

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка «_____»

В.о. зав. кафедри фізики кристалів:
академік НАН України,
д-р т. наук, проф.

Голова ЕК:
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,

Гриньов Б. В. _____

Сорокін О. В. _____

14 червня 2024 р.

21 червня 2024 р.

Павлюченко Марина Валеріївна

**Вплив високотемпературної обробки на оптичні та сцинтиляційні властивості
монокристалів на основі ігрії алюмінієвого граната**

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Бакалавр»
спеціальність 104 – «Фізика та астрономія»,
освітньо-наукова програма «Фізика»

Науковий керівник- канд. фіз – мат. наук
доцент кафедри фізики кристалів
Мацокін Д. В.

Консультант – к.т.н., с.д., заст. зав. відд. технології
вирощування монокристалів ІСМА НАН України
Герасимов Я. В.

Рецензент – учений секретар ІСМА НАН України
к.т.н., с.д. Дацько Ю. М.

Харків 2024

АНОТАЦІЯ

Павлюченко М. В. Вплив високотемпературної обробки на оптичні та сцинтиляційні властивості монокристалів на основі ітрій алюмінієвого граната – рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія», Харків, 2024 – 46 ст.

Метою роботи було визначення впливу високотемпературної обробки кристалу ітрій алюмінієвого гранату, активованого церієм, та, співактивованого кальцієм та магнієм (YAG:Ce,Ca,Mg), на його оптичні та сцинтиляційні властивості.

Головною гіпотезою було те, що високотемпературний відпал в окислювальній атмосфері має покращувати оптичні та сцинтиляційні властивості кристалів ітрій алюмінієвого гранату з церієм, співактивованого іонами кальцію та магнію, за рахунок зникнення кисневих вакансій та утворення в ґратці кристалу іонів Ce^{4+} .

В роботі вперше було проведено вирощування монокристалу ітрій алюмінієвого гранату, активованого 1 ат. % церія, та, співактивованого 0,75 ат. % кальцію та 0,25 ат. % магнію. Для цього попередньо було проведено процес твердофазного синтезу початкової сировини з подальшим завантаженням сировини в тигель та вирощуванням кристалу методом Чохральського з вольфрамового тиглю у відновній атмосфері суміші газів $\text{Ar}+\text{CO}$. З верхньої та нижньої частини кристалічної булі було виготовлено оптично прозорі зразки з розмірами $5 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$ для визначення розподілу властивостей по довжині кристалу. Зразки кристалу відпалювались в атмосфері повітря впродовж 60 годин при температурах 1100 °C, 1300 °C, 1500 °C для визначення оптимальної температури відпалу. Було визначено оптичні та сцинтиляційні властивості зразків кристалу до та після відпалу. Встановлено, що високотемпературний відпал у окислювальному

середовищі значно впливає на оптичне поглинання, пригнічуючи смугу поглинання тривалентного церію. Натомість, інтенсивність рентгенівської люмінесценції значно зростає у відпалених зразках, а смуга люмінесценції, що відповідає переходам в іонах тривалентного церію при фотозбудженні навпаки зникає зі збільшенням температури відпалу. Що вказує на утворення в гартці кристалу іонів чотирьохвалентного церію. Встановлено позитивний вплив відпалу на сцинтиляційні характеристики кристалу YAG:Ce,Ca,Mg. Після відпалу світловий вихід зростає приблизно в п'ять разів незалежно від значення температури відпалу. Значення часів сцинтиляційного загасання скорочується приблизно на 20 % під впливом окислювального відпалу.

Результати отримані в даній роботі відкривають перспективи використання монокристалів ітрій алюмінієвого гранату в якості детектуючих елементів калориметрів в майбутніх колайдерних експериментах в ЦЕРН

Ключові слова: монокристал, метод Чохральського, ітрій алюмінієвий гранат, температурна обробка, сцинтиляція, люмінесценція, світловий вихід, час загасання люмінесценції.

ABSTRACT

Pavlyuchenko M.V. Effect of high-temperature treatment on optical and scintillation properties of single crystals based on yttrium aluminum garnet – manuscript.

Thesis for obtaining the educational qualification "Bachelor" in specialty 104 - "Physics and Astronomy," Kharkiv, 2024 – 46pg.

The aim of the work was to determine the effect of high-temperature treatment of yttrium crystal of aluminum garnet activated by cerium and co-activated by calcium and magnesium (YAG: Ce, Ca, Mg) on its optical and scintillation properties.

The main hypothesis was that high-temperature annealing in an oxidizing atmosphere should improve the optical and scintillation properties of yttrium aluminum garnet crystals with cerium co-activated with calcium and magnesium ions due to the disappearance of oxygen vacancies and the formation of Ce^{4+} ions in the crystal lattice.

In the work, for the first time, single crystal of yttrium aluminum garnet activated by 1 at.% cerium, and, co-activated by 0.75 at.% calcium and 0.25 at.% magnesium was grown. For this purpose, the process of solid-phase synthesis of the initial raw material was previously carried out, followed by loading the raw material into the crucible and growing the crystal by the Czochralski method from a tungsten crucible in a reducing atmosphere of a mixture of Ar + CO gases. From the top and bottom of the crystal boule, $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ optically transparent samples were made to determine the distribution of properties along the length of the crystal. Samples of the crystal were annealed in the air for 60 hours at temperatures of 1100°C , 1300°C , 1500°C to determine the optimal annealing temperature. The optical and scintillation properties of the crystal samples before and after annealing were determined. It has been found that high temperature annealing in an oxidizing medium significantly affects optical absorption by inhibiting the absorption band of trivalent cerium. Instead, the intensity of X-ray

luminescence increases significantly in annealed samples, and the luminescence band corresponding to transitions in trivalent cerium ions during photoexcitation, on the contrary, disappears with an increase in annealing temperature. This indicates the formation of tetravalent cerium ions in the crystal lattice. The positive effect of annealing on the scintillation characteristics of the YAG: Ce, Ca, Mg crystal. After annealing, the light output increases by about five times regardless of the annealing temperature. Scintillation decay times are reduced by approximately 20 % by oxidative annealing.

The results obtained in this work open the prospects for the use of single crystals of yttrium aluminum garnet as detection elements of calorimeters in future collider experiments at CERN

Key words: single crystal, Czochralski method, yttrium aluminum garnet, temperature treatment, scintillation, luminescence, light output, luminescence decay time.

ЗМІСТ

Умовні позначення	7
Вступ	8
Розділ 1. Визначення сцинтилятора	10
1.1 Використання ігрій алюмінієвого гранату	12
1.2 Методи отримання монокристалічного ігрій алюмінієвого гранату	13
1.2.1 Метод Степанова/EFG	13
1.2.2 Метод Floating Zone(горизонтальної та вертикальної кристалізації) ..	13
1.2.3 Метод m-PD	14
1.2.4 Метод Бріджмена/Стокбаргера	14
1.2.5 Метод Чохральського	15
1.3 Температурна обробка монокристалу	16
Розділ 2. Експеримент	19
2.1. Підготовка сировини та синтез шихти	19
2.2. Наплавлення тиглю сировиною та вирощування монокристалу	21
2.3. Виготовлення зразків	23
2.4. Відпал зразків	24
2.5. Оптичні вимірювання	25
2.6. Сцинтиляційні вимірювання	25
Розділ 3. Результати	26
3.1. Підготовка сировини, вирощування кристалу та відпал зразків.	26
3.2. Оптичні властивості	28
3.2.1. Оптичне поглинання	28
3.2.2. Люмінесценція	32
3.3. Сцинтиляційні властивості	37
Висновки	42
Список літератури	44

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

YAG:Ce,Ca,Mg – ітрій алюмінієвий гранат, активований церієм, співактивований кальцієм та магнієм

LD – laser diode (лазерний діод)

EFG – edge define growth (метод вирощування кристалу)

μ-PD – micro pulling down (метод вирощування кристалу)

VO - oxygen vacancy (киснева вакансія)

ПЕТ – позитронно емісійний томограф

ФЕП – фотоелектронний помножувач

BGO – bismuth germanate (германат вісмуту)

ВСТУП

Актуальною задачею є створення сцинтиляційних кристалів на основі ітрій алюмінієвого гранату з покращеними часовими характеристиками для застосування в детекторних системах в нових калориметрах Великого адронного колайдера.

Об'єктом дослідження є процес отримання сцинтиляційних кристалів на основі ітрій алюмінієвого граната з покращеними часовими характеристиками.

Предметом дослідження є кристали на основі ітрій алюмінієвого граната, отримані з розплаву наступного складу $Y_{2,94}Ce_{0,03}Ca_{0,0225}Mg_{0,0075}Al_5O_{12}$.

Метою дослідження є визначення впливу високотемпературної обробки кристалу ітрій алюмінієвого гранату, активованого церієм, та співативованого кальцієм та магнієм (YAG:Ce,Ca,Mg), на його оптичні та сцинтиляційні властивості.

Гіпотеза дослідження полягає в тому, що високотемпературний відпал в окислювальній атмосфері має покращувати оптичні та сцинтиляційні властивості кристалів ітрій алюмінієвого гранату з церієм, співативованого іонами кальцію та магнію, за рахунок зникнення кисневих вакансій та утворення в ґратці кристалу іонів Ce^{4+} .

Методами дослідження є метод оптичної спектроскопії, метод рентгенівської спектроскопії, методи вимірювання сцинтиляційних характеристик.

Наукова новизна полягає в тому, що вперше методом Чохральського отримано монокристали на основі ітрій алюмінієвого граната з розплаву складу $Y_{2,94}Ce_{0,03}Ca_{0,0225}Mg_{0,0075}Al_5O_{12}$ з використанням вольфрамового тиглю у відновній атмосфері та вивчений вплив високотемпературного

відпалу у окислювальній атмосфері на їх оптичні та сцинтиляційні властивості.

Встановлено, що після відпалу кристалу YAG:Ce,Ca,Mg у окислювальній атмосфері в спектрах оптичного поглинання, фотозбудження та фотолюмінесценції зникають смуги пов'язані з переходами в іонах тривалентного церію.

Вперше встановлено, що температура відпалу істотно не впливає на значення світлового виходу сцинтиляційного елемента, але істотно впливає на часи загасання люмінесценції – з ростом температури часи загасання скорочуються.

Практичне значення роботи полягає в розробці методів скорочення часів загасання люмінесценції в кристалах на основі ітрій алюмінієвого граната, що потенційно може використовуватися в якості детекторів елементарних часток на Великому адронному колайдері в ЦЕРН.

Майбутні експерименти з фізики високих енергій на Великому адронному колайдері передбачають, що зіткнення частинок в прискорювачі буде відбуватись кожні 25 нс. Щоб достовірно зареєструвати подію потрібно використовувати сцинтиляційні елементи з часами загасання близькими до 25 нс. На даний час немає відомих радіаційностійких та хімічно стійких сцинтиляторів, що мають довжину хвилі люмінесценції в видимій області спектру з подібними часами загасання люмінесценції. Також сцинтиляційний матеріал повинен буди достатньо дешевим, оскільки кількість сцинтиляційних елементів детектору буде становити сотні одиниць. Монокристали на основі ітрій алюмінієвого гранату відповідають всім перевагам окрім часів загасання люмінесценції, що в неспівактивованому матеріалі становлять 100 нс. Тому робота спрямована на скорочення часів загасання люмінесценції сцинтиляційного ітрій алюмінієвого граната має велике практичне значення.

