

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Курцев Данііл Олександрович

УДК [548.522:539.1.074.3]:546.65

**ОТРИМАННЯ ЕФЕКТИВНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ
КРИСТАЛІВ $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LGSO:Ce)**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті скінтіляційних матеріалів НАН України

Науковий керівник кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Сідлецький Олег Цезаревич,
Інститут скінтіляційних матеріалів
НАН України,
в.о. завідувача відділу технології вирощування
монокристалів

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України
доктор технічних наук, професор
Пріхна Тетяна Олексіївна,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
НАН України,
завідувач відділу технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних
композитів та дисперсних наноматеріалів

кандидат технічних наук
Бармін Олександр Євгенович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”
МОН України,
доцент кафедри матеріалознавства

Захист відбудеться “ 13 ” січня 2016 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за адресою: 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України за адресою: м. Харків, пр. Леніна, 60.

Автореферат розісланий “ ” грудня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сцинтилятори на основі оксидних монокристалів, зокрема, оксиортосилікати рідкісноземельних елементів Lu_2SiO_5 (LSO), Gd_2SiO_5 (GSO), активовані Ce^{3+} , використовуються у медично-діагностичному обладнанні, приладах геологічної розвідки, експериментах фізики високих енергій, тощо. Для типових застосувань можна сформулювати основні загальні вимоги: високий світловий вихід (не менше 25000 фот./MeV), висока щільність (>6 г/см³), великий ефективний атомний номер Z , час загасання сцинтиляцій 10-100 нс. Розроблені на теперішній час сцинтилятори GSO:Ce та LSO:Ce мають певні недоліки. Зокрема, вони характеризуються низьким світловим виходом, інтенсивним та тривалим післясвітінням. Крім того кристали LSO:Ce мають високий власний радіаційний фон, що обумовлений ізотопом (^{176}Lu), та нерівномірність сцинтиляційних характеристик в об'ємі внаслідок низького коефіцієнту входження активатора. Особливості теплофізичних характеристик GSO:Ce, зокрема наявність досконалої площини спайності (100) і велика різниця між коефіцієнтами теплового розширення в різних кристалографічних напрямках, обумовлюють вкрай високу схильність до розтріскування великогабаритних монокристалічних зливків. Таким чином, актуальною задачею є пошук систем змішаних оксиортосилікатів, в яких ці вади можуть бути подолані.

Велика ізоморфна ємність ґраток з моноклінною структурою $P2_1/c$ (GSO) та $C2/c$ (LSO, Y_2SiO_5 (YSO)) відкриває можливості для отримання твердих розчинів при заміщенні одного рідкісноземельного елемента на інший. Останнім часом були створені високоефективні сцинтилятори на основі оксиортосилікатів шляхом ізовалентного заміщення по рідкісноземельному катіону – $(\text{Lu},\text{Y})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LYSO:Ce), $(\text{Gd},\text{Y})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (GYSO:Ce). Подібне заміщення лютецію може значно зменшити собівартість виробництва кристалів завдяки меншим енергозатратам через зниження температури кристалізації, а також зменшенню частки кошового оксиду лютецію в сировині. Перспективною в цьому сенсі і відносно мало дослідженою є система на основі оксиортосилікатів лютецію та гадолінію, активованих церієм, $(\text{Lu},\text{Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LGSO:Ce). Через відсутність системного підходу до дослідження даних кристалів нез'ясованими залишились оптимальне співвідношення Lu/Gd в матриці та концентрація активатора в цих сцинтиляторах, механізми заміщення катіонів у кристалічній ґратці та вплив даних факторів на сцинтиляційні характеристики. Також невирішено низку технологічних питань, зокрема отримання цілісних (без тріщин) великогабаритних кристалів LGSO:Ce.

В даній роботі проведено систематичне дослідження процесу отримання кристалів LGSO:Ce, їх структурних, сцинтиляційних, оптико-люмінесцентних характеристик, та особливостей механічної обробки. Вивчена можливість здешевлення собівартості отримання монокристалів завдяки використанню більш дешевих стартових матеріалів, зниженню температур кристалізації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до особистого плану аспіранта та тематичних планів науково-дослідних робіт, які проводились в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України, а саме: «Силікат» (2007-2009) – «Розробка нових оксидних сцинтиляційних матеріалів на основі піросилікатів, вольфраматів та змішаних ортосилікатів» номер держреєстрації 0107U003438; «Катіон» (2010-2012) – «Розробка методів керування сцинтиляційними характеристиками монокристалів на основі складних рідкісноземельних оксидів» номер держреєстрації 0110U001610; Project 7th FP INCO-2011-6 grant agreement №266531 Strengthening Ukraine and EU research cooperation in the field of Material Sciences – « SUCCESS»; договори між ICMA та ОІЯД (Дубна, Росія) №№ О/80-2010 и О/81-2010; договір, № А/20-13 між ICMA та НАН України на виконання науково-технічного проекту «Розробка технології отримання великогабаритних кристалів складних оксидів для експериментів з реєстрації мюон-електронної конверсії в фізиці високих енергій», номер держреєстрації 0113U001826; договір № О/17-14 між ICMA та Technological Educational Institution of Athens Department of Research Projects (Егалео, Греція).

Мета і задачі дослідження: Мета роботи полягала у визначенні технологічних умов отримання сцинтиляційних кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LGSO:Ce) та вивченні їх властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **основні задачі:**

- дослідити умови вирощування змішаних оксиортосилікатів LGSO:Ce методом Чохральського з різним співвідношенням Lu/Gd (підготовка шихти та розплаву, вибір орієнтації затравки, визначення параметрів росту, оптимізація теплових умов);
- вивчити структурні властивості, особливості механічної обробки, розподіл катіонів по кристалографічних позиціях, уточнити концентраційні інтервали існування поліморфних модифікацій в кристалах LGSO:Ce;
- вивчити сцинтиляційні, оптичні властивості кристалів LGSO:Ce в залежності від співвідношення Lu/Gd та концентрації активатору;
- визначити умови післяростового відпалу кристалів LGSO:Ce, які б дозволили поліпшити сцинтиляційні властивості.

Об'єкт дослідження: процес отримання сцинтиляційних кристалів на основі лютецій-гадолінієвого оксиортосилікату, активованого церієм, $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$.

Предмет дослідження: умови вирощування кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$, їх структурні, сцинтиляційні, оптичні властивості в залежності від співвідношення Lu/Gd в матриці та концентрації активатору.

Методи дослідження: досліджені в роботі кристали отримані методом Чохральського; люмінесцентні та оптичні характеристики визначались методами оптичної спектроскопії поглинання і збудження люмінесценції, термо-, рентген-, та фотостимульованої люмінесценції; світловий вихід та енергетичне розділення визначались при збудженні джерелом ^{137}Cs з енергією γ -квантів 662 кеВ; особливості структури та катіонного складу визначались рентгено-структурним і хімічний аналізом; механічні властивості визначались по відгуку поверхні кристалів на механічне навантаження.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Визначено умови вирощування змішаних оксиортосилікатів LGSO:Ce методом Чохральського з різним співвідношенням Lu/Gd, що дозволило отримати цілісні (без тріщин) великогабаритні кристали діаметром до 35 мм і довжиною до 150 мм.
2. Показано, що оптимізація складу матриці та вмісту активатора (Lu/(Lu+Gd) = 0.4 – 0.6; C (Ce) < 0.8 ат. %) забезпечує зменшення концентрації кисневих вакансій, перепоглинання та температурного гасіння люмінесценції в кристалі, і дозволяє досягти світловий вихід 29000 фот./МеВ, енергетичне розділення 6.7 - 7.3% при збудженні гамма квантами з енергією 662 кеВ, рівень післясвітіння складає 0.025 - 0.1% після 5 мс.
3. Визначено структурні параметри і щільність кристалів у всьому інтервалі концентрацій від GSO до LSO. Показано, що кристали $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ мають моноклінну структуру C2/c при $x \geq 0.2$, моноклінну структуру P2₁/c при $x \leq 0.1$, а при $0.1 < x < 0.2$ можуть бути отримані кристали обох структурних типів в залежності від умов кристалізації.
4. Визначено умови післяростового відпалу (окислювальна атмосфера з вмістом кисню ~ 21 об. %, 1150 °C) кристалів LGSO:Ce, які дозволяють поліпшити енергетичне розділення на 0.5 - 2.5% при збудженні гамма квантами з енергією 662 кеВ внаслідок зменшення концентрації кисневих вакансій.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено технологічні основи отримання сцинтиляторів на основі кристалів LGSO:Ce, які придатні до використання в промислових масштабах. Розроблено спосіб отримання розплаву для вирощування кристалів оксиортосилікатів лютецію та гадолінію (патент України № 92705). Отримано нові матеріали з покращеними властивостями відносно відомих сцинтиляторів LSO:Ce та GSO:Ce, із зниженим рівнем післясвітіння і, водночас, високим світловим виходом і гарним енергетичним розділенням. За рахунок 2-3-кратного зменшення вмісту Lu_2O_3 в сировині, собівартість отримання LGSO:Ce є приблизно вдвічі меншою в порівнянні з LSO:Ce та LYSO:Ce. За своїми властивостями сцинтилятори на основі кристалів LGSO:Ce є перспективними для використання в фізиці високих енергій, медицині, тощо.

