

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.
Гриньов Б. В. _____
17 травня 2024 р.

Голова ЕК:
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,
Сорокін О. В. _____
21 червня 2024 р.

Петренко Оксана Юріївна

Вирощування та властивості сцинтиляційних монокристалів із загальною
формулою $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$

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
Пахомова І.М.

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

Рецензент – молодший науковий
співробітник лабораторії ІСМА, PhD
Кофанов Д.О.

Харків 2024

АНОТАЦІЯ

Петренко О.Ю. Вирощування та властивості сцинтиляційних монокристалів із загальною формулою $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$

Дипломна робота на здобуття ступеня бакалавра за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія», Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2024.

Дипломна робота присвячена вирощуванню методом Чохральського та вивченню сцинтиляційних та оптичних властивостей змішаних кристалів, зі структурою гранату.

Перший розділ роботи присвячений літературному огляду існуючої інформації про сцинтилятори, та їх застосування, а також про тверді розчини та їх аплікації у сцинтиляційному матеріалознавстві. Було виявлено, що даний напрямок має багато потенційних застосувань, серед яких, медична томографія, а також фізика високих енергій. Змішані кристали мають високий світловий вихід, що є важливим фактором для підвищення точності та просторового розділення детекторів на основі подібних сцинтиляторів.

Другий розділ присвячено опису експериментальної частини роботи. Детально описано такі етапи, як розрахунок масових складових реагентів, підготовка сировини, підготовка ростового вузла для вирощування кристалів методом Чохральського та методика підготовки зразків для вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей. Також були описані методики вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей.

У третьому розділі було викладено аналіз отриманих результатів характеристикації зразків, виготовлених з вирощених змішаних кристалів. А саме результати вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей змішаних кристалів, та їх можливе подальше застосування. Було показано, що у отриманих кристалах максимум смуги люмінесценції зсувається в

довгохвильову область за рахунок додавання Gd. Виявлено, що змішані кристали типу $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ мають більшу інтенсивність рентген люмінесценції за свої відповідні компоненти, а також пояснений вплив дефектів на спектри поглинання та люмінесценції.

Результати отримані в роботі є важливими і дозволяють зрозуміти вплив дефектів на оптичні властивості твердих розчинів на основі $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$. На основі цих результатів можна зробити висновки яким чином можна покращити властивості змішаних кристалів для їх потенційного застосування у фізиці високих енергій.

Ключові слова: сцинтилятор, монокристал, твердий розчин, змішані кристали, метод Чохральського, $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$.

SUMMARY

O. Petrenko. Growth and characterization of scintillation single crystals with the general formula $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$.

Diploma thesis for a bachelor's degree in specialty 104 “Physics and Astronomy.” - V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2024.

The thesis is devoted to the growth by Czochralski technique and the study of scintillation and optical properties of mixed crystals with a garnet structure.

The first chapter of the work is devoted to a literature review of existing information on scintillators and their applications, as well as on solid solutions and their applications in scintillation materials science. It was found that this area has many potential applications, including medical imaging and high-energy physics. Mixed crystals have a high light yield, which is an important factor for improving the accuracy and spatial resolution of detectors based on such scintillators.

The second section is devoted to the description of the experimental part of the work. The following steps are described in detail: calculation of the mass components of reagents, preparation of raw materials, preparation of a growth chamber for the crystal growths by the Czochralski technique, and the method of sample preparation for measuring optical and scintillation properties. Methods for measuring optical and scintillation properties were also described.

In the third section, we analyze the results of characterization of samples made from the grown mixed crystals. Namely, the results of measuring the optical and scintillation properties of mixed crystals and their possible further application. It has been shown that the luminescence peak in the obtained crystals is shifted to the long-wavelength region due to the addition of Gd. It was found that mixed crystals of the type $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}1\%:Ce$ have a higher X-

ray luminescence intensity than their respective components, and the effect of defects on the transmission and luminescence spectra was explained.

The results obtained in this work are important and shed light on the influence of defects on the optical properties of solid solutions based on $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$. Based on these results, it is possible to draw conclusions on how to improve the properties of mixed crystals for their potential use in high-energy physics.

Key words: scintillator, single crystal, solid solution, mixed crystals, Czochralski technique, $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	9
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1. СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ	11
1.1. Класифікація та принцип роботи сцинтиляторів.	11
1.2. Властивості сцинтиляційних детекторів та їх застосування.	13
1.3. Методи отримання сцинтиляційних монокристалів	15
1.4. Нові типи детекторів для ФВЕ	16
1.5. Пошук оптимального матеріалу для використання в ФВЕ	18
1.6. Висновки до першого розділу	20
РОЗДІЛ 2. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ	21
2.1. Вирощування методом Чохральського	21
2.1.1. Підготовка сировини для подальшого вирощування.	21
2.1.2. Процес вирощування методом Чохральського	23
2.2. Підготовка зразків.	24
2.3. Вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей	25
2.4. Вимірювання густин виготовлених зразків.	26
РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОТРИМАНИХ КРИСТАЛІВ	27
3.1. Спектри оптичного поглинання	27
3.2. Спектри люмінесценції	30
3.3. Сцинтиляційні властивості	35

3.4. Густина кристалів	36
ВИСНОВКИ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	39

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

LuYGdAG – кристали загальною формулою $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$

YAG:Ce – ітрій алюмінієвий гранат, активований церієм

BGO – германат вісмуту

LuAG:Ce – лютецій алюмінієвий гранат, активований церієм

EFG – edge define growth

μ -PD – micro pulling down

ФВЕ – Фізика високих енергій

ТСЛ – термостимульована люмінесценція

ПЕТ – позитронною емісійний томограф

КТ – катодна томографія

ФЕП – фотоелектронний помножувач

SiPMT – кремнієвий фотопомножувач

ВСТУП

Актуальною задачею є вирощування об'ємних сцинтиляторів твердих розчинів з більшою густиною для нових експериментів з фізики високих енергій.

Об'єктом дослідження є вирощування сцинтиляційних кристалів на основі $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ та дослідження їх оптичних та сцинтиляційних характеристик.

Предметом дослідження є сцинтиляційні кристали на основі $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$, вирощені методом Чохральського.

Метою дослідження є отримання та дослідження властивостей об'ємних кристалів твердих розчинів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$.

Гіпотеза дослідження полягає в тому, що за рахунок створення твердого розчину $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ можна модифікувати зонну структуру кристала таким чином, що це позитивно вплине на його сцинтиляційні властивості, а також збільшить густину за рахунок додавання тяжчих рідкоземельних оксидів.

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

Наукова новизна полягає в тому, що вперше методом Чохральського отримано об'ємні сцинтиляційні кристали складу $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$, а також визначені їх оптичні та сцинтиляційні властивості.

Встановлено, що у отриманих кристалах максимум смуги люмінесценції зсувається в довгохвильову область за рахунок додавання Gd.

Вперше встановлено, що змішані кристали типу $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ мають більшу інтенсивність рентгенівської

люмінесценції за свої відповідні компоненти, а також пояснений вплив дефектів на спектри поглинання та люмінесценції.

Практичне значення роботи полягає в створенні нових сцинтиляційних матеріалів зі збільшеною за YAG:Ce густиною.

Для сучасних, а також майбутніх детекторів іонізованих частинок на прискорювачах ФВЕ, у тому числі для Великого адронного колайдери у CERN необхідні нові типи детекторів з коротким часом загасання (>25 нс). На сьогоднішній день найбільш багатообіцяючим детектором для подібних застосувань є YAG:Ce содопований Ca та Mg.

Однак матриця YAG має відносно невелику густину – $4,6 \text{ г/см}^3$ тож для ефективної реєстрації заряджених частинок необхідно збільшувати товщину самого детектора або шукати матеріали з більшою густиною, з подібними сцинтиляційними властивостями. Саме тому тверді розчини алюмінієвих гранатів, що містять Y є найбільш привабливими для розробки для вищезгаданих застосувань.

РОЗДІЛ 1. СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ

Перший розділ присвячено літературному огляду, більш детальному ознайомленню з сцинтиляційними матеріалами, огляду на вже існуючі методи вирощування та подальшому вибору твердого розчину, що буде відповідати необхідним для використання у ФВЕ характеристикам.

1.1.Класифікація та принцип роботи сцинтиляторів.

Сцинтилятори – люмінесцентний матеріал, що виконує функцію конвертора високоенергетичного випромінювання у випромінювання світла у видимому чи близькому до видимого діапазону електромагнітного спектра. Процес сцинтиляції полягає у перетворенні енергії високоенергетичного випромінювання у фотони, які можна виявити за допомогою ФЕП або іншого фотоприймача у видимому або ближньому до видимого діапазону спектрах. Коли високоенергетичне випромінювання (наприклад, β -випромінювання) взаємодіє зі сцинтиляційним матеріалом, який зазвичай є напівпровідником чи діелектриком з забороненою зоною кілька еВ, воно вибиває велику кількість електронів з орбіт іонів. Вибиті електрони з високою енергією потім вибивають ще кілька електронів зі своїх орбіт, що згодом (приблизно за 10^{-14} секунд) [1] призводить до утворення великої кількості електронів і дірок, енергії яких відповідають зоні провідності та валентній зоні відповідно (рис. 1.1.).

Розглядаючи це детальніше, можна виділити три процеси взаємодії, які мають назву фотоелектронним поглинанням, комптоновським розсіюванням та утворенням пар. Під час фотоелектронного поглинання генерується один первинний електрон за одну подію. Саме цей електрон може почати генерувати велику кількість збуджених вторинних електронів, за допомогою кулонівського розсіювання, і ці вторинні електрони

розсіюють свою кінетичну енергію за рахунок взаємодії з решіткою або ж іншими вільними електронами поруч, що переходять із зони валентності до зони провідності. Це призводить до рекомбінації електронів з дірками та народженням фотонів.

