

WZROST I WŁAŚCIWOŚCI SCYNTYLACYJNE MONOKRYSTAŁÓW LuAlO_3

Z. Gałązka¹, A. J. Wojtowicz², W. Szyrski¹, T. Łukasiewicz¹,
W. Drozdowski², P. Szupryczyński², D. Wiśniewski²

1. WSTĘP

Zjawisko scyntylacji polega na transformacji promieniowania jonizującego X lub γ w łatwe do detekcji światło widzialne. Scyntylatory są stosowane w detekcji promieniowania jądrowego, na przykład w medycynie jądrowej (skanery CT, SPECT i PET), w badaniach geologicznych, głównie do poszukiwania ropy naftowej, do detekcji wybuchów, w systemach kontroli cargo i bagażu w transporcie, oraz komunikacji lotniczej, a także w systemach kontroli jakości elementów fabrykowanych.

Do detekcji promieniowania γ są stosowane monokryształy, którego najpowszechniej stosowanym przedstawicielem jest $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). Choć technologia wytwarzania tego materiału jest dobrze opanowana, to jednak jego parametry scyntylacyjne nie są zadowalające w nowoczesnej technice detekcji promieniowania γ . Inne nowoczesne scyntylatory monokrystaliczne to: glinian itrowy o strukturze perowskitu aktywowany cerem - $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ (YAP:Ce), krzemian lutetowy aktywowany cerem - $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO:Ce), oraz glinian lutetowy o strukturze perowskitu aktywowany cerem - $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (LuAP:Ce). YAP:Ce ma stosunkowo korzystne parametry scyntylacyjne, ale zbyt małą gęstość (5.55 g/cm^3), która obniża skuteczność detekcji promieniowania γ , natomiast LSO:Ce o gęstości 7.4 g/cm^3 – sporą stałą zaniku, oraz dużą zależność wydajności scyntylacji od temperatury.

Monokryształy LuAP:Ce charakteryzują się dużą gęstością 8.34 g/cm^3 , a zatem dużą skutecznością detekcji promieniowania γ , krótkim czasem zaniku

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133
e-mail: olesin-w@sp.itme.edu.pl

² Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika, Instytut Fizyki, Toruń

(rzędu), co zapewnia dużą szybkość scyntylacji, długością fali emisji bliską 400 nm, która umożliwiła dobre dopasowanie do widm fotopowielaczy, bardzo dobrą rozdzielczością energetyczną i czasową, oraz dobrymi własnościami mechanicznymi, umożliwiającymi uzyskanie elementów o małych wymiarach. Te korzystne właściwości scyntylacyjne czynią LuAP:Ce bardzo atrakcyjnym do szerokiego stosowania w detekcji promieniowania jądrowego, na przykład w medycynie jądrowej, zwłaszcza w tomografach komputerowych - CT, nowoczesnych tomografach pozytonowych - PET, czy też w badaniach geologicznych, na przykład w poszukiwaniu ropy naftowej. Otrzymywanie tego materiału w postaci monokryształów okazało się jednak bardzo trudne, co sprawia, że materiał ten nie jest dostępny handlowo.

Pierwsze informacje o uzyskaniu monokryształów LuAP'u aktywowanych cerem i ich właściwości zostały przedstawione przez A. Lempicki'ego i in. [1], a późniejsze – przez W. W. Moses'a i in. [2]. Uzyskane metodą Czochralskiego monokryształy LuAP były jednak bardzo zdefektowane, lub zawierały szkodliwą dla scyntylacji fazę granatu. Dopiero późniejsze prace nad tym materiałem pozwoliły wyeliminować z kryształów LuAP obcą fazę, ale ich jakość i wymiary nadal pozostawiały wiele do życzenia.

