

07

Влияние соактивирования ионами Dy^{3+} и Yb^{3+} на эффективность запасаения энергии в кристаллах $Lu_2SiO_5 : Ce^{3+}$

© А.А. Масалов, О.Г. Вягин, И.И. Ганина, Ю.В. Малюкин,
И.М. Зеня, Н.Г. Старжинский

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина
E-mail: viagin@isma.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 11 августа 2008 г.

Золь-гель методом синтезированы активированные церием и соактивированные кристаллы $LSO:Ce$, Dy и $LSO:Ce, Yb$. Показано, что введение ионов-соактиваторов (Yb и Dy) влияет на запасаение энергии в $LSO:Ce$, что позволяет управлять его послесвечением и термолюминесценцией. Наблюдаемый эффект связан с электронными свойствами иона-соактиватора (донор или акцептор), которые обуславливают перезарядку электронных ловушек кристалла LSO .

PACS: 29.40.Mc, 71.20.Eh, 78.60.Kn

В настоящее время в качестве сцинтилляционных детекторов успешно применяются кристаллы, активированные ионами Ce^{3+} , что обусловлено быстрой $f-d$ люминесценцией церия, лежащей в видимой области спектра. Среди таких кристаллов выделяется оксиортосиликат лютеция $Lu_2SiO_5 : Ce^{3+}$ ($LSO:Ce$). Этот сцинтиллятор применяется преимущественно в современных медицинских позитронно-эмиссионных томографах [1], где необходимо сочетать высокую эффективность регистрации высокоэнергетического ионизирующего излучения (511 keV) с большим временным разрешением сканирующей системы. Ранее было установлено, что облучение $LSO:Ce$ квантами света УФ-диапазона или ионизирующим излучением приводит к эффективному запасаению энергии, которое впоследствии проявляется в виде послесвечения или термолюминесценции кристалла [2]. Это свойство существенно ограничивает практическое применение $LSO:Ce$.

В [3] было показано, что ионы Ce^{3+} могут претерпевать фотоионизацию через возбужденный $5d$ уровень с выбросом электрона в зону проводимости кристалла. Ионы активатора являются донорами

электронов и центрами рекомбинации: но не являются центрами создания ловушек электронов. Устройство дефектов кристаллической решетки оксиортосиликатов, ответственных за электронные ловушки и соответствующий им спектр термовысвечивания, обсуждается в [4].

Следовательно, если примесный редкоземельный ион и электронные ловушки в кристалле $LSO:Ce$ являются независимыми подсистемами, можно повлиять на перезарядку ловушек кристалла путем соактивирования его другим редкоземельным ионом, который должен обладать выраженными донорными или акцепторными свойствами. Введение акцепторных или донорных примесей может способствовать усилению рекомбинации носителей заряда, конкурирующей с процессом их захвата на ловушках, или наоборот дополнительно заряжать электронные ловушки кристалла. В обсуждаемых ниже экспериментах в качестве доноров и акцепторов электронов были выбраны ионы диспрозия Dy^{3+} и иттербия Yb^{3+} соответственно. Ион Yb^{3+} обладает наибольшим среди лантаноидов сродством к электрону. Так как $5d$ -состояния Yb^{3+} будут лежать в зоне проводимости $LSO:Ce$, ионы иттербия $3+$ могут восстанавливаться до валентного состояния $2+$ и играть таким образом роль ловушек электронов. Ионы диспрозия Dy^{3+} , подобно ионам Ce^{3+} , могут окисляться до валентного состояния $4+$, обеспечивая дополнительную зарядку ловушек.

Образцы $Lu_{2-x-y}Ce_xDy_ySiO_5$ ($LSO:Ce, Dy$), $Lu_{2-x-y}Ce_xYb_ySiO_5$ ($LSO:Ce, Yb$) были синтезированы золь-гель методом [5] из соответствующих оксидов лантаноидов Ln_2O_3 ($Ln = Lu, Dy$ или Yb). Тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ использовался как SiO_2 -прекурсор. Концентрация церия была постоянна во всех образцах и составляла 1 at. %, а концентрация соактиваторов варьировалась от 0.1 до 5 at. %.

