Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів

Стан та перспективи розвитку функціональних
матеріалів для науки і техніки ®

Сідлецький О.Ц., Гриньов Б.В.

СЦИНТИЛЯЦІЙНІ КРИСТАЛИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ

Харків
2019

Сцинтиляційні кристали на основі твердих розчинів заміщення – Харків: “ІСМА”, 2019. – 248 стр.
ISBN 966-02-2555-5 (серія)
ISBN 978-966-02-9075-4

Книга присвячена розробці науково-технічних основ цілеспрямованого отримання високоефективних неорганічних сцинтиляційних кристалів на основі твердих розчинів заміщення. Досліджені структурні, люмінесцентні та сцинтиляційні властивості отриманих оксидних кристалів. Визначено умови вирощування великогабаритних оксидних кристалів твердих розчинів методом Чохральського та кристалічних волокон твердих розчинів методом мікровитягування (μ-PD). Сформульовано загальний феноменологічний підхід до цілеспрямованого отримання кристалів із поліпшеним світловим виходом, зокрема, визначено тенденцію до зростання світлового виходу твердого розчину в змішаних системах.

A book is devoted to the development of science and technical basics of targeted obtaining of high-efficient inorganic scintillation crystals based on substitutional solid solutions. Structure, luminescent, and scintillation properties of the obtained crystals have been studied. Conditions of growth of large-size oxide crystal growth by the Czochralski method and growth of oxide crystalline fibers by the micro-pulling down (μ-PD) method have been determined. A common phenomenological approach to targeted obtaining of scintillation crystals with improved light yield has been formulated, in particular, the tendency to light yield increase in mixed systems has been noted.

Головний редактор Б.В. Гриньов

Відповідальний секретар Є.В. Щербіна

Редколегія випуску О.В. Гектін, Н.В. Ширан, Ю.В. Малюкін

ISBN 966-02-2555-5 (серія)
ISBN 978-966-02-9075-4
© ІСМА 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА 9

ГЛАВА 1
СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗРОБОК
ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ НЕОРГАНІЧНИХ
СЦИНТИЛЯТОРІВ 13

1.1. Галогенідні сцинтилятори 13

1.2. Оксидні сцинтилятори 17

1.3. Розробка сцинтиляторів на основі
твердих розчинів заміщення 21

1.3.1. Інженерія енергетичної структури
в твердих розчинах 23

1.3.2. Обмеження довжини термалізації
і/або теплової дифузії носіїв заряду 26

ГЛАВА 2
ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ОТРИМАННЯ
СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ
РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ 33

2.1. Отримання кристалів методом Чохральського 35

2.1.1. YAGG:Ce і GAGG:Ce 35

2.1.2. LGSO:Ce 44

2.1.3. $GdTaO_4$ і $GdTa_{0.8}Nb_{0.2}O_4$ 47

2.1.4. BGSO 48

2.2. Отримання монокристалічних волокон
методом мікровитягування 54

2.2.1. LGSO:Ce 60

2.2.2. YAGG:Ce 63

2.3. Твердофазний синтез твердих розчинів 66

ГЛАВА 3
ОПТИЧНІ І СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРОБЛЕНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ 73

3.1. LGSO:Ce 73

3.1.1. Оптичні характеристики. 73

3.1.2. Світловий вихід 76

3.1.3. Енергетичне розділення 77

3.1.4. Кінетичні характеристики люмінесценції 79

3.1.5. Масовий коефіцієнт поглинання 82

3.1.6 Люмінесцентні і сцинтиляційні характеристики кристалів LGSO:Ce,Ca 84

3.2. GTNO та YTNO. 90

3.2.1. Оптичні і люмінесцентні властивості 91

3.2.2. Дефекти в твердих розчинах $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$. 97

3.2.3. Сцинтиляційні властивості 98

3.3. YAGG:Ce, та GAGG:Ce 103

3.3.1. Оптичні властивості. 105

3.3.2. Люмінесценція при селективному збудженні . . . 106

3.3.3. Спектри катодо- і рентгенлюмінесценції 111

3.3.4. Світловий вихід та енергетичне розділення при γ-опроміненні 114

3.3.5. Час загасання і післясвітіння 117

3.3.6. Радіаційна стійкість 119

3.3.7. Зменшення часу загасання люмінесценції в гранатах шляхом співдопування дівалентними катіонами. 120

3.4. BGSO 124

ГЛАВА 4
ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ ПІДХІД ДО ОПТИМІЗАЦІЇ ПАРАМЕТРІВ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ 129

4.1. Зміна кількості дефектів в кристалах 130

4.1.1. Оцінка концентрації дефектів в змішаних кристалах 135

4.1.2. Феноменологічний аналіз впливу температур плавлення на світловий вихід і післясвітіння 141

4.2. Інженерія електронної структури твердих розчинів . . 150

4.2.1. Енергетична структура YAGG:Ce 150

4.2.2. Енергетична структура LGSO:Ce. 155

4.2.3. Феноменологічний аналіз впливу ΔE_g на світловий вихід твердих розчинів. 160

4.3. Кластерізація в твердих розчинах та її причини 164

4.3.1. Неоднорідності в металевих сплавах 164

4.3.2. Прояви нанорозмірних неоднорідностей в змішаних кристалах діелектриків 165

4.3.3. Селективне входження заміщуваних атомів до кристалічної гратки в твердому розчині. 168

4.3.4. Спостереження мікронеоднорідностей в діелектричних кристалах 176

4.3.5. Феноменологічний аналіз кореляції між відношенням об'ємів заміщуваних іонів $(R_A/R_B)^3$ і світловим виходом твердого розчину 184

4.4. Узагальнення даних щодо світлового виходу в кристалах твердих розчинів 188

ГЛАВА 5
ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ . . . 194

5.1. Кристали LGSO:Ce і LYSO:Ce для експериментів фізики високих енергій 194

5.2. Кристали GAGG:Ce для геологічної розвідки 200

5.3. Підкладки GAGG:Ce, LYSO:Ce для тонкоплівкових детекторів з високим просторовим розділенням 206

ЛІТЕРАТУРА 214

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

РЗЕ	–	рідкісноземельні елементи;
УФ	–	ультрафіолет;
ТСЛ	–	термостимульована люмінесценція;
АЕС-ІПП	–	атомно-емісійна спектроскопія з індукційно пов'язаною плазмою;
ФЕП	–	фотоелектропомножувач;
РФА	–	рентгенофазовий аналіз;
ААС	–	атомно-абсорбційна спектроскопія;
РЗЕ або RE	–	рідкісноземельний елемент;
LSO	–	оксиортосилікат лютецію (Lu_2SiO_5);
GSO	–	оксиортосилікат гадолінію (Gd_2SiO_5);
LGSO	–	оксиортосилікат лютецію гадолінію ($(Lu_{1-x}Gd_x)_2SiO_5$);
LYSO	–	оксиортосилікат лютецію ітрію ($(Lu_{1-x}Y_x)_2SiO_5$);
GYSO	–	оксиортосилікат гадолінію ітрію ($(Gd_{1-x}Y_x)_2SiO_5$);
YSO	–	оксиортосилікат ітрію (Y_2SiO_5);
ФК	–	фронт кристалізації;
КТР	–	коефіцієнт температурного розширення;
ФЕП	–	фотоелектронний помножувач;
УФ	–	ультрафіолет (ультрафіолетовий);
ТСЛ	–	термостимульована люмінесценція;
μ-PD	–	*Micro Pulling Down* – метод вирощування волокон витягуванням вниз;

ІПП-АЕС – атомно-емісійна спектроскопіця з індуктивно пов'язаною плазмою;

РЗЕ – рідкісноземельний елемент;

ДТА – диференційний термічний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

ТФС – твердофазний синтез;

УФ – ультрафіолетове опромінення;

ВУФ – вакуумне ультрафіолетове опромінення;

РЛ – радіолюмінесценція;

ТСЛ – термостимульована люмінесценція;

ФЕУ – фотоелектронний помножувач;

ВЧ – високочастотний;

ПЕТ – позітронно-емісійна томографія;

PWO – вольфрамат свинцю ($PbWO_4$);

BGO – германат вісмуту ($Bi_3Ge_4O_{12}$);

YTO – ортотанталат ітрію ($YTaO_4$);

YTNO – танталоніобат ітрію;

GTO – танталат гадолінію;

GTNO – тантало-ніобат гадолінію;

$Z_{еф}$ – ефективний атомний номер;

ПЕРЕДМОВА

Сцинтиляційні матеріали, що здатні реєструвати іонізуючі випромінювання, знаходять широке застосування в багатьох галузях життєдіяльності людини. Високий світловий вихід є одним із основних параметрів сцинтиляторів, разом із часом загасання сцинтиляцій (швидкодією), температурно-кліматичною і радіаційною стабільністю, хімічною інертністю, легкістю механічної обробки і вартістю сцинтиляційного детектору.

Енергетичне розділення, зокрема, залежить від світлового виходу і його пропорційності від енергії збудження [1]. В останнє десятиріччя було розроблено низку високоефективних сцинтиляторів із світловим виходом 50 000–100 000 фот/МеВ і енергетичним розділенням до 2–5% на енергії 662 кеВ [2]. Донедавна такі показники вважались недосяжними і еталонним сцинтилятором вважався NaI:Tl із енергетичним розділенням 6–7%. Даний прогрес дозволяє значно розширити сферу практичного застосування сцинтиляторів, зокрема в спектрометричних приладах ідентифікації ядерних ізотопів для контролю за розповсюдженням небезпечних ядерних матеріалів, де сцинтилятори можуть конкурувати із напівпровідниковими детекторами радіації, що мають енергетичне розділення близько 1%, але й значно більшу вартість. Різноманітність сцинтиляційних матеріалів пов'язана з тим, що ідеального сцинтилятору не існує, а фізичні властивості матеріалів можуть розрізнятись не тільки між класами, а також всередині кожного класу. Поряд із фізичними властивостями, важливу роль у застосуванні сцинтиляційного матеріалу грають його собівартість, що залежить як від вартості сировини, так і від технології його отримання. У зв'язку з цим, пошук ефективних сцинтиляторів, що мають прийнятну вартість, є, безумовно, важливим завданням.

Впродовж останнього десятиріччя основний прогрес досягнуто в галогенідних кристалах, активованих Eu^{2+}, та оксидних сцинтиляторах, активованих Ce^{3+}. Одним із головних напрямків інженерії сцинтиляторів стали матеріали на основі твердих розчинів заміщення, в яких один із матричних катіонів або аніонів ізовалентно заміщується іншим атомом. В англомовній літературі частіше вживається термін "*mixed crystal*" («змішаний кристал»), що є цілком еквівалентним терміну «кристал твердого розчину». Різниця в іонних радіусах заміщуваних атомів в твердих розчинах є зазвичай незначною і не призводить до зміни типу кристалічної структури. Згідно із критерієм Гольдшмідта, межа розчинності атомів один в одному знаходиться на рівні 15% різниці іонних радіусів для кристалів із структурою перовскіту, хоча монокристали отримують і в системах, де ця різниця значно більша, наприклад, $Bi_4Ge_{3-x}Si_xO_{12}$, де іонні радіуси Ge^{4+} і Si^{4+} відрізняються на 32%.

Виявилось, що деякі кристали твердих розчинів здатні демонструвати якісно кращі сцинтиляційні параметри (вищий світловий вихід, краще енергетичне розділення, швидший час загасання сцинтиляцій) у порівнянні із їх складовими. Серед оксидних сцинтиляторів можна відзначити ефективні змішані сцинтилятори на основі твердих розчинів: $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce), $Lu_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$:Ce (LuAGG:Ce), $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$:Ce (YAGG:Ce), $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$:Ce (GAGG:Ce). В кристалі GAGG:Ce досягнутий рекордний для оксидних сцинтиляторів світловий вихід до 58000 фот/МеВ [3]. Разом із цим, рекордне енергетичне розділення в оксидах (< 5% на енергії 662 кеВ) отримане в мультикомпонентному гранаті $(Y_xGd_{1-x})_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce^{3+}$ [4]. В LYSO:Ce та LGSO:Ce заміщення Lu^{3+} на Y^{3+} або Gd^{3+} покращує світловий вихід, енергетичне розділення та знижує інтенсивність післясвітіння [5, 6]. Серед галогенідних сцинтиляторів виділяється система $BaBr_{1-x}I_x:Eu^{2+}$ (BaBrI:Eu) із світловим виходом до 97000 фот/МеВ і енергетичним розділенням 3–4% [7]. Зважаючи на високу концентрацію активатору до 10% в цій і подібних системах, $BaBrI:Eu^{2+}$ є, фактично, твердим розчином BaI_2, $BaBr_2$ та EuI_2 , де Eu^{2+} заміщує Ba^{2+}, і Br^+ заміщує I^+.

Вищенаведені приклади демонструють тенденцію до поліпшення сцинтиляційних характеристик в змішаних кристалах. Окрім цього, вирощування змішаних кристалів є вигідним також з економічної точки зору при заміщенні, наприклад, оксиду лютецію, що має високу вартість, оксидами ітрію або гадолінію. Також заміщення Lu^{3+} на Y^{3+} або Gd^{3+} в різноманітних складнооксидних системах знижує енергоємність виробництва сцинтиляційних матеріалів за рахунок зниження температур їх кристалізації. За цих причин кристали $Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5$:Ce (LYSO:Ce) стали альтернативою до Lu_2SiO_5:Ce (LSO:Ce) в якості сцинтилятору для позитронно-емісійної томографії [8]. Подібне відбувається і з лютецій-алюмінієвим гранатом $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce (LuAG:Ce), що успішно заміщується на $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)O_{12}$:Ce (GAGG:Ce).

Проте, з іншого боку, додавання до системи додаткових компонентів ускладнює технологічний процес отримання кристалів. При кристалізації твердих розчинів із розплаву необхідно зважати на різницю іонних радіусів заміщуваних атомів, що призводить до їх різної сегрегації фронтом кристалізації у відповідності з законом Пфанна [9] і нерівномірного розподілу в об'ємі кристалу. Велика різниця температур плавлення компонентів твердого розчину сприяє утворенню макродефектів в кристалах [10].

До початку робіт, що стали основою цієї монографії, фактори, що призводять до поліпшення світлового виходу в кристалах твердих розчинів, вивчались лише фрагментарно. Однією з гіпотез є неоднорідність розподілу матричних катіонів, що призводить до виникнення областей в кристалі, збагачених одним із заміщуваних атомів [11]. На межах цих областей мають виникати стрибки кристалічного потенціалу, що обмежують дифузію термалізованих носіїв заряду та збільшують вірогідність захоплення електрону та дірки на люмінесцентний центр. Для кристалів на основі рідкісноземельних гранатів (GAGG:Ce, LuGAGG:Ce) збільшення світлового виходу пояснювалось деактивацію дрібних електронних пасток завдяки зсуву краю зони провідності при катіонному заміщенні, що придушує повільні компоненти люмінесценції

на користь швидких сцинтиляцій [12]. Також обговорювався внесок електрон-фононної взаємодії в сцинтиляційний процес в змішаних кристалах [13].

Таким чином, дана книга присвячена процесам отримання сцинтиляційних кристалів на основі твердих розчинів заміщення, їх властивостям, а також шляхам пошуку змішаних сцинтиляторів із поліпшеними параметрами.

ГЛАВА 1

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗРОБОК ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ НЕОРГАНІЧНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ

Як було зазначено у Передмові, основний поступ у розробці нових яскравих сцинтиляторів протягом останніх років був досягнутий в галогенідних кристалах активованих Eu^{2+} та оксидних сцинтиляторах, активованих Ce^{3+}. Розглянемо докладніше кожен із цих класів матеріалів.

1.1. Галогенідні сцинтилятори

Найбільш істотний поступ був досягнутий останніми роками в інженерії галогенідних сцинтиляторів (в основному йодидів), в яких лужноземельний катіон (Ba^{2+}, Ca^{2+} або Sr^{2+} заміщується на активатор Eu^{2+}). Поштовхом до цих досліджень була започаткована в 2002 році в США програма "*Homeland Security*", що ставила на меті посилений контроль за переміщенням небезпечних радіоактивних ізотопів, зокрема, компонентів «брудних бомб», через сухопутні, морські та повітряні кордони країни. Ключовим параметром для швидкого та достовірного вирізнення небезпечних ізотопів поміж тих, що використовуються в мирних цілях, наприклад, в медицині, є енергетичне розділення сцинтилятору, що є основним елементом приладів контролю безпеки. Велика кількість транспорту, що повинна бути перевірена за обмежений проміжок

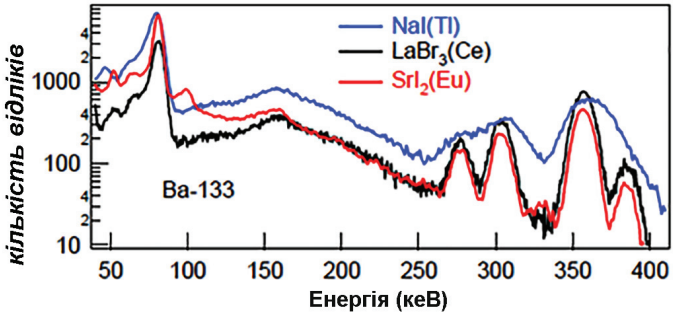


Рис. 1.1. Амплітудні спектри деяких сцинтиляторів при збудженні гамма частинками ізотопу Ba-133 [14].

часу, вимагала якісно нового рівня енергетичного розділення детекторів у відповідному скануючому обладнанні (рис. 1.1). Саме такі параметри були досягнуті в деяких галогенідних матеріалах (табл. 1.1). Енергетичне розділення SrI_2:Eu та інших подібних кристалів сягає 2–4% на 662 кеВ в порівнянні з 6–7% в класичних сцинтиляторах. Це забезпечує підвищення швидкості сканування в декілька разів та покращення достовірності ідентифікації радіоактивних ізотопів.

Близькі значення іонних радіусів матричного катіону ($r_i(Sr^{2+}) = 118$ пм і активатору $r_i(Eu^{2+}) = 117$ пм) створюють умови для входження великої кількості Eu^{2+} (до 10 ат.% і більше) до кристалу SrI_2:Eu^{2+} або інших Sr^{2+}- або Ba^{2+}-вмісних галогенідів без істотних деформацій кристалічної гратки. Через високий коефіцієнт входження активатору, його розподіл в об'ємі кристалу є рівномірним. Найкращі значення світлового виходу і енергетичного розділення, як правило, спостерігаються при концентраціях Eu^{2+} 3–5 ат.%. Такі концентрації активатора є недосяжними при вирощуванні з розплаву для переважної більшості сцинтиляційних кристалів активованих Ce^{3+} або Pr^{3+} із великим іонними радіусами, де останні заміщують трьохвалентний рідкісноземельний елемент (Lu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}) із значно меншими іонними радіусами.

Незважаючи на велику кількість винайдених дуже ефективних сцинтиляторів з енергетичним розділенням 2–4% (табл. 1.1),

Таблиця 1.1. Сцинтиляційні властивості деяких галогенідних сцинтиляторів

Сцинтилятор	ρ, г/см^3	Світловий вихід фот/МеВ	Енергетичне розділення на 662 кеВ, %	Концентрація активатору, ат.%	Посилання
$LaBr_3$:Ce,Sr	5.1	78.000	2.0		[16]
$CsBa_2I_5$:Eu	4.9	80.000	2.3	5% Eu	[17]
KBa_2I_5:Eu	4.52	90.000	2.4	4% Eu^{2+}	[18]
SrI_2:Eu	4.55	120.000	3.0	5% Eu^{2+}	[15]
K_2BaI_4:Eu		63.000	2.9	7% Eu^{2+}	[18]
$Cs_2LiLaBr_6$:Ce (CLLB)	4.2	50.000	2.9	10% Ce^{3+}	[19]
$KCaI_3$:Eu	3.81	72.000	3	3% Eu^{2+}	[20]
$LaCl_3$:Ce	3.8	49.000	3.1	10% Ce	[21]
$CeBr_3$		58.000	3.2	1.9% Ca^{+}	[22]
Cs_2HfCl_6	3.86	54.000	3.3		[23]
$Cs_2NaGdBr_6$:Ce	4.19	48.000	3.3	4% Ce^{3+}	[24]
KSr_2Br_5:Eu	3.98	75.000	3.5	5% Eu^{2+}	[25]
$BaCl_2$:Eu	3.86	52.000	3.5	5% Eu	[26]
$RbGd_2Br_7$:Ce	4.7	55.000	3.8	5% Ce^{3+}	[27]
$CsBa_2I_5$:Eu	5.0	80.000	3.9	3% Eu	[28]
$Cs_2NaLaBr_6$:Ce	3.93	46.000	3.9	4% Ce	[29]

більшість із наведених результатів отримані на зразках розмірами до декількох мм, і тільки для одиниць із них розробляються методи отримання великогабаритних кристалів. На даний час комерційно доступними галогенідними сцинтиляторами є лише NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na, CsI, $LaBr_3$:Ce і SrI_2:Eu. Незважаючи на повідомлення про отримання кристалів SrI_2:Eu діаметром до 63 мм методом Бріджмена [30], комерційно доступними на сьогодні є лише кристали SrI_2:Eu діаметром до 50 мм [31], що виробляються компанією C&A (Японія).

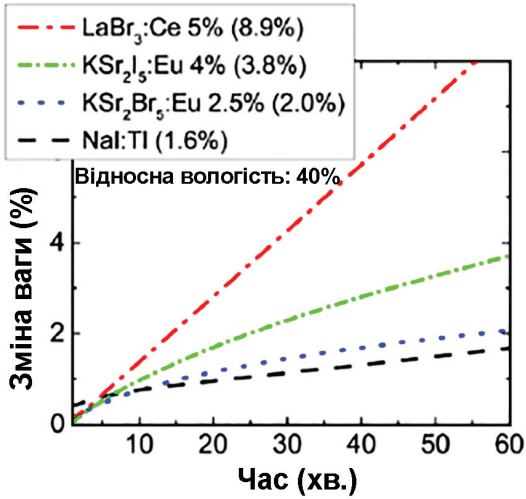


Рис. 1.2. Криві набору вологи $LaBr_3$:Ce, KSr_2I_5:Eu 4%, KSr_2Br_5:Eu 2.5%, і NaI:Tl зареєстровані при зважуванні зразків в залежності від часу їх витримки [25].

Головною перепоною до розробок технологій виробництва нових великогабаритних галогенідних кристалів є сильна гігроскопічність останніх. Відносна динаміка набору вологи [25] (рис. 1.2) наглядно демонструє, що гігроскопічність нових галогенідних сцинтиляторів (KSr_2I_5:Eu 4%, KSr_2Br_5:Eu 2.5%) є значно вищою за класичний NaI:Tl, хоча і поступається $LaBr_3$:Ce. Це значно підвищує вимоги до умов зберігання і підготовки сировини, вирощування/обробки монокристалів для запобігання їх окисленню. Іншим стримуючим фактором у розвитку нових галогенідних сцинтиляторів є екстремально висока вартість їх сировини через відсутність крупнотонажного виробництва цих речовин. Наприклад, вартість EuI_2 і $EuBr_2$ чистотою 99.9% складає близько 15 тисяч доларів США за кілограм. Подальші розробки методів отримання великогабаритних кристалів цих сполук спрямовуються на зниження їх вартості шляхом оптимізації технологій виробництва сировини для вирощування монокристалів та детекторів на їх основі. Очікується, що вартість сировини цих матеріалів може знизитись до рівня класичних сцинтиляторів (NaI:Tl і CsI:Tl) при великотонажному виробництві.

Розробка технології потенційно недорогих сцинтиляторів забезпечить можливість до виходу на ринок нового покоління обладнання для спектрометричної реєстрації ядерних ізотопів. Деякі нові сцинтиляційні матеріали, наприклад SrI_2:Eu, не вимагають ліцензії для їх комерційного виробництва.

1.2. Оксидні сцинтилятори

Ключовим моментом у розвитку активованих оксидних сцинтиляторів в останні 2–3 десятиріччя було відкриття тугоплавких матеріалів на основі складних оксидів, активованих іонами Ce^{3+}: ортосилікатів Gd_2SiO_5:Ce (GSO), Lu_2SiO_5:Ce (LSO), Y_2SiO_5:Ce (YSO) $(Lu_{1-x}Y_x)_2SiO_5$:Ce (LYSO), а також Ce^{3+}- та Pr^{3+}-активованих алюмінієвих гранатів – $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) та перовскітів $LuAlO_3$ (LuAP), $YAlO_3$ (YAP). Особливостями даних сцинтиляторів є висока термічна, хімічна та радіаційна стійкість, наносекундне загасання та значний світловий вихід. В таблиці 1.2 наведена низка ефективних та популярних сцинтиляторів цього класу. Серед їх

Таблиця 1.2. Сцинтиляційні властивості деяких оксидних сцинтиляторів активованих Ce^{3+} [32–36]

Кристал	Щільність, г/см^3	Світловий вихід, Фот/МеВ	Енергетичне розділення на 662 КеВ, %	Час загасання, (нс) при γ-збудженні	Післясвітіння після 5 мс, %
Gd_2SiO_5 (GSO)	6.7	8000	9–11	50	0.02
Lu_2SiO_5 (LSO)	7.4	25000	7.3–9.7	40	>1
Lu_2Si_2O7 (LPS)	6.2	26000	9.5	38	~0.02
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	4.55	24000	7.3	85+повіл.	ДВ*
$Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG)	6.7	12500	ДВ	44	ДВ
$YAlO_3$ (YAP)	5.35	21000	6.7	27	ДВ
$LuAlO_3$ (LuAP)	8.34	11000	14	16+повіл.	ДВ

*ДВ – дані відсутні

недоліків можна виділити помірну щільність та $Z_{еф}$ ітрій-вміщуючих кристалів, дороговизну лютецій-вмісних кристалів, високий власний фон та післясвітіння в LSO:Ce, а також складність отримання великогабаритних кристалів GSO:Ce, LuAP:Ce/Pr, YAP:Ce/Pr. Найкраще досягнуте енергетичне розділення в цих матеріалах складало близько 7%, що не дозволяло їм конкурувати з галогенідними кристалами в спектрометричних застосуваннях.

Ще однією великою групою сполук, що можна узагальнити формулою $RE_2Si_2O_7$ (RE = Lu–La, Y, Sc), є піросилікати або дисилікати РЗЕ. Структурні властивості піросилікатів РЗЕ були достатньо добре вивчені в 60-х та 70-х роках минулого сторіччя. Сцинтиляційні властивості піросилікатів не були досліджені до початку XXI сторіччя. Це пов'язано із складністю їх отримання у зв'язку з інконгруентністю їх плавлення (окрім піросилікатів скандію та лантаноїдів із невеликим іонними радіусами від Lu до Er). Було показано, що кристали піросилікату лютецію, активованого церієм (Lu2Si2O7:Ce (LPS:Ce)), демонструють характеристики, що не поступаються LSO:Ce [37]. В LPS:Ce нижчий рівень післясвітіння, ніж в LSO:Ce і краща стабільність світлового виходу на температурах вище кімнатної, що є важливим для геологорозвідувальних застосувань. Потенційно нижча собівартість виробництва LPS:Ce складається за рахунок меншого вмісту лютецію та зниженої температури кристалізації в порівнянні з LSO:Ce.

Ще одним перспективним сцинтилятором цього хімічного класу є піросилікат гадолінію, активований церієм – Gd_2Si_2O7:Ce (GPS:Ce). За світловим виходом він подібний до LSO:Ce та LPS:Ce, проте дещо поступається в щільності останнім. Перевагами цього сцинтилятору перед іншими піросилікатами РЗЕ є відносно низька вартість стартових оксидів, на 100–200 градусів нижча в порівнянні з ортосилікатами температура кристалізації, стабільність світлового виходу при температурах від кімнатної до 100–200°C [38], можливість реєстрації теплових нейтронів завдяки великому перетину їх захоплення ізотопами ^{155}Gd, ^{157}Gd [39, 40]. Неможливість отримання розплавними методами через інконгруентне плавлення

була головною перешкодою для практичного застосування піросилікату гадолінію. Завдяки додаванню до GPS:Ce катіонів La^{3+} вдалось стабілізувати орторомбічну фазу піросилікату [41] та успішно отримати великогабаритні кристали без тріщин діаметром до 2 дюймів [42].

Висока щільність і ефективний атомний номер $Z_{еф}$ є найважливішими параметрами сцинтиляторів в більшості застосувань, зокрема, у фізиці високих енергій. Ці параметри визначають здатність поглинати іонізуюче випромінювання і, як наслідок, скоротити необхідний об'єм детектора. Найбільше Z_{eff} в сцинтиляторах може бути досягнуто в Pb, W, Bi, Nb, Ta- або лантаноїд-вмісних сполуках. Успішні приклади розробки щільних сцинтиляторів включають $PbWO_4$ [43, 44], $Bi_4Ge_3O_{12}$ [45–48], Gd_2SiO_5:Ce [49], Lu_2SiO_5:Ce [50], $Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5$:Ce [5]. Вольфрамат свинцю широко викорис-товується в електромагнітних калориметрах в експериментах фізики високих енергій. Прикладом є успішна робота детекторів електромагнітного калориметру CMS в ЦЕРН та відкриття бозону Гіггса [51]. В 2017 році нове покоління кристалів вольфрамату свинцю із поліпшеним світловим виходом і високою радіаційною стійкістю було обране в якості сцинтиляційних детекторів в проекті PANDA [52]. LYSO:Ce і GSO:Ce розглядались в якості кандидатів для використання в калориметрах для реєстрації мюон-електронної конверсії – в експерименті $\mu 2e$ в лабораторії Фермі (США) [53], і, нарешті, LYSO:Ce був обраний в якості сцинтилятору в експерименті COMET в KEK, Японія [54]. LSO:Ce і LYSO:Ce є також матеріалами, що використовуються в медичних ПЕТ сканерах [8, 55].

Сполуки із загальною формулою $REAO_4$, де RE – рідкісноземельний елемент і A – перехідний метал – елемент 5 групи (V, Nb або Ta) Періодичної таблиці, також нещодавно були запропоновані в якості ефективних люмінесцентних матеріалів з високою щільністю для реєстрації рентгенівського і гамма-випромінювання [56–61]. Рідкісноземельні ванадати [56, 57] мають світловий вихід до 12000 фот/МеВ і пропонувались в якості ефективних сцинтиляторів для реєстрації рентгенівських і гамма-променів. Сполуки на основі танталату

ітрію [60–62] привертали увагу як матеріали для використання в оптоелектроніці та рентгенівських екранах. Менше уваги приділяється неактивованим сполукам $REAO_4$, тому що рідкісноземельні ванадати і ніобати мають повільну люмінесценцію, що унеможливлює використання в галузях, де необхідна швидка обробка сигналу. Вважалось, що рідкісноземельні танталати демонструють низьку інтенсивність люмінесценції в порівнянні з ванадатами і ніобатами [61]. При цьому танталати через надзвичайно високу щільність від 7.8 г/см^3 для $LaTaO_4$ до 9.75 г/см^3 для $LuTaO_4$ [62] є найбільш придатними для реєстрації високоенергетичних частинок. В [63–65] для деяких з них обговорювались механізми люмінесценції. Було показано, що при УФ- та рентгенівському збудженні ортотанталати і ортоніобати із структурою фергюсоніту демонструють люмінесценцію TaO_6- або NbO_6- груп. Сцинтиляційні властивості рідкісноземельних танталатів не досліджувались систематично до публікації роботи [66], де було визначено світловий вихід 15200 фот/МеВ в $YTaO_4$ і 9500 фот/МеВ в $LuTaO_4$, а час загасання сцинтиляцій становив декілька мікросекунд.

Леговані рідкісноземельні танталати також розглядались в якості матеріалів для візуалізації в рентгенівських сканерах і медичних приладах [67, 68]. Їх люмінесцентні властивості вивчались в [69–71]. Інтенсивна лю-мінесценція, при активуванні Pr^{3+} була зареєстрована в $YTaO_4$ зі структурою фергюсоніту [69]. При цьому люмінесценція Ce^{3+} гаситься в цих матрицях [69]. В [71] ортотанталат лантану було запропоновано в якості матриці для червоної люмінесценції при активуванні рідкісноземельними іонами, наприклад, Eu^{3+}. Спроби отримати швидке загасання в ортотанаталатах завдяки $5d$-$4f$ переходам в двох- та тривалентних лантаноїдах, за аналогією з багатьма іншими складними оксидами, виявилися безуспішними, бо в рідкісноземельних ванадатах, танталатах і ніобатах збуджені $5d$ рівні Ce^{3+} і Pr^{3+} розташовані в зони провідності [72, 73]. Лише в деяких сполуках із $GdTaO_4$ і $YTaO_4$ активованих Sm^{3+}, Tb^{3+} або Dy^{3+}, Eu^{3+} була отримана яскрава $5d$-$4f$ люмінесценція з мікросекундним загасанням [74].

Таким чином, пошук нових танталоніобатних композицій, що поєднують в собі розумний світловий вихід і швидке загасання люмінесценції з низьким внеском повільних компонентів є актуальним завданням, а оксидні матеріали загалом залишаються популярними щільними та негігроскопічними сцинтиляторами для різноманітних застосувань.

1.3. Розробка сцинтиляторів на основі твердих розчинів заміщення

При розробці нових сцинтиляційних матеріалів різного хімічного складу було показано, що в багатьох кристалах на основі твердих розчинів заміщення можна досягти істотного покращення базових сцинтиляційних параметрів – світлового виходу, енергетичного розділення, швидкості загасання люмінесценції. Наприклад, у відповідності з [11, 75], світловий вихід в Ce-активованому лютецій-ітрієвому перовскіті збільшується приблизно втричі в порівнянні з $YAlO_3$:Ce (YAP) та $LuAlO_3$:Ce (LuAP). Схожий результат був продемонстрований для мультикомпонентних гранатів $(Lu_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (LuGAGG:Ce) [76]. Більш раннім, але дуже успішним прикладом інженерії змішаних рідкісноземельних силікатів є LYSO:Ce з поліпшеним світловим виходом і однорідністю характеристик в об'ємі кристалу, а також зниженою температурою кристалізації в порівнянні з LSO:Ce [5, 77]. Відхилення світлового виходу від адитивних значень, як правило, є максимальними при співвідношенні компонентів 1:1 [13], хоча існують системи, наприклад, $BaBr_{2-x}I_x$:Eu^{2+} [78], $La_{3-x}Ce_xF_3$, $La_{3-x}Ce_xPO_4$ [79], $Zn_xCd_{1-x}S$:Ag [80], де залежність світлового виходу або інших сцинтиляційних параметрів є явно несиметричною відносно світлових виходів компонентів змішаного кристалу.

Нові ефективні галогенідні сцинтилятори, активовані Eu^{2+}, із світловим виходом до 112000 фот/МеВ, представлені твердими розчинами із заміщенням по аніону, як правило Br^-/I^-, Br^-/Cl^-, Cl^-/I^-, F^-/I^-. Окрім вже згаданої системи $BaBr_{2-x}I_x$:Eu^{2+} можна відзначити $BaBr_{2-x}Cl_x$:Eu^{2+} із світловим виходом 52000 фот/МеВ [81], $BaCl_{2-x}I_x$:Eu^{2+}

із світловим виходом 54000 фот/МеВ [82], $BaF_{1-x}I_x:Eu^{2+}$ із світловим виходом 55000 фот/МеВ [83], $K(Ca_{1-x}Sr_{1-x})I_3:Eu^{2+}$ (74000 фот/МеВ) [84].

В оксидних сцинтиляторах найкращі параметри досягнуті в $Gd_3(Al_yGa_{1-x})_5O_{12}:Ce^{3+}$ – 58000 фот/МеВ [3], при цьому найвище енергетичне розділення <5% [85] зареєстроване в багатокомпонентному кристалі $(Y_xGd_{1-x})_3(Al_yGa_{1-x})_5O_{12}:Ce^{3+}$, що є якісно новим показником для оксидів. Схоже енергетичне розділення 4.4% на 662 кеВ в оксидних сцинтиляторах раніше відзначалось лише в YAP:Ce [86].

У відповідності з фундаментальним обмеженням світлового виходу в сцинтиляторах [87], світловий вихід є обернено пропорційним до ширини забороненої зони E_g, а число генерованих фотонів в сцинтиляторі визначається за формулою

$$N_{ph}=SQE_{\gamma}/E_{e-h}=SQE/2.5Eg \tag{1.1}$$

де S – транспортний коефіцієнт, Q – квантова ефективність люмінесцентного центру, E – енергія іонізуючої частинки, E_{e-h} – кількість генерованих електрон-діркових пар.

В більшості ефективних сцинтляційних матриць $Q(Ce^{3+})$ та $Q(Eu^{3+})$ вже близькі до одиниці [89, 90], E не залежить від співвідношення заміщуваних атомів в певній матриці, а E_g, як буде показано нижче, змінюється якнайбільше на 20%, що не може викликати значне зростання N_{ph}. Підвищення світлового виходу в рази в певних змішаних кристалах може бути пов'язане тільки із підвищенням S завдяки поліпшенню ефективності транспорту носіїв на люмінесцентний центр. Згідно із діаграмою фундаментального обмеження світлового виходу [88], експериментальні значення світлового виходу в багатьох змішаних кристалах досягають теоретичного ліміту (тобто $S=1$), для $\beta=E_{e-h}/E_g=2-3$ (рис. 1.3).

Зважаючи на практичну цінність отримання сцинтиляторів із поліпшеними характеристиками, вивчення концентраційних залежностей світлового виходу в змішаних сцинтиляторів є новою та актуальною темою досліджень. Раніше була вивчена порівняно

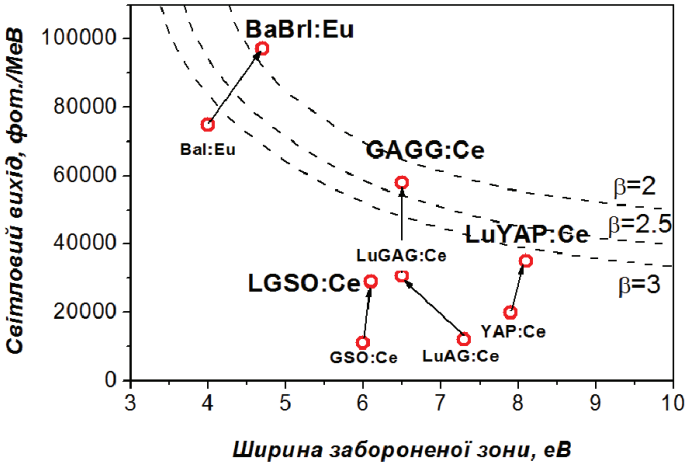


Рис. 1.3. Збільшення світлового виходу в деяких змішаних сцинтиляторах (показано стрілками) [88], проілюстроване на основі діаграми [87] фундаментального обмеження світлового виходу в залежності від ширини забороненої зони в сцинтиляторах

невелика кількість таких систем. Незважаючи на вивчення в деяких роботах сцинтиляційних механізмів, що призводять до збільшення світлового виходу в змішаних кристалах, не існувало загального підходу до передбачення світлового виходу в них. При з'ясуванні концентраційної залежності світлового виходу в твердому розчині, можна було виділити два підходи: модифікація енергетичної структури кристалу, та обмеження довжини термалізації і/або теплової дифузії носіїв заряду.

1.3.1. Інженерія енергетичної структури в твердих розчинах

Згідно формули 1.1, кількість генерованих електрон-діркових пар при поглинанні певної енергії є обернено пропорційною до ширини забороненої зони матеріалу. Загалом у відомих змішаних кристалах ця зміна не є істотною і сама по собі не здатна значно вплинути на величину світлового виходу. Серед проаналізованої літератури, найбільша зміна ширини забороненої зони є 1.6 еВ

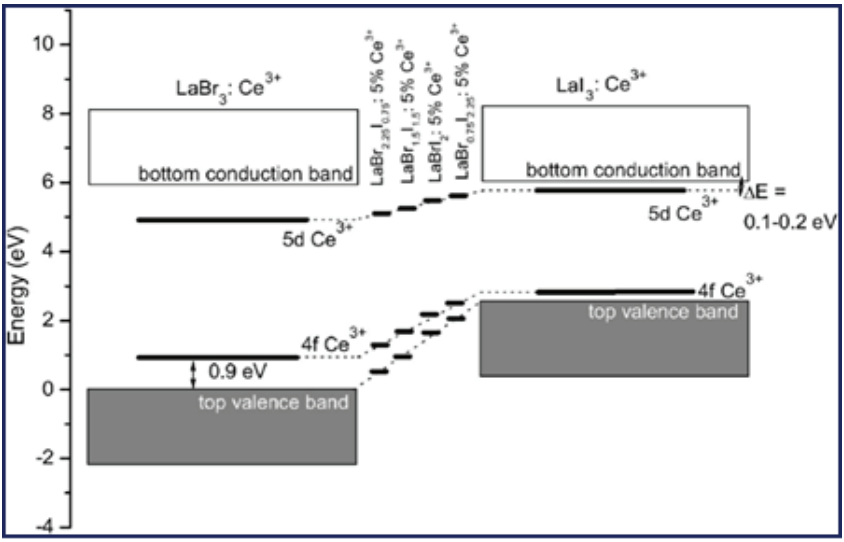


Рис. 1.4. Модифікація енергетичної структури $LaBr_{3-x}I_x$:Ce при заміщенні Br^+ на I^+ [92]

в системі $(Y_xGd_{1-x})_3(Al_yGa_{1-x})_5O_{12}$ [76, 91], що складає близько 20% відносно ширини забороненої зони 7–8 еВ для цих кристалів. Тобто, зміна E_g є недостатньою, щоб викликати збільшення світлового виходу в рази за рахунок зміни кількості генерованих електрон-діркових пар на одиницю енергії іонізуючого випромінювання.

Разом із цим, заміщення атомів і зміна сили кристалічного поля призводять також до зсуву енергетичних рівнів активатору та пасток відносно країв забороної зони. Кореляція цих процесів із сцинтиляційними параметрами в $LaBr_{3-x}I_x$:Ce була описана в [92]. При заміщенні Br^+ на I^+, $5d$ і $4f$ рівні Ce^{3+} знаходяться ближче до країв зони провідності та валентної зони, відповідно. Внаслідок цього енергетичний інтервал між найнижчим $5d$ рівнем Ce^{3+} та дном зони провідності поступово змінюється з ~ 1 еВ в $LaBr_3$:Ce до 0.1–0.2 еВ в LaI_3:Ce (рис. 1.4). Зменшення світлового виходу із додаванням I^+ відбувається внаслідок гасіння люмінесценції Ce^{3+} через автоіонізацію електронів з $5d$ рівня Ce^{3+} до зони

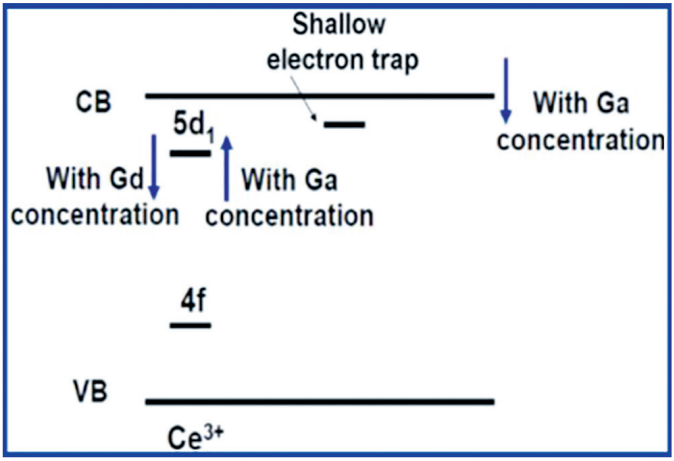


Рис. 1.5. Енергетична структура $Lu_yGd_{1-y}(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$:Ce згідно [12]

провідності. Проте, не коментувалось, завдяки чому світловий вихід зростає при проміжних концентраціях із максимумом для кристалу $LaBr_{1.5}I_{1.5}$:5%Ce^{3+}.

Цей підхід (інженерія енергетичної структури змішаного кристалу, або "*bandgap engineering*") було розвинуто в роботі [93] при з'ясуванні причин потужного збільшення світлового виходу в твердих розчинах алюмо-галієвих гранатів, активованих Ce^{3+}. Було показано, що, разом із енергетичними рівнями церію, змінюється положення рівнів дрібних пасток відносно зони провідності, що знаходяться під дном зони провідності і конкурують з церієм за захоплення носіїв заряду (рис. 1.5). Заміщення по аніону має викликати схожі ефекти для пасток, енергетичні рівні яких знаходяться близько до валентної зони. При певному співвідношенні Al^{3+}/Ga^{3+} та складі рідкісноземельних катіонів в мультикомпонентних гранатах, рівні цих пасток повністю поглинаються зоною провідності і не захоплюють електрони. Світловий вихід церієвої люмінесценції при цьому збільшується. При певній концентрації Ga найнижчій $5d1$ рівень церію зсувається надто близько до дна зони провідності і відбувається теплова іонізація електронів до зони провідності і стрімке змен-

шення світлового виходу як в лютецій-гадолінієвому гранаті [94], так і в ітрій-алюміній-галієвому гранаті YAGG:Ce [95]. Регулювання катіонного складу дозволило отримати вже вказані вище надзвичайно високі значення світлового виходу в кристалах GAGG:Ce [3, 94, 96]. Подібно до гранатів пояснюється концентраційна залежність світлового виходу в кристалах $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce [97, 98]. Нарешті, підвищення світлового виходу в певних системах, наприклад, оксиортосилікаті лютецію-ітрію $Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5$:Ce (LYSO:Ce), де дрібні пастки мало впливають на ефективність сцинтиляційного процесу і основним конкурентом іонів активатору за захоплення електронів є глибокі пастки, пов'язані із кисневими вакансіями, може бути викликане збільшенням термостабільності центрів люмінесценції, шляхом їх віддалення від краю зони провідності. Таке явище спостерігалось в [99], де при введенні Y збільшується енергетичний інтервал між 5*d*-рівнем Ce^{3+} і дном зони провідності.