Розділ 1. Визначення сцинтилятора

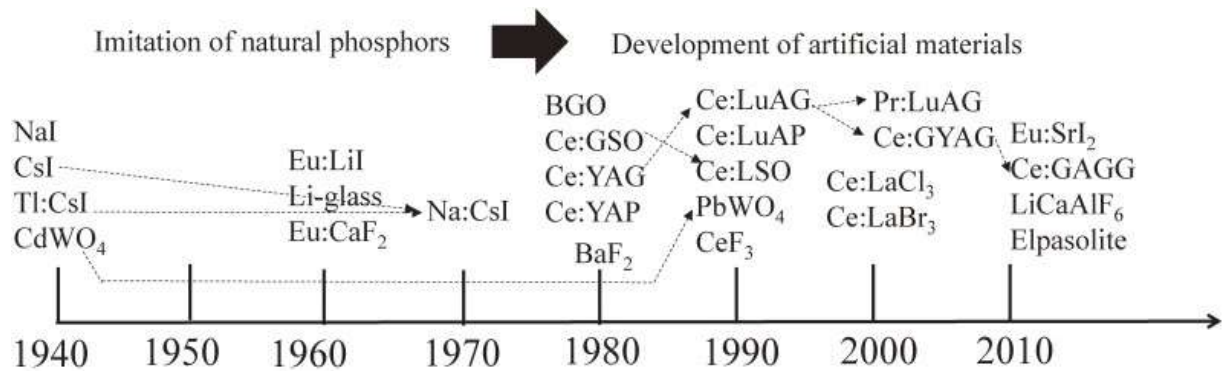
Сцинтилятори - речовини що випромінюють світло у видимому або близькому до видимого спектрі під час поглинання іонізуючого випромінювання (гамма-квантів, електронів, альфа-частинок тощо), та характеризуються короткими часами загасання люмінесценції [1]. Як правило, кількість фотонів, що випромінюється, для даного типу випромінювання приблизно пропорційна поглиненій енергії, що дає змогу отримувати енергетичні спектри випромінювання. На основі сцинтиляційних матеріалів створюють сцинтиляційні детектори – прилади, що використовуються в багатьох галузях людської діяльності, наприклад в експериментах з фізики високих енергій, медицині, радіаційному моніторингу, дефектоскопії, системах безпеки тощо [2]. У сцинтиляційному детекторі світло, випромінюване під час сцинтиляції, збирається на фотоприймачі (як правило, це фотокатод фотоелектронного помножувача - ФЕП, значно рідше використовують кремнієві фотодіоди та інші фотоприймачі, наприклад, фотоплівку), перетворюється на імпульс струму, підсилюється та записується тією чи іншою реєструючою системою. Якість сцинтиляційного лічильника і область його застосування в значній мірі залежать від властивостей сцинтилятора, які визначають його робочі характеристики. Основними характеристиками сцинтиляційних лічильників є конверсійна ефективність, світловий вихід, тривалість сцинтиляції, спектр люмінесценції, щільність і атомний номер речовини. Під конверсійною ефективністю розуміють величину, що характеризує здатність сцинтилятора до перетворення енергії зарядженої частинки в світлову енергію і рівну відношенню енергії світлового спалаху, до енергії, втраченої зарядженої часткою в сцинтиляторі. Тривалість сцинтиляції (зазвичай характеризується часом загасання люмінесценції), тобто час за який інтенсивність люмінесценції при збудженні сцинтилятора іонізуючими частинками зменшується в e раз. Це важливо для детекторів, де часова роздільна

здатність грає ключову роль, наприклад, для детекторів на прискорювачах елементарних частинок чи часопролітних (TOF) медичних томографах [3]. Світловий вихід сцинтилятора є важливою характеристикою, яка визначає кількість фотонів народжених чи випромінених після поглинання іонізуючого випромінювання на одиницю поглиненої енергії (фотонів/еВ). Цей світловий сигнал використовується для реєстрації іонізуючого випромінювання [4].

Історія сцинтиляції розпочалася приблизно напочатку 20 ст. У 1903 році був винайдений перший сцинтиляційний лічильник сером Вільямом Круксом. За допомогою мікроскопа можна було побачити спалахи світла від екрана з сульфиду цинку [5]. Цей метод дійсно мав обмеження підрахунку приблизно один раз на секунду. Ця практика все ще була корисною для прогресу в наукових відкриттях і була використана кількома роками пізніше Гейгером і Марсденом для дослідження розсіювання альфа-частинок. Ці експерименти Гейгера і Мюллера призвели до створення лічильника Гейгера; який зараз використовується для виявлення та вимірювання іонізуючого випромінювання, включаючи альфа- та бета-частинки, а також гамма-квантів. [6].

Історія появи сучасних сцинтиляційних матеріалів почалася ще в 1948 році, тоді Роберт Хофштадтер запатентував перший синтетичний сцинтилятор NaI:TI [7]. Згодом на основі цього було відкрито серію галоїдних сцинтиляторів [8]. Було розроблено методи вироцювання таких матеріалів ще до початку 80-их років. На рисунку 1.1 зображено ланцюг історій досліджень і розробок поширених сцинтиляторів [9].

Сцинтилятори умовно можна розділити на два великих класи – неорганічні та органічні. Неорганічні сцинтиляційні матеріали відрізняються високою щільністю та ефективним атомним номером, високим світловим виходом, хімічною стабільністю, тощо.



Рисисунок 1 - Історія досліджень і розробок поширених сцинтиляторів.

Стрілками позначено модифікації матеріалів [9]

Монокристали алюмінієвих рідкісноземельних елементів, активовані йонами тривалентного церію, є одним з представників класу оксидних неорганічних сцинтиляторів. Одним з найкращих у своїй ніші за відношенням оптимальних властивостей до вартості сцинтиляторів є ітрій алюмінієвий гранат ($Y_3Al_5O_{12}$). Його винайшли на початку 1960-их років. Щільність його становить $4,55 \text{ г/см}^3$, але може відрізнятися при введенні домішкових компонентів, що дають змогу отримувати гранати з різними максимумами люмінесценції, має показник заломлення 1,832 дисперсію 0,028 та кубічну кристалічну структуру. Ці монокристали мають час загасання люмінесценції – 70 нс та максимум амплітуди спектру люмінесценції на довжині хвилі 500 нм (рис. 1.2), а також світловий вихід від 14000 фот./MeV до 28200 фот./MeV [10-12].

1.1 Використання ітрій алюмінієвого гранату.

Використовують ітрій-алюмінієвий гранат(церій) в таких областях як ядерна фізика, медицина, космічна галузь та рентгенівське випромінювання. Також монокристал YAG:Ce із чудовими оптичними властивостями може бути застосований до потужних лазерних пристроїв із режимом відбиття та може випромінювати яскраве біле світло після збудження синім LD. [13]

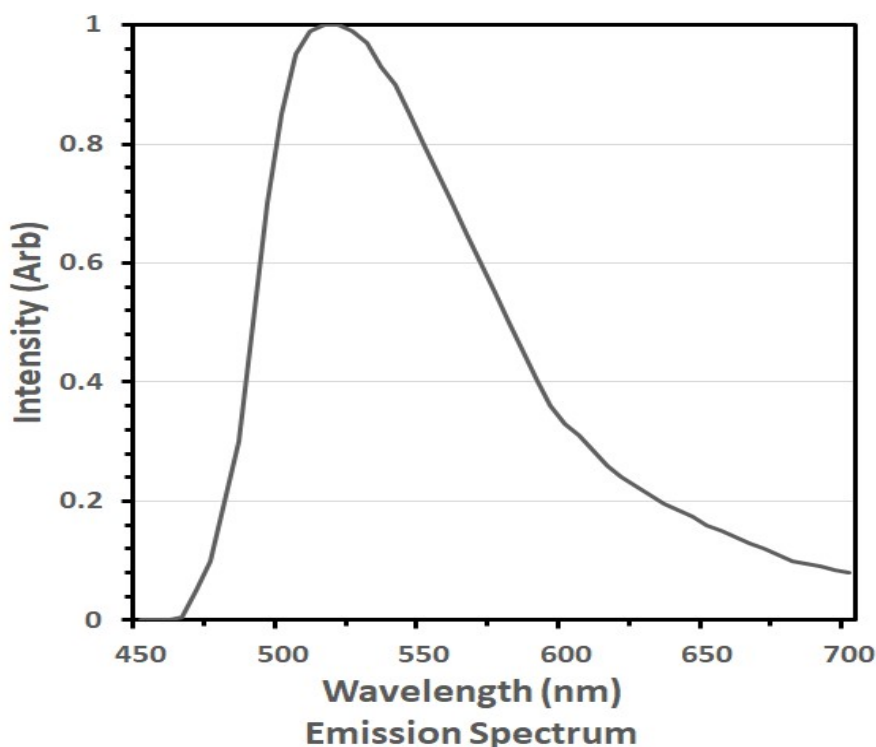


Рисунок 1.2 - Спектр випромінювання сцинтилятора YAG(Ce) [14]

1.2 Методи отримання монокристалічного ітрій алюмінієвого гранату.

1.2.1 Метод Степанова/EFG.

Цей метод полягає у тому, що нагрівач постійно підігріває розплав, який подається через капіляри до формуютьвача. Висота стовпу розплаву стабілізується завдяки капілярним ефектам. За допомогою такого методу можна отримати стрижні, трубки, пластини кристалу в залежності відконструкції формуютьвача [15]. Перевагами цього методу є стабільний фронт кристалізації та досить висока швидкість росту кристалу. Однак, цим методом можна отримувати монокристали досить невеликого розміру в перерезі та, в основному він підходить для монокомпонентних розплавів, таких, як, наприклад Al_2O_3 .

1.2.2 Метод Floating Zone (горизонтальної та вертикальної кристалізації).

Метод зонної плавки, це метод в якому не плавлять весь об'єм сировини, а тільки лише вузьку зону. При горизонтальній реалізації цього

методу сировину рівномірно кладуть до ємності, яку переміщують, наприклад зліва на право, під нагрівачим елементом. Сировина розплавляється у вузькій зоні, що переміщується уздовж всієї ємності. Таким чином відбувається вирощування монокристалу. Цей метод не такий дорогий та простий, але сировина все одно забруднюється матеріалом тиглю (ємності). Тому було винайдено вертикальний метод зонної плавки (опичний метод зонної плавки), який полягає в тому, що на стрижень з початкового матеріалу у вертикальному положенні, який закріплений зверху та знизу подається пучок випромінювання лампи розжарювання. Створюється розплавлена зона, яка утримується силами поверхневого натягу [16].

1.2.3 Метод μ -PD.

Метод мікровитягування (μ -PD) - це метод вирощування кристалів, заснований на безперервному транспортуванні розплавленої речовини через мікроканали, виконані в дні тигля. Безперервне затвердіння розплаву відбувається на межі розділу рідина/тверде тіло, розташованій під тиглем. У стійкому стані і розплав, і кристал тягнуться донизу з постійною (але, як правило, різною) швидкістю [17]. Нині метод мікровитягування (μ -PD) став корисним інструментом для виробництва великої кількості різноманітних оксидних, фторидних і напівпровідникових кристалів для наукових і промислових застосувань [18].

1.2.4 Метод Бріджмена/Стокбаргера.

Серед методів направленої кристалізації розрізняють метод Бріджмена та більш пізній і вдосконалений метод Стокбаргера.

У методі Бріджмена ампулу або тигель з розплавом повільно опускається в трубчатій електропечі (або піч піднімається) і кінець контейнеру виходить із печі. Кристалізація починається на дні та піднімається з деякою швидкістю догори. Для отримання монокристалу треба підібрати деяку швидкість опускання.

У методі Стокбаргера використовують електропіч, яка складається із двох камер, які розташовані одна під однією, та кільцеву діафрагму, яка їх розділяє. В камері, яка знаходиться вище за другу, температура більше точки кристалізації, а в камері, яка знаходиться нижче – температура менше точки кристалізації розплаву. Тигель із конусоподібним дном переміщують між цими камерами донизу. Для успішного вирощування монокристалу необхідно забезпечити градієнт температур та підтримувати високу температуру розплаву [19].

1.2.5 Метод Чохральського.