Wzrost monokryształów LuAP był również realizowany metodą Bridgmana z tygla molibdenowego przez A. G. Petrosyan'a i in. [3]. Badania strukturalne uzyskanych kryształów ujawniły mikronowe wtrącenia molibdenowe i cerowe, wynikające odpowiednio z utleniania tygla i przechłodzenia stężeniowego, a także dyslokacje, niskokątowe granice ziaren, zbliźniaczenia, oraz pęknięcia. Zmierzona wydajność scyntylacji była jednak stosunkowo niska. Ta sama grupa badawcza realizowała również wzrost kryształów LuAlO₃:Ce i kryształów mieszanych (Lu,Y)AlO₃:Ce metodą Czochralskiego z tygla irydowego i metodą Bridgmana [4-5]. W tych trzech ostatnich pracach [3-5] zwrócono uwagę na przemiany fazowe, które znacznie komplikują możliwość powtarzalnego otrzymywania kryształów LuAP o dobrej jakości optycznej.

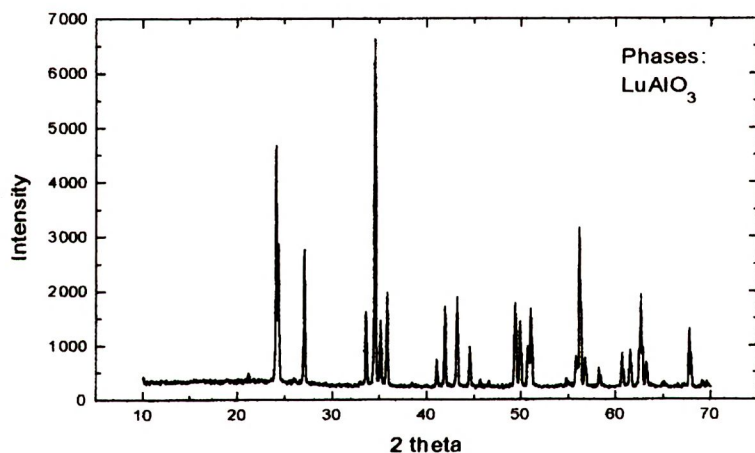
Wyniki badań spektroskopowych i scyntylacyjnych, a także model mechanizmu scyntylacji w kryształach LuAlO₃:Ce są przedstawione m. in. przez M. Moszyńskiego i in. [6], oraz A. J. Wojtowicza i in. [7].

2. WZROST KRYSZTAŁÓW

W ramach realizacji prac naukowych i badawczo-rozwojowych nad możliwością otrzymywania kryształów LuAP dokonano odkrycia, które w części jako wynalazek zostało zgłoszone do opatentowania [8], a w pozostałej części stanowi know-how.

Monokryształy LuAP niedomieszkowane, oraz domieszkowane Ce zostały uzyskane metodą Czochralskiego w specjalnie zaprojektowanym układzie cieplnym zawierającym tygiel irydowy o średnicy i wysokości 4 cm. Materiałami wyjściowymi były wygrzane, zmieszane, sprasowane i wygrzane tlenki Al_2O_3 i Lu_2O_3 .

Przed procesami wzrostu kryształów wykonano badania DTA zmieszanych i wygrzanych w wysokiej temperaturze tlenków Al_2O_3 i Lu_2O_3 , z którego wynika że synteza tlenków w stanie stałym rozpoczyna się w temperaturze wyższej od 1500°C . Dokonano szeregu analiz fazowych materiału z tygla po procesie wzrostu, zarodka i uzyskanych kryształów. Analizy te potwierdziły silne przejścia fazowe w stanie stałym, które są odpowiedzialne za trudności w otrzymywaniu kryształów o właściwej fazie perowskitu. Kryształy rosnące w warunkach cieplnych jak analog LuAP'u, YAP (YAlO_3), czy większość innych kryształów tlenkowych, zawiera domieszkę obcej fazy granatu ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), która nawet w niewielkiej ilości jest szkodliwa dla scyntylacji. Dopiero zastosowanie wspomnianego wynalazku [8] umożliwiło uzyskanie kryształów LuAP mających wyłącznie fazę perowskitu. Przedstawiony na rys. 1 rentgenogram LuAP'u wskazuje na fazę perowskitu bez jakiegokolwiek domieszki szkodliwej fazy granatu.