Загалом, хоча фактор модифікації енергетичної структури в поведінці світлового виходу в деяких системах є очевидним, залишався нез'ясованим його внесок в сцинтиляційний процес в більшості відомих змішаних систем.

1.3.2. Обмеження довжини термалізації і/або теплової дифузії носіїв заряду

Інший фактор, що має впливати на концентраційну залежність світлового виходу в змішаному кристалі, пов'язаний із зменшенням довжин термалізації та теплової дифузії носіїв заряду, що збільшує вірогідність випромінювальної рекомбінації генетичних носіїв заряду (тобто тих носіїв, що утворились в одному акті розмноження) шляхом їх захоплення на люмінесцентний центр. Отже, розглянемо фактори, що призводять до зменшення довжини термалізації або теплової дифузії в твердому розчині. В [13] було наведено дані по світловому виходу в декількох сцинтиляторах на основі змішаних кристалів. Зроблено висновок, що відхилення світлового виходу у змішаних кристалах від лінійної залежності є систематичним, і має існувати загальний механізм, що пояснює це явище. В якості

такого фактору в [13] була запропонована електрон-фононна взаємодія, що впливає на ефективність первинного збудження люмінесцентного центру. В простому бінарному кристалі AC або BC (A, B – катіони, C – аніон) існує тільки один вид подовжніх оптичних фононів. Якщо енергія оптичних фононів вища за теплову енергію $k_B T$, термалізація відбувається в дві стадії [100]: електрон втрачає енергію на емісію оптичних фононів доти, поки кінетична енергія електрона досягає інтервалу від 0 до енергії оптичного фонону. Після цієї стадії електрони продовжують втрачати енергію наба-гато повільніше завдяки взаємодії з акустичними фононами. Чим більша енергія оптичного фонону в порівнянні з $k_B T$, тим довша стадія термалізації акустичних фононів і більша середня довжина термалізації електрону, поки він досягне теплової енергії.

Результати моделювання вказують, що при переході від «чистого» до змішаного кристалу значно модифікується його фононний спектр. В кристалах із двома або більше видами оптичних фононів (зокрема, в твердому розчині двох бінарних кристалів $A_{1-x}B_xC$), процес термалізації пришвидшується за рахунок збільшення швидкості релаксації енергії. Зокрема, якщо частоти фононів значно відрізняються, після швидкої релаксації високоенергетичних фононів настає стадія релаксації оптичних фононів з меншою енергією. Таким чином, довжина термалізації стає меншою, ніж в «чистому» кристалі. Отже поява нових смуг на фононному спектрі призводить до концентрування електрон-діркових пар на відстанях менше радіусу Онзагера та мінімізації стохастичної рекомбінації носіїв та безвипромінювальних втрат.

Довжина дифузії зменшується не тільки завдяки збільшенню непружного розсіювання. Також передбачається, що іншою причиною зменшення довжини термалізації в змішаному кристалі є пружне розсіяння гарячих носіїв на неоднорідностях в кристалі. Отже довжина дифузії термалізованих носіїв також має залежати від просторової неоднорідності змішаного кристалу. Класифікація конденсованих середовищ на впорядковані або неупорядковані є глибоко ідеалізованою. Теоретичний аналіз, що враховує реальне

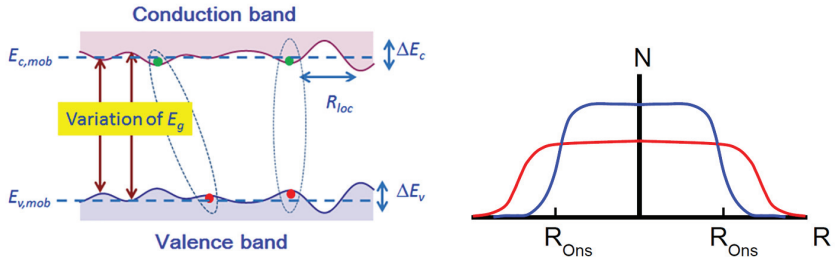
розміщення атомів у просторі, є дуже складним і може бути проведений тільки з істотними спрощеннями. Реальний розподіл атомів в кристалі є упорядкованим у відповідності з типом кристалічної гратки, на яке накладаються флуктуації складу (чергування атомів, низок атомів, або площин), коли мова іде про твердий розчин заміщення). Ці флуктуації розподілу атомів та їх комплексів пов'язані з особливостями статистичної фізики, що розглядає поведінку атомів і інших частинок або квазічастинок, а також із особливостями перехідних стадій формування впорядкованих структур [101]. Реальний розподіл атомів в невпорядкованій системі не можна вважати хаотичним. Флуктуації складу і міжатомних відстаней в такому випадку призводять до виникнення атомних комплексів (кластерів), що є характерною рисою будови невпорядкованих речовин. Ці кластери є локальними утвореннями, в яких особливу роль у формуванні структури і фізичних властивостей грає короткодіюча частина міжатомних взаємодій [102].

Історично ближнім порядком називають розподіл атомів в аморфних або рідких речовинах, наприклад, у рідких кристалах. В даному випадку ми розглядаємо ближнє впорядкування атомів різного типу в твердому тілі. Поряд із дальнім (трансляційним) порядком в монокристалах, ближній порядок існує на відстанях до декількох періодів кристалічної гратки. Ближнє впорядкування в змішаних кристалах являє собою неоднорідність розподілу заміщуваних атомів в твердому розчині. При цьому тип кристалічної структури, як правило, залишається незмінним, хоча параметри кристалічної гратки мають змінюватись в залежності від розміру та інших властивостей заміщуваних атомів. На прикладі металевих сплавів було показано [103, 104], що розмір заміщуваних атомів та їх відносні концентрації впливають на ближнє упорядкування, тобто, на їх відносний розподіл у кристалічній гратці. Існують області (домени, кластери), збагачені одним із заміщуваних атомів. Такі флуктуації складу металевих сплавів призводять до модуляції кристалічного потенціалу та зменшенню довжини дифузії електронів, що змінює низку фізичних характеристик сплаву, наприклад, підвищує електричний

опір. Отже фактор ближнього впорядкування теж має впливати на довжину термалізації/теплової дифузії вторинних носіїв заряду.

В сцинтиляційних кристалах, що в більшості є діелектриками, існування таких доменів має призводити до флуктуацій величини кристалічного потенціалу на межах таких кластерів, зниженню дифузійної довжини вторинних електронів та дірок, та сприяти локалізації електронних збуджень всередині сфери Онзагера. Як було вказано вище, різниця ширин забороненої зони компонентів змішаного кристалу може перевищувати 1 еВ, тобто на межах доменів, збагачених одним із компонентів, амплітуда флуктуації E_g є значною.

Електрони з енергіями $< E_{c,mob}$ та дірки з енергіями $> E_{v,mob}$ (рис. 1.6) можуть локалізуватись в тій самій флуктуації із меншим E_g, або в різних енергетичних «ямах». Генетична рекомбінація посилюється, якщо радіус локалізації R_{loc} приблизно дорівнює середній відстані між електроном і діркою. Ефективної рекомбінації не відбувається, якщо радіус локалізації менший за радіус Онзагера. Занадто великі домени не будуть впливати на довжину термалізації, тому що R_{loc} буде перевищувати середню відстань між електронами та дірками.



а *б*

Рис. 1.6. Вплив неоднорідностей в змішаному кристалі на транспорт носіїв заряду у них. При ізовалентному заміщенні атомів формуються неоднорідності електронної структури і формуються потенційні бар'єри, що обмежують довжину дифузії електронів та дірок (*а*). Це призводить до концентрування електрон-діркових пар всередині сфери Онзагера (*б*) і мінімізує вірогідність стохастичної рекомбінації [88]

В [100] була зроблена спроба оцінити розміри кластерів та амплітуду флуктацій E_g на їх межах. Для цього був розглянутий ефект статистичного безпорядку в розподілі заміщуваних іонів в кристалічній гратці. Для появи кластерів, що складаються з атомів одного типу, має існувати певна взаємодія між ними. Не уточнюючи природу цих взаємодій, в [100] використовується поняття спорідненості атомів AA і BB, або AB в твердому розчині $A_xB_{1-x}C$, що задається вірогідністю посідання сусідніх кристалографічних позицій атомами одного або різного типу. Розрахунки були проведені для умовного кристалу з кубічною структурою, що складається з компонентів AC і BC, в яких $E_{g\mathrm{AC}} > E_{g\mathrm{BC}}$, $\Delta E_g = E_{g\mathrm{AC}} - E_{g\mathrm{BC}} = 1$ еВ, і заміщення відбувається в катіонній підгратці.

Виявилось, що амплітуди модуляцій суттєво вищі, ніж у випадку хаотичного розподілу атомів і наближаються до ΔE_g. Кластери найбільшого розміру виникають при $x = 0.3$ або $x = 0.9$. Це свідчить про формування нанорозмірних кластерів розмірами до декількох параметрів гратки в діапазонах $0.1 < x < 0.3$ і $0.7 < x < 0.9$. Вони збагачені однім із катіонів і оточені доменами, збагаченими катіонами іншого типу. При низькій спорідненості виникає ближнє впорядкування в твердому розчині, а при сильній спорідненості AA і BB розміри цих кластерів можуть збільшуватись до 8 сталих гратки.

Стосовно ситуації із спорідненістю AB, як і очікувалось, величини модуляції ΔE_g є мінімальними, тому що в цьому випадку вірогідність формування кластерів, збагачених одним із катіонів розміром хоча б порядку елементарної гратки кристалу, є низькою.

Тобто, якщо електрон-фононна взаємодія впливає на зменшення довжини дифузії носіїв з енергіями трохи більше КТ, то просторові неоднорідності можуть уповільнювати носії із значно більшими енергіями. Окрім цього, якщо розмір домену співпадає з радіусом взаємодії електрону та дірки, збільшується ймовірність формування екситону та його подальшого переносу на активатор. Вперше така гіпотеза була представлена в [11] при розгляді причин підвищення світлового виходу в змішаному кристалі LuYAP:Ce в інтервалі концентрацій 30–70 % (рис. 1.7).

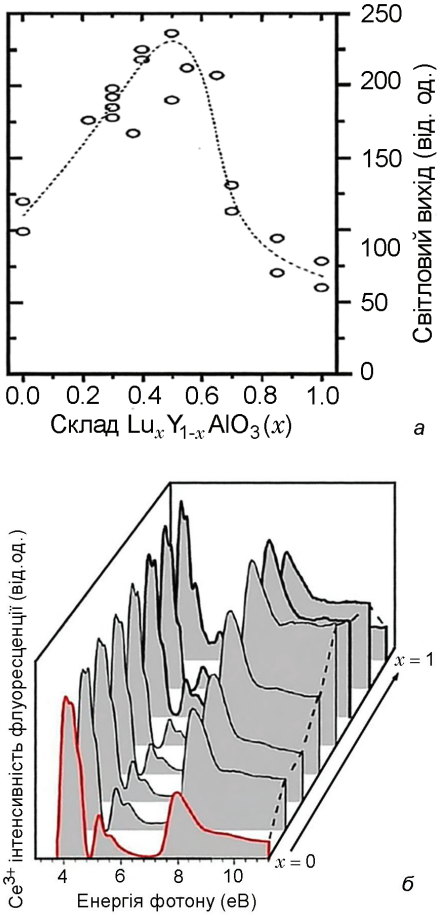


Рис. 1.7. Залежність світлового виходу кристалів $Lu_{1-x}YAlO_3$:Ce (*а*) спектри збудження люмінесценції Ce^{3+} в серії твердих розчинів LuYAP:Ce (*б*) [11]

Непрямим свідченням впливу формування доменів на сцинтиляційну ефективність при певних співвідношеннях компонентів в змішаному кристалі є підвищення ефективності переносу носіїв на активатор, що визначаються за видом спектру збудження у вакуумному ультрафіолеті (рис. 1.7*б*). Одна пара з енергією близько E_g формується при збудженні біля краю фундаментального поглинання. 2–4 електрон-діркові пари можуть формуватися при збудженні фотонами з енергіями 3–5E_g, і усереднена енергія електронів та дірок складає приблизно $1/2E_g$ по відношенню до дна зони провід-

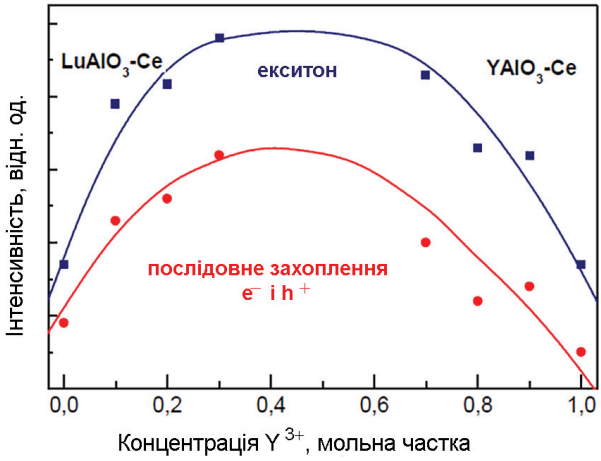


Рис. 1.8. Ефективність переносу заряду на екситони (верхня крива) та послідовного захоплення електрон-діркових пар (нижня крива) [11]

ності і верхнього краю валентної зони. При термалізації частина їх може розлітатись на відстань більшу ніж радіус захоплення іоном церію і не брати участь в сцинтиляційному процесі, а призводити до післясвітіння та інших повільних процесів. Таким чином, співвідношення інтенсивностей люмінесценції при збудженні 20–30 еВ ($\sim 4E_g$) та 6–7 еВ ($\sim E_g$) є характеристикою участі електрон-діркових пар в сцинтиляційному процесі. В LuYAP:Ce найвища ефективність була отримана в діапазоні середніх концентрацій (рис. 1.8), де спостерігався максимальний світловий вихід [11]. Проте, підвищення ефективності переносу енергії на активатор, що оцінюється за відношенням $I(\sim 4E_g)/I(\sim E_g)$, так само може бути пов'язане з іншими факторами, перерахованими в підрозділах 1.3.1.–1.3.2, зокрема з мінімізацією захоплення носіїв на пастки при цих концентраціях лютецію та ітрію.

В главі 4 даної монографії робиться спроба оцінити внески всіх перелічених факторів в сцинтиляційний процес в кристалах твердих розчинів, проілюстрованих в цій главі, а також обговорюються інші можливі причини збільшення світлового виходу в змішаних кристалах.

ГЛАВА 2

ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ

Методи вирощування із розплаву є найбільш поширеними для сцинтиляційних кристалів на основі твердих розчинів. Це пов'язано з тим, що розмір кристалів в цих методах, в принципі, лімітується тільки розмірами тиглю та можливістю вирощувати кристал із певною кристалографічною орієнтацією на монокристалічний орієнтований зародок. Однією з головних вимог до сполуки, що має бути отримана із розплаву у вигляді монокристалу, є її здатність плавитись та кристалізуватись конгруентно, тобто не розкладатись на інші сполуки.

Отже процес отримання кристалів твердих розчинів із розплаву ускладнений наявністю багатьох компонентів в розплаві із різними температурами плавлення, що можуть кристалізуватись із різними швидкостями і нерівномірно входити до кристалу, що призводить до виникнення включень і навіть тріщин. Для отримання якісних кристалів твердих розчинів, вони зазвичай кристалізуються з меншою швидкістю. Цей ефект був досліджений в [10] на прикладі монокристалів $RE_3Ga_5O_{12}$ (RE – рідкісноземельний елемент). Була показана кореляція між різницею температур плавлення компонентів твердого розчину і максимальною допустимою швидкістю виро-

щування кристалу, при якій не спостерігається видимих включень. Швидкість вирощування кристалу $Nd_{1.5}Gd_{1.5}Ga_5O_{12}$ із різницею температур плавлення 140°C його компонентів $Nd_3Ga_5O_{12}$ і $Gd_3Ga_5O_{12}$ має становити ~0.8 мм/год., хоча окремо для цих компонентів змішаного кристалу швидкості вирощування 5.6–6.8 мм/год. були прийнятними.

Іншим вагомим фактором, що буде докладно обговорюватись в подальших главах, є інтенсивність випаровування компонентів розплаву в змішаних кристалах. Різний парціальний тиск компонентів розплаву призводить до його розстехіометрії і формування структурних дефектів. Цей ефект є особливо значним при великій величині відношення відкритої поверхні розплаву до його об'єму, наприклад, в методі мікровитягування (μ-PD). Отже зупинимось докладніше на основних методах вирощування з розплаву, що використовувались в наших роботах для отримання сцинтиляційних кристалів на основі твердих розчинів.

Авторами цієї книги отримано низку кристалів оксидних сцинтилятоів на основі твердих розчинів заміщення. Були використані методи вирощування з розплаву (методи Чохральського та мікровитягування (*micro-pulling-down*, μ-PD)) а також метод керамічного твердофазного синтезу (табл. 2.1). Останній з методів є більш економічним і використовувався для отримання серій зразків дуже тугоплавких рідкісноземельних танталоніобатів.

Таблиця 2.1. Розміри та швидкість вирощування кристалів твердих розчинів.

Метод отримання	Чохральського	Мікровитягування (μ-PD)	Твердофазний синтез
Швидкість вирощування, мм/год	0.5–2	3–60	
Вирощені кристали (їх максимальні розміри, мм)	LGSO:Ce (∅45×150) YAGG:Ce (∅35×150) GAGG:Ce (∅45×200) GTNO (∅15×50)	LGSO:Ce (2×2×100) YAGG:Ce (∅2×70)	GTNO

Найбільш поширеними тигельними методами є метод Чохральського, метод Кіропулоса, метод Бріджмена-Стокбаргера, що є тигельними різновидами методу зонної плавки. Серед зазначених вище тигельних методів, найбільш придатним є метод Чохральского через те, що в цьому методі виключається контакт кристалу з поверхнею тиглю, на відміну від методу Бріджмена-Стокбаргера. Тому для отримання об'ємних кристалів LGSO:Ce, GAGG:Ce, YAGG:Ce, YAGP:Ce, GAGP:Ce, GTNO був обраний метод Чохральського.

Для деяких нових застосувань сцинтиляторів, наприклад, нових експериментів фізики частинок із одночасною реєстрацію сцинтиляційного та Черенковського сигналів, мають виготовлятись детектори у вигляді монокристалічних волокон із перетином 1–4 мм^2. Одним із ефективних методів отримання таких волокон є метод мікровитягування, що дозволяє отримувати волокна потрібного розміру і форми без подальшої механічної обробки. Цим методом в наших роботах отримувались кристалічні волокна YAGG:Ce та LGSO:Ce.

Враховуючи необхідність зменшення швидкості вирощування в змішаних кристалах для запобігання утворення дефектів [10], оптимальні швидкості вирощування кристалів твердих розчинів методами Чохральського і мікровитягування були нижчими (табл. 2.1), ніж це зазвичай прийнято для їх компонентів – 0.5–2 мм/год замість 2–4 мм/год в методі Чохральського і 6–12 мм/год замість 12–30 мм/год в методі мікровитягування.

2.1. Отримання кристалів методом Чохральського

2.1.1. YAGG:Ce і GAGG:Ce

Через необхідність отримання змішаних кристалів із ізовалентним заміщенням по рідкісноземельному катіону та/або Al^{3+}/Ga^{3+} були визначені умови отримання монокристалів ітрій-алюміній-галієвого гранату $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$, YAGG, та гадоліній-алюміній-галієвого гранату ($Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, GAGG), активованого церієм. Обидва змішаних кристали, що містять галій, неможливо вирощувати з ви-

користанням W/Mo устаткування. Тому вирощування проводили виключно з іридієвих тиглів.

Кристали $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce (YAGG:Ce), $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.75, 0.85, 1$ (концентрації в розплаві) діаметром 22–35 мм і довжиною до 150 мм були вирощені на зародки з орієнтаціями [111] і [100] методом Чохральського з використанням іридієвих тиглів діаметром 40–60 мм і висотою 30–40 мм. Відповідні суміші порошків оксидів Y_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, і CeO_2 з чистотою 99.99% були використані в якості сировини. Атмосфера вирощування була Ar + 1% O_2. Кисень додавався до атмосфери для придушення випаровування компонентів розплаву. Концентрацію CeO_2 в розплавах підтримували на рівні 1 мол.%. Кристал із вмістом Ga 75 ат.% був вирощений з розплаву, що містить 0.15 ат.% Ca^{2+}.

Процес синтезу шихти в цілому описується рівнянням твердофазного синтезу $3Y_2O_3+(5-x)Al_2O_3+xGa_2O_3 \xrightarrow{T} 2Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$. Для монокристалів YAGG:Ce є характерним:

– існування фази та конгруентне плавлення у всьому діапазоні концентрацій заміщення алюмінію на галій;

– кубічна кристалічна гратка (ізотропність фізичних властивостей);

– температура плавлення від 1800°C до 1950°C в залежності від концентрації галію;

– висока ізоморфна ємність кристалічної гратки;

Проте, існує і декілька ускладнень в технології їх отримання, зокрема:

– наявність легколетючого компоненту оксиду галію, що починає випаровуватися з розплаву у вигляді Ga_2O+O_2 при температурах >1500°C, що призводить до розстехіометрії розплаву;

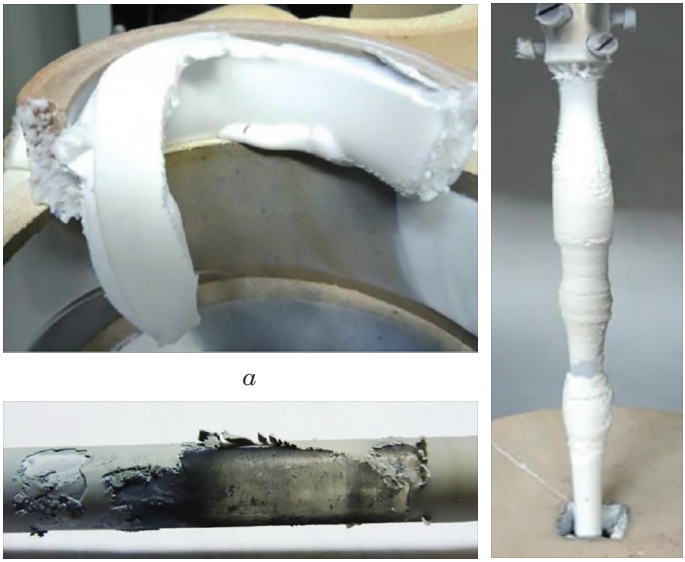
– схильність змішаних кристалів до розтріскування через велику різницю у значенні радіусів тривалентних іонів галію та алюмінію.

Зародковий кристал для першого вирощування кристалу YAGG:Ce був отриманий з кристалу YAG:Ce, що вирощувався у напрямку [100]. Наступні кристали були отримані з зародків, що бу-

ли виготовлені у напрямку паралельному до вісі росту першого кристалу YAGG:Ce.

При збірці кристалічного вузла до тиглю з наплавом додавався надлишок оксиду галію у кількості 1–3 ат. % для компенсації втрат при його випаровуванні з розплаву. Однак, на практиці цей технологічний прийом призводив лише до сильнішого випаровування окису галію. Це можна бачити на рис. 2.1. Таке інтенсивне випаровування могло бути причиною вирощування кристалів з великою кількістю включень та тріщин (рис. 2.2). В деяких експериментах за рахунок конденсації оксиду галію на поверхні зародку та реакції між ними, кристал від'єднувався від зародку і падав до тиглю з розплавом.

Для зниження інтенсивності випаровування галію перед початком процесу нагріву до ростової інертної атмосфери додавали 1 об.% кисню. Це знижувало кількість оксиду галію, що осаджувався



а *в* *б*

Рис. 2.1. елемент теплоізоляції (*а*), зародкотримач (*б*) вкриті конденсатом оксиду галію. Конденсат окису галію на зародкотримачі після додавання до ростової атмосфери кисню (*в*)

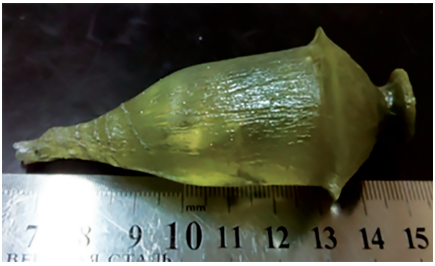


Рис. 2.2. Кристал YAGG:Ce (75 ат.% Ga) із тріщинами, вирощений в неоптимальних теплових умовах

на теплоізоляції, але випаровування залишалось сильним. На рисунках 2.1*б*,*в* можна бачити зародкотримач, на якому є конденсат окису галію. В результаті реалізації цього технологічного підходу вдалося отримати монокристалічні булі YAGG:Ce без тріщин і з невеликою кількістю включень. Особливістю цього змішаного кристалу була його нерівна поверхня із численними бороздками, як можна бачити, наприклад, на рисунках 2.2, 2.3. Також на поверхні YAGG:Ce спостерігались захоплені дрібні частинки іридію. Включення іридію певно виникли через достатньо високу концентрації кисню в ростовій атмосфері, що використовувалась для запобігання випаровування оксиду галію.

Під час вирощування в захисній для іридієвого устаткування атмосфері інертного газу, в кристалі утворюються центри забарвлення на кисневих вакансіях. Останні негативно впливають на оптичні

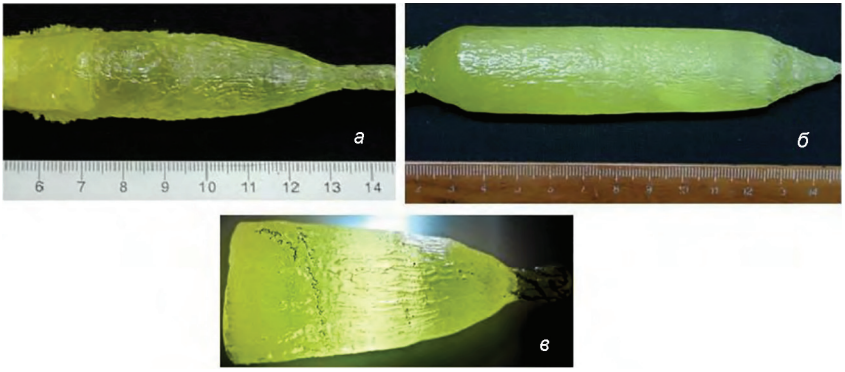


Рис. 2.3. Вигляд вирощених кристалів: *а* – YAGG:Ce (75 ат.% Ga); *б* – YAGG:Ce,Ca (75 ат.% Ga), C(Ca^{2+}) = 0.15 ат.%; *в* – YAGG:Ce (85 ат.% Ga) [105]

і сцинтиляційні властивості. Кисневий дефіцит після вирощування кристалу нейтралізувався шляхом дифузії кисню до кристалічної ґратки при відпалі кристалів в кисневмісній атмосфері при температурах 1300–1500°C впродовж тривалого часу (в залежності від розміру зразка). Відпал також істотно знижує термопружні напруження, що утворюються в кристалі під час вирощування. Останні проявляються у розстріскуванні кристалів під час механічної обробки, а, часом, навіть при найменшому механічному контакті. Забарвлення кристалів слабшало після відпалу, що вказує на компенсацію кисневих вакансій, що утворюються при вирощуванні кристалів в інертній атмосфері.

Експерименти підтвердили, що в системі $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce існує безперервна низка твердих розчинів. Параметр гратки плавно зростає з концентрацією Ga (табл. 2.2). Відхилення від закону Вегарда не спостерігається для YAG та YAGG, на відміну від результатів в [106]. У відповідності з даними рентгенівської дифракції, частка Ga в кристалах складає 15.4, 36.6 та 66.2 ат.% при вирощуванні з розплаву, що містить частку Ga 20, 40, 60 ат.% відповідно. Таким чином, коефіцієнт розподілу Al та Ga в кристалах складає близько 1.

Зважаючи на близькість іонних радіусів Y^{3+} та Al^{3+}, Y^{3+} може посідати позиції Al^{3+} або Ga^{3+} в кристалічній гратці (“антивузельний дефект”) [107]. Взагалі формування таких дефектів в рідкісноземельних гранатах вважається негативним фактором, що призводить до погіршення світлового виходу і зростання внеску повільних компонент сцинтиляційного відгуку [108, 109]. Вірогідність такого заміщення підвищується при зменшенні різниці між іонними радіусами Al^{3+} (Ga^{3+}) з одного боку, та Y^{3+} або лантаноїдом з іншого боку. Було показано [108], що в YGG надлишок Y в кристалі формується завдяки заміщенню Ga^{3+} на Y^{3+} в октаедричних позиціях. Тобто, реальний склад кристалу слід визначати за формулою $Y_3(Y_xGa_{2-x})Ga_3O_{12}$ [109].

Постійна гратки у стехіометричному YGG складає 12.274 Å, вона збільшується з x у випадку заміщення $Y_3(Y_xGa_{2-x})Ga_3O_{12}$.

Таблиця 2.2. Концентрації матричних атомів в кристалах YAGG:Ce визначені методом ІІПП-АЕС [105]. Стовпчик із рентгенівськими даними (XRD) поданий для порівняння

Склад розплаву		Виміряні концентрації, ат.%			Ga/(Al+Ga)		Y/(Y+Al+Ga)	$k_{еф}$ (Ce)
		Y	Al	Ga	ІІПП-АЕС	XRD		
$Y_3Al_5O_{12}$	верх низ	13.11 13.52	22.59 23.47	–	0	0	0.367 0.365	0.075
$Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$	верх низ	13.13 13.37	18.73 19.25	4.03 4.06	0.177 0.174	0.154	0.366 0.364	0.074
$Y_3(Al_{0.4}Ga_{0.6})_5O_{12}$	верх низ	13.92 14.05	8.24 8.27	15.43 15.48	0.652 0.652	0.662	0.370 0.372	0.133
$Y_3Ga_5O_{12}$	верх середина низ	14.74 14.82 14.87	–	23.48 23.79 23.74	1	1	0.386 0.384 0.385	0.166

У відповідності з цими даними, величина постійної гратки 12.295 Å в кристалі YGG, вирощеному нами, відповідає x близько 0.1, тобто, 5 ат.% Ga^{3+} в октаедричних позиціях заміщена Y^{3+}. Проте, це є грубою оцінкою, тому що дані [108] були отримані на порошках або кристалах, вирощених з розчину. Окрім цього, в нашому випадку кристали також містять великі катіони Ce^{3+}, які можуть підвищувати постійну гратки. Як наслідок, спостерігається відхилення експериментальних точок для YGG від закону Вегарда (рис. 2.4).

Дані ІПП-АЕС дають детальну картину розподілу катіонів в твердому розчині. Дані ІПП-АЕС та рентгенівської дифракції для співвідношення Ga/Al + Ga співпадають в межах ± 1% (див. стовпчик Ga/Al + Ga в таблиці 2.2). Певне підвищення співвідношення Y/(Al + Ga) спостерігається з підвищенням вмісту Ga. Співвідношення Y/Y + Al + Ga явно зростає від YAG до YGG підтверджуючи зростання кількості антивузельних дефектів. Проте, експериментальне значення тільки на ~1% перевищує теоретичне (3/8 = 0.375) для YGG.

Вимірювання концентрацій Al та Ga в різних частинах кристалів вказує на надзвичайно малі флуктуації співвідношення Al/Ga вздовж кристалів, що свідчить про їх гарну однорідність. Коефіцієнт

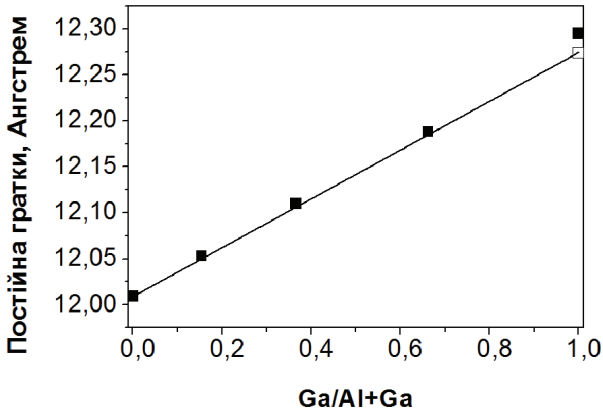


Рис. 2.4. Залежність об'єму елементарної гратки YAGG:Ce від концентрації Ga в твердому розчині. Заповнені символи відповідають експериментальним значенням, порожній квадрат відповідає даним [108]

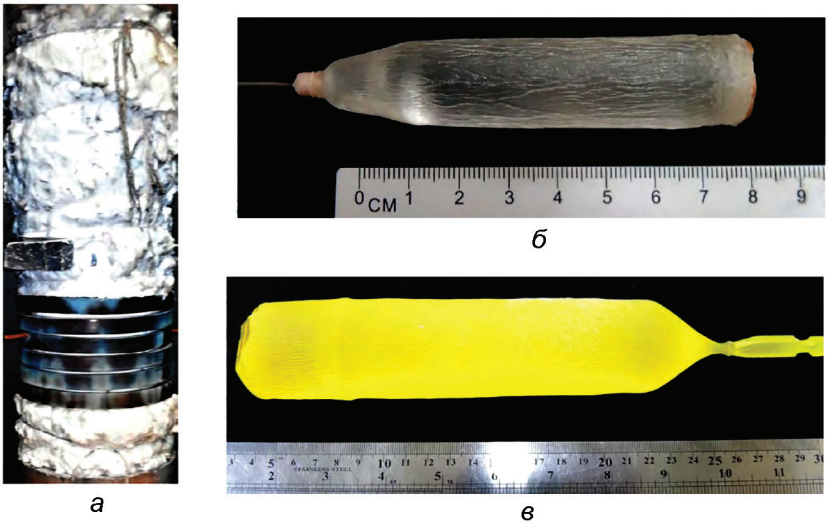


Рис. 2.5. Кристалізаційний вузол, вкритий шаром каолінової ковдри (*а*); виготовлені кристали GAGG (*б*), GAGG:Ce (*в*)

входження Ce підвищується із додаванням Ga до розплаву від 0.07 в YAG до 0.17 в YGG завдяки розпушенню гратки при додаванні більших за розмірами атомів Ga^{3+}. Згідно із цими результатами, $k_{еф}$(Ce) в YAGG:Ce при вмісті Ga 75–85% дорівнює близько 0.15.

На відміну від системи YAG–YGG, в системі GAGG фаза гранату формується в інтервалі приблизно від $x = 2$ [3] і найвищі світловий вихід і енергетичне розділення спостерігаються при $x = 2.5–3$ [4, 85]. В наших роботах кристали GAGG і GAGG:Ce, $x = 2.5$ (концентрація в розплаві) діаметром до 45 мм і довжиною до 200 мм без тріщин і видимих включень (рис. 2.5) були вирощені на зародок з орієнтацією [100] методом Чохральського з використанням іридієвих тиглів діаметром 60–90 мм і висотою 60–90 мм. Неактивовані кристали GAGG, через відсутність кристалічних зародків прийнятної якості із фазою гранату, що не містять активатору, вирощувались на іридієвий дріт діаметром 1 мм. Відповідні суміші порошків оксидів Gd_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, і CeO_2 з чистотою 99.99% були використані в якості сировини. До розплаву додавався надлишок Ga_2O_3 в кіль-

кості до 1 ваг.%, щоб компенсувати його випаровування протягом росту. Атмосфера вирощування була $Ar + 1\%\ O_2$.

Таким чином, особливостями технології отримання монокристалів гадоліній-алюміній-галієвого гранату GAGG:Ce є:

– існування фази та конгруентне плавлення тільки у певному діапазоні концентрацій галію, оскільки фаза гранату при концентрації галію < 20 ат.% не формується;

– температура плавлення порядку 1800°C (знижується із концентрацією галію) дозволяє використовувати таку ж технологічне оснащення, як і для інших систем, перерахованих вище;

– велика ізоморфна ємність кристалічної гратки.

Технологічні ускладнення процесу отримання монокристалів GAGG:Ce є наступними:

– як і в системі YAGG, в GAGG наявний легколетючий компонент оксид галію, що починає випаровуватися з розплаву у вигляді $Ga_2O + O_2$ починаючи з температури 1500°C, що призводить до розстехіометрії розплаву і кристалу;

– схильність кристалів до розтріскування через велику різницю у значенні радіусів тривалентних іонів галію та алюмінію;

– велика вартість оксиду галію чистотою $4N$.

Процес приготування шихти, завантаження тиглю для GAGG:Ce описується рівнянням твердофазного синтезу 2.3:

$$3Gd_2O_3 + (5-x)Al_2O_3 + xGa_2O_3 \xrightarrow{T} 2Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}. \qquad (2.3)$$

Судячи із кількості окису галію, що осідав на стінках стандартного теплового вузла, при вирощуванні GAGG:Ce із додаванням кисню до атмосфери камери, інтенсивність випаровування окису галію була подібною до кристалів YAGG:Ce. Проте, у випадку GAGG:Ce не вдавалось отримати цілісні монокристалічні булі. Вони були настільки напруженими, що часом розтріскувались щойно після від'єднання від зародкотримача (рис. 2.6). Для зниження температурних градієнтів вздовж вісі вирощуваного кристалу було вирішено застосувати ще один шар теплоізоляції у вигляді каолінової ковдри. Для уник-

Рис. 2.6. Тріщини в кристалі GAGG:Ce, що утворились щойно після вивантаження кристалу з ростової печі

нення температурного шоку, який утворюється після відриву кристалу від розплаву в кінці вирощування, кристал не відривали від розплаву, а вморожували до нього. Кристали охолоджувались в тепловому вузлі після закінчення вирощування протягом 60 годин. Післяростовий відпал кристалів GAGG:Ce проводився шляхом їх витримки в однорідному тепловому полі в атмосфері повітря при температурі 1100 –1500°C впродовж 10 годин з тривалим нагрівом та охолодженням протягом 60 годин.

Таким чином, необхідною вимогою отримання цілісних монокристалів на основі YAGG:Ce та GAGG:Ce є необхідність зниження вісьового температурного градієнту в кристалі для запобігання температурного шоку при відриві кристалу від розплаву. Для запобігання розтріскуванню монокристалів під час охолодження і виготовлення елементів, вони відпалювались у повітрі при температурах 1100–1500°C. Це дозволило отримати якісні кристалі без тріщин розмірами до ∅35×150 мм для YAGG:Ce і ∅45×200 мм для GAGG:Ce.

2.1.2. LGSO:Ce

Кристалічні гратки двох типів моноклінної симетрії формуються в кристалах $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce ($0<x<1$) в залежності від x [110, 111]. Структурний перехід спостерігається близько $x=0.2$ (рис. 2.7). При $0<x<0.2$ спостерігається моноклінна структура $P2_1/c$, при $0.2<x<1$ – моноклінна $C2/c$. В обох інтервалах формується безперервна низка твердих розчинів з плавними змінами об'єму елементарної комірки і параметрів гратки. Для з'ясування концентраційної залежності сцинтиляційних параметрів при заміщенні Lu/Gd в LGSO:Ce необхідно було виростити монокристали обидвох фаз.

На першому етапі робіт кристали LGSO:Ce невеликого розміру діаметром 30–45 мм та довжиною 35–150 мм з різним співвідно-

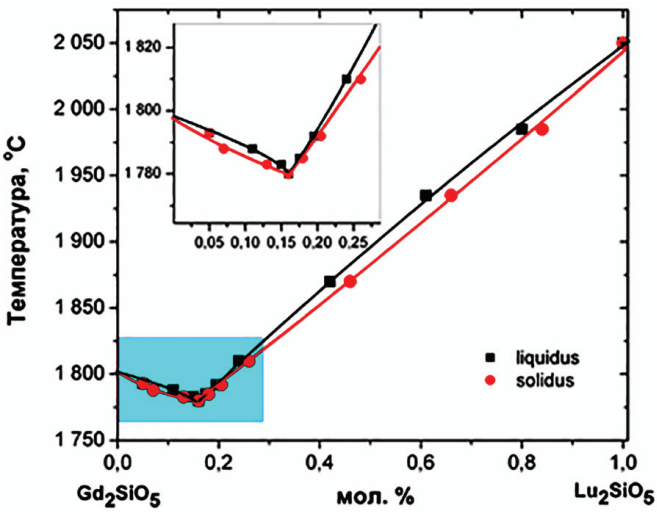


Рис. 2.7. Фазова діаграма системи Gd_2SiO_5–Lu_2SiO_5 у відповідності з [111]

шенням Lu/Gd були вирощені методом Чохральського з використанням вихідних матеріалів Lu_2O_3, Gd_2O_3, CeO_2, та SiO_2 з чистотою не гірше 99.99 %, змішаними в стехіометричному співвідношенні. При вирощуванні Ca^{2+}-допованого кристалу (вміст Ca–0.05 ат.%),

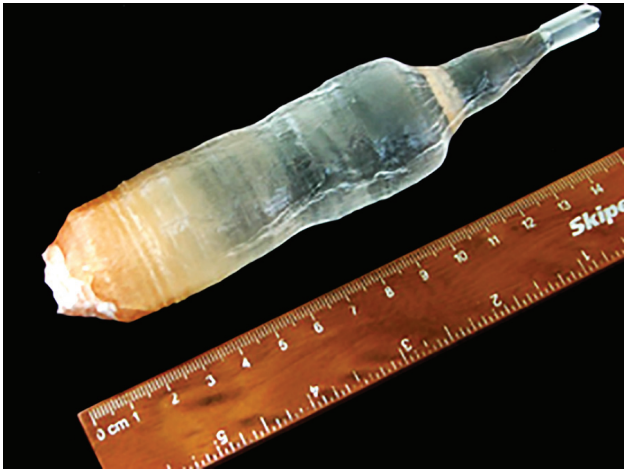


Рис. 2.8. Вирощений кристал LGSO:Ce,Ca

Ca^{2+} вводився до розплаву у формі $CaCO_3$. Кристали були вирощені в Ir тиглях із швидкостями витягуван-ня 1.5–2 мм/год (рис. 2.8). В якості ростової атмосфери була використана суміш $Ar + 0.3\%\ O_2$. Післяростовий відпал зливків здійснювався в окис-лювальному середовищі при 1100–1200°C. Додатково зразки LSO:Ce відпалювали в окислювальній атмосфері при 1400°C, враховуючи повільнішу дифузію кисню в них [77]. З центральних частин зливків були виготовлені елементи розмірами 10×10×2 та 10×10×0.5 мм^3 та полірованими гранями 10×10 мм^2 для вимірювання сцинтиляційних та оптичних характеристик.

Елементарна комірка LGSO плавно збільшується на ~5% при переході від LSO до $Lu_{0.4}Gd_{1.6}SiO_5$ (рис. 2.9*а*). Заміщення Lu^{3+} на Gd^{3+} призводить до розпушення гратки та спрощення входження Ce^{3+}

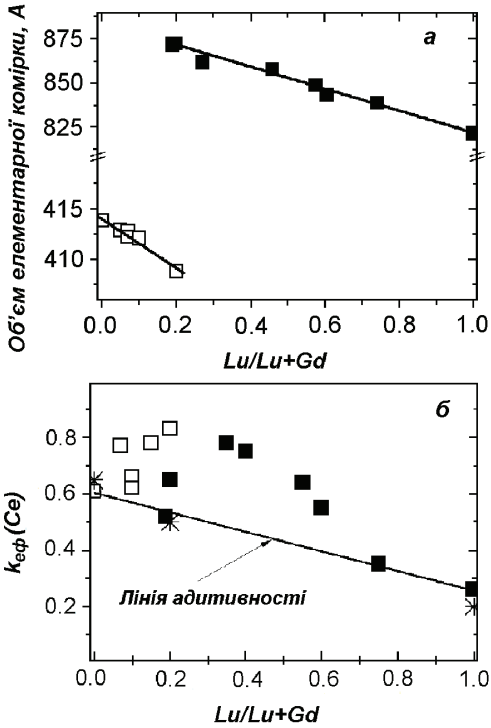


Рис. 2.9. Об'єм елементарної комірки (*а*), коефіцієнт входження церію в твердих розчинах LGSO:Ce (*б*). Зірочки на рисунку б відповідають літературним даним [113, 114]

до матриці, тому що іонні радіуси Lu^{3+}, Gd^{3+}, та Ce^{3+} становлять 86.1, 93.8, та 102 пм, відповідно [112]. Залежність $k_{еф}$ від складу матриці (рис. 2.10*б*) є неадитивною з істотним відхиленням до більших значень. Тоді як при $Lu/Lu+Gd$ від 1 до ~ 0.6 $k_{еф}$ збільшується монотонно від 0.26 до 0.55 і може бути пояснено більшим вмістом великого катіону Gd^{3+}, подальше зростання $k_{еф}$ до 0.8 викликане якимось іншим фактором. Це явище, а також значні флуктуації значень $k_{еф}$ біля структурного переходу, певно, пов'язані з неоднорідностями в кристалі, а саме, існуванням областей, збагачених Lu^{3+} або Gd^{3+}. Умови на межах доменів можуть сприяти входженню більшої кількості активатору.