Спектры люминесценции регистрировались автоматическим спектрофлуориметром на базе решеточного монохроматора. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением He–Cd-лазера с длиной волны $\lambda = 325$ nm. Кривые затухания люминесценции регистрировались методом времякоррелированного счета одиночных фотонов [6]. Возбуждение люминесценции при регистрации кривых затухания осуществлялось третьей гармоникой YAG:Nd лазера (354.7 nm), который работал в режиме активной синхронизации продольных мод.

На рис. 1, а представлены оптически возбужденные спектры люминесценции $LSO:Ce, Dy$. Они представляют собой комбинацию хорошо известной полосы $Ce^{3+}5d \rightarrow 4f$ переходов с максимумом на $\lambda = 410$ nm

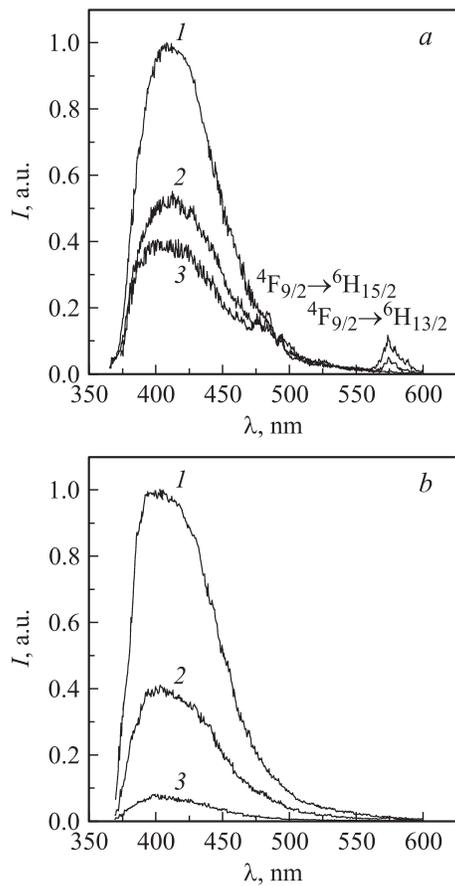


Рис. 1. Спектры люминесценции: *a* — LSO:Ce (1 at. %), Dy при варьировании концентрации диспрозия, $\lambda_{exc} = 325$ nm, $T = 300$ K. *1* — LSO:Ce (1 at. %), *2* — LSO:Ce (1 at. %), Dy (0.5 at. %), *3* — LSO:Ce (1 at. %), Dy (5 at. %); *b* — LSO:Ce (1 at. %), Yb при варьировании концентрации иттербия, $\lambda_{exc} = 325$ nm, $T = 300$ K, *1* — LSO:Ce (1 at. %), *2* — LSO:Ce (1 at. %), Yb(0.1 at. %), *3* — LSO:Ce (1 at. %), Yb(0.5 at. %).

и $4f^5 \rightarrow 5f^5$ переходов Dy^{3+} в диапазоне $\lambda = 460-600$ nm. С возрастанием концентрации диспрозия интенсивность люминесценции Ce^{3+} снижается, и в то же время разгорается $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ и $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$

