

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

УДК [548.522:546.66]:539.1.074.3

Волошина Олеся Василівна

**ОТРИМАННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПОЛУК  $REAO_4$   
(RE – РІДКІШНОЗЕМЕЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ, A – V, Nb, Ta)  
ДЛЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ЗАСТОСУВАНЬ**

05.02.01 – матеріалознавство

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Харків - 2017**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

**Сідлецький Олег Цезаревич**

завідувач відділу технології вирощування кристалів  
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник

**Пилипенко Микола Миколайович**

в.о. вченого секретаря, начальник лабораторії Інституту  
фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій  
ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут"  
НАН України

кандидат технічних наук

**Сольський Іван Михайлович**

начальник відділу фізики і технології монокристалів  
складних оксидів  
НВП "КАРАТ"

Захист відбудеться 17 жовтня 2017 року о 14.00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за адресою: 61001 Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за адресою [http://isc.kharkov.ua/page-specialized\\_concuil.html](http://isc.kharkov.ua/page-specialized_concuil.html).

Автореферат розісланий "    " вересня 2017 року

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01

кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Перспективними матеріалами для детекторів в новітніх експериментах фізики високих енергій і медицині є сцинтилятори із швидким загасанням люмінесценції, що дозволяє обробляти в стислі терміни значний об'єм інформації. Зважаючи на фундаментальні обмеження у швидкості загасання люмінесценції сцинтиляторів, що активовані, наприклад,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ , перспективним напрямком є розробка матеріалів із власною люмінесценцією. Серед останніх можна виділити відомі оксидні сцинтилятори вольфрамат свинцю  $\text{PbWO}_4$  та германат вісмуту  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , кожен з яких має свої переваги та недоліки. Наприклад,  $\text{PbWO}_4$  характеризується швидкою люмінесценцією (час загасання  $\tau = 12$  нс), але дуже низьким світловим виходом порядку 300 фот./МеВ. Світловий вихід  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  порядку 8000 фот./МеВ є достатнім для більшості застосувань, але недоліком є занадто великий  $\tau = 300$  нс. Тому пошук нових сцинтиляторів із швидкою власною люмінесценцією є актуальним напрямком матеріалознавства.

Одними з таких матеріалів можуть стати сполуки із загальною формулою  $\text{REAO}_4$ , де RE – РЗЕ, А – елемент п'ятої групи Періодичної системи (V, Nb, Ta). Відомо, що ванадатам притаманна яскрава, але повільна люмінесценція. У відомих рідкісноземельних танталатах (наприклад,  $\text{GdTaO}_4$ ) час загасання складає сотні нс, але світловий вихід не набагато перевищує  $\text{PbWO}_4$ . Останніми роками було показано, що у змішаних кристалах на основі ізовалентного заміщення атомів можливо суттєво збільшити світловий вихід порівняно до його складових. Наприклад, в активованих  $\text{Ce}^{3+}$  змішаних гранатах РЗЕ при заміщенні  $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  світловий вихід збільшується до 4 разів в порівнянні з компонентами твердого розчину. Відомо багато інших прикладів поліпшення світлового виходу в змішаних кристалах як із власною, так і з активаторною люмінесценцією. Серед матеріалів  $\text{REAO}_4$  було досліджено тільки змішані танталоніобати ітрію, а дані про синтез та дослідження системи  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  у повному концентраційному ряду заміщення Ta/Nb були відсутні на момент постановки теми роботи.

З огляду на вищевикладене можна заключити, що визначення оптимальних умов отримання керамічних та кристалічних зразків сполук  $\text{REAO}_4$  (в тому числі і змішаних кристалів), а також систематичне дослідження їх люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик для визначення можливості їх подальшого використання в якості сцинтиляційних матеріалів є актуальними науково-технічними завданнями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження проводилися в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України та були зроблені згідно із тематичними планами науково-дослідних робіт:

- «Ванадат» (2009) – «Отримання сцинтиляційних кристалів ванадатів рідкісноземельних елементів», номер державної реєстрації 0109U005403;

- «Танталат» (2011) – «Розробка сцинтиляційних матеріалів на основі танталатів рідкісноземельних елементів», номер державної реєстрації 0111U001893
- «Катіон-2» (2013-2015) – «Внесок локальної структури твердого розчину на процеси переносу енергії у змішаних оксидних сцинтиляторах», номер державної реєстрації 0110U001610.

#### **Мета та задачі дослідження.**

**Мета** – розробка технологічних підходів для отримання матеріалів на основі сполук  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ ). Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися такі основні **задачі**:

- визначення оптимальних умов отримання керамічних та монокристалічних зразків на основі сполук  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ );
- дослідження структурних, оптико-люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик матеріалів на основі сполук  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ );
- визначення впливу катіонного заміщення на люмінесцентні та сцинтиляційні властивості змішаних танталоніобатів  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  і  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ .

**Об'єктами дослідження** в даній роботі були процес отримання, а також структурні, оптико-люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики матеріалів на основі сполук  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ ).

**Предмет дослідження** – умови твердофазного синтезу, фазовий склад отриманих керамічних та монокристалічних зразків  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ ), залежність оптико-люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик змішаних кристалів від співвідношення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$  в матрицях  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  і  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ .

**Методи дослідження.** Представлені в роботі керамічні зразки отримані методом твердофазного синтезу, а монокристали – із розплаву методом Чохральського. Структура зразків визначалася методом рентгенівської дифракції. Люмінесцентні та оптичні характеристики визначалися методами оптичної, селективної спектроскопії із часовим розділенням. Сцинтиляційний світловий вихід під дією гамма-опромінення, а також енергетичне розділення визначалися на основі аналізу амплітудних спектрів з використанням стандартних методик вимірювання. Загасання сцинтиляцій визначалось при рентгенівському опроміненні.

**Наукова новизна** дисертації визначається наступними результатами, що були отримані вперше:

1. Показано можливість отримання танталоніобатів рідкісноземельних елементів, зокрема, гадолінію, у повному концентраційному ряду заміщення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$  методом твердофазного синтезу без використання високотемпературного розчинника. Вміст фази танталоніобатів РЗЕ у зразках після твердофазного синтезу складав 95-97 ваг.%, що обумовлений особливостями двофазної системи  $Ta_2O_5-Nb_2O_5$ , а саме, однаковим значенням

іонних радіусів  $Ta^{5+}$  та  $Nb^{5+}$  (0,64 Å) та близькими значеннями електронегативностей іонів (згідно шкали Полінгу 1,5 для Ta та 1,6 для Nb).

2. Методом Чохральського отримано кристал танталоніобату гадолінію з вмістом ніобію в матриці 20 ат.% ( $GdNb_{0,2}Ta_{0,8}O_4$ ), який є перспективним важким сцинтилятором зі щільністю 8,4 г/см<sup>3</sup>, світловим виходом 1400 фот./МеВ та часом загасання головної компоненти люмінесценції 17 нс.

3. Показано можливість використання ванадату гадолінію в якості сцинтиляційного матеріалу. Кристал  $GdVO_4$ , отриманий методом Чохральського, демонструє наступні характеристики: абсолютний світловий вихід 12000 фот./МеВ, енергетичне розділення 15,7 % на енергії 662 кеВ, час загасання люмінесценції – 13 мкс.

4. Показано вплив катіонного заміщення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$  на сцинтиляційні властивості змішаних кристалів  $RENb_xTa_{1-x}O_4$  (RE=Y або Gd,  $x=0 - 1$ ), що дозволяє керувати відносною інтенсивністю смуг люмінесценції, пов'язаних із групами  $TaO_6$  для  $RENb_xTa_{1-x}O_4$  (RE=Y або Gd,  $x=0$ ) та  $NbO_6$  для  $RENb_xTa_{1-x}O_4$  (RE = Y або Gd,  $x=0,2 - 1$ ).

**Практичне значення отриманих результатів.** В дисертаційній роботі були отримані нові сцинтиляційні матеріали на основі танталату гадолінію (Патент України №109744 на винахід), які завдяки своїм властивостям (висока щільність, швидкий час загасання сцинтиляцій) є перспективними для реєстрації високоенергетичних частинок, зокрема, в експериментах фізики високих енергій і медицині.

Під час виконання дисертаційної роботи був розроблений та впроваджений в ІСМА НАН України лабораторний регламент №105:2016 на отримання сцинтиляційних кристалів на основі танталату гадолінію. Результати впровадження підтверджено відповідним актом.

**Особистий внесок автора** в отримання наукових результатів, представлених у дисертаційній роботі, полягає в участі у постановці мети та задач дослідження, обранні предметів та об'єктів дослідження, проведенні аналізу літературних даних за темою роботи. Автором дисертації проаналізовані можливі методи отримання кристалічних зразків на основі  $REAO_4$  (A – V, Nb, Ta) та запропоновано метод синтезу шихти [4] та керамічних зразків цих сполук, що дозволив отримати нові матеріали на основі танталату гадолінію [3, 7].