На наступному етапі вирощувались великогабаритні кристали LGSO:Ce для тестування їх придатності для експериментів фізики високих енергій. Головною проблемою при отриманні монокристалів LGSO є сильне розтріскування кристалів, що посилюється із збільшенням вмісту гадолінію. Таким чином, для збереження цілісності великогабаритних кристалів бажано мінімізувати концентрацію гадолінію. В той же час, додавання гадолінію призводить до збільшення світлового виходу та покращення енергетичного розділення [6]. Таким чином, для вирощування великогабаритних кристалів нами був вибраний склад $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce. Додатково, для запобігання формуванню тріщин нами використовувались подовжений час охолодження після вирощування кристалу 50–60 годин, а також менша швидкість вирощування – близько 0.5 мм/год. У підсумку були отримані кристали діаметром до 35 мм і довжиною до 150 мм без тріщин і видимих включень в основному об'ємі кристалу.

2.1.3. $GdTaO_4$ *і* $GdTa_{0.8}Nb_{0.2}O_4$

Метод Чохральського був також застосований при вирощуванні кристалів $GdTaO_4$ і $GdTa_{0.8}Nb_{0.2}O_4$, що отримувались в атмосфері Ar з концентрацією кисню до 1 об.%. Зародження відбувалось на іридієвий дріт діаметром 1 мм. Зважаючи на екстремально високі температури плавлення кристалів, тепловий вузол додат-

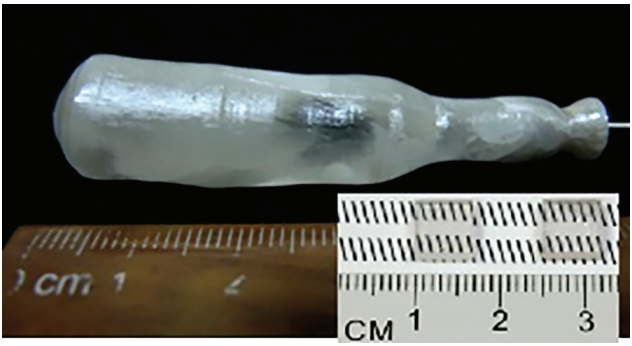


Рис. 2.10. Фото вирощеного кристалу GTNO і виготовлені зразки для оптичних і сцинтиляційних вимірювань

ково ізолювався з метою запобігання пошкодження іридієвого тиглю. Швидкість витягування кристалу складала 1–2 мм/год, швидкість обертання зародку складала 10–20 об/хв. Були отримані кристали діаметром 15 мм і довжиною циліндричної частини до 30 мм (рис. 2.10). Післяростовий відпал вирощених кристалів здійснювався в атмосфері повітря на 1500°C. Кристали показали тенденцію до розтріскування вздовж площини спайності (010), подібну до тієї, що спостерігалась в кристалах Gd_2SiO_5, що мають площину спайності вздовж (100) [48]. Деякі частини кристалів були полікристалічні, або містили включення. Проте об'єм прозорих частин був достатнім для виготовлення зразків розмірами близько $7\times7\times2$ мм^3 для оптичних та люмінесцентних вимірювань.

2.1.4. BGSO

Кристал $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) з високою щільністю 7.13 г/см^3, високим атомний номером (74), і радіаційною стійкістю 10^5–10^6 Рад добре зарекомендував себе в детекторі L3 Великого електрон-позитронного колайдеру (LEP) в ЦЕРН [115]. Тим не менше, час загасання 300 нс в BGO не відповідає вимогам Mu2e і подібних проектів. Різке збільшення вартості сировини оксиду германію в останні роки призводить до збільшення собівартості виробництва BGO в 2–3 рази. Ця тенденція не відноситься до силікату вісмуту $Bi_4Si_3O_{12}$ (BSO),

який є аналогом BGO з тією ж кристалічною структурою евлітину. Незважаючи на зниження світлового виходу в BSO (2000 фот/МеВ проти 8000 фот/МеВ в BGO) і гірше енергетичне розділення (20–25% на 662 кеВ проти 10–15% в BGO), час загасання BSO є значно швидшим (100 нс проти 300 нс в BGO). Щільність BSO (6.8 г/см^3) аналогічна до BGO. Основним недоліком BSO є важкість отримання великих кристалів внаслідок інконгруентного плавлення цієї композиції.

Перехід до змішаних кристалів зі структурою евлітину частковою заміною Ge на Si в матриці [116, 117] є одним з можливих шляхів подолання цього ускладнення. Існує безперервна низка твердих розчинів в системі $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ (BGSO). Характеристики кристалів BGSO, отриманих методами Стокбаргера і Чохральського [118, 119], подібні, скоріше, до BSO, ніж до BGO. Отримане енергетичне розділення в BGSO на 662 кеВ не перевищувало 19% [119]. Автори стверджують, що це є наслідком великої кількості бульбашок і включень інших фаз. Майбутні експерименти фізики високих енергій вимагають великої кількості високоякісних кристалів з аналогічними характеристиками [120], тож методи отримання BGSO повинні бути оптимізовані.

В цій главі докладно розглянутий процес отримання кристалів BGSO з поліпшеними характеристиками методом Чохральського. Обговорюється вплив співвідношення Si/Ge, стехіометрії розплаву, умов перекристалізації і післяростового відпалу [121].

Оксид вісмуту чистотою 99.999%, оксиди германію та кремнію з чистотою 99.99% були використані в якості вихідних матеріалів. Кристали були вирощені з стехіометричних сумішей із загальною формулою $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$, де $x = 0$, 0.1, 0.4, 0.7, 0.9, 1. Після перемішування оксидів отримані суміші прокалювали при 850°C протягом 10 годин для отримання фази евлітину шляхом твердофазної реакції. Верхні і прозоріші частини зливків BGO та BSO, вирощених раніше із стехіометричних сумішей оксидів, були використані в якості сировини при перекристалізації.

Кристали діаметром 20 мм були вирощені методом Чохральського з використанням Pt тиглів з радіочастотним нагрівом.

Швидкість витягування складала 0.5–2 мм/год, швидкість обертання кристалу – 10–30 об./хв. Затравки BGO були зорієнтовані в напрямку {100}. Щоб зменшити кількість вирощувань, вплив стехіометрії розплаву, а також перекристалізації вивчались тільки на кристалах при $x=0$ (що відповідає BSO). Зразки кристалів розмірами 4×4×6 мм і 10×10×2 мм з полірованими поверхнями були виготовлені для вимірювання сцинтиляційних параметрів. Після вирощування, відпал зразків проводили на повітрі при 850°C протягом 10 годин.

Контроль стехіометрії розплаву має особливе значення при вирощуванні кристалів зі структурою евлітину [121, 122] через випаровування оксиду вісмуту з розплаву, що призводить до розстехіометрії розплаву і формування включень сторонніх фаз в кристалах. Щоб подолати це ускладнення, при вирощуванні BGSO в розплав вводився надлишок Bi_2O_3 в кількості 3 мол % [117]. При цьому, надлишок Bi_2O_3 в розплаві, якщо швидкість випаровування менше очікуваної, теж може погіршити якість кристалів, тому треба було визначити оптимальне значення надлишку оксиду вісмуту в розплаві.

У [121] вивчений вплив відхилення складу розплаву від стехіометрії на якість кристалів вивчався при $x=0$ (BSO) із надлишком Bi_2O_3 0.5 мол.%, 2 мол.% і 3 мол.% відносно стехіометричного складу. Фотографії кристалів, вирощених з різними надлишками Bi_2O_3 представлені на рис. 2.11. При надлишку 0.5 мол.% більшість об'єму кристалу виглядає прозорою, майже не забарвленою. Не спостерігається окремих смуг поглинання при >300 нм (рис. 2.12). Збільшення надлишку Bi_2O_3 до 2 мол.% призводить до зеленуватого забарвлення і погіршення прозорості. При надлишку 3 мол.% Bi_2O_3 поверхня кристалу є непрозорою, бежевого кольору. Поява нового піку поглинання поблизу 320 нм в спектрі цього кристалу (рис. 2.12) і забарвлення можуть бути викликані присутністю сторонніх фаз з іншою стехіометрією. Забарвлення виникає, тому що сторонні фази, наприклад, силеніт, мають менші ширини забороненої зони і, як наслідок, більші довжини хвиль піку фундоментального поглинання, ніж у фазі евлітину. Кристали, вирощені

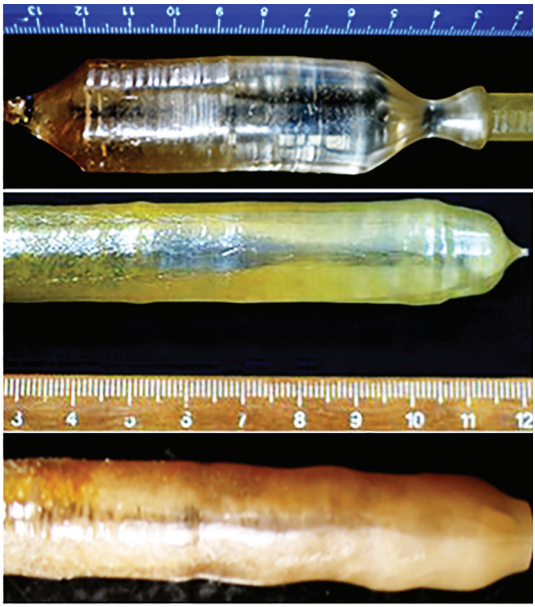


Рис. 2.11. Кристали BSO вирощені з розплавів з різним надлишком Bi_2O_3: *а* – 0.5 мол.%; *б* – 2 мол.%; *в* – 3 мол.% [121]

з розплаву із стехіометричним співвідношенням оксидів, містять багато включень, серед яких є і забарвлені включення інших фаз. Більш ймовірно, що оптимальний надлишок оксиду вісмуту також залежить від співвідношення Si/Ge і теплових умов вирощування.

Відомо, що якість кристалу BGO може бути поліпшена шляхом перекристалізації вирощених кристалів, при цьому верхні частини кристалів, вирощених із суміші порошків, завантажують у тигель, і процес вирощування повторюється [122]. Це поліпшує прозорість кристалу і зменшує кількість газових домішок та включень сторонніх фаз. За аналогією, ефект перекристалізації на оптичне пропускання був перевірений на BSO, вирощеному з розплаву із стехіометричним співвідношенням оксидів. У підсумку пік при 320 нм зникає після перекристалізації (рис. 2.13). Цей пік поглинання подібний до спостережуваного в кристалах, вирощених із сировини з надлишком 3 мол.% Bi_2O_3 (див. рис. 2.12). Вочевидь, аналогічним

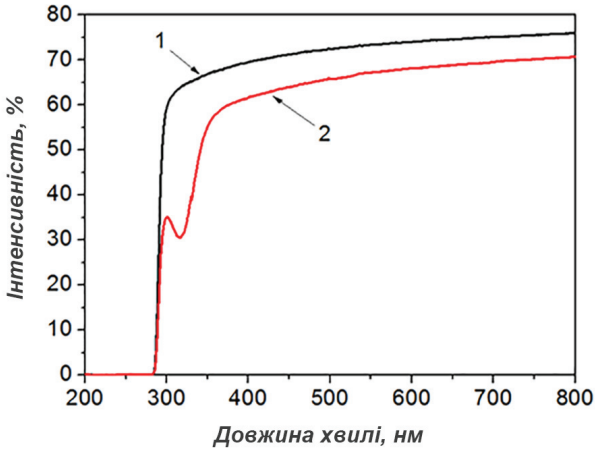


Рис. 2.12. Спектри пропускання кристалів BSO вирощених із розплаву різної стехіометрії: *1* – надлишок Bi_2O_3 0.5 мол.%, 2 – 3 мол.% [121]

чином у разі зміни стехіометрії цей пік пов'язаний із наявністю сторонніх фаз в кристалах.

Методи поліпшення енергетичного розділення кристалів BGO шляхом високотемпературного відпалу в окислювальному сере-

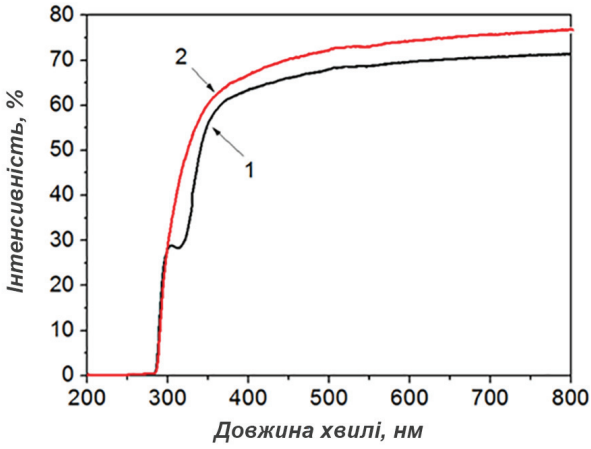


Рис. 2.13. Оптичне пропускання кристалів BSO: *1* – вирощеного із стехіометричної суміші оксидів, *2* – перекристалізованого [121]

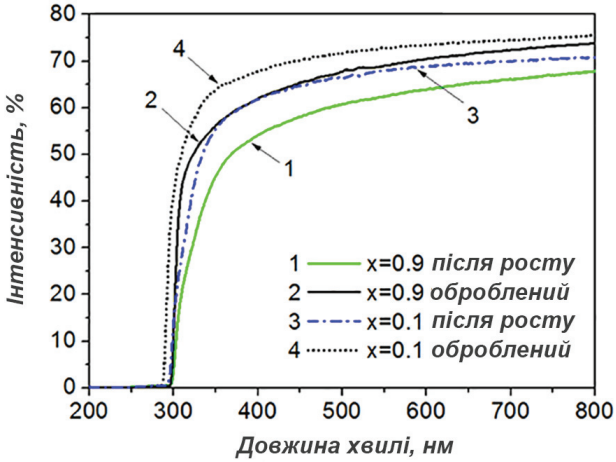


Рис. 2.14. Спектри оптичного пропускання кристалів $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ з різним x до та після відпалу [121]

довищі [123, 124] можуть бути реалізовані і для BSO і для BGSO, що мають ту ж структуру і аналогічні оптичні характеристики. Пропускання двох кристалів BGSO з різним співвідношенням Si/Ge поліпшується у всьому вимірюваному діапазоні довжин хвиль після відпалу протягом 10 год при 850°C (рис. 2.14). Зокрема, пропускання збільшується на 7% в максимумі смуги люмінесценції на 480 нм. Кристали були вирощені із стехіометричного розплаву.

Представлений набір даних показує потенціал для покращення оптичних та сцинтиляційних характеристик $Bi_4(Ge_xS_{1-x})_3O_{12}$ шляхом оптимізації методів отримання кристалів. Зокрема, краще енергетичне розділення 16.2% при 662 кеВ досягається в BGSO при $x = 0.7$. Прозорість кристалів може бути поліпшена шляхом оптимізації кількості надлишку Bi_2O_3 в розплаві, перекристалізацією, а також післяростовим відпалом. Зважаючи на те, що велика кількість детекторів необхідна для майбутніх експериментів фізики високих енергій, подальша робота буде сконцентрована на з'ясуванні можливостей виробляти великі кристали зі стабільними характеристиками.

2.2. Отримання монокристалічних волокон методом мікровитягування

Відмінна робота електромагнітного калориметра CMS в ЦЕРН на основі $PbWO_4$ (PWO) допомогла у відкритті бозону Гіггса [51]. Проте, зростаючі дозові навантаження в колайдерах викликали необхідність заміни детекторів на основі PWO більш легкими сцинтиляторами, що зазнають меншого радіаційного пошкодження внаслідок взаємодії з високоенергетичними адронами [125]. Побудова калориметра FAIR, анонс оновленого Великого адронного колайдеру (LHC), його модернізація (HL-LHC) [126] та інтенсивний розвиток програми ILC [127] вимагатиме дешевих та радіаційностійких матеріалів, придатних для масового виробництва. Окрім цього, концепції нової генерації експериментів фізики високих енергій включають комбіновані електромагнітні та адронні калориметри на основі одночасної реєстрації сцинтиляційного та Черенковського випромінювань [128]. Для деяких нових застосувань сцинтиляторів, наприклад, нових експериментів фізики частинок, необхідні детектори у вигляді монокристалічних волокон із перетином 1–6 мм^2 [129]. Виготовлення волокон із великогабаритних монокристалів вирощених методом Чохральського є відносно дорогим методом, зважаючи на втрати матеріалу при порізці.

Одним із ефективних методів вирощування таких волокон є метод мікровитягування (μ-PD), що дозволяє отримувати волокна потрібного розміру і форми без подальшої механічної обробки [130, 131]. Цей метод (рис. 2.15) істотно відрізняється від методу Чохральського. Процес виго-товлення кристалів методом мікровитягування дозволяє виробляти монокристалічні стрижні різної форми із перетином до ~9 мм^2. Здатність кристалізувати 100% розплаву є додатковою перевагою. Метод дозволяє досягти швидкість вирощування до 5 мм/хв., що набагато швидше ніж у більшості ростових методів і є дуже зручним для проведення експрес-аналізу нових композицій кристалів.

Виробництво сцинтиляційних матеріалів у вигляді волокон має довгу історію та великий спектр застосувань у випадку пласт-

Рис. 2.15. Загальний вигляд ростової установки під час вирощування волокна методом μ-PD. Процес кристалізації контролюється на моніторі за допомогою CCD камери

масових органічних сцинтиляторів. Проте, низький ефективний атомний номер $Z_{еф}$ цих матеріалів обмежує чутливість детекторів радіації на їх основі. В останні роки за допомогою методу мікровитягування отримуються волокна неорганічних сцинтиляторів з постійним покращенням їх якості. Основним завданням є оптимізація технології вирощування волокон та досягнення однорідного розподілу активатора та інших домішок в них [132–137]. В методі мікровитягування розплав знаходиться на дні тиглю і поступає скрізь капіляр до зони кристалізації (рис. 2.16). При достатній швидкості вирощування, розплав тече скрізь капіляр настільки швидко, що відсутня зворотна дифузія домішок від фронту кристалізації через капіляр назад до розплаву, на відміну від методу Чохральського та інших розплавних методів. Таким чином, домішки концентруються на периферії меніску і, згодом, захоплюються вирощуваним волокном. У підсумку, розподіл компонентів вздовж волокна є практично постійним. Але значний градієнт концентрації активатору та інших домішок може виникнути в радіальному

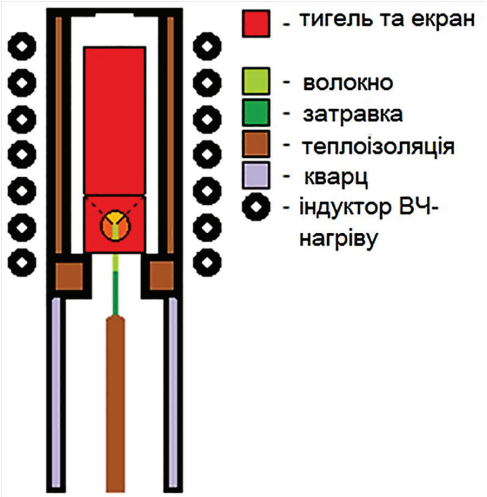


Рис. 2.16. Схематичний вигляд ростового вузла для вирощування волокон методом мікровитягування

напрямку та мати негативний вплив на оптичні і сцинтиляційні параметри волокна.

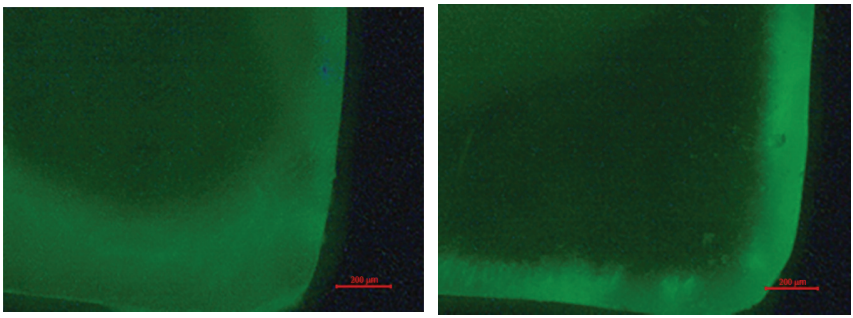
Метод μ-PD вже використовувався для вирощування високотемпературних оксидних сцинтиляторів: $Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5$:Ce (LYSO:Ce) [135], $Bi_4Ge_3O_{12}$ [136], складних боратів [137], та ін. Волокна зі структурою гранатів LuAG:Ce та ортосилікатів LYSO:Ce, розглядаються в якості можливих детекторів для нового покоління калориметрів із одночасним зчитуванням сцинтиляційного та Черенковського сигналів, із можливістю додаткового застосування в ПЕТ томографії [138, 139]. LuAG:Ce та LYSO:Ce мають гарну радіаційну міцність та компактність завдяки короткій радіаційній довжині.

Особливо багато інформації накопичено щодо вирощування волокон рідкісноземельних гранатів. Перші повідомлення про вирощування волокон зі структурою гранату методом мікровитягування відносяться до 2005–2010 років [132, 133]. Як і в LYSO:Ce, так і в гранатах, активатором є Ce^{3+} і існує проблема його сегрегації на периферію волокна через велику різницю іонних радіусів активатора та матричного катіону [133, 134], що негативно впливає на прозорість волокна. Особливо відчутною сегрегація є при великій концентрації активатора. Радіальний градієнт розподілу церію у волокнах YAG:Ce,

вирощених методом мікровитягування із різними концентраціями церію, оцінювався за допомогою градієнту яскравості його люмінесценції (рис. 2.17) в поперечному розрізі волокон LuAG:Ce або YAG:Ce [140–142]. Зразок мав більшу інтенсивність люмінесценції на периферії, ніж в середній частині, що підтверджує високу концентрацію Ce^{3+} на периферії волокна. Проте виявилось, що вздовж вісі волокна концентрація активатора може підтримуватись постійною при великій швидкості росту, коли швидкість протоку розплаву через капіляр перевищує швидкість дифузії активатору [141], зокрема, для LuAG:Ce такою швидкістю вказувалась 0.5 мм/хв. [141]. Стабільна концентрація активатору викликана особливостями конвекції в розплаві, та дифузією активатора крізь капілярний канал формоутворювача. При відносно високій швидкості витягування та відсутності перемішування розплаву між меніском та розплавом в тиглі, дифузійна довжина $l = D/v$ (v – швидкість переміщення, D – швидкість дифузії) менше, ніж внутрішня довжина капіляра тиглю (2.5 мм). Таким чином, зміни концентрації Ce вздовж вирощених волокон не спостерігалось, часто спостерігались бульбашки газу, які з'являються при певному критичному перенасиченні розплаву газом. Спостерігалась тенденція до збільшення кількості газових бульбашок із збільшенням концентрації Ce в розплаві [140].

Тому наступним кроком була оптимізація процедури вирощування гранатів для мінімізації неоднорідності розподілу активатора у волокні, що включає питання змочування капіляру розплавом, контроль діаметру кристалу та вплив швидкості витягування волокна [140, 142, 143].

При введенні активаторів Ce^{3+} та Pr^{3+} до волокон гранатів не спостерігається формування інших фаз. Відрив волокна від зони розплаву не відбувається навіть у разі кардинальної зміни швидкості витягування. Висока концентрація Ce (>0.1 ат.%) підвищувала змочувальну здатність розплаву, меніск ставав опуклим, а діаметр волокна збільшувався до 2.5 мм [140]. Окрім цього, при великій концентрації церію сегрегація активатору до периферії волокна посилювалась (рис. 2.17). Прозорі волокна LuAG, YAG мають гладку



а *б*

Рис. 2.17. Перетин волокон YAG:Ce із довжиною прозорості 16.5 см і концентрацією церію 150 ppm і YAG:Ce із довжиною прозорості 1.7 см і концентрацією церію 1000 ppm [141]

поверхню і при активації різною кількістю церію і співактивації магнієм мають різні відтінки зеленого кольору в залежності від концентрації церію (рис. 2.18). Забарвлення, викликане посиленням поглинання Ce^{3+} при збільшенні його концентрації. Спостерігалась потужна ра-діальна сегрегація Ce в зразках з його високою концентрацією >0.1 ат.%. Відмінність атомних радіусів Ce^{3+} (103.4 пм) та Lu^{3+} (86.1 пм) [112] є основною причиною сегрегації активатора в волокнах.

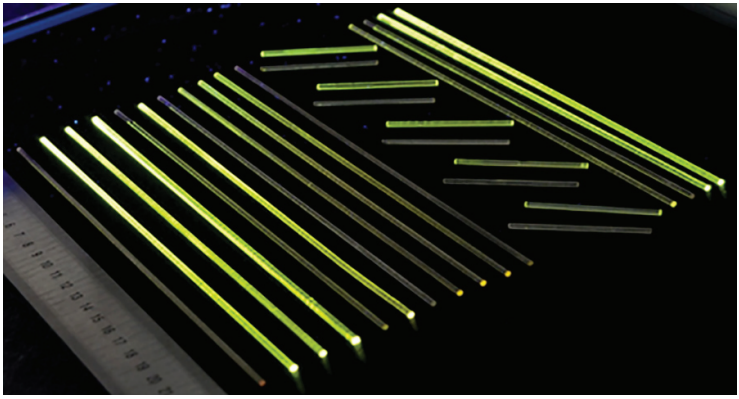
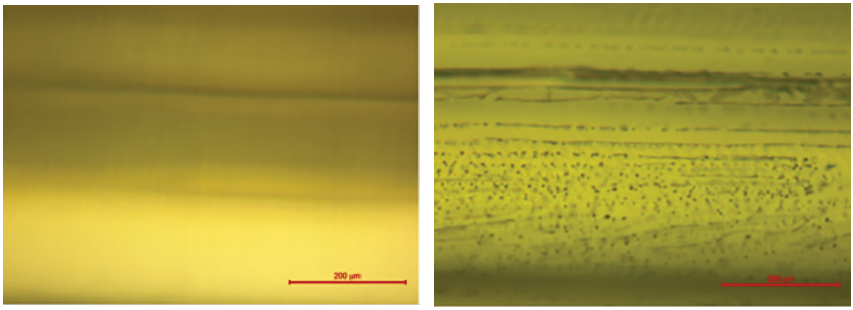


Рис. 2.18. Фото волокон YAG:Ce і YAG:Ce,Mg із різними концентраціями співактиваторів під опроміненням УФ-лампою [142]



а б

Рис. 2.19. Аналіз бульбашок на боковій поверхні волокон (*а*) неактивований LuAG; (*б*) Ce = 0.12 ат.% [140]

Виділення газу, що відбувається на межі рідина – тверде тіло, призводить до збільшення розміру бульбашок та їх подальшої дифузії вгору за рахунок ефекту спливання. У неактивованих кристалах LuAG, вирощених зі швидкостями витягування 0.3 мм/хв., не спостерігалось жодних бульбашок [143]. У активованих гранатах взаємозв'язок між бульбашками газу та розподілом активатора не встановлено. Більшість бульбашок мали сферичну форму, а деякі з них були витягнуті вздовж напрямку росту. Бульбашки були розташовані паралельно до вісі волокна (рис. 2.19). При вирощуванні зі швидкостями вирощування 0.3 мм/хв. $< V <$ 0.5 мм/хв. та концентрації Ce в розплаві $<$ 0.1 ат.%, фронт кристалізації плаский і має тільки один шар бульбашок. Інша частина волокна бульбашок не містить. У випадку великої швидкості вирощування концентраційне переохолодження сприяє захопленню бульбашок. Волокна LuAG:Ce, вирощені з низькою швидкістю, мають стабільний діаметр та гладку поверхню через плаский фронт кристалізації. Для вирощування волокна без бульбашок, важливо контролювати умови вирощування. Зниження швидкості вирощування $v \leqslant 300$ мкм/хв гарантує отримання волокна LuAG:Ce прийнятної якості з низькою концентрацією бульбашок [143].

При вирощуванні волокон LuAG:Ce та LuAG:Pr довжиною 22 см і швидкістю витягування 300 мкм/хв потужність нагріву від за-

родження до завершення росту збільшувалась втричі швидше, ніж у випадку вирощування неактивованих волокон (~0.35% проти 0.12 %) [143]. Вочевидь, ця відмінність була зумовлена зростанням променистого тепловідводу крізь прозоре волокно. Найкращі результати були досягнуті для волокон з концентрацією Ce 0.1 ат.%, вирощених зі швидкістю 300 мкм/хв. При виро-щуванні активованих волокон спостерігались періодичні включення вздовж волокон (це спостерігалося також в деяких неактивованих волокнах). Ці місця можна візуально спостерігати в прохідному світлі. Робіт з вирощування волокон змішаних кристалів, окрім експериментів з LYSO:Ce [135], не проводилось.

У випадку кристалів твердих розчинів в нашій роботі, процес вирощування волокон змішаних кристалів методом мікровитягування був ускладнений різницею іонних радіусів заміщуваних катіонів в матриці, що так само викликає сегрегацію більшого катіона на периферію. Це явище викликає розтріскування як волокон, так і об'ємних кристалів. Таким чином, при вирощуванні волокон LGSO:Ce і YAGG:Ce особливу увагу було приділено радіальному розподілу матричного і активаторного катіонів.

2.2.1. LGSO:Ce

При вирощуванні монокристалічних волокон LGSO:Ce на першому етапі використовувались рештки монокристалів, вирощених методом Чохральського з $x=0.2$ і 0.5 та 0.01 ат.% Ce. На наступній стадії використовувались порошки Lu_2O_3, Gd_2O_3, CeO_2, і SiO_2 чистотою не гірше 99.99% змішані в стехіометричному співвідношенні. Концентрація активатору Ce^{3+} в сировині знаходилась в інтервалі 0.01–1.5 ат.%. Порошок SiO_2 був попередньо прожарений при 300°C для усунення вологи. Після змішування реагентів здійснювалось друге прожарювання при температурі 1200°C.

Твердофазна реакція синтезу неактивованої і активованої Ce сировини LGSO, по аналогії по аналогії до методу Чохральського, проводилась згідно рівнянь 2.1, 2.2. Волокна $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce з $x=0.2$ та $x=0.5$ були вибрані для вирощування зважаючи на оптимальну

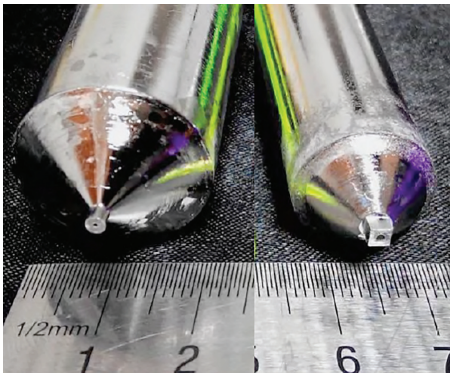


Рис. 2.20. Ir тиглі із круглим капіляром діаметром 2 мм (ліворуч) і квадратним капіляром 2×2 мм (праворуч) [144]

комбінацію сцинтиляційних параметрів в них [110] і відносно низькі температури плавлення [111]. Сировина завантажувалась до іридієвого тиглю діаметром 16 мм з квадратним капіляром 2×2 мм^2 із отвором діаметром 1 мм в центрі (рис. 2.20). Тигель встановлювався на циліндричному іридієвому екрані діаметром 16 мм.

Тигель та екран теплоізолювались за допомогою алундової кераміки. Сировина розігрівалась та плавилась в тиглі за допомогою радіочастотного нагріву. Для захисту іридієвого тиглю та екрану від окислення при високій температурі, вирощування проводилось в протоці аргону. Розплав витікав із капіляру через отвір внизу тиглю та кристалізувався на зародку, що підводився до меніску розплаву.

Ростовий вузол розміщувався всередині кварцової труби. Екран має отвір на боковій поверхні для візуального контролю процесу кристалізації за допомогою CCD камери. Впродовж процесу вирощування зародок переміщувався зі швидкістю 50–1000 мкм/хв. В якості зародків використовувались стрижні LGSO:Ce або LYSO:Ce із перетином 2×2 мм^2 та орієнтовані вздовж напрямку [210]. Ріст кристалів проводили в Ir тиглі, при температурі близько 1950°C в атмосфері аргону. Після проведення технологічних операцій з розплавом відбувалось зародження та вирощування волокон (рис. 2.21).

Були отримані волокна із співвідношенням Lu/Gd = 1/1 і концентра-ціями церію 0.01, 0.3, 0.5, 1, 1.5 ат.%. (рис. 2.22). Контроль процесу росту проводився через CCD камеру. Процес охолоджен-

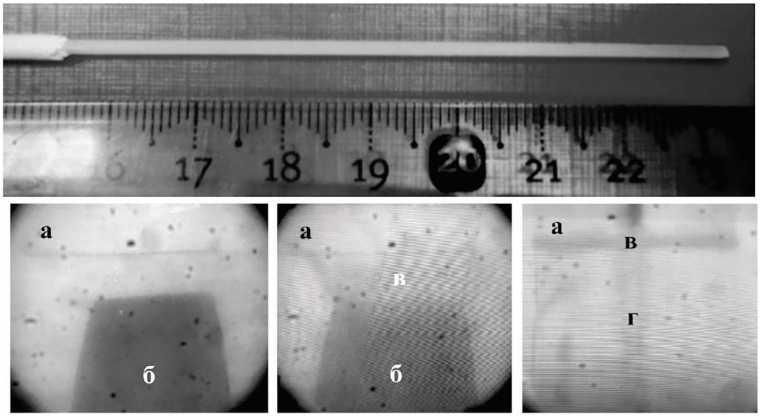


Рис. 2.21. Зверху: вигляд зародку LGSO:Ce із перетином 2×2 мм^2 на тримачі. Знизу: процес зародження та вирощування волокна, що візуально контролюється за допомогою CCD через отвір у ростовому вузлі: *а* – капіляр тиглю, *б* – зародок, *в* – меніск (зона кристалізації), *г* – волокно [145]

ня кристалу відбувався за один етап, і температуру знижували до кімнатної впродовж 3–26 годин. Спочатку була вирощена серія

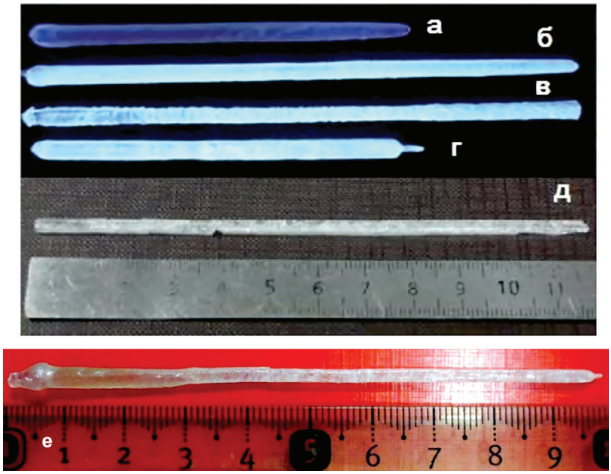


Рис. 2.22. Фото під УФ лампою вирощених волокон $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$ при $x=0.5$ і концентрацією церію: *а*) 0.01 ат.%; *б*) 0.3 ат.%, *в*) 0.5 ат.%; *г*) 1 ат.%. Фото вирощеного волокна $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$ із $x=0.2$ (*д*); Фото кристалу LGSO:Ce із 1.5 ат.%, отриманого із перегрівом розплаву (*е*) [144]

волокон із фрагментів кристалів, отриманих методом Чохральського із різним співвідношенням лютецію та гадолінію, щоб визначитись із умовами росту. Кристали з $x=0.2$ (рис. 3.15) мали більшу схильність до утворення тріщин, ніж волокна з $x=0.5$ через близькість їх складу до концентрації поліморфного переходу в LGSO:Ce при $x=0.17$ [111].

Було випробувано декілька підходів для усунення тріщин під час росту. Тільки зменшення швидкості росту та збільшення часу охолодження дало певний результат. Був підібраний температурний режим вирощування. Через доволі масивний зародок і стрімкі втрати тепла у меніску було важко контролювати діаметр волокон. У результаті волокно з 0.01 ат.% Ce^{3+} мало всього декілька тріщин (рис. 2.22*а*).

Наступні волокна були отримані вже з підготовленої шихти із 0.3, 0.5 і 1 ат.% активатору і мали монокристалічну частину довжиною близько 2 см (рис. 2.22*б–г* відповідно). Волокно із прозорою монокристалічною частиною LGSO:Ce із 1.5 ат.% Ce було отримано тільки при перегріванні розплаву і підвищенні швидкості росту до 1000 мкм/хв. Перша частина діаметром 4 мм і довжиною 30 мм була прозорою (рис. 2.22*е*). Решта волокна мала велику кількість включень. Інші спроби регулювання стабільності діаметру та отримання цілісного кристалу з 1.5 ат. % Ce були безуспішними.

Згідно рентгеноструктурних досліджень волокон LGSO:Ce (1 мол.% Ce) та LGSO:Ce (1.5 мол.% Ce), вони не містять домішок сторонніх фаз. Обидва монокристали належать до моноклінної сингонії $C2/c$.

2.2.2. YAGG:Ce

В якості сировини використали рештки кристалів YGG та YAG:Ce вирощених в ІСМА НАН України методом Чохральського. Волокна діаметром 2 мм витягувались на зародок з кристалографічною орієнтацією [111] зі швидкістю 0.3–0.5 мм/хв. Перші вирощені волокна YGG по якості можна умовно розділити на 3 частини (рис. 2.23*а*):

(*і*) Довжина $0 \rightarrow 1.6$ см. Численні тріщини формуються на початку, видимо, через різні параметри гратки зародку YAG та волокна YGG;

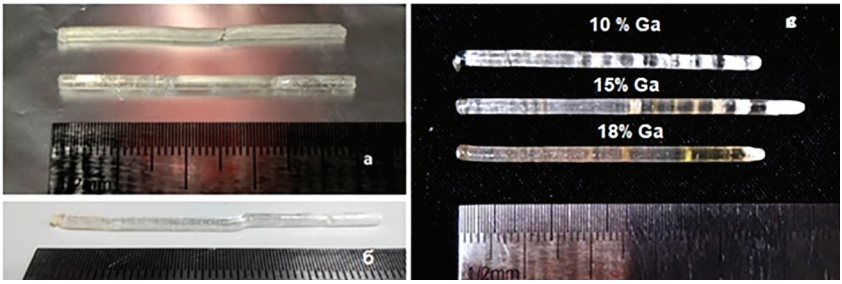


Рис. 2.23. Фото волокон: YGG (*а*), YAGG:Ce (*б,в*). Початок волокон ліворуч [146]

(*ii*) Довжина 1.6 → 3.2 см. Волокна стають темнішими. Поверхня матова, проте майже відсутні тріщини всередині, тому що ростовий процес стабілізувався, і механічні напруження завдяки неспівпадінню параметрів граток зародку та волокна зменшуються;

(*iii*) Довжина 3.2 → 4.5 см. Волокно стає товстішим та трохи деформованим. Ця частина волокна є прозорою, але містить багато тріщин. Очевидно, вона вирощувалась із нестехіометричного розплаву із нестачею Ga завдяки його випаровуванню. Шар Ga_2O_3 осаджувався на внутрішній поверхні теплоізолюючої кераміки (рис. 2.24).

Волокно YAGG:Ce (75 ат.% Ga, 150 ppm Ce) було непрозорим і повністю полікристалічним. Ga осаджувався на кристалізатор

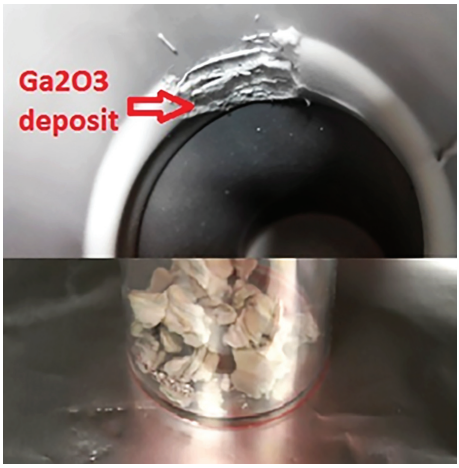


Рис. 2.24. Конденсат окису галію осаджений на теплоізоляції після вирощування волокна YAGG:Ce методом мікровитягування. На нижньому фото зображений зібраний конденсат [146]

в меншій кількості в порівнянні з ростом YGG. Волокно YAGG:Ce складалось із крихкого непрозорого шару навколо міцної середньої частини, подібно до того, що ми спостерігали у волокнах LGSO:Ce. Цей ефект був пов'язаний із: (*i*) сегрегацією більших катіонів Ga^{3+} в YAGG на периферію кристалу, і/або (*ii*) розстехіометрією розплаву та кристалу завдяки випаровуванню Ga.

Через те, що перший із перелічених факторів неможливо усунути, другий із них був мінімізований додаванням надлишку Ga_2O_3 до розплаву для компенсації його втрат випаровуванням. Додаток надлишку галію є звичайною процедурою при вирощуванні Ga-вмісних оксидних монокристалів, як, наприклад, здійснювалось при вирощуванні YAGG:Ce методом Чохральського (див. главу 2.1.1) додачею 1% надлишку відносно стехіометрії. На відміну від методу Чохральського, в методі мікровитягування фактор випаровування є значно сильнішим через те, що відношення поверхні розплаву до його об'єму в останньому є значно більшим. Зважаючи на 2–4 мол.% надлишок Ga_2O_3 [147], що вводився до розплаву при рості методом Чохральського кристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), та 1 мол.% надлишок Ga_2O_3, що вводився нами при вирощування YAGG:Ce методом Чохральського, спочатку волокно вирощувалось із розплаву із надлишком 3% Ga (рис. 2.23*б*). Хоча форма нового волокна довжиною 5 см була несиметричною, волокно було прозоре та не містило тріщин за винятком частини довжиною ~ 1 см в кінці волокна. Цей результат показав, що компенсація надлишку Ga є ефективним інструментом оптимізації ростового процесу і в методі мікровитягування. Шляхом зважування порошку оксиду галію, що осаджується на теплоізоляції (рис. 2.24), було з'ясовано, що при вирощуванні волокна YAGG:Ce довжиною 4–5 см Ga випаровується близько 10% Ga присутнього в розплаві. В процесі експериментів були вирощені волокна із додаванням до розплаву надлишку 10, 15, 18% Ga. Ці 3 волокна представлені на рис. 2.23*в*.

При додаванні галію кількість включень у волокні зменшується. Ці періодичні включення, що частішають по мірі наближення до кінця волокна, очевидно, пов'язані із концентраційним переохо-

лодженням розплаву в умовах, коди відрізняються температури плавлення компонентів змішаного кристалу [10]. В даному випадку різниця температур плавлення YAG і YGG складає 140°C. Внесення до розплаву більшої кількості надлишку Ga негативно впливає на якість волокна YAGG:Ce.

Таким чином, процес вирощування волокон YAGG:Ce методом мікровитягування сильно ускладнений неконтрольованим випаровуванням Ga_2O_3 та періодичними включеннями, викликаними концентраційним переохолодженням розплаву в змішаній системі YAG:Ce–YGG:Ce. Зважаючи на те, що втрати оксиду галію через випаровування приблизно пропорційні тривалості ростового процесу, вони будуть значно сильнішими при вирощуванні волокон довжиною >20 см для експериментів фізики високих енергій. Ці втрати можуть бути мінімізовані додачею більшої кількості кисню до ростової атмосфери, або ізоляцією розплаву від навколишнього середовища. Появі періодичних включень можна запобігти зниженням швидкості вирощування, що, в свою чергу, ставить під сумнів можливість масового виготовлення YAGG:Ce у стислі терміни.

2.3. Твердофазний синтез твердих розчинів

Метод керамічного твердофазного синтезу є більш економічним і зазвичай використовується для отримання зразків дуже тугоплавких сполук, або сполук, що не плавляться конгруентно і не можуть бути отримані прямою кристалізацією із розплаву. Зокрема в роботах [148–151] синтезувались зразки рідкісноземельних танталатів, ніобатів, та танталоніобатів.

Для отримання сполук рідкісноземельних танталатів, ніобатів, а також змішаних систем танталоніобатів, в даній роботі був реалізований керамічний метод синтезу сцинтиляційного матеріалу на основі танталату, зокрема, танталату гадолінію, що включає змішування вихідних оксидів, які містять оксиди танталу та ніобію, їх попередню сушку, прожарювання та наступне охолодження до кімнатної температури. Вихідні оксиди змішують у стехіометричному співвідношенні, що відповідає загальній формулі $GdNb_xTa_{1-x}O_4$,

де $x = 0.02-0.6$, отриману суміш таблетують, таблети висушують при температурі 100–110°C протягом 10–12 годин, а після сушки таблети прожарюють при температурі 1300–1400°C протягом 25–30 годин.

Таблетування суміші вихідних оксидів перед прожарюванням призводить до збільшення поверхні контакту між часточками порошку та збільшення швидкості взаємодії оксидів з утворенням сцинтиляційного матеріалу, що дозволяє виключити використання високотемпературного розчиннику для отримання сцинтиляційного матеріалу. При такому способі синтезу значно спрощується процедура отримання сцинтиляційного матеріалу за рахунок відсутності стадій видалення високотемпературного розчиннику та подальшого фільтрування та висушування порошку для отримання сцинтиляційного матеріалу. Крім того, сцинтиляційний матеріал не містить у своєму складі залишкові домішки високотемпературного розчинника або проміжних продуктів його взаємодії з вихідними оксидами, а відсутність цих залишкових домішок у матеріалі, отриманому згідно способу, що заявляється, призводить до покращення сцинтиляційних характеристик матеріалу порівняно до сцинтиляційних характеристик аналогів. Ще однією перевагою таблетування суміші вихідних оксидів є можливість отримати після прожарювання вже готовий для використання керамічний сцинтиляційний елемент. Доволі висока температура та тривалий час прожарювання таблет призводить до повного перетворення вихідних оксидів на сцинтиляційний матеріал, що виключає наявність у матеріалі залишкової кількості вихідних компонентів, які можуть негативно впливати на сцинтиляційні характеристики матеріалу.