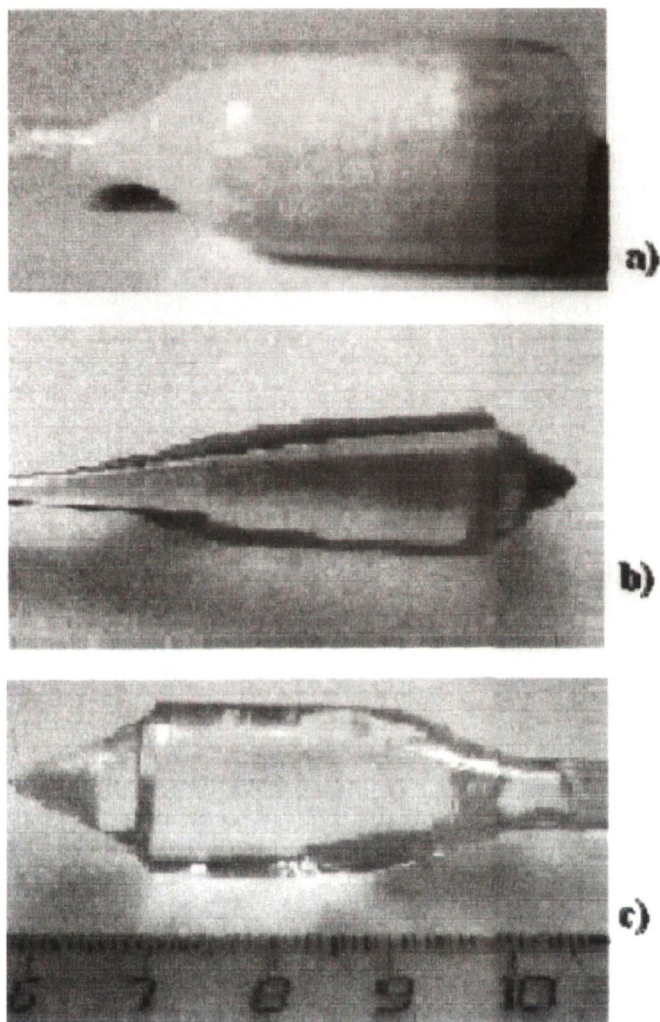


Rys.1. Rentgenowska analiza fazowa kryształu LuAP.

Fig.1. X-ray phase analysis of LuAP crystal.

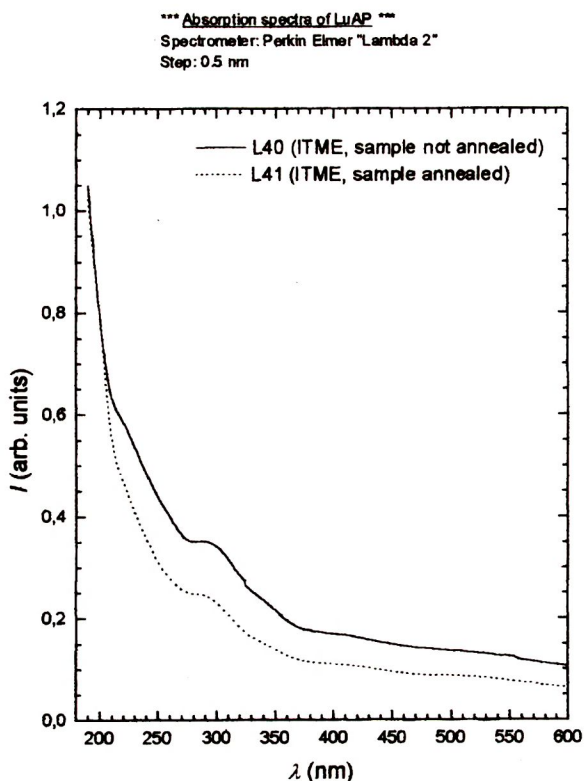
Kryształy LuAP zawierające domieszkę granatu były polikrystaliczne i miały kolor żółto-zielony (rys. 2a), niedomieszkowany kryształ LuAP miał kolor różowy (rys. 2b), natomiast domieszkowany cerem był bezbarwny (rys. 2c). Różowe zabarwienie niedomieszkowanego kryształu LuAP, wynikające najprawdopodobniej z centrów barwnych, zostało wyeliminowane w czasie wy-

grzania w atmosferze redukcyjnej. Usunięcie zabarwienia niedomieszkowanego kryształu LuAP spowodowało znaczne obniżenie absorpcji w falowym zakresie pracy scyntylacyjnej (rys. 3). Interesującym zjawiskiem jest brak zabarwienia kryształu LuAP domieszkowanego Ce. Podobne zjawisko zostało zaobserwowane w przypadku kryształów YAP:Ce domieszkowanych dodatkowo molibdenem [9], chociaż każde pojedyncze domieszkowanie kryształów YAP wzbudzało silne centra barwne. To zjawisko jest aktualnie w fazie badań.