Метод Чохральського є найбільш розповсюджений метод вирощування кристалу із розплаву в газовому оточенні. Він полягає в тому, що в тигель (який поміщено між нагріваючим елементом) із розплавом опускають зародок кристалу, який будуть вирощувати. Розплав повинен бути такої температури, щоб зародок не розплавлявся та не кристалізувався. За допомогою меніску та сил поверхневого натягу розплав “тримає” затравку. Для того, щоб монокристал почав зростати так, як ми хочемо, вмикається обертання та підймання затравки на певній швидкості, яка дорівнює швидкості росту кристалу. Також обертається тигель, для того, щоб відтіснити домішки розплаву до низу. Для того, щоб отримати необхідний діаметр розплав або підігрівають, або трохи охолоджують. Коли всі потрібні показники відповідають вимогам, то установка приводиться у стаціонарний режим, де по мірі зменшення розплаву в тиглі зменшується температура.

Переваги використання методу Чохральського: можливість спостерігати за ростом кристалу; є можливість отримувати кристали великого розміру з контролем діаметру.

1.3 Температурна обробка монокристалу.

Монокристали YAG:Ce відпалювали в атмосфері повітря за різних температур. Вивчено їхні оптичні властивості, такі як оптичне поглинання, спектри катодолюмінесценції, загасання катодолюмінесценції та термолюмінесценції. Легований церієм ітрій-алюмінієвий гранат $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ (YAG:Ce) - це матеріал, який використовують, як жовто-зелений випромінювач сцинтиляторів, люмінесцентних екранів чи люмінофорів для світлодіодних джерел білого світла. Наприкінці 70-х років Роббінс та ін. [20] показали, що різні дефекти діють, як пастки для електронних збуджень і впливають на ефективність передачі енергії в кристалі. Також вони помітили, що інтенсивність ближньої УФ-смуги зменшується, коли кристал відпалюється в атмосфері чистого кисню. Вплив V_O (кисневі вакансії) на емісійні спектри було відкинуто, їхня роль обговорювалася у випадку спектрів поглинання. Кілька авторів нещодавно показали, що хвіст поглинання кристала YAG:Ce між 200 і 300 нм збільшується після відпалу в окислювальній атмосфері. Під час окислювального відпалу відбувається іонізація двовалентних іонів до Fe^{3+} з подальшим захопленням електронів на центрах вакансій кисену. Утворені іони Fe^{3+} утворюють поглинаючі стани, що збільшує поглинання [20].

Для того, щоб обговорити вплив окислювального відпалу на оптичні властивості YAG:Ce, потрібно зрозуміти, які хімічні та фізичні процеси відбуваються в кристалі під час відпалу. Коли кристал високотемпературно нагрівається в атмосфері кисню, молекули O_2 в атмосфері намагаються наситити вільні зв'язки в кристалі. Такі вільні зв'язки утворюються за рахунок кисневих вакансій (V_O), і таким чином один атом O_2 ефективно заповнює одну V_O . Для того, щоб завершити кисневий зв'язок, реакція вимагає двох валентних електронів на кожну заповнену V_O . Такі електрони мають бути взяті з кристалічної структури. Домішкові іони, які створюють збурення в періодичному кристалічному потенціалі, є найкращими

донорами таких електронів, оскільки їхня енергія електронного зв'язку може бути меншою порівняно з іонами кристалічної решітки [20].

Досліджено оптичні властивості монокристалів YAG:Ce, відпалених в повітряній атмосфері при різних температурах. Виявлено, що додаткова структура поглинання нижче 330 нм значно зростає з збільшенням температури відпалу. Було зроблено висновок, що окислювальний відпал позитивно впливає та зменшує післясвітіння YAG:Ce для сцинтиляційних застосувань завдяки збільшенню концентрації Ce^{4+} . Післясвітіння також позитивно зменшується завдяки зменшенню ефекту електронної пастки за рахунок введення додаткового шляху випромінювання через Ce^{4+} , але його механізм потребує набагато детальнішого вивчення [20].

Вимірювання показало дуже схожі результати в обох серіях відпалених зразків монокристалів YAG:Ce. Були лише невеликі відхилення в межах серії, спричинені дещо різною концентрацією церію, але вплив температури відпалу був майже однаковим в обох серіях, відрізняючись лише на кілька відсотків величини. Тому тут наведено лише результати першої серії зразків. Відпалені та невідпалені монокристали YAG:Ce були досліджені методом оптичного поглинання при кімнатній температурі, див. рис. 1.3. Спектри коефіцієнтів поглинання показують три основні піки при 226, 340 і 458 нм, які приписуються переходу Ce^{3+} 4f - 5d переходу. Інтенсивність двох останніх піків суттєво не змінюється, що свідчить про майже однакову концентрацію церію в окремих зразків. Нижче 330 нм спостерігається структура поглинання інтенсивність якої суттєво зростає з підвищенням температури відпалу. Спектри катодолюмінесценції (КЛ) вимірювали при кімнатній температурі [20].

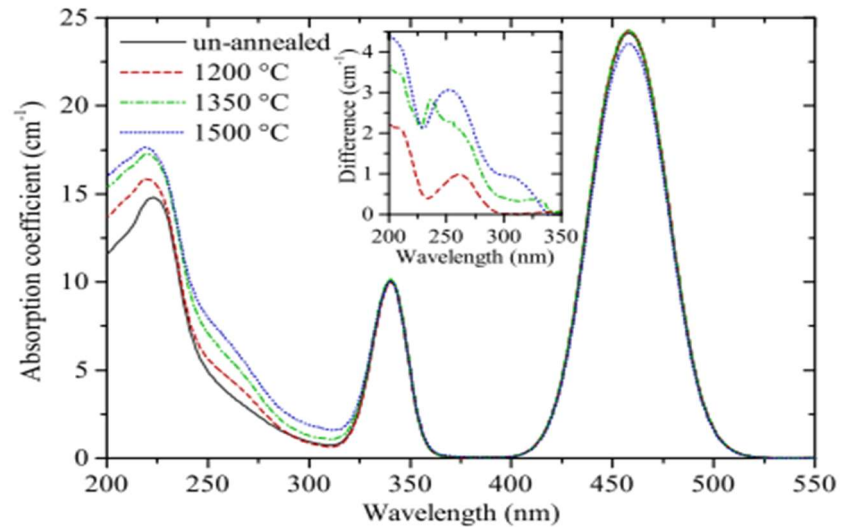


Рисунок 1.3 - Спектри коефіцієнтів поглинання монокристалів YAG:Ce, відпалених в атмосфері повітря протягом 12 годин при різних температурах. На вставному графіку показано різницю спектра поглинання (коефіцієнт поглинання відпалених кристалів віднімається від коефіцієнта поглинання невідпалених кристалів) [20]

Відомо, що содопування гранатів лужноземельними іонами, такими як кальцій та магній призводить до скорочень часів загасання люмінесценції після відпалу їх в окислювальній атмосфері [21,22]. Також відомо, що подвійне содопування водночас лужними та лужноземельними іонами також позитивно впливає на часові характеристики гранатів, активованих церієм [23]. Немає даних про подвійне содопування водночас іонами кальцію та магнію та вплив окислювального відпалу на такий сцинтилятор. Тому метою роботи було визначення впливу високотемпературної обробки кристалу ітрій алюмінієвого гранату, активованого церієм, та, співактивованого кальцієм та магнієм (YAG:Ce,Ca,Mg), на його оптичні та сцинтиляційні властивості.

Розділ 2. Експеримент

2.1. Підготовка сировини та синтез шихти.

Для вирощування монокристалу ітрію алюмінієвого гранату активованого церієм та співативованого кальцієм та магнієм використовували наступні оксиди MgO , CaO , CeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 у вигляді порошку чистотою 99,99 % (4N). Для видалення абсорбованої вологи та CO_2 початкові оксиди прокалювали в омичній печі СНОЛ 7,7/1100 (фото на рисунку 2.1) при температурі близької до 1000 °С. Після прокалювання порошки зважували та змішували в стехіометричній композиції, що відповідає формулі $Y_{2,94}Ce_{0,03}Ca_{0,0225}Mg_{0,0075}Al_5O_{12}$. Концентрація церія склала 1 ат. %, а концентрація лужноземельних елементів в суммі теж дорівнювала 1 ат. %, концентрація кальцію становила 0,75 ат. %, концентрація магнію склала 0,25 ат. %. Передбачається, що лужноземельні іони будуть заміщувати іони ітрію в ґратці кристалу.



Рисунок 2.1 – Омична піч СНОЛ

Отриману суміш компактували, пресуючи в таблетки з використанням лабораторного пресу (фото на рисунку 2.2). Для протікання процесу

твердофазного синтезу та утворення фази гранату таблетки відпалювали при температурі 1700 °С в установці індукційного нагріву «ОКСИД» (фото на рисунку 2.3) у відновлювальній атмосфері суміші СО та аргону чистотою 99,998 %.



Рисунок 2.2 – Лабораторний прес 7,7/1100



Рисунок 2.3 – Установа індукційного нагріву «ОКСИД»

2.2. Наплавлення тиглю сировиною та вирощування монокристалу.

Для вирощування монокристалу YAG:Ce,Mg,Ca використовували вольфрамовий тигель (фото на рис. 2.4) та кристалізаційний вузол, що складався з графітової теплоізоляції.

Перед вирощуванням вольфрамовий тигель наповнювали сировиною поетапно розплавляючи таблетки до отримання рівня розплаву в тиглі необхідного для протікання процесу зародження кристалу та спостереження за ним. Після наплавлення тигель розміщували всередині кристалізаційного вузла, над тиглем встановлювали зародок кристалу з орієнтацією (111) (рис. 2.5).



Рисунок 2.4 – Вольфрамовий тигель

Після складання кристалізаційного вузла камеру ростової установки вакуумували за допомогою форвакуумного насосу НВР-5Д (рисунок 2.6) до значень 10^{-2} Па. Після вакуумування, камеру наповнювали аргоном до атмосферного тиску. Тигель нагрівали з темпом 250 °С/год до отримання розплаву. Наявність розплаву контролювали візуально через технологічний отвір в кристалізаційному вузлі. Для гомогенізації розплаву перед процесом зародження розплав витримували від 1,5 до 3 годин. Після чого повільно

підводили зародковий кристал, що обертався зі швидкістю 10 об./хв. Після прогріву зародкового кристалу його опускали до розплаву та починали витягування зі швидкістю 3 мм/год, після чого згодом переходили на швидкість 1,6 мм/год. Наприкінці вирощування кристал від'єднували від розплаву та знижували температуру до кімнатної зі швидкістю 100 °С/год. Процес наплавлення та вирощування проводили в установці індукційного нагріву «ОКСИД» (рисунок 2.3)



Рисунок 2.5 – Зародок кристалу та його триймач



Рисунок 2.6 – Форвакуумний насос НВР-5Д

2.3. Виготовлення зразків.

Для оптичних та сцинтиляційних вимірювань виготовляли зразки з розмірами $5 \times 5 \times 2$ мм³. Для виготовлення використовували нитяну пилу (Precision Wire STX-603, рис. 2.7), де в якості ріжучої ниті використовували дріт з алмазним покриттям діаметром 0,35 мм. Для шліфування та полірування зразків використовували шліфувально полірувальній верстат (MoPaо2S AUTOMATIC GRINDING /POLISHING MACHINE, рисунок 2.8). В якості абразиву для шліфування використовували карбід кремнію з зернистістю 28/20 та 14/10, в якості абразиву для полірування використовували алмазну пасту зернистістю 10/7.

