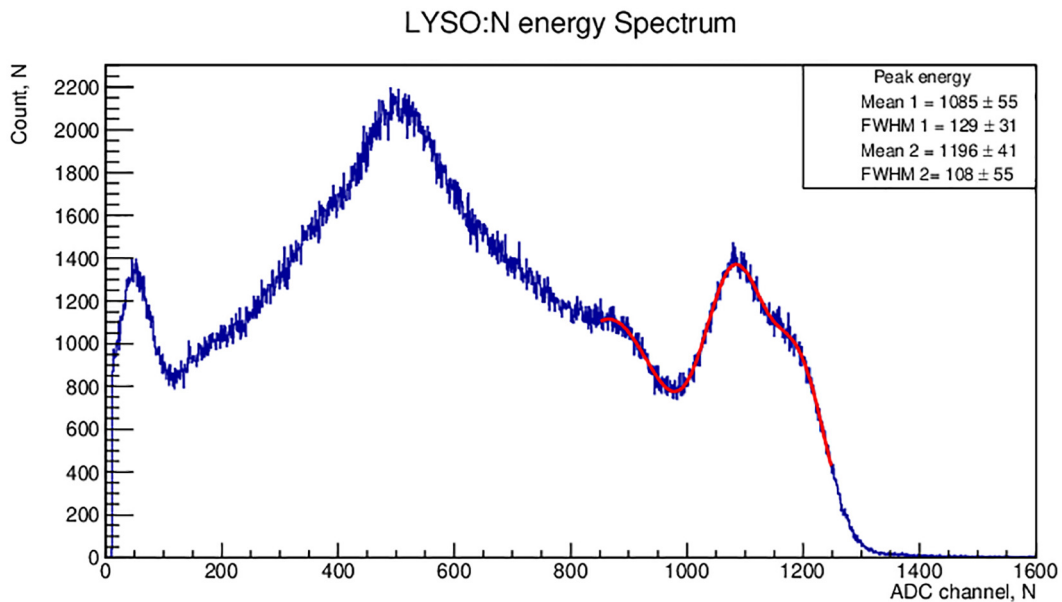


Рис. 4: Амплитудный спектр γ -люминесценции $\text{LSO}:\text{Ce}(\text{N}_2)$ от источника ^{137}Cs .

На рис. 4 показаны амплитудные спектры сцинтилляции кристалла $\text{LSO}:\text{Ce}(\text{N}_2)$ при облучении его одиночными γ -квантами источника ^{137}Cs . По горизонтальной оси отложены значения энергии сцинтилляции, а по вертикальной – число событий с соответствующей энергией сцинтилляции. В спектре, помимо процессов с малыми амплитудами энергии сцинтилляции, соответствующих явлениям Комптона и другим известным процессам, отчётливо виден один фотоэлектронный пик полного поглощения и одно плечо в области больших энергий сцинтилляции. В относительных единицах, пропорциональных энергии сцинтилляции, положение основного максимума составляет 1085 ± 55 ед.

Плецо в области больших значений энергии сцинтилляции может быть связано с отдельным, дополнительным фотоэлектронным пиком, который соответствует более высоким значениям энергии сцинтилляции. Особо отметим, что этот пик не связан наличием дополнительных линий в спектре возбуждающего γ -излучения, а формируется исключительно благодаря процессам внутри кристалла. Возбуждение сцинтилляции в нашей работе монохроматическое. Если предположить, что область фотоэлектронного пика представляет собой сумму двух функций Гаусса с различными центрами, то приближение кривой на рис. 4 такой функцией дает положение второго пика 1196 ± 41 отн. ед.

Отметим, что полученный результат представляет значительный интерес, так как ранее в амплитудных спектрах различных модификаций LSO:Ce таких явлений не наблюдалось [1, 3, 5, 12, 13]. В предыдущих работах наблюдался только отдельный единственный фотоэлектронный пик с формой, очень близкой к кривой Гаусса. Соответственно, обнаруженная в работе структура фотоэлектронного пика обусловлена тем, что кристалл выращен в атмосфере N_2 .

Можно привести две возможных гипотезы формирования такой необычной структуры фотоэлектронного пика. Первая состоит в том, что наблюдаемое плечо при более высоких значениях энергии сцинтилляции действительно является отдельным фотоэлектронным пиком. Хорошо известно, что вероятность фотоэлектрического эффекта пропорциональна Z^5 , где Z – значение главного квантового числа атома [14]. Наиболее тяжелыми элементами, входящими в состав исследуемого материала, являются Lu ($Z = 71$) и Ce ($Z = 58$). Гипотеза состоит в том, что обсуждаемый дополнительный пик может быть обусловлен излучением, возбуждаемым при фотоэлектронном эффекте на ионах Ce^{3+} . Действительно, энергия К-оболочки иона Ce^{3+} лежит выше энергии К-оболочки иона Lu^{3+} . Так, для Lu ($Z = 71$) энергия ионизации атома из К-оболочки составляет $E_K (Lu) = 63304$ эВ, а для Ce ($Z = 58$) $E_K (Ce) = 40449$ эВ [15].

