

УДК 535.343.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА В КРИСТАЛЛАХ LuAP ПО ОПТИЧЕСКИМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

М.В. ДЕРЗЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 12 мая 2005 г.)

Построена концентрационная зависимость ширины спектральных линий поглощения активаторных ионов Ce^{3+} в кристаллах $LuAlO_3:Ce^{3+}$ (f-d переходы). На этой основе предложена методика определения концентрации активатора по оптическим спектрам поглощения.

1. Введение

Сцинтилляционные кристаллы $LuAlO_3:Ce^{3+}$ (LuAP) имеют высокую плотность ($8,34 \text{ г/см}^3$), высокое фотоэлектрическое поглощение (32.4% для 511 кэВ), достаточно высокий световыход (11400 ф/МэВ) и рекордно быстрое среди Ce^{3+} -содержащих оксидных материалов время высвечивания (17 нс) [1-3]. Активатором в этих кристаллах является ион Ce^{3+} , излучающий в ультрафиолетовой области на разрешенных межконфигурационных 5d-4f переходах. Благодаря этим свойствам, LuAP, наряду с LSO ($Lu_2SiO_5:Ce$), признан перспективным сцинтиллятором для позитрон-эмиссионных томографов следующего поколения. LuAP уступает LSO по световыходу, однако превосходит его по плотности и времени высвечивания.

Световыход кристаллов LuAP зависит от многих факторов, среди которых одним из важнейших является концентрация активатора. По данным [4], повышение содержания ионов Ce^{3+} от 0.1 до 0.5 ат.% приводит к повышению световыхода от 13% до 39% LSO (световыход LSO составляет 25000 ф/МэВ). Коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в LuAP много меньше единицы ($k = 0.17$ [5]), поэтому концентрации активатора в расплаве и в кристалле сильно отличаются и, кроме того, распределение концентрации по длине кристалла неоднородно. Для отбора образцов для сцинтилляционных исследований, а также для контроля концентрации в сериях, предназначенных для практических приложений, необходимы неразрушающие и экспресс-методы определения концентрации активатора в кристаллах. Используемые в настоящее время оптические методы анализа основаны на использовании зависимостей коэффициентов поглощения спектральных линий активатора на f-f [6] или f-d [7] переходах от концентрации Ce, определяемой

аналитически. Спектральные линии поглощения, связанные с f-f переходами, лежат в инфракрасной области спектра (3.1-6 мкм) и обеспечивают достаточную точность измерений, однако из-за низкой интенсивности этих линий необходимо использовать образцы толщиной 5-10 мм. Полосы поглощения, обусловленные f-d переходами, расположены в ультрафиолетовой области спектра и имеют высокую интенсивность, поэтому в этом случае необходимо использовать тонкие образцы (толщиной менее 0.15 мм), изготовление которых технически сложно. В настоящей работе предложен метод определения концентрации активатора от длины волны начальной точки регистрации прибора в спектрах пропускания кристаллов LuAP. Данный метод применим к образцам любой толщины и может быть использован для определения концентрации активатора непосредственно на сцинтилляционных элементах.

2. Кристаллы и экспериментальные методы

Для измерений спектров поглощения и пропускания и построения экспериментальной зависимости локализации оптического края поглощения от концентрации активатора использовались кристаллы LuAP, выращенные вертикальным методом Бриджмена из расплавов с различной исходной концентрацией активатора [5]. В измерениях использовались серии плоскопараллельных пластин с двухсторонней полировкой толщиной 2 мм и 0,15 мм. Оптические спектры поглощения и пропускания измерялись на спектрофотометре Specord M40 в ультрафиолетовой области от 200 до 360 нм при температуре 300 К.

3. Результаты и обсуждение

Схема энергетических уровней иона Ce^{3+} в LuAP близка к схеме этого иона в изоструктурном кристалле $YAlO_3:Ce^{3+}$ [8]. Спектры состоят из двух групп линий, расположенных на краях фундаментального поглощения. Инфракрасный спектр поглощения в области 3,1-6 мкм определяется внутриконфигурационными 4f-4f переходами. В ближней УФ-области в диапазоне 200-400 нм наблюдаются пять полос поглощения с максимумами на 216 нм, 231 нм, 275 нм, 292 нм и 306 нм, обусловленных межконфигурационными 4f-5d переходами. Полоса на 306 нм определяет оптический край пропускания кристаллов LuAP.

На рис.1а приведены спектры поглощения выращенных кристаллов LuAP с различной концентрацией ионов Ce^{3+} . С увеличением концентрации активатора наблюдается смещение оптического края поглощения в сторону длинных волн. Эта зависимость не является линейной, исходя из следующих соображений. Так как в кристаллах LuAP преобладает механизм неоднородного уширения спектральных линий, то широкие спектральные полосы 4f-5d имеют гауссову форму [9]. Коэффициент поглощения гауссовой спектральной полосы определяется по формуле

$$k = k_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-\frac{2(\lambda - \lambda_c)^2}{w^2}\right], \quad (1)$$

где k_0 – поглощение матрицы кристалла, A – площадь под кривой, w – ширина полосы на высоте $k = k_{\max} / \sqrt{e}$, λ_c – длина волны центра линии, λ – длина волны, отсчитываемая от центра линии, $\Delta\lambda = 2|\lambda - \lambda_c|$ – ширина линии.