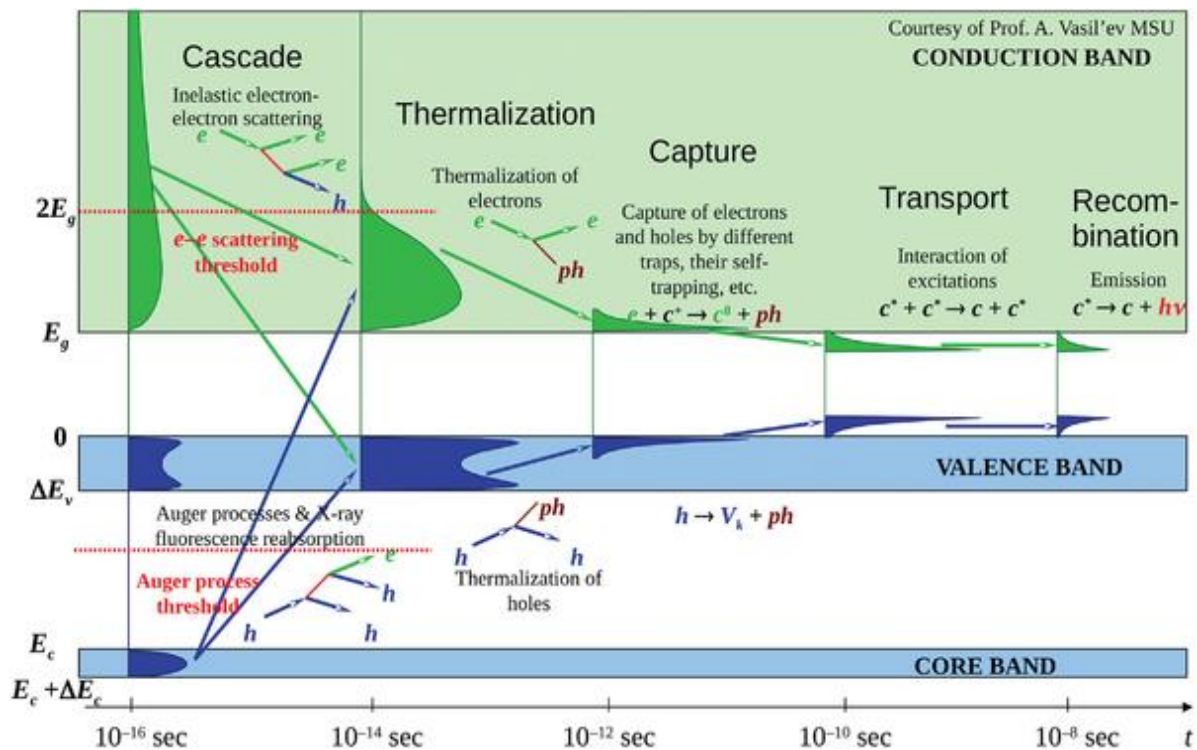


Рисунок 1.1. Зонна картина релаксації електронних збуджень у діелектриках [2]

Для електронно-діркових пар що виникають у зоні провідності та валентній зоні є два основні шляхи рекомбінації - один пов'язаний з рекомбінацією на дефектах кристалічної ґратки, другий зі збудженням центра активації. Центри активації – це штучні дефекти кристалічної ґратки, які спеціально вводять до сцинтилятора задля збільшення ефективності збору електронно-діркових пар. Саме тому, в активованих сцинтиляційних матеріалах важливо, щоб вторинні електрони досягали центрів люмінесценції.

1.2. Властивості сцинтиляційних детекторів та їх застосування.

Сцинтиляційні матеріали, як детектори іонізуючих частинок, широко використовуються в медичній томографії, експериментах з фізики високих енергій, геофізичних дослідженнях свердловин та системах безпеки. Ідеальний сцинтилятор повинен бути щільним, прозорим в районі смуги своєї люмінесценції (тож більшість сцинтиляторів є діелектриками із шириною забороненої зони у декілька еВ); радіаційно-стійким, володіти швидким часом загасання люмінесценції та високим світловим виходом (тобто високою ефективністю перетворення енергії падаючого випромінювання в сцинтиляційні фотони).

Світловий вихід кристалу також залежить від кількості пасток носіїв заряду в ньому оскільки вони захоплюють на собі носії заряду зменшуючи кількість електронно-діркових пар, що можуть рекомбінувати на центрі люмінесценції. В оксидних системах основним типом дефектів, як правило, є кисневі вакансії [3]. Вони формуються при вирощуванні і відпалі кристалу в певній атмосфері. Яскравим прикладом є кристали оксиортосилікатів [4], де наявність глибоких пасток, що формуються на кисневих вакансіях, зменшує світловий вихід на користь повільних компонент люмінесценції (післясвітіння). Концентрацію кисневих вакансій можна оцінити за високотемпературними піками ТСЛ.

Додатковими вимогами до сцинтиляторів є висока прозорість по відношенню до власної люмінесценції задля уникнення реабсорбції випромінюваного світла. Однак, оскільки реальні сцинтилятори не можуть вмістити всі ці переваги одночасно, слід шукати компромісний матеріал з акцентом на властивості, що відповідають певному застосуванню.

З точки зору типів детекторів, відомо два види методології детектування: лічильного та інтегрованого типу. В лічильних детекторах, оскільки кожен сигнал випромінювання обробляється подія за подією. Тому

в даному випадку, важливим параметром є швидкі часові характеристики (час розгорання люмінесценції, час загасання люмінесценції), на відміну від іншого типу детектора, вбудованого, котрий спостерігає подію впродовж кількох мілісекунд, через що для них швидкий відгук не є обов'язковою умовою.

Сцинтилятори можуть застосовуватись для обох типів детекторів, в той час як люмінофори можуть мати застосування лише для детекторів інтегрованого типу з доволі великим часом інтеграції.

Існують дві найрозповсюджені групи сцинтиляторів – галоїдні та оксидні. У цій роботі зроблено акцент саме на оксидні сцинтилятори, оскільки галоїдні сцинтилятори, що відповідають вимогам майбутніх детекторів ФВЕ у більшості є гігроскопічними, що унеможлиблює їх використання для подібних застосувань.

Сцинтиляційні властивості, необхідні для практичних детекторів, залежать від області застосування. Найбільш розповсюдженими, де є необхідність використання таких детекторів, є медична візуалізація (ПЕТ, рентгенівська КТ,) та ФВЕ. Типова конструкція сцинтиляційного детектора зображена на рисунку 1.2. Сцинтилятор з'єднано з фотоприймачем, таким як фотопомножувач (PMT) і Si-фотодіод (Si-PM), котрі виконують функцію перетворення сцинтиляційного фотону в електрони за рахунок фотоефекту. Електронні вихідні сигнали зазвичай подаються в підсилювач, багатоканальний аналізатор та комп'ютер для аналізу висоти імпульсу.

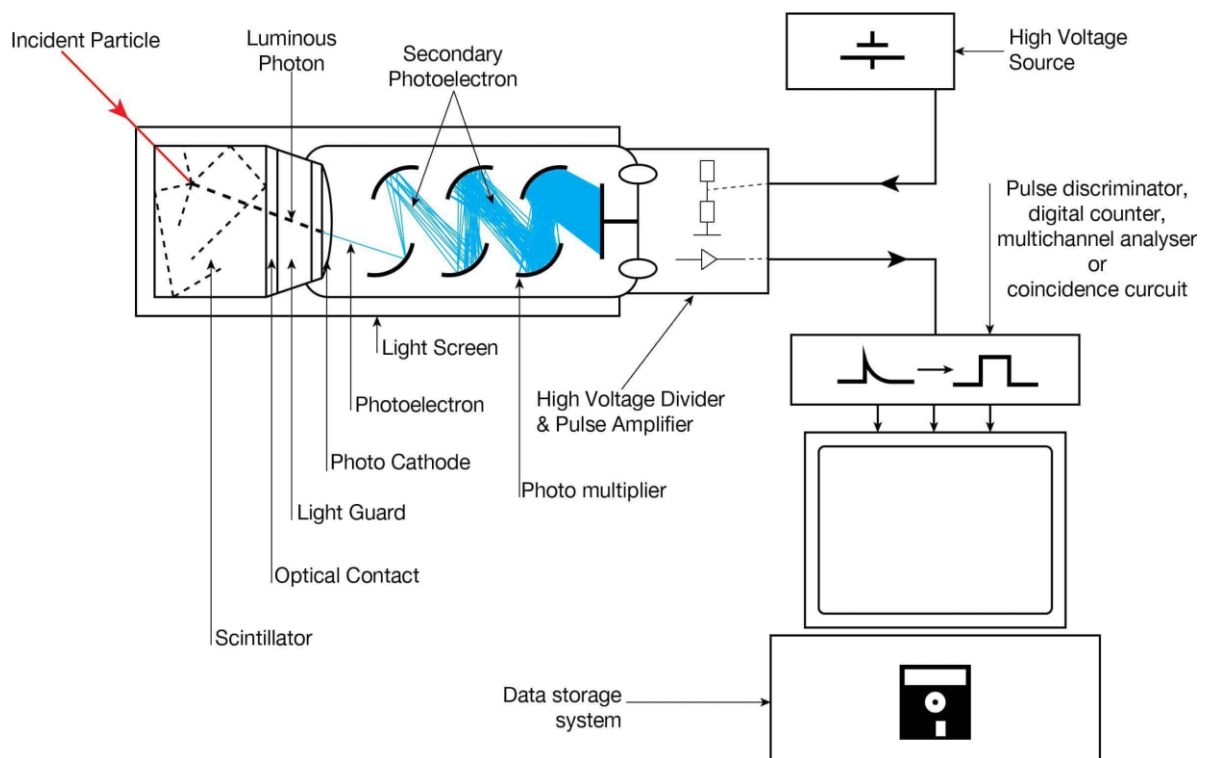


Рисунок 1.2. Схематично зображення детектору на основі сцинтиляційного матеріалу [5]