Rys. 2. Zdjęcie kryształu LuAP; a) z fazą granatu, b) niedomieszkowanego, c) domieszkowanego Ce.

Fig. 2. Picture of LuAP crystal: a) containing garnet phase, b) undoped, c) doped with Ce.

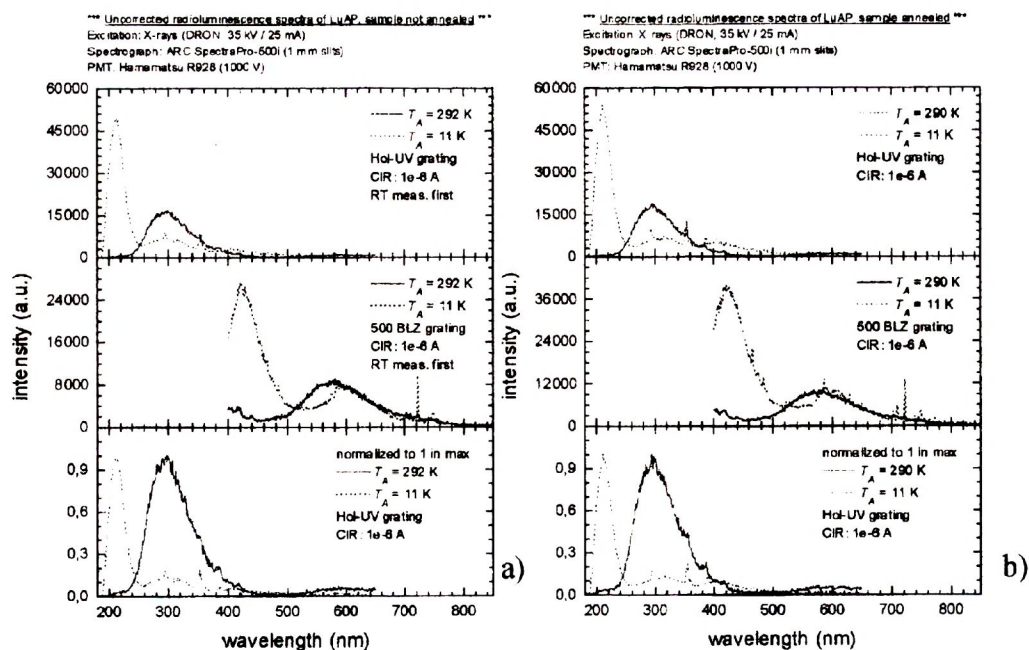


Rys. 3. Widmo absorpcji niedomieszkowanego kryształu LuAP (niewygrzanego i wygrzanego).
Fig. 3. Absorption spectra of undoped LuAP crystal (annealed and not annealed).

3. WŁAŚCIWOŚCI KRYSZTAŁÓW LuAlO_3

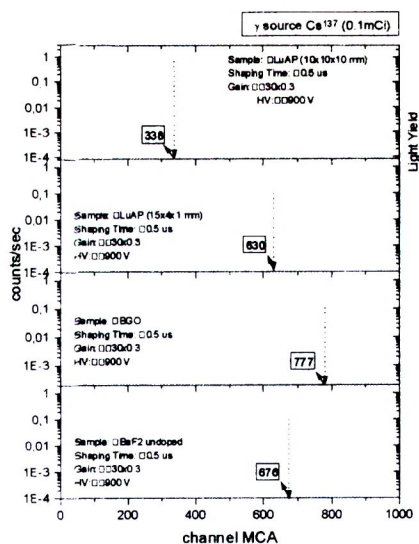
Na rys. 4 przedstawione są widma radioluminescencji niedomieszkowanych kryształów LuAP w niskich temperaturach i w temperaturze pokojowej. Widma te przedstawiają emisję własną kryształów, która jest różna w różnych temperaturach. Różnice w widmach radioluminescencji dla próbki niewygrzanej i wygrzanej są pomijalnie małe.