Висушування таблет при температурах нижче 100°C є неефективним, тому що такі режими не можуть забезпечити повне видалення з таблет дистильованої води, яка використовувалася для зволоження шихти під час таблетування, а використання температури вище 110°C може призвести до часткової руйнації таблетованих зразків завдяки швидкому та масовому видаленню води із таблет. Використання температури нижче 1300°C для прожарювання таблет для отримання сцинтиляційного матеріалу методом твердофаз-

ного синтезу без використання високотемпературного розчиннику є неефективним за рахунок повільного перебігу реакції утворення сцинтиляційного матеріалу при такій температурі. Використання температури синтезу вище 1400°C призводить до небажаного фазового переходу в матеріалі, що у танталаті гадолінію відбувається при температурі близько 1450°C зі зміною структури від M-фергюсоніту до шеєліту, а такий перехід може призводити до суттєвих змін сцинтиляційних властивостей матеріалу.

В результаті реалізації запропонованого нами способу отримано керамічний сцинтиляційний матеріал, розміри якого обмежені тільки розмірами пресформи. Таким чином, з таблет отримують вже готові сцинтиляційні елементи.

Для проведення твердофазного синтезу оксиди La_2O_3, Y_2O_3, Sc_2O_3, Gd_2O_3, Lu_2O_3 і Ta_2O_5 чистотою не гірше 99.99% були заздалегідь відпалені для видалення вологи і абсорбованого CO_2, зважені з молярним співвідношенням компонентів RE_2O_3:Ta_2O_5 1:1 ($RETaO_4$), і змішані в агатовій ступці були використані в якості вихідних матеріалів. Продукт перемішування пресувався в таблети діаметром 10 мм. Потім таблети прожарювались при 1400°C протягом 10 годин в атмосфері інертного газу. Ортотанталати ітрію і лантаноїдів з іонними радіусами в діапазоні від 0.86 Å ($LuTaO_4$) до 0.98 Å ($GdTaO_4$) належать до структур так званих M-фергюсонітів і M′-фергюсонітів [61]. На відміну від решти ортотанталатів, $ScTaO_4$ і $LaTaO_4$ мають структуру вольфраміту та орторомбічну структуру, відповідно [152, 153]. Згідно рентгенофазового аналізу структур ортотанталатів після твердофазної реакції, отримані зразки містять 92–98% фази ортотанталату зі структурою вольфраміту для $ScTaO_4$, орторомбічної структури для $LaTaO_4$, структури M-фергюсоніту для $GdTaO_4$ і структури M′-фергюсоніту для $YTaO_4$ і $LuTaO_4$ (табл. 2.3).

Правило Гольдшмідта постулює формування стабільного твердого розчину між сполуками з різницею іонних радіусів між конкуруючими атомами не більше ніж 15%. В цьому сенсі, танталоніобати є унікальними сполуками через те, що іонні радіуси обох шестикоординованих атомів (Ta та Nb) в стані окислення +5 однакові

Таблиця 2.3. Структурні типи та параметри гратки отриманих ортотанталатів [58]

Сполука	Кристалографічна структура	Параметри гратки			
		a, Å	b, Å	c, Å	β, (°)
$YTaO_4$	M′-фергюсоніт	5.299	5.456	5.111	96.412
$LuTaO_4$	M′-фергюсоніт	5.236	5.432	5.0575	96.029
$LaTaO_4$	Орторомбічна	5.664	14.691	3.946	–
$ScTaO_4$	Вольфраміт	4.808	5.666	5.113	91.633
$GdTaO_4$	M-фергюсоніт	5.082	11.078	7.054	94.58

і дорівнюють 0.64 Å [112]. Існування стабільного твердого розчину для повного діапазону концентрацій Nb в $(Nb_xTa_{1-x})_2O_5$ при $x=0\div1$ було показано в [154, 155]. Тому можна було очікувати утворення змішаного кристалу в площині поперечного перетину потрійної системи $RE_2O_3-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ при загальному молярному співвідношенні компонентів $RE_2O_3:[xTa_2O_3+(1-x)Nb_2O_5]=1:1$, де $x=0\div1$. Проте, безперервний ряд твердих розчинів у всьому інтервалі концентрацій спостерігається тільки в $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ (табл. 2.3). Структурний перехід від моноклінної $P21/a$ до моноклінної $I2/a$ симетрії спостерігається в $YTa_{1-x}Nb_xO4$ для x в інтервалі від 0 до 0.2. Параметри елементарної гратки змішаних сполук, а також їх розрахункові щільності, наведені в таблиці 2.4. Щільність змішаних композицій розраховувалась на основі даних щодо рідкісноземельних ортотанталатів і ортоніобатів в [47] і припущення, що щільність змішаних сполук відповідає закону Вегарда [156].

Параметри гратки a і c монотонно збільшуються із вмістом Nb в матриці (рис. 2.25*б*,*в*) через збільшення відстаней між A^{5+} та іонами кисню в матрицях на основі Nb [154, 155]. Збільшення параметрів гратки із вмістом ніобію відбувається, можливо, завдяки різним електронегативностям Ta (1.5) і Nb (1.6) по Полінгу, і, як наслідок, різним зарядам на Ta^{5+}, Nb^{5+} і O^{2-} у сполуках з ковалентним зв'язком. Відомо, що іонний радіус елементу у сполуці з ковалентним зв'язком лінійно залежить від парціального заряду іону і може бути обчисле-

Таблиця 2.4. Параметри гратки змішаних танталоніобатів

Вміст Nb (x)	Просторова група	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Щільність, г/см^3, розрах.
$Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$						
0	P_12/a	5.299	5.456	5.111	96.412	7.56
0.2	$I2/a$	5.322	10.935	5.057	95.386	7.16
0.4	$I2/a$	5.317	10.938	5.059	95.232	6.75
0.6	$I2/a$	5.314	10.943	5.065	95.045	6.34
0.8	$I2/a$	5.306	10.946	5.069	94.808	5.94
1.0	$I2/a$	5.299	10.949	5.073	94.561	5.53
$Gd(Ta1-xNbx)O_4$						
0	$I2/a$	5.405	11.060	5.081	95.620	8.76
0.2	$I2/a$	5.401	11.072	5.087	95.460	8.37
0.4	$I2/a$	5.395	11.080	5.092	95.276	7.98
0.6	$I2/a$	5.387	11.085	5.097	95.042	7.58
0.8	$I2/a$	5.379	11.090	5.102	94.812	7.19
1.0	$I2/a$	5.372	11.095	5.107	94.563	6.80

ний з використанням емпіричної формули (метод Сандерсона) [157]: $R = RC - B\delta$, де R – іонний радіус іон, RC – ковалентний (атомний) радіус, B – постійна для конкретного іона і δ – парціальний заряд. Для різних хлоридів було показано [158], що іонний радіус іонів хлору змінюється в діапазоні від 1.24 Å для $CdCl_2$ до 1.95 Å для $CsCl$, і парціальний заряд змінюється з -0.21 (для $CdCl_2$) до -0.81 (для $CsCl$). За аналогією, у випадку TaO_6^- або NbO_6^- -груп невелике збільшення катіонної електронегативності від Ta^{5+} до Nb^{5+} супроводжується збільшенням іонного радіусу O^{2-}. Ці зміни можуть призвести до збільшення довжини зв'язків A^{5+}–O^{2-}. Разом із цим, параметр b в обох матрицях демонструє тенденцію до зменшення із додаванням Nb, що означає перебудову геометрії поліедрів TaO_6 або NbO_6 при зміні катіонного складу. Також варто відзначити позитивні відхилення

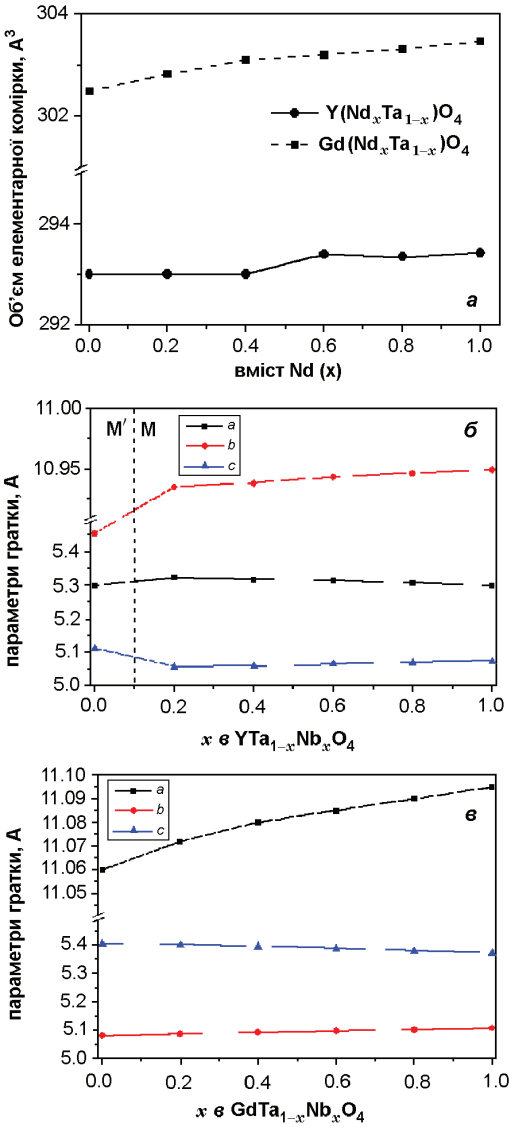


Рис. 2.25. Залежність об'єму елементарної комірки $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ і $YTa_{1-x}NbO_4$ від частки Nb (*а*); залежність параметрів гратки в твердих розчинах $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ (*б*) і $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ (*в*)

від адитивних значень при $x=0.2-0.6$ для залежності параметру гратки в $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$. При цьому залежність об'єму елементарної комірки в обох системах має нелінійний характер, хоча загальна тенденція до збільшення V із додаванням ніобію зберігається. Для GTNO максимальне відхилення від закону Вегарда спостерігається близько $x=0.5$. Для YTNO існують як позитивні, так і негативні відхилення об'єму комірки від лінійної залежності.

Відхилення параметрів гратки від закону Вегарда раніше відзначалось в змішаних кристалах $MgO-FeO$, $MgO-LiFeO_2$ [159], CdF_2-PbF_2 [160] і пов'язувалось із формуванням неоднорідностей (кластерів), що збагачені одним із заміщуваних атомів. Утворення кластерів порушує ближнє впорядкування в кристалі, що має відображатись у розпушенні гратки, тобто, позитивних відхиленнях від нелінійності.

ГЛАВА 3

ОПТИЧНІ І СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРОБЛЕНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ

3.1. LGSO:Ce

Кристали лютецій-гадолінієвого оксиортосилікату LGSO:Ce є об'єктом активних досліджень протягом останніх 20 років. Основною прикладною ідеєю цих досліджень було сумістити високий світловий вихід кристалів LSO:Ce та дешевизну і низький рівень післясвітіння кристалів GSO:Ce. До початку циклу наших робіт було показано, що характеристики LGSO:Ce з концентрацією Lu $< 20\%$ є подібними до GSO:Ce [161]. В LGSO (20% Lu) світловий вихід є також невисоким і складає близько 15000 фот./МеВ, також спостерігається сильне післясвітіння амплітудою до декількох відсотків в мікросекундному діапазоні [162]. Сцинтиляційні характеристики LGSO:Ce з 90% Lu є подібними до LSO:Ce [161]. В даній роботі оптичні та сцинтиляційні характеристики цієї системи були визначені докладно в повному концентраційному інтервалі твердих розчинів.

3.1.1. Оптичні характеристики

Спектральний діапазон прозорості неактивованого LGSO починається від 200 нм і істотно не відрізняється від діапазону для LSO (рис. 3.1). Натомість в LGSO спостерігається низка вузьких

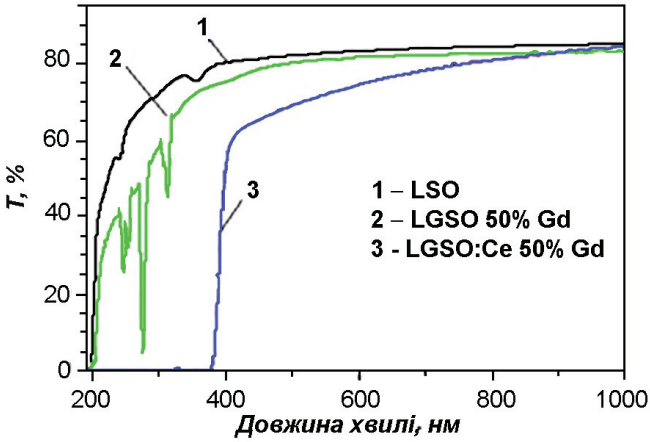


Рис. 3.1. Спектри пропускання кристалів оксиортосилікатів

смуг в діапазоні 250–320 нм, пов'язаних із електронними переходами в іонах Gd^{3+}. В цілому, пропускання LGSO у видимому діапазоні є дещо нижчим порівняно з LSO через наявність більшої кількості центрів розсіяння в об'ємі кристалів. Із додаванням активатору, в УФ-діапазоні розрізняються 3 смуги поглинання з максимумами на 360, 300 та 260 нм), що відповідають внутрішньоцентровим переходам $4f$–$5d_{1-3}$ в Ce^{3+}.

Спектри фотолюмінесценції змішаних кристалів $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce і $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce у порівнянні з GSO:Ce наведені на рис. 3.2а. Смуги люмінесценції в спектральному діапазоні 360–600 нм пов'язані із дозволеними переходами $5d_1 \rightarrow 4f$ в іонах Ce^{3+}, що посідають відповідно 7- та 6-координовані киснем позиції (*Ce*1 і *Ce*2) в кристалічній гратці ортосилікатів. Спектральні характеристики цих центрів будуть докладно описано в главі 5 при розгляді просторових неоднорідностей в кристалах. Смуга фотолюмінесценції LGSO:Ce зсувається в короткохвильовий бік із зростанням концентрації Lu із максимумом на 435, 410 та 400 нм, відповідно для GSO:Ce, $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce і $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce завдяки послабленню сили кристалічного поля і перерозподілу активатора із центру *Ce*1 до центру *Ce*2 [6, 163].

Виявилось, що катіони Lu^{3+}, Gd^{3+}, і Ce^{3+} розподілені нерівномірно між кристалографічними позиціями в LGSO:Ce. Більші за іонними радіусами катіони Gd^{3+}і Ce^{3+} [112] мають тенденцію до входження у позиції з більшим радіусом першої координаційної сфери. Це відповідно 7-координовані та 9-координовані позиції (*Ce*1) у гратках з типом симетрії $C2/c$ та $P2_1/c$. Розподіл активатору між кристалографічними позиціями сильно впливає на люмінесцентні та сцинтиляційні властивості ортосилікатів [164–166]. Ним можна керувати варіюючи катіонний склад кристалу. Було показано [164, 165], що в LSO:Ce кількість центрів *Ce*2 є дуже малою (5–10%), тоді як в LYSO:Ce концентрації центрів *Ce*2 і *Ce*1 стають співмірними завдяки розпушенню гратки більшими за розміром іонами Y^{3+}. Схожу тенденцію слід було очікувати при додачі Gd до LSO, тому що іонний радіус Gd^{3+} більший за Lu^{3+}.

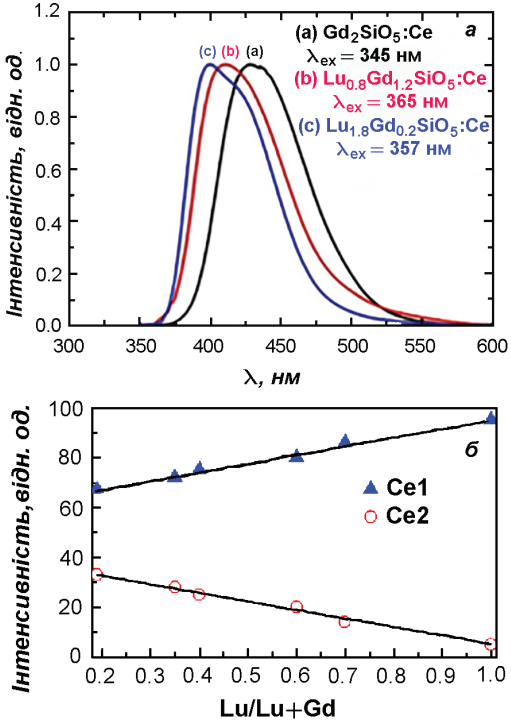


Рис. 3.2. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce (*а*); Відносні інтегральні інтенсивності смуг люмінесценції *Ce1* (λ_{em} = 420 нм) та *Ce2* (λ_{em} = 510 нм) при рентгенівському збудженні при T = 300 К (*б*). [167, 168]

Це знайшло підтвердження в даній роботі. На залежності інтенсивностей смуг люмінесценції, що відповідають центрам *Ce*1 і *Ce*2 в LGSO:Ce із симетрією $C2/c$, внесок *Ce*2 до загального виходу люмінесценції плавно зростає (рис. 3.2*б*). Відношення інтенсивностей люмінесценції смуг *Ce*1/*Ce*2 в наших кристалах із концентрацією церію 1% (в розплаві) значно більше, ніж в літературі [166], де воно близьке до одиниці при концентрації церію 2% (в розплаві). Це підтверджує, що, чім більше загальна концентрація церію, тим більша частка церію знаходиться в *Ce*2. Однак, треба зауважити, що точне співвідношення *Ce*1/*Ce*2 не можна визначити через різну залежність інтенсивності їх люмінесценції від температури (інтенсивності вимірювались при кімнатній температурі) і випромінювальний перенос енергії від *Ce*1 до *Ce*2 через перекриття смуг поглинання і люмінесценції цих центрів (ці процеси докладно обговорюються в Главі 4).

3.1.2. Світловий вихід

При детальному дослідженні співвідношення між складом і сцинтиляційними характеристиками в повному інтервалі концентрацій $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce ($0 < x < 1$) нами був визначений інтервал 30–60% Lu із оптимальною комбінацією сцинтиляційних характеристик. В [167] був досягнутий світловий вихід 29000 фот/МеВ, енергетичне розділення 6.7 % та післясвітіння 0.02–0.1% після 5 мс (на 2–3 порядки нижче у порівнянні з LSO:Ce [169]). Враховуючи нижчу вартість Gd_2O_3 в порівнянні з Lu_2O_3 та зниження температури кристалізації із додаванням Gd, ці кристали є гарними кандидатами для застосування, наприклад, в рентгенівських сканерах або заміни LSO/LYSO в ПЕТ або комп'ютерній томографії. Залежність сцинтиляційних параметрів від співвідношення Lu/Gd продемонстрована на рис. 3.3.

Як було показано в [167], світловий вихід в системі LGSO:Ce залежить від трьох основних факторів: кількості дефектів в кристалах, температурного гасіння люмінесценції Ce^{3+}, та перепоглинання люмінесценції в кристалі. При співвідношенні Lu/Gd 1:1 кількість

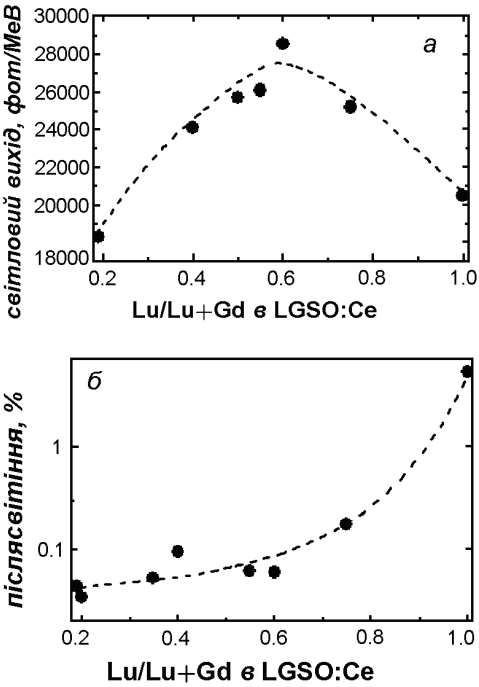


Рис. 3.3. Світловий вихід (*а*) та рівень післясвітіння після 5 мс (*б*) в кристалах LGSO:Ce зі структурою $C2/c$ в залежності від концентрації Lu в матриці [167]

дефектів є відносно невеликою, а температурне гасіння і перепоглинання слабкі при кімнатній температурі [167].

3.1.3. Енергетичне розділення

Кристал $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce, що показав оптимальне співвідношення сцинтиляційних характеристик, був порівнянний із кристалами GSO:Ce і $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce, вирощеними в інших лабораторіях. Світловий вихід і енергетичне розділення були виміряні при опроміненні γ-квантами з енергіями від 30 до 1500 кеВ (рис. 3.4*а,б*). Найкраще енергетичне розділення 6.0 % було отримане на кристалі $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce, виготовленому в рамках даної роботи. На даний час це є рекордним значенням, як для LGSO:Ce, так і для всіх кристалів оксиортосилікатів. Причиною цього може бути високий коефіцієнт входження $k_{eff}(\text{Ce}) = 0.6-0.8$ в LGSO:Ce в порівнянні

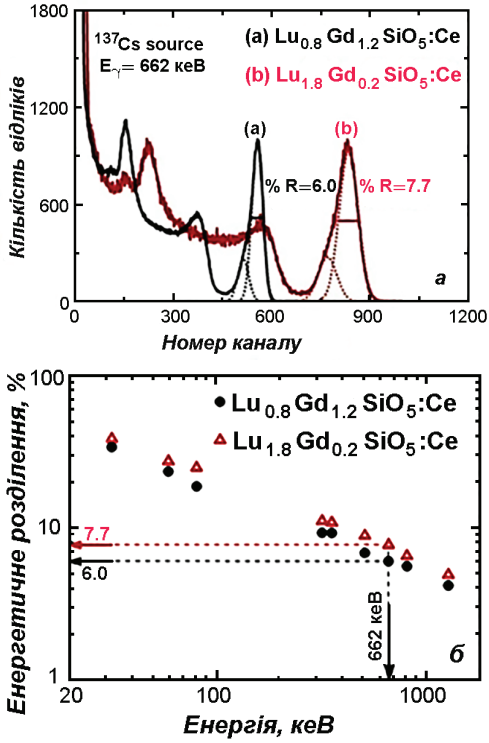


Рис. 3.4. Амплітудні спектри кристалів LGSO:Ce різного складу при γ-опроміненні 662 кеВ (^{137}Cs) (*а*); енергетичне розділення в залежності від енергії γ-квантів для кристалів $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce і $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce [168, 170] (*б*)

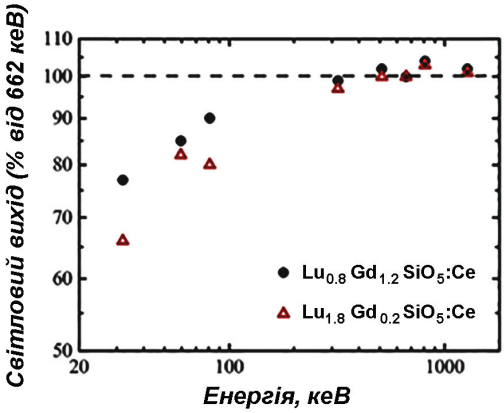


Рис. 3.5. Непропорційність світлового виходу кристалів LGSO:Ce в залежності від енергії збудження [170]

з 0.22 в LSO, і, як наслідок, більш рівномірний розподіл активатору вздовж кристалу.

В [6] було показано, що причинами високого енергетичного розділення в LGSO:Ce, окрім рівномірного розподілу активатору, є непогана непропорційність сцинтиляційного відгуку від енергії збудження, а також низький рівень післясвітіння, що більше ніж в 100 разів менший в порівнянні зі зразком LSO:Ce. Непропорційність в LGSO:Ce посилюється з концентрацією лютецію, отже в LGSO:Ce вона значно краща ніж в LSO:Ce [6]. Непропорційність, визначена на кристалі $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce в ICMA, і на кристалі $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce в іншій лабораторії підтверджує кращу пропорційність в першому з них (рис. 3.5).

3.1.4. Кінетичні характеристики люмінесценції

Криві загасання люмінесценції кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce показані на рис. 3.6. Час загасання визначався апроксимацією кривих мультиекспоненціальною функцією (рівняння 3.1):

$$I(t) = \sum A_i exp(-t/\tau_i) + B\,, \tag{3.1}$$

де τ_i та A_i – час загасання та відповідні початкові інтенсивності компонентів, B – фонова інтенсивність. Відносна інтенсивність її компоненти виражається як:

$$I_i = A_i\tau_i \Big/ \sum A_i\tau_i\ . \tag{3.2}$$

Результати підсумовані в таблиці 3.1. На відміну від GSO:Ce, LGSO:Ce мають дуже короткі часи розгоряння сцинтиляційних ім-

Таблиця 3.1. Час загасання сцинтиляцій (τ_i), відносні інтенсивності (A_i) і час розгоряння (τ_r) для кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce

Кристал	τ_1 (A_1), нс(%)	τ_2 (A_2), нс(%)	τ_3 (A_3), нс(%)	τ_r, нс
GSO:Ce	32 (88)	220 (12)	–	3.5
$Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce	18 (20)	58 (42)	252 (38)	0.6
$Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce	17 (40)	39 (60)	–	0.5

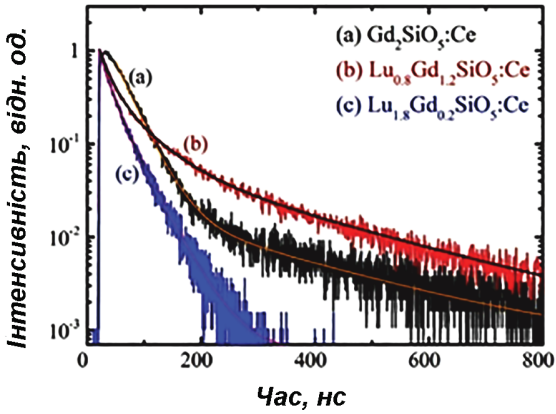


Рис. 3.6. Криві загасання сцинтиляцій кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce. Експериментальні дані апроксимовані функцією *I(t)* (рівняння 3.1) [170]

пульсів (рис. 3.7). Кристали $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce мають дуже швидке загасання сцинтиляцій, практично без внеску повільної компо-

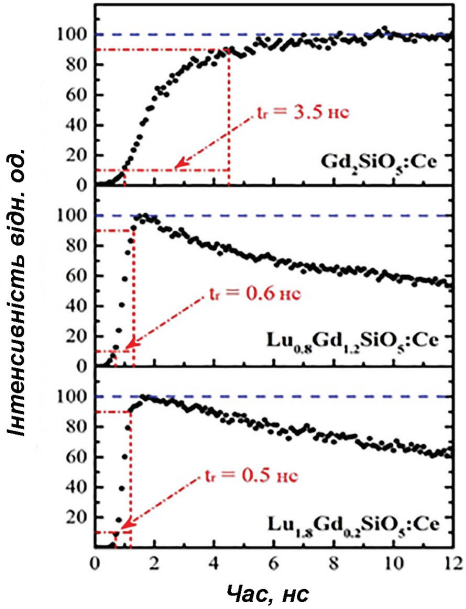


Рис. 3.7. Форма сцинтиляційного імпульсу кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce впродовж перших 12 нс після початку опромінювання [170]

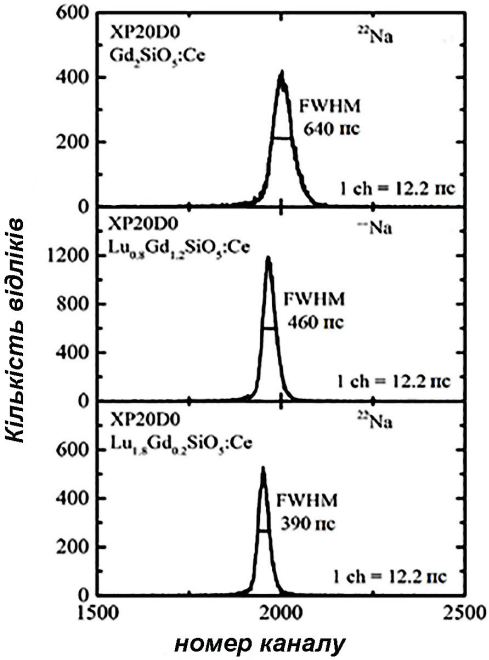


Рис. 3.8. Спектр часового співпадіння детекторів GSO:Ce і LGSO:Ce відносно швидкого детектора BaF_2 [170]

ненти, що погоджується із найвищим світловим виходом в цьому зразку. Порівняно до $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce і, навіть, GSO:Ce, кристал $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce має найвищий внесок повільних компонентів загасання, що пояснює нижчий світловий вихід в ньому. Повільніше загасання в $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce може бути наслідком більшого внеску центрів *Ce*2 (див. рис. 3.2), що мають довший час загасання в порівнянні з центром *Ce*1. В більшому проміжку часу рекомбінація центрів *Ce* може уповільнюватись міграцією енергії по субгратці Gd, так само, як і в GSO:Ce. Також можливим процесом, що відбувається на збудженому $5d_1$ рівні Ce^{3+}, є теплова іонізація або (термостимульоване) тунелювання між люмінесцентним центром і найближчою електронною пасткою [171].

Високий світловий вихід і швидке загасання в $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce пояснюють його відмінне часове розділення (рис. 3.7, 3.8). Для оцінки величини часу розгоряння (час, за який амплітуда сигналу підви-

Таблиця 3.2. Часове розділення зразків GSO:Ce і LGSO:Ce при збудженні γ-квантами з енергією 511 кеВ

Кристал	δ_t (пс)	τ (внесок) нс (%)	N(фел) на 511 кеВ	N/τ (фел/нс)
GSO:Ce	627 ± 13	32 (88%)	1260 ± 60	39 ± 2
$Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce	442 ± 13	18 (20%)	520 ± 30	29 ± 2
$Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce	368 ± 13	17 (40%)	1690 ± 80	99 ± 5

щується з 10 до 90%) сцинтиляційного імпульсу, кінетика сцинтиляцій також вимірювалась в меншому часовому інтервалі (рис. 3.7). Величини 0.5 та 0.6 нс були визначені для $Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce та $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce, відповідно, у порівнянні із 3.5 нс для GSO:Ce.

На рис. 3.8 зображений спектр часу співпадіння для кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce в порівнянні з швидким детектором BaF_2. Аналіз часового розділення представлений в табл. 3.2. Виміряне часове розділення корегувалось на внесок еталонного детектора BaF_2 (128 пс) і показане в другій колонці. Третя колонка відображає час загасання (τ) швидкого компоненту і його відносну інтенсивність. Кількість фотоелектронів швидкої компоненти, що роблять внесок до піку 511 кеВ, зазначена в четвертій колонці. Остання колонка відображає фотоелектронне відношення (N/τ), що є важливим для часового розділення сцинтиляторів. Вище фотоелектронне відношення в GSO:Ce по відношенню до $Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce, але гірше часове розділення може бути пояснене негативним внеском повільного розгоряння сцинтиляційного імпульсу (див. рис. 3.7).

3.1.5. Масовий коефіцієнт поглинання

Масовий коефіцієнт поглинання визначався із використанням паралельного пучка моноенергетичних γ-квантів із початковою енергією I_0, що поглинається в кристалі з товщиною x у відповідності з рівнянням:

$$I = I_0 \exp\left(-\mu_m \rho x\right), \tag{3.3}$$

Таблиця 3.3. Коефіцієнт повного масового поглинання γ-квантів з енергіями 60 і 662 кеВ для GSO:Ce і LGSO:Ce

Кристал	μ_m (см^2/г) на 60 кеВ		μ_m (см^2/г) на 662 кеВ	
	$(\mu_m)_{ex}$	$(\mu_m)_{th}$	$(\mu_m)_{ex}$	$(\mu_m)_{th}$
GSO:Ce	8.65	8.55	0.0786	0.0800
$Lu_{0.8}Gd_{1.2}SiO_5$:Ce	6.28	5.91	0.0840	0.0826
$Lu_{1.8}Gd_{0.2}SiO_5$:Ce	2.89	2.85	0.0879	0.0856

де I – енергія γ-квантів, що пройшли крізь поглинач, μ_m – масовий коефіцієнт поглинання і ρ – щільність поглинача. Експериментальні $(\mu_m)_{ex}$ та теоретичні $(\mu_m)_{th}$ величини коефіцієнту масового поглинання для кристалів GSO:Ce і LGSO:Ce для γ-квантів з енергіями 60 кеВ і 662 кеВ підсумовані в таблиці 3.3. Рис. 3.9 відображає експериментальні величини $(\mu_m)_{ex}$ для вирощених кристалів у порівнянні з величинами, вирахуваними з використанням програми WinXCom [172] в інтервалі енергій 0.1–1 МеВ. Величина μ_m на 60 кеВ підвищується із вмістом гадолінію в кристалі завдяки збільшенню K-поглинання Lu та Gd в цьому інтервалі енергій.

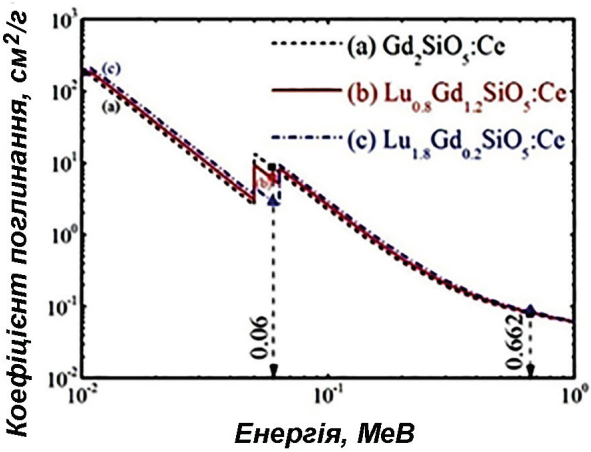


Рис. 3.9. Експериментальні величини $(\mu_m)_{ex}$ на 60 та 662 кеВ для GSO:Ce і LGSO:Ce в порівнянні із теоретичними значеннями $(\mu_m)_{th}$ в інтервалі енергій 0.1–1 МеВ [170]

3.1.6. Люмінесцентні і сцинтиляційні характеристики кристалів LGSO:Ce,Ca

Останніми роками був продемонстрований потенціал для подальшого покращення сцинтиляційних характеристик різних ортосилікатів активованих церієм завдяки співактивації двохвалентними катіонами Mg^{2+} або Ca^{2+} [173–176]. Згідно однієї з гіпотез [175], іони Ca^{2+} в LSO:Ce переважно займають шестикоординовані по кисню позиції, «витісняючи» Ce^{3+} до семикоординованих позицій з більшою ефективністю люмінесценції. Згідно [176], співактивування двовалентним катіоном призводить до переходу значної кількості Ce^{3+} до чотиривалентного стану Ce^{4+}. Енергетичні рівні Ce^{4+}, що розміщені ближче до дна зони провідності, конкурують із пастками за захоплення електронів, що призводить до підвищення ефективності транспорту електронів на активатор.

В даній роботі при співактивуванні LGSO:Ce,Ca з 83 ат.% Lu в матриці було досягнуто світловий вихід 33700 фот./МеВ (рис. 3.10*а*). Це на 8500 фот./МеВ більше, ніж без співактивування, якщо порівнювати зі зразком 75 ат.% Lu (найближчий за концентрацією лютецію). Проте, співактивування Ca^{2+} не впливає на енергетичне розділення LGSO:Ce (8.1% при 662 кеВ) та рівень післясвітіння (0.46% після 5 мс). Зважаючи на літературні дані щодо світлового виходу LSO:Ce та LSO:Ce,Ca [176], можна передбачити загальну тенденцію до збільшення світлового виходу в LGSO:Ce із додаванням Ca^{2+} (рис. 3.10*б*).

Процеси релаксації енергії при внесенні Gd^{3+} та Ca^{2+} до LSO:Ce були докладніше вивчені шляхом вимірювання спектрів у вакуумному УФ-діапазоні, кінетики загасання люмінесценції залежності від температури в інтервалі енергій 4–25 еВ на установці SUPERLUMI в HASYLAB, DESY (Німеччина) [177]. Для вимірювань були вибрані кристали Lu_2SiO_5:Ce (LSO), $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:0.3 ат.% Ce (LGSO:Ce) із концентрацією гадолінію 60 ат.% відносно лантаноїдів, $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:0.15% Ce,0.2% Ca (LGSO:Ce,Ca) із концентрацією гадолінію 83 ат.% відносно лантаноїдів були вирощені методом Чохральського (див. главу 2.1.2).

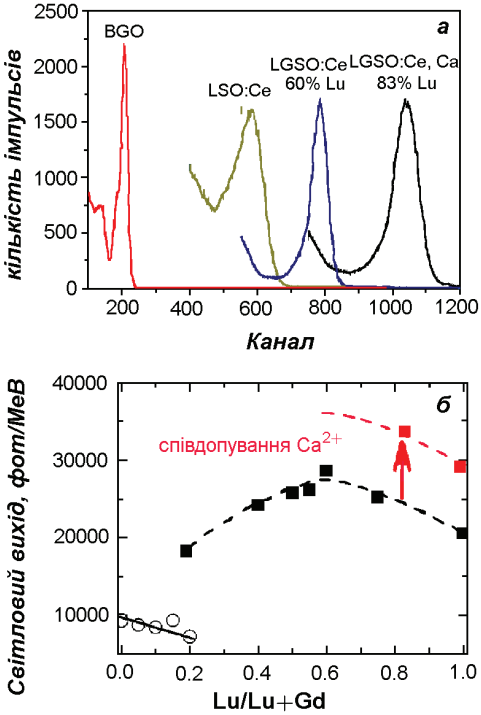


Рис. 3.10. Амплітудний спектр кристалу LGSO:Ce,Ca у порівнянні з LGSO:Ce, BGO та LSO:Ce (*а*); порівняння світлового виходу в кристалах LGSO:Ce та LGSO:Ce,Ca (*б*). Точка для LSO:Ce,Ca взята із [176]. Штриховими лініями показана передбачувана тенденція зміни світлового виходу

На рис. 3.11 показані спектри люмінесценції LSO, LGSO та LGSO:Ca при збудженні в смузі фундаментального поглинання (фотонами з енергією 18 еВ) при кімнатній температурі і 8 К; спектри нормалізовані по максимуму. На спектрі присутні широкі смуги люмінесценції Ce^{3+}, що відповідають переходам $5d \rightarrow 4f$; на низькій температурі також розділяються переходи на окремі рівні $4f$.

Асиметричний профіль спектрів люмінесценції із довгохвильовим плечем є типовим для цих сполук і пов'язується з двома типами центрів Ce^{3+} в структурі оксиортосилікату [179]. Спектри зразків, що містять гадоліній, є трохи зсунутими в бік низьких енергій відносно LSO:Ce, хоча можна було очікувати слабкіше розщеплення $5d$ рівнів Ce^{3+} в змішаному кристалі і, внаслідок цього, більший енергетичний інтервал між рівнями $4f$ і $5d$. Іонний радіус Gd^{3+} є більшим за радіус Lu^{3+}, і внесення гадолінію до гратки

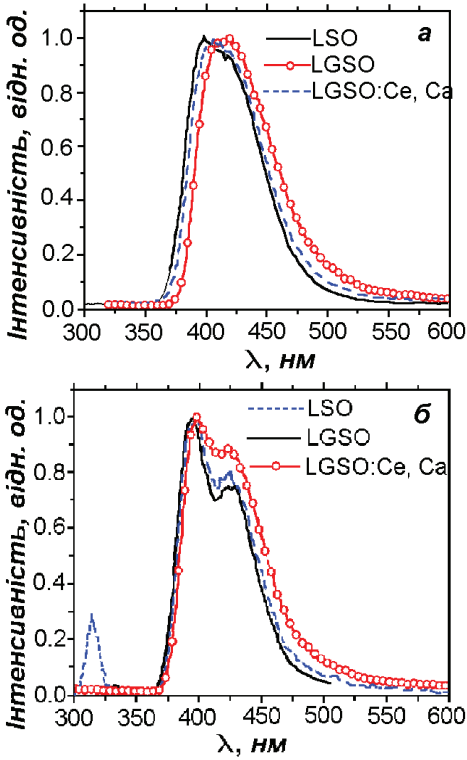


Рис. 3.11. Спектри люмінесценції LSO, LGSO та LGSO:Ca при кімнатній температурі (*а*) і 8 K (*б*) при збудженні з енергією 18 еВ [178]

викликає її розпушення, створюючи умови для входження Ce^{3+}. Менший Стоксів зсув (і, відповідно, більше перепоглинання) в зразках LGSO:Ce відповідає за цей тренд, що підтверджується спектрами збудження при низьких енергіях, де максимум першої смуги поглинання $4f-5d$ Ce^{3+} знаходиться на ~ 374 нм в LSO і на ~ 378 нм в LGSO з 60% Lu. Вузький пік на 313 нм в спектрі LGSO:Ce,Ca на рис. 3.11 відноситься до $f-f$ переходів в Gd^{3+}. Подібний пік в LGSO:Ce набагато слабший.

Спектри трьох зразків при збудженні ~ 400 нм на 8 K показані на рис. 3.12, де вони нормалізовані по максимуму однієї із смуг $4f \rightarrow 5d$ церію, щоб порівняти їх відносну інтенсивність в різних частинах спектру. Зразок LGSO має найвищий світловий вихід в інтервалі фундаментального поглинання > 6.6 еВ, що забезпечує

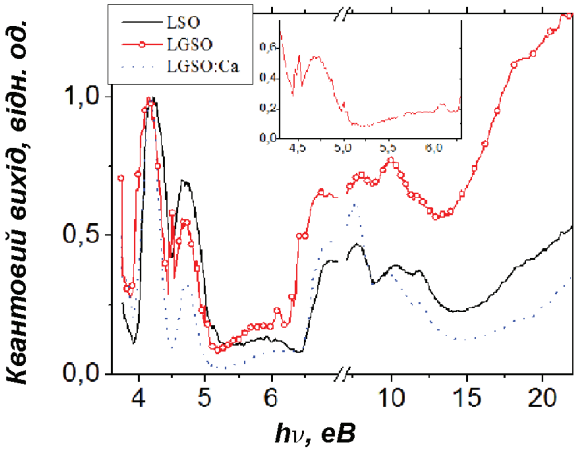


Рис. 3.12. Спектри збудження виміряні на 8 K пронормовані по найінтенсивнішій смузі поглинання Ce [178]

високий сцинтиляційний вихід при високоенергетичному збудженні. Також спостерігаються вузькі піки на 4, 4.5, 5 і 6.3 еВ, які відносяться до переходів $4f \rightarrow 4f$ з основного рівня $^8S_{7/2}$ на збуджені стани ^6P_J, ^6I_J, ^6D_J, і ^6G_J іону Gd^{3+}, вказуючи на ефективний перенос енергії з гадолінію на церій (це показано на вкладці до рис. 3.13).

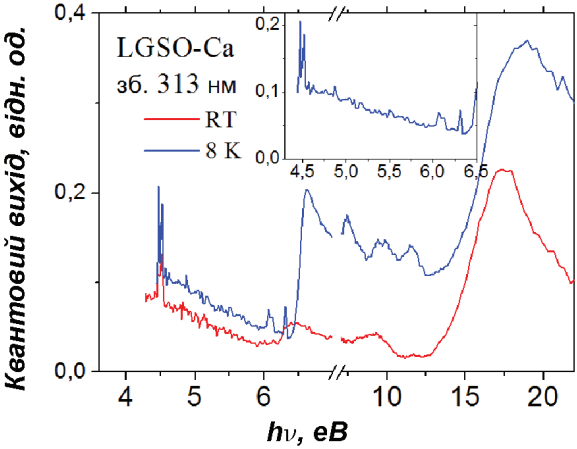


Рис. 3.13. Спектри збудження люмінесценції Gd в LGSO:Ce,Ca [178]

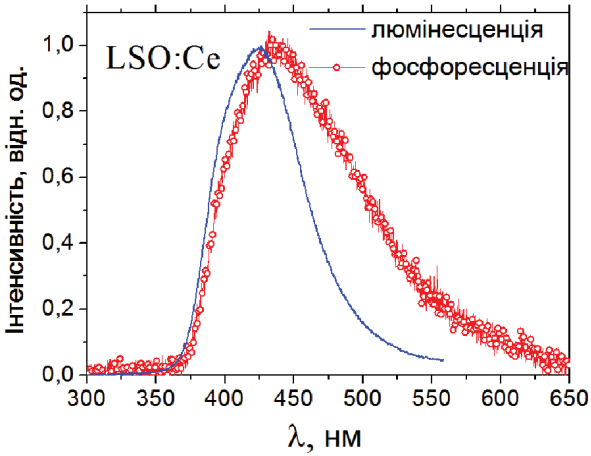


Рис. 3.14. Спектри люмінесценції та фосфоресценції LSO:Ce при кімнатній температурі [178]

Перенос енергії від Gd^{3+} на Ce^{3+} був докладно досліджений [180–182] для кристалів GSO:Ce. Наші результати вказують на те, що в концентраційній серії кристалів LGSO:Ce такий перенос теж відбувається. Такі лінії не спостерігаються в зразку співактивованому Ca, що можна пояснити нижчою ефективністю переносу енергії від гадолінію до церію завдяки меншій концентрації обох. Інтенсивність нормалізованого спектру зразка співдопованого кальцієм на енергіях > 10 еВ є нижчою ніж в LSO:Ce. Рис. 3.13 вказує на можливий альтернативний канал: на відміну від LGSO:Ce, в LGSO:Ce,Ca перенос енергії від гадолінію до церію не є ефективним, і частина енергії вивільнюється у вигляді повільної люмінесценції на 314 нм. Чим вища інтенсивність цієї люмінесценції, тим менша інтенсивність люмінесценції церію: якщо на 7.0 еВ інтенсивність люмінесценції в LGSO:Ce,Ca вища ніж в LSO, на 12 еВ картина є протилежною.