Спільно з колегами методом Чохральського здобувач отримала зразки кристалів на основі сполук із загальною формулою  $REAO_4$  (A – V, Nb, Ta) [1, 5]. Спільно із науковим керівником роботи та співавторами здобувач приймала участь в обговоренні та обробці результатів рентгенофазового та структурного аналізу [3, 2], оптико-люмінесцентних та сцинтиляційних вимірювань [1-3, 5, 6], систематизувала та аналізувала отримані результати,

готувала публікації наукових статей, працювала над доповідями та представляла їх на наукових конференціях.

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень доповідалися та обговорювалися на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях: Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2010), Украина, Харьков, 14-19 ноября, 2010; International conference “Functional materials” (ICFM’2011), Crimea, Ukraine, October 3-8, 2011; 4<sup>th</sup> European conference on crystal growth (ECCG4), Glasgow, UK, 17 - 20 June, 2012; Advanced scintillation materials (ASM-2013), Ukraine, Kharkov, 23-27 September, 2013; 3<sup>rd</sup> International scientific and technical conference for young scientists «Luminescent processes in condensed state of matter» (LUMCOS-2013), Ukraine, Kharkov, 18-22 November, 2013; International conference on oxide materials for electronic engineering fabrication, properties and application (OMEE-2014), Ukraine, Lviv, May 26 – 30, 2014; 4-я Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2014), Беларусь, Минск, 12-16 октября, 2014; 9<sup>th</sup> International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation (LUMDETR- 2015), Tartu, Estonia, September 20 – 25, 2015; 4th International scientific and technical conference for young scientists “Luminescent processes in condensed state of matter” (LUMCOS-2015) Ukraine, Kharkov, 7-8 October, 2015; 7<sup>th</sup> International symposium on optical materials (IS-OM-7), Lyon, France, 29 February – 4 March, 2016.

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 18 наукових роботах. З них – 5 статей у провідних вітчизняних та закордонних фахових виданнях, 1 патент України на винахід, 1 стаття за матеріалами конференції та 11 тез доповідей.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний об’єм дисертації складає 125 сторінок, дисертація включає 59 рисунків та 18 таблиць. Список використаних джерел літератури складається зі 193 найменувань.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та задачі роботи, описано об’єкт та предмет дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих в роботі результатів.

У **першому розділі** наведено аналітичний огляд літературних даних щодо сполук, що можуть утворюватися у подвійних системах  $RE_2O_3 - A_2O_5$  ( $RE - PЗЕ, A=V, Nb$  або  $Ta$ ), та їх структури. Описано основні методи синтезу матеріалів  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ ) у вигляді як порошку, так і монокристалів, та проаналізовані недоліки кожного з наведених методів. Також описано люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики сполук  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ ).

Літературний огляд завершується висновками, в яких обґрунтовано доцільність вибору цих матеріалів для дослідження, а також мета та задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** детально описано устаткування та технології отримання керамічних та кристалічних зразків матеріалів  $REAO_4$  ( $A - V, Nb, Ta$ ). Описана техніка та методика визначення структури та фазового складу отриманих зразків. Також наведені методики вимірювання оптико-люмінесцентних і сцинтиляційних характеристик цих матеріалів під дією синхротронного, рентгенівського, фото-, УФ- та ВУФ-опромінення, а також після опромінення електронним пучком. Сукупність експериментальних методів була підібрана таким чином, щоб забезпечити повноту даних щодо люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик отриманих в роботі матеріалів.

**Третій розділ** присвячений розробці методів отримання та дослідженню люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик кристалічних зразків  $YVO_4$  ( $YVO$ ) і  $GdVO_4$  ( $GVO$ ) ванадатів ітрію та гадолінію.

Шихта для вирощування була отримана методом твердофазного синтезу зі стехіометричної суміші вихідних оксидів. Для визначення оптимальних умов синтезу було проведено низку експериментів з варіюванням температури прожарювання суміші вихідних оксидів від  $400\text{ }^\circ\text{C}$  до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Глибина перебігу хімічної взаємодії оцінювалася за ступенем перетворення оксидів ітрію та гадолінію, що визначалася як співвідношення кількості речовини оксиду, що вступає в реакцію з утворенням продукту, до початкової кількості речовини оксиду. Згідно рис. 1, із зростанням температури від  $400\text{ }^\circ\text{C}$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , ступінь перетворення оксидів суттєво збільшується та досягає  $0,9$ . Слід відзначити різке збільшення ступеню перетворення при зростанні температури від  $500\text{ }^\circ\text{C}$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , що обумовлено більш ефективним переносом вихідних компонентів до поверхні хімічної взаємодії при досягненні температури плавлення  $V_2O_5$  ( $680\text{ }^\circ\text{C}$ ). При подальшому збільшенні температури від  $600\text{ }^\circ\text{C}$  до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , ступінь перетворення  $Gd_2O_3$  і  $Y_2O_3$  сягає  $1$ .

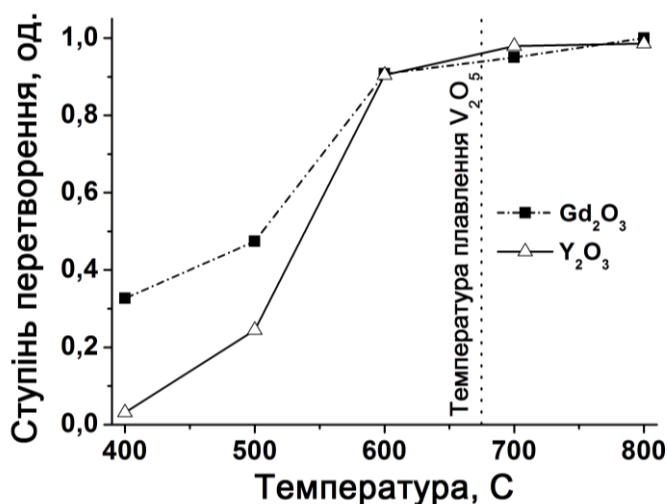


Рис. 1. Залежність ступеню перетворення оксидів ітрію та гадолінію від температури прожарювання

Було досліджено кінетику взаємодії  $Y_2O_3$  або  $Gd_2O_3$  та  $V_2O_5$ . Показано, що за температури 400 °С - 600 °С лімітуючою стадією твердофазного синтезу  $YVO_4$  або  $GdVO_4$  є хімічна взаємодія між вихідними компонентами, а за температури 600 °С - 800 °С - дифузія вихідних компонентів крізь шар продукту хімічної реакції. Тобто, за температур твердофазного синтезу менше 600 °С швидкість хімічної взаємодії дуже низька та синтез відбувається повільно. Для повного перебігу синтезу необхідні більш високі температури. Відповідно до наших експериментальних даних, прожарювання суміші вихідних оксидів за температури 800 °С протягом 8 год. є оптимальним режимом отримання шихти  $YVO_4$  та  $GdVO_4$  із вихідних оксидів.

Кристали  $YVO_4$  та  $GdVO_4$  були вирощені методом Чохральського з іридієвих тиглів діаметром 60 мм і висотою 60 мм в атмосфері аргону з вмістом кисню менше 1 об. %. Розстехіометрія розплаву внаслідок випаровування  $V_2O_5$  компенсувалася додаванням до вихідної шихти надлишку  $V_2O_5$  у кількості 1–3 мол. %, кількість надлишку була визначена емпірично. В якості затравки використовувався іридієвий дріт діаметром 1 мм. Швидкість підйому затравки складала близько 1,5 мм/год., а швидкість обертання регулювалась в межах 10–25 об./хв.

Отримані кристали ванадатів  $GdVO_4$  та  $YVO_4$  мали блідо-жовте забарвлення, обумовлене утворенням кисневих вакансій у кристалі, що підтверджується результатами РФА: в зразках кристалів поряд із основною фазою ванадату ітрію  $YVO_4$  також була виявлена збіднена киснем фаза  $4Y_2O_3 \cdot V_2O_5$  (рис. 2а).

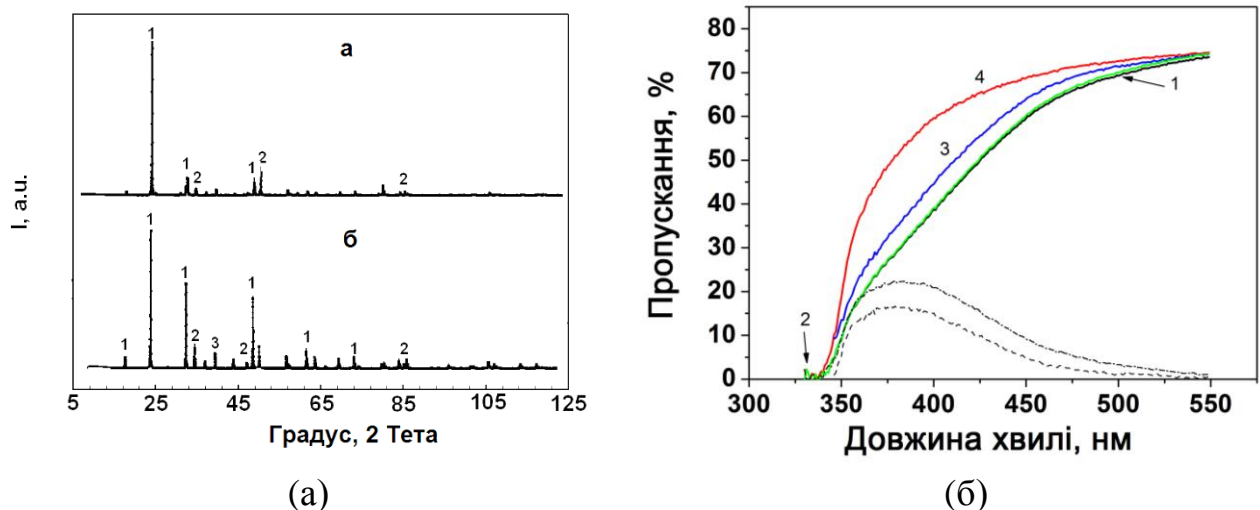


Рис. 2. Дані РФА аналізу для шихти (а) та вирощеного кристалу (б) ванадату ітрію: 1 –  $YVO_4$ , 2 –  $YVO_3$ , 3 –  $4Y_2O_3 \cdot V_2O_5$  (а) та спектри пропускання кристалу  $YVO_4$  завтовшки 2 мм (б): 1 – вирощений кристал, 2 – після відпалу при 1250°С протягом 24 год., 3 – після відпалу при 1250°С протягом 72 год., 4 – після відпалу при 1500°С протягом 72 год.