Как известно, вероятность фотоэлектронного эффекта существенно выше для наиболее глуболежащих электронов, находящихся на К-оболочке атома [14]. Следовательно, в подавляющем числе случаев при фотоэлектронном эффекте начальная кинетическая энергия фотоэлектрона E_p равна разности энергии возбуждающего γ -кванта E_γ и глубины энергетического уровня К-оболочки атома (энергии ионизации), на которой происходит фотоэффект – $E_p = E_\gamma - E_K$. Импульс сцинтилляции является, главным образом, следствием возбуждения состояний вещества именно этим электроном, а значит энергия сцинтилляции, обусловленной этим электроном, прямо пропорциональна E_p .

Отношение энергий электронов E_p , возбуждающих γ -излучение – $E_p(\text{Lu}) = E_\gamma(662 \text{ кэВ}) - E_K(\text{Lu}) = 599 \text{ кэВ}$ и $E_p(\text{Ce}) = E_\gamma(662 \text{ кэВ}) - E_K(\text{Ce}) = 622 \text{ кэВ}$ – составляет $E_p(\text{Ce})/E_p(\text{Lu}) = 1.038$, что близко к соотношению световых выходов в двух пиках, которое, по результатам наилучшего приближения двумя гауссианами (рис. 4), составляет $\sim 1.1 \pm 0.05$. Каждый импульс сцинтилляции, обусловленный одиночным γ -квантом, возбуждается электроном, выбитым с К-оболочки. Концентрация ионов Ce^{3+} существенно ниже, чем ионов Lu^{3+} , что соотносится с наблюдаемым фактом, согласно которому амплитуда пика, связанного с ионами Lu^{3+} , выше, чем связанного с ионами Ce^{3+} . Выращивание кристалла в атмосфере атомов Ag приводит к генерации дефектов в кристалле, отличных по свойствам от таковых, содержащихся в кристалле, выращенном в азоте. Этот факт виден из рис. 2. Хорошо известно [1, 3], что в области длин волн короче $\sim 380 \text{ нм}$ кристаллы LSO, выращенные в атмосфере атомов Ag, обладают оптическим поглощением, которого у исследуемого образца не наблюдается (рис. 2). Соответственно, можно предположить, что дефекты, обусловленные выращиванием кристалла в аргоне, приводят к безызлучательному тушению сцинтилляции так, что фотоэлектронный пик, обусловленный ионами Ce^{3+} , не наблюдается. Так, в качестве возможного механизма безызлучательных потерь энергии можно предположить, что дефекты влияют на соотношение вероятностей излучательной и оже-рекомбинаций вакансий на К-оболочках.

Вторая гипотеза состоит в том, что спектр фотоэлектронного пика изучаемого кристалла несимметричен из-за его неоднородного уширения. Уширение фотоэлектронного пика связано с одновременным действием двух основных факторов – неоднородностью распределения вторичных электронов по пространству в процессе сцинтилляции и нелинейных сцинтилляционных явлений [16]. Хорошо известно [10, 16, 17], что при облучении γ -квантами распределение плотностей электронно-дырочных пар по пространству резко неоднородно – формируются ионизационные треки длиной в сотни мкм и диаметром от единиц до десятков нм. В этом случае разные участки трека содержат разные объёмные плотности электронно-дырочных пар. В случае зависимости параметров люминесценции кристалла от плотности электронно-дырочных пар будет наблюдаться явление, когда разные участки трека создают вклад с разным значением световых выходов сцинтилляции, как это показано в [16] для NaI:Tl и CsI:Tl . Как уже отмечено выше, из рис. 1 следует, что выращивание в атмосфере азота приводит к формированию других типов дефектов, чем в атмосфере аргона. В целом, следует ожидать существенного влияния типов дефектов вещества на нелинейные параметры его сцинтилляции. Таким

образом, выращивание в атмосфере азота приводит к формированию иного набора дефектов в LSO, которые приводят к иным нелинейным сцинтилляционным свойствам, что, по нашей второй гипотезе, приводит к формированию несимметричного профиля фотоэлектронного пика. Обнаруженное явление представляет значительный интерес и будет исследовано в последующих работах.