При $k_0 = 0$ и $\lambda = \lambda_c$, т.е. в центре линии, коэффициент поглощения максимален и равен

$$k_{\max} = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}}, \quad (2)$$

откуда следует, что

$$k = k_{\max} \exp\left[\frac{-2(\lambda - \lambda_c)^2}{w^2}\right]. \quad (3)$$

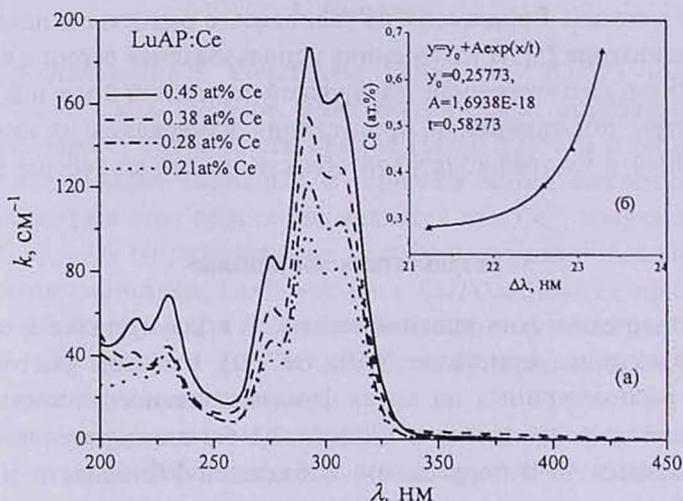


Рис.1. а) Спектры поглощения кристаллов LuAP с различной концентрацией ионов Ce^{3+} , б) зависимость ширины полосы на 306 нм от концентрации ионов Ce^{3+} .

Так как k_{\max} линейно зависит от концентрации C активатора [7], то из (3) следует, что зависимость ширины полосы $\Delta\lambda$ (при $k = k_{\max} / 2$) от C будет экспоненциальной. Ширина полосы $\Delta\lambda$ определяется из условия $k = k_{\max} / 2$, поэтому

$$\Delta\lambda = w\sqrt{2 \ln 2}. \quad (4)$$

Для построения экспериментальной зависимости ширины полосы поглощения с пиком на 306 нм от концентрации была использована серия

кристаллов с известной аналитической концентрацией активатора (в области 0,21%±0,45%). Спектры поглощения этой серии кристаллов приведены на рис.1а. После разложения полос поглощения на гауссовы составляющие с помощью компьютерной программы "OriginPro7.0", по выданным для каждого спектра данным были рассчитаны ширины полос с пиком на 306 нм и построена зависимость $\Delta\lambda$ от концентрации ионов Ce^{3+} (рис.1б). Из рисунка видно, что она имеет экспоненциальный характер.

На рис.2а,б приведены спектры пропускания серии пластин ($d=2$ мм) с различной концентрацией активатора. Коэффициент поглощения пластины ($d=2$ мм) на длине волны λ , где пропускание $I=0,01\%$ (начальная точка регистрации прибора) при $I_0=100\%$, рассчитанный по формуле Ламберта-Бугера-Бера, равен

$$k = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} = 46 \text{ см}^{-1}. \quad (5)$$

Для получения зависимости длины волны λ начальной точки регистрации прибора от концентрации активатора были рассмотрены спектры поглощения 35 пластин толщиной 0,15 мм с концентрацией активатора от 0,13 до 0,66 ат.%, которая определялась по методике [7]. Для каждого кристалла из спектров поглощения определялась длина волны λ , для которой $k=46 \text{ см}^{-1}$. Полученная зависимость показана на рис.3 (для пластин толщиной 2 мм) и позволяет определять концентрацию активатора по спектрам пропускания. Используя формулу (5), можно построить аналогичную зависимость для кристаллов любой толщины.

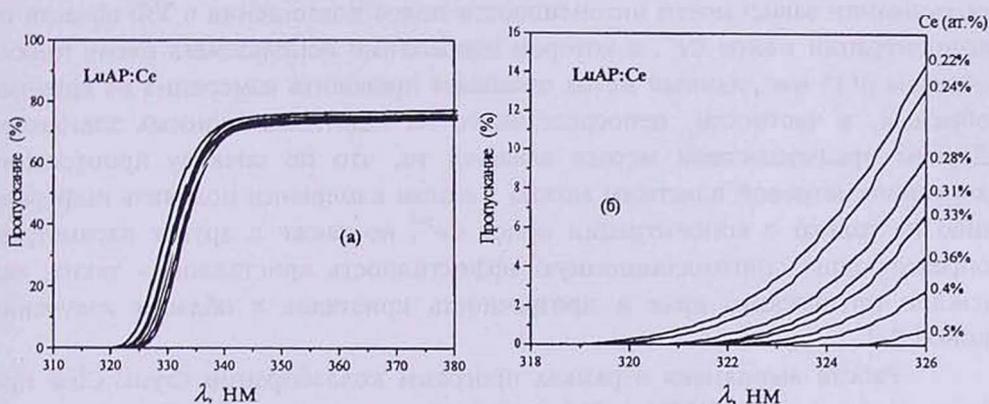


Рис.2. Спектры пропускания 8 пластин с различной концентрацией ионов Ce^{3+} в области (а) 310–380 нм и (б) 318–326 нм.