Розроблено та впроваджено в ІСМА лабораторний регламент № 88:2013 отримання великогабаритних сцинтиляційних кристалів LGSO:Ce (результат впровадження підтверджений відповідним актом). Виконано господарські договори на розробку методики отримання та поставку сцинтиляційних елементів та матриць LGSO:Ce.

Особистий внесок здобувача полягає у постановці мети та задач дослідження, виборі об'єкту та предмету досліджень, проведенні аналізу літературних даних за темою роботи. Автором дисертації були отримані всі досліджені кристали LGSO:Ce. Разом з к.ф.-м.н. О.Ц. Сідлецьким (науковий керівник) та к.т.н. В.Г. Бондарем обговорювались експерименти по вирощуванню кристалів, проводився аналіз та вибір технологічних умов їх отримання [2,3,7,8]. Автором виконувались експерименти, аналіз та обговорення результатів оптимізації режимів післяростового відпалу [5]. Разом із керівником та іншими науковими співробітниками обговорювались результати структурних досліджень [1,3,4,8], які були проведені к.ф.-м.н. В.М. Баумером, результати хімічного аналізу, який проводився під керівництвом к.х.н. К.М. Белікова. Сцинтиляційні та оптико-люмінесцентні вимірювання [1,2,4,6,7], були виконані д.т.н. В.О. Тарасовим, О.В. Зеленською, д.т.н. М.Г. Старжинським, к.ф.-м.н. К.О. Катруновим, І.М. Зенею, к.ф.-м.н. О.А. Тарасенко і к.ф.-м.н. С.В. Нейчевою. Автором були виконані вимірювання та розрахунок мікротвердості отриманих зразків, допомогу в підготовці до роботи [8] надали В.В. Максимчук та І.П. Бабійчук. Разом із науковим керівником здобувач проводив аналіз, систематизував та інтерпретував отримані результати; готував публікації наукових статей, працював над доповідями та представляв їх на наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на семінарах і конференціях: школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьков, Украина, 2008; Международная молодежная научно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах», Харьков, Украина, 2009; International Scientific Workshop Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application (OMEE-2009), Lviv, Ukraine, 2009; 7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2009), Kraków, Poland, July 12-17, 2009; 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010), 12–16 July 2010, University of Pécs, Hungary; 4-я международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Харьков, Украина, 2010; 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 2013) April 15-19, 2013, Shanghai, China; International conference «Advanced Scintillation Materials» – ASM-2013, Kharkov, Ukraine, 2013; 8-я международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Харьков, Украина, 2014; школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего

излучения», Харьков, Украина, 2014; 4-я международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ-2014, Минск, Беларусь, 12-16 октября, 2014.

Публікації: Основні результати дисертації опубліковано у 14 наукових працях: з них: 6 статей у фахових наукових журналах, 1 патент, 1 стаття за матеріалами конференцій та 6 тез конференцій та семінарів.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, переліку літературних джерел (119 найменувань) та 5 додатків. Повний обсяг дисертації складає 112 сторінок, дисертація містить 46 рисунків та 7 таблиць.

Основний зміст роботи

У вступі обгрунтовано актуальність теми дисертації, надається всебічний аналіз проблем, пов'язаних з темою дисертації, сформульовано мету та основні задачі дослідження, наведено основні наукові і практичні результати, а також дані щодо апробації роботи та публікації автора.

У першому розділі «Кристали рідкісноземельних силікатів» представлено літературний огляд відомих активованих Ce^{3+} сцинтиляторів на основі оксиортосилікатів – GSO, LSO, LYSO, GYSO. Розглянуто методи отримання, властивості та застосування кристалів. Аналіз наявних даних показує, що головними напрямками розробки є оптимізація функціональних властивостей даних матриць та зменшення собівартості виготовлення сцинтиляторів. Саме цей напрямок обрано в роботі на прикладі змішаних кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$. На основі аналізу літературних даних було виявлено, що:

- Недоліками оксиортосилікатів з високим вмістом лютецію (LSO та LYSO) є високий власний радіоактивний фон, інтенсивне післясвітіння, висока собівартість отримання, яка обумовлена коштовною сировиною, високими температурами плавлення, та, як наслідок, скороченням ресурсу іридієвих тиглів, високими енергозатратами, тощо.
- Кристали LGSO:Ce мають суттєві переваги перед іншими ортосилікатами завдяки меншому вмісту лютецію, значно нижчій температурі плавлення.
- Необхідно вивчити властивості та умови отримання кристалів LGSO:Ce, оптимізувати їх катіонний склад, вирішити низку технологічних питань та розробити технологічні основи отримання високоякісних великогабаритних кристалів.

У другому розділі «Отримання кристалів LGSO:Ce з різним співвідношенням Lu/Gd в матриці» визначено технологічні умови отримання цих кристалів методом Чохральського. Описано стадії підготовки шихти та розплаву, вибір кристалографічної орієнтації затравки, аналіз та вибір параметрів вирощування, оптимізації теплових умов, необхідних для збереження цілісності отриманих кристалів.

Для отримання шихти силікату гадолінію та лютецію з активатором був обраний метод твердофазного синтезу. Шихта була синтезована із суміші стартових оксидів Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , SiO_2 та CeO_2 з чистотою 99.99%, що взяті в стехіометричному співвідношенні. За допомогою рентгенофазового аналізу було визначено оптимальну температуру синтезу шихти (~ 1650 °C) і час витримки розплаву (1,0 – 1,5 години), що гарантувало отримання >99 % фази оксиортосилікату лантанодів (Gd, Lu).

Технологічний процес вирощування кристалів проводився на установках індукційного нагріву «Оксид-2», «Кристал-3М» із іридієвих тиглів в інертному середовищі з додаванням кисню ($Ar + O_2$ до 1.0 об.%). Швидкість витягування складала 1.2 – 3 мм/год, при швидкості обертання кристалу 30 – 35 об/хв. Концентрація Се в розплаві складала 0.5 – 1.0 мол. %. Вирощування кристалів здійснювалось вздовж кристалографічного напрямку [010] на затравки з типом ґратки $P2_1/c$ та вздовж напрямків [210] і [100] на затравки з типом ґратки $C2/c$.