В работе выполнены также абсолютные измерения световыхода исследуемого кристалла. Световыход определялся методом сравнения положения фотоэлектронного пика исследуемого кристалла с таковым для эталонного кристалла LSO:Ce, световыход которого был измерен ранее в [5]. Для этого сопоставлялись положения фотоэлектронных пиков в амплитудных спектрах этих образцов от γ -квантов источника ^{137}Cs в одинаковых условиях. Для основного фотоэлектронного пика значение световыхода кристалла LSO:Ce(N₂) составляет 21700 ± 1100 фотонов/МэВ. Если считать обнаруженное плечо в амплитудном спектре отдельным фотоэлектронным пиком, световыход в нем равен 23900 ± 1200 фотонов/МэВ. Можно видеть, что кристалл LSO:Ce(N₂) обладает достаточно высоким значением световыхода сцинтилляции, уступающим, однако, таковому для кристалла LSO:Ce:Ca, выращенного в атмосфере атомов Ar (32000 фотонов/МэВ для образца из [5]).

Заключение. В работе проведено исследование сцинтилляционных и оптических свойств кристалла Lu₂SiO₅:Ce, выращенного методом Чохральского в атмосфере N₂:O₂ (99.91%:0.09%). Установлено, что кристалл LSO:Ce(N₂) обладает высокой оптической прозрачностью в диапазоне 300–1100 нм, а отжиг на воздухе при температуре 1140° не оказывает существенного влияния на спектры поглощения, ИКЛ и амплитудные спектры, что подтверждает стабильность его оптически-активных центров.

Время высвечивания γ -люминесценции составляет $\tau = 30 \pm 1.3$ нс, что ниже значений для стандартных кристаллов LSO:Ce (40–44 нс) и композиций с Ca²⁺ (35 нс). Это делает исследованный материал перспективным для применений, требующих высокого временного разрешения, в частности, в TOF-PET.

В амплитудных спектрах сцинтилляции обнаружено расщепление фотоэлектронного пика на две компоненты, соответствующие значению световыхода 21700 ± 1100 фотонов/МэВ и 23900 ± 1200 фотонов/МэВ. Предложены две гипотезы для объяснения данного эффекта: фотоэффект на разных ионах (Ce³⁺ и Lu³⁺) с разными энергиями К-оболочек и неоднородное уширение фотоэлектронного пика. Обнаруженное явление требует дальнейшего изучения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, IEEE Transactions on Nuclear Science **39**, 502 (1992). DOI: 10.1109/23.159655.
- [2] M. Nikl, A. Yoshikawa, Advanced Optical Materials **3**(4), 463 (2015). DOI: 10.1002/adom.201400571.
- [3] Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев, А. И. Загуменный и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **40**(2), 13 (2013). <https://doi.org/10.3103/S1068335613020024>.
- [4] Yuntao Wu, Merry Koschan, Qi Li, et al., Journal of Crystal Growth **498**, 362 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.07.017>.
- [5] М. В. Белов, Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(5), 3 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622050049.
- [6] A. K. Islamov, E. M. Ibragimova, K. N. Kudratov, et al., Optical Materials **154**, 115699 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115699>.
- [7] А. И. Загуменный, М. В. Белов, В. И. Власов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **52**(8), 19 (2025). <https://doi.org/10.3103/S1068335625602055>.
- [8] В. И. Соломонов, С. Г. Михайлов, *Импульсная катодолуминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ* (Екатеринбург, УрО РАН, 2003). – 184 с.
- [9] В. И. Соломонов, А. В. Спирина, *Импульсная катодолуминесценция и ее применение* (LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017). – 181 с.
- [10] M. V. Belov, S. A. Koutovoi, V. A. Kozlov, et al., Journal of Applied Physics **130**(23), 233101 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0062673>.
- [11] Yongchao Jia¹, Anna Miglio, Masayoshi Mikami, Xavier Gonze, Physical Review Materials **2**(12), 125202 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.125202>.
- [12] Merry A. Spurrier Piotr Szupryczynski; Kan Yang, A. Andrew Carey, L. Charles, IEEE Transactions on Nuclear Science **55**(3), 1178 (2008). DOI: 10.1109/TNS.2007.913486.
- [13] Tomasz Szcześniak, Marek Moszyński, Agnieszka Synfeld-Każuch, et al., IEEE Transactions on Nuclear Science **57**(3), 1329 (2010). DOI: 10.1109/TNS.2009.2035620.
- [14] C. Grupen, B. Shwartz, *Particle Detectors* (Cambridge University Press, 2008).
- [15] М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей* (1957). – 518 с.
- [16] A. Gektin, A. N. Vasil'ev, V. Suzdal, A. Sobolev, IEEE Transactions on Nuclear Science **67**(6), 880 (2020). DOI: 10.1109/TNS.2020.2978236.

- [17] M. Korzhik, G. Tamulaitis, A. N. Vasil'ev, *Physics of fast processes in scintillators* (Springer Nature, 2020). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-21966-6>.

Поступила в редакцию 20 июля 2026 г.

После доработки 31 августа 2026 г.

Принята к публикации 1 сентября 2026 г.