Относительная среднеарифметическая ошибка при определении концентрации активатора C (ат.%) по калибровочной кривой (рис.3) оценена по погрешностям отдельных измерений ε_i ($i = 1 \div 35$), $\rho_{\text{отн}} = 8\%$. Относительная среднеквадратичная ошибка составляет $m_{\text{отн}} = (5/4) \rho_{\text{отн}} \sim 10\%$.

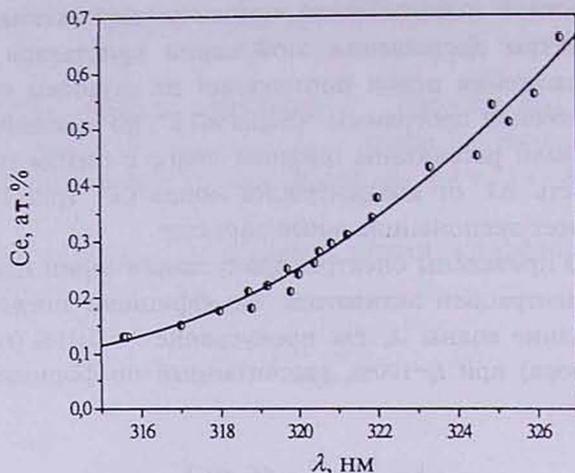


Рис.3. Концентрационная зависимость длины волны начальной точки регистрации прибора, построенная для кристаллов LuAP толщиной 2 мм.

Для проверки калибровочной кривой определялась длина волны λ начальной точки регистрации прибора по спектрам пропускания пластин толщиной 2 мм с различной концентрацией ионов церия, после чего пластины стачивались до размеров 0,15 мм, на них измерялись спектры поглощения и концентрация ионов Ce^{3+} определялась по методике [7]. Экспериментальные точки ложились на кривую с погрешностью $\pm 0,02$ ат. % Се.

В заключение отметим, что в отличие от метода, основанного на использовании зависимости интенсивности полос поглощения в УФ области от концентрации ионов Ce^{3+} , в котором необходимо использовать очень тонкие образцы (0,15 мм), данный метод позволяет проводить измерения на крупных образцах, в частности, непосредственно на сцинтилляционных элементах. Другим преимуществом метода является то, что по спектру пропускания двухмиллиметровой пластины можно в одном измерении получить информацию не только о концентрации ионов Ce^{3+} , но также о других параметрах, определяющих сцинтилляционную эффективность кристаллов, – таких, как наклон оптического края и прозрачность кристалла в области излучения ионов Ce^{3+} .

Работа выполнена в рамках программ коллаборации Crystal Clear при поддержке проекта МНТЦ А-613.

ЛИТЕРАТУРА

1. W.W.Moses, S.E.Derenzo, A.Fyodorov, et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-42, 275 (1995).
2. A.Lempicki, M.H.Randles, D.Wisniewski, et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-42, 280 (1995).
3. C.Dujardin, C. Pedrini, D.Bouttet, et al. Proc. Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. Delft University Press, 1996, p.336.
4. A.G.Petrosyan, K.L.Ovanesyan, G.O.Shirinyan, et al. Nucl. Instr. and Meth. A, 537, 168 (2005).

5. A.G.Petrosyan, C.Pedrini. Proc. Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. Delft University Press, 1996, p.498.
6. E.Zych, C.Brecher, A.Lempicki. Spectrochimica Acta, A 54, 1763 (1998).
7. A.G.Petrosyan, K.L.Ovanesyan, G.O.Shirinyan, et al. Optical Materials, 24, 259 (2003).
8. M. J.Weber. J. Appl. Phys., 44, 3205 (1973).
9. C.Dujardin, C.Pedrini, W.Blanc, et al. J. Phys.: Condens. Matter, 10, 3061 (1998).

LuAP ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ԱԿՏԻՎԱՏՈՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԿԼԱՆՍԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐՈՎ

Մ.Վ. ԴԵՐԶՅԱՆ

Կառուցված է LuAP բյուրեղներում ակտիվատորային իոնների կլանման սպեկտրալ գծերի (f-d անցումներ) լայնությունների կոնցենտրացիոն կախվածությունը: Դրա հիման վրա առաջարկված է ակտիվատորի կոնցենտրացիայի որոշման եղանակ օպտիկական կլանման սպեկտրներով:

ESTIMATION OF ACTIVATOR CONCENTRATION
IN LuAP CRYSTALS BY OPTICAL ABSORPTION SPECTRA

M.V. DERDZYAN

Concentration dependence of the line width of the absorption spectral lines of Ce³⁺ ions in LuAP (f-d transitions) crystals is obtained. On this basis a method for determination of the activator concentration by optical absorption spectra is proposed.