

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЕРОВСКИТОВ

М. В. Коржик, А. А. Федоров

Кристаллы структурного типа перовскита (RE)AlO₃, где RE есть La, Gd, Lu и Y, активированные редкоземельными ионами, сформировали к настоящему времени класс высокоэффективных быстродействующих трансформаторов энергии ионизирующего излучения в свет. Два из вышеперечисленных кристаллов: YAlO₃ и LuAlO₃, активированные ионами церия Ce³⁺, являются весьма перспективными для применения в медицинской радиологии. При относительно высокой плотности и конверсионной эффективности эти кристаллы излучают быстрые сцинтилляции при возбуждении ионизирующим излучением, что является весьма важным свойством для использования в системах с высоким временным разрешением, в компьютерной томографии.

Быстрые сцинтилляции в оксидных кристаллах со структурой оксиортосиликата, граната либо перовскита могут быть получены при их активации редкоземельными ионами, излучающими, как правило, быструю межконфигурационную $d \rightarrow f$ -люминесценцию в ультрафиолетовой области спектра. Количество таких активирующих ионов, изоморфно замещающих Y либо редкоземельный матрицеобразующий элемент, ограничено четырьмя элементами: Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺ [1]. Однако $d \rightarrow f$ -люминесценция ионов Nd³⁺ и Yb³⁺ локализована в диапазоне $\nu > 40\,000\text{ см}^{-1}$, причем у ионов Nd³⁺ она тушится за счет безызлучательных переходов на многочисленные f -уровни. По существу, лишь два иона – Ce³⁺ и Pr³⁺ – могут быть использованы как приемлемые активаторы, однако ион празеодима обладает, хотя и в меньшей степени, тем же недостатком, что и ион неодима. Положение максимума $f \rightarrow d$ -люминесценции указанных активаторов, ее временные характеристики зависят от типа матрицы или ее симметрии и силы кристаллического поля в позиции локализации, как отмечено в работах [1, 2].

Количество редкоземельных ионов, которые могут использоваться в качестве матрицеобразующих элементов, также ограничено, однако основным критерием отбора здесь является отсутствие f -, d -полос поглощения, перекрывающихся с активаторной люминесценцией. Лишь ионы Y, La, Ce, Gd и Lu удовлетворяют этому требованию. Ионы Gd³⁺ имеют энергетические f -уровни ⁶I_{7/2,11/2}; ⁶P_{7/2,5/2} с энергией вблизи 30 000 см⁻¹, при этом влияние этих уровней на энергообмен в кристаллах зависит от превышения их энергии над энергией излучательного d -уровня активатора.

Настоящая работа посвящена результатам исследований кристаллов редкоземельно-алюминиевых перовскитов, активированных ионами, обладающими межконфигурационной $d \rightarrow f$ -люминесценцией, в целях создания на их основе быстродействующих сцинтилляционных детекторов. Систематическое излучение этих кристаллов позволило обнаружить тенденции изменения спектроскопических, оптических и сцинтилляционных параметров кристаллов, которые могут быть использованы в прогностических целях для разработки сцинтилляционных материалов на базе кристаллов других структурных типов.

1. Спектроскопия монокристаллов $YAlO_3$ с церием и их связь со сцинтилляционными свойствами

Спектроскопические характеристики, равно как и связь их со сцинтилляционными параметрами монокристаллов иттрий-алюминиевого перовскита $YAlO_3$ (ИАП, YAP), в настоящее время изучены наиболее полно. Начиная с первой работы Вебера были установлены основные характеристики кристаллов $YAlO_3:Ce$, связанные с локализацией в них ионов церия в трехвалентном состоянии [3–7].

Исследованные монокристаллы выращивались методом Чохральского (МЧ) в иридиевых тиглях в атмосфере инертного газа, а также методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) в молибденовых контейнерах в вакууме. Активаторы вводились в шихту в виде окислов. Концентрация активаторов измерялась рентген-флуоресцентным методом. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Beckman-5760, спектры люминесценции – на СДЛ-2 (300 К) и SPEX (4,2 К), кинетика люминесценции – на PRA-3000. Сцинтилляционная эффективность η измерялась по аттестованной Госстандартом методике.

В монокристаллах $YAlO_3$ (пространственная группа D_{2h}^{16}) ионы Ce замещают ионы Y и локализуются в двенадцатиричной кислородной координации с точечной симметрией позиции локализации C_s . Коэффициент распределения ионов церия при выращивании по методу ГНК составил $0,25 \pm 0,05$ %, Чохральского – $0,6 \pm 0,08$ %.

На рис. 1 приведены спектры поглощения (СП) монокристаллов $YAlO_3:Ce$, выращенных различными методами. В ГНК-кристаллах на фоне длинноволнового края полосы фундаментального поглощения наблюдаются две группы полос с компонентами $\nu = 35\,714, 33\,900, 32\,260$ и $45\,000, 41\,450$ см^{-1} , которые соответствуют межконфигурационным переходам ионов Ce^{3+} $4f^1\{^2F_{5/2}(\Gamma_{6,7})\} \rightarrow 5d\{^2T_2(\Gamma_{6,7,7})\}$ и $4f^1\{^2F_{5/2}(\Gamma_{6,7})\} \rightarrow 5d\{E(\Gamma_{7,8})\}$ соответственно.

Отжиг в окислительной атмосфере приводит к увеличению поглощения в указанных полосах на 15–20 % для всех кристаллов, выращенных в вакууме. Это свидетельствует о том, что в процессе выращивания в вакууме часть ионов церия восстанавливается до ионного состояния Ce^{2+} . Помимо указанных изменений в СП появления новых полос либо их исчезновения не обнаруживается, что указывает на возможность локализации переходов ионов Ce^{2+} в УФ-области за пределами исследованного спектрального диапазона. Это дает основание утверждать, что ионы Ce^{2+} не оказывают тушащего действия на переходы ионов Ce^{3+} .

В МЧ-кристаллах помимо указанных полос наблюдается дополнительное поглощение в спектральной области $\nu > 27\,000$ см^{-1} . Отжиг в окислительной атмосфере приводит к дальнейшему увеличению дополнительного поглощения при уменьшении пикового поглощения в полосах ионов Ce^{3+} . Напротив, длительным отжигом в вакууме удается устранить дополнительное поглощение, причем наблюдаемый СП подобен измеренному для ГНК-кристаллов. Таким образом, в кристаллах, выращенных в инертном газе, часть ионов Ce локализуется в четырехвалентном состоянии, причем дополнительное поглощение связано с этими ионами.

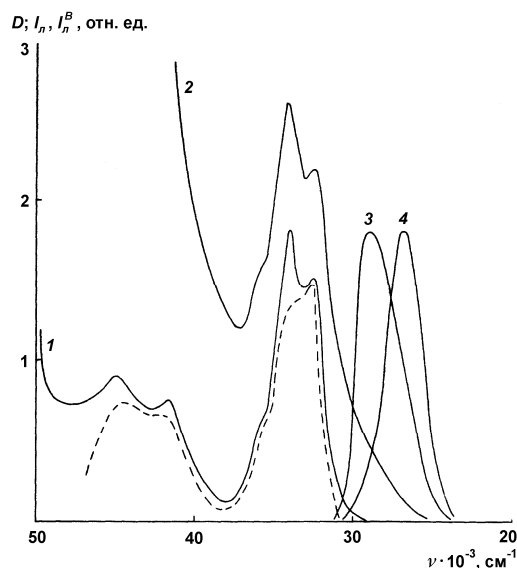


Рис. 1. Спектры поглощения D монокристаллов $YAlO_3:Ce$: с содержанием церия 0,12 вес. % (CeO_2), выращенных методом ГНК (1) и Чохральского (2); люминесценции I_n – выращенных по методу ГНК (3) и Чохральского (4), $\nu = 33\,300\text{ см}^{-1}$, $T = 300\text{ К}$; штрихами представлен спектр возбуждения люминесценции I_n^{β} , $\nu_p = 28\,000\text{ см}^{-1}$ для кристаллов, выращенных двумя методами

Возбуждение в обнаруженных полосах поглощения (ПП) ионов Se^{3+} приводит к появлению межконфигурационной люминесценции ионов Se^{3+} (рис. 1), причем максимумы полос люминесценции (ПЛ) для кристаллов, выращенных по методам ГНК и Чохральского, отличаются: $\nu = 28\,820$ и $27\,770\text{ см}^{-1}$ соответственно. Однако спектры возбуждения указанных полос люминесценции совпадают. Для объяснения отличия спектров свечения монокристаллов $YAlO_3:Ce$, выращенных в различных условиях, обратимся к анализу низкотемпературной люминесценции. Для ионов Se^{3+} при $T < 77\text{ К}$ удастся выделить две межконфигурационные ПЛ, связанные с переходами из нижней штарковской компоненты терма 2T_1 на незначительно расщепленные кристаллическим полем спин-орбитальные компоненты основного терма $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$. Эти ПЛ также хорошо разрешаются при $T = 4,2\text{ К}$ в ИАП (рис. 2) и как в ГНК-, так и в МЧ-кристаллах имеют максимумы $26\,430$ и $28\,650\text{ см}^{-1}$ соответственно.

В МЧ-кристаллах, имеющих дополнительное поглощение в коротковолновой области, наблюдается ПЛ с $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, кривая 2), спектр возбуждения которой помимо собственной полосы содержит полосу ионов Se^{3+} . Это указывает на то, что ионы Se^{3+} сенсibilизируют свечение обнаруженного центра. При этом, как видно из перекрытия ПЛ Se^{3+} и СВЛ (спектр возбуждения люминесценции) длинноволнового свечения, наибольшее тушение должен испытывать излучательный переход в состояние $^2F_{5/2}$. При повышении температу-

ры полоса с $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$ тушится, однако канал тушения коротковолновой составляющей люминесценции ионов сохраняется, что приводит к уменьшению ее вклада в суммарную полосу свечения, наблюдаемую при 300 К, и, как следствие, сдвигу максимума суммарной полосы в длинноволновую область. Тушение коротковолнового излучательного перехода ионов Ce^{3+} для МЧ-кристаллов подтверждается наличием дисперсии времени затухания в полосе межконфигурационного свечения в зависимости от частоты регистрируемого излучения. При сохранении одноэкспоненциальности кинетики время затухания τ коротковолнового края ПЛ ($\nu = 29\,850\text{ см}^{-1}$) составляет $15,60 \pm 0,09$ нс, в то время как длинноволнового ($\nu = 25\,900\text{ см}^{-1}$) – $16,27 \pm 0,09$ нс. Для ГНК-кристаллов τ равны $16,1 \pm 0,09$ и $16,6 \pm 0,09$ нс соответственно. Дополнительным механизмом, приводящим к сдвигу максимума суммарной ПЛ ионов Ce^{3+} в МЧ-кристаллах в длинноволновую область, является, как видно из сравнения СП и СЛ, реабсорбция излучения. В ГНК-кристаллах при $T = 4,2\text{ К}$ длинноволновая люминесценция с $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$ также наблюдается, однако ее относительная интенсивность на порядок слабее, чем для МЧ-кристаллов.