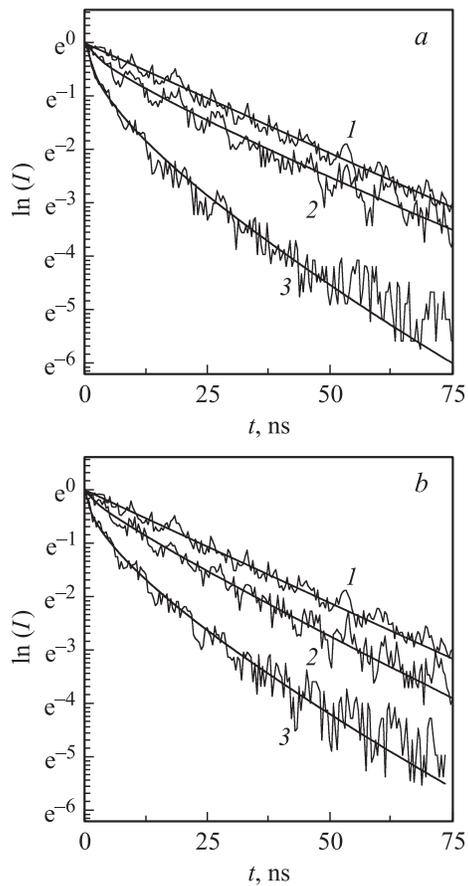


Рис. 2. Затухание исследуемых кристаллов: *a* — 1 — LSO:Ce, 2 — LSO:Ce, Dy (0.5 at.%), 3 — LSO:Ce, Dy (5 at.%), *b* — 1 — LSO:Ce, 2 — LSO:Ce, Yb (0.1 at.%), 3 — LSO:Ce, Yb (0.5 at.%).

люминесценция Dy^{3+} . Спектр люминесценции LSO:Ce, Yb содержит только полосу Ce^{3+} (рис. 1, *b*). Как и в предыдущем случае, интенсивность свечения церия в LSO:Ce, Yb уменьшается при увеличении концентрации Yb^{3+} .

Для установления причин тушения люминесценции Ce^{3+} в LSO:Ce, Dy и LSO:Ce, Yb было проанализировано затухание люминесценции

Ce^{3+} при варьировании концентрации соактиватора. Кривые затухания люминесценции церия хорошо аппроксимируются экспоненциальным законом $I(t) = I_0 e^{-t/\tau_0}$ только для несоактивированного $\text{LSO}:\text{Ce}$ с константой затухания $\tau_0 \sim 25$ ns, которая практически не зависит от температуры в интервале 80–300 К. При введении Dy^{3+} или Yb^{3+} кривые затухания люминесценции Ce^{3+} в $\text{LSO}:\text{Ce}$, Dy и $\text{LSO}:\text{Ce}$, Yb приобретают неэкспоненциальный характер (рис. 2, *a*, *b*), что свидетельствует об осуществлении безызлучательного переноса энергии между ионами Ce^{3+} и ионами Dy^{3+} и Yb^{3+} соответственно. В случае безызлучательного переноса энергии закон затухания люминесценции приобретает вид

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - P(t) \right], \quad (1)$$

где τ_0 — константа затухания люминесценции Ce^{3+} , $P(t)$ — функция тушения [7]. Анализ кривых затухания $\text{LSO}:\text{Ce}$, Dy и $\text{LSO}:\text{Ce}$, Yb позволил определить показатель степени функции тушения, который не зависел от концентрации ионов-соактиваторов и составлял 0.5, что свидетельствует о фёрстеровском (Förster) механизме резонансного переноса энергии [8]. Тогда выражение (1) принимает вид

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - [(16\pi C_{\text{DA}}/3)^{1/2} n_{\text{A}}] \sqrt{t} \right\}, \quad (2)$$

где C_{DA} — микропараметр переноса, n_{A} — концентрация ионов соактиватора. Как видно из рис. 2, *a*, *b*, кривые затухания люминесценции соактивированных кристаллов хорошо аппроксимируются выражением (2).

Известно, что эффективность фёрстеровского механизма зависит от интеграла перекрытия спектров люминесценции и поглощения взаимодействующих ионов. В случае пары Ce^{3+} и Dy^{3+} значение интеграла перекрытия имеет ненулевое значение, однако для ионов Ce^{3+} Yb^{3+} спектральное перекрытие полос отсутствует. Кроме того, ни при каких условиях не удалось зарегистрировать характерную ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ люминесценцию Yb^{3+} в кристалле $\text{LSO}:\text{Ce}$, Yb . В то же время скорость тушения люминесценции церия в $\text{LSO}:\text{Ce}$, Yb явным образом зависит от концентрации Yb (рис. 2, *b*). Исходя из положений энергетических уровней Ce^{3+} и Yb^{3+} можно предположить кооперативный перенос энергии между одним ионом Ce^{3+} и двумя ионами Yb^{3+} . Однако в случае кооперативного переноса скорость тушения должна нелинейно зависеть от концентрации соактиватора [9].