Для видалення центрів забарвлення проведено післяростовий відпал кристалів в атмосфері повітря за наступних умов: температура у межах 1000–1500 °С та час до 100 год. Визначено, що пропускання зразків значно покращується із збільшенням температури відпалу, та слабо залежить від його тривалості. Оптимальним режимом відпалу зразків є температура 1500 °С і тривалість 72 год. В результаті, забарвлення зразків зменшилось, а пропускання у межах довжин хвиль 350–550 нм покращилось на 5-25 % (рис. 2б).

Кристалічні зразки  $\text{YVO}_4$  та  $\text{GdVO}_4$  після відпалу представлені на рис. 3.



Рис. 3. Кристалічні зразки ванадатів ітрію та гадолінію

Спектри збудження  $\text{YVO}_4$  та  $\text{GdVO}_4$  (рис. 4а) практично ідентичні, із максимумом близько 342 нм, що відповідає переносу заряду від іону кисню до іону ванадію ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ ) в групі  $\text{VO}_4^{3-}$ . Спектр випромінювання  $\text{GdVO}_4$  (435 нм) зсунутий до червоної області порівняно із спектром випромінювання  $\text{YVO}_4$  (418 нм) (рис. 4а). Спектри рентгенлюмінесценції кристалів  $\text{GdVO}_4$  та  $\text{YVO}_4$  (рис. 4б) за формою подібні до спектрів їх фотолюмінесценції і мають максимуми близько 445 нм. Декілька слабких піків на спектрі  $\text{GdVO}_4$  в області 550 нм та 650 нм пов'язані із наявністю неконтрольованих домішок у вихідному оксиді гадолінію  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

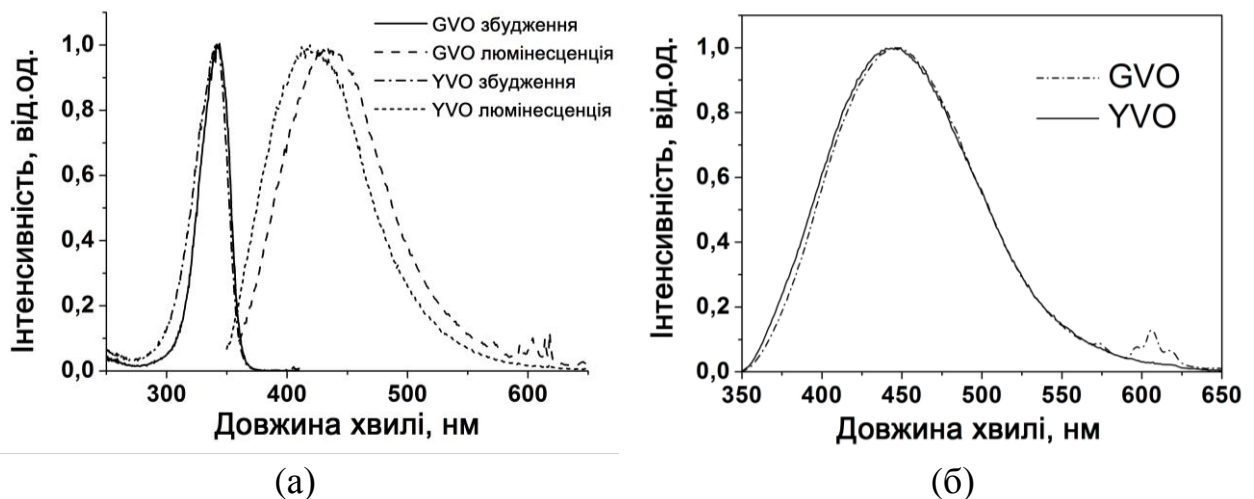


Рис. 4. Нормалізовані спектри збудження і фотолюмінесценції ванадатів (а) та нормалізовані спектри рентгенлюмінесценції ортованадатів ітрію ( $\text{YVO}$ ) і гадолінію ( $\text{GVO}$ ) (б)

При визначенні сцинтиляційних характеристик  $\text{YVO}_4$  та  $\text{GdVO}_4$  в якості еталону використовувався зразок кристалу  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  ( $\text{GSO}:\text{Ce}$ ) аналогічного розміру (рис. 5а). Світловий вихід, енергетичне розділення на 662 кеВ та час

загасання люмінесценції після рентгенівського опромінення склали 6300 фот./МеВ, 16,1 %, 15 мкс для  $\text{YVO}_4$  та 12000 фот./МеВ, 15,7 %, 13 мкс для  $\text{GdVO}_4$ .

Температурна залежність інтенсивності рентгенлюмінесценції  $\text{YVO}_4$  та  $\text{GdVO}_4$  (рис. 5б) демонструє, що за температури 150 К вона у 4 – 5 разів вище, ніж за кімнатної температури. Отже, у криогенних експериментах можуть бути досягнуті значення абсолютного світлового виходу до 40000–50000 фот./МеВ.

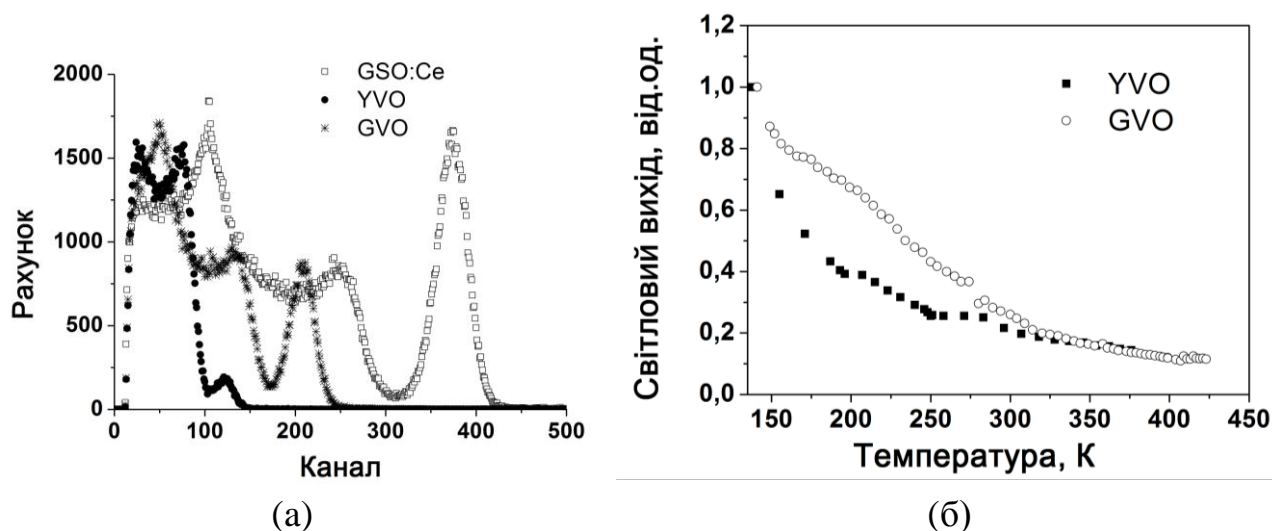


Рисунок 5. Амплітудні спектри  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$  та  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  (а) та температурна залежність світлового виходу  $\text{YVO}_4$  та  $\text{GdVO}_4$  (б)

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню люмінесцентних та скінтіляційних характеристик танталатів  $\text{RETaO}_4$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{La}$  та  $\text{Sc}$ ).