Для определения природы тушащего центра нами были измерены разностные спектры (рис. 3) образцов выращенных МЧ-кристаллов, а также отожженных в восстановительных условиях (вакуум, $T = 1500\text{ К}$, $t = 10\text{ ч}$) и окислительной атмосфере ($T = 1500\text{ К}$, $t = 10\text{ ч}$). Помимо широкой бесструктурной полосы, перекрывающейся с длинноволновым краем полосы фундаментального поглощения, выделена полоса с максимумом $\nu = 30\,000\text{ см}^{-1}$, совпадающая по положению с полосой возбуждения ПЛ с $\nu = 23\,200\text{ см}^{-1}$. Рост пикового поглощения в максимуме обнаруженной ПП коррелирует с ростом поглощения в бесструктурной коротковолновой полосе, равно как и с убыванием поглощения в длинноволновой $f \rightarrow d$ ПП ионов Ce^{3+} .

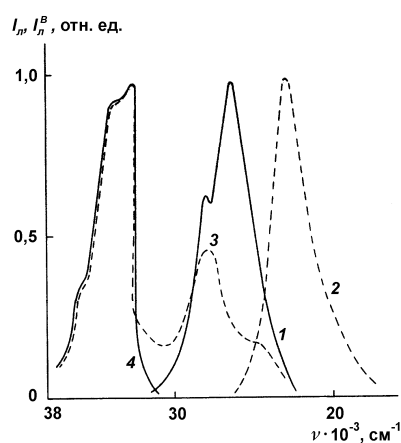


Рис. 2. Спектры люминесценции I_l и возбуждения I_l^6 монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$, выращенных методом Чохральского:
 $1 - \nu_B = 33\,300\text{ см}^{-1}$; $2 - \nu_B = 29\,500\text{ см}^{-1}$; $3 - \nu_p = 20\,000\text{ см}^{-1}$;
 $4 - \nu_p = 28\,650\text{ см}^{-1}$, $T = 4,2\text{ К}$

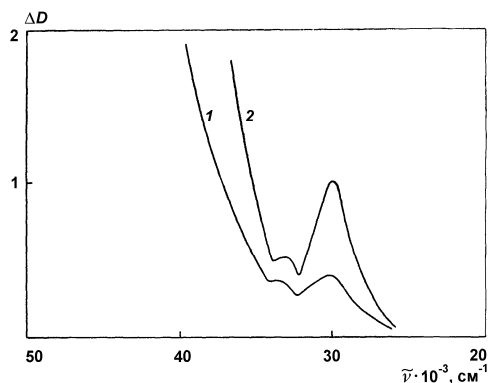


Рис. 3. Разностный спектр поглощения ΔD образцов монокристаллов, выращенных по методу Чохральского и дополнительно отожженных в вакууме и окислительной атмосфере: 1 – в канале сравнения отожженный в вакууме образец, в измерительном – после выращивания; 2 – в канале сравнения образец после выращивания, в измерительном – отожженный в окислительной атмосфере

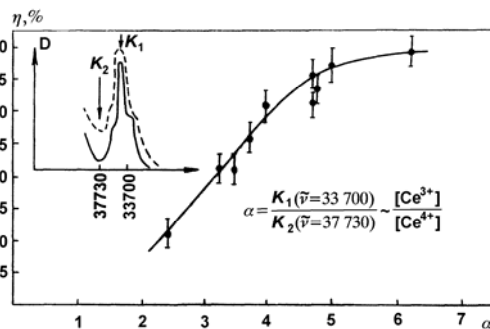


Рис. 4. Зависимость относительной сцинтиляционной эффективности η монокристаллов $YAlO_3:Ce$ от отношения коэффициентов поглощения K ($\nu = 33\,700\text{ см}^{-1}$)/ $K(\nu = 33\,730\text{ см}^{-1})$.
 $T = 300\text{ К}$

Таким образом, появление ПП с $\nu = 30\,000\text{ см}^{-1}$ связано с дефектами, возникающими в связи с локализацией ионов церия в четырехвалентном состоянии в кристалле, и обнаруженную полосу следует связать с дефект-центром, возникающим при стабилизации ионов Se^{4+} .

Присутствие ионов Se^{4+} в кристаллах $YAlO_3:Ce$ приводит к тушению люминесценции ионов Se^{3+} и, следовательно, должно сказаться на сцинтиляционной эффективности монокристаллов $YAlO_3:Ce$. На рис. 4 приведена зависимость относительной сцинтиляционной эффективности η монокристаллов $YAlO_3:Ce$ от отношения коэффициентов поглощения:

$$\alpha = \frac{K(\nu = 33\,700\text{ см}^{-1})}{K(\nu = 33\,730\text{ см}^{-1})},$$

характеризующих отношение количества ионов Se^{3+} к Se^{4+} в монокристаллах при суммарном содержании церия 0,05–0,15% (SeO). Из СП (рис. 1) видно, что поглощение на этих частотах отражает содержание ионов церия Se^{3+} и дефектов, генерируемых ионами Se^{4+} . Из приведенной зависимости видно, что локализация в кристалле ионов церия Se^{4+} радикально влияет на величину η и может привести к более чем трехкратному ее уменьшению. Кристаллы, выращенные по методу Чохральского в атмосфере инертного газа, обычно характеризуются $\alpha < 4$ и требуют дополнительной термообработки.

2. Влияние точечных ростовых дефектов на сцинтилляционные характеристики монокристаллов $YAlO_3:Ce$

Приведенные выше данные свидетельствуют, что как спектроскопические, так и сцинтилляционные характеристики монокристаллов $YAlO_3:Ce$ существенно зависят от способа их получения и находятся в прямой зависимости от распределения ионов церия по степеням окисления Ce^{n+} ($n = 2, 3, 4$). Если принять во внимание, что сцинтилляционный эффект в кристаллах $YAlO_3:Ce$ обусловлен безызлучательной передачей возбуждения от автолокализованных экситонов ($Sh + Se$) и автолокализованных дырок ($Sh + e$) к ионам Ce^{3+} с дальнейшим их высвечиванием в $d \rightarrow f$ -полосах, то можно предположить, что также существенный вклад в негативное влияние на сцинтилляционные характеристики вносят возникающие на базе ростовых дефектов центры окраски (ЦО), взаимодействующие с ионами церия путем энергообмена. Такое предположение подкрепляется тем, что даже незначительное количество ионов Ce^{3+} ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в кристаллах ИАП уменьшает интегральную интенсивность люминесценции, приписываемой ($Sh + Se$) и ($Sh + e$), более чем на порядок. Иными словами, в дополнение к каналам тушения локализованных возбуждений матрицы, за счет безызлучательной передачи ($Sh + Se$), ($Sh + e$) $\leftrightarrow Ce^{3+}$, необходимо рассматривать лишь межцентровое взаимодействие ЦО – Ce^{3+} .

Для установления процессов взаимодействия ЦО – Ce^{3+} следует принять во внимание ЦО, возникающие как на базе собственных точечных дефектов матрицы, так и образующиеся на базе дефектов замещения при локализации ионов Ce^{2+} и Ce^{4+} в структуре $YAlO_3$.

Как правило, существующие в неактивированных кристаллах сложных оксидов ЦО обусловлены точечными дефектами матрицы и возникают в области локализации катионных V_c и кислородных (анионных) V_o вакансий. Ранее [8–13] спектроскопические характеристики центров окраски исследовались в неактивированных и активированных ионами неодима монокристаллах. Было установлено, что ЦО обуславливают в кристаллах YAP полосы дополнительного поглощения $33\,333 \text{ см}^{-1}$ (300 нм), $27\,777 \text{ см}^{-1}$ (360 нм), $25\,000 \text{ см}^{-1}$ (400 нм), $20\,833 \text{ см}^{-1}$ (480 нм), $17\,857 \text{ см}^{-1}$ (560 нм) и $15\,873 \text{ см}^{-1}$ (630 нм). Авторами указывается, что γ -облученные монокристаллы $YAP:Nd$ люминесцируют с $\lambda = 500 \text{ нм}$ и с $\lambda = 600 \text{ нм}$, и эта люминесценция предположительно связывается с ЦО на базе кислородных вакансий. Вместе с тем не была установлена связь условий получения монокристаллов с присутствием тех или иных ЦО, равно как не выяснена роль этих центров в энергообмене с другими активирующими примесями. Следует ожидать в нашем случае, что в ГНК-кристаллах, выращенных в вакууме, будут доминировать $F(V_o + 2e^-)$ и $F^+(V_o + e^-)$ -центры, в то время как в МЧ-кристаллах возможно повышенное содержание ЦО на базе катионных V_c -вакансий – $V_c^{2-}(V_c + h)$, $V_c^-(V_c + 2h)$ и т. д. Таким образом, сравнивая спектроскопические характеристики указанных кристаллов, можно провести разделение оптических переходов в дефектах различного типа.