Для кристаллов $LSO:Ce, Yb$ она близка к линейной. Следовательно, ион Yb^{3+} не является акцептором энергии, однако однозначно участвует в образовании тушащего центра.

В [10] авторы предполагали образование в кристалле $Yb_2SiO_5:Ce^{3+}$ ионами церия и иттербия комплекса с переносом заряда $Yb^{2+}-Ce^{4+}$, люминесценция которого практически полностью тушится уже при 100 К. Образование такого комплекса в кристаллах $LSO:Ce, Yb$ может объяснить тушение люминесценции церия за счет уменьшения количества люминесцентных центров. Однако само существование такого комплекса еще не объясняет отклонения кривых затухания люминесценции Ce^{3+} от экспоненциального закона. Таким образом, можно предположить наличие в кристалле $LSO:Ce, Yb$ безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения с ионов Ce^{3+} на комплекс $Yb^{2+}-Ce^{4+}$. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что интенсивность термолюминесценции в кристаллах $LSO:Ce, Yb$ падает непропорционально снижению люминесценции церия.

Запасание энергии присуще всем кристаллам оксиортосиликатов $Ln_2SiO_5:Re^{3+}$ ($Ln = Lu, Y, Yb, Er, Gd$) [2,4], при этом положение пика термовысвечивания зависит от регулярного редкоземельного иона. В зависимости от примесного редкоземельного иона меняется только спектральный состав термолюминесценции, но положение пика термовысвечивания в одном и том же кристалле остается неизменным при варьировании примесного иона. В кристалле $LSO:Ce$ максимум термовысвечивания наблюдается при 340 К.

На рис. 3 приведены кривые термолюминесценции исследуемых кристаллов, соответствующие указанному температурному интервалу. Термоактивированное свечение регистрировалось в максимуме люминесценции церия $\lambda = 410$ nm после определенной экспозиции облучения в примесную полосу поглощения ($\lambda = 325$ nm). При возбуждении в примесную полосу поглощения только ионы Ce^{3+} играют роль доноров электронов, заряжая электронные ловушки, ответственные за пик термовысвечивания. Из рис. 3 следует, что увеличение концентрации Dy^{3+} вызывает увеличение интенсивности термолюминесценции $LSO:Ce, Dy$ (кривые 2 и 3), однако интенсивность термолюминесценции в кристалле $LSO:Ce, Yb$, в противоположность случаю с $LSO:Ce, Dy$, уменьшается относительно $LSO:Ce$ и при концентрации ионов Yb^{3+} 0.5 at.% термолюминесценция $LSO:Ce, Yb$ уже не регистрировалась (кривые 4 и 5 на рис. 3). В таблице представлены значения уровня послесвечения

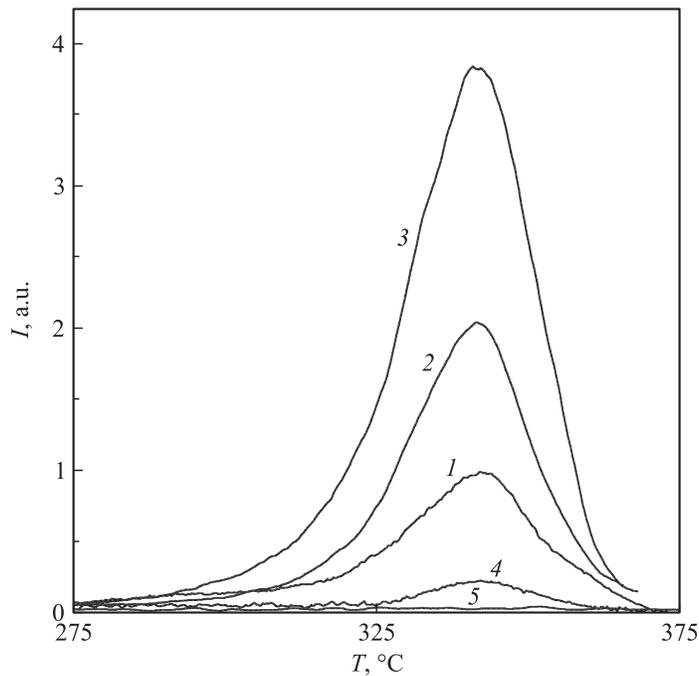


Рис. 3. Спектры термолюминесценции исследуемых кристаллов: 1 — LSO:Ce, 2 — LSO:Ce, Dy (0.5 at.%), 3 — LSO:Ce, Dy (5 at.%), 4 — LSO:Ce, Yb (0.1 at.%), 5 — LSO:Ce, Yb (0.5 at.%).