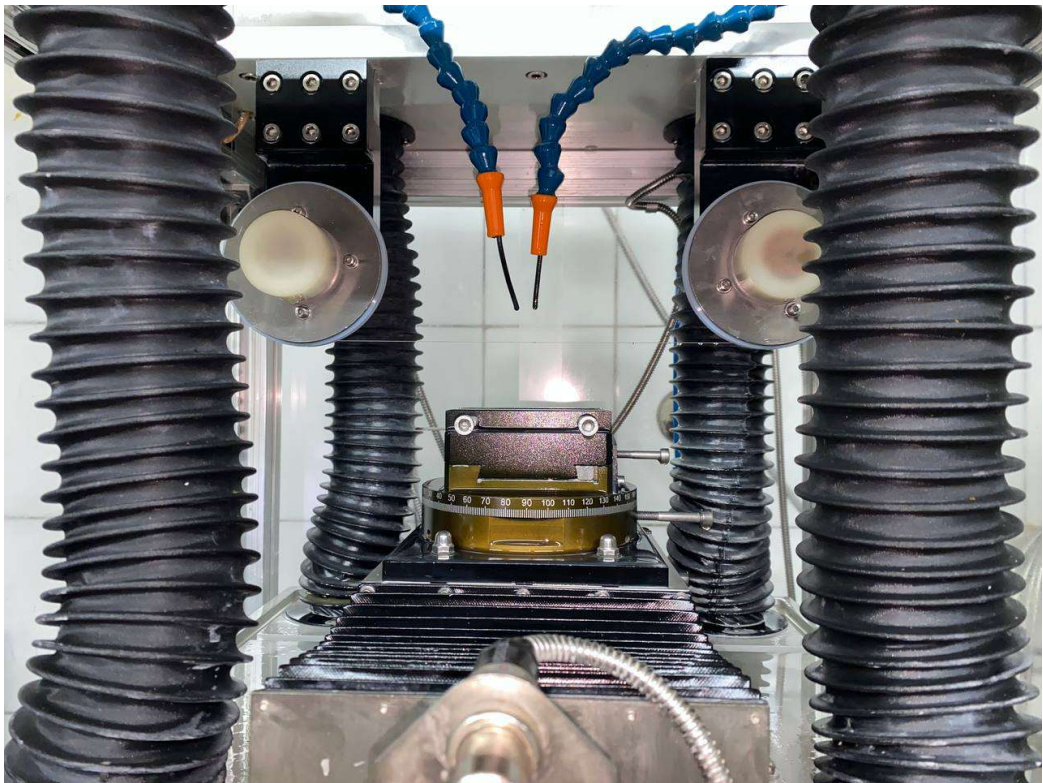


Рисунок 2.7 – Нитяна пила (Precision Wire STX-603)



Рисунок 2.8 – Шліфувально полірувальній верстат (MoPaо2S AUTOMATIC GRINDING /POLISHING MACHINE)

2.4. Відпал зразків.

Зразки відпалювали в печі (назва, рисунок 2.9) з нагрівачем з дісіліциду молібдену при температурах 1100 °С, 1300 °С, 1500 °С в атмосфері повітря впродовж 60 годин. Швидкість нагріву складала 150 °С/год, швидкість зниження температури - 100 °С/год.



Рисунок 2.9 – Високотемпературна омична піч

2.5. Оптичні вимірювання.

Спектри поглинання кристалів YAG:Ce,Ca,Mg в спектральному діапазоні 200-1100 нм вимірювали за допомогою спектрофотометру Specord 200 (Analytik Jena, США). Спектри збудження фотолюмінесценції реєстрували на спектрофлуориметрі Lumina (Thermo Scientific, США).

Спектри люмінесценції збудження реєстрували за допомогою спектрометра Lumina (Thermo Scientific, США).

Рентгенівську люмінесценцію збуджували за допомогою рентгенівської трубки ($U = 25$ кВ, $I = 37$ мкА) і реєстрували за допомогою тієї самої установки з комп'ютерним керуванням у поєднанні з Hamamatsu R9110 ФЕП.

2.6. Сцинтиляційні вимірювання

Спектри часового розпаду сцинтиляції були записані за допомогою Hamamatsu R6231 ФЕП, збудженого гамма-випромінюванням з енергією 662 кеВ від джерела ^{137}Cs . Сигнал з анода ФЕП подавався на вхід осцилографа Rigol DS6064 19.

Світловий вихід визначали, порівнюючи положення піків на спектрах висоти імпульсу наших кристалів і кристала BGO (8600 ph MeV-1 з енергетичною роздільною здатністю 11,9%). Вимірювання були записані за допомогою ланцюжка обробки імпульсів що складається з ФЕП R1307 (Hamamatsu, Японія), зарядово-чутливого попереднього підсилювача БУС 2-95 24, спеціального підсилювача формуючого підсилювача та багатоканального аналізатора АМА-03Ф. Як джерело гамма-випромінювання використовували ^{137}Cs (662 кеВ).

Розділ 3. Результати

3.1. Підготовка сировини, вирощування кристалу та відпал зразків.

Після спікання сировини було отримано щільні таблетки, що представлені на рисунку 3.1. Спікання дозволило не тільки провести твердофазний синтез YAG:Ce,Ca,Mg , а й компактувати сировину: таблетки зменшились в діаметрі з 44 мм до 34 мм, висота таблеток до синтезу становила 10 мм, після синтезу 8 мм. Таке компактування дозволило зменшити кількість циклів наплавлення тиглю з 3 до 1. Фото тиглю з наплавленим розплавом представлене на рисунку 3.2.



Рисунок 3.1 – Таблетки YAG:Ce,Ca,Mg після синтезу

Результатом вирощування є кристал YAG:Ce,Ca,Mg довжиною 150 мм та діаметром від 10 до 30 мм (див. рис. 3.3). Кристал жовтого коліру не містив тріщин та видимих оком домішок та газових включень

Зразки, що було виготовлено з верхньої та нижньої частини кристалу до та після високотемпературного відпалу представлені на рисунку 3.4.

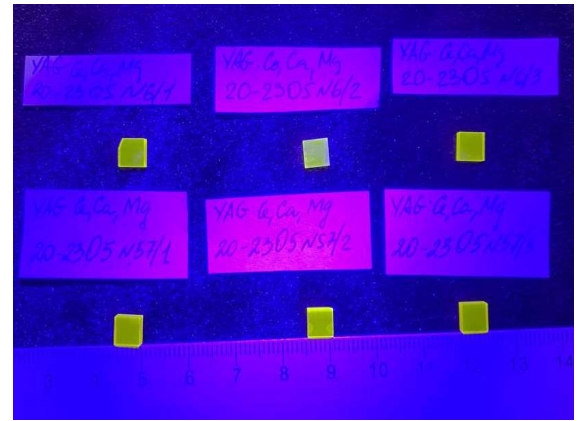
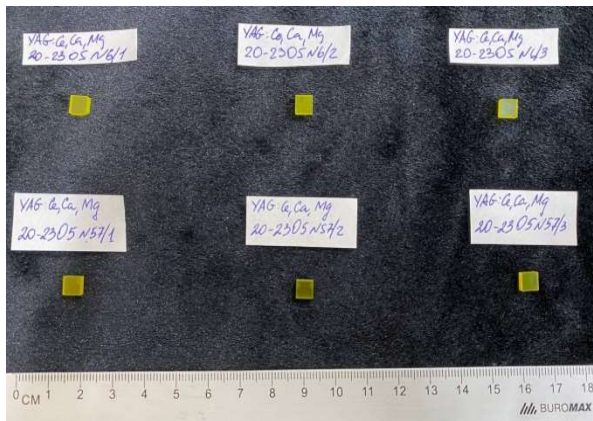


Рисунок 3.2 – Тигель з розплавом

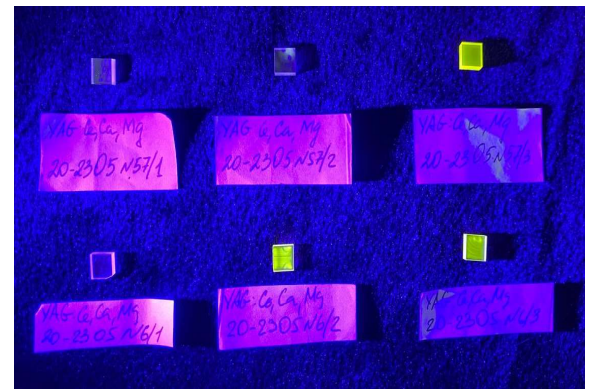
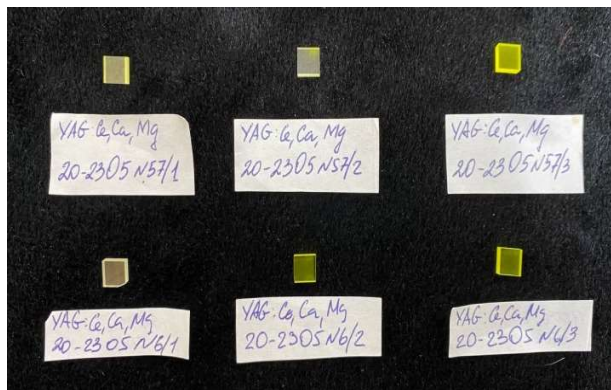
Можна бачити, що після відпалу зі зростанням температури жовтий колір зразків зникає та вони стають прозорими. Жовтий колір в YAG обумовлений наявністю люмінесцентних центрів, що ідентифікуються, як Ce^{3+} . Кисневий відпал при наявності лужноземельних металів перетворює люмінесцентні центри Ce^{3+} на Ce^{4+} , що не є активним при фотозбудженні.



Рисунок 3.3 – Кристал YAG:Ce, Mg, Ca



а



б

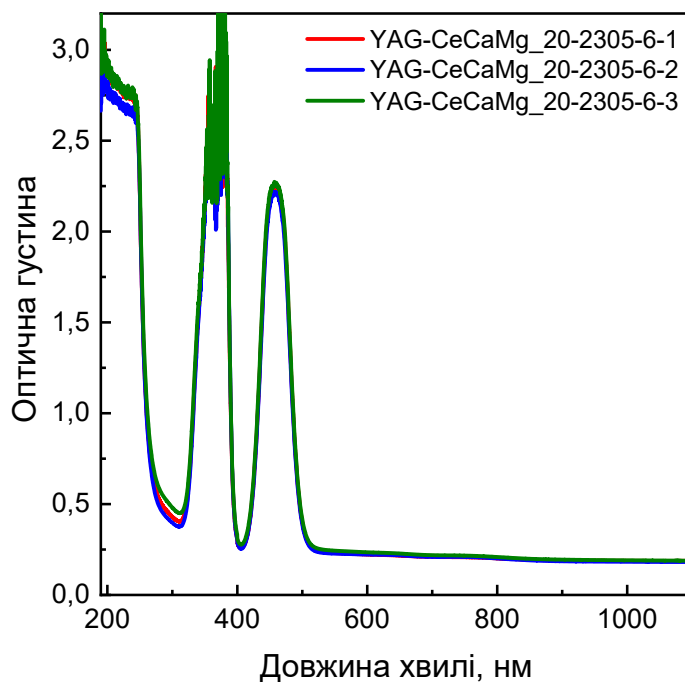
Рисунок 3.4 – Зразки кристалу YAG:Ce, Mg, Ca до температурної обробки (а) та після (б). На рисунку 3.4 (б) під номером 57/1, 6/1 – температура відпалу 1500°C; 57/2, 6/2 – 1300°C; 57/3, 6/3 – 1100°C

3.2. Оптичні властивості.