Спектроскопические характеристики неактивированных ГНК- и МЧ-кристаллов представлены на рис. 5. В СП ГНК-кристаллов в ближней УФ-области обнаруживается полоса поглощения $\nu_1 = 36\,000\text{ см}^{-1}$, причем в МК-кристаллах поглощение в указанной полосе значительно слабее. Дополнительно в МЧ-кристаллах выявлена слабая ПП $\nu_2 = 24\,390\text{ см}^{-1}$, которая не наблюдается в выращенных ГНК-кристаллах. В области $\nu < 23\,000\text{ см}^{-1}$ СП представлен монотонно спадающей кривой без выраженных полос. Возбуждение в коротковолновую полосу приводит к появлению полосы люминесценции с $\nu_3 = 16\,600\text{ см}^{-1}$, а в длинноволновую – с $\nu_4 = 14\,995\text{ см}^{-1}$. Обнаруженные ПЛ характеризуются близкими кинетиками затухания. В диапазоне уменьшения интенсивности $I = I_0(1 - 0,01)$ закон распада ПЛ ν_3 является биэкспоненциальным с $\tau = 2,4 \pm 0,5\text{ нс}$ и $19,9 \pm 0,5\text{ нс}$ с долевым участием экспонент в кривой распада 75 и 25 %, а ПЛ ν_4 с $\tau = 1,25 \pm 0,3\text{ нс}$ (40 %) и $16,3 \pm 0,5\text{ нс}$ (60 %) соответственно. Измерение СВЛ обнаруженных ПЛ позволило выявить дополнительные полосы, связанные с излучательными центрами. Так, в видимой области для ν_3 в СВЛ регистрируется полоса возбуждения (ПВЛ) $\nu_5 = 19\,230\text{ см}^{-1}$, для ν_4 – ПВЛ ν_6 , а также $\nu_6 = 16\,260\text{ см}^{-1}$. Обнаружение в СВЛ обеих полос свечения, близких по частоте ПВЛ, существенно усложняет адекватность соотношения наблюдаемых полос, однако следует принять во внимание, что в ГНК-кристаллах доминирует ПЛ $16\,600\text{ см}^{-1}$, в то время как в МЧ-кристаллах ПЛ $14\,995\text{ см}^{-1}$. Более того, при облучении в ПП $36\,000\text{ см}^{-1}$ (1 ч, через канал возбуждения СДЛ-2 $\Delta\lambda = 10\text{ нм}$) ГНК-кристаллы окрашиваются, при этом интенсивность поглощения в ПП $36\,000\text{ см}^{-1}$ уменьшается, а в СП проявляются обнаруженные в СВЛ полосы ν_5 и ν_6 . Облучение в ν_5 (3 ч) не меняет СП кристалла, напротив, облучение в диапазоне $3 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$ (3 ч) обесцвечивает кристалл, полностью восстанавливая исходный СП. В МЧ-кристаллах фотохромные свойства не были установлены.

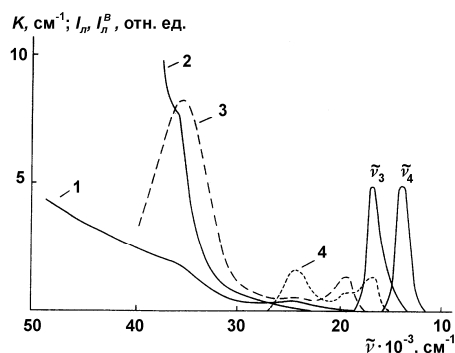
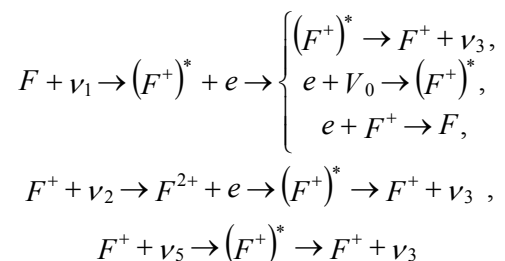


Рис. 5. Спектры поглощения K неактивированных монокристаллов YAlO_3 , выращенных по методу Чохральского (1) и горизонтальной направленной кристаллизации (2); спектры возбуждения люминесценции ($T = 300\text{ K}$): 3 – $\nu_p = 16\,600\text{ см}^{-1}$ (ν_3);
4 – $\nu_p = 14\,995\text{ см}^{-1}$ (ν_4)

Таким образом, ПЛ $16\,600\text{ см}^{-1}$, доминирующая в ГНК-кристаллах, появляется как в процессе фотоперезарядки ЦО, так и при их внутрицентровом возбуждении. Следовательно, она может быть обусловлена дефектами, как изменяющимися, так и не изменяющимися своего зарядового состояния и связанными с кислородными вакансиями. Такая ПЛ может появляться лишь в процессе ионизации F -центров либо в процессе непосредственного внутрицентрового возбуждения F^+ -центров.

Набор реакций:



объясняет фотоиндуцируемую окрашиваемость ГНК-кристаллов. При фотоионизации F -центров происходит преимущественное накопление F^+ -центров за счет как собственно ионизации F -центров, так и захвата электронов V_0 -вакансиями. В области спектра $3 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$ локализована полоса фотоионизации F^+ -центров, облучение в которую, напротив, обуславливает обесцвечивание образцов.

Рассматривая природу ПЛ ν_4 , прежде всего отметим, что связанная с ПЛ ν_3 ПВЛ ν_5 появляется в СВЛ ПЛ ν_4 вследствие сенсбилизации ее излучения F^+ -центрами. Появление же в СВЛ ν_3 ПВЛ ν_2 , связанной с ПЛ ν_4 , может быть объяснено лишь возможностью образования ранее описанных F^+ -центров в возбужденном состоянии. Наиболее вероятно такой процесс идет через зону проводимости, т. е. облучение в ПП $24\,390\text{ см}^{-1}$ приводит к фотоионизации ЦО, обуславливающих ПЛ ν_4 . Таким образом, лишь полосы ν_2 и ν_6 являются связанными с ЦО, излучающими ПЛ ν_4 , при этом рассматриваемый центр по природе является электронным.

Поскольку ПЛ $14\,995\text{ см}^{-1}$ доминирует в МЧ-кристаллах, то ее следует связать с ЦО, возникающими вблизи V_c . Возможную связь указанной ПЛ с рекомбинационной люминесценцией следует исключить прежде всего по причине малости значений времени затухания кинетики ПЛ. Вместе с тем близость кинетики ПЛ ν_3 и ν_4 , равно как и подобие СВЛ, косвенно свидетельствует, что излучательные центры близки по природе. Можно предположить, что ПЛ ν_4 обусловлена также F^+ -центрами, однако другого типа, локализованными вблизи V_c . Такая гипотеза представляется вполне обоснованной, поскольку в неактивированных кристаллах могут существовать зарядоскомпенсированные ассоциаты V_cFF^+ , V_cF^+ и т. д. Поскольку ассоциаты дефектов являются более делокализованными в сравнении с точечными дефектами, они обладают большей возможностью к захвату свободных носителей. Это приводит к способности быстро восстанавливать зарядовую нейтральность, что и обуславливает обнаруженную фотостабильность МЧ-кристаллов.

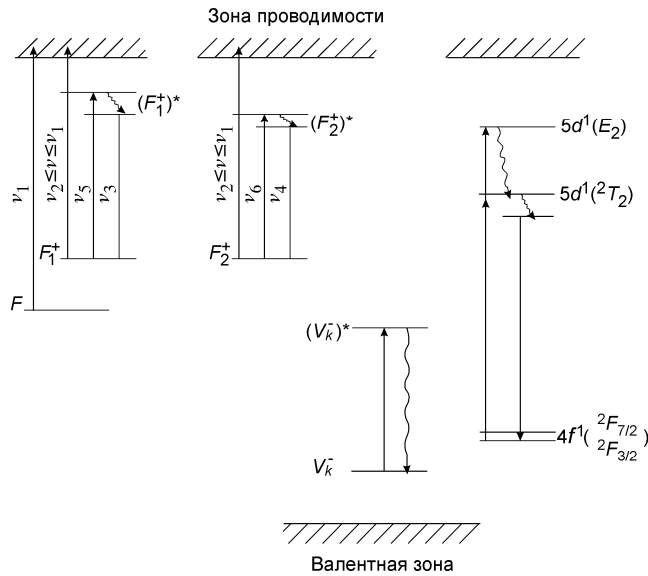
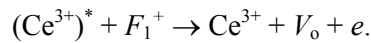


Рис. 6. Схемы оптических переходов в центрах окраски ионов Ce^{3+} в монокристаллах YAlO_3

В кристаллах, активированных ионами церия, наряду с описанными ЦО могут возникать ЦО на базе дефектов замещения, обусловленных неизоморфным вхождением активатора. В ГНК-кристаллах, выращенных в вакууме, помимо Ce^{3+} преимущественно стабилизируются также ионы Ce^{2+} [7]. Очевидно, что вхождение ионов Ce^{2+} в структуру YAlO_3 не приведет к образованию новых дефектов и будет компенсироваться вышеописанными F^+ -центрами либо непосредственно V_o -вакансиями. Действительно, в ГНК-кристаллах наблюдается ПЛ ν_3 . Примечательно, что даже путем кратковременного отжига в атмосфере (1200°C , в течение 1 ч) интенсивность указанной ПЛ в Се-активированных ГНК-кристаллах удается снизить более чем на 50%. При этом интенсивность поглощения в $f \rightarrow d$ -полосах ионов Ce^{3+} возрастает на 15–20%. Это свидетельствует об окислении ионов Ce^{2+} до трехвалентного состояния и уменьшении количества компенсирующих дефектов. Важно отметить, что Се-активированные ГНК-кристаллы являются фотостойкими, что свидетельствует о существенном подавлении F -центров при стабилизации в них ионов церия. Энергетическая структура ионов Ce^{3+} и локализуемых в структуре YAlO_3 (рис. 6) F - и $F_{1,2}^+$ -центров показывает, что в ГНК-кристаллах может осуществляться энергообмен $\text{Ce}^{3+} \rightarrow F_1^+$ по следующей схеме:



Вследствие незначительного количества F_1^+ -центров этот процесс не может привести к существенному подавлению световых люминесценции, а следовательно, и к сцинтилляционной эффективности, однако может привести к появлению медленного компонента в кинетике сцинтилляций.

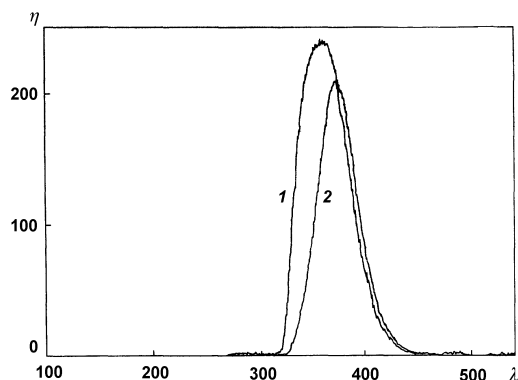


Рис. 7. Спектральная зависимость абсолютного световыхода $\eta(\lambda)$ для кристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации (1) и по методу Чохральского (2). $T = 300 \text{ K}$

В МЧ-кристаллах, как отмечалось в работе [7], обнаруживается новый тип ЦО, возникающий при стабилизации в структуре YAlO_3 ионов Ce^{4+} . Такие ЦО характеризуются ПП $30\,000 \text{ cm}^{-1}$, а также незначительной по интенсивности ПЛ, $\nu = 23\,200 \text{ cm}^{-1}$, обнаруживаемой при гелиевой температуре. Была установлена корреляция между величиной поглощения в указанной полосе и широкой бесструктурной полосой поглощения с $\nu > 27\,000 \text{ cm}^{-1}$. Данный тип ЦО приводит не только к существенному уменьшению абсолютного световыхода кристаллов (рис. 7) по сравнению с ГНК-кристаллами, но и к затягиванию кинетики сцинтилляций посредством реабсорбции. Следует отметить, что в МЧ-кристаллах F -центры, равно как и F^+ -центры первого типа ($V_o + e$), сильно подавлены, в то время как F_2^+ -центры обнаруживаются по полосе люминесценции ν_4 . Это косвенно подтверждает гипотезу о том, что центры второго типа связаны с локализацией в структуре $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ катионных вакансий.