Для запобігання розтріскуванню кристалів в процесі післяростового відпалу необхідно досягти мінімально можливого аксіального градієнту температури вздовж кристалу. Одним із способів, який був вдало реалізований, стало застосування додаткового резистивного нагрівача. В результаті аксіальний градієнт температури в кристалі істотно знижується, що дозволяє зменшити вплив термічних напруг і уникнути розтріскування. Режими роботи додаткового нагрівача обрано на основі експериментальних результатів вимірювання температури та моделювання теплових умов у ростовому вузлі. Числове моделювання виконано у програмному пакеті CGSim 8.12. Оптимізація теплових умов забезпечила отримання цілісних великогабаритних кристалів LGSO:Ce (рис. 1). Післяростовий відпал кристалів здійснювався в установці індукційного нагріву «Кристал-608» із подовженим індуктором.

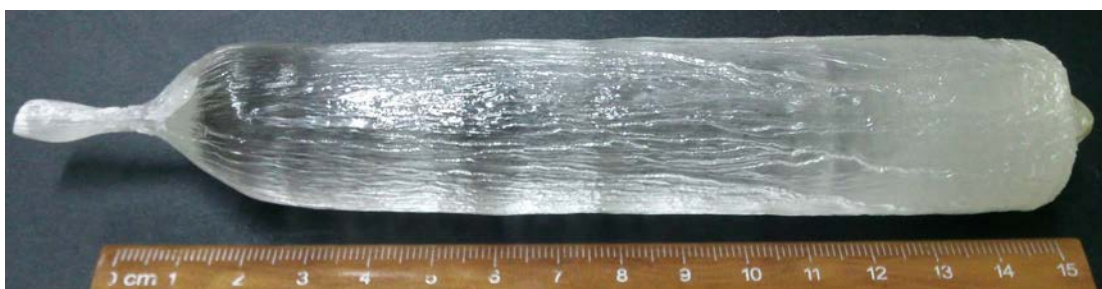


Рис. 1. Кристал LGSO:Ce діаметром 35 мм та довжиною 150 мм.

Для релаксації термічних напруг вирощені кристали проходили післяростовий відпал в інертній атмосфері (Ar) при температурі 1500 °C.

У третьому розділі «Структурні властивості: поліморфізм, особливості входження активатора та заселеність катіонних позицій в кристалах на основі $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5:Ce$. Механічна обробка» вивчено структурні та механічні властивості цих кристалів.

Існує протиріччя між результатами дослідження системи LGSO при різному співвідношенні лантанодів в матриці, опублікованими до початку даної роботи. За різними даними вказувалось, що поліморфний перехід від моноклінної структури C2/c до P2₁/c відбувається при співвідношенні Lu/Lu+Gd близько 0.5 або 0.1. Тобто, в останньому випадку структура LSO може існувати і при заміщенні до 90 % Lu на Gd.

В роботі було продемонстровано, що зливки з структурою P2₁/c кристалізуються при $x = 0 - 0.1$, кристали з структурою C2/c були отримані при $x = 0.2 - 1$, тип структури для композицій при $x = 0.1 < x < 0.2$ залежить від умов вирощування, зокрема, від структури використаної затравки. Кристали, що відповідають цьому інтервалу по x , містять включення та тріщини. Також була виміряна щільність кристалів у всьому інтервалі концентрацій від GSO до LSO. В структурі C2/c вона зменшувалась із додаванням гадолінію від 7.4 г/см³ в LSO до 6.55 г/см³ в LGSO (20% Lu). Аналогічно, в структурі P2₁/c щільність змінюється від 6.9 г/см³ в LGSO (20% Lu) до 6.5 г/см³ в GSO.

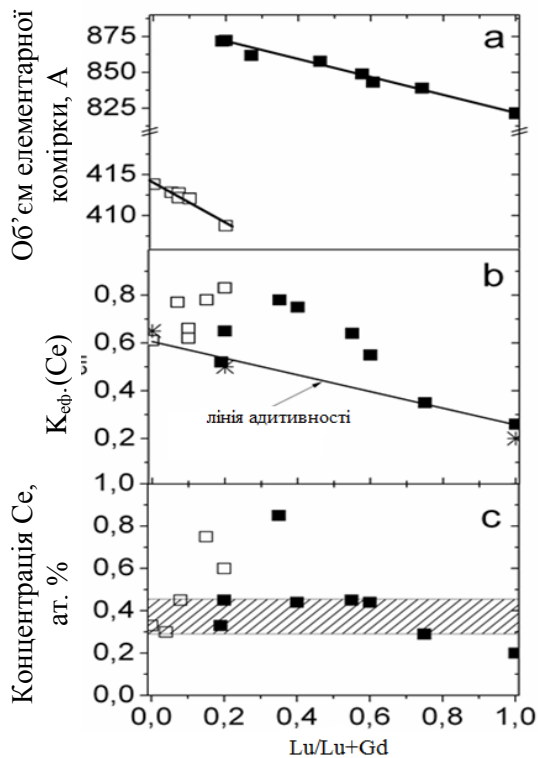


Рис. 2. Залежності об'єму елементарної комірки (а), коефіцієнту входження Се (b), і концентарції Се (c) у вирощених кристалах від складу матриці LGSO. Порожні символи відповідають структурі P2₁/c, заповнені символи відповідають структурі C2/c. Зірочки на графіку b відповідають літературним даним. Заштрихована область на нижньому графіку відповідає зразкам з концентрацією Се 0.37±0.08 ат. %, в яких далі буде розглянуто сцинтиляційні властивості в залежності від Lu/(Lu+Gd).

По мірі додавання лютецію до матриці зі структурою P2₁/c його коефіцієнт входження поступово знижується, а якість кристалів та їх сцинтиляційні властивості деградують. При переході до ґратки з типом структури C2/c спостерігається різке збільшення коефіцієнту входження лютецію. При цьому об'єм елементарної комірки збільшується із заміщенням лютецію на гадоліній, завдяки більшому іонному радіусу останнього.

Значна різниця іонних радіусів Lu³⁺ та Gd³⁺ також призводить до нерівномірності їх розподілу в шести- та семикоординаних по кисню поліедрах. Коефіцієнт входження Gd в LSO зі структурою C2/c, оцінений на основі цих даних, складає 0.72 в поліедрах LnO₇ та 0.54 в поліедрах LnO₆. Набагато більш істотною є різниця в коефіцієнті входження Lu в GSO:Ce для

структури $P2_1/c$: $k(\text{Lu})=0.65$ в LnO_7 , а для поліедрів LnO_9 визначена кількість Lu не перевищує похибку методу рентгенівської дифракції. Таким чином, атоми Gd переважно займають семикоординовані позиції в LGSO з структурою $C2/c$. Цей результат є закономірним, тому що іони Gd^{3+} з іонним радіусом 0.94 \AA мають тенденцію до заміщення Lu^{3+} ($r = 0.86 \text{ \AA}$) в кристалографічній позиції, де середня довжина зв'язків між Lu^{3+} та навколишніми атомами кисню складає 2.32 \AA (2.23 \AA в шестикоординованій позиції). Цей результат є дуже важливим з практичної точки зору, тому що розподіл Ce^{3+} (1.02 \AA), що має найбільший іонний радіус серед лантаноїдів в LGSO:Ce, між кристалографічними позиціями має бути ще більш неоднорідним і це, як показано в розділі 4, впливає на сцинтиляційні параметри кристалів.

Збільшення об'єму елементарної комірки при заміщенні Lu^{3+} на Gd^{3+} в структурі типу $C2/c$ має призводити до збільшення коефіцієнту входження церію до матриці. Експериментально визначені значення $k(\text{Ce})$ підтвердили це припущення (рис. 2). Коефіцієнт входження досягає 0.83 та значно перевищує літературне значення 0.22 для LSO. Також він перевищує коефіцієнт входження 0.5 для Ce в $\text{Lu}_{0.4}\text{Gd}_{1.6}\text{SiO}_5$, що публікувався раніше.

Вивчено структурні трансформації в матеріалі під механічним впливом на мікроскопічний майданчик. В роботі був визначений показник мікротвердості кристалів у всьому інтервалі концентрацій від GSO до LSO, що дозволяє надати рекомендації, щодо особливості механічної обробки кристалів LGSO:Ce.