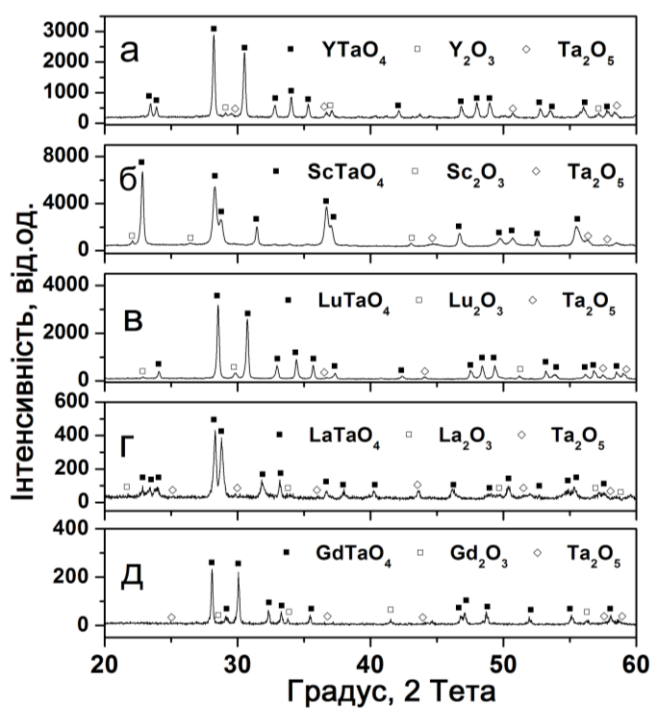


Рис 6. Дані РФА аналізу керамічних зразків танталатів РЗЕ: а –  $\text{YTaO}_4$ , б –  $\text{ScTaO}_4$ , в –  $\text{LuTaO}_4$ , г –  $\text{LaTaO}_4$ , та д –  $\text{GdTaO}_4$

Керамічні зразки танталатів отримано методом твердофазного синтезу. В якості вихідних компонентів використовувалися оксиди відповідних елементів, що були попередньо прожарені для видалення адсорбованої вологи та вуглекислого газу і зважені згідно молярного співвідношення компонентів  $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5=1:1$  ( $\text{RETaO}_4$ ), а потім змішані в агатовій ступці. Таблети отриманої шихти прожарювалися при температурі 1400 °С протягом 30 год. в атмосфері повітря.

Дані РФА аналізу зразків після твердофазного синтезу (рис. 6) свідчать, що вміст фази танталатів складає 92–98 ваг. %.

Танталати РЗЕ демонструють широку смугу власної люмінесценції з максимумом близько 320–350 нм (для  $\text{YTaO}_4$  та  $\text{LuTaO}_4$ ) та 540–550 нм (для  $\text{GdTaO}_4$ ), пов'язану із випромінюванням групи  $\text{TaO}_6$  (рис. 7а). Пік збудження групи  $\text{TaO}_6$  для всіх зразків розташований при 220 нм (рис. 7а). Додатковий пік при 273 нм на спектрі збудження  $\text{GdTaO}_4$ , пов'язаний з переходом  ${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}$  в іоні  $\text{Gd}^{3+}$ , свідчить про переніс енергії  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{TaO}_6$ .

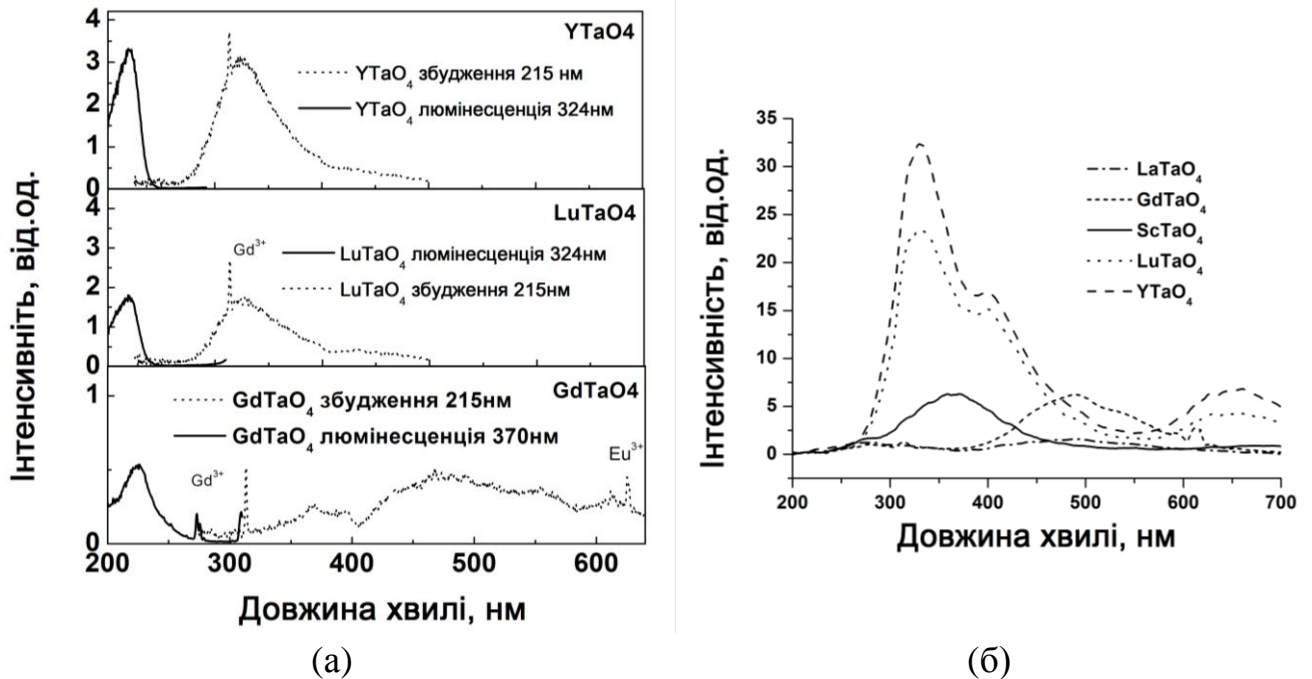


Рис. 7. Спектри збудження і фотолюмінесценції танталатів ітрію, лютецію та гадолінію (а) та спектри рентгенлюмінесценції танталатів РЗЕ (б)

Спектри рентгенлюмінесценції  $\text{YTaO}_4$  і  $\text{LuTaO}_4$  мають подвійний пік з першим максимумом в області 320–350 нм, пов'язаним із люмінесценцією групи  $\text{TaO}_6$ , та другим максимум з піком близько 410 нм, що обумовлений люмінесценцією групи  $\text{TaO}_5\text{V}_o$ , де  $\text{V}_o$  – киснева вакансія (рис. 7б).  $\text{LaTaO}_4$  за кімнатної температури не демонструє люмінесценцію. При визначенні сцинтиляційних характеристик танталатів РЗЕ в якості еталону використовувалася таблетка подрібненого кристалу ВГО, виготовлена у тих же умовах, що і таблетки танталатів. Найяскравіша люмінесценція спостерігається в  $\text{YTaO}_4$  та складає 110% відносно ВГО, і час загасання складає 550 нс. У  $\text{GdTaO}_4$  світловий вихід нижчий (43 % відносно ВГО) та час загасання люмінесценції на порядок повільніший (5 мкс).

**П'ятий розділ** присвячений розробці методів отримання та дослідженню структурних, люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик змішаних сполук на основі змішаних танталоніобатів ітрію та гадолінію ( $\text{RETa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ,  $\text{RE}=\text{Y}$  або  $\text{Gd}$ ,  $x=0-1$ ).

Запропонований спосіб отримання сцинтиляційного матеріалу на основі танталату, зокрема, гадолінію. Було запропоновано застосовувати твердофазний синтез без використання високотемпературного розчинника. В

якості вихідних компонентів використовувались оксиди  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  (Stanford Materials Co, США) та  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  (Lanhit, Росія) з чистотою не нижче 4N. Вихідні оксиди попередньо прожарювалися для видалення адсорбованої вологи та вуглекислого газу, зважувалися в мольному співвідношенні компонентів  $RE_2O_3: Z = 1: 1$ , де  $RE = Y$  або  $Gd$ , та  $Z = Ta_2O_5, Nb_2O_5$  або їх суміш  $x Nb_2O_5 + (1-x) Ta_2O_5$ ,  $x = 0 \div 1$ , а потім були перемішані в агатовій ступці з додаванням абсолютного етанолу ( $C_2H_5OH$ ). Отриману шихту запресовано в таблетки діаметром 10 мм завтовшки 2 мм, що потім були прожарені при температурі  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 30 год. в атмосфері повітря (рис. 8).

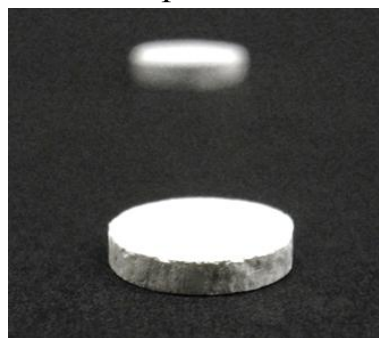


Рис.8. Фото керамічних зразків танталоніобатів гадолінію

Зважаючи на параметри кристалічних ґраток танталоніобатів ітрію та гадолінію (таблиця 1), можна заключити, що утворення безперервної низки твердих розчинів у всьому концентраційному інтервалі зафіксоване тільки в  $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ , а для  $YTa_{1-x}Nb_xO_4$  в інтервалі від  $0 < x < 0,2$  відбувається перехід від моноклінної  $P_12/a$  до моноклінної  $I2/a$  симетрії.