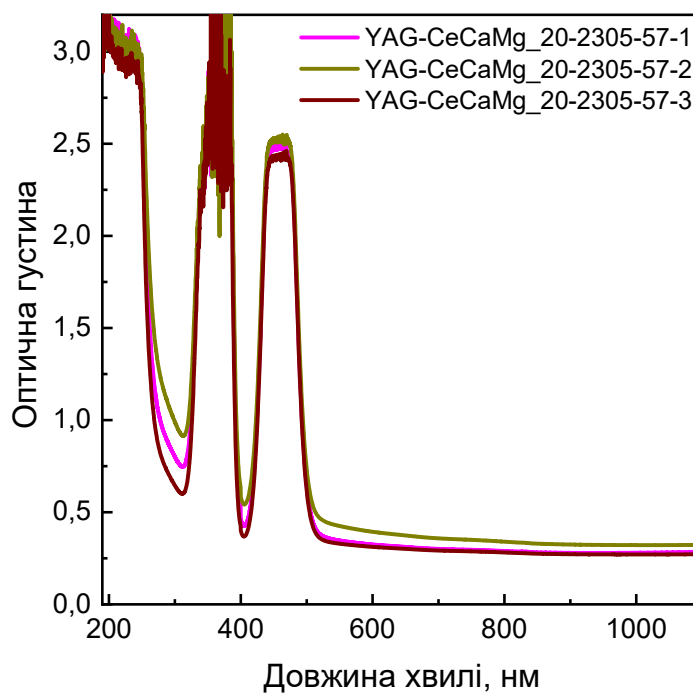
3.2.1. Оптичне поглинання.

Спектри оптичного поглинання кристалу YAG:Ce,Ca,Mg представлені на рисунку 3.5. На рисунку 3.5а наведені спектри поглинання зразків, виготовлених з верхньої частини кристалу, що не піддавалися термообробці, а на рисунку 3.5б – зразки з нижньої частини кристалічної булі, що, також, не піддавалися термообробці. По спектрах оптичного

поглинання можна бачити, що монокристали не мають смуг поглинання починаючи з 500 нм. Інтенсивні смуги поглинання з максимумами 460 нм та 365 нм відповідають поглинанню, що обумовлено f-d переходами в іонах тривалентного церію, що добре узгоджується з літературними даними [24, 25].



а



б

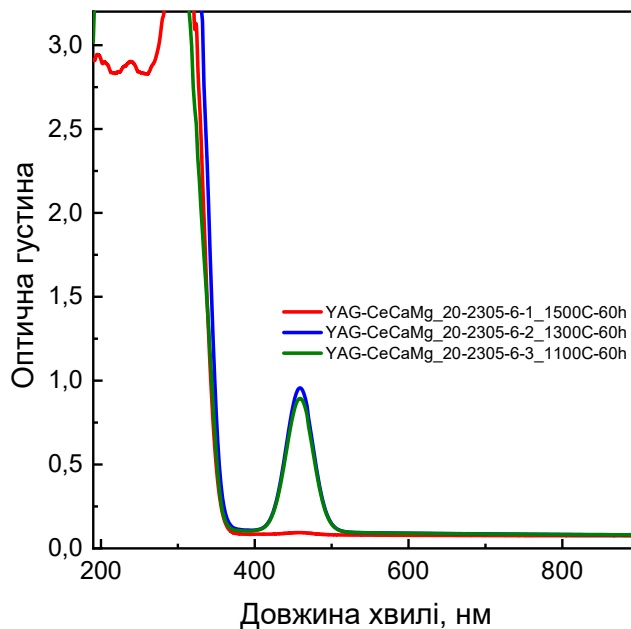
Рисунок 3.5 – Спектри оптичного поглинання зразків YAG:Ce: а – верх кристалу, б – низ кристалу

Також, в спектрах оптичного поглинання інтенсивною є смуга в ультрафіолетовій частині спектру. Частково вона обумовлена f-d переходами в іонах тривалентного церію, частково – дефектами, пов'язаними з утворенням кисневих вакансій, так званих F-центрів, різноманітного складу [25]. Утворення кисневих вакансій пов'язане з умовами вирощування монокристалу, а саме з газовою атмосферою вирощування. Оскільки монокристал вирощували в середовищі інертного газу та наявності CO, що виникає за рахунок взаємодії графітової ізоляції та залишкового кисню, то сумарний потенціал газового середовища можна вважати відновлювальним.

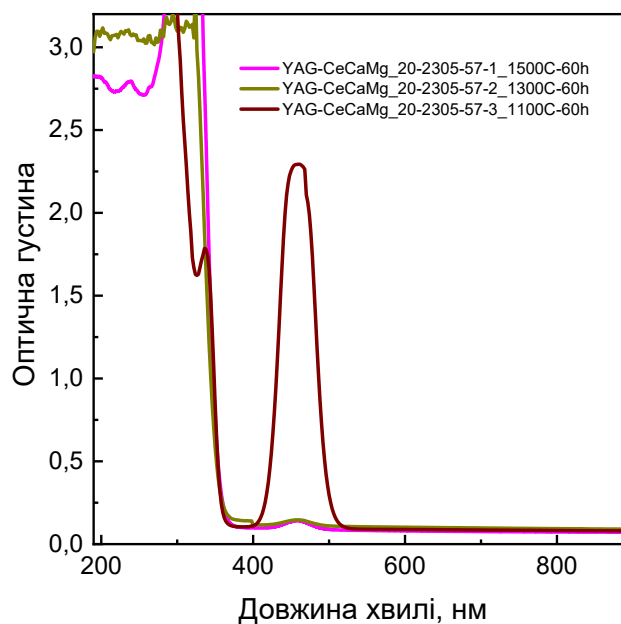
Спектральних змін в оптичному поглинанні зразків верха та низа кристалу до відпалу не спостерігається, але є відмінність в інтенсивності смуг поглинання, що може бути обумовлено різницею коефіцієнтів розподілення іонів тривалентного церію на початку вирощування і в кінці. Оскільки інтенсивність смуг оптичного поглинання збільшується в зразках, що виготовлені з нижньої частини монокристалічної булі, то концентрація церію там вища, що добре узгоджується з літературними даними [26].

Спектри оптичного поглинання зразків YAG:Ce,Ca,Mg після високотемпературного відпалу у кисневмісній атмосфері наведені на рисунку 3.6. Зі спектрів видно, що характер поглинання змінюється після відпалу в кисневмісній атмосфері. Так, для зразків з верхньої частини кристалу (рисунок 3.6а) спостерігається менш інтенсивна, ніж у зразків до відпалу, смуга поглинання з максимумом 460 нм, характерна для f-d переходів в іонах тривалентного церію, тільки після відпалу при температурах 1100 °C та 1300 °C. Зразок, що був відпалений при більш високій температурі (1500 °C), не має смуги поглинання в області 460 нм. Смуга поглинання з максимумом 365 нм зникає для зразків з верхньої частини кристалу при відпалі при будь якій запропанованій температурі. З іншого боку, смуга поглинання в УФ діапазоні значно розширюється до діапазону 190-350 нм, порівняно з 190-280 до відпалу. Зникнення чи зменшення інтенсивності смуг поглинання відповідним до поглинання

спричиненого f-d переходами в іонах тривалентного церію пов'язують з утворенням в ґратці кристалу іонів церію зі ступінню окиснення 4+ під впливом відпалу в атмосфері, що містить кисень, та суттєвого зменшення церію зі ступінню окиснення 3+.



а



б

Рисунок 3.6 – Спектри оптичного поглинання, відпалених у кисневмісному середовищі, зразків YAG:Ce: а – верх кристалу, б – низ кристалу

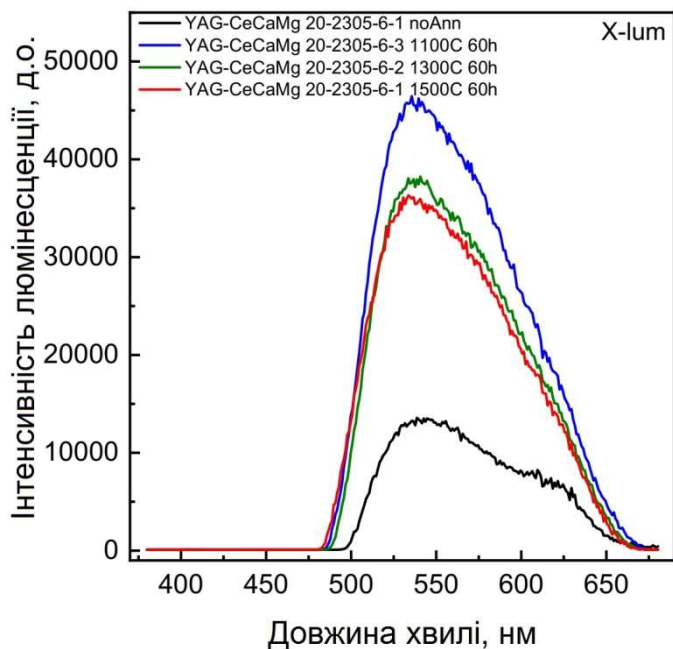
Відомо, що іони Ce^{4+} не є оптично активними, тобто не спричиняють поглинання чи люмінесценцію, але смуга поглинання в діапазоні 280-350 нм утворюється завдяки фотоіндукованим переходам в комплексі $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ [27]. Схожа ситуація спостерігається для відпалених зразків з нижньої частини кристалів з однією лише різницею – зникнення смуги поглинання з максимумом 460 нм спостерігається вже після відпалу при температурі 1300 °С. Це може свідчити про нерівномірність входження активатору та співактиватору, а саме – накопичення лужноземельних іонів к низу кристалів збільшується.

3.2.2. Люмінесценція

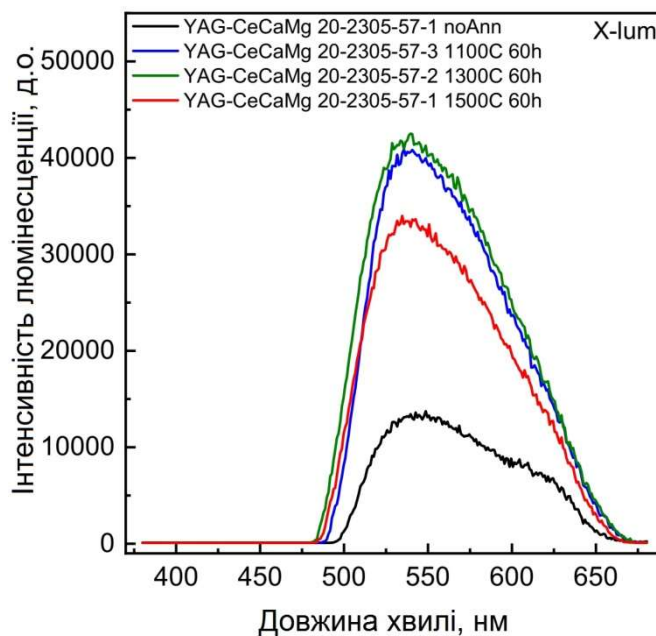
Спектри рентгенівської люмінесценції представлені на рисунку 3.7. Зразки, як з верхньої частини кристалу, так і з нижньої, демонструють стандартну для кристалів ітрій алюмінієвого гранату, активованого тривалентним церієм, люмінесценцію з максимумом на довжині хвилі 540 нм. Відпал зразків при різних температурах спектрально не впливає на люмінесценцію, тобто довжина хвилі люмінесценції не змінюється. Це означає, що природа люмінесценції не змінюється ні до ні після відпалу та джерелом її є іони Ce^{3+} [25]. Інтенсивність рентгенівської люмінесценції значно зростає після відпалу зразків. Зростання інтенсивності сягає 350-450 % від інтенсивності невідпаленого кристалу. Відомо, що зростання інтенсивності рентгенівської люмінесценції оксидних сцинтиляційних монокристалів пов'язано з істотним зменшенням кількості дефектів, що утворюються завдяки кисневим вакансіям в ґратці кристалу [25].

Спектри збудження люмінесценції до та після відпалу у кисневмісній атмосфері зразків з верхньої та нижньої частини кристалу представлені на рисунку 3.8 а та б відповідно. Люмінесценція зразків з верха та низа кристалу, обумовлена d-f переходами в іонах тривалентного церію, збуджується в смугах з максимумами 250 нм, 340 нм, 370 нм, 460 нм. Збудження світлом з довжиною хвилі 340 та 460 нм є характерним для церієвої люмінесценції в кристалах YAG:Ce. А збудження світлом з

довжиною хвилі 250 та 370 нм в літературі приписують до F-центрів [25, 28]. Це підтверджується тим, що вже після відралу в кисневмісній атмосфері при температурі 1100 °С ці смуги зникають.