Обнаруженные в МЧ-кристаллах ЦО являются фото- и термоустойчивыми, вплоть до $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Было установлено, что дырочные центры в монокристаллах сложноструктурных окислов, например $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, являются температурно-устойчивыми. Более того, такие центры в оксидах характеризуются лишь одной ПП. Наиболее вероятно данный тип ЦО обусловлен V_c^- -центром, стабилизирующим ионы Ce^{4+} в монокристаллах YAlO_3 .

Отметим еще одну существенную разницу между ГНК- и МЧ-кристаллами, выявленную нами по кривым термостимулированной люминесценции (ТСЛ). На рис. 8 приведены кривые ТСЛ и кристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$, измеренные после возбуждения образцов рентгеновским излучением при $T = 77 \text{ K}$ в диапазоне температур $77\text{--}500 \text{ K}$ и спектральном диапазоне $200\text{--}800 \text{ nm}$. Определено, что спектральное распределение во всех пиках ТСЛ соответствует свечению Ce^{3+} . Обращает на себя внимание факт наличия в МЧ-кристаллах интенсивного пика с $T = 283 \text{ K}$. Этот пик соответствует ловушке с энергией активации $0,56 \text{ eV}$. Это означает, что связанные с обнаруженным пиком в ТСЛ ЦО распадаются при

комнатной температуре. Являясь нестабильными, дефекты такого вида вместе с тем могут обуславливать дополнительное затягивание кинетики сцинтилляций.

На рис. 9 приведена кинетика сцинтилляций кристаллов, измеренная в широком диапазоне времени. Видно, что в МЧ-кристаллах существенный вклад в кинетику сцинтилляций вносят медленные компоненты, появление которых обусловлено как дефектами замещения типа V_{Ce}^- , так и электронными ловушками, дезактивируемыми при комнатной температуре.

Таким образом, ЦО как на базе собственных точечных дефектов, так и дефектов замещения оказывают негативное действие на сцинтилляционные харак-

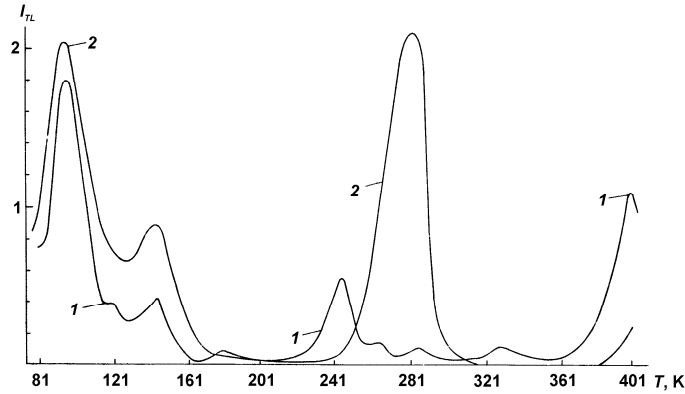


Рис. 8. Спектры термостимулированной люминесценции I_{TL} монокристаллов $YAlO_3:Ce$, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации (1) и по методу Чохральского (2), измеренные в интегральном режиме. Диапазон регистрации свечения $30\,000\text{--}15\,000\text{ см}^{-1}$

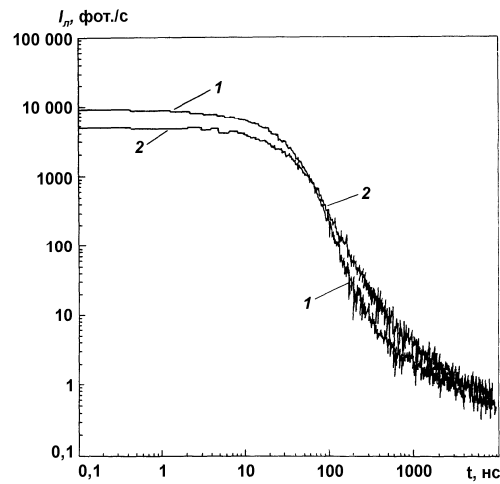


Рис. 9. Кинетика сцинтилляций монокристаллов $YAlO_3:Ce$, выращенных по методам горизонтальной направленной кристаллизации (1) и Чохральского (2). $T = 300\text{ К}$

теристики монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$. Однако ЦО, локализующиеся в ГНК-кристаллах, лишь незначительно затягивают кинетику сцинтилляций, в то время как доминирующие в МЧ-кристаллах ЦО на базе дефектов замещения приводят как к затягиванию кинетики, так и к существенному уменьшению сцинтилляционной эффективности кристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$.

3. Спектроскопия монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Быстродействующий сцинтилляционный $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ материал впервые был предложен авторами работы [14]. Одной из причин использования ионов Pr^{3+} как активатора является тот факт, что их $d \rightarrow f$ люминесценция характеризуется меньшими значениями времени затухания в сравнении с ионами Ce^{3+} [15].

СП, СЛ и СВЛ в ближней УФ-области образцов монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ приведены на рис. 10. В СЛ наблюдается ПЛ сложной структуры с максимумами вблизи $40\,450$ и $35\,500\text{ см}^{-1}$. Измеренная $d \rightarrow f$ ПЛ ионов Pr^{3+} по форме подобна полосе в ИАГ и также может быть соотнесена с излучательным переходом $4f^1(^2F_{5/2})5d^1(^2T_2) \rightarrow 4f^2(^3H, ^3F)$. Кинетика люминесценции при фотовозбуждении характеризуется одноэкспоненциальной кривой с $\tau_\lambda = 9,7\text{ нс}$. Спектры возбуждения в указанных максимумах совпадают и наблюдаются в виде широкой бесструктурной полосы с максимумом $\nu = 44\,200\text{ см}^{-1}$. Обнаруженная полоса локализована на длинноволновом краю полосы фундаментального поглощения (ПФП) монокристаллов YAlO_3 и связана с первым из четырех возможных межконфигурационных переходов ионов Pr^{3+} $4f^2 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})5d^1(^2T_2)$. Более коротковолновые переходы как в СВЛ, так и в СП вследствие перекрытия с ПФП не наблюдаются.

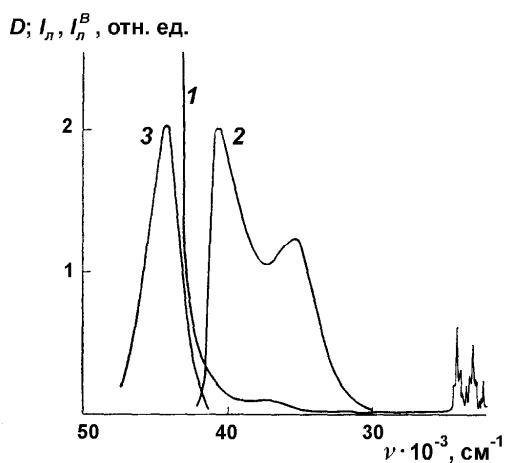


Рис. 10. Спектры поглощения D (I), люминесценции ($2, \nu_B = 45\,000\text{ см}^{-1}$), возбуждения люминесценции ($3, \nu_P = 40\,000\text{ см}^{-1}$) монокристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$; содержание активатора $0,6\text{ масс \%}$, $T = 300\text{ К}$

4. Спектроскопия монокристаллов $GdAlO_3:Ce$ и $LaAlO_3:Ce$

Быстродействующий сцинтилляционный материал на основе гадолиний-алюминиевого перовскита был предложен в работе [16] и исследован подробно авторами [17, 18].

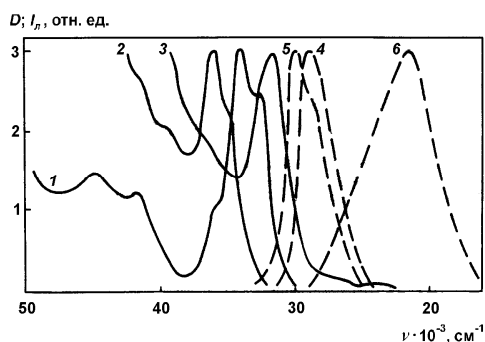
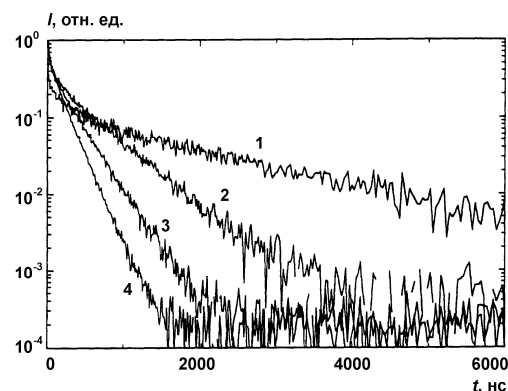


Рис. 11. Спектры поглощения D (сплошная линия) и люминесценции I_l (пунктирная линия) монокристаллов $YAlO_3:Ce$ (1, 4), $GdAlO_3:Ce$ (2, 5), $LaAlO_3:Ce$ (3, 6). $T = 300$ К

Рис. 12. Спектры кинетики сцинтилляций



кристаллов $GdAlO_3$, активированных ионами церия Ce^{3+} в количестве: 1 – 0,02; 2 – 0,22; 3 – 0,44; 4 – 0,75 моль %. Спектры нормированы на единицу в момент времени $t = 0$, $T = 300$ К

Спектры поглощения и люминесценции монокристаллов $GdAlO_3$ и $LaAlO_3$, активированных церием, приведены на рис. 11 в сравнении со спектрами $YAlO_3:Ce$. В кристаллах $LaAlO_3:Ce$ межконфигурационная люминесценция церия сильно потушена, а в кристаллах $GdAlO_3:Ce$ ее кинетика при фотовозбуждении, равно как и кинетика сцинтилляций, сильно зависит от концентрации активатора. Спектры кинетики сцинтилляций, измеренные для образцов с различным содержанием церия при импульсном рентгеновском возбуждении, приведены на рис. 12.

В природе изменения соотношения быстрой и медленной компонент лежит то же явление, что и обнаруженное в кристаллах $Gd_2SiO_5:Ce$ и описанное авторами [19, 20]. Поскольку ионы Gd^{3+} сенсibilизируют люминесценцию примесных ионов Ce^{3+} , эффективность выхода сцинтилляций, равно как и кинетика люминесценции при различных типах возбуждения, является концентрационнозависимой.