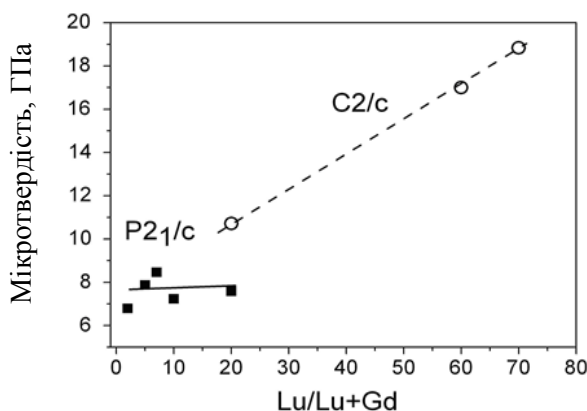


Рис. 3. Мікротвердість кристалів LGSO:Ce з різною структурою в залежності від концентрації Lu в матриці. Типи структури $P2_1/c$ та $C2/c$ моноклінної структури позначені на рисунку.

Спостерігається кореляція між величиною показника мікротвердості та крихкістю кристалів. Показано, що кристали зі структурою $P2_1/c$, з вмістом Lu від 2 % до 15 %, мають низький показник мікротвердості і високу крихкість (рис. 3). Кристали зі структурою $C2/c$ і з вмістом Lu більше 20 %, є менш крихкими. При цьому спостерігається істотне збільшення показнику мікротвердості до 19 ГПа при збільшенні вмісту Lu до 70%.

У четвертому розділі «Сцинтиляційні та оптичні властивості кристалів LGSO:Ce», ці властивості досліджено та проаналізовано в залежності від катіонного співвідношення Lu/Gd в матриці і концентрації активатора.

Внески двох центрів Ce1 і Ce2 до люмінесценції LGSO:Ce, що відповідають знаходженню Ce в двох нееквівалентних позиціях в ґратці, при різних співвідношеннях Lu/Gd можуть бути оцінені із спектрів люмінесценції при рентгенівському збудженні (рис. 4).

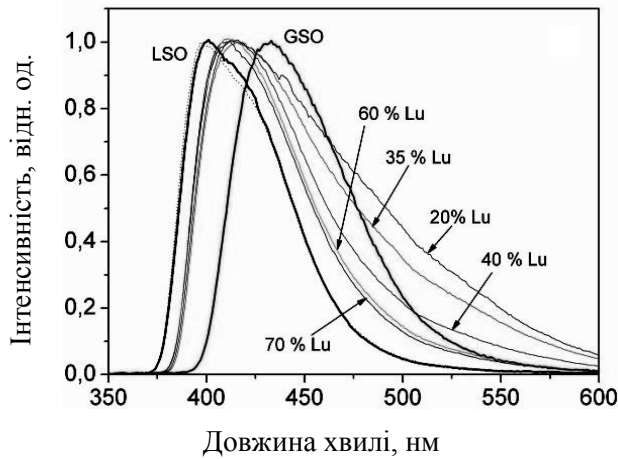


Рис. 4. Спектри рентгенлюмінесценції в залежності від співвідношення Lu/(Lu+Gd) в матриці.

Смуга люмінесценції на рис. 4 при додаванні Gd монотонно розширюється в довгохвильовий бік. Інтенсивність люмінесценції в діапазоні 450 – 500 нм, що відповідає поліедрам CeO_6 , є низькою при концентрації Lu в матриці 40 % та більше, але при концентрації Lu 35 та 20 ат. % вона значно підсилюється. Таким чином, Ce^{3+} в центрах Ce2 дає значний внесок до люмінесценції LGSO:Ce при концентрації Lu менше 40 %. Отже, додавання Gd сприяє входженню Ce^{3+} до 6-координованих поліедрів в структурі C2/c.

Вплив концентрації Ce на його розподіл між центрами Ce1 та Ce2 показаний на рис. 5. Максимум смуги люмінесценції зсувається в довгохвильовий бік, а інтенсивність люмінесценції в діапазоні 450 – 500 нм значно підвищується при збільшенні загальної концентрації Ce з 0.4 до 0.8 ат. %.

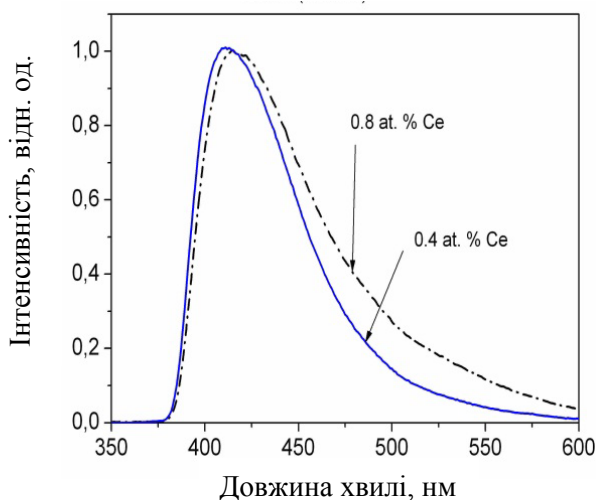


Рис. 5. Вид спектрів люмінесценції $\text{Lu}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ із концентрацією церію 0.4 та 0.8 ат%

Сцинтиляційні властивості кристалів зі структурою $\text{P}2_1/\text{c}$ не показали суттєвого відхилення від GSO:Ce. Таким чином, найбільший інтерес викликають кристали з структурою C2/c, для яких спостерігалось значне

покращення сцинтиляційних характеристик у порівнянні як з GSO:Ce, так і LSO:Ce. Світловий вихід досягає максимуму при вмісті Lu в матриці близько 60 ат. %. Далі він зменшується приблизно в 1.5 рази при зменшенні концентрації Lu з 60 до 20 ат. % (рис. 6). Треба зауважити, що отримане значення світловиходу LSO:Ce (20500 фот./MeB) є близьким до літературних даних, що публікувались в 90-х роках на початковій стадії розробки цього сцинтилятора. В теперішній час завдяки співактивуванню двохвалентними катіонами світловий вихід LSO:Ce складає ~30000 фот./MeB.

Енергетичне розділення покращується до 6.7 – 7 % при зменшенні частки лютецію до 20-60 ат.%. Післясвітіння в кристалах LGSO:Ce зменшується на 2 порядки в порівнянні з LSO:Ce і складає 0.025-0.1 % після 5 мс.

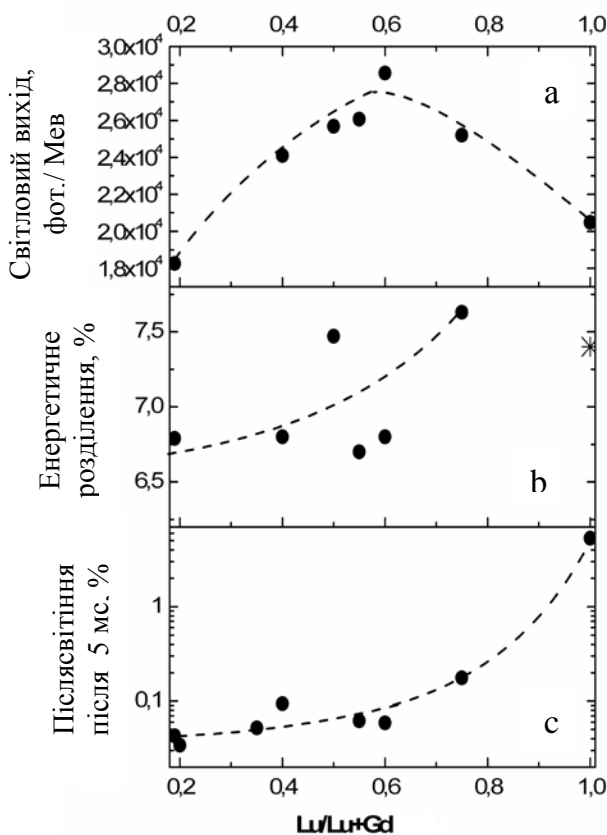


Рис. 6. Світловий вихід (а), енергетичне розділення (б) при збудженні гамма квантами з енергією 662 KeB, та післясвітіння (с) після 5 мс в кристалах LGSO:Ce зі структурою C2/c в залежності від концентрації Lu в матриці. Зірочка (*) на рисунку b відповідає кращому значенню енергетичного розділення LSO:Ce опублікованому в літературі. Енергетичне розділення кристалу LSO:Ce, вирощеного в нашій серії експериментів, склало 17.4 % (не показано на рис.).