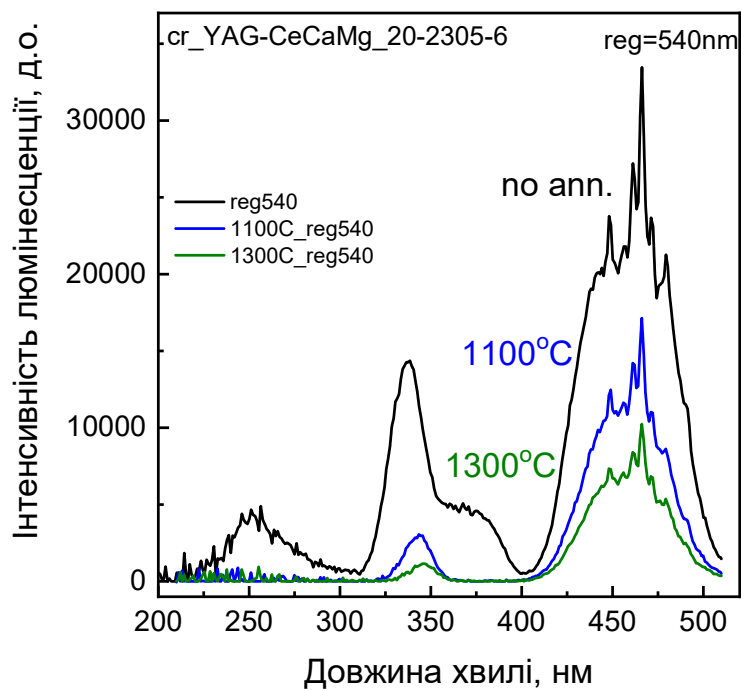


а

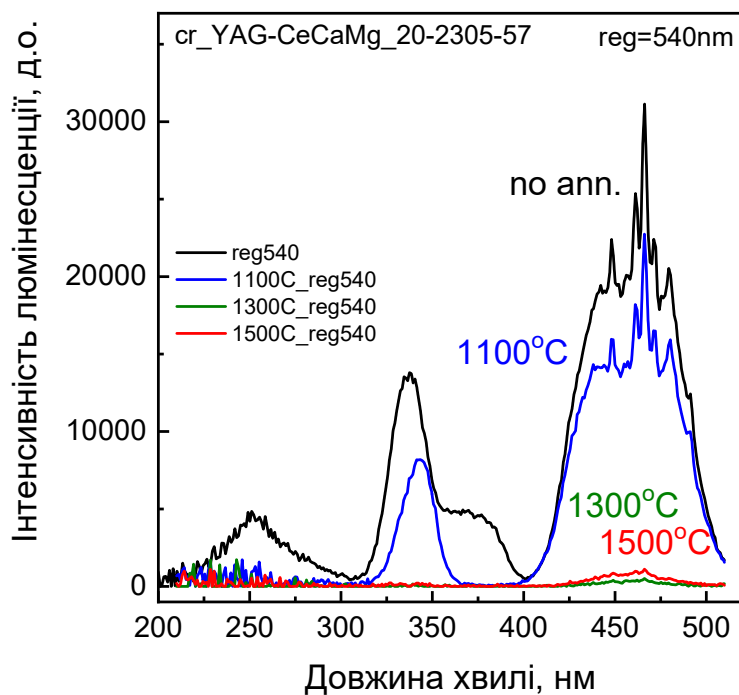


б

Рисунок 3.7 – Спектри рентгенівської люмінесценції зразків YAG:Ce,Ca,Mg з верху (а) та низу (б) кристалу, відпалені при різних температурах



а



б

Рисунок 3.8 – Спектри збудження люмінесценції зразків з верхньої (а) та нижньої (б) частини кристалу YAG:Ce, Ca, Mg

Смуги збудження церієвої люмінесценції зникають після відпалу у кисневмісній атмосфері, що свідчить про утворення в ґратці іонів Ce^{4+} .

Причому у верхній частині кристалу ці смуги зникають при тільки найбільшій температурі відпалу 1500 °С, а для зразків з нижньої частини кристалу вже після відпалу при температурі 1300 °С церієвої люмінесценції не спостерігається. Про це також свідчать спектри фотолюмінесценції на рисунках 3.9

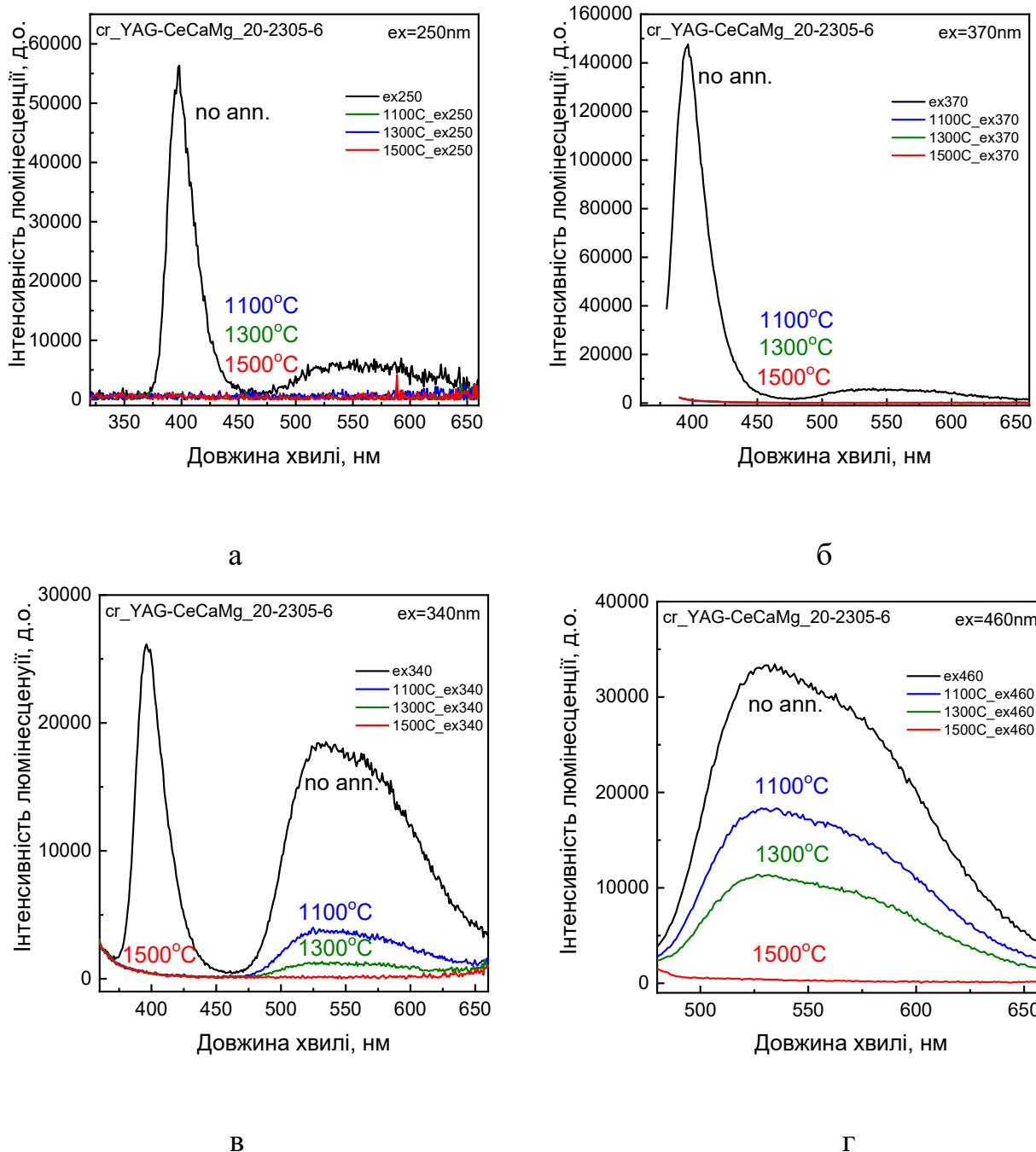


Рисунок 3.9 – Спектри фотолюмінесценції зразків кристалу YAG:Ce, Ca, Mg з верхньої частини кристалу при збудженні світлом з довжинами хвиль 250 нм (а), 370 нм (б), 340 нм (в) та 460 нм (г)

Така різниця між низом та верхом кристалу може свідчити про нерівномірність входження домішок церію, кальцію, магнію уздовж кристалічної булі.

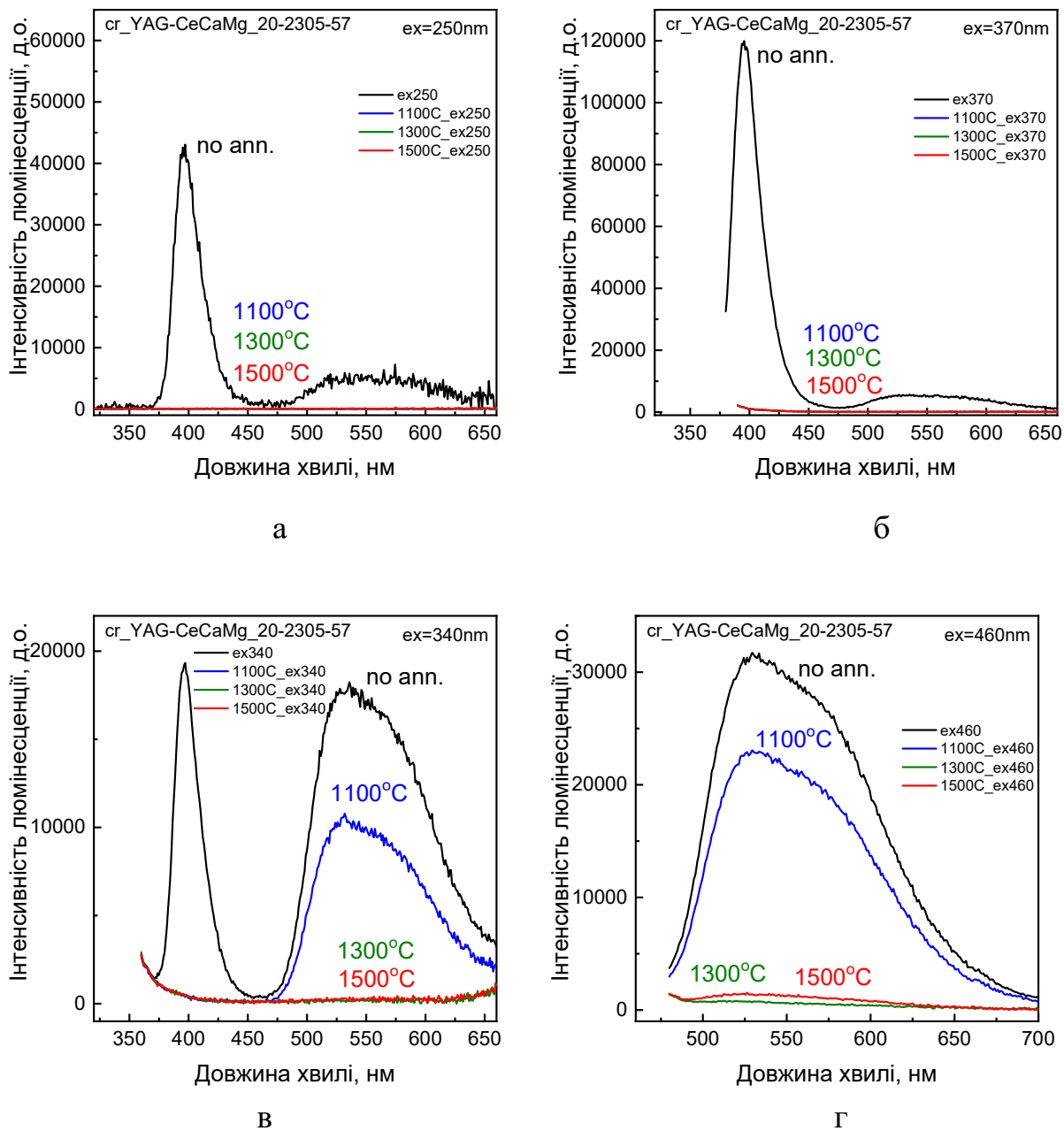
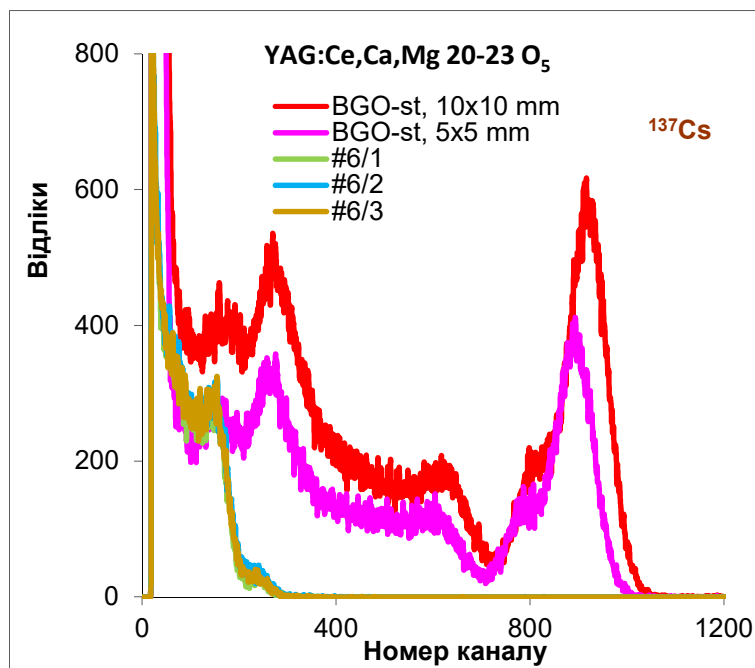