Таблиця 1

Параметри ґраток танталоніобатів гадолінію та ітрію

Вміст Nb, x	Тип комірки	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Розрахована щільність, г/см <sup>3</sup>
$YTa_{1-x}Nb_xO_4$						
0	$P_1 2/a$	5,299	5,456	5,111	96,412	7,56
0,2	$I 2/a$	5,322	10,935	5,057	95,386	7,16
0,4	$I 2/a$	5,317	10,938	5,059	95,232	6,75
0,6	$I 2/a$	5,314	10,943	5,065	95,045	6,34
0,8	$I 2/a$	5,306	10,946	5,069	94,808	5,94
1,0	$I 2/a$	5,299	10,949	5,073	94,561	5,53
$GdTa_{1-x}Nb_xO_4$						
0	$I 2/a$	5,405	11,060	5,081	95,620	8,76
0,2	$I 2/a$	5,401	11,072	5,087	95,460	8,37
0,4	$I 2/a$	5,395	11,080	5,092	95,276	7,98
0,6	$I 2/a$	5,387	11,085	5,097	95,042	7,58
0,8	$I 2/a$	5,379	11,090	5,102	94,812	7,19
1,0	$I 2/a$	5,372	11,095	5,107	94,563	6,80

На спектрах фото- та рентгенлюмінесценції широкі смуги при 415 нм та 455 нм для  $YTa_{1-x}Nb_xO_4$  і  $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ , відповідно, пов'язані із випромінюванням групи  $NbO_6$  (рис. 9). Відповідні смуги у танталатах зсунуті до довгохвильової (червоної) області та, вочевидь, пов'язані з випромінюванням групи  $TaO_6$ , як раніше було показано для танталатів РЗЕ.

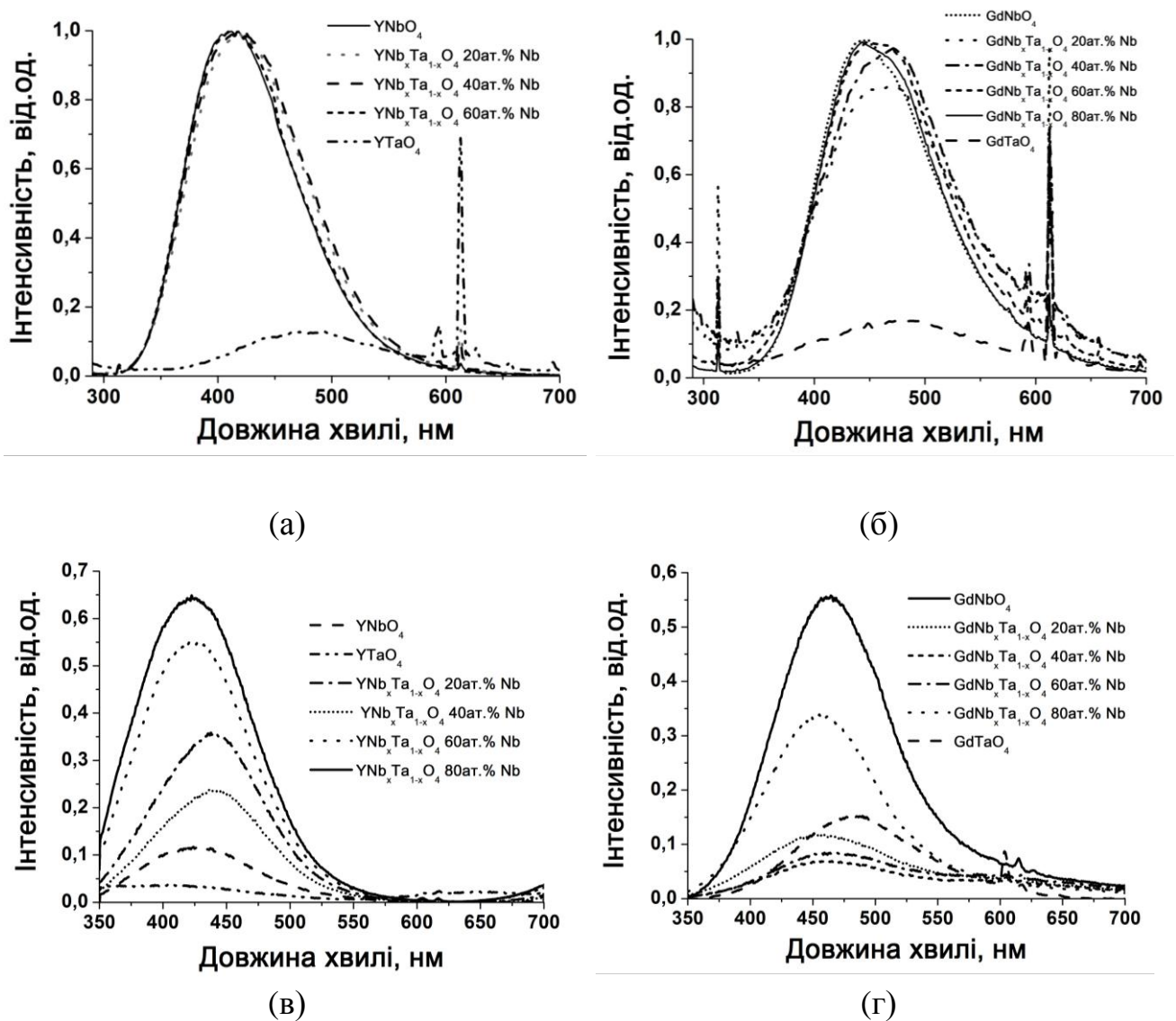


Рис. 9. Спектри фото- та рентгенлюмінесценції  $YTa_{1-x}Nb_xO_4$  (а, в) та  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  (б, г)

На спектрах рентгенлюмінесценції наявні такі ж самі піки, що обумовлені випромінюванням груп  $NbO_6$  та  $TaO_6$  з максимумами близько 425 – 450 нм для тантало-ніобатів ітрію та 450 – 475 нм для танталоніобатів гадолінію (рис. 9).

Часи загасання швидкого та повільного компонентів люмінесценції для  $YTa_{1-x}Nb_xO_4$  в залежності від співвідношення  $Ta/Nb$  знаходяться в межах 130 – 390 нс та 1,95 – 2,67 мкс, відповідно. У випадку гадолінієвих танталоніобатів швидкий компонент із  $\tau = 5 - 93$  нс, супроводжується розгорянням люмінесценції, що починається від 50 нс, та сильною повільною

люмінесценцією із внеском до загального сигналу не менше 81 %. Для  $\text{GdNb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_4$  повільний компонент загасання повністю відсутній.

При визначенні світлового виходу танталоніобатів в якості еталону використовувалася таблетка  $\text{YTaO}_4$ , отримана згідно методу, описаного у розділі 4. Світловий вихід зразків  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  демонструє близьку до лінійної залежність відносно вмісту ніобію в матриці. Для  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  було зареєстровано збільшення світлового виходу до 6 раз відносно  $\text{YTaO}_4$  при варіюванні вмісту ніобію в матриці.

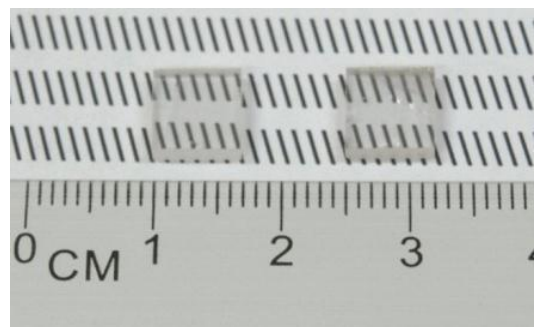
Для визначення впливу катіонного заміщення  $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$  на оптичні характеристики танталоніобатів були виміряні селективні спектри збудження і люмінесценції цих систем. Показано, що як для ніобату, так і для танталату ітрію, спостерігаються дві смуги люмінесценції: короткохвильова (415 нм для  $\text{YNbO}_4$  та 320 нм для  $\text{YTaO}_4$ ), пов'язана із випромінюванням регулярних груп  $\text{NbO}_6$  та  $\text{TaO}_6$ , та довгохвильова (460 нм для  $\text{YNbO}_4$  та  $\sim 450$  нм для  $\text{YTaO}_4$ ), що являє собою емісійні центри, пов'язані з дефектами структури, зокрема, с кисневими вакансіями. При селективному УФ-збудженні як ніобату, так і танталату гадолінію, на спектрі люмінесценції спостерігається єдина смуга, пов'язана із випромінюванням емісійного центру з дефектом. Власна люмінесценція  $\text{YNbO}_4$  не спостерігається, можливо, через її температурне гасіння.

**Шостий розділ** присвячено дослідженню люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик кристалів танталату гадолінію  $\text{GdTaO}_4$  (GTO) та танталоніобату гадолінію  $\text{GdNb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_4$  (GTNO).

Кристали (рис. 10а) вирощено методом Чохральського в атмосфері аргону з концентрацією кисню до 1 об. %.