1.3. Методи отримання сцинтиляційних монокристалів

Сцинтиляційні монокристали можна отримувати багатьма методами, в залежності від необхідного розміру кристалу, його форми, температури його плавлення, складу і т.п. Умовно їх можна поділити на 2 групи: методи вирощування з використанням формоутворювача та без [6]. До першої групи, як найрозповсюдженіші, можна віднести EFG (Степанова) та μ -PD. В обох методах витягування кристалу відбувається за рахунок підйому / опусканню розплаву по капілярам у формоутворювачі та забезпечення таким чином постійного його надходження до фронту кристалізації. Форму отриманого кристалу можна контролювати за рахунок зміни форми поверхні формоутворювача. Методи відрізняються тим, що у методі EFG кристал знаходиться над тиглем та формоутворювачем, у той час як у методі μ -PD – під. Основним плюсом цих методів є можливість отримувати кристалічні волокна – довгі (більше 5 см) кристали діаметром декілька

міліметрів. Можливість відразу вирощувати кристали заданої форми є великим плюсом адже вони не потребують додаткової обробки.

До другого типу відносяться методи Чохральського, Кіропулуса, Вернеля, Бріджмена-Стокбаргера та інші. За допомогою таких методів можна отримувати об'ємні кристали набагато більшою вагою ніж методами які використовують формоутворювач. Також варто зазначити, що волокна можна вирізати також із об'ємних кристалів. Не дивлячись на те, що для цього кристал треба додатково обробляти, вирізані з об'ємних кристалів волокна мають кращу якість, за рахунок зменшення впливу поверхневих дефектів на прозорість волокна.

1.4. Нові типи детекторів для ФВЕ

Зі збільшенням потужності прискорювачів частинок (наприклад до енергії зіткнення протонів до 14 TeV у CERN [7]) сцинтиляційні детектори, що використовуються, стали менш ефективним, і не мають можливості ефективно реєструвати необхідну кількість подій. Так був запропонований ряд експериментальних детекторів, таких, як в [8]. Концепція цього детектору полягає в тому, щоб структурувати стандартний блок детектора (піксель), що досі використовується в існуючих детекторах, таким чином, щоб отримувати більше інформації, з однакової енергії. В калориметрі розміри зазвичай становлять 1 радіус Мольєра в бічному напрямку та 25 довжин випромінювання в поздовжньому напрямку. За допомогою запропонованого підходу можна уявити собі детекторні блоки, виготовлені зі «стволів кабелів», побудованих з кристалічних волокон. Для побудови цих кабелів можуть бути обрані різні сцинтилятори, що мають різну довжину хвилі випромінювання, різний світловий вихід та час згасання, так щоб реєстрація світла здійснюється залежно від точки випромінювання.

Один фотоприймач може розшифрувати цей складний сигнал і отримати набагато повнішу інформацію про процес прийняття «душу»

частинок. Для високоенергетичних калориметрів можуть бути обрані матеріали з різним коефіцієнтом пропускання УФ-випромінювання таким чином, щоб можна було визначити частину Черенковського випромінювання в світлі, що детектується. Інший підхід полягає у виборі сцинтиляційних матеріалів, що активуються, замість сцинтиляторів, на дефектній люмінесценції.

Слід зазначити, що, незважаючи на монокристалічну форму, волокна досить гнучкі, тож їх можна було збирати і скручувати, наприклад у кабелі, щоб уникнути прямих проміжків, вирівняних по траєкторії частинок. Точну кількість та розподіл різних типів волокон (Черенковських, сцинтиляційних, нейтронно-чутливих), а також їх діаметр буде оптимізовано методом Монте-Карло. На кінцях кожного метаблоку дифракційна оптична пластина, зроблена таким чином, щоб відповідати структурі кабелю, концентруватиме світло, що походить від усіх волокон одного типу на лавинний фотодіод або SiPMT (рисунок 1.4.).

Останні розробки в галузі нанотехнологій дозволили досягти значного прогресу в розробці та виробництві таких систем, також званих MOEMS [9].

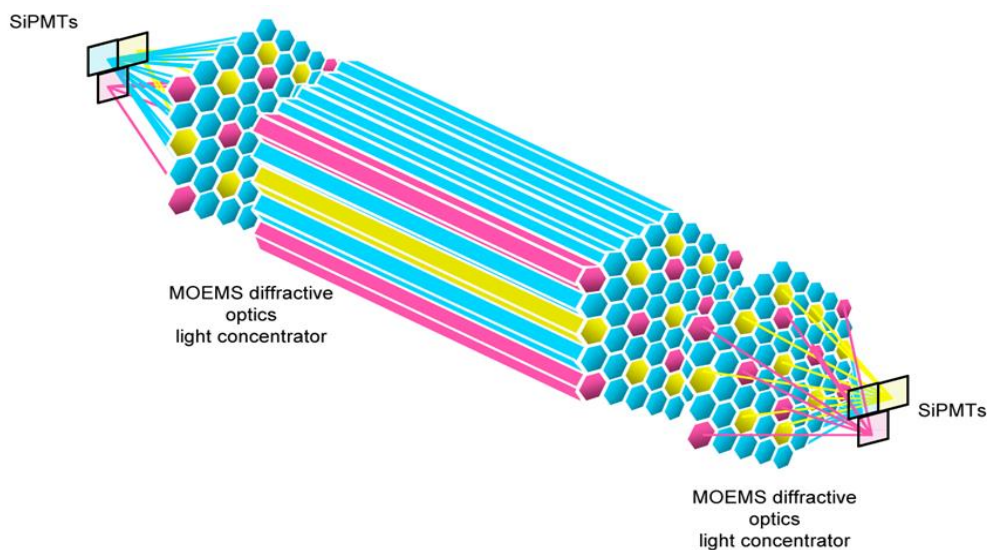


Рисунок 1.4. Схема детектору що складається з великої кількості волокон.

Наразі вже були сконструйовані перші експериментальні прототипи детекторів засновані на вищеописаній концепції [10] на основі волокон LuAG та LuAG:Ce. Він показав достойні результати, однак основним лімітуючим фактором реєстрації більшої кількості подій став відносно довгий час загасання церію у матриці LuAG.

1.5. Пошук оптимального матеріалу для використання в ФВЕ

Останнім часом в розробці нових сцинтиляційних матеріалів з більш високим світловим виходом все більшу роль почали відігравати саме змішані кристали (тверді розчини). В останнє десятиліття була розроблена серія високоефективних сцинтиляторів зі світловим виходом в діапазоні 50 000 -100 000 фот/MeV [11] та енергетичним дозволом до 2% при збудженні γ -променями з енергією 662 кеВ.

Донедавна такі параметри були недосяжні, і як еталонний сцинтилятор розглядався NaI:Tl з енергетичним дозволом 6–7% та світловим виходом 45 000 фотонів/MeV. Слід зазначити, що величини поліпшення світлового виходу для змішаних кристалів, зазвичай, не підпорядковуються закону Вегарда. Закон Вегарда є наближеним емпіричним правилом, згідно з яким існує лінійна залежність між постійними кристалічними ґратками, щільністю, шириною забороненої зони змішаного кристала і концентраціями складових компонентів. Після виявленої кореляцією між підвищенням світлового виходу і відношенням розмірів заміщених атомів, була відкрита низка твердих розчинів з покращеними сцинтиляційним властивостями.

Аналіз світлового виходу та фізичних параметрів компонентів у змішаному сцинтиляторі в роботі [12] виявив дві основні ознаки систем, в яких очікується підвищення світлового виходу:

1. Різниця іонних радіусів в атомах заміщення повинна становити 5–15% (краще 10–15%). У межах цього діапазону забезпечується стабільна розчинність у твердому розчині, при цьому утворюючи домени певного розміру. Такі домени обмежують стохастичну рекомбінацію електронів та дірок забезпечуючи більш високу ефективність сцинтиляції.

2. Кращим є велике значення між забороненими зонами компонентів. По-перше, великі заборонені зони дозволяють регулювати розташування енергетичних рівнів активатора і пастки в забороненій зоні шляхом заміщення катіонів. По-друге, велика заборонена зона збільшує величину просторових модуляцій ребер забороненої зони на межах доменів, збагачених різними атомами заміщення.

Велика різниця в електронегативності атомів заміщення також сприятлива, оскільки вона знижує розчинність компонентів та сприяє кластеризації.

1.6. Висновки до першого розділу

Виходячи зі зробленого літературного огляду та аналізу існуючих сцинтиляторів, було вирішено виростити серію кристалів твердих розчинів. Вони є перспективним об'єктом для вивчення, бо останні тенденції у розвитку медичної томографії та фізиці високої енергії потребують монокристалів із вищими показниками світлового виходу і коротшого часу загасання.

У якості твердого розчину було обрано кристали зі структурою гранату на основі $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:Ce$. Саме такі рідкоземельні оксиди (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3) були вибрані в якості компонентів, оскільки раніше відповідні тверді розчини з них вже були вирощені та досліджені в нашій лабораторії [13]. У якості активатора був використаний церій в масовій частці 1 ат. %. Саме така концентрація була вибрана оскільки

раніше [14 ,15] було доведено, що при концентрації активатору у 1 ат. % світловий вихід в матрицях YAG та LuAG є найвищим.