Характерною рисою LSO:Ce є післясвітіння, що є недоліком для багатьох практичних застосувань. Спектри люмінесценції і фосфоресценції LSO:Ce (рис. 3.14) виявились дещо різними: спектр фосфоресценції зсунутий в довгохвильовий бік, і він істотно ширший. Це може означати, що центри, що відповідають за швидку люмінес-

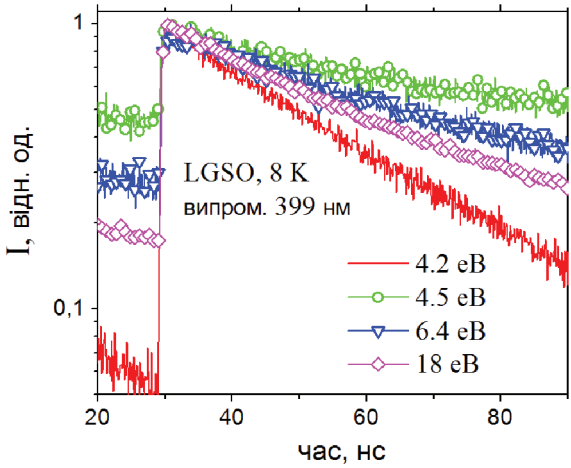


Рис. 3.15. Криві загасання люмінесценції Ce в LGSO:Ce на 8 K для вказаних енергій збудження [178]

ценцію, також беруть участь в фосфоресценції, тобто можуть формуватись іонами церію із пасткою, що знаходиться поблизу. Якщо є можливості запобігти захопленню цих пасток, фосфоресценція зменшується (або повністю усувається). Додавання гадолінію зменшує фосфоресценцію у всіх зразках, що видно на рис. 3.15. Проте це – не єдиний наслідок від внесення Gd на кінетику загасання LGSO:Ce.

Криві загасання LGSO:Ce виміряні на 8 K показані на рис. 3.15. Збудження люмінесценції церію в смугах *f*–*f* поглинання Ce^{3+} (4.5 eB і 6.3 eB) призводить до істотно довшого часу загасання, а також до помітного розгоряння люмінесценції на початковій стадії. Рис. 3.15, 3.16 із двома парами кри-вих дозволяє порівняти кінетику загасання зразків LGSO:Ce і LGSO:Ce,Ca.

Енергія збудження 4.5 eB відповідає переходам $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ в Gd^{3+}; фотони з енергією 18 eB були обрані як приклад збудження на енергіях вище смуги фундаментального поглинання. Люмінесценція на 399 нм характеризується часом загасання $\sim$29 нс, проте в кривій для зразка LGSO:Ce з ефективним переносом енергії від гадолінію присутня повільна компонента, константа загасання якої не визначалась в рамках цих вимірювань при часовому інтервалі між

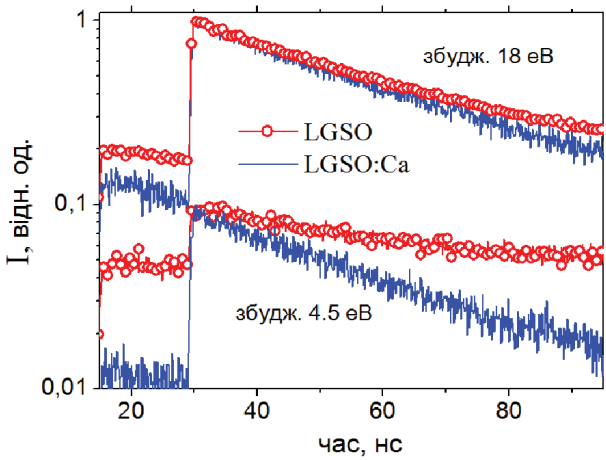


Рис. 3.16. Кінетика люмінесценції церію на довжині хвилі 399 нм на 8 К в LGSO:Ce і LGSO:Ce,Ca [178]

пульсами збудження 100 нс. Внесок повільної компоненти є найсильнішим при збудженні в *f*–*f* смугах поглинання гадолінію.

Отримані люмінесцентні властивості демонструють дві ролі, що грає гадоліній в LGSO:Ce: він може грати роль в ефективному переносі енергії на церій, або конкурувати з церієм. В останньому випадку підвищення світлового виходу супроводжується уповільненням кінетики загасання. В обидвох випадках іон гадолінію забезпечує додатковий канал релаксації через його 4*f*-електронні стани і запобігає захопленню носіїв заряду на пастки, що знижує рівень післясвітіння.

3.2. GTNO *та* YTNO

Дослідження інтенсивності спектрів люмінесценції нелегованих ортотанталатів при рентгенівському збудженні [58, 183], дозволяє оцінити інтегральну інтенсивність люмінесценції в них. Порівнюючи площі під піками, було визначено, що ортотанталат ітрію є найяскравішим серед неактивованих ортотанталатів зі світловим виходом близько 110% відносно BGO. Крім того, слід звернути увагу

на швидкий час загасання 550 нс і слабке післясвітіння в $YTaO_4$. Другим за світловим виходом виявився $GdTaO_4$, проте час загасання в ньому був значно більший [58]. Ортотанталат гадолінію випромінює в червоній області спектру і є більш придатним для реєстрації Si фотодіодами. Паралельно із виконанням даних робіт були опубліковані сцинтиляційні властивості монокристалів $GdTaO_4$ вирощених методом Чохральського [184, 185]. Була зареєстрована швидка люмінесценція із основним часом загасання 72.6 нс [184]. Світловий вихід $GdTaO_4$ оцінювався приблизно в 3 рази вище за $PbWO_4$ [185]. Тим не менше, $GdTaO_4$ значно повільніший ніж $PbWO_4$, де близько 95% сцинтиляцій відповідає швидкій компоненті із часом загасання менше 20 нс [182].

Таким чином, систематичне дослідження люмінесцентних та сцинтиляційних властивостей рідкісноземельних танталатів дозволило розглядати $YTaO_4$ і $GdTaO_4$ в якості перспективних сцинтиляційних матриць для рентгенографії та фізики високих енергій. Наступним етапом стала інженерія змішаних систем танталоніобатів ітрію і гадолінію із ретельним вивченням люмінесцентних і сцинтиляційних параметрів.

3.2.1. Оптичні і люмінесцентні властивості

Рідкісноземельні ортотанталати прозорі від 250–300 нм в УФ- та видимому діапазоні (рис. 3.17) відповідно до величин ширини забороненої зони в них, що складає близько 5 еВ [73]. Наприклад, зсув смуги фундаментального поглинання від GTO до GTNO (див. рис. 3.17) відповідає літературним даним щодо зменшення ширини забороненої зони від 5.41 еВ в GTO до 4.58 еВ в GNO [80]. В смузі прозорості спостерігаються лише піки на 310–315 нм і 273 нм, що відповідають *f–f* переходам $^8S_{7/2}$–$^6P_{3/2}$, $^6P_{5/2}$, $^6P_{7/2}$ (300–312 нм) та $^8S_{7/2}$–$^6I_{7/2}+{}^6D_{9/2}$ відповідно в іонах Gd^{3+}. Пік на 273 нм вирізняється тільки в спектрі GTO, а із додаванням ніобію він зливається із смугою фундаментального поглинання. Судячи з диференційного спектру, де відсутні ознаки нових смуг

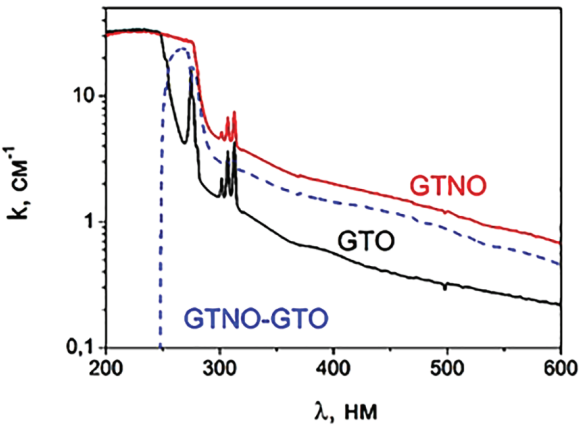


Рис. 3.17. Спектр поглинання кристалів GTO, GTNO і диференційний спектр (пунктирна лінія), $T = 300$ K

поглинання, вищий k в змішаному кристалі пов'язаний із наявністю центрів розсіяння в ньому.

Люмінесценція ортотанталатів і ортоніобатів обумовлена групами AO_6 (A = Ta,Nb) [63, 64, 69]. Рідкісноземельні ніобати демонструють яскраву люмінесценцію, в той час як висока щільність може бути досягнута в ортотанталатах, в яких люмінесценція дуже слабка. На цих передумовах нами проводився пошук танталоніобатних композицій, що поєднують розумний світловий вихід і високу щільність. Також слід було дослідити кінетику загасання люмінесценції в змішаних системах.

Властивості твердих розчинів танталоніобатів, як перспективних матриць для оптоелектроніки і рентгенівських посилюючих екранів, вивчались в [186–188]. Зокрема, люмінесцентні властивості ітрієвих танталоніобатів з низьким вмістом Nb в матриці досліджувались в [186, 188]. Механізми люмінесценції в танталоніобаті гадолінію раніше не досліджувались. Спектри збудження і люмінесценції синтезованих зразків представлені на рис. 3.18*а*. Вони добре погоджуються з літературними даними [189] щодо власної люмінесценції ортотанталату лютецію із максимумом на 320–350 нм. Смуга збудження люмінесценції TaO_6-групи для всіх матриць

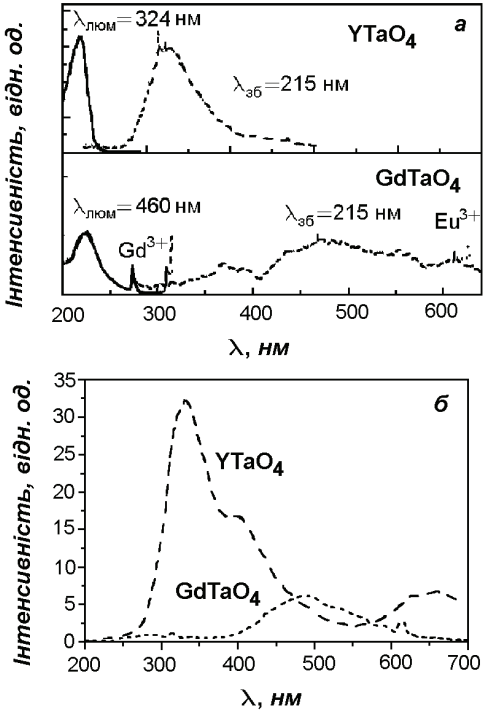


Рис. 3.18. Спектри селективного збудження і люмінесценції (*а*), спектри рентгенлюмінесценції (*б*) ортотанталатів [58]

знаходиться близько 220 нм. Додатковий пік на 273 нм в спектрі збудження $GdTaO_4$ пов'язаний з переходом $^8S \rightarrow {}^6I$ в іоні гадолінію і вказує на передачу енергії від Gd^{3+} до TaO_6-групи. На всіх спектрах люмінесценції спостерігається вузький пік коло 315 нм, пов'язаний із внутрішньоцентровими переходами в Gd^{3+}. Це може вказувати на передачу енергії від TaO_6-групи до Gd^{3+} або до більш високоенергетичних рівнів Gd^{3+}, що можуть збуджуватись при 215 нм із подальшим випромінюванням, пов'язаним з переходом $^6P_{7/2}-{}^8S_{7/2}$ в Gd^{3+}. Цей пік також спостерігається і в $YNb_xTa_{1-x}O_4$, де концентрація неконтрольованої домішки Gd складає декілька частин на мільйон. Основна смуга люмінесценції $YTaO_4$ знаходиться на 320–330 нм (рис. 3.18*а*). В $GdTaO_4$ при кімнатній температурі зареєстрована люмінесценція зсунута в червоний бік на 100 нм у порівнянні з іншими ортотанталатами, незважаючи на дані [63], що $GdTaO_4$

не демонструє яскравої люмінесценції при кімнатній температурі. Такий зсув можна пояснити іншими параметрами гратки (див. розділ 2.4) і більшою силою кристалічного поля в структурі *M*-фергюсоніту в $GdTaO_4$. Спектр $GdTaO_4$ також містить піки, асоційовані з Gd^{3+} (315 нм) і неконтрольованою домішкою Eu^{3+} (610–615 нм).

Спектр рентгенлюмінесценції (рис. 3.18*б*) $YTaO_4$ містить подвійний пік з першим максимумом в діапазоні 320–350 нм, пов'язаний з люмінесценцією групи TaO_6, і другий максимум на 410 нм, який може бути пов'язаний із світінням групи TaO_5V_O, де V_O – киснева вакансія [65, 149]. При цьому, останній пік спостерігався при УФ- та катодному збудженні при температурах 4.2 K і 77 K, відповідно [64]. Температурне гасіння люмінесценції групи TaO_5V_O відбувається близько 100 K. При кімнатній температурі, TaO_5V_O-група діє як центр гасіння люмінесценції TaO_6-групи. Отже, природа другого максимуму люмінесценції на 410 нм в спектрі $YTaO_4$ при кімнатній температурі не є остаточно з'ясованою.

Спектр рентгенлюмінесценції (так само, як і фотолюмінесценції) $GdTaO_4$ зсунутий відносно $YTaO_4$ в червону область спектру. Вважається, що група TaO_6 захоплює більшу частину електрон-діркових пар, що утворюються при рентгенівському збудженні та відбувається перехід із переносом заряду $O_2 \rightarrow Ta^{5+}$ [56, 74]. Найбільш ефективний перенос спостерігається в ортотанталатах із структурою *M'*-фергюсоніту (ортотанталати ітрію і лютецію). В ортотанталаті гадолінію люмінесценція послаблюється переносом енергії $TaO_6 \rightarrow Gd^{3+}$ з подальшим концентраційним гасінням люмінесценції Gd^{3+}.

В змішаних кристалах, широкі потужні смуги на 415 нм і 455 нм в спектрах фотолюмінесценції $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ і $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ (рис. 3.19*а,б*), як правило, пов'язують з NbO_6-групою [64]. Широкі смуги випромінювання в танталатах зсунуті в червону область і пов'язуються з групою TaO_6, але значно інтенсивнішими є вузькі піки в діапазоні 590–615 нм, що пов'язані з іонами Eu^{3+}, присутніми в зразках в якості неконтрольованої домішки. Вузькі піки, пов'язані з переходами $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ у Gd^{3+} (315 нм), також спостерігаються

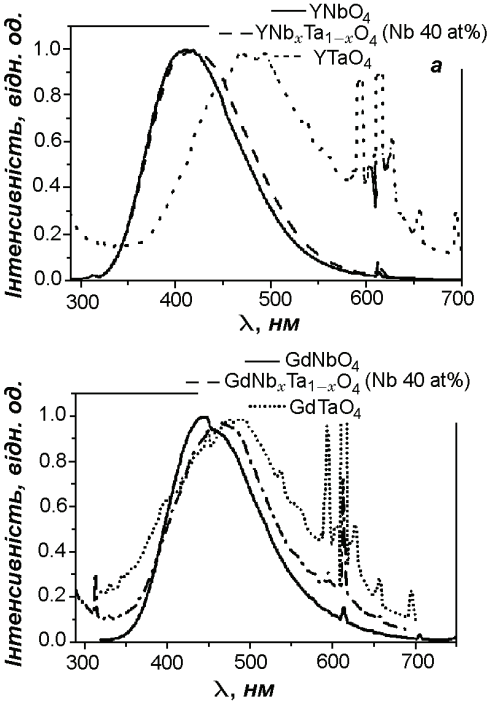


Рис. 3.19. Нормовані спектри фотолюмінесценції танталоніобатів ітрію (*а*) і гадолінію (*б*) при збудженні на 255 нм (*а*) і 260 нм (*б*) відповідно [190]

в цій серії твердих розчинів. Це означає, що домішка Gd^{3+} міститься також у зразках $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ і засвідчує ефективний перенос енергії від Gd^{3+} до груп NbO_6 і TaO_6. Примітно, що, якщо в YTNO спектр змішаного кристалу майже аналогічний до YNO навіть при заміщенні 60% Nb на Ta, то спектр GTNO більше нагадує спектр GTO.

Спектри люмінесценції при збудженні рентгеном [190] або синхротронним випромінюванням [191] містять смуги, що відповідають люмінесценції груп NbO_6- і TaO_6- на 425–450 нм для $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ і на 450–475 нм для $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$. Також спостерігаються слабкі смуги випромінювання домішки Eu^{3+} в діапазоні 600–615 нм [190]. Схожий вигляд мають і спектри люмінесценції в $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$, що були вивчені при 5 та 300 K при синхротронному збудженні енергією 22 еВ, що забезпечує міжзонні електронні переходи.

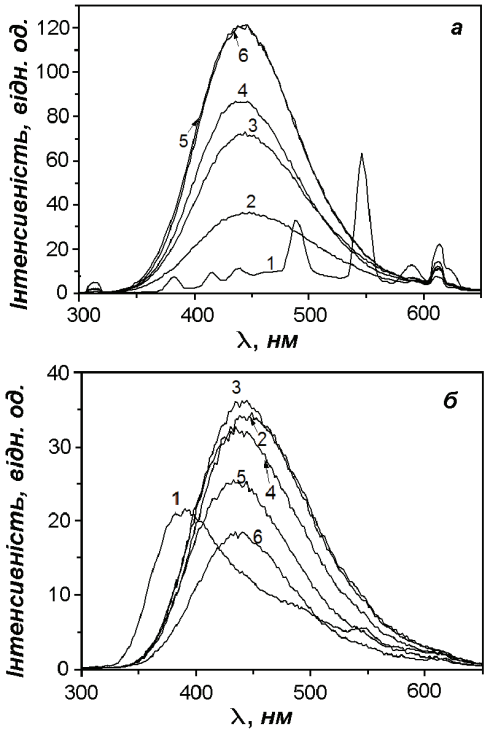


Рис. 3.20. Спектри люмінесценції $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ ($x=0$ (*1*); $x=0.2$ (*2*); $x=0.4$ (*3*); $x=0.6$ (*4*); $x=0.8$ (*5*) і $x=1$ (*6*)) нормалізовані по максимуму найяскравішого зразка при збудженні синхротронним випромінюванням, $E_{зб}=22$ еВ і $T=300$ К (*а*), $T=5$ К (*б*) [193]

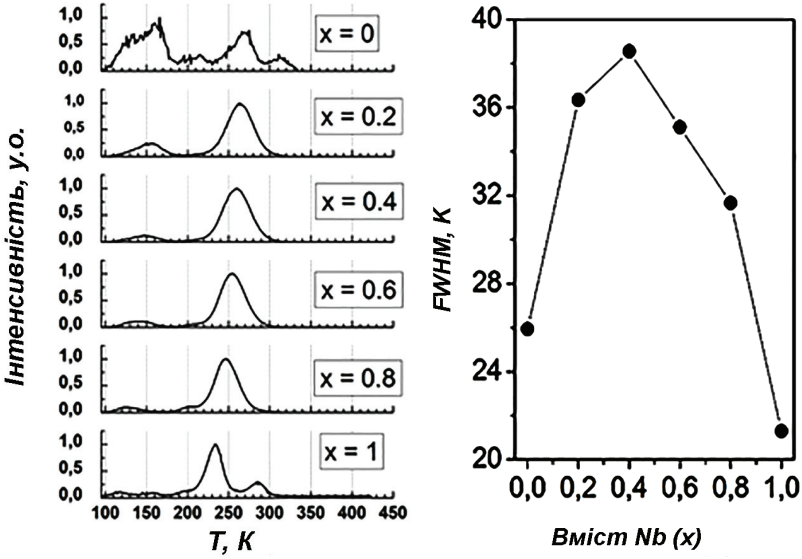
Спектри люмінесценції $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ при $T=300$ К показані на рис. 3.20*а*. При $x\neq 0$ всі зразки демонструють широку смугу люмінесценції з максимумом близько 450 нм. Люмінесценція рідкісноземельних танталоніобатів має складну структуру і складається з короткохвильової смуги із піком на 415 нм, пов'язаним із екситонною люмінесценцією регулярних оксианіонних комплексів NbO_6, і довгохвильовою смугою із піком на 460 нм, що пов'язана із точковими дефектами, зокрема, кисневими вакансіями (група NbO_5V_O) [192]. Як наслідок, люмінесценція $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$, що зареєстрована при кімнатній температурі, може пов'язуватись із дефектами. Власна матрична люмінесценція не проявляється, мабуть, через температурне гасіння, або через перенос енергії від матриці до дефектів. Широка, але слабка смуга люмінесценції

в $GdTaO_4$ (рис. 3.20*а*, крива *1*) зсувається в черво-ний бік і пов'язана із групою TaO_5V_O [65]. Декілька гострих піків на 380, 420, 440, 490, 550, 590 і 610 нм в спектрі $GdTaO_4$ відносяться до люмінесценції домішок Eu^{3+} і Tb^{3+}.

Спектри люмінесценції $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ ($x \neq 0$) при $T = 5$ K (рис. 3.21*б*) подібні до спектрів при $T = 300$ K із максимумом близько 450 нм. Таким чином, екситонна люмінесценція регулярних оксианіонних комплексів NbO_6 при низьких температурах також не спостерігається. Для $GdTaO_4$ була зареєстрована широка смуга із максимумом близько 395 нм (рис. 3.20*б*, крива *1*). В [65] власна люмінесценція $GdTaO_4$ при $T = 77$ K пов'язувалась із дефектами, по аналогії з люмінесценцією в $YTaO_4$ із максимумом на 400–420 нм. Таким чином, смуга на 395 нм, що спостерігалась в даній роботі, може пов'язуватись із власною люмінесценцією $GdTaO_4$. Треба зауважити, що ця смуга повністю відсутня як в спектрах $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ ($x \neq 0$) при $T = 5$ K, підтверджуючи ефективний перенос від регулярних груп TaO_6 до дефектних станів, так і в спектрі люмінесценції $GdTaO_4$ при $T = 300$ K, підтверджуючи температурне гасіння власної люмінесценції.

3.2.2. Дефекти в твердих розчинах $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$

Через те, що основним типом люмінесценції в досліджуваних змішаних танталоніобатах є люмінесценція дефектних груп NbO_5V_O і TaO_5V_O, корисно проаналізувати дефекту структуру цих сполук. Криві термостимульованої люмінесценції (рис. 3.21*а*) містять багато корисної інформації о дефектах в твердому розчині. До п'яти піків можна відзначити на кривих ТСЛ в $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$. Можна виділити два піки ТСЛ, що наявні у всіх зразках – слабкий на ~ 150 K і інтенсивний на ~ 250 K. Пік нижче 200 K найінтенсивніший в $GdTaO_4$ і може пов'язуватись з групою TaO_6. Слабша інтенсивність цих піків у решті зразків ($Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$, $x \neq 0$) підтверджує перенос енергії від групи TaO_6 до дефектних груп. Піки фосфоресценції при 200–350 K асоціюються з більш глибокими пастками, що відносяться, напевно, до кисневих вакансій біля груп TaO_6 або NbO_6.



а *б*

Рис. 3.21. Криві ТСЛ (*а*) та залежність напівширини (FWHM) піку ~250 К від величини *x* (*б*) в $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ [193]

Привертає увагу наявність додаткового високотемпературного піку на 280–320 К тільки в $GdTaO_4$ або $GdNbO_4$.

Поступовий зсув цих піків до нижчих температур із зростанням *x* відповідає зниженню енергії відповідних пасток. Ця тенденція пов'язується із зменшенням середньої ширини забороненої зони (середнього значення забороненої зони в об'ємі кристалу, усереднене по неоднорідностям) від $GdTaO_4$ до $GdNbO_4$. Варто зазначити, що ширина піків ТСЛ також залежить від величини *x*. Напівширина найсильнішого піку ~250 К нелінійно залежить від *x* із максимумом при $x = 0.4$ (рис. 3.21*б*).

3.2.3. Сцинтиляційні властивості

Інтегральна інтенсивність люмінесценції в спектральному діапазоні 250–700 нм (світловий вихід) вимірювалась при збудженні синхротронним випромінюванням при температурах від 16 К до 300 К

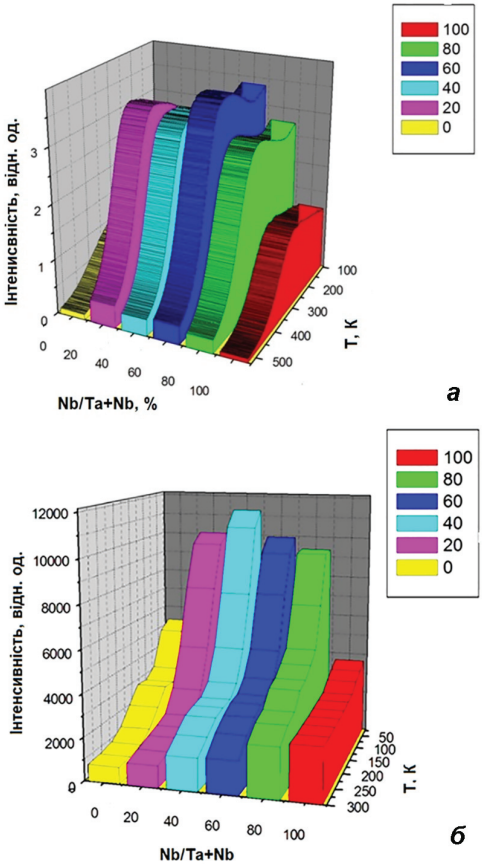


Рис. 3.22. залежність світлового виходу від температури і концентрації Nb в $Y(Nb_xTa_{1-x})O_4$ (*а*) і $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ (*б*) [193]

(рис. 3.22). При 300 К залежність світлового виходу від x близька до лінійної, тоді як при 16 К вона значно відхиляється від лінійної залежності для проміжних концентрацій згідно закону Вегарда. Ефективний перенос від регулярних груп TaO_6 до дефектних станів може викликати значне збільшення світлового виходу для проміжних величин x в $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ ($x \neq 0$) при $T = 16$ К, тоді як люмінесценція регулярних груп TaO6 температурно гаситься при $T = 300$ К.

Залежності світлового виходу при кімнатній температурі від співвідношення Ta/Nb наведені на рис. 3.23. Світловий вихід ортотанталату ітрію був прийнятий за одиницю. В змішаних зразках

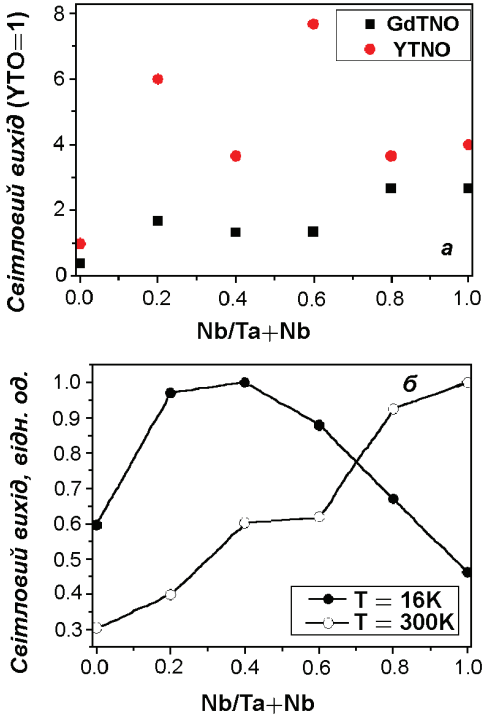


Рис. 3.23. Залежність світлового виходу в танталоніобатах в залежності від співвідношення Ta/Nb. $T = 300$ K (*а*); залежності світлового виходу $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ від величини x при рентгенівському збудженні при температурах 16 K та 300 K (*б*) [193]

світловий вихід збільшується до 7 разів відносно $YTaO_4$. В GTNO він монотонно збільшується із концентрацією Nb, а в ітрієвій системі важко відслідкувати тенденцію зміни світлового виходу. Світловий вихід $YTaO_4$ набагато менший в порівнянні з іншими зразками, мабуть, через різницю в кристалічній структурі, см. таблицю 3.3. Тенденція до зменшення світлового виходу із збільшенням частки танталу може бути пов'язана із середньою відстанню між Nb^{5+} і O^{2-}, що є більшою порівняно із відстанню Ta^{5+} і O^{2-} [183]. Це може призвести до температурного гасіння люмінесценції в танталатній матриці [64, 194]. Примітно, що інтенсивність люмінесценції при низьких температурах в змішаних композиціях є до 2 разів вищою ніж у їх компонентів (рис. 3.23*б*).

Абсолютний світловий вихід, визначений на монокристалах GTO і GTNO при збудженні ^{137}Cs (662 кеВ) як 1250 і 1400 фот/МеВ

Таблиця 3.4. Кінетичні характеристики сцинтиляцій при рентгенівському збудженні. Коефіцієнти A_1, A_2 при апроксимації кривих загасання $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ наведені в дужках. В $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ в дужках наведений внесок швидкої компоненти до інтегральної люмінесценції впродовж 1 мкс після припинення рентгенівського збудження

вміст Nb, (x)	τ_1, мкс (A_1)	τ_2, мкс (A_2)	τ_1, нс (A_1)	
	$Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ кераміка		$Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$	
			кераміка	монокристал
0	0.13 (62%)	2.21 (38%)	93 (11%)	23 (3%)
0.2	0.32 (38%)	2.43 (62%)	12 (100%)	17 (94%)
0.4	0.38 (33%)	2.63 (67%)	19 (4%)	–
0.6	0.39 (29%)	2.67 (71%)	32 (19%)	–
0.8	0.28 (17%)	2.24 (83%)	33 (17%)	–
1.0	0.38 (15%)	1.95 (85%)	5 (4%)	–

відповідно, якісно погоджується із [184] і даними щодо відносного світлового виходу керамічних зразків, що наведені вище. Кінетичні характеристики рентгенлюмінесценції представлені в таблиці 3.4. Криві загасання люмінесценції $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ розкладаються на швидку та повільну компоненти. Константи загасання і внески швидкої і повільної компонент загасання були оцінені шляхом апроксимації експериментальних точок згідно з функцією $I = I_0 + A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$, де t – час, τ_1, τ_2 – константи загасання, A_1, A_2 і I_0 – константи. У $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ константи τ_1 були визначені шляхом апроксимації експериментальних точок згідно з функцією $I = I_0 + A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1)$ протягом перших 50–100 нс. Константи загасання повільних компонентів в $Gd(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ не були визначені через сильне розгоряння і занадто малі доступні часові ворота вимірювань.

Константи загасання τ_1 і τ_2 в $Y(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ змінюються в діапазоні 130–390 нс і 1.95–2.67 мкс відповідно, в залежності від співвідношення Ta/Nb. Швидка компонента загасання переважає тільки в $YNbO_4$. Зовсім інша ситуація спостерігається в танталоніобатах гадолінію. Швидка компонента $\tau_1 = 5–93$ нс супроводжується

розгорянням, що проявляється після ~ 50 нс. Схоже розгоряння люмінесценції було виявлене раніше в системі гадолінієвих боратів і фосфатів [195–197]. Наявність розгоряння саме в Gd-вмісних складних оксидах може свідчити про роль підгратки Gd^{3+} в переносі енергії [198].

Константа загасання 93 нс в $GdTaO_4$ непогано узгоджується із часом 72.6 нс, отриманим в [185]. Різниця в константах загасання може бути віднесена до різних способів підготовки зразків: вирощування монокристалу методом Чохральського в [185] і твердофазний синтез керамічних зразків в даній роботі. При цьому, досить несподіваний результат був отриманий у змішаних танталоніобатах. Повільна компонента повністю відсутня в зразку з $x = 0.2$, тоді як у решті зразків її внесок протягом першої мікросекунди становить не менше 81%. Дані по кінетиці загасання монокристалічних зразків якісно узгоджуються із даними по керамічних зразках. Час загасання швидкої компоненти складає 23 нс в GTO і 17 нс в GTNO. В останньому випадку внесок швидкої компоненти є дуже високим (табл. 4.4).

Люмінесценція із часовим розділенням [199] показує, що швидка компонента суцільно пов'язана із смугами люмінесценції з піком на 375 нм для GTO і 415 нм для GTNO. Інтенсивність «швидкої» і «повільної» смуги люмінесценції є співмірною в GTNO, проте, низька спектральна чутливість ФЕП EMI 9954 на > 500 нм [200] при вимірюваннях кінетики загасання обумовлює такий великий внесок швидкої люмінесценції до загального сигналу (табл. 4.5).

Таким чином, систематично досліджені спектральні та сцинтиляційні властивості твердих розчинів рідкісноземельних танталатів та ніобатів. Світловий вихід в GTNO при 300 K лінійно зростає при збільшенні частки ніобію в матриці. В той же час, при 5 K залежність світлового виходу має нелінійний характер із максимумом 20–40% ніобію в матриці. Таку залежність в літературі [64, 194] пов'язували із поліпшенням переносу енергії з груп TaO_6 на дефекти, проте механізм поліпшення переносу був нез'ясований і може бути пов'язаний із неоднорідністю твердого розчину, що докладно

обговорюється в главі 4. Зокрема, свідченням неоднорідності твердого розчину GTNO є збільшення напівширини піків ТСЛ в сумішах (рис. див. 4.21). В свою чергу, в YTNO залежність світлового виходу в низці твердих розчинів було важко оцінити через великий розбіг значень в керамічних зразках, але світловий вихід в змішаних композиціях також значно зростає при низьких температурах.

3.3. YAGG:Ce *та* GAGG:Ce

Сцинтилятори на основі рідкісноземельних гранатів, активованих церієм, є кандидатами для багатьох застосувань завдяки гарним механічним властивостям, високому світловому виходу та швидкій люмінесценції. Останніми роками інженерія кристалів зі структурою гранату стала одним із основних напрямків пошуку нових сцинтиляційних матеріалів. $Y_3Al_5O_{12}$:Ce (YAG) і $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) активовані Ce або Pr, від їх відкриття в 60-х [201] і використання в якості катодолюмінесцентних екранів у 70-і, до останніх років розглядались як менш перспективні в порівнянні з більш щільними та швидкими перовскітами $YAlO_3$ (YAP) [202] і $LuAlO_3$ (LuAP) активованими Ce- або Pr [203], а також більш яскравими ортосилікатами активованими церієм – Lu_2SiO_5 (LSO) [50] і $Lu_{2-x}Y_xSiO_5$ (LYSO) [204]. Люмінесценція в зеленому спектральному діапазоні була іншим недоліком гранатів активованим церієм, що погано узгоджувалась із діапазоном чутливості розповсюджених на той момент «синіх» ФЕП. Ренесанс гранатів активованих церієм почався в 2010-х роках завдяки прогресу в технології виробництва кристалів YAG:Ce і LuAG:Ce, а також відкриттю змішаних сцинтиляторів із заміщенням Gd-Lu-Y/Al-Ga із неочікувано високими світловим виходом та енергетичним розділенням – $Lu_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (LuAGG), $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, $Gd_{3-x}Y_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$ (GYAGG) [3, 4, 205], та ін. В свою чергу, сцинтилятор $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce (YAGG:Ce) може стати альтернативою аналогам на основі лютецію та гадолінію. Система $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, на відміну від свого гадолінієвого аналогу, утворює безперервний ряд твердих розчинів у всьому діапазоні значень x. Таким чином, це зручний

об'єкт для детального вивчення взаємозв'язку між складом і оптичними, люмінесцентними і сцинтиляційними властивостями змішаних гранатів. Окрім цього кристали YAGG:Ce містять легкі та середньої ваги іони, і їх радіаційна міцність до високоенергетичних адронів має бути кращою в порівнянні з PWO та іншими важкими сцинтиляторами [206, 207].

Гранати, активовані Ce^{3+}, мають достатньо повільне загасання люмінесценції завдяки високій концентрації дефектів, в першу чергу, антивузельних дефектів та кисневих вакансій та їх комплексів [208, 209], що діють як центри люмінесценції та захоплення носіїв та уповільнюють транспорт носіїв до Ce^{3+} [209, 210]. Окрім цього, гранати на основі алюмінію мають дуже довгохвильову люмінесценцію Ce^{3+} завдяки фундаментальному обмеженню $\tau \sim \lambda^3$ [87] (τ – час загасання люмінесценції, λ – довжина хвилі люмінесценції) та сильне розщеплення рівнів у порівнянні з активованими Ce^{3+} ортосилікатами та перовскітами. Ці фактори разом збільшують час загасання повільної компоненти люмінесценції Ce^{3+} до 60–120 нс. Також наявні повільні компоненти із часом загасання у сотні нс, викликані впливом дефектів в кристалі на процес збудження люмінесценції. Повільний компонент загасання є серйозним недоліком, наприклад, для застосування у фізиці високих енергій, де часовий інтервал між пучками частинок має дорівнювати 25 нс [138, 139, 211].

Таким чином, кристали зі структурою гранату активовані церієм мають привабливу комбінацію високого світлового виходу, швидкого загасання, помірної щільності. Інженерія забороненої зони завдяки заміщенню по рідкісноземельному катіону та/або Al^{3+}/Ga^{3+} та співдопування двохвалентними іонами забезпечує можливість точного регулювання їх сцинтиляційних властивостей. Іншою перевагою гранатів є хімічна стабільність та відносно простий процес отримання кристалів різної форми. В цій главі описуються оптичні, люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристалів змішаних гранатів на прикладі $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ та $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ активованих церієм в усьому діапазоні значень x від 0 до 5.

3.3.1. Оптичні властивості

Спектри поглинання кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce з різним вмістом Ga показані на рис. 3.25*а* у порівнянні із спектрами поглинання кристалу $Y_3Al_5O_{12}$. Зміна катіонного складу призводить до зміни позицій смуг поглинання, пов'язаних з $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d_{1,2}(^2E)$ і $4f \rightarrow 5d_{3-5}(T_{2g})$ переходами в іонах Ce^{3+} (позначені як E_1, E_2 і E_3 смуги, відповідно) і енергетичного зазору $E = E_1 - E_2$ між ними. Такі зміни у значенні ΔE відображають зміну сили кристалічного поля в додекаедричній позиції у гратці гранату, де локалізовані іони Ce^{3+}. Саме відповідні зміни значень ΔE свідчать, що сила кристалічного поля в YGG:Ce менше ніж в YAG:Ce. Сильний зсув краю поглинання в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce в УФ-діапазоні (рис. 3.24*а*) вказує на зменшення ширини забороненої зони в цих гранатах

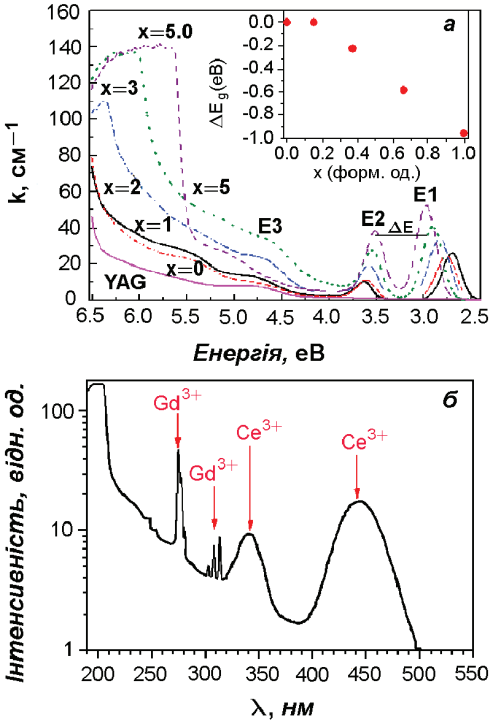


Рис. 3.24. Спектри поглинання кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce із різною концентрацією галію (*а*). На вставці – зсув краю поглинання із зростанням величини x свідчить про зменшення ширини забороненої зони на 1.0 еВ в YGG в порівнянні з YAG [212]; спектр поглинання кристалу GAGG:Ce (*б*)

при збільшенні вмісту Ga. А саме, значення ширини забороненої зони E_g зменшується на ~ 1.0 еВ в YGG в порівнянні з YAG (вставка на рис. 3.25*а*).

Спектр поглинання кристалів $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce (рис. 3.24*б*) складається із потужних смуг на 445 та 340 нм, що відповідають енергетичним переходам $4f-5d_{1.2}$ в іонах Ce^{3+}. Край смуги фундаментального поглинання розташований на 210 нм. Також на спектрі спостерігаються вузькі смуги коло 275 нм і 310 нм, що відповідають енергетичним переходам в іонах Gd^{3+}.

3.*3.2. Люмінесценція при селективному збудженні*

На рис. 3.25 показані спектри люмінесценції $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce в УФ (*а*) і видимому (*б*) діапазоні при збудженні синхротронним випроміненням з енергією в діапазоні екситонів (*а*) і міжзонних переходів (*б*). Так само, як в спектрах рентген- та катодолюмінесценції, заміна катіонів Al^{3+} на Ga^{3+} викликає високоенергетичний зсув спектрів випромінювання у видимому діапазоні обумовлений $5d_1 \rightarrow 4f$ ($^2F_{5/2,7/2}$) переходами в іонах Ce^{3+} (рис. 3.25*б*). Зокрема, максимум спектру випромінювання $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce зсувається на 515 нм порівняно із 567 нм для YAG:Ce. У той же час, спектр випромінювання $Y_3Ga_5O_{12}$:Ce практично збігається зі спектром $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (рис. 3.25*б*, криві *4* і *3* відповідно). Цікаво відзначити, що заміщення Ga також змінює форму спектру випромінювання, викликаного зміною вірогідності радіаційних переходів в YAG:Ce (на рівень $^2F_{7/2}$) і в $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (на рівень $^2F_{5/2}$) (рис. 3.25*б*, криві *1* і *3*, відповідно).

На рис. 3.25*а* наведені спектри власної люмінесценції $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce в УФ-діапазоні при $x=0$, 1 і 2. Складний вигляд спектру випромінювання YAG:Ce обумовлений люмінесценцією екситонів «локалізованих навколо» і «пов'язаних з» антивузельними дефектами з максимумами на 4.12 та 3.43 еВ відповідно (позначені як *ex*(*AD*) та Y_{Al}), а також світіння центрів F^+-Y_{Al} в діапазоні з піком 3.095 еВ (F^+ – киснева вакансія із одиничним зарядом [213, 214]). Важливо відзначити, що додавання Ga^{3+} сильно

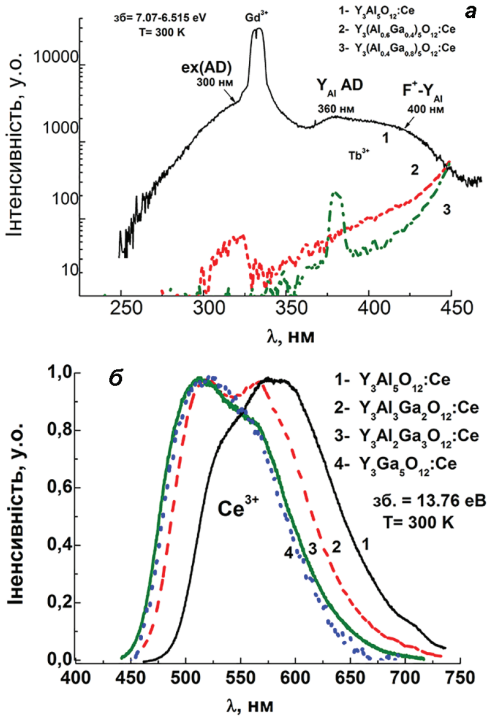


Рис. 3.25. Спектри люмінесценції $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce в УФ-діапазоні (*а*, логарифмічний масштаб) та видимому діапазоні (*а*, нормалізовано по максимуму) при синхротронному збудженні в екситонній смузі (*а*) та в інтервалі міжзонних переходів (*б*). $T = 300$ K [212]

зменшує інтенсивність люмінесценції, пов'язаної з антивузельними центрами, а для $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$:Ce і $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce випромінювання цих центрів повністю відсутнє (рис. 3.25*а*, криві *2* і *3*). Вузький пік на 317 нм пов'язаний з люмінесценцією домішки Gd^{3+}.

Спектри збудження люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce в різних спектральних діапазонах наведені на рис. 3.26. Ці спектри складаються з двох смуг на >3.7 еВ і 5.37–5.49 еВ, пов'язаних з $4f$–$5d$ (^2E і T_{2G}) переходами в іонах Ce^{3+}. Інтенсивні смуги в діапазоні збудження екситонів 6.0–6.9 еВ відповідають енергії утворення екситонів, пов'язаних з іонами Ce^{3+}. Піки в діапазоні 6.6–7.9 еВ відповідають початку міжзонних переходів в YAG. Дані спектри підтверджують, що зі збільшенням вмісту Ga ширина забороненої зони E_g $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ гранатів зменшується з 7.9 еВ для YAG до 6.7 еВ для $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ (рис. 3.26*в*, крива *1*)).