Przedstawione na rys. 5 widmo radioluminescencji domieszkowanego kryształu LuAP pokazuje emisję Ce, chociaż dobrze widoczny jest udział emisji własnej. Jest to spowodowane stosunkowo małą koncentracją ceru, która wyniosła około 0,04 % at. Docelowo koncentracja Ce w kryształach będzie większa niż 0,5 % at. Pomiar koncentracji ceru w kryształach LuAP wykazał, że współczynnik segregacji wynosi około 0,14, co jest wartością zbliżoną do znanej wartości 0,17 [3].



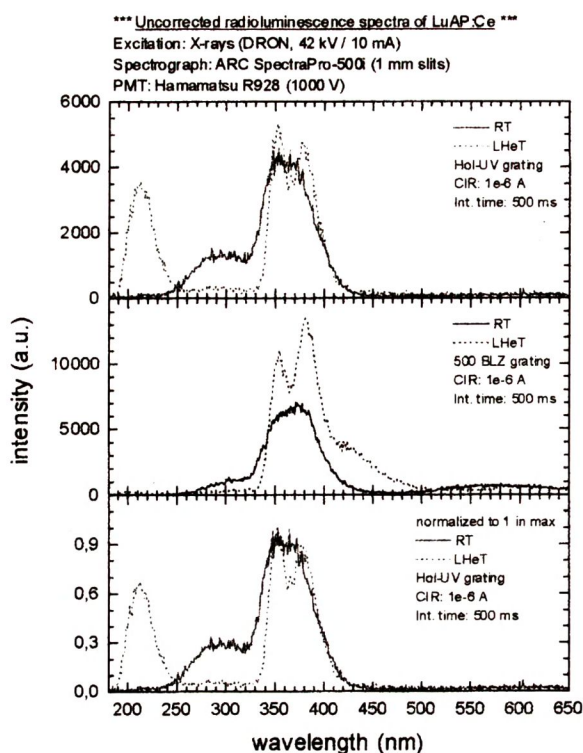
Rys. 4. Widmo radioluminescencji niedomieszkowanego kryształu LuAP; a) niewygrzanego, b) wygrzanego w atmosferze redukcyjnej.

Fig. 4. Radioluminescence spectrum of undoped LuAP crystal; a) annealed, b) annealed in reduction atmosphere.



Rys. 5. Widmo radioluminescencji kryształu LuAP:Ce.

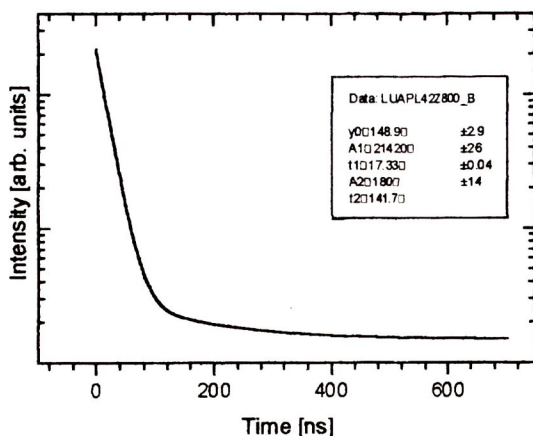
Fig. 5. Radioluminescence spectrum of LuAP:Ce.



Rys. 6. Wydajność scyntylacji kryształu LuAP:Ce w porównaniu z innymi scyntylatorami.
Fig. 6. Light yield of LuAP:Ce crystal in comparison with other scyntillators.