Для пошуку оптимальної концентрації компонентів було вирішено виростити наступний ряд твердих розчинів із різною концентрацією відповідних оксидів: $(Y_{0,2}Lu_{0,4}Gd_{0,4})_3Al_5O_{12}:1\% Ce$, $(Y_{0,4}Lu_{0,3}Gd_{0,3})_3Al_5O_{12}:1\% Ce$, $(Y_{0,6}Lu_{0,2}Gd_{0,2})_3Al_5O_{12}:1\% Ce$, $(Y_{0,8}Lu_{0,1}Gd_{0,1})_3Al_5O_{12}:1\% Ce$. Для простоти сприйняття в подальшому ці кристали будуть називатися (0,2Y0,4Gd0,4Lu)AG; 0,4Y0,3Gd0,3Lu)AG; (0,6Y0,2Gd0,2Lu)AG; (0,8Y0,1Gd0,1Lu)AG відповідно.

РОЗДІЛ 2. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

У другому розділі будуть детально розглянуті обладнання та методики з поетапної підготовки сировини, вирощування монокристалів, їх обробка та підготовка експериментальних зразків. Також буде описана методика подальшого вивчення та аналізу оптичних та сцинтиляційних властивостей, а також методики проведення такого аналізу.

2.1. Вирощування методом Чохральського

Методом отримання монокристалів твердих розчинів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}$ було вибрано метод Чохральського оскільки вже є розроблена технологія отримання об'ємних кристалів рідкоземельних алюмінатів з дешевих W тиглів [16]. Для запобігання взаємодії кисню з матеріалом тиглю у якості атмосфери використовувався Ar. Залишки кисню в камері, та кисень, що випаровується при дисоціації з поверхні розплаву одразу взаємодіє з вуглецем в атмосфері, що з'являється внаслідок нагрівання вуглецевою теплоізоляції, утворюючи CO. Таким чином у камері під час вирощування створюється відновлювальна атмосфера.

2.1.1. Підготовка сировини для подальшого вирощування.

Першим етапом роботи з вирощування кристалів твердих розчинів було спікання порошкової сировини. Для кожного із монокристалів було використано оксиди рідкоземельних металів, а саме Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Gd_2O_3 (99,999%) в необхідних пропорціях. Оксид алюмінію було взято у вигляді завчасно вирощеного сапфіру. Церій був використаний із вже вирощених уламків монокристалу $CeAlO_3$.

Кожен із оксидів було порційно розділено по 25 г та виміряно лабораторними вагами для подальшого розміщення у формі для

пресування. Ваги було використано з похибкою вимірювання $\pm 0,001$ г та допустимим значенням для зважування до 1 000 г.

У пресувальну форму до сировини було додано дистильовану воду для покращення механічних властивостей таблеток. Тиск в гідравлічному пресі був в межах 100 Бар, час пресування до 3 хвилин. Таблетки після пророблених маніпуляцій мали діаметр 45 мм, згідно розмірів пресувальної форма, та висоту до 10 мм (рис 2.1).

Після цього спресовані таблетки просушувались впродовж 24 годин задля випаровування із них зайвої рідини на резистивній плиті при температурі 80 °C.

Потім висушені таблетки спікались в ростовій установці “Оксид-1” (рис 2.1). Спікання таблеток зменшує їх розмір і відповідно збільшує густину. Це зменшує кількість наплавлень тигля до початку вирощування, що збільшує його ресурс. Таблетки були поміщені на вольфрамову підставку у нагрівачі, що знаходиться у ростовій камері. Таблетки спікались впродовж чотирьох годин при температурі 1400 °C.



Рисунок 2.1. Установка для вирощування монокристалів “Оксид-1”.

2.1.2. Процес вирощування методом Чохральського

Спечені таблетки разом з уламками сапфіру та CeAlO_3 завантажувались до тиглю у відповідних пропорціях. Для вирощування були використані вольфрамові тиглі з вуглецевою теплоізоляцією. У якості атмосфери було використано Ar.

Температура тиглю поступово збільшувалась до моменту розплавлення сировини, після чого відбувався процес затравлення. Оскільки використання класичної монокристалічної затравки було небезпечним у якості затравки було використано пристрій для затравлення [17], котрий обертався зі швидкістю 6 об/хв.

Після того, як сировина була повністю розплавлена, затравка опускалась до моменту торкання поверхні розплаву. Температура поступово зменшувалась до моменту початку розрощування верхньої частини кристалу. Пристрій піднімався та відбувалось безпосереднє вирощування циліндричної частини монокристалу.

Коли кристал набрав необхідну масу відбувався процес його відриву від розплаву. Після цього температура в камері поступово зменшилась до кімнатної температури впродовж восьми годин. У середньому процес вирощування 6-сантиметрового монокристалу відбувався впродовж 40-50 годин.

2.2. Підготовка зразків.

Вирощені монокристали (рис 2.3.) поміщались на столі для подальшого розрізання, котрі закріплювали за допомогою смоли. Далі кристали розміщувались на платформі на нитяний пили (рис 2.4.). Зразки вирізалися з верхньої частини кристалу на однаковій відстані від місця затравлення, задля запобігання впливу нерівномірного розподілу активатору вздовж осі вирощування кристалу. Товщина дисків була 2,2 мм, з урахуванням можливих втрат при подальшому процесі шліфування.

Диски без наявних зовнішніх дефектів повторно розрізали на квадрати розміром 5x5x2 мм³.

Отриманні зразки були спочатку відшліфовані, а далі відполіровані. Даний етап було зроблено задля того, щоб під час вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей зразків, не було втрат на розсіювання світла.



Рисунок 2.3. Вирощені кристали твердих розчинів (зліва на право):
 $(0,2Y_{0,4}Gd_{0,4}Lu)AG$; $0,4Y_{0,3}Gd_{0,3}Lu)AG$; $(0,6Y_{0,2}Gd_{0,2}Lu)AG$;
 $(0,8Y_{0,1}Gd_{0,1}Lu)AG$.



Рисунок 2.4. Нитяна пила для порізки зразків.

2.3. Вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей

Світловий вихід вимірювали під час опромінення γ -джерелом ^{137}Cs енергією 662 KeV. ФЕП R1307 Hamamatsu працював на 800-960 В і HV з лінійним динодним дільником напруги для реєстрації параметрів зразка. Для визначення абсолютного світлового виходу зразок порівнювали з вирощеним в ІСМА еталоном BGO зі світловим виходом 8600 фотонів/MeV,.

Спектри оптичного поглинання знімали в спектральному діапазоні 200-1100 за допомогою спектрофотометру Specord 200 (Analytik Jena, США). Спектри збудження фотолюмінесценції реєстрували на спектрофлуориметрі 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

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

2.4. Вимірювання густин виготовлених зразків.

Вимірювання густин зразків відбувалось за стандартним методом знаходження густин для твердих тіл. Штангенциркулем було прямим шляхом багаторазово виміряно лінійні розміри готових зразків, що раніше були виготовлені (методику виконання описано в пункті 2.2.), та усереднено значення.

Масу зразків було так само багаторазово виміряно на вагах, згаданих в пункті 2.1, та усереднено значення.

Похибку вимірювань вважаємо в межах стандартного відхилення та такою, що на результат не впливає.

РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОТРИМАНИХ КРИСТАЛІВ

Третій розділ присвячено аналізу отриманих результатів вимірювання оптичних та сцинтиляційних властивостей зразків вирізаних із вирощених кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$.

3.1. Спектри оптичного поглинання

Спектри оптичного поглинання зразків $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ представлені на рисунку 3.1. На ньому можна побачити дві смуги поглинання, які відповідають переходам 4f-5d в Ce^{3+} у 340 нм і 460 нм. Позиція цих максимумів ідентичні позиціям піків поглинання Ce^{3+} у матриці YAG [18] навіть у зразку з 20 % оксиду ітрію. Це може сказати про те, що матриця отриманих змішаних кристалів є подібною до матриці YAG і пояснювати подібності у їх оптичних властивостях. Підтвердженням цього може слугувати те, що середній іонний радіус Lu^{3+} (0.977Å) та Gd^{3+} (1.053Å) дорівнює 1,015Å, що майже дорівнює іонному радіусу Y^{3+} (1.019Å) (dodecahетron site) [19, 20]. Різкий провал поглинання у 470 нм пояснюється переключенням лампи спектрофотометра і є апаратним артефактом.

Дві смуги поглинання у 370 нм та 250 нм відповідають поглинанню F-центрів, подібно до YAG:Ce,C [21]. Такі центри забарвлення є типовими для подібних гранатів і виникають внаслідок захоплення електронну кисневою вакансією через вирощування у відновлювальній атмосфері. Зазвичай вони негативно впливають на сцинтиляційні властивості кристалів, оскільки можуть захоплювати на собі носії зарядів, зменшуючи таким чином світловий вихід.