5. Спектроскопия и особенности монокристаллов со структурой перовскита на основе Lu

Новый сцинтилляционный материал – лутеций-алюминиевый перовскит, активированный ионами Ce^{3+} , был предложен авторами [21]. Среди исследованных $(RE)AlO_3$ перовскитов он имеет максимальную плотность $8,34$ г/см³. Подобно другим перовскитам $d \rightarrow f$ -люминесценция ионов Ce^{3+} локализована в

ближней УФ-области и имеет максимум 390 нм. Кинетика люминесценции при фотовозбуждении характеризуется суперпозицией трех одноэкспоненциальных компонент со значениями времени 11, 28 и 835 нс и с парциальным вкладом в кинетику 60, 26 и 13 % соответственно. Следует отметить трудности получения монофазного лутециевого перовскита как при выращивании методом ГНК, так и МЧ. Как правило, в кристалле присутствует фаза лутециевого граната $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, которая вызывает в кристалле зеленую люминесценцию, возникающую как при фото-, так и рентгеновском возбуждении и обуславливающую медленную компоненту высвечивания в сцинтилляциях.

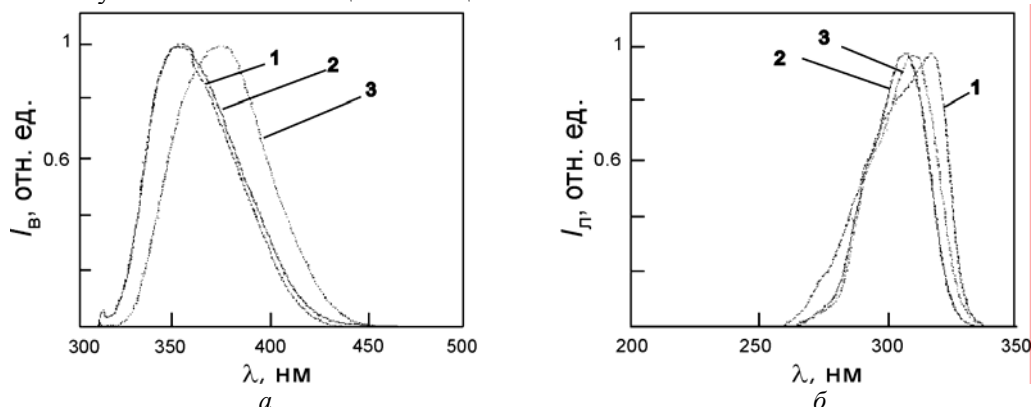


Рис. 13. Нормированные спектры люминесценции ($\lambda_{exc} = 300$ нм) (а) и возбуждения люминесценции ($\lambda_{lum} = 350$ нм) (б) кристаллов (1) $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$, (2) $(\text{Lu}_{0,5}-\text{Y}_{0,5})\text{AlO}_3:\text{Ce}$, (3) $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$

Для стабилизации перовскитовой фазы нами был предложен твердый раствор $(\text{Lu}-\text{Y})\text{AlO}_3$ [22]. Иттрий-алюминиевый перовскит имеет более широкий диапазон стабильности в системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, чем LuAlO_3 в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. С другой стороны, ионный радиус ионов Y^{3+} близок к ионному радиусу ионов трехвалентного лутеция. Обе перовскитовые фазы имеют близкие точки плавления и хорошо растворяются друг в друге. На рис. 13 приведены спектры люминесценции и ее возбуждения различных твердых растворов в сравнении со спектрами $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$. Были получены монофазные твердые растворы $(\text{Lu}_{0,5}-\text{Y}_{0,5})\text{AlO}_3:\text{Ce}$ с плотностью $6,3 \text{ г/см}^3$, максимумом интерконфигурационной люминесценции 342 нм и кинетикой люминесценции при импульсном рентгеновском возбуждении, характеризуемой тремя компонентами 4,6; 22; 83 нс с парциальным вкладом 33, 52, 15 %. При повышении концентрации Lu в расплаве в кристалле появляется гранатовая фаза, приводящая к существенному ухудшению оптической прозрачности и выхода сцинтилляций.

Одним из фундаментальных ограничений, препятствующих монофазной кристаллизации в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, является способность ионов Lu, в отличие от других редкоземельных ионов, стабилизироваться в октаэдрической координации, замещая ионы Al. Это приводит к тому, что при стехиометрической смеси окислов алюминия и лутеция, при попытке выращивания последнего, часть ионов Lu стабилизируется в позициях Al, сдвигая тем самым отношение

ионов, локализирующихся в позиции редкоземельного элемента и алюминия, к величине, характерной для граната.

6. Природа сцинтилляций и их параметры в кристаллах редкоземельно-алюминиевых перовскитов

Рассматриваемые в настоящей работе кристаллы со структурой перовскита являются сложноструктурными кислородными соединениями, при этом для таких соединений, активированных редкоземельными ионами, существует ряд закономерностей, приводящих к возникновению сцинтилляций в них.

Сцинтилляционная эффективность как параметр, характеризующий эффективность преобразования энергии ионизирующего излучения в свет, может быть определена феноменологически как $[h\nu_e/(\beta E_g)]SQ$, где $h\nu_e$ – средняя энергия излучаемого сцинтиллятором фотона, Q – квантовый выход люминесценции сцинтилляций, βE_g – средняя энергия образования электрон-позитронных пар в кристалле, S – параметр, характеризующий эффективность энергопереноса возбужденных состояний матрицы к люминесцирующим центрам. Параметры βE_g и Q могут быть измерены либо достаточно точно оценены [23]. Параметр S определяется непосредственно механизмом возникновения сцинтилляций в кристалле. Исследуя кислородные кристаллы различных структурных типов (гранаты, перовскиты, оксиортосиликаты), мы установили следующее эмпирическое правило, являющееся необходимым условием возникновения сцинтилляций в этих кристаллах.

Эффективные сцинтилляции в сложноструктурных кислородных соединениях возникают, если: 1) будучи номинально неактивированными, кристаллы демонстрируют люминесценцию релаксированных возбужденных состояний матрицы при их рекомбинации и 2) будучи активированными редкоземельными ионами, они имеют резонанс между полосой люминесценции, обусловленной релаксированными возбужденными состояниями матрицы и межконфигурационными полосами поглощения активаторных ионов [24]. В исследованных кристаллах редкоземельных перовскитов наблюдаются следующие собственные полосы люминесценции, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Собственная люминесценция отдельных кристаллов редкоземельно-алюминиевых перовскитов при стационарном 122 keV возбуждении

Кристалл	Коротковолновая полоса, см ⁻¹	Длинноволновая полоса, см ⁻¹
YAlO ₃	44 800	33 600
GdAlO ₃	–	31 746 (<i>f</i> → <i>f</i> -люминесценция ионов Gd ³⁺)
LaAlO ₃	–	~30 000 (очень слабая)

Таким образом, сцинтилляции в рассмотренных кристаллах возникают преимущественно в результате энергопереноса, обусловленного кулоновским взаимодействием, от релаксированных возбужденных состояний матрицы к излучающим центрам. Следовательно, сцинтилляции являются результатом двух независимых процессов. В первом создаются релаксированные возбужденные мат-

ричные состояния, возникающие при проникновении ионизирующего излучения в кристалл. Типичное время τ_1 здесь менее 10 пкс. Во втором создаются возбужденные излучающие ионы с типичным временем τ_2 , которое сравнимо с временем излучения активатора порядка 10 нс. Поскольку $\tau_1 \ll \tau_2$, случайное распределение релаксирующих возбужденных матричных состояний на первой стадии устанавливает начальные условия для второй стадии.

Задача возникновения сцинтилляции может быть формализована как кинетическая задача переноса энергии из уже существующего распределения возбужденных релаксированных матричных состояний к группе невозбужденных центров излучения. Хотя эти две системы могут рассматриваться как донорные и акцепторные системы и эволюция акцепторной системы будет описана известными математическими методами, главная задача – правильное определение донорной системы. Неактивированные кристаллы упомянутых выше классов излучают при рентгеновском и жестком УФ-возбуждении две собственные полосы люминесценции, обусловленные автолокализованными (Sh + Se) экситонами со слабой кулоновской связью и автолокализованными (Sh + e) дырками вблизи вакансии в позиции тяжелого иона решетки. Эти полосы имеют максимумы, локализованные вблизи $40\,000$ и $30\,000\text{ см}^{-1}$, и сцинтилляционную кинетику со средним временем высвечивания τ порядка $10\text{--}50$ и $200\text{--}400$ нс соответственно. Поскольку ионы Ce^{3+} излучают в ~ 10 и ~ 100 нс и существует резонанс между этими полосами люминесценции и расщеплением $\text{Ce}^{3+} 5d^1$ конфигурационного энергетического уровня [25], то имеется эффективный перенос энергии от релаксированных возбужденных матричных состояний к ионам Ce^{3+} . В пользу этого указывают спектры возбуждения люминесценции Ce^{3+} в кристаллах LuAlO_3 и YAlO_3 , демонстрирующие полосы вблизи 8 эВ, что находится в хорошем соответствии с наличием упомянутых выше полос возбуждения собственных полос люминесценции [26–31].

Релаксированные возбужденные состояния матрицы основной решетки отличаются и участвуют различным образом в процессах переноса энергии, однако они идентичны в процессах переноса энергии посредством кулоновского взаимодействия. С другой стороны, распределение релаксированных возбужденных матричных состояний или простого возбуждения экситонов, созданных ионизирующим излучением, разделяется на два вида. К первому виду относятся экситоны, окружающие акцепторы в пределах так называемых черных сфер [32]. При N_{D_0} – начальной концентрации экситонов концентрация экситонов в черных сферах равна:

$$N'_{D_0} = N_{D_0} n_a 4 / 3\pi R^3, \quad (1)$$

где n_a – концентрация активатора, R – радиус черной сферы. Вероятность мультипольного кулоновского взаимодействия экситон – акцептор, усредненная по всем сферам в приближении диполь-дипольного взаимодействия [33], выражается в виде

$$W_{da} = C_{da} / R^6, \quad (2)$$

где микроскопический донорно-акцепторный параметр C_{da} определяется как

$$C_{da} = 3\pi\hbar e^4 f_a f_d / (n^4 m^2 w^2) \int F_a(E - E_2) F_d(E - E_2) dE, \quad (3)$$

где n – коэффициент преломления; m и e – масса и заряд электрона; $\int F_a(E - E_2) F_d(E - E_2) dE$ – интеграл перекрытия донорных и акцепторных спектров люминесценции и поглощения; w – средняя частота перекрытия; $f_d(f_a)$ – силы осциллятора донора (акцептора). Кинетика распада экситонов первого сорта, включая спонтанный распад экситона, есть

$$N'_{D_0} = N'_{D_0} \exp(-(W_{da} + 1/\tau_d)t), \quad (4)$$

где τ_d – среднее значение времени распада экситона.