Були проаналізовані фактори, що впливають на сцинтиляційні параметри кристалів LGSO:Ce в залежності від концентрації лютецію.

а) Основним фактором, що викликає збільшення світлового виходу із збільшенням вмісту гадолінію в LGSO:Ce є зменшення концентрації кисневих вакансій, що є пастками електронів при їх транспорті на активатор. Температура плавлення кристалів зменшується з 2050 °C в LSO до 1780 °C в LGSO (17% Lu). Із зниженням температури зменшується випаровування розплаву (в основному SiO₂), його збіднення по кисню і, відповідно, концентрація кисневих вакансій в кристалах. Зменшення концентрації кисневих вакансій в LGSO:Ce підтверджується спадом інтенсивності високотемпературного піку ТСЛ близько 320 К (рис. 7).

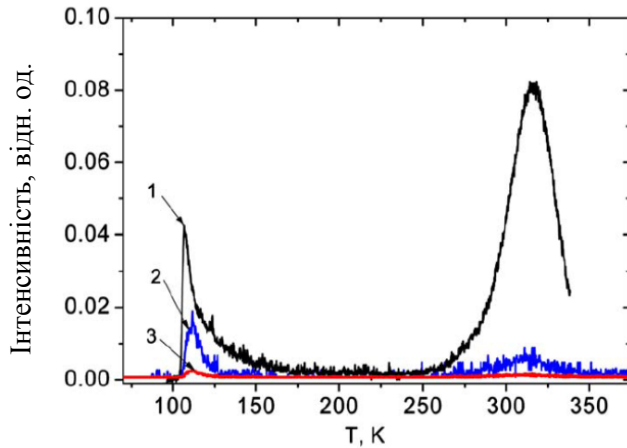


Рис. 7. Криві термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) LGSO:Ce: 1 – 75 ат.%, 2 – 60 ат.%, 3 – 55 ат.% Lu.

б) Із додаванням гадолінію підсилюється перепоглинання люмінесценції в кристалах. Зсув краю смуги пропускання на ~ 10 нм в LGSO:Ce відносно LSO:Ce (рис. 8) відбувається за рахунок збільшення концентрації шестикоординованого церію (Ce2). Смуга збудження Ce2 є більш довгохвильовою і сильніше перекривається із смугою люмінесценції Ce1 (рис. 9). Цей фактор впливає і на довгохвильовий зсув спектру люмінесценції при збільшенні загальної концентрації церію в кристалі (див. рис. 5).

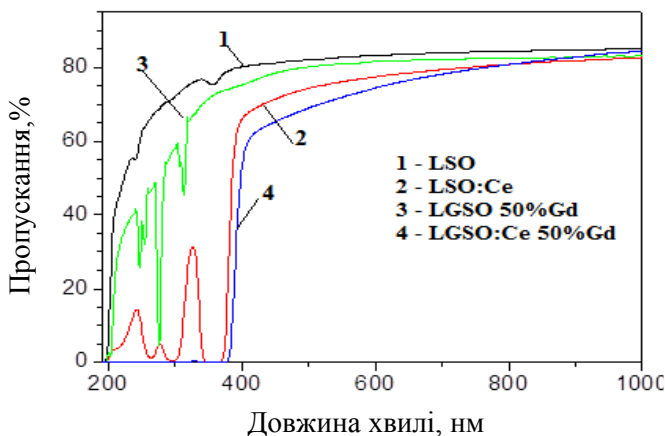


Рис. 8. Спектри пропускання кристалів при кімнатній температурі

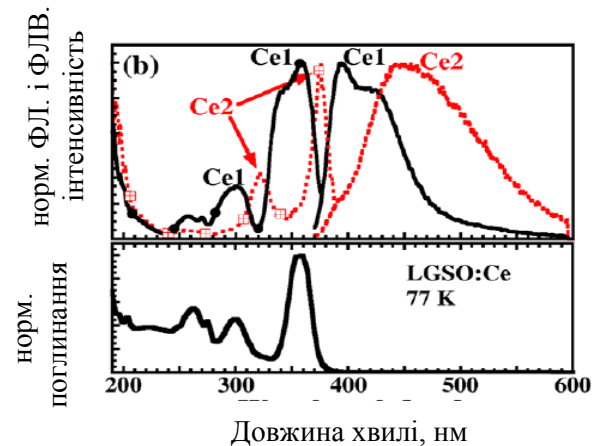


Рис. 9. Вгорі - спектри збудження та люмінесценції Ce1 і Ce2 ($\lambda_{зб} = 340$ нм, $\lambda_{люм} = 390$ нм і $\lambda_{зб} = 320$ нм, $\lambda_{люм} = 520$ нм, відповідно). Внизу - спектр поглинання LGSO:Ce при 77 К.

в) Істотним фактором, що впливає на величину світлового виходу, є його температурна залежність при різних концентраціях лютецію. На відміну від LSO та LGSO 75%Lu із задовільною температурною стабільністю, в кристалах LGSO 20%Lu та LGSO 50%Lu світловий вихід при кімнатній температурі на 40-50 % менший відносно значень при азотній температурі. Цей фактор вбачається основною причиною зниження світлового виходу в концентраційному інтервалі від 60 до 20 ат.% Lu (див. рис. 6).

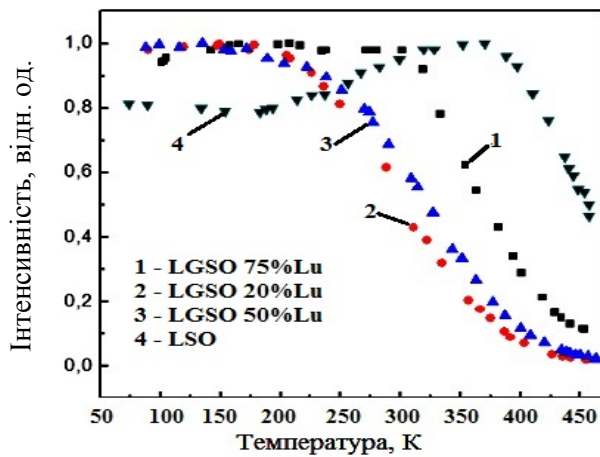


Рис. 10. Температурна залежність світлового виходу (оцінена по інтенсивності рентгенлюмінесценції).

Таким чином, в оптимальному інтервалі концентрацій гадолінію (40 – 60 ат.%) концентрація кисневих вакансій в LGSO:Ce є порівняно невеликою, перепоглинання люмінесценції є слабким, і відсутнє температурне гасіння світлового виходу при кімнатній температурі.

Покращення енергетичного розділення в LGSO:Ce в порівнянні з LSO:Ce супроводжується зменшенням непропорційності світлового виходу в LGSO:Ce. Непропорційність сцинтиляційного відгуку, в залежності від енергії збудження, вимірювалася з використанням джерел рентгенівського та γ -випромінювання використані наступні радіонукліди: ^{241}Am (16.7 та 59.5 кеВ), ^{137}Cs (32.7 та 662 кеВ), ^{133}Ba (81 та 356 кеВ). Якщо в LSO:Ce відхилення від пропорційності в інтервалі 30-662 кеВ складає 38 %, то для LGSO:Ce воно є лише 10-15 %.