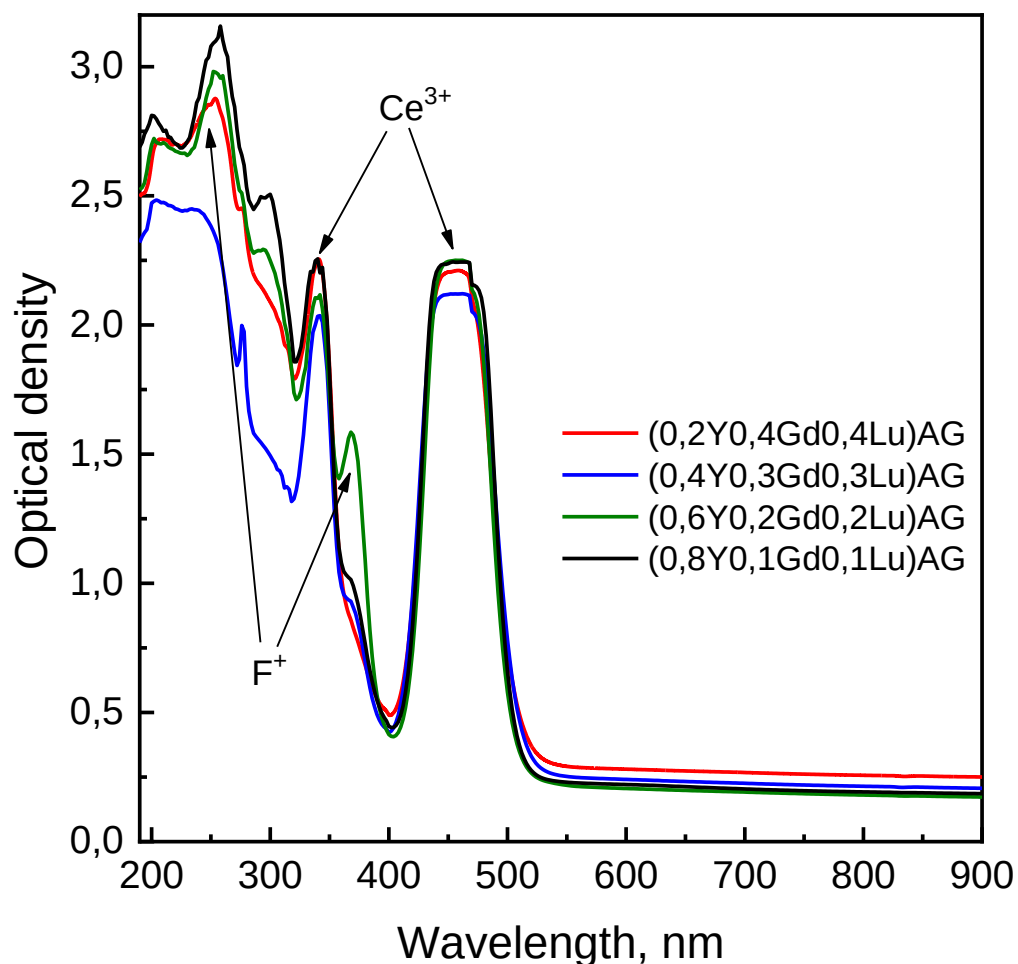


Рисунок 3.1. Спектри оптичного поглинання кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ з різною концентрацією компонентів.

Окремо треба відмітити посилення смуги поглинання о 370 нм зразку $(Y_{0,6}Lu_{0,2}Gd_{0,2})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$. Таке збільшення інтенсивності поглинання пов'язано з більшою кількістю F-центрів у кристалі.

На жаль смугу поглинання у 250 нм комплексу із переносом заряду $Ce^{4+}-O^{2-}$ характерну для Ce-активованих гранатів вирощених у CO+Ar атмосфері [22] неможливо виділити у зв'язку з її перекриття з смугами поглинання F-центрів. Подальша термічна обробка у окислювальній атмосфері може призвести до послаблення інтенсивності поглинання

дефектних центрів, а також призвести до переходу деякою кількості Ce^{3+} у 4-валентний стан.

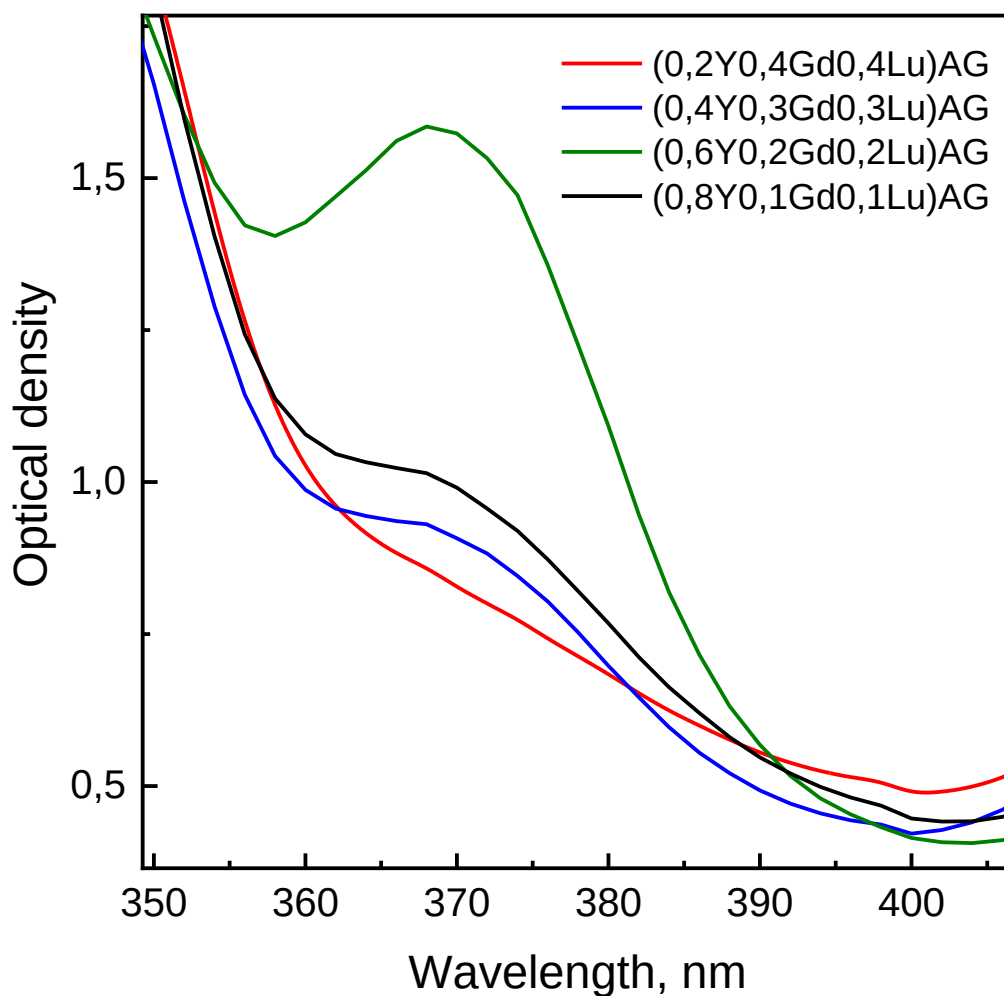


Рисунок 3.2. Максимум поглинання F^+ центрів кристалів $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Lu}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}$ з різною концентрацією компонентів.

Максимуми, що можна побачити в області 277 нм та 300 нм, приписуються внутрішньоконфігураційним переходам $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$, $^6\text{P}_j$ іонів Gd^{3+} [23]. Це підтверджується збільшенням інтенсивності максимуму при 277 нм у зразках з більшою кількістю гадолінію (рисунок 3.3)

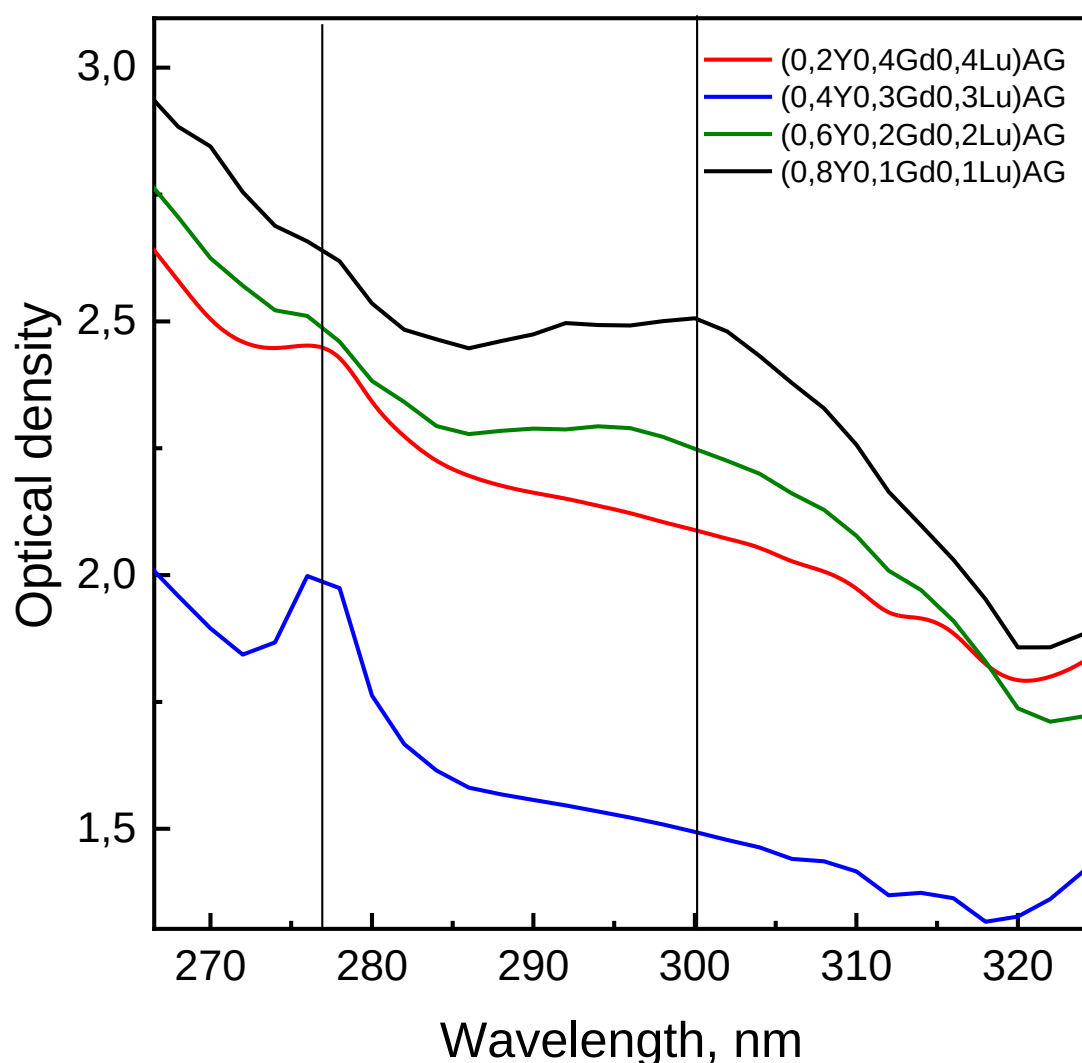


Рисунок 3.3. Максимум поглинання дефектів пов'язаних з внутрішньоконфігураційними переходами в Gd^{3+} .