Второй вид экситонов, которые создаются вне черной сферы и диффундируют в кристаллах, имеет начальную концентрацию

$$N''_{D_0} = N_{D_0} (1 - n_a 4/3\pi R^3). \quad (5)$$

Эти экситоны взаимодействуют с фононами с характерным временем, намного меньшим, чем время распада возбужденного состояния акцептора τ_a . В этом приближении возбуждение передается от одного положения в кристалле к соседним за время $\tau_{tr} \approx h/\delta E_{ex}$, где δE_{ex} – ширина экситонной зоны, которая значительно больше, чем время переноса деформации $\tau_d \approx h/\delta E_d$, где δE_d – это локальная деформация [34]. Такие экситоны являются локализованными, или некогерентными. В этом приближении экситоны и фононы движутся одинаково, поэтому могут быть описаны нестационарным уравнением диффузии:

$$\partial c(\vec{r}, t) / \partial t = D \Delta c(\vec{r}, t) - P c(\vec{r}, t) \quad (6)$$

с начальным условием

$$c(\vec{r}, 0) = c_0 \quad (7)$$

и граничными условиями черной сферы

$$c(R, 0) = 0, \quad (8)$$

где $c(\vec{r}, 0)$ – концентрация экситонов в точке \vec{r} во время t ; D – коэффициент диффузии экситонов; P – вероятность появления экситона в черной сфере в единицу времени. Таким образом, вероятность появления экситонов в черных сферах для всего кристалла рассчитывается по формуле [32]:

$$P = 4\pi DR n_a \left(1 + R/\sqrt{\pi Dt}\right), \quad (9)$$

тогда с учетом спонтанного распада

$$dN''_D / dt = -N''_D \left(1/\tau_d + 4\pi DR n_a \left(1 + R/\sqrt{\pi Dt}\right)\right). \quad (10)$$

Кинетика диффузии экситона при начальном условии

$$dN_D''(0) = N_{D_0}'' \quad (11)$$

есть

$$N_D'' = N_D'' \exp\left(-\left(1/\tau_d + 4\pi DR n_a\right)t - 8\sqrt{\pi DR^2 n_a \sqrt{t}}\right). \quad (12)$$

Суммарная кинетика экситонов может быть записана как

$$\begin{aligned} N_D = N_{D_0}' \exp\left(-\left(W_{da} + 1/\tau_d\right)t\right) + \\ + N_{D_0}'' \exp\left(-\left(1/\tau_d + 4\pi DR n_a\right)t - 8\sqrt{\pi DR^2 n_a \sqrt{t}}\right). \end{aligned} \quad (13)$$

В то время как общая кинетика люминесценции акцепторной системы

$$dN_A/dt = -N_A/\tau_a - N_d/\tau_d - dN_d/dt, \quad (14)$$

где N_A – заселенность акцепторного возбужденного состояния. Решая при начальных условиях:

$$N_A(0)=0, \quad (15)$$

получаем

$$\begin{aligned} N_A = N_{D_0}' W_{da}/(W_{da} + 1/\tau_d - 1/\tau_a)(\exp(-t/\tau_a) - \exp(-(W_{da} + 1/\tau_d)t)) - \\ - N_{D_0}'' 4\pi DR n_a/(1/\tau_a - 1/\tau_d - 4\pi DR n_a) \exp(-t/\tau_a) + \\ + N_{D_0}'' 4\pi R n_a \sqrt{\pi DR} \exp(-t/\tau_a) \times \\ \times \int \left(\sqrt{\pi DR} + R/\sqrt{t}\right) \exp\left(\left(1/\tau_a - 1/\tau_d - 4\pi DR n_a\right)t - 8\sqrt{\pi DR n_a R^2 \sqrt{t}}\right) dt. \end{aligned} \quad (16)$$

Выражение (16) достаточно точно описывает кинетику сцинтилляций в рассматриваемых кристаллах при различном содержании ионов Се. Вычисление по (16) при различных содержаниях Се в пределах $\sim 10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ также показывает, что время высвечивания кинетики сцинтилляций при низком либо высоком содержании активатора выходит на плато. Этот факт очевидно следует из нашего рассмотрения, потому что при низкой концентрации активатора доминирует диффузия экситонов и, наоборот, при высоком содержании, когда происходит перекрывание черных сфер, происходит только прямое взаимодействие экситонов и ионов активатора. В последнем случае кинетика сцинтилляций стремится к излучательному времени ионов Ce^{3+} . Данные по усредненному времени высвечивания сцинтилляций, полученные из выражения (16) при различном содержании Се, представлены на рис. 14.

Развитая модель объясняет зависимость световыхода кристаллов, активированных Се, от содержания активатора. Действительно, при низком содержании активатора экситоны, находящиеся вне черных сфер, теряют энергию согласно условию (11) в ходе спонтанного распада. Когда содержание активатора увеличивается, часть таких экситонов уменьшается пропорционально $1/n_a$ и эффективность переноса энергии к ионам Ce^{3+} увеличивается. Таким образом, сцинтилляторы на основе кристаллов сложноструктурных оксидов, активированных ионами Се, имеют низкий световыход сцинтилляций при низком содержании активатора, который увеличивается с n_a и имеет максимум вблизи $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Нормированная зависимость световыхода сцинтиллятора YAP:Ce от concentra-

ции активатора, полученная при интегрировании кривой времени распада, показана на рис. 15.

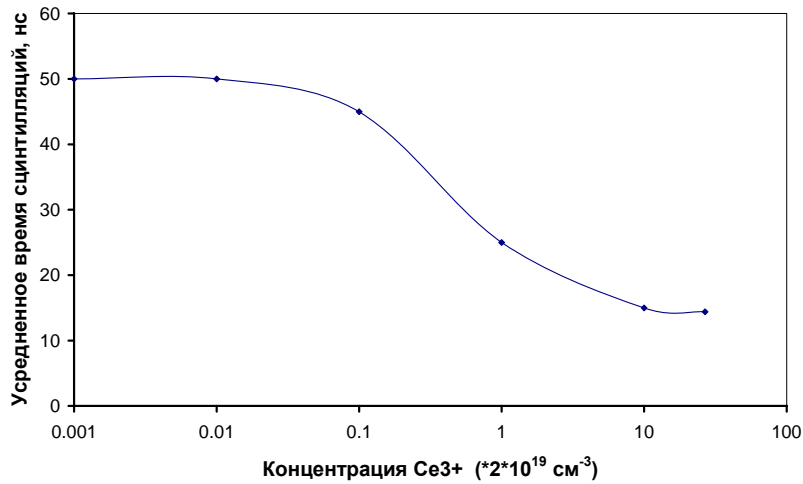


Рис. 14. Предсказанные значения времени высвечивания сцинтилляции YAP:Ce при изменении концентрации Ce³⁺. T = 300 К

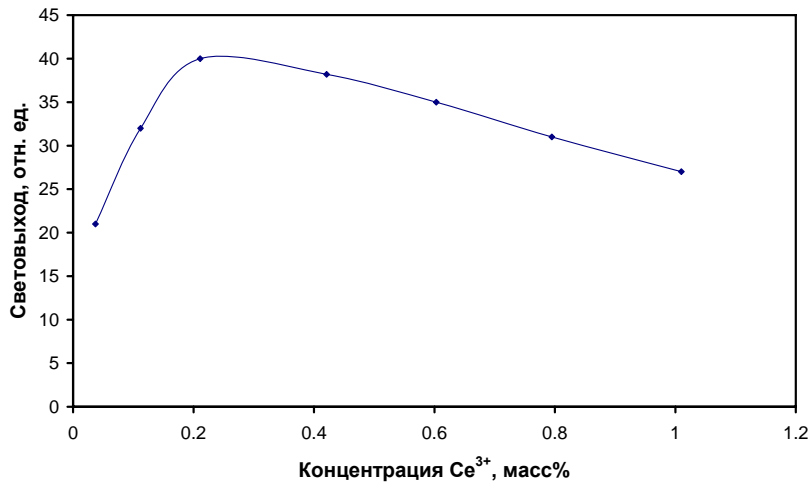


Рис. 15. Нормированный световыход сцинтилляции YAP:Ce при изменении концентрации Ce³⁺. T = 300 К

Эти данные находятся в хорошем качественном соответствии с экспериментальными данными [5]. Из разработанной модели также следует, что экситоны, которые распределены вне черных сфер, будут подавляться дополнительными примесями или другими дефектами. Следовательно, подавление процессов дополнительного тушения собственной люминесценции паразитными примесями и точечными дефектами матрицы значительно улучшает выход сцинтилля-

ций. В табл. 2 приведены достигнутые сцинтилляционные параметры исследованных кристаллов.

Таблица 2

Сцинтилляционные параметры кристаллов редкоземельно-алюминиевых перовскитов, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+}

№	Материал	ρ , г/см ³	Световыход, фотон/MeV	λ_{max} , nm	Кинетика сцинтилляций	
					$\tau_{\text{быстр}}$, нс (%)	$\tau_{\text{медл}}$, нс (%)
1	YAlO ₃ :Ce	5,55	14600	347	28±2 (95)	100–175 (5)
2	GdAlO ₃ :Ce	7,15	9600	330–354	30 (60)	180 (40)
3	LaAlO ₃ :Ce	6,96	500	430	< 2 (98)	
4	LuAlO ₃ :Ce	8,34	9600	390	11 (60) 28 (26)	835 (13)
5	(Lu _{0,5} –Y _{0,5})AlO ₃ :Ce	6,3	14200	347	4,6 (33) 22 (52)	83 (15)
6	YAlO ₃ :Pr	5,55	6200 1460	240–318 450–700	13,5	4000

7. Применение сцинтилляторов YAlO₃:Ce

Из исследованных кристаллов наиболее широкое применение получили сцинтилляторы YAlO₃:Ce [35–38]. Прежде всего отметим уникальные характеристики сцинтилляторов YAlO₃:Ce для регистрации рентгеновского и мягкого γ -излучения. При регистрации рентгеновского и мягкого гамма-излучения сцинтилляционными детекторами основной проблемой часто является невозможность достижения высокого быстродействия при хорошем энергетическом разрешении и низком уровне шумов. При использовании стандартного детектора NaI(Tl) типичными параметрами являются: допустимая нагрузка $2 \cdot 10^5$ имп./с и, например, энергетическое разрешение $\sim 40\%$ для линии 5,9 кэВ изотопа ⁵⁵Fe при отношении пик/долина ~ 40 [6]. Существенным недостатком используемых в настоящее время быстродействующих сцинтилляторов, например BaF₂, CeF₃, GSO:Ce, YSO:Ce, является их низкая сцинтилляционная эффективность и, как следствие, неудовлетворительное энергетическое разрешение в области энергий $E_\gamma < 50$ кэВ. Лишь недавно были получены новые, быстродействующие сцинтилляторы с высоким световыходом GSO:Ce,Tb и LSO:Ce, однако первый характеризуется относительно высоким температурным коэффициентом изменения световыхода, равно как и неудовлетворительными механическими характеристиками, в то время как силикат на основе лутеция является весьма дорогим материалом.