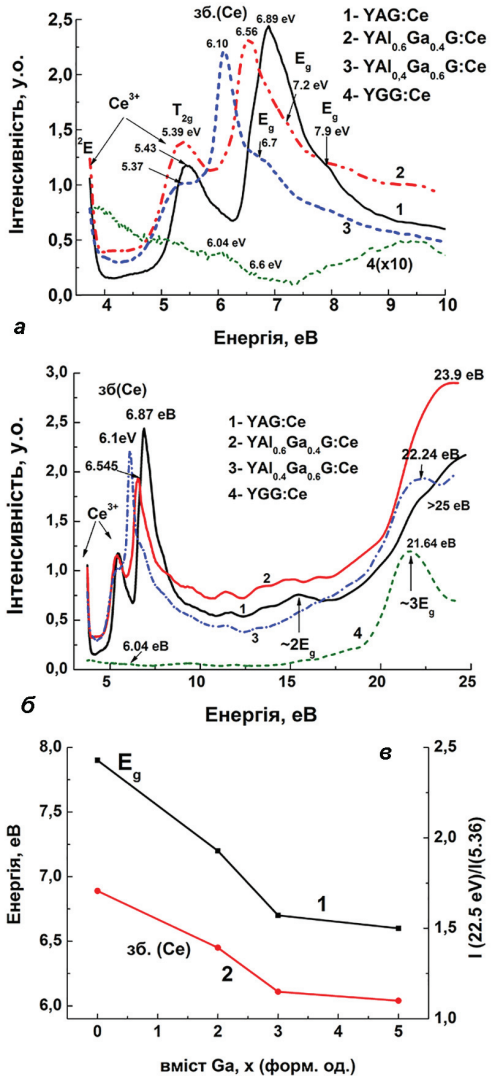


Рис. 3.26. Спектри збудження люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce із різними x при 300 K в двох спектральних діапазонах 3.5–10 еВ (*а*) і 3.5–25 еВ (*б*); (*в*) – залежність ширини забороненої зони (*1*, ліва шкала), енергія формування Ce^{3+}-зв'язаних екситонів *ex*(Ce) (*2*, ліва шкала) від вмісту Ga [212]

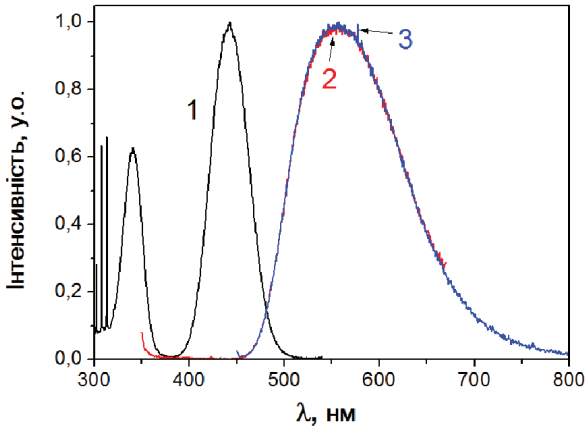


Рис. 3.27. Спектр збудження люмінесценції GAGG:Ce на 555 нм (*1*), спектри люмінесценції GAGG:Ce при збудженні на 340 нм (*2*) і 440 нм (*3*)

Ширину забороненої зони матриці YGG можна оцінити в 6.6 еВ (рис. 3.27*а*, крива *4*, див. подробиці в [215]). Енергія утворення екситонів, пов'язаних з іонами Ce^{3+} (ex(Ce)), також зменшується з 6.89 еВ для YAG:Ce до 6.1 еВ для $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (близько 0.3 еВ на одну формульну одиницю Ga), а потім до 6.04 еВ для YGG:Ce (рис. 3.27*с*, крива *2*). Через різний нахил залежностей, наприклад, $E_g(x)$ і $ex(\mathrm{Ce})(x)$, представлених на рис. 3.27*в*, енергетична відстань між E_g і ex(Ce) сильно зменшується зі збільшенням вмісту Ga в діапазоні $x = 0 \div 3.0$ і практично не змінюється при $x > 3.0$. Сильне збільшення інтенсивності люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce спостерігається при збуджені синхротронним випроміненням з енергією вище за 14–15 еВ і піковими значеннями в діапазоні 21.6–25 еВ, що відповідають енергіям розмноження електронно-діркових пар (рис. 3.27*б*) з енергіями $2E_g$ і $3E_g$ відповідно.

Аналогічними до YAGG:Ce є спектри селективного збудження люмінесценції Ce^{3+} в $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce (GAGG:Ce) – рис. 3.27. Спектри люмінесценції при внутрішньоцентровому збудженні церію на 340 та 440 нм є абсолютно ідентичними із максимумами на 555 нм, що приблизно відповідає спектру люмінесценції YAG:Ce. Тобто в системі GAGG:Ce спектр люмінесценції зсунутий в червону

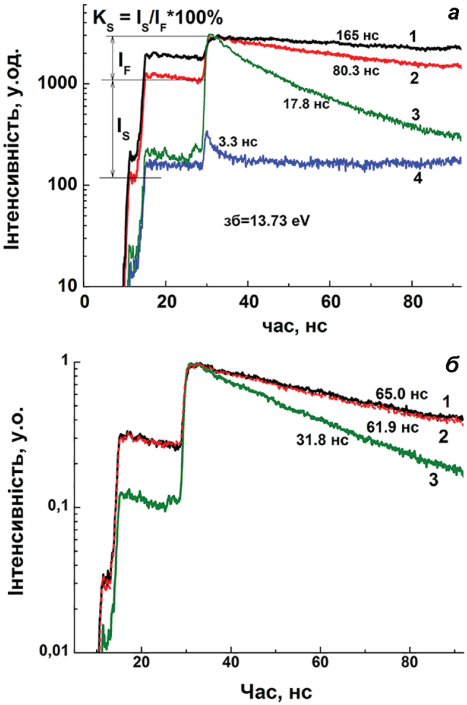


Рис. 3.28. Крива загасання люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce: *а*) при синхротронному збудженні в діапазоні міжзонних переходів при 13.76 еВ: *1* – $Y_3Al_5O_{12}$:Ce; $t(1/e)=165$ нс, $K_S=123.6\%$; *2* – $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$:Ce; $t(1/e)=80.3$ нс; $K_S=55.5\%$; *3* – $YAl_2Ga_3O_{12}$:Ce; $t(1/e)=17.8$ нс; $K_S=5.4\%$; *4* – $Y_3Ga_5O_{12}$:Ce; $t(1/e)=3.3$ нс; $t2\sim$діапазон мс;
б) в смузі поглинання Ce^{3+} при 3,7 еВ: *1* – YAG:Ce; $t(1/e)=65$ нс; *2* – $YAl_{0.6}Ga_{0.4}O_{12}$:Ce; $t(1/e)=61.9$ нс; *3* – $YAl_{0.4}Ga_{0.6}O_{12}$:Ce; $t(1/e)=31.8$ нс [212]

область в порівнянні з YAGG:Ce, що свідчить про більшу силу кристалічного поля в Gd-вмісній системі. Спектр збудження люмінесценції (GAGG:Ce) на 555 нм складається із потужних смуг на 445 та 340 нм, що відповідають енергетичним переходам $4f-5d_{1,2}$ в іонах Ce^{3+}. Також на спектрі спостерігаються вузькі смуги коло 310 нм, що відповідають енергетичним переходам в іонах Gd^{3+}.

Кінетики загасання люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce при збудженні в діапазоні міжзонних переходів і в смузі поглинання Ce^{3+} показані на рис. 3.28*а*,*б*, відповідно. Як видно з цих цифр, додавання Ga до YAG:Ce призводить до сильного зменшення часу загасання люмінесценції Ce^{3+} при обох типах збудження. У той же час, кінетика загасання при збудженні в діапазоні міжзонних переходів в $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce і YGG:Ce кристалів помітно неекспоненціальна. Це вказує на передачу енергії від збудженого стану іонів Ce^{3+}

і може бути причиною зменшення ефективності сцинтиляцій цих гранатів при значеннях x вище 3.0.

Також розрахований вміст повільних компонентів $K_S = I_S/I_F \cdot 100\%$ у загасанні люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce (див. рис. 3.28). Як видно з цього рисунку, значення K_S сильно зменшується із зростанням вмісту Ga в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce до $x = 3.0$. А саме, вміст повільного компоненту в люмінесценції Ce^{3+} складає тільки 5.4% в $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce в порівнянні з 55.5% і 123.6% в $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce і $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, відповідно. Ці дані також відображають значне поліпшення сцинтиляційних властивостей кристалів $Y_3Al_{2-3}Ga_{3-2}O_{12}$:Ce порівняно з YAG:Ce через зменшення ролі антивузельних дефектів при передачі енергії від матриці до Ce^{3+} при збудженні високими енергіями.

3.3.3 Спектри катодо- і рентгенлюмінесценції

Спектри рентгенлюмінесценції деяких кристалів представлені на рис. 3.29. Криві отримані в однакових умовах, і можна порівняти відносні інтенсивності піків. Смуга люмінесценції зсувається на ~ 50 нм при додаванні 66 ат.% Ga в YAG:Ce. В той же час, тільки слабка власна люмінесценція матриці спостерігається в YGG:Ce. Спектр люмінесценції GAGG:Ce при рентгенівському збудженні поряд із потужною смугою з максимумом на 555 нм має слабку смугу на 360–390нм, що по аналогії із системою YAGG:Ce, відповідає люмінесценції антивузельних дефектів при знаходженні Gd^{3+} в позиції Al^{3+}.

Спектри катодолюмінесценції кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce з різним вмістом Ga показано на рис. 3.30*а* в порівнянні із спектром нелегованого YAG. Домінуюча смуга випромінювання у видимому діапазоні пов'язана з $5d_1 \rightarrow 4f(2F_{5/2,7/2})$ переходами іонів Ce^{3+} у вищевказаних матрицях гранату. У порівнянні зі спектром КЛ YAG:Ce з максимумом на 2.21 еВ (560 нм) при 300 К (рис. 3.30*а*, крива *2*), спектри змішаних кристалів із вмістом Ga $x = 2.0$ і 3.0 мають високоенергетичний зсув максимумів смуг випромінювання Ce^{3+} на 2.32 еВ (534 нм) і 2.41 еВ (513 нм) у зв'язку із зменшенням сили кристалічного поля (рис. 3.30*а*, криві *3* і *4*, відповідно). На відміну від спек-

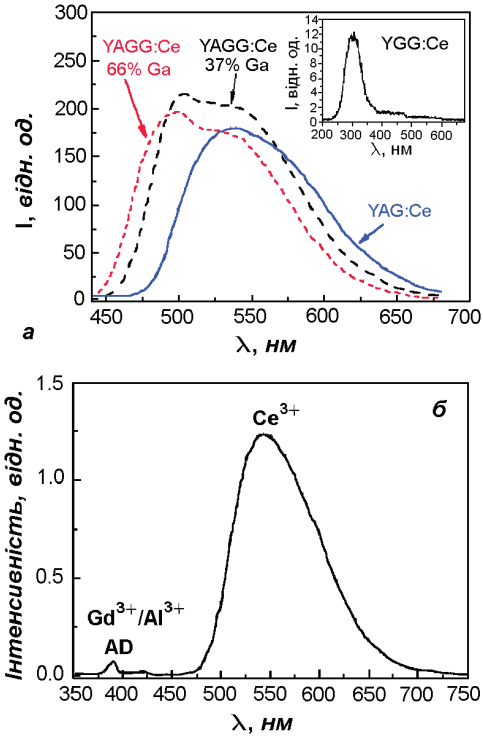


Рис. 3.29. Спектри люмінесценції при рентгенівському збудженні Ce-активованих кристалів YAG, YGG та YAGG (*а*) [216], та GAGG (*б*)

трів катодолюмінесценції останніх двох кристалів, спектри YAG:Ce (рис. 3.30*а*, крива *5*) зсунуті до нижчої енергії 2.28 еВ (543 нм).

Треба також відзначити, що смуга люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce стає ширшою зі збільшенням вмісту Ga (рис. 3.30*б*, крива *2*). Беручи до уваги дані про положення смуг *E*1, представлених на рис. 3.24*а*, виявилось, що Стоксів зсув люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce є практично постійним в діапазоні $x = 0 \div 3.0$ і складає 0.49–0.5 еВ; але при більш високих значеннях $x > 3$ він сильно зростає до 0.705 еВ в YGG:Ce (рис. 3.30*б*, крива *3*).

В УФ діапазоні (200–420 нм) спектри катодолюмінесценції YAG складаються із складної смуги випромінювання (рис. 3.30*а*, крива *1*), викликаної присутністю антивузельних дефектів (далі АД) в них, які грають роль центрів світіння в кристалах гранату (для більш до-

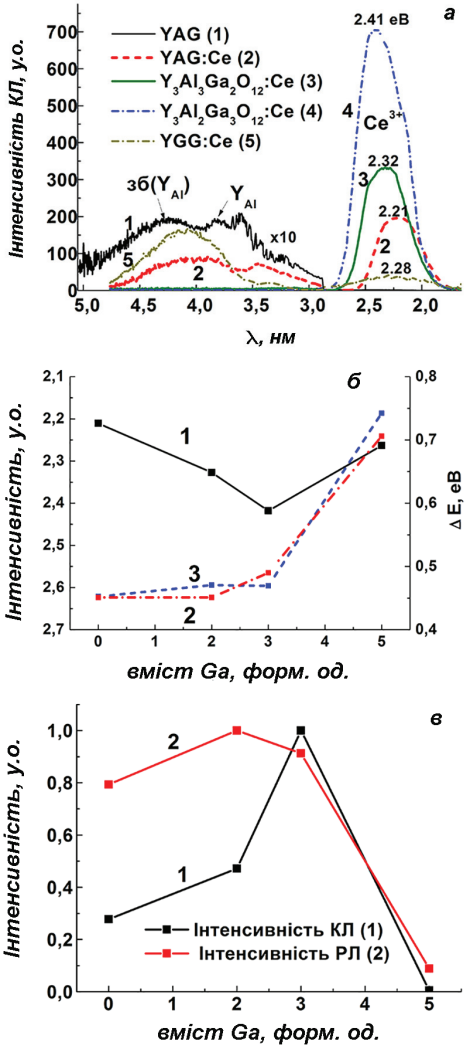


Рис. 3.30. (*а*) – спектри КЛ кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce з різним вмістом Ga при 300 К. УФ частини спектрів *1–4* і весь спектр *5* помножений на коефіцієнт *10*; (*б*) – положення максимумів (*1*, ліва шкала), напівширина (FWHM) смуги випромінювання Ce^{3+} (*2*, права шкала) і Стоксів зсув люмінесценції Ce^{3+} (*3*, права шкала) від концентрації Ga (*x*); (*в*) – залежність інтенсивності КЛ (*1*) і РЛ (*2*) від вмісту Ga [212]

кладнішої інформації див. також [217, 218]). У YAG:Ce інтенсивність люмінесценції в УФ діапазоні зменшується (рис. 3.30*а*, крива *2*) через конкуренцію між Ce^{3+} і АД центрами люмінесценції. Важливо відзначити, що смуги випромінювання, пов'язані з АД повністю зникли в спектрах $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce при $x=2.0$ і 3.0. Інша смуга власного випромінювання в ультрафіолетовому діапазоні на 300 нм з'являється в спектрах кристалів$Y_3Ga_5O_{12}$. Швидше за все, ця група пов'язана із світінням Y–Ga пов'язаних АД центрів [215]).

Залежність світлового виходу КЛ в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce від вмісту Ga показана на рис. 3.30*в*, крива *1*. Заміна катіонів Al^{3+} на Ga^{3+} в діапазоні концентрацій $x=0\div3$ призводить до сильного збільшення СВ рентгенлюмінесценції в YAGG:Ce. Зокрема, світловий вихід люмінесценції в $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$:Ce і $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce відповідно в 1.5 і 2.5 рази вищий, ніж в YAG:Ce (рис. 4.31*в*, крива *1*). У той же час, збільшення вмісту Ga^{3+} вище $x=3.0$ призводить до сильного зменшення світлового виходу Ce^{3+} люмінесценції в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce кристалах (рис. 3.30*в*, крива *1*).

Заміна Al^{3+} на Ga^{3+} призводить також до помітного збільшення світлового виходу люмінесценції в YAGG:Ce (рис. 3.30*в*, крива *2*) при збудженні альфа-частинками зі збільшенням вмісту Ga до значень $x=2\div3$. При більших x світловий вихід YAGG:Ce сильно зменшується. Нарешті, світловий вихід РЛ в $Y_3Ga_5O_{12}$:Ce при 300 К практично відсутній, аналогічно до даних [219, 220].

3.3.4. Світловий вихід та енергетичне розділення при γ-опроміненні

Світловий вихід в YAGG:Ce сягає максимуму при концентрації Ga близько 75% та падає до 0 при повному заміщенні Al на Ga (табл. 3.5). При високих концентраціях галію світловий вихід зменшується завдяки сильному температурному гасінню – дуже низький світловий вихід спостерігається у зразку із концентрацією 85% Ga. Співактивування Ca^{2+} зменшує світловий вихід у зразку з 75% Ga до рівня BGO. Величини та хід світлового виходу є подібними для часів формування імпульсу 2 мкс і 8 мкс, що вказує на незначний внесок повільних

Таблиця 3.5. Сцинтиляційні параметри кристалів YAGG:Ce при опроміненні γ-променями від джерела ^{137}Cs 662 кеВ

Склад (%Ga)	Світловий вихід (BGO = 100%) для часу формування імпульсу		Енергетичне розділення, % на 662 кеВ для часу формування імпульсу 2 мкс	Час загасання, нс	Післясвітіння, % (після 0.6 мкс)
	2 мкс	8 мкс			
0	51	56	14.9	135	7.9
20	НВ*	70	НВ	105	7.7
40	85	108	17.6	92	8.5
60	150	148	19.2	28	1.6
75	234	232	18.1	37	1.4
75 (+Ca)	99	99	22.9	21	0.2
85	15	15	18.0	НВ	~60
100	0	0	–	–	–

*НВ – не визначалось

компонент люмінесценції. Енергетичне розділення в YAGG:Ce становить 17–19% на 662 кеВ, що є значно гіршим порівняно із кращими значеннями ~5–7% для вимірювань з ФЕП, опублікованими для інших багатокомпонентних гранатів [85, 221].

При паралельних дослідженнях зразка із 75% Ga під γ-випромінюванням ^{22}Na 511 кеВ (рис. 3.31) світловий вихід склав близько 20% відносно еталону GAGG:Ce із світловим виходом близько 50000 фот/МеВ.

Амплітудні спектри зразків GAGG:Ce вирізаних із різних частин одного кристалу у порівнянні з еталоном BGO (рис. 3.31*б*) дають світловий вихід в діапазоні 45000–50000 фот/МеВ і енергетичне розділення зразків розмірами 10×10×1 мм в діапазоні 7.6–8.8% на 662 кеВ, що погоджується із літературними даними щодо цих кристалів. Подібність сцинтиляційних параметрів різних зразків свідчить про гарну макрооднорідність в об'ємі кристалів.

Залежність світлового виходу в кристалах YAGG:Ce і GAGG:Ce є подібною (рис 3.32) із максимумом при співвідношенні Al/Ga близько

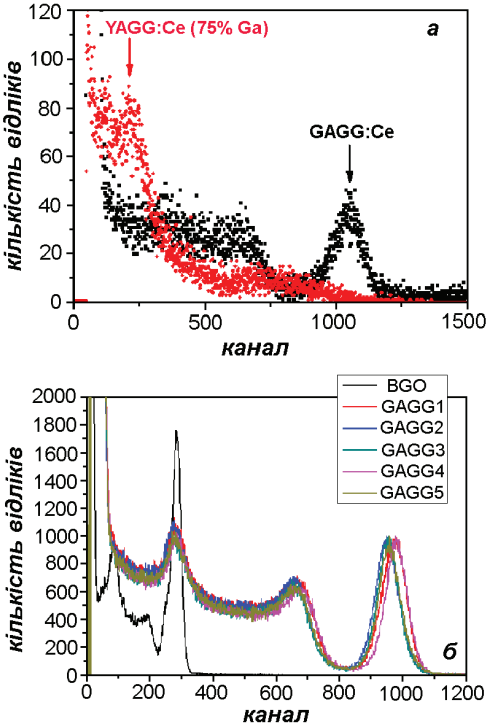


Рис. 3.31. (*а*): амплітудні спектри кристалів YAGG:Ce (75% Ga) при збудженні γ-випромінюванням від джерела ^{22}Na у порівнянні з GAGG:Ce. Світловий вихід кристалу YAGG:Ce був визначений за номером фотопіків 511 кеВ (показані стрілками) [105]; (*б*) амплітудні спектри кристалів GAGG:Ce та BGO при збудженні ^{137}Cs, 662 кеВ. Час формування імпульсу 8 мкс

одиниці. Світловий вихід змішаних кристалів YAGG сягає 130% відносно YAG:Ce (рис. 3.32*а*). Не було зареєстровано світлового виходу в YGG:Ce. Той самий результат повідомлявся для Ce активованого лютецій-гадолінієвого гранату (рис. 3.32*б*) [76]. Хід залежності світлового виходу від частки Ga також відмінно співпадає з результатами щодо $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce – в обох випадках максимальні значення спостерігаються при $x \sim 0.4$. Механізми покращення світлового виходу в змішаних гранатах обговорюються в [12]. Світловий вихід збільшується із додаванням Ga^{3+} завдяки зміні ширини забороненої зони, в результаті чого енергетичні рівні дрібних пасток електронів з енергією близько 0.3 еВ потрапляють до зони провідності. Даний підхід отримав назву «інженерії забороненої зони» і добре відображає сцинтиляційний процес, що відбувається в активованих рідкісноземельних гранатах. Він також пояснює

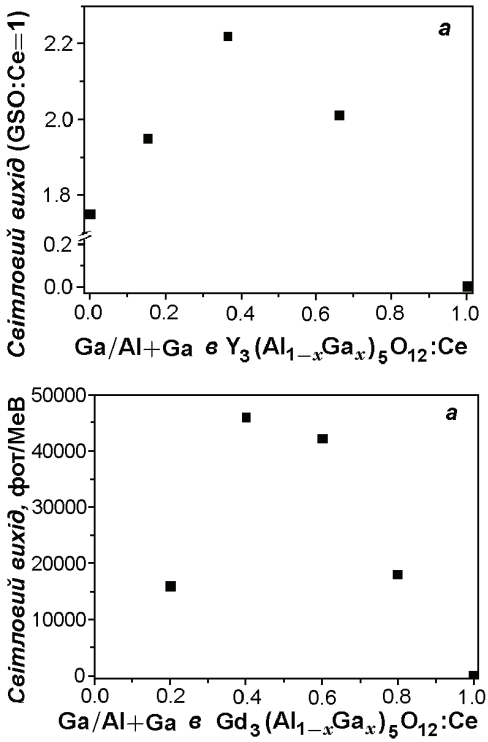


Рис. 3.32. Світловий вихід YAGG (*а*), [216]) та GAGG (*б*) 83] в залежності від концентрації Ga

відсутність світлового виходу в $Y^3Ga^5O^{12}$:Ce – 5*d* рівні церію в даній сполуці, так само, як і рівні електронних пасток, знаходяться всередині зони провідності.

3.3.5. Час загасання і післясвітіння

За сцинтиляційними властивостями досліджені кристали можна розділити на три групи (рис. 3.33*а*). Перша група має головний компонент загасання близько 100 нс (апроксимація однією експонентою), що складається з YAG:Ce, а також YAGG:Ce з 20 та 40% Ga. Друга група складається з кристалів YAGG:Ce із вмістом Ga 60 і 75%. Найкоротший час загасання 21 нс досягнутий в кристалі з 75% Ga співактивованому Ca. Люмінесценція кристалу YAGG:Ce з 85% Ga

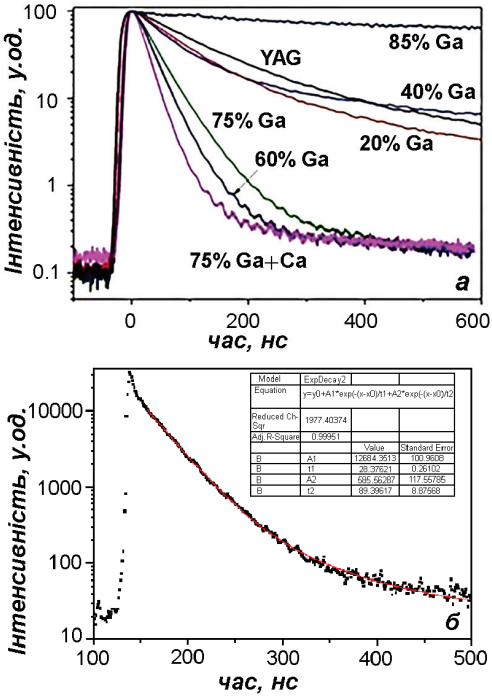


Рис. 3.33. (*а*): криві загасання люмінесценції в YAGG:Ce при збудженні γ-випромінюванням з енергією 662 кеВ від джерела ^{137}Cs; (*б*): криві загасання сцинтиляцій в кристалі YAGG:Ce (75% Ga) при γ-збудженні від джерела ^{22}Na (511 кеВ) [105]

є надто повільною для коректного визначення часу загасання, а в кристалі YGG:Ce люмінесценція не зареєстрована.

Складно пояснити причину різкого падіння часу загасання між зразками з 40 та 60% Ga, хоча явним є тренд до зменшення часу загасання з концентрацією Ga. Як буде показано в главі 3, іони Ga^{3+} переважно займають тетраедричні позиції в кристалічній гратці в YAGG (хоча логічним було передбачити, що більші за розміром атоми Ga^{3+} посідатимуть октаедри-чні позиції більшого об'єму). Інтервал між 40 та 60% Ga відповідає ситуації, коли кількість іонів Ga переважає кількість іонів Al і починається масове заміщення Al^{3+}/Ga^{3+} в октаедричних позиціях. Можливо, введення Ga до ок-таедричних позицій сильно впливає на геометрію люмінесцентних центрів Ce^{3+} та їх характеристики.

Загасання сцинтиляцій також вимірювалось при збудженні ^{22}Na (511 КеВ) (рис. 3.33*б*). Апроксимація двома експонентами дає швидку компоненту 28 нс із внеском 96%, і повільну компоненту 89 нс із внеском 4%. Таким чином, дані, отримані в різних лабораторіях, добре узгоджуються між собою, а певні відмінності у часах загасання можна пояснити різницею у методиках вимірювань.

3.3.6. Радіаційна стійкість

Зразки із різним вмістом Ga опромінювались γ-квантами, доза 100 Гр. В якості індикатора радіаційного пошкодження вимірювалось оптичне пропускання до і після опромінення (рис. 3.34*а*). Сильніший вплив опромінення спостерігається у зразках YAG:Ce і YAGG:Ce (40% Ga). В той же час, в зразках з більшою концентрацією галію не спостерігалось видимих змін оптичного пропускання. Найбільші зміни пропускання спостерігаються в УФ-діапазоні,

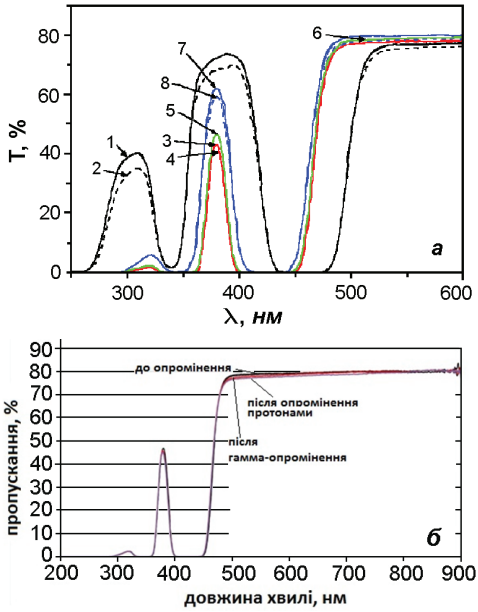


Рис. 3.34. (*а*): Вплив γ-опромінення дозою 100 Гр на пропускання кристалів YAGG:Ce із різним вмістом Ga: *1* – YAG:Ce (перед опроміненням), *2* – YAG:Ce (після опромінення), *3* – YAGG:Ce 20% Ga (перед опроміненням), *4* – YAGG:Ce 20% Ga (після опромінення), *5* – YAGG:Ce 60% Ga (перед опроміненням), *6* – YAGG:Ce 60% Ga (після опромінення), *7* – YAGG:Ce 75% Ga (перед опроміненням), 8 – YAGG:Ce 75% Ga (після опромінення) [105]; (*б*): Спектри оптичного пропускання зразка YAGG:Ce (65% Ga) товщиною 10 мм виміряні при кімнатній температурі перед та після γ-опромінення дозою 100 Гр і через 5 місяців після опромінення протонами з енергією 150 МеВ із флюенсом $5 \cdot 10^{13}$ част/см^2

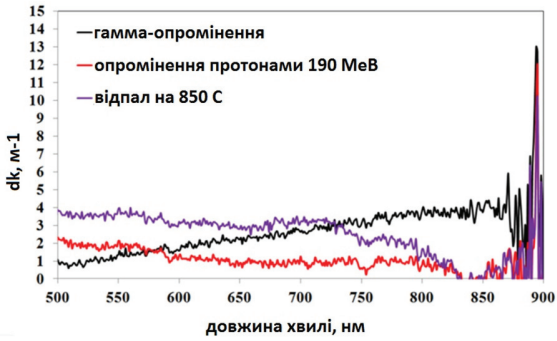


Рис. 3.35. Спектри індукованого поглинання після після γ-опромінення дозою 100 Гр та подальшого відпалу при 850°С протягом 24 годин, а також через 5 місяців після опромінення протонами з енергією 190 МеВ із флюенсом $5 \cdot 10^{13}$ част/см^2

а де опромінення слабо впливає на пропускання в діапазоні люмінесценції Ce^{3+} на 500–550 нм. Це вказує на гарну стійкість кристалів до опромінення γ-квантами. Через те, що YAGG:Ce не містить важких атомів, можна було очікувати гарну радіаційну стійкість до високоенергетичних адронів.

На рис. 3.34*б* представлені спектри оптичного пропускання зразків YAGG:Ce із вмістом галію 65% до та після опромінення протонами з енергією 150 МеВ. Спектри індукованого поглинання кристалів після опромінення γ-квантами і протонами (рис. 3.35) є дуже подібними – невелике зменшення пропускання спостерігається тільки в УФ-діапазоні, і не має видимого впливу опромінювання на оптичне пропускання в діапазоні люмінесценції YAGG:Ce. Таким чином, матеріал є радіаційно стійким до високоенергетичних адронів.

3.3.7. Зменшення часу загасання люмінесценції в гранатах шляхом співдопування двохвалентними катіонами

Зменшення часу загасання сцинтиляцій в гранатах є нагальною потребою для практичних застосувань, зокрема, фізики високих енергій. Введення двовалентних катіонних содопатнтів є ефективним методом придушення повільних компонент загасання у різних сцинтиляторах, активованих церієм (дивіться, наприклад [176,

222–224]). Вбачається, що компенсація заряду в кристалі при заміщенні тривалентного катіону матриці (Lu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Al^{3+}) двохвалентним катіоном (Ca^{2+}, Mg^{2+}) сприяє переходу Ce^{3+} до чотиривалентного стану Ce^{4+}. Згідно із гіпотезою, опублікованою в [204], чотиривалентний церій, що вважався раніше негативним фактором, змагається з іншими пастками за захоплення електронів із зони провідності, таким чином збільшуючи внесок швидкої люмінесценції. Проте, зменшення часу загасання у більшості випадків паралельно призводить до зменшення світлового виходу завдяки іонізації електронів до зони провідності із збуджених рівнів іону церію.

Допування іонами Ca^{2+} забезпечило зменшення рівня післясвітіння в YAGG:Ce до 0.2% після 0.6 мкс. Аналогічно до співактивування Mg^{2+}, додавання Ca^{2+} має викликати конкуренцію за захоплення носіїв між дрібними пастками електронів і глибокими пастками, асоційованими з Ce^{4+}, що призводить до придушення післясвітіння. Паралельне зниження світлового виходу із співактивуванням Ca^{2+} свідчить про гасіння люмінесценції. Таким чином, вміст галію 60–75% в матриці YAGG у поєднанні з співдопуванням Ca^{2+} є опти-

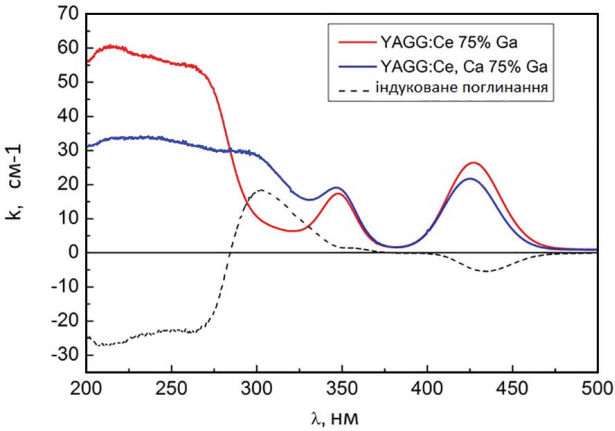


Рис. 3.36. Спектри поглинання кристалів YAGG:Ce (75% Ga) і YAGG:Ce,Ca (75% Ga) і спектр індукованого поглинання при введенні Ca^{2+} [105]

мальним складом кристалів YAGG:Ce для досягнення швидкого загасання при збереженні високого світлового виходу.

Свідченням наявності церію в чотирьохвалентному стані вважається смуга поглинання близько 300 нм, пов'язана із комплексами із переносом заряду Ce^{4+}–O^{2-} в кристалі співактивованому Ca^{2+} (рис. 3.36) у відповідності з чисельними статтями по співактивуванню двовалентними катіонами складних оксидів, активованих церієм – ортосилікатів [176, 222], гранатів [93, 223] і перовскітів [224]. Ca^{2+} сприяє переходу церію до чотиривалентного стану і пришвидшує загасання люмінесценції. Слід відзначити, що додавання Ga^{3+} до багатокомпонентних гранатів само по собі може призводити до переходу церію до стану Ce^{4+} в багатокомпонентних гранатах [225].

Таким чином, змішані кристали YAGG:Ce із заданими параметрами були отримані завдяки оптимізації їх складу. Зокрема, інтенсивність післясвітіння була знижена до 0.2% (після 0.6 мкс) завдяки (*i*) синьому зсуву смуги люмінесценції; (*ii*) тепловій іонізації носіїв заряду до зони провідності із нижнього збудженого рівня Ce^{3+} при додаванні Ga^{3+}; (*iii*) аналогічно до інших оксидів, активованих церієм, перехід церію до чотиривалентного стану при співактивуванні Ca^{2+} придушує захоплення носіїв заряду на пастки і прискорює транспорт носіїв заряду до люмінесцентних центрів.

Таким чином, в даному підрозділі оптичні властивості монокристалів легованих гранатів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}$ з x в діапазоні $0 \div 5.0$ були досліджені в цій роботі за допомогою спектрів поглинання, КЛ (РЛ) і люмінесценції при збудженням електронним пучком і альфа-частинками, а також люмінесцентної спектроскопії при збудженні синхротронним випромінюванням в діапазоні 3.7–25 еВ. Ґрунтуючись на змінах розташування смуг поглинання і випромінювання, пов'язаних з $4f$–$5d$ переходами в іонах Ce^{3+}, зроблено висновок, що оптичні властивості $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ гранатів монотонно змінюються зі збільшенням концентрації Ga в діапазоні $x = 0 \div 3$. При більшому вмісті Ga ($x > 3$) залежність мала інший характер.

Можливі причини такої залежності оптичних властивостей $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ від вмісту Ga можна припустити з урахуванням

результатів досліджень ЯМР щодо заселеності позицій при заміщенні Al^{3+}/Ga^{3+} (див. главу 4). Згідно із ними було показано, що іони Ga в області концентрацій $x = 0 \div 3$ переважно локалізовані в тетраедричних позиціях в структурі гранату. У згаданому концентраційному інтервалі зміна оптичних властивостей $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce відбувається відповідно до Закону Вегарда. При більш високій концентрації Ga ($x > 3$), іони Ga також входять до октаедричних позицій замість Al. Така зміна в заселеності позицій в структурі гранату відображається в іншій поведінці залежностей оптичних властивостей $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce від вмісту Ga.

Із спектрів збудження люмінесценції Ce^{3+} визначено енергію формування екситонів, пов'язаних із Ce^{3+} (ex(Ce)) в усьому діапазоні значень x від 0 до 5 для $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce, і ширину забороненої зони при x в діапазоні $0 \div 3$. Розраховано, що величини ex(Ce) та E_g зменшуються із збільшенням вмісту Ga на 0.4 еВ і 0.3 еВ на одну формульну одиницю Ga, відповідно. Також виявлено, що при зменшенні ширини забороненої зони $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce гранатів із збільшенням вмісту Ga в них від 7.9 еВ в YAG до приблизно 6.6 еВ в YGG сильно знижується енергетична щілина між рівнем екситонів, пов'язаних з Ce^{3+}, і дном зони провідності. Це призводить також до сильного гасіння люмінесценції Ce^{3+} в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce при $x > 3$ при збудженні фотонами або частинками високої енергії. При цьому спостерігається збільшення ефективності збудження Ce при послідовному захопленні церієм електронів і дірок від розділених електрон-діркових пар при високоенергетичному збудженні $\sim 3E_g$, що може свідчити, що розліт електронів і дірок в парі стає меншим в порівнянні з YAG:Ce в кристалах з $x = 2$ і 3. Це припущення підтверджується збільшенням світлового виходу і ефективності передачі енергії в проміжних композиціях, раніше спостережуваних в інших змішаних Ce-активованих кристалах $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$ [11] і $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$ [6].Така ж тенденція ефективності збудження Ce в різних іонних кристалах може бути пов'язана з обмеженням довжини дифузії носіїв через неоднорідність розподілу атомів у змішаних кристалах, що докладніше обговорюється в главі 4.

3.4. BiGeO

Всі вирощені кристали BGSO прозорі в діапазоні 300–800 нм (рис. 3.37). Зсув краю фундаментального поглинання на спектрах оптичного пропускання з 300 до 285 нм із зростанням концентрації Si відповідає більшій ширині забороненої зони в BSO, що теоретично було передбачено в [226].

Найвище пропускання в максимумі люмінесценції (480 нм) зареєстроване у зразку з $x = 0.4$, а також в BSO та BGO.

Спектри рентгенлюмінесценції BGSO з різним вмістом Ge (рис. 3.38) представлені однією широкою смугою в діапазоні 350–700 нм і максимумами близько 480 нм. Вони збігаються із раніше отриманими даними [228]. Існує тенденція до слабкого (< 10 нм) синього зміщення піків із збільшенням вмісту Si.

Амплітудні спектри BGSO при опроміненні гамма-квантами 662 кеВ від джерела ^{137}Cs представлені на рис. 3.39. Світловий вихід має тенденцію до збільшення зі збільшенням x (рис. 3.40, таблиця 3.6). Ця тенденція не є лінійною, з негативним відхиленням від правила адитивності. Дана тенденція аналогічна до залежнос-

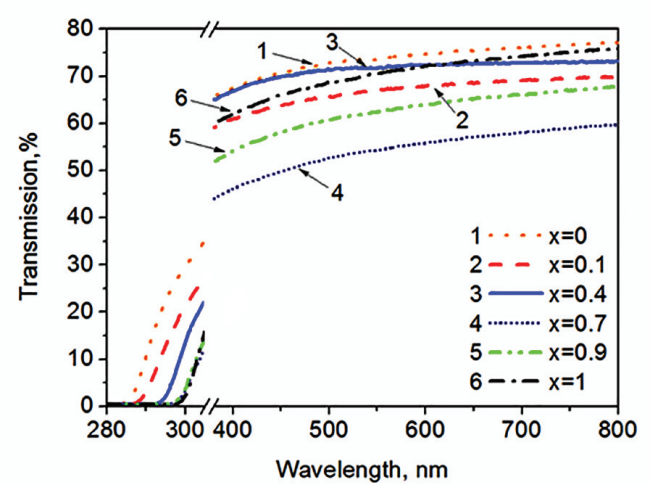


Рис. 3.37. Спектри оптичного пропускання кристалів $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ [227]

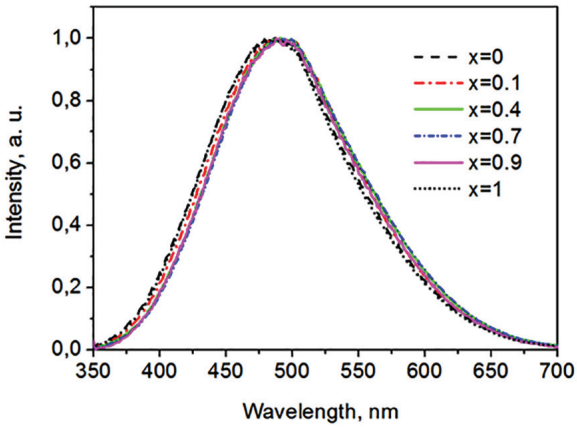


Рис. 3.38. Спектри рентгенлюмінесценції кристалів $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ нормалізовані по максимуму [227]

тей, отриманих в [228, 229] для кристалів, вирощених методами Стокбаргера і Чохральського. Таким чином, поведінка світлового виходу не залежить від способу вирощування кристалу. Негативне відхилення від правила адитивності в BGSO на відміну від багатьох інших сцинтиляторів на основі змішаних кристалів можна віднес-

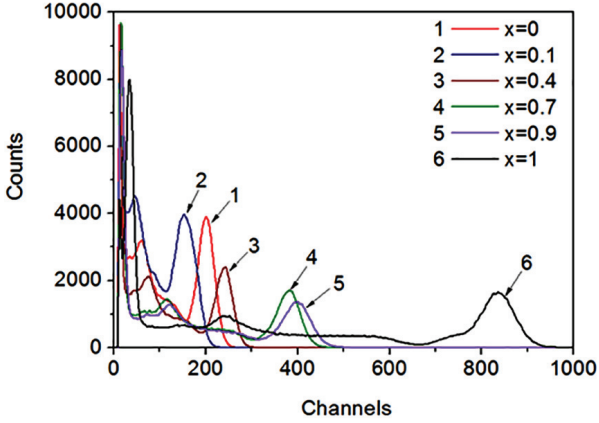


Рис. 3.39. Амплітудний спектр кристалів $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ з різними x при збудженні γ-квантами енергії 662 кеВ джерела ^{137}Cs [227]

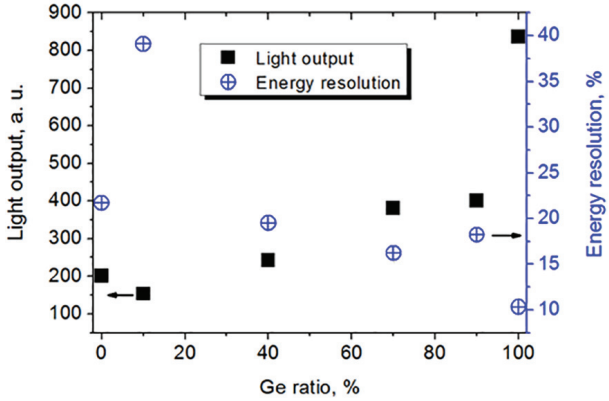


Рис. 3.40. Залежності світлового виходу та енергетичного розділення від x в $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ [227]

ти до зниження прозорості BGSO в порівнянні зі складовими – BGO і BSO (рис. 3.38) та/або через просторові неоднорідності розподілу конкуруючих іонів Si^{4+} і Ge^{4+} [100]. Наявність включень, мабуть, є наслідком великої різниці іонних радіусів конкуруючих катіонів Si^{4+} і Ge^{4+}. Вона становить 32.5%, що знаходиться далеко за межами 15% межі діапазону розчинності згідно критеріїв Гольдшмідта.

Проте, досягнуте енергетичне розділення в BGSO (рис. 3.40, табл. 3.6) є кращим, ніж будь-які попередні дані представлені в літературі. Існує тенденція до поліпшення енергетичного розділення від BSO

Таблиця 3.6. Сцинтиляційні властивості кристалів $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ при γ-опроміненні з енергією 662 ке В

X	0	0.1	0.4	0.7	0.9	1
Відносний світловий вихід, %	24	18	29	46	48	100
Енергетичне розділення (FWHM), %	21.7	39.1	19.5	16.2	18.2	10.0
Час загасання τ, нс	100.6	109.5	132.9	152.3	220.3	292.4
P_0	72.25	16.57	18.86	18.72	16.3	5.83
P_1	–13.47	56.4	72.38	138.4	164.8	496.6

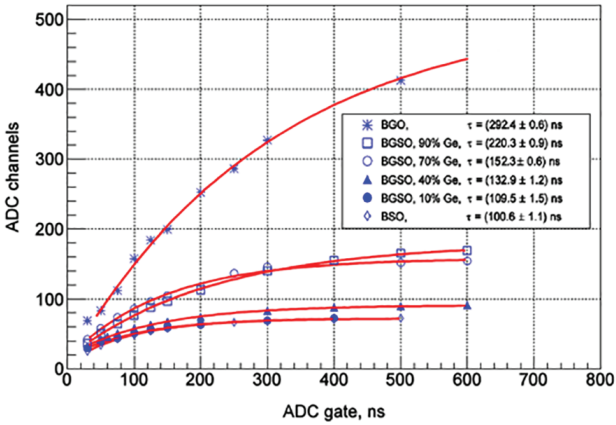


Рис. 3.41. Максимум фотопіку 662 кеВ ^{137}Cs в залежності від тривалості часових воріт [227]

до BGO відповідне до підвищення світлового виходу. Для всіх кристалів в межах $0.4 < x < 0.9$ енергетичне розділення є кращим за 20%. Найкращий результат 16.2% досягнутий для зразка з $x = 0.7$.