3.2. Спектри люмінесценції

На рисунках 3.4 та 3.5 представлені спектри збудження та люмінесценції кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\% Ce$. Спектр збудження люмінесценції Ce^{3+} характеризується чотирма смугами описаними вище: двома смугами у 360 нм і 460 нм Ce^{3+} , смугою у 250 нм пов'язаною з поглинанням Ce^{4+} , а також характерним різким максимумом у 275 нм пов'язаними з внутрішньоконфігураційними переходами в Gd^{3+} , а

також. те, що вищезгадана смуга поглинання пов'язана з Gd підтверджується збільшенням інтенсивності люмінесценції у 560 нм при збудженні світлом довжиною хвилі 275 нм зі збільшенням концентрації Gd. Спектр дефектної люмінесценції у 400 нм F-центрів характеризується всього однією смугою 370 нм.

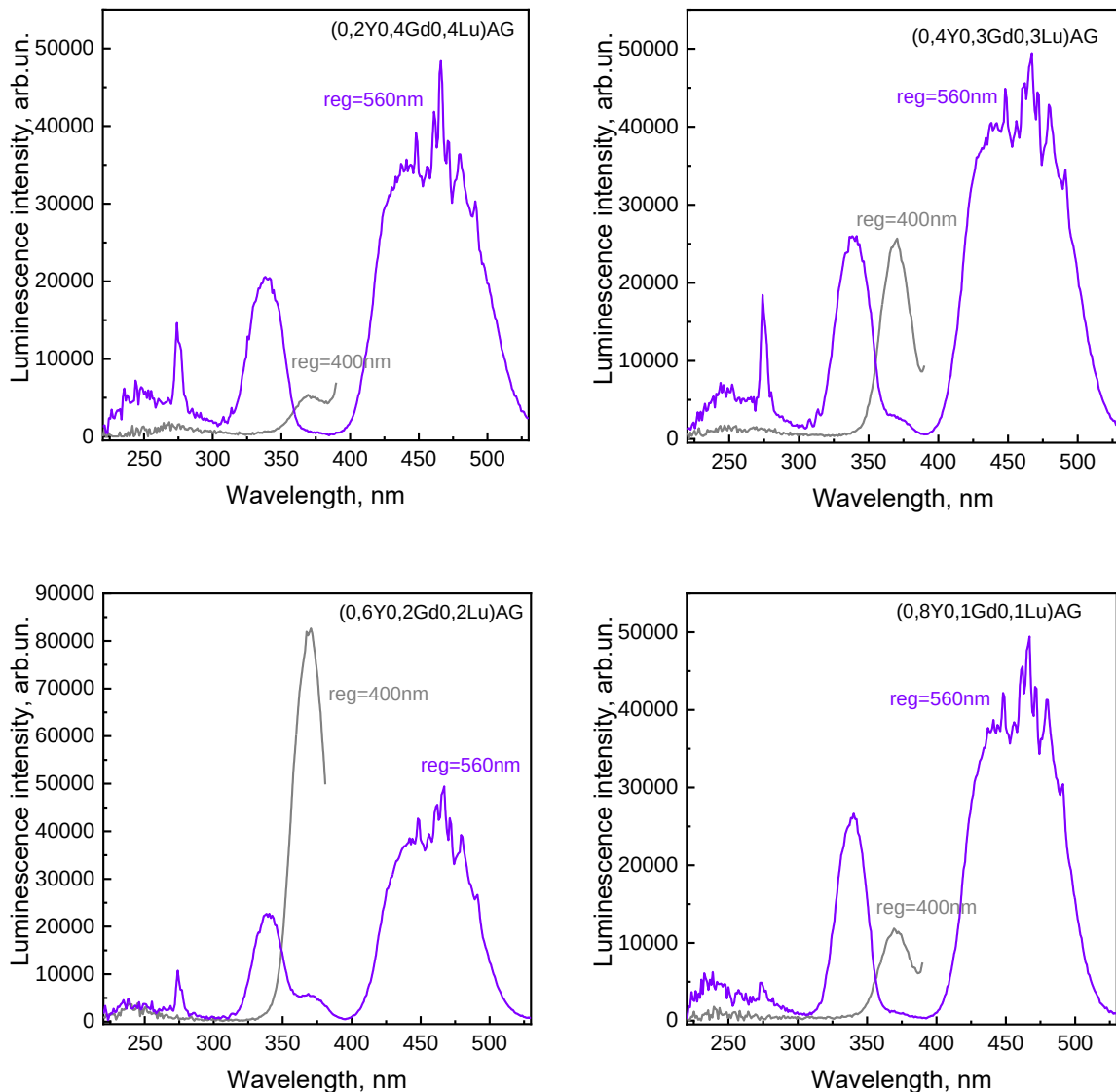


Рисунок 3.4. Спектри збудження люмінесценції кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ з різною концентрацією компонентів.

Варто зазначити, що інтенсивність максимуму дефектної люмінесценції у

400 нм зразку $(Y_{0,6}Lu_{0,2}Gd_{0,2})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ набагато більша за всі інші зразки і навіть за інтенсивність люмінесценції Ce^{3+} . Це ще раз підтверджує велику кількість центрів забарвлення типу F^+ у цьому кристалі.

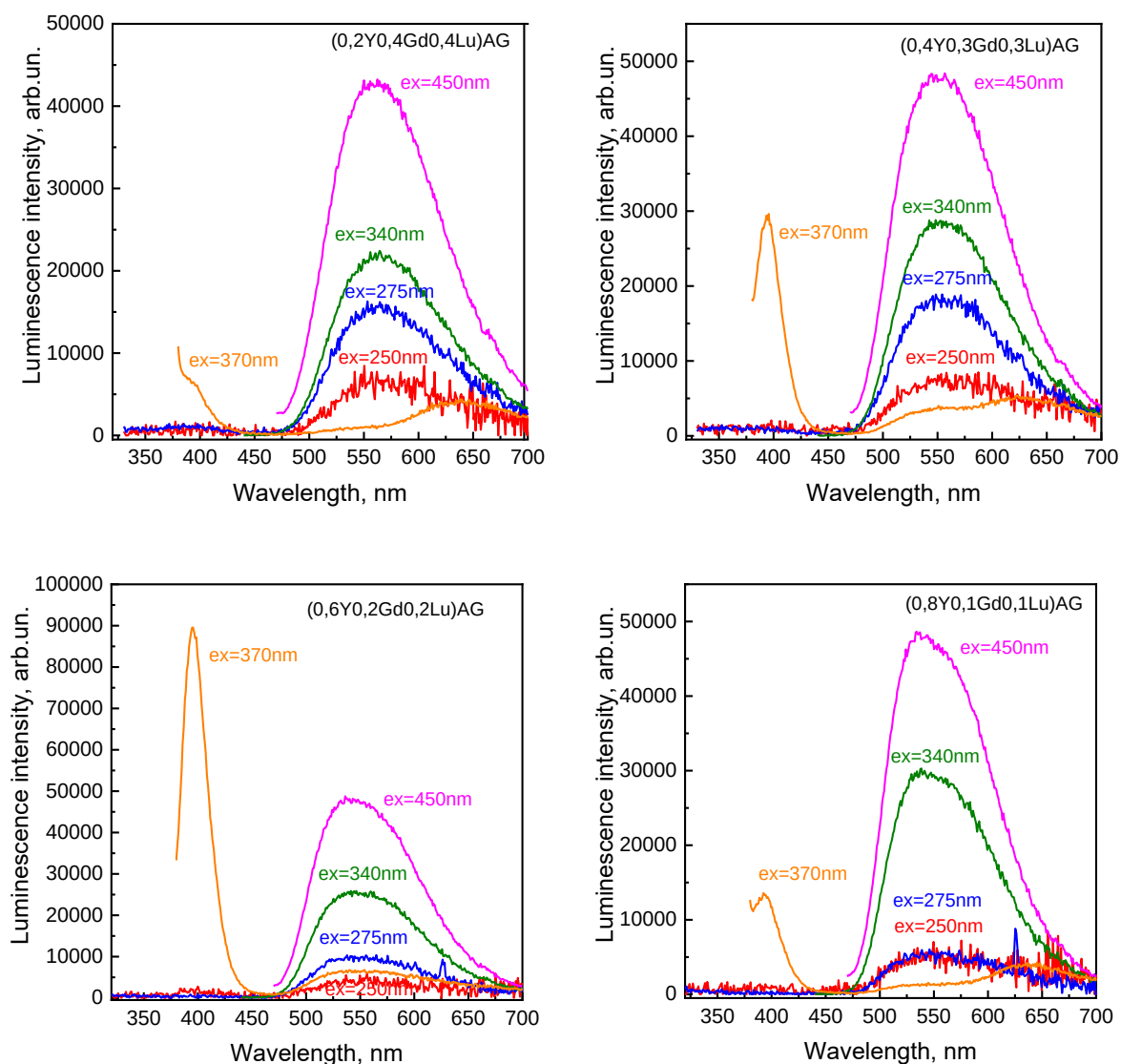


Рисунок 3.5. Спектри люмінесценції кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ з різною концентрацією компонентів.