(a)



(б)

Рис. 10. Фото вирощеного кристалу GTNO (а) та кристалічні зразки GTO та GTNO (б)

В якості затравки використовувався іридієвий дріт діаметром 1 мм. Зважаючи на екстремально високу температуру плавлення ( $\sim 2100$  °C)  $\text{GdTaO}_4$ , для запобігання розплавлення іридієвого тиглю ростовий вузол був додатково теплоізований. Швидкість витягання затравки складала 1–2 мм/год., а швидкість її обертання варіювалася в межах 10–20 об./хв. Після ростовий відпал вирощених буль проводився в атмосфері повітря при температурі 1500 °C.

Кристали мають тенденцію до утворення тріщин в кристалографічному напрямку (010), що відповідає площині спайності. Деякі частини були полікристалічними або містили включення. Проте, об'єм прозорої частини був достатнім для виготовлення зразків для оптичних і сцинтиляційних вимірювань (рис. 10б).

Широка смуга люмінесценції кристалу GTO (рис. 11а) характеризується максимумом близько 570 нм та може бути пов'язана з дефектами, розташованими поблизу танталатної групи. Спектр випромінювання кристалу GTNO (рис. 11б) представляє собою вузький пік при 313 нм, пов'язаний із випромінюванням іону  $Gd^{3+}$ , а також дві широкі смуги випромінювання, що перебиваються, з максимумами при 405 нм і 570 нм..

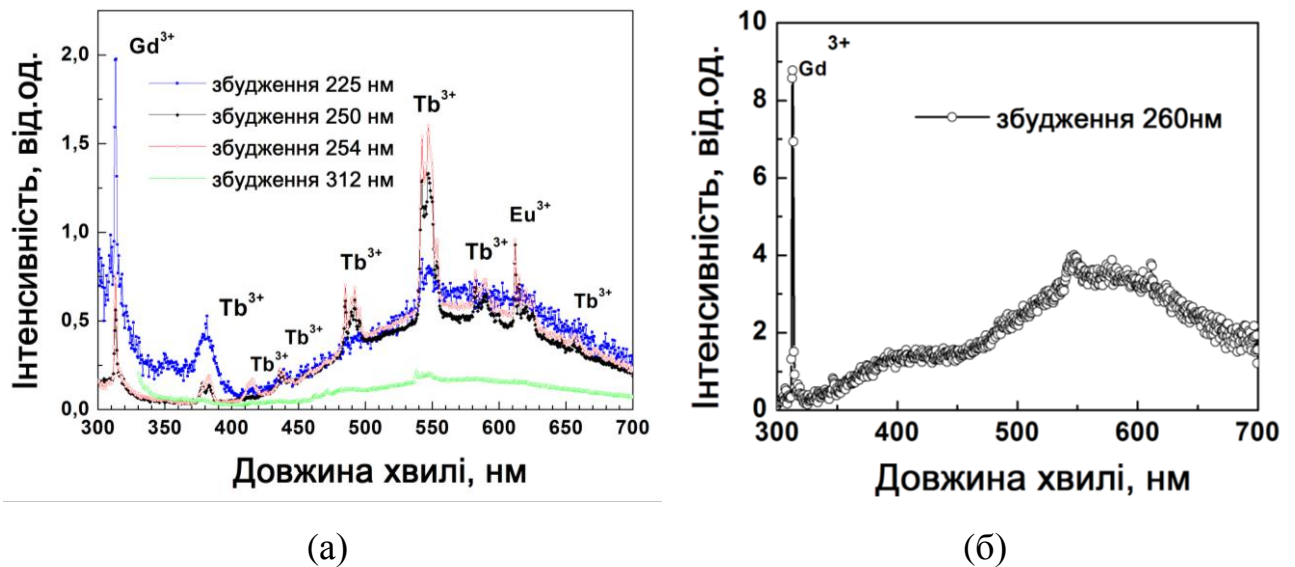


Рис. 11. Спектри фотолюмінесценції кристалів GTO (а) і GTNO (б) при УФ-збудженні

Короткохвильова смуга з максимумом при 405 нм пов'язана з люмінесценцією групи з дефектом  $NbO_5V_O$ . Довгохвильова смуга з максимумом при 570 нм спостерігається як у кристалі GTNO, так і в кристалі GTO та пов'язана з тим самим центром люмінесценції, а саме з дефектною групою  $TaO_5V_O$ .

Амплітудні спектри кристалів GTO і GTNO при збудженні джерелом  $^{137}Cs$  (662 кЕВ) наведені на рис. 12а. Криві загасання люмінесценції кристалів GTO і GTNO після рентгенівського опромінення (рис. 12б) складаються із швидкої компоненти та сильного розгоряння люмінесценції, подібно до керамічних зразків танталоніобатів гадолінію.

Сцинтиляційні властивості кристалів GTO та GTNO наведено у таблиці 2.

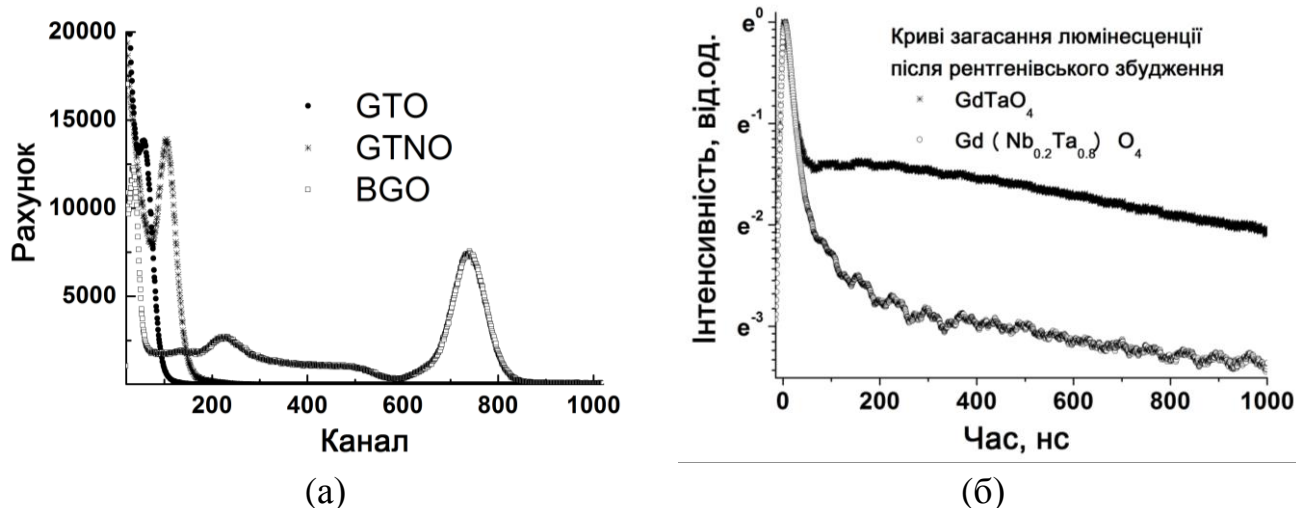


Рис. 12. Амплітудні спектри (а) та криві загасання люмінесценції (б) кристалів GTO і GTNO після збудження рентгенівським випромінюванням

Таблиця 2

Сцинтиляційні властивості кристалів GTO та GTNO (параметри  $\tau$  та  $A$  вираховані при апроксимації кривих загасання функцією

$$I = I_0 + A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2)$$

Кристал	$\tau_1$ , нс ( $A_1$ , %)	$\tau_2$ , мкс ( $A_2$ , %)	Світловий вихід, фот./МеВ
GTO	23 (3%)	~1 + розгорання (97%)	1250
GTNO	17 (94%)	~1 (6%)	1400

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було визначено можливість отримання матеріалів на основі сполук із загальною формулою  $REAO_4$  (RE – рідкісноземельний елемент, A – V, Nb, Ta), зокрема, змішаних танталоніобатів ітрію та гадолінію у повному концентраційному ряду заміщення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$ , методами, що забезпечують отримання керамічних або кристалічних зразків. Досліджено люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики сполук  $REAO_4$  (RE – рідкісноземельний елемент, A – V, Nb, Ta). Отримано наступні наукові результати:

1. Отримано керамічні зразки змішаних танталоніобатів ітрію ( $YNb_xTa_{1-x}O_4$ ,  $x=0-1$ ) та гадолінію ( $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ ,  $x=0-1$ ) класичним методом твердофазного синтезу без використання високотемпературного розчинника. Повний концентраційний ряд заміщення танталу ніобієм в матриці танталату гадолінію синтезовано вперше. На спосіб отримано патент України.

2. Визначено вплив катіонного заміщення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$  в матриці танталату на люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики змішаних кристалів  $RENb_xTa_{1-x}O_4$  (RE=Y або Gd,  $x=0-1$ ). Зокрема, показано, що при заміщенні танталу на ніобій в матриці танталату спостерігається збільшення світлового



виходу до 5 разів для  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  і до 7,5 разів для  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  відносно  $GdTaO_4$  і  $YTaO_4$ , відповідно.

3. Методом Чохральського отримано монокристали на основі танталату гадолінію. Вперше вирощено монокристал змішаного танталоніобату гадолінію з вмістом ніобію 20 ат. % ( $GdNb_{0,2}Ta_{0,8}O_4$ ).