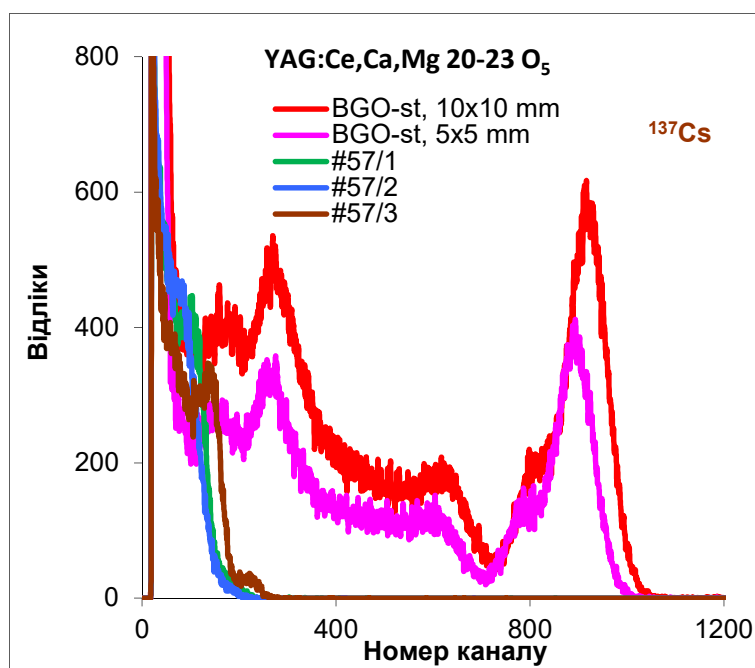
Рисунок 3.10 – Спектри фотолюмінесценції зразків кристалу YAG:Ce,Ca,Mg з нижньої частини кристалу при збудженні світлом з довжинами хвиль 250 нм (а), 370 нм (б), 340 нм (в) та 460 нм (г)

3.3. Сцинтиляційні властивості

Амплітудні спектри кристалу YAG:Ce, Ca, Mg до та після відпалу відповідно представлені на рисунку 3.11 та 3.12.



а



б

Рисунок 3.11 – Амплітудні спектри зразків кристалу YAG:Ce,Ca,Mg з верхньої (а) та нижньої (б) частин кристалу після опромінення гамма квантами джерела ¹³⁷Cs у порівнянні зі стандартним сцинтилятором германатом вісмута

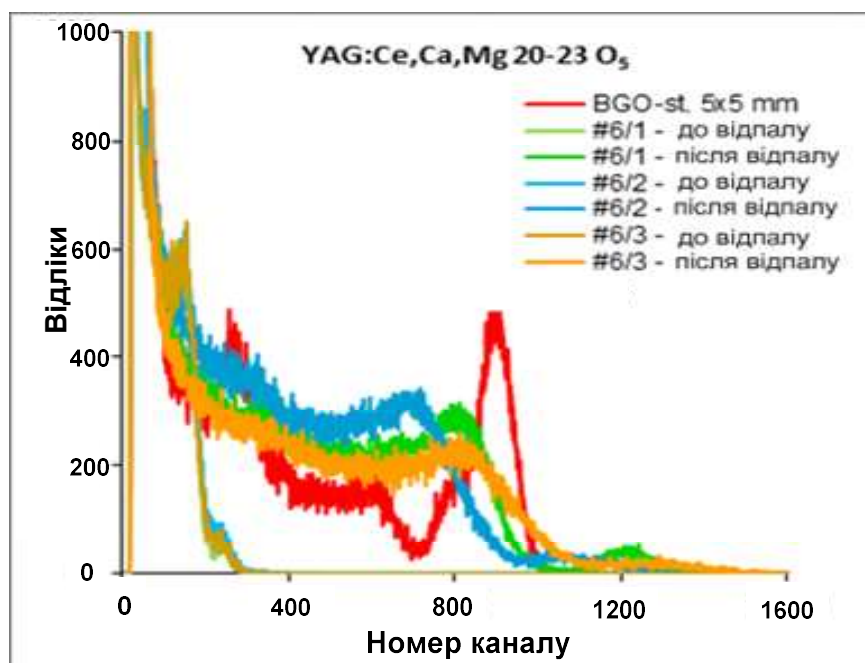
До відпалу зразки при опроміненні гамма квантами від джерела ^{137}Cs демонструють досить низький світловий вихід, що становить 20 % та 25 % відносно світлового виходу кристалів BGO для зразків з нижньої та верхньої частини кристалу відповідно. Абсолютний світловий вихід становить 3300 фот./MeV та 4200 фот./MeV.

На рисунку 3.12 зображені амплітудні спектри зразків, що були відпалені при різних температурах. В таблиці 3.1 представлені значення абсолютного світлового виходу.

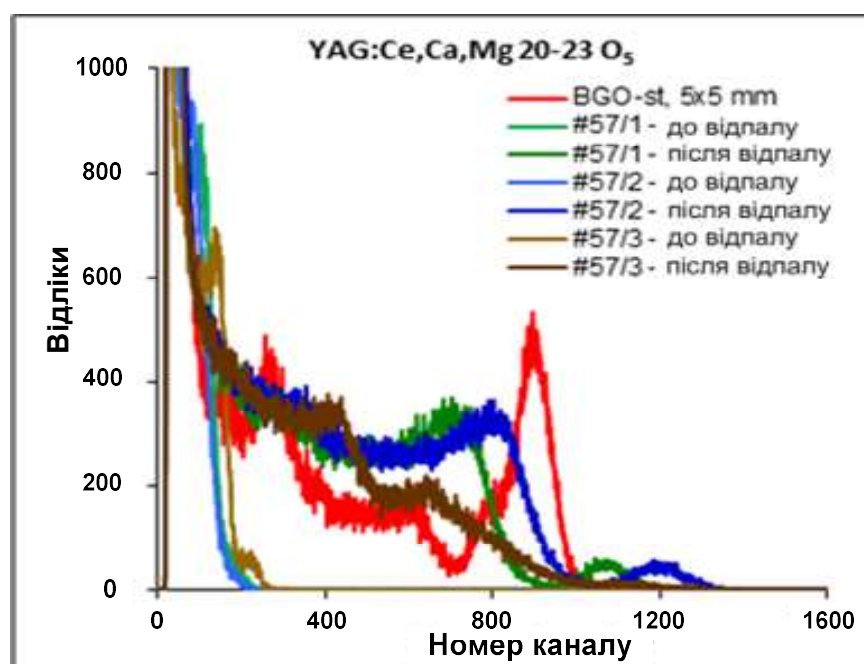
Таблиця 3.1 – Значення абсолютного світлового виходу

	Верхня частина кристалу YAG:Ce,Ca,Mg			Нижня частина кристалу YAG:Ce,Ca,Mg		
	6/1	6/2	6/3	57/1	57/2	57/3
Світловихід до відпалу, фот./MeV	4200	4200	4200	3200	3300	3800
Світловихід після відпалу, фот./MeV	20900 (1500°C)	18300 (1300°C)	22100 (1100°C)	18400 (1500°C)	20600 (1300°C)	19900 (1100°C)
Час загасання до відпалу, нс	73	-	-	70	-	-
Час загасання після відпалу, нс	59	56	61	54	58	61

З таблиці 3.1 можна бачити, що відпал у кисневмісному середовищі значно підвищує значення світлового виходу кристалу YAG:Ce,Ca,Mg. Збільшення світлового виходу в декілька разів відбувається, як за рахунок зникнення кисневих вакансій, так і за рахунок утворення нових типів дефектів, описаних в [29], що утворюються під час відпалу в кисневій атмосфері кристалів, що було отримано в атмосфері CO.



а



б

Рисунок 3.12 – Амплітудні спектри зразків кристалу YAG:Ce,Ca,Mg до та після відпалу з верхньої (а) та нижньої (б) частин кристалу після опромінення гамма квантами джерела ¹³⁷Cs у порівнянні зі стандартним сцинтилятором германатом вісмута

Також, варто відмітити, що відпал впродовж будь якої з запропонованих температур призводить до істотного збільшення світлового виходу.

На рисунку 3.13 представлені сцинтиляційні спектри загасання люмінесценції при збудженні гамма квантами від джерела ^{137}Cs кристалу YAG:Ce,Ca,Mg з верхньої та нижньої частини кристалу до відпалу у кисневмісній атмосфері. Криві загасання люмінесценції гарно апроксимуються однією експонентою, що свідчить про наявність одного центру люмінесценції. Значення часів загасання становить 73 нс та 70 нс відповідно для верхньої та нижньої частини кристалу. Криві загасання люмінесценції після відпалу кристалів представлені на рисунку 3.14. Вони також апроксимуються однією експонентою, що свідчить про наявність одного центру люмінесценції.