Основные характеристики кристаллов YAP:Ce в сравнении с NaI(Tl), позволяющие судить об их возможном применении, приведены в табл. 3.

Монокристаллы YAlO₃:Ce легко обрабатываются по известным технологиям вплоть до толщин $h \sim 100$ мкм при диаметре не менее 20 мм. На рис. 16 приведена рассчитанная зависимость линейного коэффициента ослабления от энергии γ -излучения, полученная для YAlO₃:Ce, которая показывает возможность

эффективного применения этого кристалла для регистрации рентгеновского и мягкого γ -излучения в диапазоне энергий $E_\gamma < 100$ кэВ.

Таблица 3

Основные характеристики кристаллов YAP:Ce в сравнении с NaI (Tl)

Сцинтиллятор	Плотность, г/см ³	Z _{эфф}	Сцинтиляционная эффективность, %	Коэффициент преломления, n	Максимум люминесценции λ , нм	$\tau_{\text{сц}}$, нс	Коэффициент зависимости световых выходов от температуры, %/°C	Твердость (Моос)
YAlO ₃ :Ce	5,55	36	40	1,94	347	28±2	0.39	8,5
NaI(Tl)	3,67	50	100	1,85	410	230	0,2–0,95	2

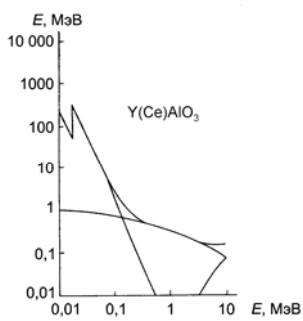


Рис. 16. Зависимость линейного коэффициента ослабления L от энергии γ -излучения для монокристаллов YAlO₃:Ce

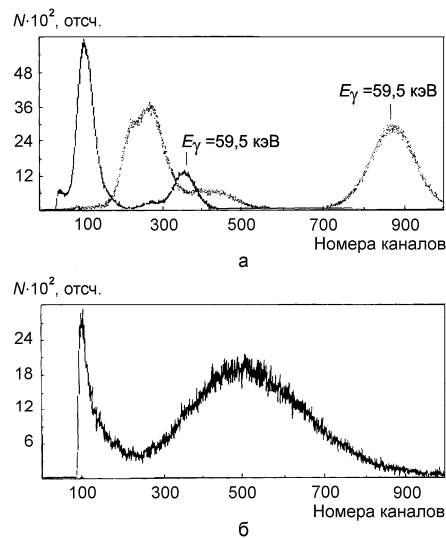


Рис. 17. Спектры излучения изотопа ²⁴¹Am – а. Точками изображен спектр, полученный с помощью сцинтиллятора NaI (Tl) \varnothing 25×1 мм; сплошной линией – YAlO₃:Ce \varnothing 25×0,35 мм. Спектр излучения изотопа ⁵⁵Fe – б

Были проведены измерения амплитудных спектров различных изотопов при оптимальных, с точки зрения энергетического разрешения, толщинах сцинтилляционных кристаллов.

На рис. 17, а приведены спектры излучения ²⁴¹Am, полученные с помощью NaI (Tl) \varnothing 25×1 мм и YAP:Ce \varnothing 25×0,35 мм. Как видно из рисунка, энергетиче-

ское разрешение по линии $E_\gamma = 59,5$ кэВ составляет 13,5 % для NaI (Tl) и 19,0 % для YAP:Ce.

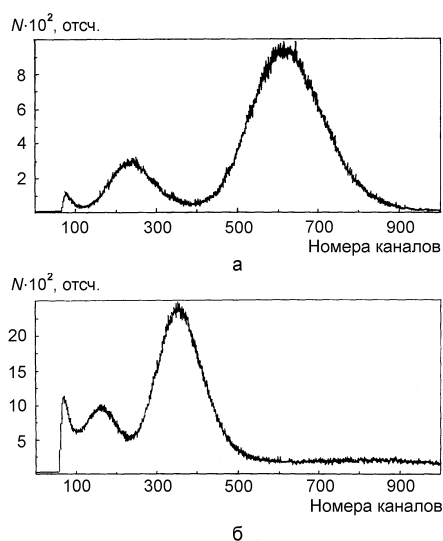


Рис. 18. Спектр излучения изотопа ^{119}Sn (а) и ^{57}Co (б)

На рис. 18, а приведен спектр излучения изотопа ^{119}Sn . Основной пик соответствует суперпозиции мессбауэровской $E_\gamma = 23,8$ кэВ и рентгеновской $E_x = 25,1$ кэВ линий. Левее наблюдается пик утечки характеристического излучения Y.

На рис. 18, б приведен спектр излучения изотопа ^{57}Co . Энергетическое разрешение по линии $E_\gamma = 14,4$ кэВ составляет 39 %. Интенсивность линии характеристического излучения с энергией $E_x = 6,3$ кэВ значительно снижена фильтром из оргстекла толщиной 1,5 мм. Изменение загрузки до значения $2 \cdot 10^6$ имп./с (источник ^{57}Co (Cr) с активностью 100 мКи) не изменяло форму амплитудного спектра. Результаты расчетов и измерений показывают, что при толщине кристалла YAlO₃:Ce, равной 0,35 мм, эффективность регистрации излучений с энергией $E_\gamma = 14,4$ кэВ составляет около 80 %. Данная толщина сцинтиллятора оптимальна и с точки зрения разрешения на этой энергии.

Отличительной особенностью сцинтилляторов YAlO₃:Ce является относительно слабая зависимость интегрального световыхода, определяемого площадью под кривой кинетики сцинтилляций, от температуры, которая приведена на рис. 19. Это делает возможным использование сцинтилляторов YAlO₃:Ce в экстремальных температурных условиях, например в системах непрерывного контроля стального проката, скважинных измерений в геологии, в космических исследованиях и т. д.

Другим не менее важным аспектом применения сцинтилляторов YAlO₃:Ce является спектрометрия α -частиц.

Высокая твердость монокристаллов позволяет изготавливать тонкие пластинки ($h \leq 100$ мкм) диаметром до 50 мм для регистрации α -частиц, расчетная

длина пробега которых в YAP лежит в пределах 8–28 мкм для диапазона энергий α -частиц 4–8 МэВ.

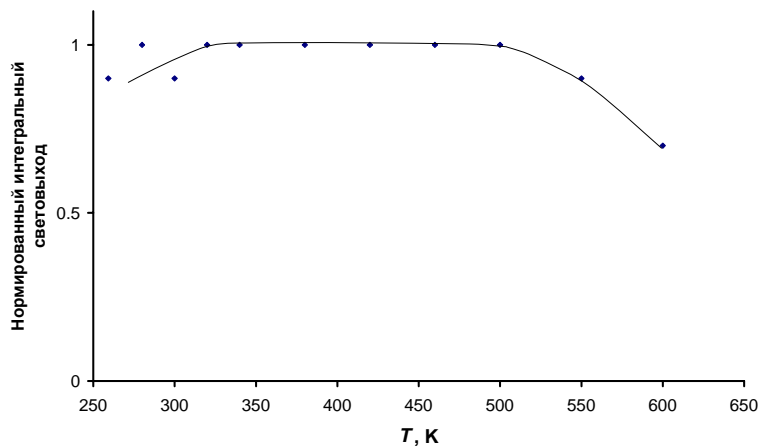


Рис. 19. Зависимость интегрального световыхода I_c сцинтилляторов $YAlO_3:Ce$ от температуры T при регистрации γ -излучения

Нами было измерено отношение световыходов сцинтиллятора при регистрации α - и γ -излучения: оно составляет $\gamma/\alpha = 3,8$. Это означает, что в диапазоне энергий α -частиц 4–8 МэВ могут быть зарегистрированы сигналы, вызванные попаданием γ -квантов в сцинтиллятор при поглощенной последним энергии $E_\gamma \geq 1,1$ МэВ. Поскольку полная эффективность регистрации γ -излучения падает с уменьшением линейных размеров, и в частности толщины сцинтиллятора, изготовление α -детекторов с малой толщиной чувствительной области позволяет минимизировать вклад в регистрируемый сигнал фонового γ -излучения.

Для сцинтиллятора $YAlO_3:Ce$ толщиной 100 мкм и диаметром 25 мм расчетное значение эффективности регистрации изотропного γ -излучения (в диапазоне углов 4π) с $E_\gamma = 1,1$ МэВ составило 0,02 %. Проведенные оценки величины регистрируемого фона для диапазона энергий $E_\gamma = 1,1$ –2,2 МэВ, переносимого в область энергий α -частиц $E_\alpha = 4$ –8 МэВ и имеющего мощность экспозиционной дозы в указанном диапазоне энергии γ -квантов порядка 1 мкР/ч, хорошо согласуются с экспериментальными результатами фоновых измерений (10–20 имп./ч) в лабораторных условиях без применения свинцовой защиты. Применение защиты из свинца толщиной 3 см практически не сказывалось на величине регистрируемого фона и привело лишь к появлению пика с энергией по шкале α -излучения около 0,3 МэВ, связанного с характеристическим излучением свинца.

Расчет потерь энергии для электронов [1] в $YAlO_3$, имеющем плотность $\rho = 5,55$ г/см³, показывает, что при толщине сцинтиллятора 100 мкм потери энергии электронами и позитронами не превысят 100 кэВ и β -компоненты фонового излучения также не скажутся на результатах фоновых измерений в области энергий γ -излучения естественных изотопов.

При измерениях нами использовался сцинтилляционный детектор на базе ФЭУ-85 со схемами усиления и формирования сигнала стандарта КАМАК. На

рис. 20 представлен энергетический спектр источника ^{226}Ra из набора ОСИАИ, полученный на кристалле YAP:Ce , имеющем размеры $\varnothing 25 \times 0,1$ мм, с применением алюминиевого коллиматора толщиной 2 мм и с диаметром отверстия 1,5 мм.