На рисунку 3.6 можна побачити спектр рентгенівської люмінесценції кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$. Зразки $(Y_{0,6}Lu_{0,2}Gd_{0,2})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ та $(Y_{0,4}Lu_{0,3}Gd_{0,3})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ мають більшу інтенсивність люмінесценції за зразки з меншою чи більшою

концентрацією Y тож можна зробити припущення, що подібний твердий розчин відноситься до другої групи змішаних кристалів класифікації представлений у [24]. Однак однозначно визначити це буде можливо лише після термічної обробки та вимірювання світлового виходу.

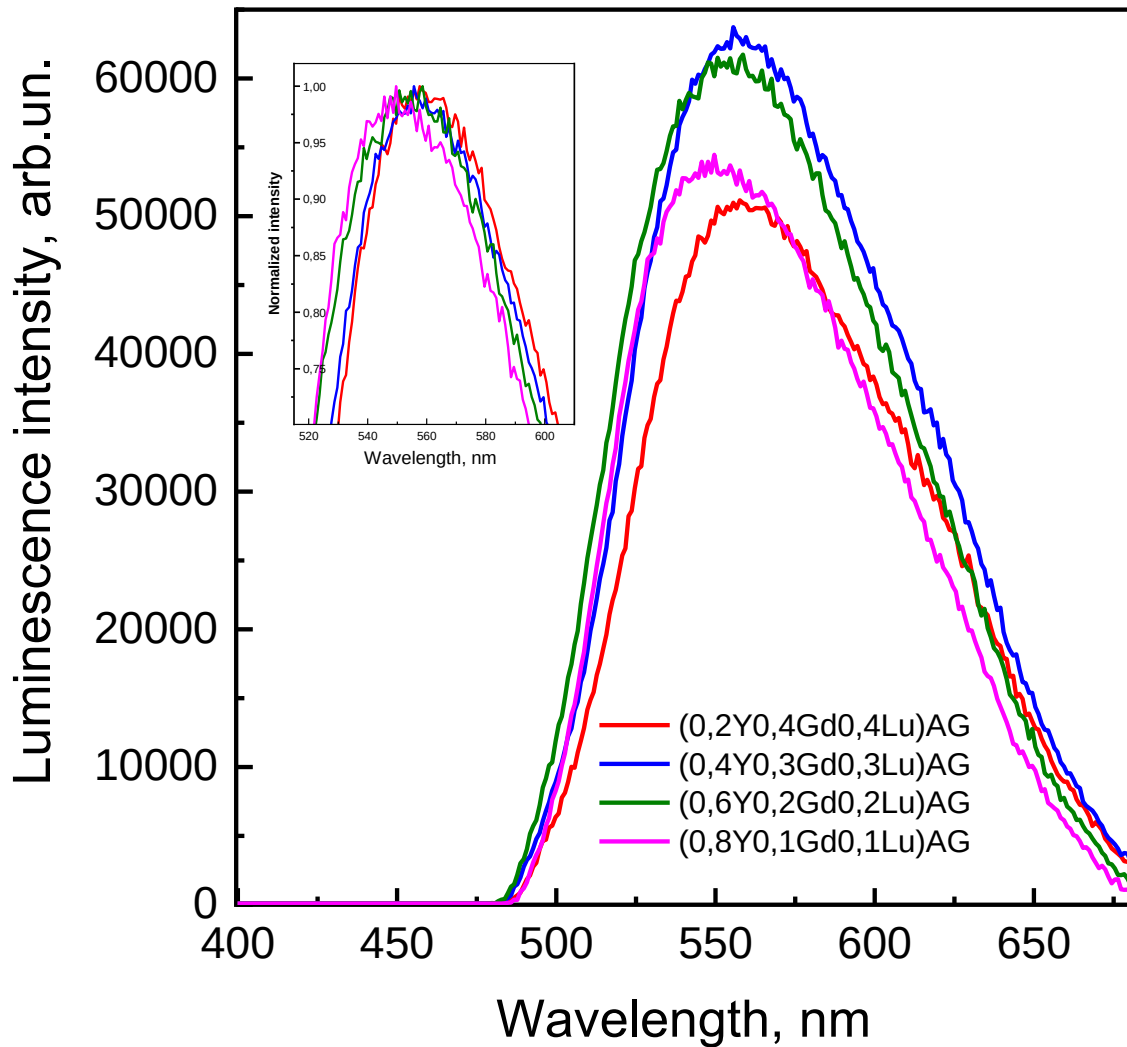


Рисунок 3.6. Спектри рентген люмінесценції кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ з різною концентрацією компонентів.

Максимум люмінесценції Ce^{3+} у 560 нм зміщений в довгохвильову сторону відносно YAG (540 нм) чи LuAG (широка смуга з піком 520 нм). Подібний зсув також відбувається зі збільшенням концентрації Gd в

матриці $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce$ [25]. Не дивлячись на те, що в минулих роботах [26] збільшення концентрації Lu в змішаних кристалах $(Lu_xY_{1-x})Al_5O_{12}:Ce$ призводить до зсуву люмінесценції у короткохвильову область, у даній роботі спостерігається протилежний ефект, з чого можна зробити висновок, що іони Gd мають більший вплив на розчеплення енергетичних рівнів Ce^{3+} ніж іони Lu.

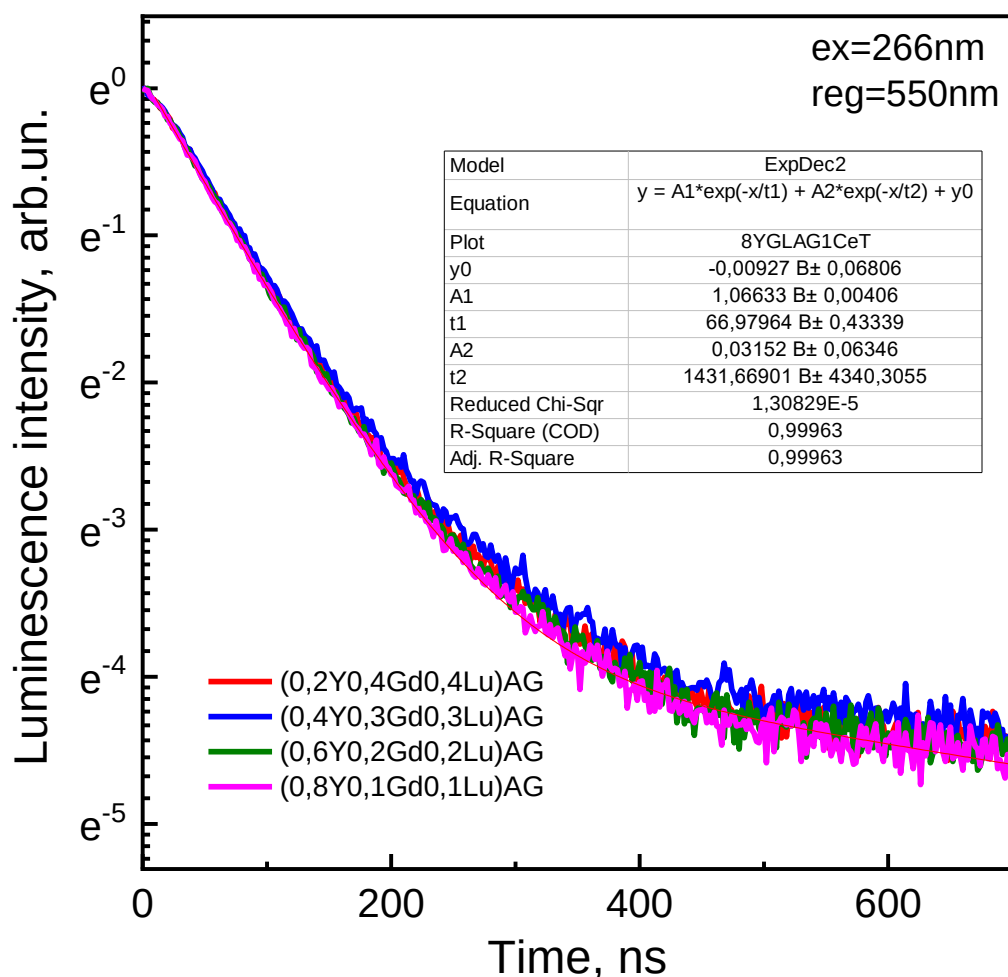


Рисунок 3.7. Криві загасання люмінесценції кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$ з різною концентрацією компонентів.

На рисунку 3.7. представлені криві загасання люмінесценції отриманих зразків кристалів при збудженні їх довжиною хвилі 266 нм. Час

загасання усіх зразків майже однаковий – швидка компонента у 67 нс із вкладом 97 % та довга компонента з часом 1,4 мс (3%).

3.3. Сцинтиляційні властивості

На рисунку 3.8. зображені амплітудні спектри вирощених кристалів LuYGdAG:Ce у порівнянні з BGO при збудженні енергією 661 KeV від джерела Cs^{137} . Аналізуючи амплітудні спектри отриманих зразків було пораховано, що зразок $(\text{Y}_{0,8}\text{Lu}_{0,1}\text{Gd}_{0,1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\% \text{Ce}$ володіє найкращим світловим виходом у 7000 фотонів/MeV (таблиця 3.1.). Враховуючи, що кристали не були відпалені (тобто, що в кристалах присутня велика кількість центрів забарвлення, що конкурують з центрами люмінесценції за носії зарядів) показники світлового виходу наближаються до показників світлового виходу невідпаленого YAG:Ce [28].