Час загасання BGSO був визначений шляхом вимірювання піку повного поглинання від тривалості воріт АЦП, тобто світловий потік у порівнянні з часом інтегрування (рис. 3.41). Сцинтиляційне загасання в BGSO можна апроксимувати 1, 2, або навіть 3 експонентами [229]. Не поглиблюючись у процедури апроксимації, ми оцінили загасання одною експонентою $P = P_0 + P_1 \cdot (1 - \exp(-t/\tau)$, де τ – час загасання, P_0, P_1 – константи, t – час (табл. 2.1).

Час загасання основної компоненти $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ збільшується із вмістом Ge. Однак це збільшення не є лінійним, а при $x < 0.7$ константа загасання становить менше 150 нс (табл. 3.6). Таким чином, у більшості діапазону x час загасання матриць в кристалах BGSO в 2–3 рази швидший, ніж в BGO.

Таким чином, в даній главі представлені оптичні, люмінесцентні і сцинтиляційні і властивості кристалів твердих розчинів $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$:Ce, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce, $GdTa_{1-x}Nb_xO4$, $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ і $YTa_{1-x}Nb_xO_4$ в повних концентраційних інтервалах катіонного заміщення. Світловий вихід в системах $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$:Ce, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce

в залежності від співвідношення заміщуваних катіонів демонструє позитивні відхилення від лінійної залежності у відповідності до закону Вегарда – із максимальними відхиленнями у 1.8 і 2.9 рази, відповідно. Світловий вихід твердих розчинів $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ є нижчим ніж в його компонентів. Залежність світлового виходу в $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ є близькою до адитивної. Розкид експериментальних точок в $YTa_{1-x}Nb_xO_4$ і наявність поліморфного переходу в цій системі не дає можливості чітко визначити концентраційну залежність світлового виходу в ній.

ГЛАВА 4

ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ ПІДХІД ДО ОПТИМІЗАЦІЇ ПАРАМЕТРІВ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ

На основі огляду літератури і даних, викладених в попередній главі, системи твердих розчинів неорганічних сцинтиляторів можна поділити на 3 групи згідно із концентраційною залежністю світлового виходу в них [88, 230] (рис. 4.1).

1. Системи, в яких світловий вихід змішаного кристалу лінійно залежить від співвідношення компонентів у відповідності до закону Вегарда $L_{вег} = C_a L_a + C_b L_b$, де C і L – мольні концентрації та світловий вихід компонентів твердого розчину. Прикладами таким систем є $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ або $Lu_{2-x}Y_xSiO_5$:Ce (LYSO:Ce).

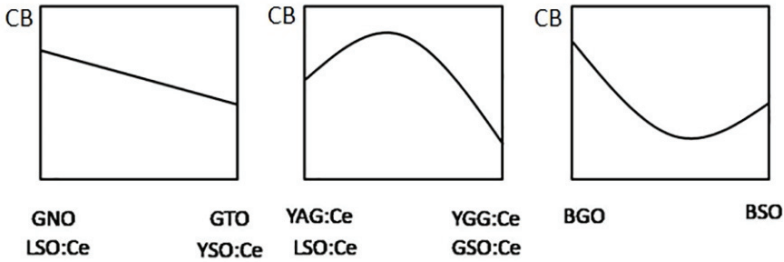


Рис. 4.1. Приклади концентраційних залежностей світлового виходу (СВ) в сцинтиляторах на основі твердих розчинів [88, 230]

2. Системи, в яких спостерігаються позитивні відхилення величини світлового виходу в змішаному кристалі відносно лінійної залежності, наприклад, $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce) або $Y_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$:Ce (YAGG:Ce).

3. Системи, в яких спостерігаються негативні відхилення величини світлового виходу в змішаному кристалі відносно лінійної залежності, наприклад, $Bi_4Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (BGSO);

В главі 1 було показано, що можна виділити 3 можливих фактори, що можуть пояснити концентраційну залежність світлового виходу в змішаному кристалі:

1. Кількість дефектів в кристалах, що є пастками носіїв заряду. Захоплення вторинних електронів або дірок, що утворились внаслідок опромінення кристалу високоенергетичними частинками, викликає уповільнення люмінесценції або безвипромінювальні втрати.

2. Модифікація енергетичної структури кристалу, що впливає на кількість електрон-діркових пар утворюваних в кристалі та розміщення енергетичних рівнів люмінесцентного центру та пасток носіїв заряду.

3. Третьою групою факторів є ті, що викликають зменшення довжини пробігу термалізованих носіїв заряду і вірогідність їх генетичної рекомбінації – електрон-фононна взаємодія, а також просторові неоднорідності в кристалах, викликані нерівномірним розподілом заміщуваних атомів в твердому розчині. Останні викликають просторові модуляції дна зони провідності та верху валентної зони.

В цій главі докладно обговорюється кожен із цих факторів. Шляхом співставлення експериментальних даних по системам твердих розчинів робляться висновки щодо впливу перерахованих факторів на світловий вихід в них.

4.1. Зміна кількості дефектів в кристалах

Можлива зміна кількості дефектів в змішаному кристалі в порівнянні з його компонентами, на перший погляд, є самою очевидною причиною, що може впливати на транспорт носіїв на активатор

і величину світлового виходу в сцинтиляційних кристалах. Проте, згідно із аналізом літератури, раніше це питання систематично не досліджувалось в жодній системі змішаних кристалів. Нами для розгляду була вибрана система LGSO:Ce, де кількість кисневих вакансій – основного типу дефектів в цих кристалах – була ретельно проаналізована в залежності від їх катіонного складу. Питання кількості дефектів в сцинтиляторах, звісно, має не тільки наукове, а і практичне значення. Сучасні застосування сцинтиляційних матеріалів часто вимагають швидке загасання сцинтиляцій в діапазоні наносекунд. Повільне випромінювання світла, що називають також фосфоресценцією або післясвітінням, є значною проблемою на шляху розробки швидких сцинтиляторів.

Механізм післясвітіння в змішаних оксиортосилікатах, активованих церієм, був вивчений методами реєстрації термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) із часовим розділенням, та рентгенлюмінесценції [16]. До розгляду були взяті кристали $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce різного складу ($0 \leqslant x \leqslant 1$) і $Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO_5$ вирощені методом Чохральського (метод вирощування докладно описаний в главі 2). Докладний аналіз кривих ТСЛ показав, що в усіх композиціях відбувається термічне тунелювання електронів, захоплених на пастки, із подальшою рекомбінацією на люмінесцентних центрах Ce. Зменшення рівня післясвітіння при додачі гадолінію або ітрію до матриці супроводжується зменшенням концентрації пасток, що виходить із інтенсивності ТСЛ. Виявилось, що зменшення концентрації кисневих вакансій корелює із зменшенням температури плавлення кристалу при внесенні гадолінію або ітрію. Температура, в свою чергу, визначає парціальний тиск кисню. Також обговорюється вплив цього механізму на формування сцинтиляційних властивостей і його вплив на захоплення носіїв заряду в інших сцинтиляторах.

Кристали оксиортосилікатів доповані Ce – Lu_2SiO_5 (LSO), $Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5$ (LYSO), Gd_2SiO_5 (GSO), $Gd_2Y_{2-2x}SiO_5$ (GYSO) є сцинтиляторами для застосувань в медичній діагностиці, фізиці високих енергій, геологічній розвідці [231]. Більшість цих застосувань вимагає швидких сцинтиляторів із малим часом загасання люмі-

несценції в діапазоні наносекунд, та тих, що мають низький рівень післясвітіння. Такі жорсткі вимоги є поштовхом до матеріалознавчих досліджень, що спрямовані на пошук оптимального складу кристалів та відповідних допантів для отримання найбільш ефективних сцинтиляторів.

Високий світловий вихід та швидке загасання люмінесценції в оксиортосилікатах активованих церієм викликане порівняно низькою концентрацією дефектів гратки, що грають роль дрібних пасток носіїв заряду. В інших складно-оксидних матрицях, таких як доповані Ce алюмінієві гранати або перовскіти, такі пастки уповільнюють рекомбінацію на люмінесцентних центрах Ce^{3+} і є відповідальними за повільні компоненти люмінесценції [232, 233]. Незважаючи на незначний внесок повільних компонентів загасання в ортосилікатах, їх практичне використання до сьогодні обмежене в галузях, де важливим є високе співвідношення сигнал – шум в сцинтиляційному сигналі, наприклад у більшості томографічних застосувань. Це викликане інтенсивним післясвітінням – люмінесценцією тривалістю до секунд і навіть годин із амплітудою, що сягає декількох відсотків відносно амплітуди початкового сигналу [234]. Таке післясвітіння пов'язане із захопленням електронів глибокими пастками, що асоційовані з кисневими вакансіями [235]. Ці пастки проявляються в інтенсивних піках термостимульованої люмінесценції при температурах вище кімнатної. В LSO і LYSO:Ce глибина цих пасток, вирахувана на основі даних ТСЛ, складає приблизно 1 еВ [236].

Ключова роль кисневих вакансій як глибоких пасток, що захоплюють електрони при опроміненні, була підтверджена в останніх дослідженнях оксиортосилікатів, а також інших оксидних сцинтиляційних матеріалів [235–238]. Спроможність керувати кількістю дефектів в таких матеріалах залежить від розуміння ролі дефектів в оптичних властивостях і зниження їх концентрації шляхом оптимізації технології вирощування монокристалів. Дослідження в цьому напрямку сприяють отриманню матеріалів

із покращеними кінетичними параметрами сцинтиляцій. У випадку LYSO:Ce співактивування двовалентними катіонами зменшує кількість дефектів та зменшує час загасання сцинтиляційного відгуку (див. главу 3). Паралельно, низка цікавих властивостей була виявлена у кристалах на основі твердих розчинів. Було показано, що післясвітіння в кристалах $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce) зменшується із концентрацією гадолінію (див. глави 3.1). При аналізі фізичних механізмів цього явища, аналіз існуючих даних дозволяє виділити дві головних гіпотези. Послаблення післясвітіння в кристалах збагачених гадолінієм може бути викликане: *i*) меншою концентрацією кисневих вакансій в порівнянні з LSO:Ce, або *ii*) більшою відстанню між пастками та люмінесцентними центрами, що знижує вірогідність випромінювальної рекомбінації шляхом тунелювання електронів на центр люмінесценції, як відбувається в LSO:Ce [236].

В цьому підрозділі механізми придушення післясвітіння в оксиортосилікатах, збагачених гадолінієм, вивчено шляхом експериментів з аналізу кривих ТСЛ та вимірювань післясвітіння в серії кристалів LGSO:Ce із різним співвідношенням Lu/Gd, а також в GSO:Ce, LSO:Ce, і LYSO:Ce. Паралельно, відносна зміна концентрації кисневих вакансій в кристалах була співставлена із залежністю парціального тиску кисню в ростовій атмосфері від температури плавлення для всіх розглянутих складів. На основі даних по оксиортосилікатам обговорюється дані щодо світлового виходу та температур плавлення в сцинтиляторах різної хімічної природи.

Для дослідження були обрані зразки $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce) різної стехіометрії ($x = 1, 0.75, 0.6, 0.55, 0.50, 0.4, 0.35, 0.20, 0.15, 0.1, 0.05, 0$). Далі по тексту вони позначені як LSO, LGSO75, і так далі. Також вимірювання проводились на кристалах $Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO_5$:Ce (LYSO), вирощених в тих самих умовах. Для коректності експерименту було необхідно мати зразки із однаковою концентрацією церію, тому були відібрані кристали LGSO:Ce і GSO:Ce із концентрацією церію 0.37 ± 0.08 ат.%. Концентрація церію в LSO:Ce і LYSO:Ce складала 0.2 і 0.1 ат.%, відповідно.

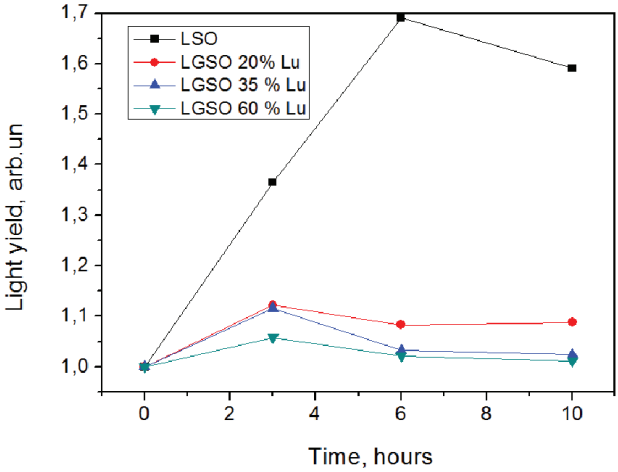


Рис. 4.2. Залежність світлового виходу зразків кристалів розмірами (10×10×2) мм^3 при гамма-збудженні ^{137}Cs з енергією 662 кеВ від часу відпалу в атмосфері повітря при 1150°C [167]

Загальна концентрація кисневих вакансій в кристалах може залежати від температури плавлення цих кристалів. Інтенсивність випаровування компонентів розплаву визначається тиском їх парів над розплавом, яка, в свою чергу, залежить від температури. Для змішаних оксиортосилікатів різниці в температурах плавлення є значними, оскільки вони змінюються від 2050 K в $Lu_{0.34}Gd_{1.66}SiO_5$ до 2320 K в LSO [213]. Сильний дефіцит кисню в кристалах цього типу підтверджується результатами післяростового відпалу кристалів LSO:Ce, LYSO:Ce, YSO:Ce [77]. Світловий вихід в LSO:Ce, YSO:Ce і LYSO:Ce підвищується після відпалу в атмосфері повітря [77].

Схожі експерименти були проведені нами в кристалах LGSO:Ce. Відпал проводився в резистивній печі у відкритій повітряній атмосфері з різним часом витримки на температурі 1150°C (окислювальна атмосфера з вмістом кисню ~21 об.%). Світловий вихід в кристалах LGSO:Ce не змінювався в межах похибки +/– 5% (проте істотно покращилось енергетичне розділення). В свою чергу, світловий вихід в кристалі LSO:Ce виріс на 70% (рис. 4.2), що свідчить про значно більшу кількість кисневих вакансій в останньому.

4.1.1. Оцінка концентрації дефектів в змішаних кристалах

Відносна зміна концентрації кисневих вакансій в кристалі може бути оцінена за допомогою простого співвідношення між парціальним тиском кисню (P) та абсолютною температурою (T), що визначається рівнянням Клаузіуса-Клапейрона [239]:

$$lgP = A - (B/(T + C)) \tag{4.1}$$

де A, B, C – константи (їх величини для кожного матеріалу представлені, наприклад, в [240]). Значення температур плавлення для всіх складів LGSO були взяті в [213], а температура плавлення LYSO була взята у відповідності з [241]. Таким чином, якщо пастки електронів з'являються на кисневих вакансіях, відносна зміна інтенсивності ТСЛ або післясвітіння має відповідати відносній зміні тиску парів кисню над розплавом. Через те, що тиск парів оксидів лантаноїдів на 2–3 порядки менший ніж у SiO_2 [240], випаровуванням Lu_2O_3, Gd_2O_3 та Ce_2O_3 можна знехтувати і допустити, що недолік кисню в розплаві обумовлений виключно випаровуванням SiO_2 або продуктів його дисоціації. Таким чином, температурна залежність тиску парів кисню в LGSO:Ce може бути оцінена при введенні констант для $\log P_{O_2}$ до рівняння (4.1). Ці коефіцієнти (рівняння 4.2) визначались окремо для Si і O_2 в [240] для інтервалу температур від 1996 до 3000°C при апроксимації даних мас-спектрометрії при дисоціації продуктів випаровування SiO_2:

$$\log P_{O_2} = -26462/T + 7.84 \tag{4.2}$$

На рис. 4.3 наведені результати вимірювань рівня післясвітіння в оксиортосилікатах (LSO:Ce і GSO:Ce) і їх сумішах (LYSO:Ce і LGSO:Ce). Ці дані дуже чітко показують зниження інтенсивності сигналу (на більш ніж 2 порядки) при переході від LSO:Ce до GSO:Ce.

Світло, що детектується при збудженні імпульсним рентгенівським випромінюванням, обумовлене різними факторами. Окрім швидкої люмінесценції із часом загасання порядку десятків наносекунд, існує повільна люмінесценція із мілісекундним

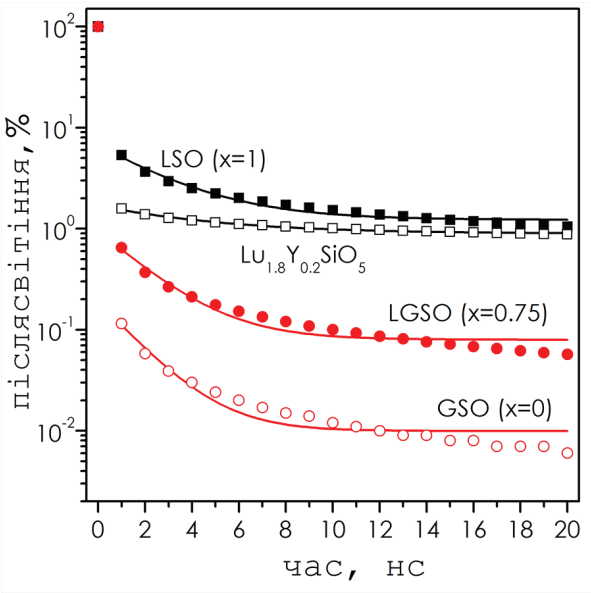


Рис. 4.3. Інтенсивність післясвітіння в інтервалі мілісекунд (символи) та її апроксимація експоненціальною функцією (криві) для деяких досліджених кристалів оксиортосилікатів [16]

часом загасання завдяки рекомбінації носіїв заряду, що були захоплені пастками. Це явище називають «післясвітіння». Більш того, реєструється фоновий сигнал електронної схеми, а також фон, що пропорціональний за інтенсивністю до концентрації в кристалі власних радіоактивних ізотопів, насамперед ^{176}Lu. Щоб виділити післсвітіння внаслідок захоплення носіїв пастками, ми маємо вирізнити його від внесків сцинтиляційного і фонових сигналів. Для цього експериментальні залежності післясвітіння були апроксимовані в часових воротах 1–20 мс (за виключенням першої мілісекунди, де великий внесок дає сцинтиляційний сигнал) експоненціальною функцією $y = A\exp(-t/\tau) + y_0$. Далі рівняння $y = A\exp(-t/\tau)$ інтегрувались в часовому інтервалі $0-10^5$ мс для виключення фонового внеску, що входить до параметру y_0. Параметри, що отримані в результаті апроксимації, показані в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Параметри апроксимації кривих загасання

x в $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce	1	0.75	0.6	0.55	0.4	0.35	0.2	0.15	0.1	0.05	0	LYSO:Ce
y_0	1.22	0.08	0.02	0.027	0.040	0.022	0.015	0.02	0.031	0.02	0.01	0.89
A	5.46	0.88	0.45	0.39	0.58	0.36	0.19	0.69	0.47	0.3	0.18	0.79
τ, мс	2.89	2.06	1.72	1.86	1.88	1.79	1.97	1.46	1.84	1.88	1.70	4.64

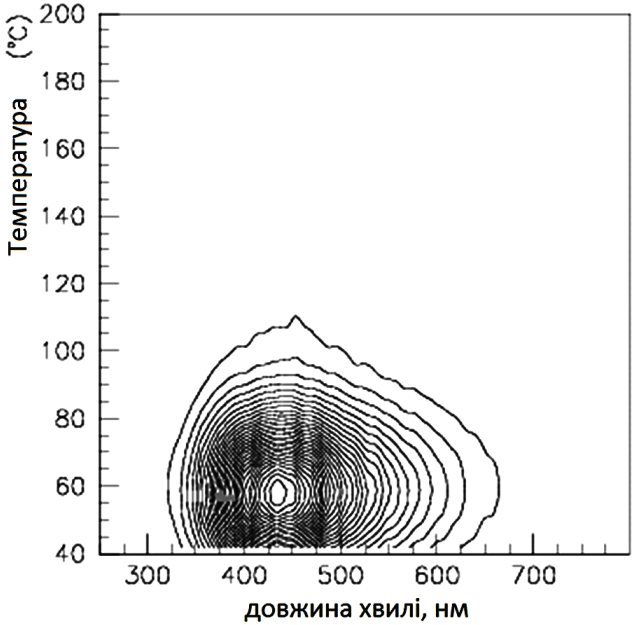


Рис. 4.4. Контурна залежність ТСЛ із спектральним розділенням на прикладі зразка LGSO50 після рентгенівського опромінення при кімнатній температурі. Інтенсивність ТСЛ відображена в лінійному масштабі. З цієї причини слабкий сигнал вище 120°C не відображений [16]

Вимірювання ТСЛ із часовим розділенням зразка LGSO:Ce з 50 ат.% Lu (рис. 4.4) показують, що люмінесценція пов'язана із переходами $5d_1-4f$ в іонах Ce^{3+}. Не було виявлено ознак люмінесценції Gd^{3+} близько 315 нм, або інших компонентів люмінесценції.

Криві ТСЛ зразків LGSO:Ce на температурах вище кімнатної показані в логарифмічному масштабі (рис. 4.5). В цьому випадку інтенсивність ТСЛ реєструвалась за допомогою фотоприймача EMI 9635QB. Піки на кривих післясвітіння реєструвались коло 80°C, 130°C, 180°C, і 240°C. Ці піки, що пов'язують із термічним тунелюванням електронів із кисневих вакансій на центри Ce [236], присутні в зразках з різними концентраціями Lu, хоча вони гірше розрізняються при збільшенні концентрації гадолінію. Однак, пік на 300°C, що пов'язувався із транспортом електронів на активатор

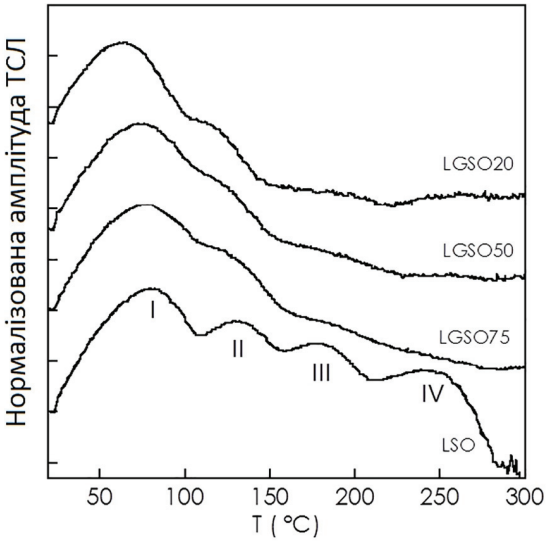


Рис. 4.5. Криві ТСЛ в логарифмічному масштабі після рентгенівського опромінювання при кімнатній температурі, нормалізовані по максимальним інтенсивностям. Криві зсунуті відносно одна одної по вертикальній шкалі для зручності відображення [16]

через іонізацію до зони провідності в LYSO:Ce [236], не спостерігався в жодному із зразків. Вплив концентрації Lu і Gd на концентрацію пасток був досліджений при порівнянні кривих ТСЛ, отриманих при однаковій дозі опромінювання (0.02 Гр). Інтенсивність ТСЛ залежить як від концентрації пасток (якщо концентрація центрів люмінесценції в зразках є приблизно постійною), так і від ефективності світіння люмінесцентного центру Ce^{3+}, що була оцінена вимірюваннями інтенсивності рентгенлюмінесценції в залежності від температури (рис. 4.6).

Таким чином, кожна крива ТСЛ була скорегована із урахуванням температурної залежності рентгенлюмінесценції. Через те, що температурна залежність рентгенлюмінесценції була виміряна тільки до 180°C, корекцію може бути зроблено тільки для двох головних піків ТСЛ на 80°C і 130°C. Скореговані криві ТСЛ показані на рис. 4.7.

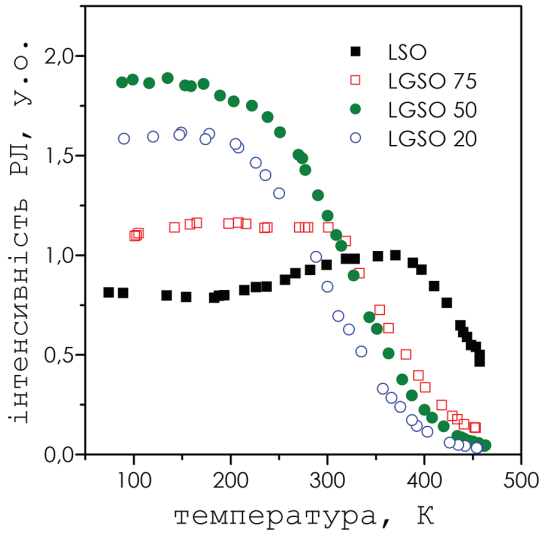


Рис. 4.6. Температурна залежність інтенсивності рентгенлюмінесценції в зразках LGSO:Ce [16]

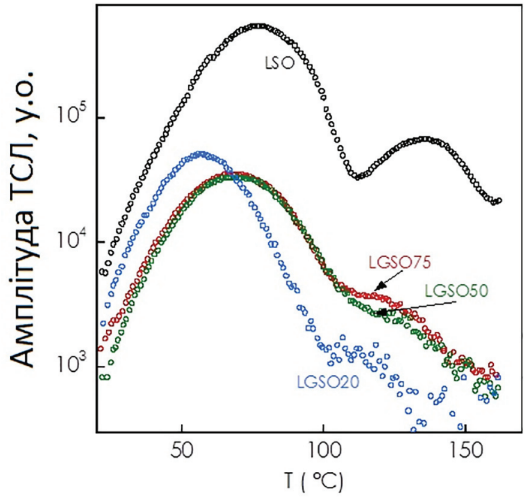


Рис. 4.7. Криві ТСЛ всіх зразків із урахуванням температурної залежності рентгенлюмінесценції [16]

Криві термолюмінесценції в LGSO:Ce слабші більш ніж на порядок величини по відношенню до LSO:Ce. Сильний спад інтенсивності ТСЛ спостерігається після внесення більше ніж 25% Gd, тоді як при подальшому додаванні гадолінію інтенсивність ТСЛ залишається майже постійною. Таким чином, інтенсивність ТСЛ корелює з інтенсивністю післясвітіння.

4.1.2. Феноменологічний аналіз впливу температур плавлення на світловий вихід і післясвітіння

У відповідності з попередніми дослідженнями, наявність сильного післясвітіння в ортосилікатах пов'язана із високою концентрацією кисневих вакансій, які є глибокими пастками електронів [235, 236]. В умовах дефіциту кисню в розплаві, формування кисневих вакансій має бути більш енергетично вигідним на позиціях кисню, що не належать до тетраедрів SiO_4. В моноклінній структурі $C2/c$ в LSO, LYSO і $Lu_{2-x}Gd_xSiO_5$ ($x < 1.6$) в гратці існує 20% таких атомів кисню. Зв'язки цих киснів з Gd та Lu в LGSO є слабкими, тому що їх довжина складає > 2.6 Å проти 1.6 Å для зв'язків Si–O. Важливо відзначити, що, якщо в кристалах зі структурою LSO:Ce післясвітіння є дуже сильним [235], то в GSO:Ce і GYSO:Ce [264], що мають інший тип моноклінної структури ($P2_1/c$), післясвітіння є слабким, хоча в обох структурних типах однакова кількість кремній-непов'язаних атомів [242] із приблизно однаковими відстанями від них до атомів лантаноїдів.

Альтернативною гіпотезою до зменшення концентрації кисневих вакансій в GSO:Ce у порівнянні з LSO:Ce або LYSO:Ce є зміна просторового розподілу пасток та люмінесцентних центрів. Механізм термічного тунелювання електронів від пасток до люмінесцентного центру був запропонований для активованих церієм LSO:Ce і LYSO:Ce [236], а також Lu–Y алюмінієвих перовскітів [237]. Останній механізм дуже сильно залежить від відстані між пастками та люмінесцентними центрами. Внесення більшого за розмірами катіону, такого як церій, до гратки LSO:Ce (LYSO:Ce) має призводити до формування кисневих вакансій поблизу Ce^{3+} для компенсації де-

формації кристалічної гратки внаслідок внесення великого катіону. Близькість дефектів до люмінесцентних центрів має посилювати тунельну рекомбінацію та післясвітіння. Зниження післясвітіння та підвищення світлового виходу завдяки внесенню Gd^{3+} до змішаних кристалів LGSO:Ce може мати таку саму природу. Внесені у великій кількості Gd^{3+} або подібні за іонними радіусами катіони можуть ефективно конкурувати із Ce^{3+} щодо перерозподілу кисневих вакансій від Ce^{3+} до інших великих катіонів. Таким чином, навіть якщо загальна концентрація дефектів не зменшується, більшість з них будуть розміщуватись коло Gd^{3+}, концентрація якого приблизно в 100 разів вища за концентрацію Ce^{3+}. В результаті електронні пастки можуть знаходитись занадто далеко від Ce^{3+} для забезпечення ефективної тунельної рекомбінації.

Параметри пасток було оцінено за допомогою аналізу кривих ТСЛ. Зокрема, глибину пасток було оцінено методом «початкового підйому» що докладно описаний в [243]. В цьому випадку температурна залежність інтенсивності радіолюмінесценції враховувалась при апроксимації всіх піків термолюмінесценції (фактично, початок навіть найвищого по температурі піку знаходиться набагато нижче за 180°C). Така ж величина глибини пасток близько 1.0 еВ із похибкою менше 10% (рис. 4.8) була отримана для всіх піків ТСЛ для всіх зразків. Частотні фактори s піків ТСЛ були розраховані за формулою:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right) \tag{4.3}$$

В процесі температурного тунелювання частотний фактор s можна виразити як [244]:

$$s = x\nu_T \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \tag{4.4}$$

де x – коефіцієнт проникності енергетичного бар'єру, ν_T – температурний частотний коефіцієнт, і $\Delta S/k$ – коефіцієнт ентропії.

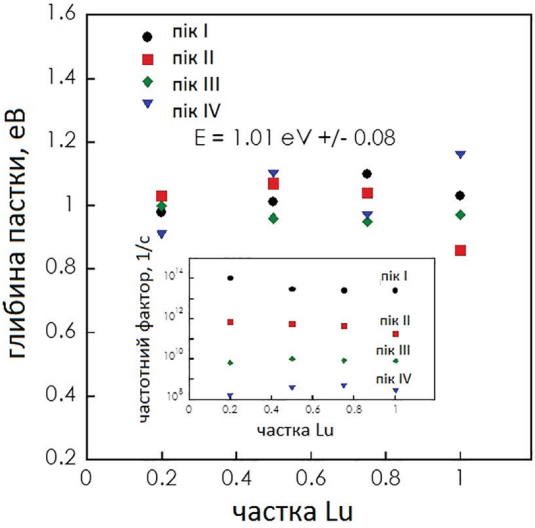


Рис. 4.8. Глибини пасток оцінені методом «початкового підйому» для піків I–IV для всіх зразків. На вкладці залежність відповідних частотних факторів пасток. Стандартна похибка при визначенні частотних факторів $\sim 50\%$ [16]

Коефіцієнт проникності енергетичного бар'єру визначається по формулі [243]:

$$x = \exp\left(-\phi r\right), \tag{4.5}$$

де ϕ – константа і r – відстань між пасткою і люмінесцентним центром.

Частотні фактори в залежності від відстані (r) кисень–лантаноїд (O–Ln) в поліедрах LnO_7 моноклінної структури $C2/c$ відображені на рис. 4.9. Експериментальні дані добре погоджуються з експоненційною залежністю частотного фактору від відстані O–Ln. Таким чином, вимірювання ТСЛ та їх аналіз показують, що у всіх досліджених кристалах працює однаковий механізм теплового тунелювання, що свідчить про схожий просторовий розподіл між пастками та Ce^{3+} в усіх зразках в незалежності від концентрації гадолінію в них.

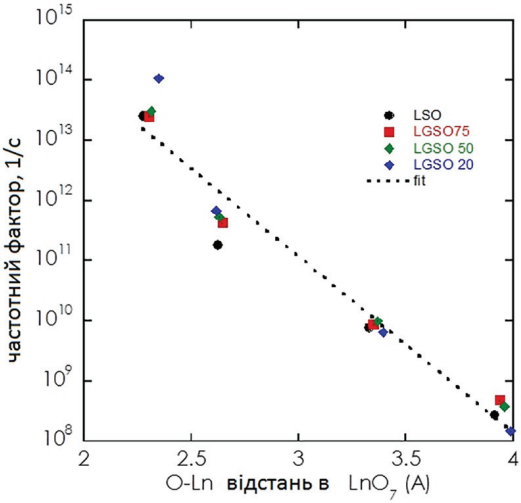


Рис. 4.9. Залежність частотних факторів від відстані Ln–O в LGSO:Ce визначені за даними рентгеноструктурного аналізу. Пунктирною лінією показана апроксимація експоненціальною функцією (пояснення в тексті) [16]

На рис. 4.10 товстою лінією показана залежність тиску парів кисню P від температури T, побудована на основі рівняння 4.2. Паралельно на графіку відображені площини під кривими ТСЛ (див. рис. 4.7) та площини під кривими післясвітіння для кристалів різного складу. Обидві величини, що відображають зміну кількості кисневих вакансій, добре корелюють між собою. Якісне співпадіння між теоретичною залежністю для P і експериментальними даними ТСЛ та післясвітіння вказують на те, що випаровування розплаву істотно впливає на концентрацію пасток та післясвітіння в оксиортосилікатах і, зокрема, в LGSO:Ce.

Слід відзначити відмінне співпадіння між експериментальними точками та аналітичною кривою для LSO:Ce і GSO:Ce, тоді як точки, що відповідають змішаним кристалам, дещо відхиляються від теоретичної залежності. Це може бути пов'язане із впливом інших факторів на післясвітіння, наприклад, зменшення довжини термалізації носіїв заряду завдяки неоднорідностям в кристалі або електрон-фононній взаємодії в змішаних кристалах [13]. Також різний тренд

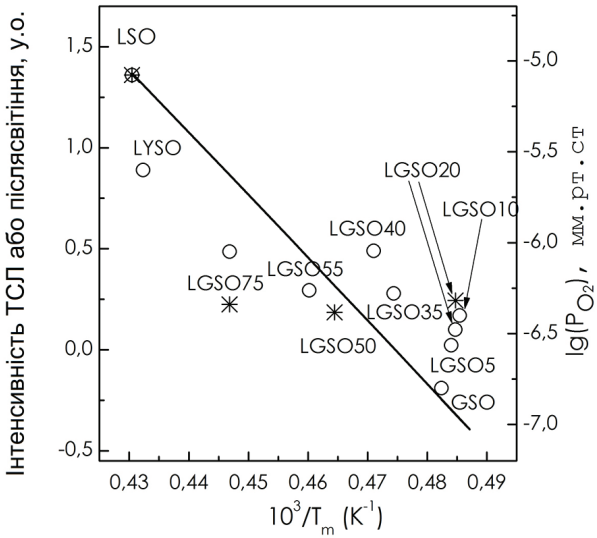


Рис. 4.10. Площі під кривими ТСЛ відображеними на рис. 4.7 (зірочки, ліва шкала), площі під кривими післясвітіння в діапазоні $0-10^5$ мс (круги, ліва шкала), тиск парів O_2 над розплавом (крива, права шкала) в залежності від оберненої абсолютної температури. Похибка визначення площин під кривими ТСЛ та післясвітіння складає близько 20% [16]

спостерігається для кристалів із моноклінними структурами $C2/c$ та $P2_1/c$ (остання відповідає точкам для GSO та $x=0.05-0.1$).

Таким чином, проведений аналіз свідчить, що зниження інтенсивності ТСЛ та післясвітіння відбувається завдяки зниженню концентрації кисневих вакансій при збільшенні концентрації гадолінію в матриці. Зниження концентрації кисневих вакансій відбувається завдяки зменшенню температури плавлення, що викликає ослаблення випаровування розплаву. При цьому, по аналогії з попередніми результатами щодо LSO:Ce і LYSO:Ce, наявність чотирьох піків ТСЛ, що відповідають пасткам однакової глибини в LGSO:Ce, інтерпретується як наявність одного типу пасток (кисневі вакансії) на різних відстанях від люмінесцентного центру Ce^{3+}. Випромінювальна рекомбінація між електронами та дірками відбувається по механізму теплового тунелювання. Таким чином,

результати ТСЛ в поєднанні з даними по тиску парів над розплавом не підтверджують гіпотезу, що інтенсивність післясвітіння пов'язана із різним розподілом вакансій та люмінесцентних центрів відносно один одного при зміні концентрації гадолінію.

Завдяки розробці змішаних сцинтиляторів на основі оксиортосилікатів Lu і Gd, характеристики цього сцинтилятору значно покращились, про що свідчить порівняльна таблиця сцинтиляційних параметрів, важливих для практичних застосувань. Властивості кристалу $Lu_{0.4}Gd_{1.6}SiO_5$:Ce порівнюються з іншими сцинтиляторами для рентгенівської комп'ютерної томографії (табл. 4.2). Зокрема, рівень післясвітіння (і, відповідно, обернена до нього величина «співвідношення сигнал–шум») значно поліпшуються в $Lu_{0.4}Gd_{1.6}SiO_5$:Ce в порівнянні з LYSO:Ce та LSO:Ce, без одночасного погіршення інших параметрів за виключенням зменшення щільності матеріалу. Окрім цього, згідно таблиці 4.2, LGSO:Ce має найнижчий рівень післясвітіння в порівнянні з іншими сцинтиляторами. Це свідчить про перспективу застосування цих кристалів в сучасній комп'ютерній томографії і позитронній емісійній томографії, де визначальним параметром є співвідношення сигнал–шум.

Отримана кореляція між захопленням носіїв заряду та температурами плавлення викликає питання щодо ролі цього ефекту в інших системах сцинтиляторів на основі твердих розчинів. Точну відповідь на це запитання складно сформулювати через малу кількість доступних даних по ТСЛ та/або післясвітінню, отриманих в однакових умовах та по однаковій процедурі в низці твердих розчинів. Враховуючи, що світловий вихід та післясвітіння є обернено пропорційними величинами, альтернативних шляхом є порівняння світлового виходу та температур плавлення кристалів, що мають однаковий тип структури і відрізняються тільки заміщенням одного із атомів. Таке порівняння наведене у таблиці 4.3, де дані щодо світлового виходу у декількох парах матеріалів одної хімічної природи та кристалічної структури представлені у поєднанні з температурами плавлення цих сполук. В цій таблиці не представлені змішані кристали (наприклад, LGSO:Ce), де світловий вихід може змінюватись під дією інших

Таблиця 4.2. Параметри активованих Ce кристалів LGSO, LYSO і LSO у порівнянні з літературними даними щодо традиційних сцинтиляторів для рентгенівської комп'ютерної томографії [245, 246]

Сцинтилятор	Щільність (г/см^3)	Відносний світловий вихід (%)	Максимум люмінесценції, нм	Основний час загасання, μs	Рівень післясвітіння (% на 3 мс)	Відношення сигнал–шум
$CdWO_4$	7.9	100	530	2, 15	0.1	1000
CsI:Tl	4.51	330	550	1	>0.3	330
$(Y,Gd)_2O_3$:Eu	5.9	152	610	1000	5	20
Gd_2O_2S:Pr,Ce	7.34	180	520	2.4	0.1	1000
Gd_2O_2S:Tb(Ce)	7.34	180	550	600	0.7	140
$Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Ce	7.09	138	730	150	0.1	1000
$Lu_{0.4}Gd_{1.6}SiO_5$:Ce	**6.55**	**52**	**420**	**0.05**	**0.05**	**2000**
LYSO:Ce	7.1	50	420	0.04	1.3	77
LSO:Ce	7.4	35	420	0.04	2.9	34

Таблиця 4.3. Температури плавлення (вища (*HT*) і ніжча (*LT*) температури) та світловий вихід деяких сцинтиляційних кристалів L_{LT} і L_{HT} відповідно з нижчою та вишчою температурами плавлення

Сполуки	$YAlO_3$:Ce $LuAlO_3$:Ce	$Y_3Al_5O_{12}$:Ce $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce	$Y_3Al_5O_{12}$:Pr $Lu_3Al_5O_{12}$:Pr	Y_2SiO_5:Ce Lu_2SiO_5:Ce	$MgWO_4$ $ZnWO_4$
Температури плавлення (K)	2143 2203	2223 2253	2223 2253	2243 2323	1493 1631
L_{LT}/L_{HT}, (фот/МеВ)	18000 11400	16700 12500	16000 17000	27500 20500	5500 8000
L_{LT}/L_{HT}	1.6	1.3	~ 1	1.4	0.7
Сполуки	$LaCl_3$:Ce $LaBr_3$:Ce	$BaBr_2$:Eu BaI_2:Eu	SrI_2:Eu BaI_2:Eu	$CsBa_2Br_5$:Eu $CsBa_2I_5$:Eu	$Bi_4Si_3O_{12}$ $Bi_4Ge_3O_{12}$
Температури плавлення (K)	1001 1121	984 1130	807 984	883 915	1303 1323
L_{LT}/L_{HT}, (фот/МеВ)	50000 75000	8000 40000	112000 58000	102000 92000	2000 8000
L_{LT}/L_{HT}	0.7	1.45	1.9	1.1	0.25

факторів, що обговорюються в цій главі. Величини світлового виходу та температури плавлення взяті з [6, 13, 82, 246–249].

В більшості сполук активованих Ce^{3+}, Pr^{3+}, або Eu^{2+} світловий вихід зростає в 1.1–1.9 разів в матеріалі із нижчою температурою плавлення, що підтверджує припущення про зниження концентрації пасток із зниженням температури плавлення. Єдиним виключенням є пара $LaBr_3$:Ce/$LaCl_3$:Ce, тоді як в $Lu_3Al_5O_{12}$:Pr/$Y_3Al_5O_{12}$:Pr температури плавлення і світловий вихід однаковий. Цікаво, що в обох наведених парах сцинтиляторів із власною люмінесценцією – $ZnWO_4$/$MgWO_4$ і $Bi_4Ge_3O_{12}$/$Bi_4Si_3O_{12}$ – спостерігається зворотна тенденція. Через те, що в цих сполуках із власною люмінесценцією центрами випромінювання є оксианіони вольфраму та вісмуту, їх концентрація на 2–3 порядки більша в порівнянні з кількістю люмінесцентних центрів в матеріалах із активованою люмінесценцією. Через це довжина дифузії носіїв заряду до люмінесцентного центру має бути меншою в сцинтиляторах із власною люмінесценцією, і сцинтиляційний процес в останніх є менш чутливим до наявності дефектів кристалічної гратки. Необхідно зазначити, що при порівнянні світлового виходу і температури плавлення сцинтиляторів необхідно врахувати інші фактори, наприклад, розміщення енергетичних рівнів активаторів та пасток у забороненій зоні. Ці аспекти будуть розглянуті у подальших підрозділах.

Таким чином, показано, що концентрація кисневих вакансій знижується при внесенні гадолінію до змішаного оксиортосилікату $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce. Подібний ефект був помічений також в системі $Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5$:Ce при внесенні ітрію. Таким чином, внесення катіонів Gd або Y дозволяє знизити концентрацію кисневих вакансій, тобто, зменшити концентрацію пасток носіїв заряду і запасання вільних носіїв заряду при опроміненні іонізуючими частинками. Ефект також пов'язаний із зменшенням температури плавлення кристалів, що послаблює випаровування розплаву.

Стратегія щодо зменшення концентрації пасток носіїв заряду, асоційованих з кисневими вакансіями, що продемонстрована на прикладі заміщення катіонів Lu і Gd в LGSO:Ce може бути

застосована в інших сцинтиляторах, в яких температура плавлення істотно знижується при ізовалентному заміщенні атомів. Завдяки механізму зменшення концентрації дефектів, сцинтиляційні властивості змішаних оксиортосилікатів були істотно поліпшені, що робить їх привабливими для застосування в пристроях візуалізації.

Нарешті, при порівнянні світлового виходу та температур плавлення деяких сцинтиляторів, показано, що формування дефектів в кристалі при вирощуванні із нестехіометричного розплаву є важливим фактором, що впливає на сцинтиляційні властивості сцинтиляторів активованих рідкісноземельними іонами.