У п'ятому розділі «Визначення умов післяростового відпалу кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ для оптимізації сцинтиляційних характеристик» наведено результати експериментів по відпалу зразків в різних умовах. Зроблено висновки щодо умов післяростового відпалу, які дозволяють поліпшити сцинтиляційні параметри.

Проведення післяростового відпалу, описаного в розділі 2, є дієвим способом зняття термічних напруг, що є необхідним для збереження кристалу при подальшій механічній обробці. Проте, післяростовий відпал також є ефективним методом оптимізації сцинтиляційних характеристик. З цією метою було розглянуто вплив умов післяростового відпалу (склад атмосфери, температура, тривалість) на оптичні, люмінесцентні й сцинтиляційні властивості кристалів LGSO:Ce.

Враховуючи суперечливість літературних даних, на першому етапі експериментів були обрані 4 типи атмосфери: слабовідновлювальна (вакуум 10^{-2} Торр з вмістом CO 1 об.%), нейтральна (вакуум 10^{-4} Торр, концентрація $\text{O}_2 \leq 2 \cdot 10^{-5}$ об. %), слабоокислювальна (атм. тиск, Ar + 0,1 об. % O_2) і окислювальна (атм. тиск, повітря, 21 об. % O_2); та 2 температурних режими – 1150 і 1500 °C. Час витримки при максимальній температурі складав 10 годин. Зразки були вирізані з центральної частини кристалу LGSO:Ce з вмістом Lu 50 ат.%. Кристал вирощувався з розплаву методом Чохральського в атмосфері Ar+0.3% O_2 .

Таблиця 1.

Вплив режиму відпалу на світловий вихід та енергетичне розділення LGSO:Ce (зразки 10x10x2 мм).

Зразок №.	Середовище відпалу	Світловий вихід, % при 662 кеВ (^{137}Cs) (до відпалу 100%)		Зміна енергетичного розділення, % при 662 кеВ (^{137}Cs)	
		Відпал при 1150 °C	Відпал при 1500 °C	Відпал при 1150 °C	Відпал при 1500 °C
1	Повітря, 21 об. % O_2 , 1 атм.	97	88	-1.7	+0.2
2	Ag+0.1% об. O_2 , 1 атм.	100	98	+0.7	-0.8
3	Вакуум, 10^{-4} Торр.	100	88	+1.0	+0.7
4	Вакуум 10^{-2} Торр +1% об. CO.	69	76	+10.3	+10.5

На другій стадії експериментів визначався оптимальний час термообробки зразків. Відпали проводилися у відкритій повітряній атмосфері з різним часом витримки при температурі 1150 °C – режимі, при якому спостерігалось найістотніше покращення енергетичного розділення (див. табл. 1). На всіх стадіях відпалу реєструвались сцинтиляційні (світловий вихід, енергетичне розділення) і оптичні (спектри люмінесценції, криві термостимульованої люмінесценції) характеристики. На основі отриманих даних зроблені висновки щодо оптимального часу відпалу LGSO:Ce, який для зразків товщиною 2 мм склав 3 години.

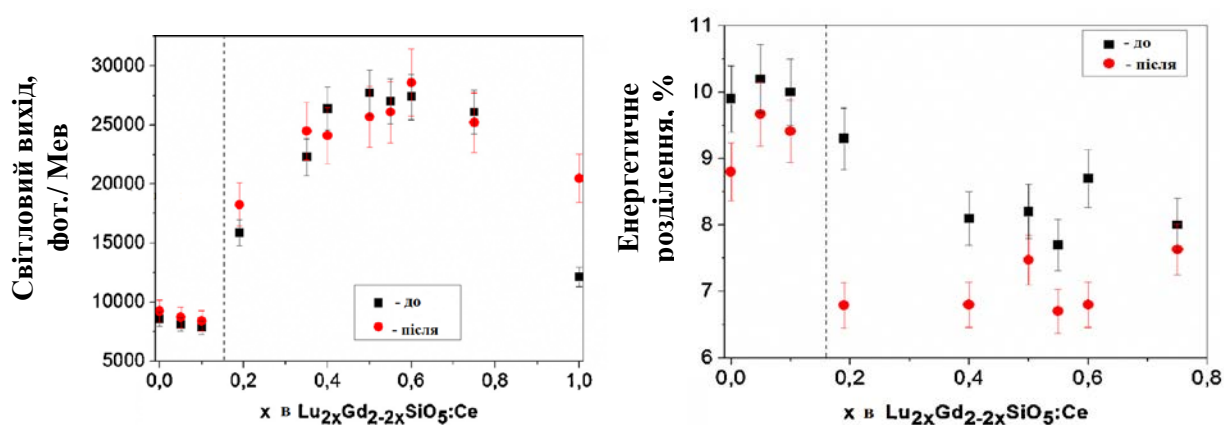


Рис. 11. Світловий вихід та енергетичне розділення (662 кеВ, ^{137}Cs) для зразків кристалів LGSO:Ce до та після відпалу протягом 3 годин на повітрі при температурі 1150 °C.

Надалі весь концентраційний ряд зразків кристалів LGSO від LSO до GSO був відпалений в оптимізованих умовах (окислювальна атмосфера з вмістом кисню ~ 21 об. %, 1150 °C, 3 год). Вплив відпалу на світловий вихід та енергетичне розділення кристалів показано на рис. 11. Світловий вихід

кристалів LGSO:Ce при цьому істотно не змінився, на відміну від кристалу LSO:Ce, в якому після відпалу в даних умовах він виріс на 70 %. Проте, енергетичне розділення поліпшується у всіх зразках на 0.5 - 2.5 %. Причиною поліпшення енергетичного розділення і світлового виходу в зразках при відпалі в окислювальній атмосфері є, очевидно, зменшення концентрації кисневих вакансій та усунення інших типів дефектів кристалічної структури.

Висновки

В дисертаційній роботі було вирішено задачу отримання ефективних сцинтиляторів на основі оксиортосилікатів лютецію-гадолінію, активованих церієм, а також вивчено їх структурні, сцинтиляційні та оптичні властивості. Отримано наступні наукові та практичні результати:

1. Розроблено науково-технологічні умови, які дозволили отримати цілістні великогабаритні кристали $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ діаметром 35 і довжиною 150 мм. Отримано патент на метод отримання розплаву для вирощування монокристалів.

2. Визначено оптимальний склад і технологічні умови вирощування кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$, при яких досягнуто світловий вихід 29000 фот./MeV, енергетичне розділення 6.7 % при збудженні гамма квантами з енергією 662 кеВ, рівень післясвітіння - 0.025 - 0.1% після 5мс. Встановлено, що оптимальне співвідношення сцинтиляційних характеристик спостерігається при $x = 0.4 - 0.6$ в $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$. Концентрація церію повинна бути менше 0.8 ат.% для мінімізації перепоглинання люмінесценції в кристалах.

3. Уточнено структурні властивості і поліморфізм, визначено щільність кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ у всьому інтервалі концентрацій. При $x \leq 0.1$ кристали мають моноклінну структуру $P2_1/c$, при $x \geq 0.2$ кристали демонструють моноклінну структуру $C2/c$. При $0.1 < x < 0.2$ структура LGSO:Ce належить до однієї з вищенаведених структур в залежності від умов кристалізації.

4. Вивчено розподіл катіонів по кристалографічних позиціях. Великі за розмірами іони Gd^{3+} та Ce^{3+} займають переважно 9- координовані по кисню позиції в кристалах зі структурою $P2_1/c$ і 7 - координовані позиції в кристалах зі структурою $C2/c$. Визначено умови мінімізації концентрації активатора в 6- координованих позиціях в структурі $C2/c$, що призводить до послаблення перепоглинання в кристалі і збільшення світлового виходу.