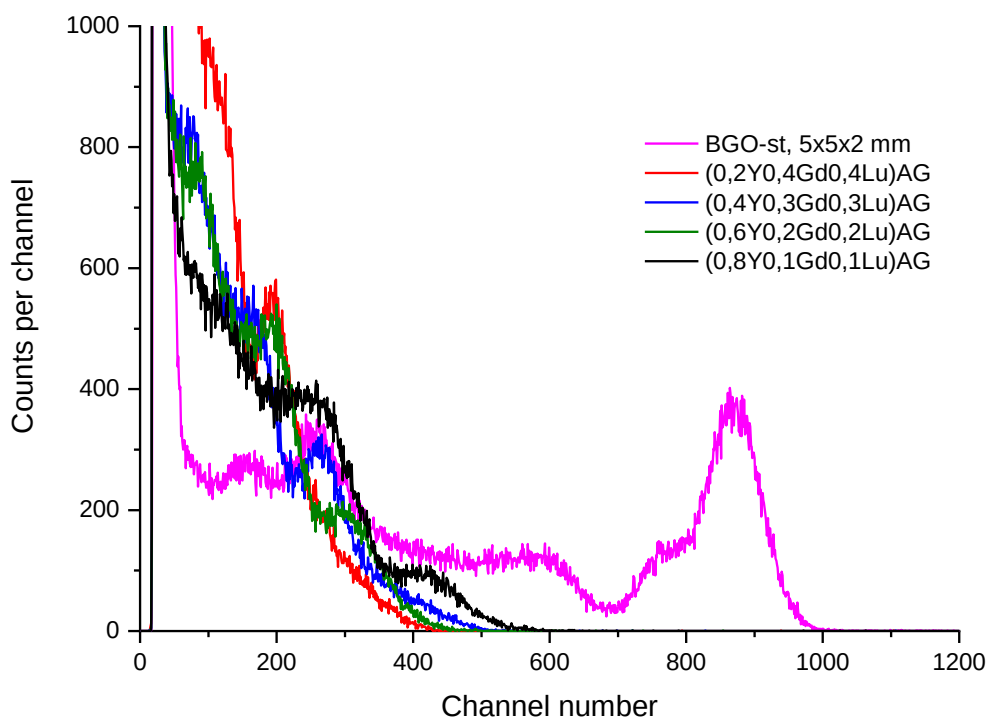


Рисунок 3.8. Амплітудні спектри кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%$ Ce та BGO.

Термічна обробка у кисневій атмосфері значно покращує світловий вихід гранатів вирощених у відновлювальній атмосфері, інколи більше ніж в 3 рази, тож у продовженні цієї роботи буде вивчено вплив термічної обробки на оптичні та сцинтиляційні властивості кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%$ Ce.

Таблиця 3.1. Сцинтиляційні властивості кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%$ Ce.

Сцинтилятор	Розмір	Відносний світловий вихід		Абс. св. вихід,
	мм	Канал	Відношення до BGO, %	фотон/MeV
BGO - еталон	5x5x2	876	100,0	8600
(0,2Y0,4Gd0,4Lu)AG	5x5x2	199	22,7	3300
(0,4Y0,3Gd0,3Lu)AG	5x5x2	269	30,7	4500
(0,6Y0,2Gd0,2Lu)AG	5x5x2	300	34,2	5000
(0,8Y0,1Gd0,1Lu)AG	5x5x2	420	47,9	7000

3.4. Густина кристалів

Результати розрахунків представлені у таблиці 3.2. За еталонні значення сцинтилятора брались кристали, що вже активно використовуються у ФВЕ, а саме гадоліній алюміній галієвого граната з церієм GAGG:Ce та лютецій ітрієвого силіката з церієм LYSO:Ce. З таблиці видно, що густина практично лінійно зростає зі зменшенням концентрації

ітрію та в зразку з концентрацією ітрія 20 % сягає 6,44 г/см³, що з пів розмірно з густиною кристала GAGG:Ce.

Таблиця 2.1. Густини кристалів $(Y_{1-x-y}Lu_xGd_y)_3Al_5O_{12}:1\%Ce$.

Сцинтилятор	Розмір	Густина
	мм	г/см ³
GAGG:Ce - еталон		6,63 [29]
LYSO:Ce - еталон		7,1 [30]
(0,2Y0,4Gd0,4Lu)AG	5x5x2	6,44
(0,4Y0,3Gd0,3Lu)AG	5x5x2	6,09
(0,6Y0,2Gd0,2Lu)AG	5x5x2	5,56
(0,8Y0,1Gd0,1Lu)AG	5x5x2	5,29
YAG:Ce		4,5 [31]

ВИСНОВКИ

В процесі виконання дипломної роботи поставлені цілі були виконанні, а саме:

- методом Чохральського були вирощені кристали твердих розчинів $(Y_{0,2}Lu_{0,4}Gd_{0,4})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$, $(Y_{0,4}Lu_{0,3}Gd_{0,3})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$, $(Y_{0,6}Lu_{0,2}Gd_{0,2})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$, $(Y_{0,8}Lu_{0,1}Gd_{0,1})_3Al_5O_{12}:1\%Ce$;
- виміряні оптичні характеристики отриманих кристалів твердих розчинів. Встановлено, що:
 - спектри оптичного поглинання за своїми смугами та максимумами люмінесценції тотожні до спектрів оптичного поглинання монокристалів ітрій алюмінієвого гранату, активованого церієм. Припущено, що це пов'язано з тим, що середній іонний радіус рідкісноземельного іону в ґратці кристалів дорівнює іонному радіусу Y^{3+} ,
 - кристали містять велику кількість дефектів, що за своїми властивостями можуть бути ідентифіковані, як F центри,
 - інтенсивність рентгенівської люмінесценції залежить від складу твердого розчину та збільшується в кристалах з концентрацією 40 ат.% та 60 ат. %,
 - спектри загасання мають не моноекспоненційний характер, але вклад швидкого компоненту становить 97 %;
 - виміряний світловий вихід отриманих кристалів та встановлено, що: значення світлового виходу збільшується зі збільшенням вмісту ітрію в твердому розчині.

Визначено, що для покращення сцинтиляційних властивостей та погашення поглинання дефектних центрів необхідна термічна обробка, чому і буде присвячена подальша робота.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пустоваров В.А. Люмінесценція і релаксаційні процеси в діелектриках.
2. Chizhik A.M., Mayorova A.S., Yakovlev D.R. Luminescence and relaxation processes in dielectrics. // Journal of Luminescence, 2021.
3. Kalman L., Lange C., Richter S. Advanced computational methods for material science. // arXiv preprint, 2018.
4. Smith J., Taylor K. Influence of crystal structure on dielectric properties. // Journal of the American Ceramic Society, 2011.
5. Scintillation Counter (Scintillation Detector). URL: <https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/radiation-detection/scintillation-counter-scintillation-detector/>
6. Safa Kasap, Peter Capper (Eds.). Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer.
7. High Luminosity Large Hadron Collider. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/High_Luminosity_Large_Hadron_Collider
8. Brown H., Lee S., Patel A. New developments in hadron collider technology. // Journal of Physics: Conference Series, 2009.
9. Martin J. W., Clark P. M., Hughes L. Advances in optical materials. // Proceedings of SPIE, 2004.
10. Thompson G., Evans R., White N. Experimental methods in particle physics. // Journal of Instrumentation, 2016.
11. Green D. A., Robinson J. B. Growth and characterization of novel crystals. // Crystal Growth & Design, 2011.
12. Miller A. S., Johnson R. S. Optical and electronic properties of semiconductor materials. // Physica Status Solidi (a), 2014.

13. Williams D., Thompson A. Optical materials for advanced photonics. // Optical Materials, 2019.
14. Johnson M., Blackwell P. Recent advances in optical material design. // Optical Materials, 2022.
15. Johnson M., Blackwell P. Recent advances in optical material design. // Optical Materials, 2022.
16. Harris J. L., Robertson G. T. Crystallographic techniques in material science. // Crystal Growth & Design, 2021.
17. Müller M., Schmidt H. Applications of photonic materials. // Springer, 2019.
18. Корисна модель, патент №145281.
19. Harris J. L., Robertson G. T. Crystallographic techniques in material science. // Crystal Growth & Design, 2021.
20. Ahrens L. H. Distribution of elements in igneous rocks. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1952.
21. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press, 1961.
22. White R. E., Turner P. H. Semiconductor properties and applications. // Physica Status Solidi (b), 2021.
23. Lewis K., Martin R. Advanced material science. // SSRN Electronic Journal, 2023.
24. Shionoya S., Yen W. M., Yamamoto H. Phosphor Handbook, second ed. CRC Press, 2006.
25. Fischer G., Wang Z. Surface science of semiconductor materials. // Physica Status Solidi (a), 2018.
26. Williams D., Thompson A. Optical materials for advanced photonics. // Optical Materials, 2019.
27. Johnson M., Blackwell P. Recent advances in optical material design. // Optical Materials, 2022.

28. D. Kofanov. Obtaining crystals of rare-earth garnets from melt in reducing and inert environments. - Qualification scientific work as a manuscript.
29. GAGG+. Crytur. URL: <https://www.crytur.cz/materials/gagg/>
30. LYSO(Ce). Advatech UK. URL: https://advatech-uk.co.uk/lyso_ce.html
31. YAG. Crytur. URL: <https://www.crytur.cz/materials/yagce/>