исследуемых кристаллов в диапазоне 5–20 ms при рентгеновском возбуждении. Данные по запасаемой светосумме коррелируют с кривыми термолюминесценции: введение ионов Dy^{3+} увеличивает послесвечение кристаллов LSO:Ce, а введение ионов Yb^{3+} — уменьшает.

Таким образом, эффективность запасания энергии кристаллом LSO:Ce существенным образом зависит от типа (донорный, акцепторный) и концентрации соактиватора. Исходя из конкретных условий применения можно подобрать оптимальное соотношение концентраций активатора и соактиватора, кристаллы оксиортосиликатов обладают большой изоморфной емкостью и позволяют варьировать концентрацию примеси в широких пределах. При этом необходимо учитывать, что введение высоких концентраций соактиватора приводит к общему тушению люминесценции кристалла LSO:Ce, вследствие чего изменение

Послесвечение исследуемых кристаллов при рентгеновском возбуждении

Кристалл	Послесвечение		
	5 ms	10 ms	20 ms
LSO:Ce	1.6	1.2	0.9
LSO:Ce, Dy (5 at.%)	2.4	1.6	1.1
LSO:Ce, Yb (0.5 at.%)	0.9	0.3	0.1

уровня термолюминесценции происходит непропорционально изменению концентрации соактиватора. Например, в кристалле LSO:Ce, Dy при увеличении концентрации Dy³⁺ на порядок (с 0.5 до 5 at.%) выход термолюминесценции увеличивается менее чем в 2 раза (рис. 3).

Предложенный способ управления послесвечением LSO:Ce позволяет расширить область его применения и использовать, например, в дозиметрии, где необходимо эффективное запасание энергии, или в сканирующих системах, которым необходимы сцинтилляторы с малым уровнем послесвечения и высоким временным разрешением.

Список литературы

- [1] *Melcher C.* // J. Nucl. Med. 2000. V. 41. N 6. P. 1051–1055.
- [2] *Cooke D., Bennett B., Muenchhausen R., McClellan K., Roper J., Whittaker M.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. N 9. P. 5308–5313.
- [3] *Знаменский Н.В., Манькин Э.А., Петренко Е.А., Юкина Т.Г., Малюкин Ю.В., Жмурич П.Н., Гринев Б.В., Масалов А.А., Шнак А.П.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. В. 2. P. 435–443.
- [4] *Sidorenko A., Dorenbos P., Bos A., van Eijk C., Rodnyi P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 4503–4514.
- [5] *Zhang W., Xie P., Duan C., Yan K., Yin M., Lou L., Xia S., Krupa J.-C.* // Cem. Phys. Letters. 1998. V. 292. N 1. P. 133–136.
- [6] *Галунов Н.З., Семиноженко В.П.* // Теория и применение радиолюминесценции органических конденсированных сред. Киев: Наук. думка, 1997. Ч. II. Гл. 6. С. 75.
- [7] *Воронько Ю.К., Мамедов Т.Г., Осико В.В., Прохоров А.М., Сакун В.П., Щербаков И.А.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. В. 2(8). С. 478–495.
- [8] *Shiono S., Yen W.H., Yamamoto H.* // Phosphor Handbook. Second ed. Boca Raton, CRC Press, 2006. Part II. Ch. 2. P. 66.
- [9] *Basiev T.T., Basieva I.T., Doroshenko M.E., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Pukhov K.K.* // J. Lumin. 2001. V. 94–95. P. 349–354.
- [10] *Cooke D., Bennett B., Muenchhausen R., McClellan K., Portis A.* // J. Lumin. 1998. V. 79. N 3. P. 185–190.