5. Вивчено оптичні та люмінесцентні властивості $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$. Показано, що управління концентрацією Gd^{3+} і Ce^{3+} дозволяє знизити концентрацію кисневих вакансій, контролювати перепоглинання люмінесценції в кристалах, а також температурну залежність світлового виходу.

6. Визначено умови післяростового відпалу (окислювальна атмосфера з вмістом кисню ~ 21 об. %, 1150 °C) монокристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$, які

дозволяють поліпшити енергетичне розділення на 0.5 - 2.5% при збудженні гамма квантами з енергією 662 кеВ за рахунок зменшення концентрації кисневих вакансій.

7. Завдяки своїм властивостям сцинтилятори на основі кристалів LGSO:Ce є перспективними для використання в фізиці високих енергій та медицині. Розроблено та впроваджено в ІСМА лабораторний регламент отримання великогабаритних сцинтиляційних кристалів LGSO:Ce.

Перелік опублікованих праць за темою дисертації.

1. Impact of Lu/Gd ratio and activator concentration on structure and scintillation properties of LGSO:Ce crystals/ O.Ts. Sidletskiy, V.G. Bondar, B.V. Grinyov, **D.A. Kurtsev**, V.N. Baumer, K.N. Belikov, K.A. Katrunov, N.G. Starzhinsky, O.A. Tarasenko, V.A. Tarasov, O.V. Zelenskaya// Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – P. 601-606.
2. Obtaining and scintillation properties of LGSO:Ce crystals/ O.Ts. Sidletskiy, V.G. Bondar, B.V. Grinyov, **D.A. Kurtsev**, V.N. Baumer, K.N. Belikov, Z.V. Shtitelman, S.A. Tkachenko, O.V. Zelenskaya// Functional Materials. –2009. – V. 16. – No 1. – P. 67-72.
3. Growth of LGSO:Ce crystals by the Czochralski Method/ O.Ts. Sidletskiy, V.G. Bondar, B.V. Grinyov, **D.A. Kurtsev**, V.N. Baumer, K.N. Belikov, Z.V. Shtitelman, S.A. Tkachenko, O.V. Zelenskaya, N.G. Starzhinsky, V.A. Tarasov// Crystallography Reports. – 2009. – V.54. - No 7. – P. 1256-1260.
4. Structure-Property Correlations in a Ce-Doped (Lu,Gd)₂SiO₅:Ce Scintillator/ O. Sidletskiy, A. Belsky, A. Gektin, S. Neicheva, **D.A. Kurtsev**, V. Kononets, C. Dujardin, K. Lebbou, O.V. Zelenskaya, V.A. Tarasov, K.N. Belikov and B.V. Grinyov// Crystal Growth & Design. – 2012. – V. 12. – P. 4411-4416.
5. LGSO:Ce scintillation crystal optimization by thermal treatment / **D. Kurtsev**, O. Sidletskiy, S. Neicheva, V. Bondar, O. Zelenskaya, V. Tarasov, M. Biatov, A. Gektin / Mater. Res. Bull. – 2014. – V.52. – P. 25-29.
6. Evaluation of LGSO:Ce scintillator for high energy physics experiments / O. Sidletskiy, B. Grinyov, **D. Kurtsev**, Ia. Gerasymov, O. Zelenskaya, V. Tarasov, A. Artikov, V. Baranov, J. Budagov, V. Glagolev, Yu. Davydov, V. Tereshchenko / Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. – 2014. – 735. – P. 620-623.
7. Пат. № 92705 Україна, МПК51 С30В 15/02 G01Т 1/202 «Спосіб отримання розплаву для вирощування кристалів оксиортосилікатів лютецію та гадолінію» / В.Г. Бондар, О.Ц. Сідлецький, Б.В. Гриньов, О. В. Волошина, Д.О. Курцев, Л.С. Жуков; власник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. - № а201004390; заявл. 14.04.2010; опубл. 25.11.2010, Бюл.№ 22.
8. Mechanical properties and lattice parameters of Lu_{2x}Gd_{2(1-x)}SiO₅:Ce scintillation crystals/ V.V. Maksimchuk, V.N. Baumer, , V.G. Bondar, Yu.M. Galich, **D.A. Kurtsev**, O.Ts. Sidletskiy// Acta Physica Polonica. – 2010. – V. 117. – P. 333-336.
9. Выращивание кристаллов LGSO:Ce методом Чохральского / **Д.А. Курцев**, О.Ц. Сидлецький // Тезиси докладов школы-семинара «Сцинтилляционные

процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьков, Украина, 17 – 20 сентября, 2008. – С. 14.

10. Влияние концентрации активатора и соотношения Lu/Gd на структурные и сцинтилляционные свойства кристаллов LGSO:Ce / **D. Kurtsev**, V. Bondar, V. Grinyov, K. Katrunov, O. Tarasenko, V. Baumer, K. Belikov, O. Sidletskiy // Тезисы докладов международной молодежной научно-технической конференции «Люминесцентные процессы в конденсированных средах (LUMCOS)». – Харьков, Украина, 17-20 ноября, 2009. – С. 5.

11. Mechanical properties and structure characteristics of $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5$:Ce scintillation crystals / V. Maksimchuk, V. Baumer, V. Bondar, Yu. Galich, **D. Kurtsev**, O. Sidletskiy // International Scientific Workshop «Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application» (OMEE-2009). - Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009: book of abstracts. – P. 107.

12. Determination of post-growth annealing conditions of LGSO: Ce crystals / **D. Kurtsev**, M. Biatov, O. Sidletskiy, S. Neicheva, V. Bondar, O. Zelenskaya, A. Gektin // International conference «Advanced Scintillation Materials» – ASM-2013, Kharkov, Ukraine, 23-27 September, 2013: book of abstracts. – P. 66.

13. Получение сцинтилляционных кристаллов LGSO: Ce с улучшенными характеристиками методом Чохральского / **Д.А. Курцев**, О.Ц. Сидлецкий, В.Г. Бондарь, Б.В. Гринев, К.А. Катрунов, О.А. Тарасенко, О.В. Зеленская, В.А. Тарасов, В.Н. Баумер, К.Н. Беликов // Тезисы докладов 8-й международной школы-семинара молодых ученых «Рост кристаллов», Харьков, Украина, 10-12 сентября, 2014. – С. 27.

14. LGSO:Ce - сцинтилляционные кристаллы с улучшенными характеристиками / О.Ц. Сидлецкий, В.Г. Бондарь, Б.В. Гринев, **Д.А. Курцев**, К.А. Катрунов, О.А. Тарасенко, О.В. Зеленская, В.А. Тарасов, В.Н. Баумер, К.Н. Беликов // Тезисы докладов школы-семинара «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», Харьков, Украина, 18-19 сентября, 2014. – С. 19.

Анотація

Курцев Д.О. Отримання ефективних сцинтиляторів на основі кристалів $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5$:Ce (LGSO:Ce). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2015.

В дисертаційній роботі були отримані кристали LGSO:Ce з поліпшеними характеристиками: світловим виходом 29000 фот./MeВ, енергетичним розділенням 6.7 % при збудженні гамма квантами з енергією 662 кеВ, рівнем післясвітіння - 0.025 – 0.1 % після 5 мс, основним компонентом загасання сцинтиляцій 50 нс. Встановлено, що оптимальне співвідношення сцинтиляційних характеристик спостерігається при $x = 0.4 - 0.6$. Концентрація церію не має перевищувати 0.8 ат. % для мінімізації

перепоглинання люмінесценції в кристалі та входження Ce^{3+} до поліедрів CeO_6 .

Уточнено структурні властивості і поліморфізм, визначена щільність кристалів $\text{LGSO}:\text{Ce}$. При $x \leq 0.1$ кристали мають моноклінну структуру $P2_1/c$, при $x \geq 0.2$ демонструють моноклінну структуру $C2/c$. При $0.1 < x < 0.2$ структура $\text{LGSO}:\text{Ce}$ належить до однієї з вищенаведених структур в залежності від умов кристалізації.