4. Визначено оптимальні умови отримання шихти ванадатів ітрію та гадолінію методом твердофазного синтезу, вирощування кристалів методом Чохральського, а також їх післяростового відпалу, що дозволяють отримати кристали ванадатів високої оптичної якості без включень збіднених киснем фаз і центрів забарвлення.

5. Отримано монокристалічні зразки ванадатів ітрію ( $YVO_4$ ) та гадолінію ( $GdVO_4$ ) високої оптичної якості. Кристали  $YVO_4$  та  $GdVO_4$  демонструють світловий вихід, енергетичне розділення на 662 кеВ та час загасання люмінесценції після рентгенівського збудження, відповідно, 6300 фот./МеВ, 16,1 %, 15 мкс та 12000 фот./МэВ, 15,7 %, 13 мкс. Ванадат гадолінію було запропоновано в якості сцинтиляційного матеріалу вперше.

6. Показано складну структуру люмінесценції для  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ , що складається з власної люмінесценції групи  $NbO_6$  та люмінесценції групи з дефектом (кисневою вакансією). Єдина полоса випромінювання після УФ-збудження для  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  пов'язана з люмінесценцією ніобатної групи з дефектом. Власне випромінювання групи  $NbO_6$  у гадоліній-вміщуючих матрицях при кімнатній температурі відсутнє внаслідок температурного гасіння.

7. Досліджені сцинтиляційні характеристики кристалів  $GdTaO_4$  та  $GdTa_{0,8}Nb_{0,2}O_4$ . Абсолютний світловий вихід складає 1250 фот./МеВ для кристалу  $GdTaO_4$  та 1400 фот./МеВ для кристалу  $GdTa_{0,8}Nb_{0,2}O_4$ . Загасання люмінесценції кристалу  $GdTa_{0,8}Nb_{0,2}O_4$  характеризується головною компонентою з  $\tau = 17$  нс. Зважаючи на щільність  $8,4$  г/см<sup>3</sup>,  $GdTa_{0,8}Nb_{0,2}O_4$  є найперспективнішим серед розглянутого класу матеріалів надважким та швидким сцинтилятором для реєстрації високоенергетичних частинок.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Growth and scintillation properties of gadolinium and yttrium orthovanadate crystals/**O.V. Voloshina**, V.N. Baumer, V.G. Bondar, D.A. Kurtsev, T.E. Gorbacheva, I.M. Zenya, A.V. Zhukov, O.Ts. Sidletskiy//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2012. – Vol. 664. – P. 299-303.

2. Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae  $RETaO_4$  (RE = Y, Sc, La, Lu and Gd)/**O. Voloshyna**, S.V. Neicheva, N.G. Starzhinskiy, I.M. Zenya, S.S. Gridin, V.N. Baumer, O.Ts. Sidletskiy//Materials Science and Engineering B. – 2013. – Vol. 178, № 20. – P.1491-1496.

3. New, dense, and fast scintillators based on rare-earth tantaloniobates/**O.V. Voloshyna**, I.A. Boiaryntseva, V.N. Baumer, A.I. Ivanov, M.V. Korjik, O.Ts.

Sidletskiy//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2014. – Vol. 764. – P. 227-231.

4. Peculiarities of the solid-state synthesis of the yttrium and gadolinium orthovanadates raw material/**O.V. Voloshyna**, V.N. Baumer, A.N. Puzan, O.Ts. Sidletskiy, Ia. Gerasymov//Functional Materials. - 2015. - Vol. 22, № 3. - P. 299-303.

5. Fast ultradense  $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$  scintillator crystals/**O. Voloshyna**, Ia. Gerasymov, O. Sidletskiy, D. Kurtsev, T. Gorbacheva, K. Hubenko, Ia. Boiaryntseva, A. Ivanov, D. Spassky, S. Omelkov, A. Belsky //Optical Materials. – 2017. – Vol. 66. – P. 332-337.

6. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantaloniobates/**O. Voloshyna**, Ia. Boiaryntseva, D. Spassky, O. Sidletskiy//Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 172-177.

7. Патент 109744 України, МПК С09К 11/78, С30В 29/30. Спосіб отримання сцинтиляційного матеріалу на основі танталату, зокрема, танталату гадолінію/**О.В. Волошина**, О.Ц. Сідлецький, Я.В. Герасимов, Д.О. Курцев, О.І. Іванов. – Заяв. та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № а201407872; заявл. 14.07.2014; опубл. 10.10.2014, Бюл. №19.

8. Получение и оптико-люминесцентные свойства неактивированных и активированных редкоземельными элементами монокристаллов  $GdVO_4$ ,  $YVO_4$ . Новые сцинтилляционные материалы на основе сложных оксидов/**О.В.Волошина**, В.Н.Баумер, В.Г.Бондарь, К.А. Катрунов, Д.А. Курцев, Н.Г. Старжинский, В.А. Тарасов, О.Ц. Сидлецкий//Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологий: международная конференция (ИСМАРТ-2010), 14-19 ноября 2010 г.: тезисы докладов. – Харьков, Украина, 2010. – С. 88.

9. Growth and scintillation properties of crystals based on gadolinium and yttrium orthovanadate/**O.V.Voloshina**, V.N.Baumer, V.G. Bondar, D.A. Kurtsev, T.E. Gorbacheva, I.M. Zenya, A.V. Zhukov, O.Ts. Sidletskiy//Functional materials: international conference (ICFM-2011), 3-8 October, 2011: book of abstracts. – Partenit, Ukraine, 2011. – P. 430

10. Obtaining and luminescent properties of rare earth tantalates/**O.V.Voloshina**, V.N.Baumer, S.V.Neicheva, N.G. Starzhinsky, K.A. Katrunov, I.M. Zenya, A.V. Zhukov, O.Ts. Sidletskiy//Functional materials: international conference (ICFM-2011), 3-8 October, 2011: book of abstracts. – Partenit, Ukraine, 2011. – P. 419.

11. Obtaining, luminescent and scintillation properties of rare earth orthovanadates and orthotantalates/**O. Voloshina**, S. Neicheva, N. Starzhinsky, I. Zenya, S. Gridin, O. Sidletskiy//Crystal growth: 4<sup>th</sup> european conference (ECCG-2012), 17-20 June 2012: book of conference proceedings. – Glasgow, England, 2012. – P. PO90.

12. Structure, luminescent and scintillation characteristics of REAO4 compounds (RE=Y, Sc, La, Lu, and Gd, A=V, Ta)/**O.V. Voloshina**, S.V. Neicheva,

I.M. Zenya, S.S. Gridin, V.N. Baumer, O.Ts. Sidletskiy//Advanced scintillation materials: international conference (ASM-2013), 23-27 September 2013: book of abstracts. – Kharkov, Ukraine, 2013. – P.38

13. Luminescent and scintillation characteristics of REAO<sub>4</sub> compounds (RE=Y, Sc, La, Lu, and Gd, A=V, Ta)/**O.V. Voloshyna**, S.V. Neicheva, I.M. Zenya, S.S. Gridin, V.N. Baumer, O.Ts. Sidletskiy//Luminescent processes in condensed state of matter: 3<sup>rd</sup> international scientific and technical conference for young scientists (LUMCOS-2013), 18-22 November 2013: book of abstracts. – Kharkov, Ukraine, 2013. – P.51.

14. Luminescent and scintillation characteristics of RE(Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>)O<sub>4</sub> compounds (RE=Y or Gd)/**O. Voloshyna**, I. Boiaryntseva, D. Spassky, O. Sidletskiy//Oxide materials for electronic engineering: international conference (OMEE-2014), 26-30 May, 2014: book of conference proceedings. – Lviv, Ukraine, 2014. – P. 247-248.

15 Смешанные тантало-ниобаты для применений в экспериментах физики высоких энергий/**О. Волошина**, Я. Бояринцева, А. Иванов, Д. Спасский, О Сидлецкий//Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: 4-я международная конференция (ИСМАРТ-2014), 12-16 октября, 2014 г.: тезисы докладов. – Минск, Беларусь, 2014. - С. 51-52.

16. Luminescent and scintillation properties of the yttrium and gadolinium tantalate-based compounds/**O. Voloshyna**, Ya. Gerasimov, O. Sidletskiy, D. Spassky, T. Gorbacheva, A. Ivanov//Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation: 9<sup>th</sup> international conference (LUMDETR 2015), 20-25 September, 2015: book of abstracts. – Tartu, Estonia, 2015. – P. Tu-P-60.

17. Yttrium and gadolinium tantalate-based compounds as promising scintillators for HEP experiments/**O. Voloshyna**, Ya. Gerasimov, O. Sidletskiy, D. Spassky, A. Ivanov//Luminescent processes in condensed state of matter: 4<sup>th</sup> international scientific and technical conference for young scientists (LUMCOS-2015), 7-9 October, 2015: book of abstracts. – Kharkov, Ukraine, 2015. – P. 31.