Zmierzona wydajność scyntylacji (rys. 6) wynosi dla cienkiej próbki (o grubości 1 mm) około 6500 fotonów/MeV, co stanowi około 80 % wydajności BGO, zaś dla grubej (o grubości 10 mm) - około 3300 fotonów/MeV. Te wartości dotyczą bardzo małej koncentracji Ce, wynoszącej około 0,04 % at. Wydajność scyntylacji rośnie w próbkach LuAP³ie w przybliżeniu liniowo wraz ze wzrostem koncentracji ceru. Jeżeli koncentracja Ce ulegnie zwiększeniu dziesięciokrotnie, to możliwe będzie uzyskanie wydajności scyntylacji na bardzo wysokim poziomie, znacznie przekraczającym wartości podawane w literaturze [2-6]. Oznacza to, że kryształy LuAP uzyskane nowopracowanym sposobem charakteryzują się bardzo wysoką jakością strukturalną i optyczną.

Kolejny pomiar (rys. 7) przedstawia profil czasowy scyntylacji kryształu LuAP:Ce. Impuls scyntylacyjny charakteryzuje się bardzo szybkim zanikiem i śladowym udziałem wolnych składowych. Zmierzona stała składowa zaniku impulsu wynosi 17,33 ns.



Rys. 7. Profil impulsu światła kryształu LuAP:Ce.
Fig. 7. Light pulse shape of LuAP:Ce crystal

Wykonane pomiary potwierdzają niezwykle korzystne właściwości scyntylacyjne uzyskanych kryształów LuAP. Mogą więc one znaleźć bardzo szerokie zastosowanie w detekcji promieniowania γ , zwłaszcza w skanerach PET i w detektorach do poszukiwania ropy naftowej.

4. PODSUMOWANIE

Opracowano nową technikę wzrostu kryształów LuAP metodą Czochralskiego, która umożliwia uzyskanie struktury perowskitu bez jakiegokolwiek domieszki szkodliwej dla scyntylacji fazy granatu. Zmierzone właściwości scyntylacyjne potwierdzają wysoką jakość optyczną uzyskanych kryształów, krótki czas zaniku impulsu scyntylacyjnego, oraz możliwość znacznego zwiększenia wydajności scyntylacji w porównaniu do opublikowanych wartościach [2-6].

Autorzy składają podziękowania Panu A. Ostrowskiemu z Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej za wykonanie DTA i analiz fazowych, oraz Pani A. Karaś z ITME za pomiar koncentracji ceru w kryształach LuAP.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lempicki A., Randles M. H., Wiśniewski D., Balcerzyk M., Brecher C., Wojtowicz A. J.: Conference Record IEEE Nucl. Sci. Symp. & Med. Imag. Conf., Norfolk VA, USA (1994) 307-311
- [2] W. W. Moses, S. E. Derenzo, A. Fyodorov, M. Korzhik, A. Gektin, B. Minkov, V. Aslanov; *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-42 (1995) 275-279
- [3] A. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, C. Pedrini, C. Durjardin, K. L. Ovanesyan, R. G. Manucharyan, T. I. Butaeva, M. V. Derzyan; *Cryst. Res. Techn.* 33 (1998) 241-248
- [4] A. G. Petrosyan, K. L. Ovanesyan, G. O. Shirinyan, T. I. Butaeva, C. Pedrini, C. Durjardin, A. Belsky; *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 252-256
- [5] A. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, K. L. Ovanesyan, C. Pedrini, C. Durjardin; *J. Cryst. Growth* 198/199 (1999) 492-496
- [6] M. Moszyński, D. Wolski, T. Ludziejewski, M. Kapusta, A. Lempicki, C. Brecher, D. Wiśniewski, A. J. Wojtowicz; *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A* 385 (1997) 123-131
- [7] A. J. Wojtowicz, P. Szupryczyński, D. Wiśniewski, J. Głodo, W. Drozdowski; *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 1-21
- [8] Z. Gałązka, T. Łukasiewicz, *zgłoszenie patentowe nr. P 353 626*
- [9] Z. Gałązka, *Sprawozdanie z Projektu KBN nr 8 T11B 029 17*, ITME, Warszawa 2002

GROWTH AND SCINTILLATION PROPERTIES OF LuAlO_3 CRYSTALS

SUMMARY

New technique of growth of LuAP crystals by the Czochralski method has been worked out. The technique enable one to obtain perovskite structure without any garnet phase which is harmful for scintillating process. Measured scintillation properties confirm high optical quality of the obtained crystals, short decay constant of scintillating pulse, and possibility of large increase of light yield in comparison to published values [2-6].