В ході роботи було вивчено розподіл тривалентних катіонів по кристалографічним позиціям та з'ясовано, що в структурі більші за розміром іони Gd^{3+} та Ce^{3+} посідають переважно 9-координовані по кисню позиції в кристалах із структурою $P2_1/c$ та 7-координовані позиції в кристалах із структурою $C2/c$. Визначено умови мінімізації концентрації активатору в 6-координованих позиціях в структурі $C2/c$, що призводить до збільшення світлового виходу.

Для оптимізації сцинтиляційних параметрів визначено умови післяростового відпалу монокристалів $\text{LGSO}:\text{Ce}$ в окислювальній атмосфері, що призводить до зменшення концентрації кисневих вакансій і дозволяє покращити енергетичне розділення на 0.5 – 2.5 % при збудженні гамма квантами з енергією 662 кеВ.

Розроблена методика, що дозволяє отримувати великогабаритні кристали $\text{LGSO}:\text{Ce}$ діаметром до 35 і довжиною до 150 мм. Показана їх придатність до використання в експериментах фізики високих енергій та приладах медичної діагностики.

Ключові слова: монокристали, рідкісноземельні елементи, метод Чохральського, оксиортосилікати, сцинтилятори, світловий вихід, люмінесценція.

Аннотація

Курцев Д.А. Получение эффективных сцинтилляторов на основе кристаллов $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ($\text{LGSO}:\text{Ce}$). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2015.

В диссертационной работе были получены кристаллы $\text{LGSO}:\text{Ce}$ с улучшенными характеристиками: световым выходом 29000 фот./МэВ, энергетическим разрешением 6.7 % при возбуждении гамма квантами с энергией 662 кэВ, уровнем послесвечения - 0.025 – 0.1 % после 5 мс, основным компонентом затухания сцинтилляции 50 нс.

Установлено, что на световой выход кристаллов $\text{LGSO}:\text{Ce}$ влияют 3 основных фактора: (1) количество ловушек электронов на кислородных вакансиях, которое уменьшается при добавлении гадолиния и снижении температуры кристаллизации, (2) температурное тушение люминесценции, которое усиливается при добавлении гадолиния, (3) перепоглощение в

кристалле, увеличивающееся при добавлении Gd и Ce в матрицу. На основе учета данных факторов, выбран концентрационный интервал $x = 0.4 - 0.6$, при котором наблюдается оптимальное соотношение сцинтилляционных характеристик. Концентрация церия не должна превышать 0.8 ат.% для минимизации перепоглощения люминесценции в кристалле и вхождения Ce^{3+} в полиэдры CeO_6 .

Разработан метод твердофазного синтеза кристаллов LGSO:Ce, позволяющий получать шихту с содержанием требуемой фазы 80-85 %, а также метод подготовки расплава, позволяющий получать однородные монокристаллы с содержанием моноклинной фазы 100 %. Разработаны условия, позволяющие получать крупногабаритные кристаллы LGSO:Ce диаметром до 35 и длиной до 150 мм. Оформлен патент на метод получения расплава для выращивания монокристаллов.

Уточнены структурные свойства и полиморфизм, определена плотность кристаллов LGSO:Ce. При $x \leq 0.1$ кристаллы имеют моноклинную структуру $P2_1/c$, при $x \geq 0.2$ кристаллы демонстрируют моноклинную структуру $C2/c$. При $0.1 < x < 0.2$ кристаллы могут иметь структуру одной из выше приведенных структур в зависимости от условий кристаллизации.

Значительная разница ионных радиусов Lu^{3+} и Gd^{3+} также приводит к неравномерности их распределения в шести- и семикоординированных полиэдрах. В ходе работы было установлено, что большие по размеру ионы Gd^{3+} и Ce^{3+} находятся предпочтительно в 9-координированных по кислороду позициях в кристаллах со структурой $P2_1/c$, и 7-координированной позиции в кристаллах со структурой $C2/c$.

Установлено, что коэффициент вхождения Gd в LSO, составляет 0.72 в полиэдре LnO_7 и 0.54 в полиэдре LnO_6 . Для структуры $P2_1/c$ $k(Lu) = 0.65$ в LnO_7 , а для полиэдров LnO_9 количество Lu не превышает погрешность метода рентгеновской дифракции. Таким образом, атомы Gd с ионным радиусом 0.94 Å преимущественно занимают семикоординированные позиции в LGSO со структурой $C2/c$. Разработан метод минимизации концентрации активатора в 6-координированных позициях в структуре $C2/c$, что приводит к уменьшению перепоглощения люминесценции в кристалле и увеличению светового выхода.

Показано, что увеличение объема элементарной ячейки при замещении Lu^{3+} на Gd^{3+} в структуре типа $C2/c$ приводит к увеличению коэффициента вхождения церия в матрицу - $k(Ce)$ достигает 0.83 и значительно превышает литературное значение 0.22 в LSO и 0.5 в LGSO, ранее приведенные в литературе.

Определены условия послеростового отжига монокристаллов LGSO:Ce в окислительной атмосфере (содержание кислорода ~ 21 об. %, 1150 °C), что приводит к уменьшению количества кислородных вакансий и позволяет улучшить энергетическое разрешение на 0.5 – 2.5 % при возбуждении гамма квантами с энергией 662 кэВ. Показана перспективность использования полученных кристаллов в экспериментах физики высоких энергий, а также приборах медицинской диагностики.

Ключевые слова: монокристалл, редкоземельные элементы, метод Чохральского, оксиортосиликаты, сцинтилляторы, световой выход, люминесценция.

ABSTRACT

Kurtsev D.O. Obtaining of efficient scintillators based on $\text{Lu}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LGSO: Ce) crystals – Manuscript.

The thesis for scientific degree of candidate in Technical Sciences on the specialty 05.02.01 – Materials Science. - Institute for Single crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, 2015.

LGSO:Ce crystals with improved properties were obtained in the present work with the scintillation yield of 29000 phot./MeV, the energy resolution of 6.7% at 662 keV, the afterglow level of 0.025-0.1% after 5 ms, and 50 ns time of the main component of scintillation decay. The optimal combination of scintillation characteristics is observed within the $x = 0.4-0.6$ range. The concentration of cerium should not exceed 0.8 at.% to prevent the reabsorption of luminescence in the crystal and the Ce^{3+} occurrence in CeO_6 polyhedra. A patent for the method of single crystals obtaining was issued.

Structural properties of LGSO:Ce crystals were studied. At $x \leq 0.1$ the crystals belong to the $\text{P}2_1/\text{c}$ monoclinic structure, at $x \geq 0.2$ crystals belong to the $\text{C}2/\text{c}$ monoclinic structure. In the $0.1 < x < 0.2$ range the crystals can be crystallized into one of these structures depending on the growth conditions.

The trivalent cations distribution in the crystallographic positions was studied. It was determined that the large Gd^{3+} and Ce^{3+} ions occupy preferably 9-fold oxygen-coordinated sites in crystals with the $\text{P}2_1/\text{c}$ structure and 7-fold oxygen-coordinated sites in the $\text{C}2/\text{c}$ crystal structure. The method was developed to minimize the concentration of the activator in 6-fold positions in the $\text{C}2/\text{c}$ structure, providing the increase in light yield.

The procedure of post-growth annealing of LGSO:Ce crystals in oxidizing atmosphere was developed providing a reduction of oxygen vacancies concentration and improvement of energy resolution at 662 keV by 0.5-2.5%.

Finally, the method for obtaining large-size LGSO:Ce crystals with diameter up to 35 mm and length up to 150 mm was developed. The feasibility of LGSO:Ce application in high energy physics experiments and medical imaging was shown.

Keywords: single crystal, rare earth elements, Czochralski method, oxyorthosilicates, scintillators, light output, luminescence.