18. Ultraheavy and fast scintillators: yttrium and gadolinium tantaloniobates/**O. Voloshyna**, O. Sidletskiy, D. Spassky, Y. Gerasimov, A. Ivanov, T. Gorbacheva, A. Belsky//Optical materials: 7<sup>th</sup> international symposium (IS-OM 7), 29 February- 4 March: abstract book. – Lyon, France, 2016. – P. 87.

## АНОТАЦІЯ

**Волошина О.В. Отримання та характеристики сполук REAO<sub>4</sub> (RE – рідкісноземельний елемент, А – V, Nb, Ta) для сцинтиляційних застосувань. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство». - Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик матеріалів на основі сполук із загальною формулою  $REAO_4$  (RE – рідкісноземельний елемент, A – V, Nb, Ta). Методом твердофазного синтезу без використання високотемпературного розчинника отримано танталоніобати ітрію та гадолінію у повному концентраційному ряду заміщення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$ . Визначений вплив катіонного заміщення  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$  в матриці танталату на люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики змішаних кристалів  $RENb_xTa_{1-x}O_4$  де RE=Y або Gd,  $x=0-1$ . Зокрема, показано, що при заміщенні танталу на ніобій в матриці танталатів спостерігається збільшення світлового виходу – лінійне у випадку гадолінієвої серії та нелінійне для ітрієвої серії зразків. Методом Чохральського отримано кристали ванадатів ітрію та гадолінію зі світловим виходом, енергетичною роздільною здатністю на 662 кеВ та часом загасання люмінесценції після рентгенівського збудження, відповідно, 6300 фот./МеВ, 16,1 %, 15 мкс для  $YVO_4$  та 12000 фот./МэВ, 15,7 %, 13 мкс для  $GdVO_4$ . Порівняно з еталоном, в якості якого використовувався кристалічний зразок GSO:Ce ( $Gd_2SiO_5:Ce$ ), досліджувані кристали продемонстрували значно повільнішу люмінесценцію та відносний світловий вихід 59,7 % і 99,8 % для  $YVO_4$  та  $GdVO_4$ , відповідно. Ванадат гадолінію вперше запропонований в якості сцинтиляційного матеріалу. Вперше методом Чохральського отримано кристал танталоніобату гадолінію, демонструючий наступні сцинтиляційні характеристики: світловий вихід 1400 фот./МеВ, тобто близько 700 % відносно еталону PWO ( $PbWO_4$ ), та головний компонент часу загасання люмінесценції 17 нс, що подібний до часу загасання люмінесценції PWO (10 нс). Показано, що характеристики отриманих матеріалів дозволяються розглядати їх в якості важких сцинтиляторів для реєстрації високоенергетичних часточок.

**Ключові слова:** ванадати РЗЕ, танталати РЗЕ, танталоніобат гадолінію, змішані кристали, твердофазний синтез, метод Чохральського, люмінесценція, сцинтилятор, світловий вихід.

## АННОТАЦИЯ

**Волошина О.В. Получение и характеристики соединений  $REAO_4$  (RE – редкоземельный элемент, A – V, Nb, Ta) для сцинтиляционных применений. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 «Материаловедение». - Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2017.

Диссертация посвящена исследованию люминесцентных и сцинтиляционных характеристик материалов на основе соединений с общей формулой  $REAO_4$  (RE – редкоземельный элемент, A – V, Nb, Ta).

В работе были определены оптимальные условия получения шихты ванадатов иттрия и гадолиния методом твердофазного синтеза, выращивания кристаллов методом Чохральского, а также их послеростового отжига,

обеспечивающие получение кристаллов ванадатов хорошего оптического качества без включения фаз, обедненных кислородом (центров окрашивания). Полученные кристаллы ванадатов иттрия и гадолиния демонстрируют следующие сцинтилляционные характеристики: световой выход, энергетическое разрешение на 662 кэВ и время затухания люминесценции после рентгеновского возбуждения, соответственно, 6300 фот./МэВ, 16,1 %, 15 мкс для  $YVO_4$  и 12000 фот./МэВ, 15,7 %, 13 мкс для  $GdVO_4$ . В сравнении с эталоном, в качестве которого использовался кристаллический образец  $GSO:Ce$  ( $Gd_2SiO_5:Ce$ ), исследуемые кристаллы продемонстрировали более медленную люминесценцию и относительный световой выход 59,7 % и 99,8 % для  $YVO_4$  и  $GdVO_4$ , соответственно. Ванадат гадолиния впервые предложен в качестве сцинтилляционного материала.

Методом твердофазного синтеза без использования высокотемпературного растворителя получены танталониобаты иттрия и гадолиния в полном концентрационном ряду замещения  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$ . Определено влияние катионного замещения  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$  в матрице танталата на люминесцентные и сцинтилляционные характеристики смешанных кристаллов  $RENb_xTa_{1-x}O_4$  ( $RE=Y$  или  $Gd$ ,  $x=0-1$ ). В частности, показано, что при замещении тантала на ниобий в матрице танталатов наблюдается увеличение световыхода – линейное в случае гадолиниевой серии и нелинейное для иттриевой серии образцов.

Селективная спектроскопия показала сложную структуру люминесценции для  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ , состоящую из собственной люминесценции группы  $NbO_6$  и люминесценции группы с дефектом, скорее всего, кислородной вакансией. Единственная полоса излучения наблюдается в случае УФ-возбуждения  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ , связанная с люминесценцией ниобатной группы с дефектом. Собственное излучение ниобатной группы в гадолиний-содержащих матрицах при комнатной температуре отсутствует, что обусловлено его температурным тушением.

Методом Чохральского были получены кристаллы  $GdTaO_4$  и  $GdTa_{0,8}Nb_{0,2}O_4$ . Спектры люминесценции обоих кристаллов содержат полосу люминесценции с максимумом при 570 нм, связанную с излучением группы возле дефекта, а спектр кристалла  $GdTa_{0,8}Nb_{0,2}O_4$  демонстрирует также и «быструю» полосу люминесценции с максимумом при 405-410 нм, которая, скорее всего, относится к излучению кислородной вакансии в окружении группы  $NbO_6$ .

Кристалл танталониобата гадолиния, полученный методом Чохральского впервые, демонстрирует следующие сцинтилляционные характеристики: световой выход 1400 фот./МэВ, т.е. около 700 % относительно эталона  $PWO$  ( $PbWO_4$ ), и главный компонент времени затухания люминесценции 17 нс, подобный времени затухания люминесценции  $PWO$  (10 нс).

Показано, что характеристики полученных материалов на основе соединений с общей формулой  $REAO_4$  ( $RE$  – редкоземельный элемент,  $A$  –  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ )

позволяют рассматривать их в качестве тяжелых сцинтилляторов для регистрации высокоэнергетических частиц.

**Ключевые слова:** ванадаты РЗЭ, танталаты РЗЭ, танталониобат гадолиния, смешанные кристаллы, твердофазный синтез, метод Чохральского, люминесценция, сцинтиллятор, световой выход.

## SUMMARY

**Voloshyna O.V. Obtaining and characteristics of compounds REAO<sub>4</sub> (RE – rare earth element, A – V, Nb, Ta) for scintillation applications. – Manuscript.**

Thesis for a candidate degree in technical sciences, speciality 05.02.01 «Material science». – Institute for single crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, 2017.

This thesis is devoted to study of luminescence and scintillation characteristics of materials based on compounds with the common formulae REAO<sub>4</sub> (RE – rare earth element, A – V, Nb, Ta). Yttrium and gadolinium tantaloniobates in the full concentration range of Nb<sup>5+</sup>/Ta<sup>5+</sup> substitution were obtained with solid-state synthesis without the high-temperature solvent. The effect of the cation substitution in the tantalate matrix on the luminescence and scintillation characteristics was studied for mixed crystals RENb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (RE=Y or Gd, x=0 – 1). In particular, it was shown that with substitution of the tantalum with niobium in the matrix the enhancement of the light yield was observed – linear for gadolinium and non-linear for yttrium tantaloniobates. Single crystals of the yttrium and gadolinium vanadate were grown by the Czochralski technique. The light yield, energy resolution at 662 keV and decay time of luminescence was determined as 6300 ph./MeV, 16,1 %, 15 mks for YVO<sub>4</sub>, and 12000 ph./MeV, 15,7 %, 13 mks for GdVO<sub>4</sub>, respectively. Studied crystals demonstrated slower luminescence and the relative light yield of 59,7 % and 99,8 % for YVO<sub>4</sub> and GdVO<sub>4</sub>, respectively, compared to the single crystalline sample of GSO:Ce (Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce). Gadolinium vanadate was proposed as a scintillation material for the first time. Single crystal of gadolinium tantaloniobate with the light yield of 1400 ph./MeV (700 % relatively to the light yield of PWO (PbWO<sub>4</sub>)) and the main luminescence decay time component of 17 ns (similar to the PWO decay time with τ= 10 ns) was grown by the Czochralski technique for the first time. The achieved scintillation parameters in the rare-earth tantaloniobates allow one to consider them as promising dense scintillators for high-energy particles registration.

**Key words:** rare earth vanadates, rare earth tantalates, gadolinium tantaloniobate, mixed crystals, solid-state synthesis, Czochralski technique, luminescence, scintillator, light yield.