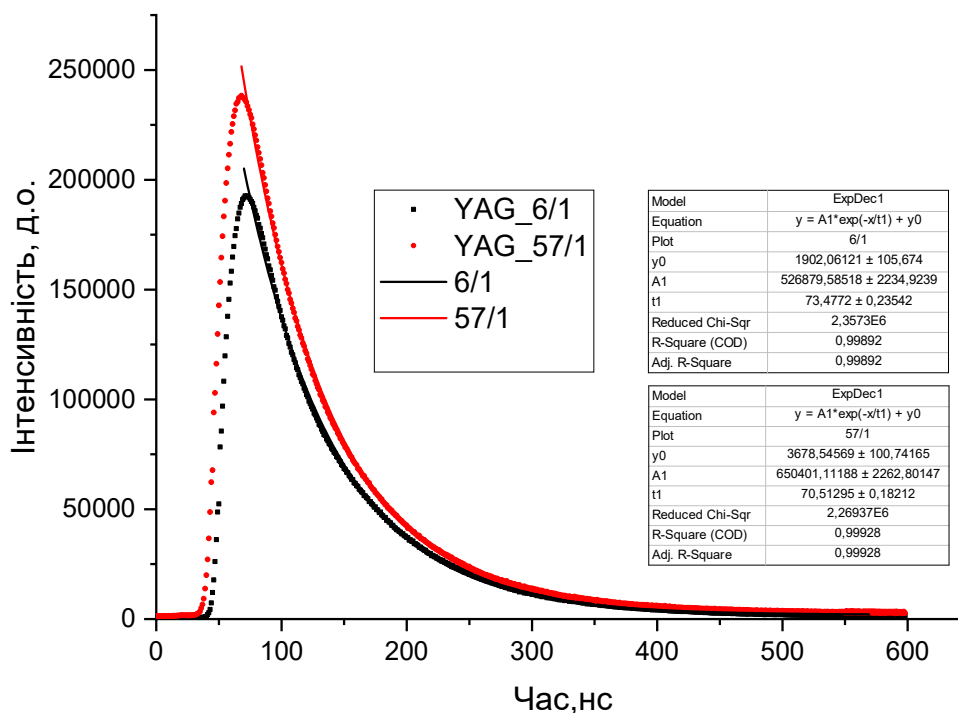
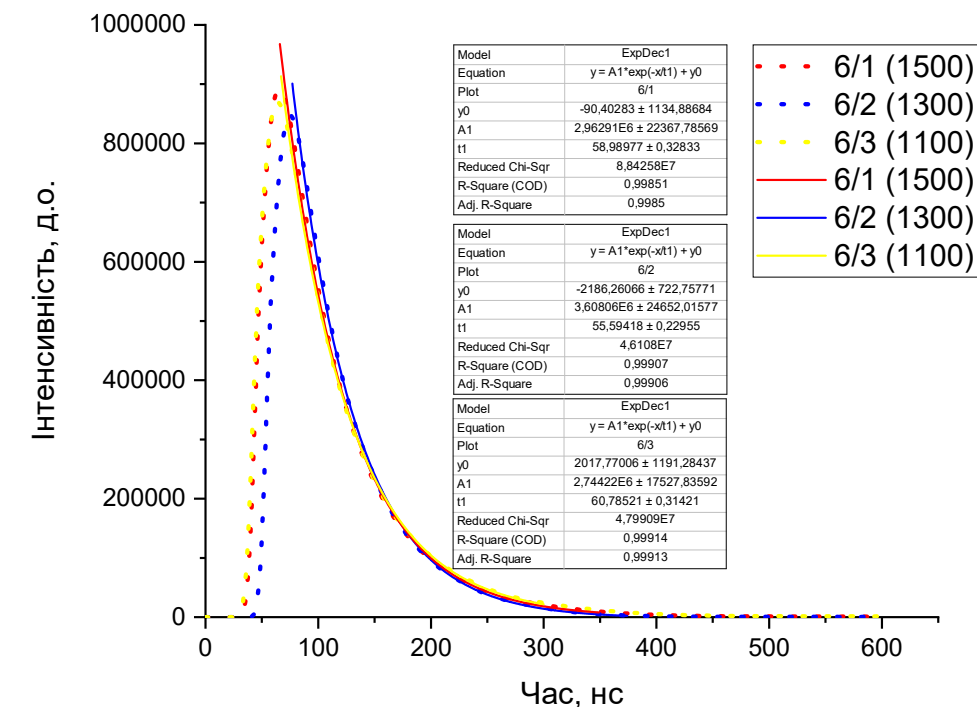
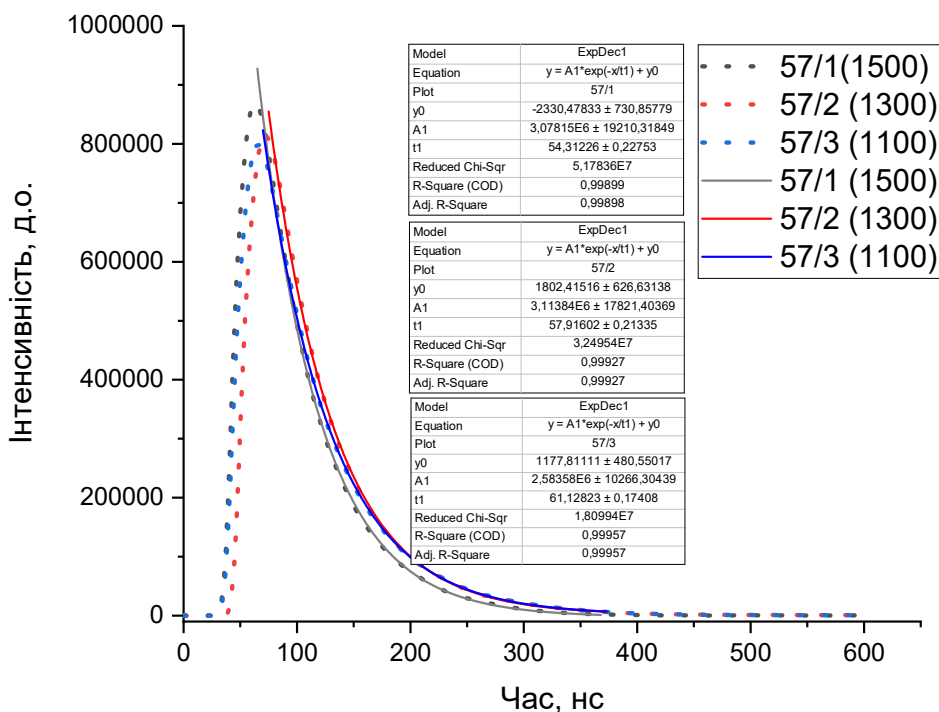


Рисунок 3.13 – Спектри загасання люмінесценції зразків кристалу YAG:Ce,Ca,Mg при збудженні гамма квантами від джерела ^{137}Cs

Часи загасання після відпалу скоротилися. Значення часів загасання люмінесценції представлені в таблиці 3.1.



а



б

Рисунок 3.14 – Спектри загасання люмінесценції зразків кристалу YAG:Ce,Ca,Mg після відпалу при збудженні гамма квантами від джерела ^{137}Cs : а – верх кристалу, б – низ кристалу

Значення часів загасання люмінесценції після відпалу зразків кристалу скорочуються приблизно на 20 відсотків в незалежності від температури відпалу.

ВИСНОВКИ

В процесі виконання дипломної роботи було досягнуто нових наукових результатів та зроблено наступні висновки:

- вперше методом Чохральського у відновній атмосфері з використанням вольфрамового тиглю отриманий монокристал ітрію алюмінієвого гранату, активованого церієм, та, співактивованого іонами кальцію та магнію;

- встановлено, що високотемпературний відпал у окислювальному середовищі значно впливає на оптичне поглинання, пригнічуючи смугу поглинання тривалентного церію. Натомість, інтенсивність рентгенівської люмінесценції значно зростає у відпалених зразках, а смуга люмінесценції, що відповідає переходам в іонах тривалентного церію при фотозбудженні навпаки зникає зі збільшенням температури відпалу. Що вказує на утворення в гартці кристалу іонів чотирьохвалентного церію.

- встановлено позитивний вплив відпалу на сцинтиляційні характеристики кристалу YAG:Ce,Ca,Mg. Після відпалу світловий вихід зростає приблизно в 5 разів незалежно від значення температури відпалу. Значення часів сцинтиляційного загасання скорочується приблизно на 20 % під впливом окислювального відпалу.

- визначені температурні режими відпалу з точки зору скорочення часів загасання люмінесценції – найкоротші часи загасання люмінесценції спостерігаються при температурах 1300 °C та 1500 °C.

Список літератури

1. <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%86%D0%B8%D0%BD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80%D0%B8>.
2. <https://www.electricity-magnetism.org/scintillation-detector>.
3. Kramar U.. X-ray Fluorescence Spectrometers. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 2467–2477, 1999.
4. http://www.mtberlin.com/frames_cryst/descriptions/scintillators_gen%20.htm.
5. Sidot T.. Comptes Rend. Acad. Sci. Paris 62, 999, 1866.
6. <https://analyticalcomponents.uk/the-history-of-scintillation>.
7. https://ru.wikibrief.org/wiki/Robert_Hofstadter.
8. Grynyov B., Ryzhikov V.. Scintillator Crystals, Radiation Detectors & Instruments on Their Base., Ukraine, Kharkiv, 2004.
9. YANAGIDA T.. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. Proceedings of the Japan Academy, Series B, 94(2), 75–97, 2018.
10. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Yttrium_aluminium_garnet.html.
11. <https://www.epic-crystal.com/scintillation-crystals/yag-ce-crystal.html>.
12. O. Sidletskiy, P. Arhipov, S. Tkachenko et al. Drastic Scintillation Yield Enhancement of YAG:Ce with Carbon Doping, Physica status solidi (a), 215 (14), pp.1800122, 2018.
13. Zhakyp T. Karipbayev, Victor M.. Electron Beam-Assisted Synthesis of YAG:Ce Ceramics. Materials, 16(11), 4102, 2023.
14. https://www.advatech-uk.co.uk/gagg_ce.html.

15. Antonov P. I., Nikanorov S. P., Tatarchenko V. A.. The growth of controlled profile crystals by Stepanov's method. *Journal of Crystal Growth*, 42, 447–452, 1977.
16. Müller G., Friedrich, J.. *Crystal Growth, Bulk: Methods*. Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 262–274, 2005.
17. <https://en.wikipedia.org/wiki/Micro-pulling-down>
18. Simura R., Kochurikhin, V. V., Yoshikawa A., Uda S. Growth of stable shaped single crystals by the micro-pulling-down method with automatic power control system. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9), 2148–2151, 2008.
19. <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Bridgman+and+Stockbarger+methods>
20. Bok J., Horodyský, P., Krzyžánek V.. Effect of oxidation annealing on optical properties of YAG:Ce single crystals. *Optical Materials*, 46, 591–595, 2015.
21. Belsky A., Lebbou K., Kononets V. et al. Mechanisms of luminescence decay in YAG-Ce,Mg fibers excited by γ - and Xrays, *Optical Materials*, 92,341, 2019.
22. Gerasymov Ia., Sidletskiy O., Tkachenko S. et al. Effects of Codoping With Divalent Cations on Performance of YAG:Ce,C Scintillator, *IEEE Trans. Nuclear Science*, 70, 7, 1362, 2013.
23. Bartosiewicz K. Elemental Fluctuation in Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce Crystals Imposed by Li⁺ and Mg²⁺ Co-Doping: The Impact on Defects, Luminescence, and Scintillation Properties, *Metals* **2023**, 13(2), 422
24. Dong Y., Zhou G., Jun X. et al.. Luminescence studies of Ce:YAG using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. *Materials Research Bulletin*, 41(10), 1959–1963, 2006.

25. Sidletskiy O., Gerasymov Ia., Boyaryntseva Ya. et al, Impact of Carbon Co-Doping on the Optical and Scintillation Properties of a YAG:Ce Scintillator, *Cryst. Growth Des.*, 21, 3063–3070, 2021.
26. Arjoca S. et al. Temperature dependence of Ce:YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs 2015 *Mater. Res. Express* 2 055503
27. Blahuta A. Bessière B. Viana et al. Evidence and Consequences of Ce in LYSO:Ce,Ca and LYSO:Ce,Mg Single Crystals for Medical Imaging Applications *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, VOL. 60, NO. 4, 2013.
28. Drastic Scintillation Yield Enhancement of YAG:Ce with Carbon Doping Oleg Sidletskiy,* Pavlo Arhipov, Sergii Tkachenko, Olga Zelenskaya, Sergey Vasyukov, Federico Moretti, and Christophe Dujardin *Phys. Status Solidi A* 2018, 215, 1800122
29. Zhu, J.; Sidletskiy, O.; Boyaryntseva, Y.; Grynyov, B. Structure and role of carbon-related defects in yttrium aluminum garnet. *Opt. Mater.* 2021, 111, No. 110561