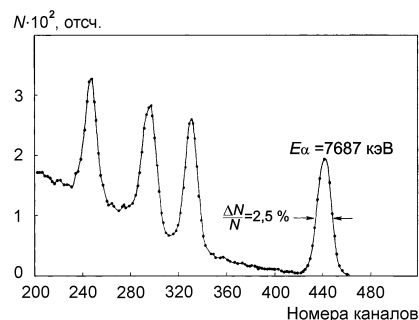


Рис. 20. Энергетический спектр α -частиц источника ^{226}Ra

Энергетическое разрешение по линии $E_\alpha = 7687$ кэВ составило $R = \Delta N/N = 2,5\%$, или $\delta E/E = 1,1\%$, что является наивысшим результатом для сцинтилляторов при регистрации α -частиц.

Результаты проведенных исследований позволяют прогнозировать возможность создания на базе кристалла $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ сцинтилляционных детекторов для низкофоновой спектрометрии α -излучения и разработку на их основе приборов как лабораторного, так и полевого применения для работы в сложных условиях измерений (повышенные температуры, агрессивные среды, большие механические нагрузки и т. д.).

Данные, полученные нами в результате многолетнего цикла исследований, показывают, что на базе тугоплавких кислородных соединений структурного ряда перовскитов могут быть созданы эффективные быстродействующие сцинтилляторы. Эти результаты, а также разработанный подход могут стать хорошей базой для поиска новых сцинтилляционных материалов в указанном структурном ряду.

Литература

1. Baryshevsky V. G., Kondratiev D. M., Korzhik M. V. et al. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1993. Vol. 21, № 1. P.11.
2. Kondratiev D. M., Korzhik M. V., Fedorov A. A., Pavlenko V. B. // Phys. Stat. Sol. 1996. Vol. 197(b). P. 251.
3. Weber M. J. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 3205.
4. Atrata R., Schouer P., Kvapil Juri, Kvapil Jos. // SEM. Scanning 5. 1981. P. 91.
5. Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Smirnova S. A., Moroz V. I. // Nucl. Instr. Meth. 1991. Vol. B58. P. 291.
6. Доренбос П., Коржик М. В., Кудрявцева А. П. и др. // Журн. приклад. спектроскопии. 1993. Т. 59, № 3–4. С. 226.
7. Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Minkov B. I. et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 1993. Vol. 5. P. 7893.
8. Bernord Hj. // Phys. Stat. Sol. 1974. Vol. (a) 21. P. 95–98.
9. Bernord Hj. // Phys. Stat. Sol. 1976. Vol. (a) 33. P. 211.

10. Вахидов Ш. А., Ибрагимова Э. М. // Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах. Ташкент, 1977. С. 152.
11. Weber M.J., Bass M., Angringa K. // Appl. Phys. Lett. 1969. Vol. 15. P. 342.
12. Arsenev P. A., Vachidov S. A., Ibragimova E. M. // Phys. Stat. Solid. 1974. Vol. (a) 21. P. k35–k38.
13. Гуманская Е. Г., Егорычева О. А., Коржик М. В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72, вып. 2. С. 395–398.
14. Барышевский В. Г., Зуевский Р. Ф., Коржик М. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, вып. 24.
15. Гуманская Е. Г., Коржик М. В., Смирнова С. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72, вып. 1. С. 155.
16. Baryshevsky V. G., Drobyshv G. Yu., Korzhik M. V. et al. // Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications / Ed. by F. De Notaristefani, P. Lecoq, M. Schneegans. Editions Frontieres, Gif-sur-Yvette, 1993. P. 195.
17. Korzhik M. V., Moroz V. I., Pavlenko V. B. et al. // Nucl. Tracks and Radiat. Measur. 1993. Vol. 21. P. 113.
18. Dorenbos P., Bougrine E., de Haas J. T. M., van Eijk C. W. E. Scintillation properties of GdAlO₃:Ce crystals: Prepr. Technical University of Delft. TUD-SCIP-94-006.
19. Baryshevsky V. G., Kondratiev D. M., Korzhik M. V. et al. // Proc. of ICL'93/ Ed. by D. S. Hamilton, R. S. Melcher, M. D. Sturge. Elsevier, 1994. P. 956.
20. Smirnova S. A., Kazakova L. I., Fedorov A. A., Korzhik M. V. // Proc. of ICL'93/ Ed. by D. S. Hamilton, R. S. Melcher, M. D. Sturge. Elsevier, 1994. P. 956.
21. Moses W. W., Derenzo S. E., Fyodorov A. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1995. Vol. 42. P. 275.
22. Trower W. P., Korzhik M. V., Fyodorov A. A. et al. // Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft University Press, 1996. P. 355.
23. Blasse O. // Journ. of Luminescence. 1994. Vol. 60&61. P. 930.
24. Korzhik M. V. and Trower W. P. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. P. 2327.
25. Andriessen J., Dorenbos P., van Eijk C. W. E. // Scintillators and Phosphor Materials / Ed. M. J. Weber, P. Lecoq, R. C. Ruchti, C. Woody, W. M. Yen and R-y. Zhu, Materials Res. Soc., Pittsburgh, 1994. P. 355.
26. Woitowicz A. J., Lempicki A., Wishnevski O. et al. // IEEE. Nucl. Sci. Conf. Rec. 1994. P. 134.
27. Boottet O., Dujardin C., Moine B. et al. // CERN CCC Note (1995) (unpublished).
28. Kuznetsov A. I., Namosov B. R., Murk V. V. // Sov. Phys. Solid. State. 1985. Vol. 27. P. 3030.
29. Kuznetsov A. I., Abramov V. N., Namosov B. R., Uibo B. R. // Proc. Phys. Inst. Estonian Acad. Sci. 1982. Vol. 53. P. 83.
30. Kuznetsov A. I., Abramov A. N., Murk V. V., Namosov B. R. // Sov. Phys. Solid State. 1991. Vol. 33. P. 2000.
31. Murk Y., Kuznetsov A., Namosov B. and Ismailov K. // Nucl. Instr. Meth. 1994. Vol. B91. P. 327.
32. Agranovich V. M., Galanin M. D. // Energy Transfer of Electron Excitations in Condensed Matter. Moscow, 1978. P. 383 (in Russian).
33. D. L. Dexter // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 836.
34. Frenkel // Phys. Rev. 1931. Vol. 37. P. 1276.
35. Барышевский В. Г., Коржик М. В., Мороз В. И., Смирнова С. А. // ПТЭ. 1992. № 3. С. 86.
36. Fyodorov A. A., Kholmetskii A. L., Korzhik M. V. et al. // Nucl. Instr. Meth., 1994. Vol. B88. P. 462.
37. Kobayoshi M., Shinkawa Takao, Sato Takahiro et al. // Nucl. Instr. Meth., 1994. Vol. A337. P. 355.
38. Fyodorov A. A., Pavlenko V. V., Korzhik M. V. et al. // Radiat. Meas. 1996. Vol. 26, № 2. P. 215.

SCINTILLATION CRYSTALS ON THE BASIS OF RARE-EARTH ALUMINUM PEROVSKITES

M. V. Korzhik, A. A. Fedorov

The crystals of perovskite structural type (RE)AlO₃, where RE is La, Gd, Lu and Y, activated by rare-earth ions, have formed to the present time the class of efficient and high-speed transformers of energy of ionizing radiation to light (scintillators). Two of such crystals: YAlO₃ and LuAlO₃ activated with cerium ions Ce³⁺, are rather perspective for applying in medical radiology. Being characterized by high density and conversion efficiency, these crystals emit fast scintillations that is essential property for usage in systems with high time resolution, i.e. in computed tomography.

The fast scintillations in oxide crystals with oxioortosilicate, garnet or perovskite structure can be obtained at their activation by rare-earth ions emitting, as a rule, fast ultraviolet inter-configurational *d*→*f* luminescence. Number of such activation ions isomorphously replacing Y or rare-earth lattice-forming element is limited to four elements: Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺ [1]. However, *d*→*f* luminescence of Nd³⁺ and Yb³⁺ ions is located in a range $\nu > 40\,000\text{ cm}^{-1}$, and for Nd³⁺ ions it is quenched with non-radiating transitions to numerous f-levels. In essence, only two ions Ce³⁺ and Pr³⁺ can be utilized as acceptable activators, however praseodymium ion has, though and to a lesser degree, same defect, as ion of neodymium. For these activators, location of *f*→*d* luminescence maximum and its time characteristics depend on a type of a matrix or matrix symmetry and force of a crystalline field in the position of activator localization [1, 2].

Number of rare-earth ions, which can be used as lattice-forming elements also is limited, however basic yardstick of culling here is the absence f, d- of absorption bands which are overlapped with activator luminescence. Only ions Y, La, Ce, Gd and Lu satisfy to this request. Gd³⁺ ions have energy *f*-levels ⁶I_{7/2,11/2}; ⁶P^{7/2,5/2} with energy close to 30 000 cm⁻¹, and influence of these levels on energy transfer in crystals depends on excess of their energy above energy of a radiant d-level of the activator. The present work is dedicated to outcomes of studies of rear-earth aluminum perovskite crystals, activated with ions having interconfigurational *d*→*f* luminescence with the purpose of creation on their basis of high-speed scintillation detectors. In Table the reached scintillation parameters of studied crystals are indicated.

Table

Scintillation parameters of rear-earth aluminum perovskite crystals, activated with Ce³⁺ and Pr³⁺ ions

№	Crystal	Density ρ , g/cm ³	Light Yield ph./MeV	Emission maximum λ_{max} , nm	Scintillation kinetics	
					τ_{fast} , ns (%)	τ_{slow} , ns (%)
1	YAlO ₃ :Ce	5.55	14600	347	28±2 (95)	100–175 (5)
2	GdAlO ₃ :Ce	7.15	9600	330–354	30 (60)	180 (40)
3	LaAlO ₃ :Ce	6.96	500	430	< 2 (98)	–
4	LuAlO ₃ :Ce	8.34	9600	390	11 (60); 28 (26)	835 (13)
5	(Lu _{0.5} –Y _{0.5})AlO ₃ :Ce	6.3	14200	347	4.6 (33); 22 (52)	83 (15)
6	YAlO ₃ :Pr	5.55	6200	240–318	13.5	4000
			1460	450–700		

The systematic study of these crystals has allowed to detect the tendencies of variation of their spectroscopic, optical and scintillation characteristics. The obtained data can be used in the prognostic purposes for development of new scintillation materials on the basis of crystals of different structural types.