4.2. Інженерія електронної структури твердих розчинів

В главі 1.3.1 було проілюстровано, як інженерія забороненої зони, тобто керування положенням енергетичних рівнів активатора і пасток носіїв заряду в сцинтиляційних кристалах дозволяє ефективно контролювати їх сцинтиляційні параметри. Найбільш вагомі позитивні результати були отримані в твердих розчинах Al^{3+}/Ga^{3+}-заміщених сцинтиляторів на основі лютецієвого та гадолінієвого гранату, де світловий вихід твердого розчину в 3–4 рази перевищив світловий вихід кожного із його компонентів. В той же час, в багатьох системах, де спостерігаються відхилення світлового виходу від адитивних значень на 50–100%, енергетична структура практично не змінюється. Для аналізу впливу фактору модифікації енергетичної структури на сцинтиляційні властивості змішаних систем було проаналізовано системи $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce і $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce

4.2.1. Енергетична структура YAGG:Ce

Примітно, що в системах алюмо-галієвих гранатів спостерігається дуже суттєва зміна ширини забороненої зони, що сягає 1.6 еВ [12]. Люмінесценція Ce^{3+} в цих системах сильно зсунута до червоної області, що свідчить про сильне кристалічне поле і сильне розщеп-

лення енергетичних рівнів активатора. Як було відзначено в главі 3, система ітрій-алюмо-галієвого гранату $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce формує безперервну низку твердих розчинів від YAG:Ce до YGG:Ce і є дуже зручним об'єктом для вивчення модифікації її енергетичної структури. В даному підрозділі на основі даних спектрів поглинання і кривих ТСЛ оцінено ширину забороненої зони, силу кристалічного поля, положення рівнів Ce^{3+} та електронних пасток забороненій зоні.

Енергетична структура YAGG:Ce була визначена нами на основі спектрів поглинання, селективних спектрів збудження і люмінесценції (глава 3.3.2), а також кривих ТСЛ. Сильний зсув краю поглинання в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce в УФ-діапазоні (див. рис. 3.26) вказує на зменшення ширини забороненої зони на 1.0 еВ в YGG в порівнянні з YAG. Подібний результат був отриманий в [220, 221].

На прикладі $Lu_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce було показано [12], що зсув краю валентної зони на порядок слабший, ніж для зони провідності (0.1 еВ проти 1.6 еВ). Такий сильний зсув краю зони провідності пояснюється [12] тим, що при додаванні галію вона формується не $5d$ рівнями Lu^{3+}, а $4s$ рівнями Ga. При цьому (див. рис. 3.27*б*) спектр рентгенлюмінесценції зсувається до синьої області на ~ 70 нм від YAG до YAGG, зменшується розщеплення $5d$ рівнів Ce^{3+} завдяки зменшенню сили кристалічного поля.

Ґрунтуючись на спектрально-кінетичних властивостях люмінесценції в YAGG:Ce, еволюція зонної структури із додаванням Ga виглядає наступним чином (рис. 4.11): світловий вихід покращується завдяки деактивації мілких електронних пасток, рівні яких в YAG:Ce розташовані під зоною провідності. Додавання $>75\%$ Ga зсуває $5d_1$ рівні Ce^{3+} ближче до краю зони провідності і повністю придушує випромінювальні переходи $5d{-}4f$ в Ce^{3+} в YGG:Ce. При високому вмісті Ga відбувається іонізація електронів з $5d$ рівнів Ce^{3+} до зони провідності, що викликає сильну фосфоресценцію (післясвітіння), як можна бачити у зразку із 85% Ga. Таким чином, оптимізація катіонного складу в твердому розчині дозволяє досягти оптимальних для сцинтиляційних застосувань значень ширини забороненої зони та енергетичного зазору між краями забороненої

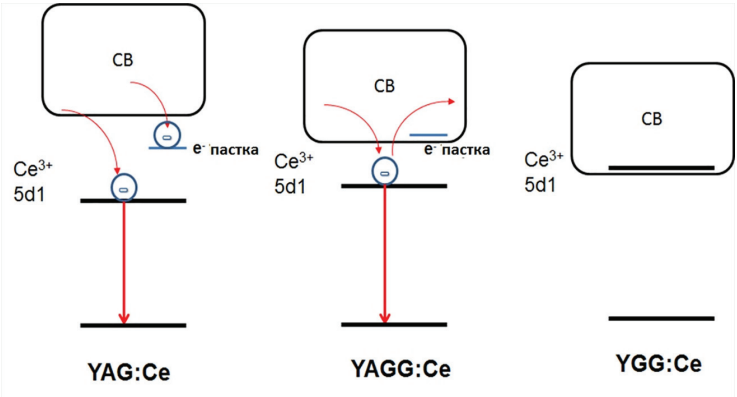


Рис. 4.11. Вплив катіонного заміщення на енергетичної структуру системи YAG:Ce – YGG:Ce [105]

зони та основним $4f$ і збудженим $5d$ рівнями Ce^{3+}, при яких зменшується енергія, що потрібна для утворення електрон-діркової пари і зменшується кількість електронних пасток, що перешкоджають переносу носіїв на активатор (див. рис. 4.11). Разом із цим, близькість $5d$ рівня церію до зони провідності викликає сильне післясвітіння, що може бути проблемою при практичному застосуванні даного класу сцинтиляторів.

Механізм термостимульованої люмінесценції в кристалах гранатів оснований на вивільненні електронів з глибоких пасток на дефектах структури (в основному кисневі вакансії та антивузельні дефекти), та їх рекомбінацією з дірками, локалізованими навколо іонів Ce^{3+}. Таким чином, дослідження ТСЛ в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce із змінним вмістом Ga (x) може відобразити зміну розташування енергетичних рівнів дефектів по відношенню до дна зони провідності при наявності Ga в тетраедричних та октаедричних позиціях. Зважаючи на те, що ширина забороненої зони $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce сильно змінюється, рівні глибоких пасток мають потрапити всередину зони провідності, і відповідні піки ТСЛ повністю зникнуть.

Дослідження термостимульованої люмінесценції дозволяє визначити параметри пасток носіїв заряду та їх розміщення в забороненій зоні кристалу. Результати вимірювання ТСЛ крис-

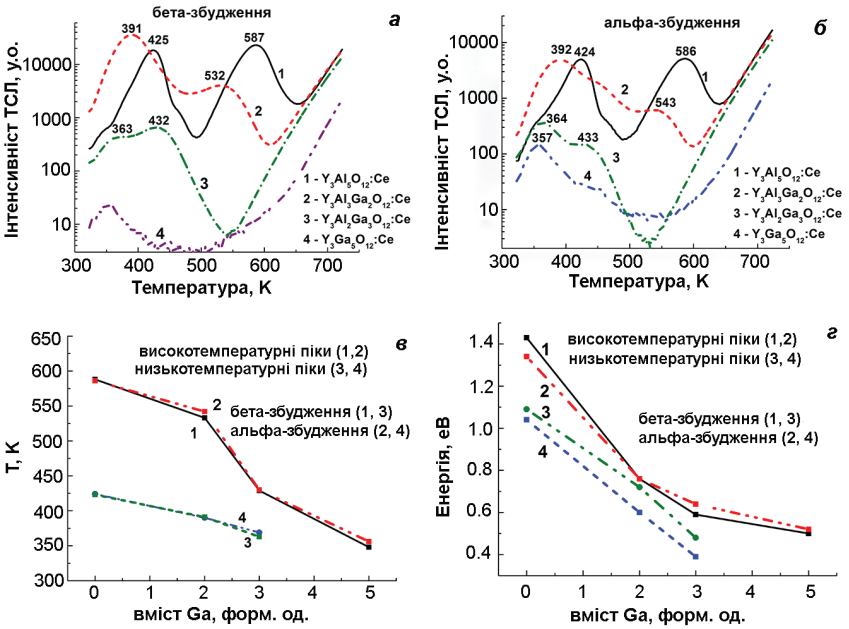


Рис. 4.12. Параметри ТСЛ кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce відносно концентрації галію (x): при опроміненні β-частинками (*а*) і α-частинками (*б*); залежність позиції (*в*) та енергії збудження (*г*) високо- і низько енергетичних піків на кривих ТСЛ [212].

талів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce при β- і α-опроміненні при температурах вище кімнатної наведені на рис. 4.12. Температури піків ТСЛ кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce з різним вмістом Ga і глибини відповідних пасток наведені в таблиці 4.5. Механізм ТСЛ в цьому твердому розчині пов'язаний із електронами, що звільняються із глибоких пасток, що найімовірніше є кисневими вакансіями [250–253], і їх подальшою рекомбінацією з дірками, що локалізовані навколо іонів Ce^{3+}. Головним високоенергетичним піком ТСЛ в $Y_3Al_5O_{12}$:Ce є пік на температурах 586–590 К (рис. 4.12*а*, криві *1*, табл. 4.4). При збільшенні вмісту Ga в кристалах до $x=2$ положення високоенергетичних піків ТСЛ зсунуте до температур 528–530 К (рис. 4.12*а*,*б*, криві *2*). При збільшенні вмісту Ga до $x>2.0$ цей

Таблиця 4.4. Параметри та енергії збудження піків ТСЛ в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce та енергії звільнення електронів з відповідних пасток

Кристал	Температура високоенергетичного піку, T (K); глибина пастки (еВ) при збудженні β-частинками	Температура низькоенергетичного піку, T (K); глибина пастки (еВ) при збудженні β-частинками	Температура високоенергетичного піку, T (K); глибина пастки (еВ) при збудженні α-частинками	Температура низькоенергетичного піку, T (K); глибина пастки (еВ) при збудженні α-частинками
$Y_3Al_5O_{12}$:Ce	437; 590 (1.43 еВ)	361; 426 (1.09 еВ);	443; 586 (1.34 еВ)	372; 423 (1.04 еВ);
$Y_3Al_3Ga_2O_{12}$:Ce	417; 528 (0.62 еВ)	390 (0.76 еВ);	427; 530 (0.76 еВ)	389 (0.6 еВ)
$Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce	429 (0.54 еВ)	360 (0.48 еВ);	381; 421 (0.59 еВ)	359 (0.64 еВ)
$Y_3Ga_5O_{12}$:Ce	357 (0.50 еВ)	–	(0.50еВ)	–

пік ТСЛ істотно зсувається до температур 421–429 K (рис. 4.12*а,б*, криві *3*, табл. 4.4) і до 357–355 K в $Y_3Ga_5O_{12}$:Ce (рис. 4.12*а,б*, крива *4*, табл. 4.4). Таким чином, залежність головного піку ТСЛ від вмісту Ga в інтервалах $x=0-2$ і 2–5 може бути відображена у вигляді двох прямих із різним нахилом. При цьому такий тип залежності від вмісту Ga є типовим для інших оптичних властивостей кристалів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce, а саме позицій піків поглинання та люмінесценції (див. рис. 3.27*б*), а також енергій формування екситонів, пов'язаних із іонами Ce^{3+} (див. рис. 3.28*б*) нелінійна залежність оптичних властивостей твердого розчину $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce корелює із переважним входженням галію і алюмінію до тетраедричних та октаедричних позицій, відповідно (докладніше питання структурних неоднорідностей розглянуте в Главі 4.3).

Домішка Ga в $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce призводить до сильного послаблення інтенсивності основних піків ТСЛ в інтервалі 425–650 K. Цей результат добре корелює з істотним збільшенням світлового виходу (див. главу 3.3.4), видимо, за рахунок виключення центрів захоплення носіїв заряду із сцинтиляційного процесу в зразках відповідного складу. В той же час, в кристалах із вищим вмістом галію ($x>3$) і $Y_3Ga_5O_{12}$:Ce ТСЛ в інтервалі температур вище кімнатної практично відсутня. Окрім високоенергетичного піку, в кристалах $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce існує низькоенергетичний пік на 423–426 K. Цей пік зсунутий до нижчих температур в інтервалі 380–390 K для $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$:Ce (рис. 5.12*а,б*, криві *2* і табл. 5.5) і 350–360 K для $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (рис. 5.12*а,б*, крива *3* і табл. 5.4), а для кристалу $Y_3Ga_5O_{12}$:Ce він напевно знаходиться нижче 323 K, за межами робочого діапазону установки для вимірювання ТСЛ.

4.2.2. Енергетична структура LGSO:Ce

Для рідкісноземельних силікатів, таких як Lu_2SiO_5 (LSO), Gd_2SiO_5 (GSO), не спостерігається помітних змін ширини забороненої зони в залежності від типу рідкісноземельного катіону, проте розбіг значень для однієї сполуки в різних джерелах сягає 0.8 еВ. Наприклад, різні посилання дають значення E_g від 6.1 до 6.6 еВ для GSO

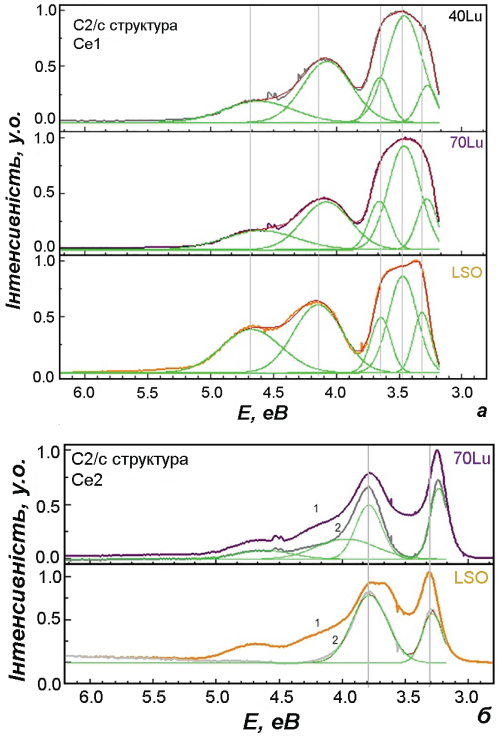


Рис. 4.13. Спектри збудження центрів $Ce1(\lambda_{люм} = 395$ нм) і центрів $Ce2$ ($\lambda_{люм} = 515$ нм) в кристалах LGSO зі структурою $C2/c$. В спектрах збудження центрів $Ce2$ присутній істотний внесок від центрів $Ce1$. Тому крива *1* відповідає спектру збудження центрів $Ce2$, крива *2* – спектру збудження $Ce2$ центрів із відмінусованим внеском від $Ce1$ центрів*

[254, 255] та від 6 до 6.8 еВ в LSO [256, 257]. Через те, що край зони провідності у всьому інтервалі $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce ($0 < x < 1$) формується $5d$ хвильовими функціями Lu^{3+} та Gd^{3+}, валентна зона формується $2pO$ хвильовими функціями, можна передбачати лише невеликі зміни ширини забороненої зони з x.

Позиції рівнів Ce^{3+}, а також ширину забороненої зони в кристалах LGSO:Ce із моноклінною структурою $C2/c$ можна оцінити за допомогою спектрів збудження люмінесценції церію (рис. 4.13). Спектри вимірювались в однакових умовах і нормалізувались за інтенсивністю першої смуги збудження Ce^{3+} (зміна концентрації

*Вимірювання селективних спектрів збудження LGSO:Ce на *DESY* (Німеччина) проводились д.ф.-м.н. Бельським А.Н. Результати оброблялись і обговорювались спільно із к.ф.-м.н. С.В. Нейчевою

Таблиця 4.5. (а) Енергії (еВ) переходів $4f-5d$ отримані зі спектрів збудження кристалів $Lu_2xGd_{2-2x}SiO_5$:Ce на максимумі смуги люмінесценції 7-координованого Ce ($Ce1$, $\lambda_{люм}=395$ нм) та 6-координованого церію ($Ce2$, $\lambda_{люм}=515$ нм) та енергії першого максимуму поглинання біля піку фундаментального поглинання на спектрах ВУФ збудження, $\lambda_{люм}=400$ нм (його зсув пропорційний до зсуву ширини забороненої зони (E_g))

Склад кристалу	0.20	0.4	0.5	0.6	0.75	1
E_g	6.55	–	–	–	–	6.7
CeO_7 $5d1$	3.30	3.28	3.29	3.29	3.28	3.31
CeO_7 $5d2$	3.49	3.47	3.49	3.47	3.46	3.48
CeO_7 $5d3$	3.66	3.66	3.67	3.66	3.66	3.65
CeO_7 $5d4$	4.07	4.07	4.06	4.07	4.08	4.14
CeO_7 $5d5$	4.62	4.62	4.62	4.62	4.60	4.68
CeO_6 $5d1$	3.25	3.23	3.24	3.25	3.24	3.29
CeO_6 $5d2$	3.80	3.79	3.80	3.79	3.79	3.79

церію між зразками була врахована). В цілому спектри збудження центрів $Ce1$ кристалів LGSO:Ce ($C2/c$) за положенням деяких смуг відрізняються від LSO, але для деяких твердих розчинів LGSO:Ce зі структурою $C2/c$ вони схожі у всьому діапазоні концентрацій. Змінюється тільки положення смуг.

Як було показано на рис. 2.9*а*, об'єм елементарної комірки LGSO плавно збільшується на $\sim 5\%$ при переході від LSO до $Lu_{0.4}Gd_{1.6}SiO_5$. Це призводить до слабких змін сили кристалічного поля, та зсуву рівнів $5d$ Ce^{3+} в забороненій зоні (табл. 4.5). Наприклад, висока чутливість положення рівнів Ce^{3+} до домішки Y^{3+} була показана в LYSO:Ce [99]. В LGSO:Ce, енергії $4f-5d_1$, $5d_4$, та $5d_5$ Ce^{3+} переходів дещо зменшується на 0.05–0.1 еВ, тоді як енергії $4f-5d_2$ і $4f-5d_3$ залишаються незмінними (табл. 4.6). Позиції Ce^{3+} відносно зони провідності змінюються не більше, ніж на 0.1 еВ, при цьому, у відповідності до наших оцінок (табл. 4.5), ширина забороненої зони між LSO та $Lu_{0.4}Gd_{1.6}SiO_5$ (всередині інтервалу існування симетрії $C2/c$) зменшується на 0.15 еВ. Через те, що центр ваги електронної обо-

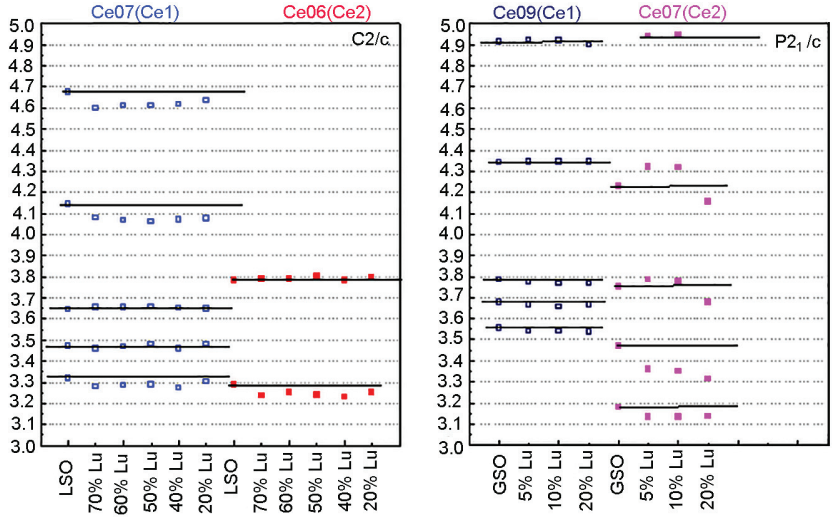


Рис. 4.14. Схема $5d$ рівнів іонів Ce^{3+} в різному оточенні, що побудована на основі апроксимації спектрів збудження на рис. 5.13 гаусовими функціями

лонки також зсувається, судячи по розташуванню енергетичних рівнів, можна передбачити, що вірогідність захоплення електрону із зони провідності на активатор та іонізація рівнів Ce є постійною у всьому інтервалі твердих розчинів $0.2 < x < 1$. Для шестикоординованого церію енергії переходів вдалось достовірно встановити тільки для перших двох рівнів. Як можна бачити з табл. 4.5, зміни енергії останніх є теж незначними у межах 0.05 еВ.

Ґрунтуючись на отриманих даних, побудована схема збуджених $5d$ рівнів іонів Ce^{3+} в низці кристалів твердих розчинів LGSO:Ce обох структурних типів (рис. 4.14). Внесення гадолінію до LSO:Ce в структурі $C2/c$ призводить до зміни параметрів розщеплення рівнів $5d$ іонів Ce^{3+}. Проте явної залежності від концентрації гадолінію в області 30–80%Gd не спостерігається. Для центрів $Ce1$ (CeO_7) в LGSO:Ce спостерігається зміщення рівнів $5d_1$, $5d_4$ и $5d_5$ в порівнянні з LSO:Ce. Для центрів $Ce2$ (CeO_6) рівень $5d$ розщеплений лише на 2 рівні. В цьому випадку в бік менших енергій відносно

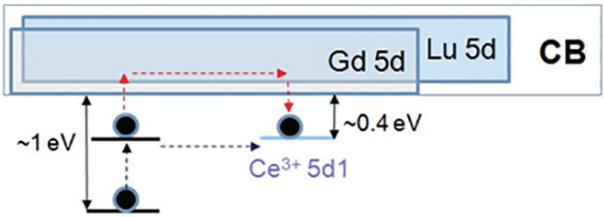


Рис. 4.15. Вплив катіонного заміщення на енергетичну структуру кристалів LGSO:Ce. Стрілками показані можливі схеми транспорту електронів з пасток на активатор Ce^{3+}

розщеплення в LSO:Ce зсувається тільки низькоенергетичний рівень. Таким чином, обидва центри «відгукуються» на введення гадолінію, але величина зміщення рівнів не залежить від концентрації Gd в області 30–80%. В LGSO:Ce смуги світіння $Ce1$ зсунуті до довгохвильової сторони, проте, це зміщення практично не залежить від концентрації гадолінію в твердому розчині і викликане змінами розщеплення збуджених $5d$ рівнів $Ce1$ і зміщенням $5d_1$ ближче до основного стану $4f$. Треба зазначити, що, на відміну від центрів $Ce1$, для центрів $Ce2$ при збільшенні концентрації Gd спостерігається зсув максимуму люмінесценції в довгохвильовий бік, хоча положення нижнього збудженого рівня не змінюється в низці твердих розчинів з концентрацією гадолінію 30–80 ат.%.

На основі цих даних, а також даних щодо глибини електронних пасток (див. главу 4.1) можна побудувати модель зонної структури кристалів LGSO:Ce (рис. 4.15). Ширина забороненої зони змінюється лише на 0.15 еВ, або на $\sim$2–3% відносно E_g, що не може викликати значне збільшення кількості електрон-діркових пар, утворюваних в перерахунку на одиницю енергії іонізуючого випромінювання (див. рівняння 1.1). Якщо в LSO найнижчій $5d_1$ рівень церію знаходиться на 0.5–0.6 еВ нижче за нижній край зони провідності [99], при заміщенні Lu^{3+}/Gd^{3+} ця відстань скорочується до 0.4 еВ, що викликає іонізацію електронів з цього рівня до зони провідності, і підтверджується даними температурної залежності світлового виходу (див. рис. 4.6*а*) – із додаванням гадолінію термо-

стабільність світлового виходу при температурах вище кімнатної погіршується, що є однією з причин зменшення світлового виходу в LGSO:Ce при концентрації гадолінію більше 50%).

Паралельно в [258] вивчався вплив катіонного та аніонного заміщення в змішаних кристалах NaI_xBr_{1-x} і $Na_xK_{1-x}I$. Зокрема, катіоне заміщення в $Na_{0.5}K_{0.5}I$ призводило до сильніших змін в структурі зоні провідності і зниження швидкостей гарячих електронів. При цьому зберігалась неоднорідність країв забороненої зони та мала ефективна маса електронів. Аналогічні особливості енергетичної структури спостерігаються у відомих ефективних сцинтиляторах $LaBr_3$:Ce і SrI_2:Eu.

4.2.3. Феноменологічний аналіз впливу ΔE_g на світловий вихід твердих розчинів

Таким чином, на прикладі систем твердих розчинів LGSO:Ce і YAGG:Ce показано, що модифікація енергетичної структури кристалу може істотно впливати на світловий вихід, навіть якщо ці зміни при заміщенні атомів в твердому розчині складають декілька десятих еВ. Для з'ясування внеску фактору зміни ширини забороненої зони ми оцінили його кореляцію із концентраційною залежністю світлового виходу для відомих сцинтиляторів на основі твердих розчинів. А саме, був проведений аналіз відхилення світлового виходу ($L_{екс}$) від адитивних значень ($L_{вег}$) в системах твердих розчинів $A_xB_{1-x}C$ (де A і B – заміщувані атоми в твердому розчині. Для аналізу були обрані системи, де безперервна низка твердих розчинів формується у всьому інтервалі концентрацій від $x=0$ до $x=1$, концентрація активатора (якщо він є) істотно не змінюється, тип структури зберігається в усьому інтервалі заміщення атомів і немає домішок сторонніх фаз. Єдиним виключенням є система $Lu_xY_{1-x}BO_3$ [259], де до 5% фази кальциту присутні у фазі ватеріту при концентрації Lu > 50 ат.%. Якщо у декотрих випадках основна фаза присутня тільки в частині концентраційного інтервалу по x, до розгляду береться саме цей інтервал. Тобто, в $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce розглядається інтервал $0.2<x<1$ з моноклінною структурою C2/c,

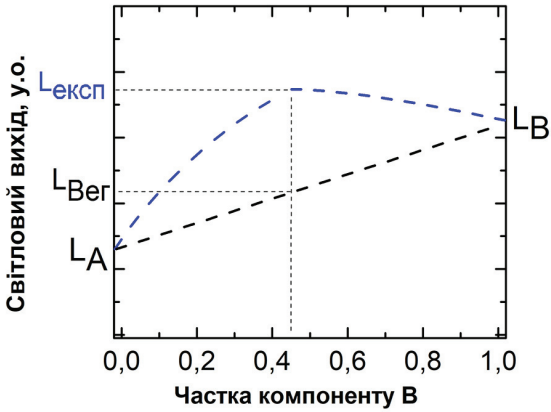


Рис. 4.16. Процедура оцінки відхилення світлового виходу від лінійності в сцинтиляторах на основі твердих розчинів [88]

в $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce розглядається інтервал $0.2 < x < 1$ із структурою гранату, і в $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce вивчений інтервал $0.1 < x < 0.9$ з фазою кальциту. В результаті було проаналізовано 21 систему твердих розчинів [88].

Отже, розглядались відхилення світлового виходу від адитивних значень у відповідності із законом Вегарда [156]. Цей закон є емпіричним, що постулює лінійне співвідношення між параметрами гратки, щільністю, шириною забороненої зони в змішаному кристалі і залежності від концентрації його компонентів (рівняння 4.6).

$$\mu_S = C_A\mu_A + C_A\mu_B \tag{4.6}$$

де C_a, C_b – молярні концентрації компонентів, μ – один із вищевказаних параметрів. В нашому випадку ми виходимо з припущення, що світловий вихід в твердому розчині в загальному випадку теж має слідувати закону Вегарда.

Методика оцінки відхилення світлового виходу від адитивної (лінійної) залежності показана на рис. 4.16. В більшості випадків експериментальні величини світлового виходу перевищують адитивні значення, тобто відповідні точки знаходяться вище прямої $L_{вег} = C_A L_A + C_B L_B$. Зсув від лінійної залежності можна виразити

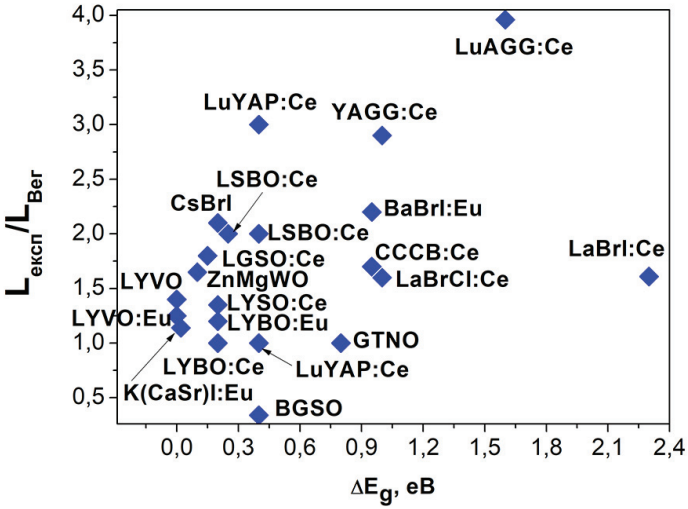


Рис. 4.17. Відхилення світлового виходу при кімнатній температурі від лінійності в залежності від різниці ширин забороненої зони компонентів змішаних кристалів ΔE_g: $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ (GTNO), $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Ce (LYBO:Ce), $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Eu^{3+} (LYBO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xVO_4$:Eu^{3+} (LYVO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xVO_4$ (LYVO), $Lu_{1-x}Y_xSiO_5$:Ce (LYSO:Ce), $Zn_{1-x}Mg_xWO4$ (ZnMgWO), $CeBr_{3-x}Clx$ (CeBrCl), $LaBr_{3-x}Cl_x$:Ce (LaBrCl:Ce), $LaBr_{3-x}I_x$:Ce (LaBrI:Ce), $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce), $CsBr_{1-x}I_x$ (CsBrI), $BaBr_{2-x}I_x$:Eu^{2+} (BaBrI:Eu), $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$:Ce (LuYAP:Ce), $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (YAGG:Ce), $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (LuAGG:Ce), $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce, $Ca_{1-x}Sr_xS$:Ce (CaSrS:Ce), $Bi_4(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{12}$ (BGSO), $K(Ca_{1-x}Sr_x)I_3$:Eu^{2+}, $CsCaCl_{3-x}Br_x$:Eu (CCCB:Eu) [88]

параметром $(L_{екс}/L_{вег})_{макс}$, де $L_{екс}$ – крива, що побудована по експериментальним точкам, і $L_{вег}$ – світловий вихід у відповідності із законом Вегарда. Згідно цієї процедури залежність максимального відхилення світлового виходу від лінійності $(L_{екс}/L_{вег})_{макс}$ відносно амплітуди зміни ширини забороненої зони в змішаному кристалі побудована на рис. 4.17. Окрім систем, що були досліджені в наших роботах, величини забороненої зони наведені в літературних джерелах (див. посилання в [88]).

Незважаючи на сильне поліпшення світлового виходу в гранатах та деяких галогенідах із $\Delta E_g > 0.9$, сильні позитивні відхилення

спостерігались також в системах з малими змінами E_g. Наприклад, $\Delta E_g = 0.15$ еВ в $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce. Великий розбіг експериментальних точок свідчить про те, що параметр ΔE_g не є визначальним фактором, за яким можна передбачити хід концентраційної залежності світлового виходу в твердому розчині. Іншою причиною великого розбігу точок на рис. 4.17 можуть бути різні методи визначення ширини забороненої зони у використаних літературних джерелах – в деяких випадках вона визначається експериментально за спектрами поглинання або збудження люмінесценції, в інших джерелах E_g визначались теоретично.

Світловий вихід має бути чутливішим не до загальної зміни ширини забороненої зони, а до відносного положення енергетичних рівнів активатора відносно країв зони провідності та/або валентної зони. Такий ефект був показаний в $LaBr_{3-x}I_x$:Ce [92] і нами в LGSO:Ce [6]). Натомість в найяскравіших мультикомпонентних гранатах $(Lu,Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$:Ce (див. [76] та багато подальших публікацій), найнижчий збуджений рівень $5d_1$ Ce^{3+} достатньо далекий від краю зони провідності, а рівні мілких пасток зливаються із зоною провідності. Схожа ситуація спостерігалась в $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce [98]. В принципі, на основі доступних літературних даних (див. [260, 261] і посилання в них) для твердих розчинів, що містять активатор, може бути побудована феноменологічна залежність між світловим виходом і енергетичним зазором між активаторними рівнями і краями забороненої зони. Проте, є цілком прогнозованим, що отримана тенденція, наприклад, для сцинтиляторів, активованих Ce^{3+}, буде повторювати прогнози згідно [262]: (*i*) чим більший енергетичний зазор між основним станом активатора та краєм валентної зони, тим менш вірогідним є захоплення дірки на Ce^{3+} через те, що фонони і фотони із більшою енергією необхідні для енергетичного переходу; (*ii*) найнижчий $5d$ рівень не має бути розташований близько до зони провідності, щоб запобігти теплової іонізації електронів до неї.

З іншого боку, в системах, де атомне заміщення сильно впливає на енергетичну структуру, є більше можливостей для пошуку оптимального положення енергетичних рівнів активатора та/або

пасток відносно країв забороненої зони, як було показано в гранатах [12, 76]. Таким чином, системи з великим ΔE_g є більш перспективними при пошуку сцинтиляторів на основі твердих розчинів з поліпшеним світловим виходом.

4.3. Кластерізація в твердих розчинах та її причини

4.3.1. Неоднорідності в металевих сплавах

В структурі кристалів твердих розчинів існують об'ємні просторові неоднорідності (або кластери, домени), збагачені одним із заміщуваних атомів. Вперше це було чітко показано в металевих сплавах, де утворення потенційних бар'єрів на неоднорідностях в кристалі викликає обмеження дифузії носіїв заряду і підвищення електричного опору в них, як було зазначено в главі 1.3.2. Ефект кластеризації в сплавах металів отримав назву «ближній порядок» [263–267] на противагу дальньому трансляційному порядку розташування атомів в монокристалі. Ознаками формування доменів у сплавах є розширення піків рентгенівського дифузного розсіяння, а також відхилення залежностей фізичних властивостей (параметрів гратки, електричного опору) від закону Вегарда. Для опису ближнього впорядкування в металах був введений параметр енергії ближнього впорядкування (БВ) [262, 264] – формула 5.8, отримана за умови, що кожний атом у відповідності з величиною своїх міжатомних взаємодій поляризує оточуючі атоми різного сорту, який, в свою чергу, знаходиться у полі поляризуючих середовище навколишніх атомів:

$$U_{SRO} = \frac{1}{2} C_A \left(1 - C_A\right) \sum \nu\left(\vec{r}_j - \vec{r}_i\right) \alpha_j \alpha_i \,, \tag{4.8}$$

де C_A – концентрація атомів A; $\nu\left(\vec{r}_j - \vec{r}_i\right)$ – парціальна енергія впорядкування, α_j, α_i – параметри БВ для i-го і j-го атомних шарів навколо певного атому. Фактор $C_A(1-C)_A$ є універсальним для будь-якої системи і має максимум навколо 0.5. В свою чергу, параметри БВ, що також носять назву параметрів Воррена-Коулі (формула 4.9)

залежать від вірогідності p_l^{AB} знаходження атому B на відстані r_j від атому A при концентрації c_B – концентрація атому B в твердому розчині:

$$\alpha_l = 1 - p_l^{AB} / C_B \ . \tag{4.9}$$

Для більшості із більш ніж 50 досліджених сплавів, значення α_1 виявилось від'ємним. До таких, зокрема, відносяться сплави благородних та перехідних металів між собою і з простими металами. Характерними прикладами є Cu–Au, Ag–Au, Ni–Pt, Fe–Al, Au–Pd, Ni–Al, Ag–Mg, Cu–Zn, V–Nb, Mo–Ti, Pd–W. Тим не менше, серед таких груп металів є і сплави, що мають $\alpha_1 > 0$, наприклад, Ni–Au, Cu–Ni, Al–Ag (при $C_{Al} \gg C_{Ag}$), Nb–Ti, Mo–W.

Пропонувались різні критерії, за якими можна передбачити залежність параметру α_1 (іонні радіуси компонентів, середня валентність сплаву, або порівняння валентностей розчинника і елементу, що розчиняється). Але виявилось, що такі критерії можна розповсюдити на достатньо невелику кількість сплавів. Виявилось, що для обрахування ближнього впорядкування необхідно розраховувати енергію впорядкування в рамках сучасної електронної теорії ближнього впорядкування, що враховує не тільки прямі міжйонні взаємодії, але й міжйонні взаємодії через газ, що складається з електронів провідності [265, 266].

4.3.2. Прояви нанорозмірних неоднорідностей в змішаних кристалах діелектриків

В кристалах діелектриків просторове розшарування може викликати обмеження дифузії носіїв заряду з невисокими енергіями порядку КТ. Обмеження дифузії електронів і дірок має підвищувати вірогідність генетичної рекомбінації (рекомбінації електрону та дірки, що утворились в одному акті розмноження носіїв).

Примітно, що концентраційні залежності світлового виходу в більшості твердих розчинів розглянутих нами сцинтиляторів мають максимум при співвідношенні компонентів 1:1 (див. рис. 4.1).

Вперше припущення про зв'язок світлового виходу в твердому розчині із обмеженням дифузії носіїв заряду на неоднорідностях в сцинтиляційних кристалах було зроблено для LuYAP:Ce в роботі [11]. Як підтвердження кращої дифузії носіїв на люмінесцентний центр, було запропоновано оцінювати її за відношенням інтенсивності ВУФ спектрів збудження люмінесценції. Одна пара з енергією близько E_g формується при збудженні біля краю фундаментального поглинання. 2–4 $e-h$ пари можуть формуватися при збудженні фотонами з енергіями $3-5E_g$, якщо усереднена енергія електронів та дірок складає приблизно $1/2E_g$ по відношенню до дна зони провідності і верхнього краю валентної зони. При термалізації частина їх може розлітатись на відстань більшу ніж радіус захоплення іоном церію і не брати участь в сцинтиляційному процесі, а призводити до післясвітіння та інших повільних процесів. Таким чином, співвідношення інтенсивностей люмінесценції при збудженні 20–30 еВ ($\sim 4E_g$) та 6–7 еВ ($\sim E_g$) є характеристикою участі електронно-діркових пар в сцинтиляційному процесі.

Відношення $I(\sim 4E_g)$ до $I(\sim E_g)$ в твердому розчині LuYAP:Ce було найбільшим в діапазоні середніх концентрацій близько $x = 0.5$ (див. рис. 1. 11). В даній роботі були вирахувані подібні залежності для систем LGSO:Ce і YAGG:Ce (рис. 4.18). Обидві залежності мають максимум при співвідношенні компонентів близько 1:1. В LGSO:Ce це співвідношення було виміряне окремо при збудженні центрів $Ce1$ і $Ce2$. Виявилось, що ефективність збудження $Ce1$ приблизно вдвічі вища за $Ce2$. Аналогічно, ґрунтуючись на спектрах збудження в широкому діапазоні енергій (див. рис. 3.26), була оцінена ефективність процесу збудження Ce в YAGG:Ce при енергіях $\gg E_g$, який включає в себе послідовне захоплення церієм дірки і електрону розділених електронно-діркових пар (рис. 4.18). Ефективність передачі енергії до активатора підвищується в 1.5 рази в проміжній композиції відносно YAG:Ce.

Такий вигляд залежностей ефективності переносу заряду на люмінесцентний центр є вагомим, але непрямим доказом внеску неоднорідностей до сцинтиляційного процесу. Через те, що розмір таких

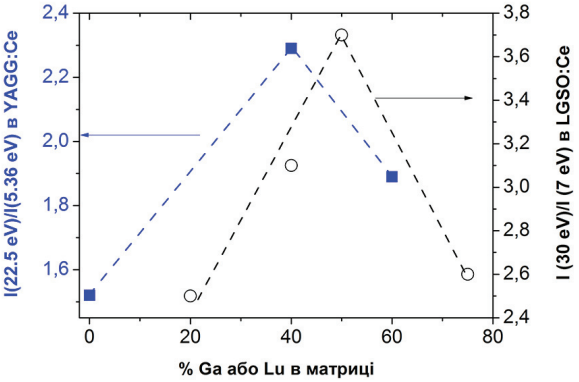


Рис. 4.18. Ефективність переносу збуджень люмінесцентний центр Ce^{3+}: (*а*) в LGSO:Ce (співвідношення інтенсивностей спектрів збудження люмінесценції 400 нм, I(30 еВ)/I(7 еВ)); (*б*) в YAGG:Ce (співвідношення інтенсивностей спектрів збудження люмінесценції 520–540 нм, I(22.3 еВ)/I(5.36 еВ) [88]

неоднорідностей має не перевищували декількох десятків нм, їх прямі експериментальні спостереження є ускладненими. Згідно досвіду авторів, електронна мікроскопія на пропускання (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) не є ефективною, тому що товщина зразка має бути співмірною цим неоднорідностям (доменам). Зразки кристалів товщиною декілька нанометрів із атомно чистими поверхнями дуже важко підготувати. Видимо, лімітом цього методу є флуктуації Y розмірами ~ 50–100 нм в LYSO:Ce, що спостерігались методом TEM у поєднанні із *Energy Dispersive Spectroscopy* [267].

Серед інших непрямих доказів існування неоднорідностей в діелектриках, по аналогії із металами, потрібно знову нагадати нелінійну залежність параметрів гратки від співвідношення компонентів в MgO–FeO і MgO–LiFeO [159] та PbF_2–CdF_2 [160]. На основі досліджень, представлених в даній монографії, можна відзначити інші ознаки впливу неоднорідності на сцинтиляційний процес. В $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$, хоча іонні радіуси Nb^{5+} і Ta^{5+} ідентичні [112] і світловий вихід при кімнатній температурі змінюється лінійно від складу твердого розчину [190], нами були отримані факти,

щосвідчать про існування просторових неоднорідностей (див. розділ 3.2.2), а саме:

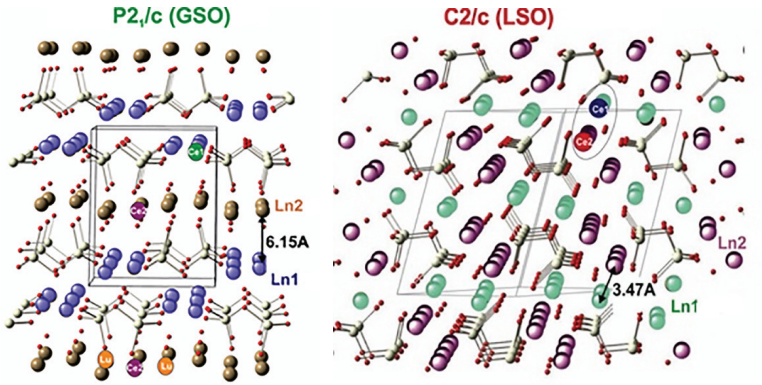
– розширення піків термостимульованої люмінесценції для проміжних концентрацій (рис. 3.21) означає ширший розподіл енергії активації пасток, що відповідають цим пікам, тобто пастки знаходяться в різному катіонному оточенні і їх глибина залежить від просторових флуктуацій ширини забороненої зони в твердому розчині;

– нелінійність світлового виходу при 16 K і його лінійність при 300 K (рис. 3.23*б*). Через те, що носії заряду в кристалах знаходяться в періодичному електростатичному полі, що формується матричними іонами, в змішаному кристалі амплітуда флуктуацій кристалічного поля зростає у випадку формування кластерів, що збагачені одним із заміщуваних атомів. Різниця в ширині забороненої зони (ΔE_g) також має значення, тому межі кластерів стають потенційними бар'єрами, що зменшують розліт електронів та дірок при $\Delta E_g \gg kT$. У випадку системи, що розглядається, ΔE_g між $GdTaO_4$ і $GdNbO_4$ становить 0.8 еВ [63]). Внаслідок того, що kT в 19 разів більше при 300 K ніж при 16 K, обмеження дифузії носіїв при 16 K викликає збільшення світлового виходу у проміжних композиціях, тоді як при 300 K він змінюється адитивно. Також треба зважати на збільшення радіусу сфери Онзагера на низьких температурах.

4.3.3. Селективне входження заміщуваних атомів до кристалічної гратки в твердому розчині

Переходячи до причин, що викликають неоднорідності в кристалічній гратці, перш за все треба виділити системи, де заміщувані атоми можуть посідати різні нееквівалентні позиції. Характерні розміри цих неоднорідностей складають від декількох ангстрем (що дорівнює відстані між еквівалентними кристалографічними позиціями в кристалічній гратці). Нами було докладно досліджено розподіл заміщуваних атомів в нееквівалентних позиціях в двох системах твердих розчинів активованих церієм – LSO–GSO та YAG–YGG.

В структурі оксиортосилікатів рідкісноземельний катіон посідає дві кристалографічні позиції в поліедрах REO_7 (RE1) і REO_6 (RE2).



а *б*

Рис. 4.19. Кристалічні гратки GSO (моноклінна структура $P2_1/c$) і LSO (моноклінна структура $C2/c$) складені за допомогою програми «*Balls& Sticks*» [268]). Кольоровими шарами позначені атоми лантаноїдів і різною координацію по кисню. Дрібними шарами позначені поліедри SiO_4 [88]

За допомогою рентгеноструктурного аналізу і оптичних методів було показано, що в LGSO:Ce в обох структурних типах моноклінної гратки більші за іонними радіусами атоми Gd^{3+} і Ce^{3+} посідають семикоординовані киснем позиції із більшою середньою відстанню від рідкісноземельного атома до кисневого оточення (рис. 4.19). Динаміка входження Lu^{3+} до матриць з різним типом просторової симетрії наведена на рис. 4.20.

Коефіцієнт входження Gd в LSO, оцінений на основі цих даних, складає 1.2 в поліедрах LnO_7 та 0.8 в поліедрах LnO_6. Набагато більш примітною різниця в коефіцієнті входження спостерігається для симетрії $P2_1/c$–k(Lu) = 0.65 в LnO_7, а для поліедрів LnO_9 кількість Lu не перевищує похибку методу рентгенівської дифракції. Таким чином, атоми Gd переважно займають семикоординовані позиції в LGSO з симетрією $C2/c$ і дев'ятикоординовані позиції в LGSO з симетрією $P2_1/c$. Цей результат є закономірним, тому що іони Gd^{3+} з іонним радіусом 0.94 Å мають тенденцію до заміщення Lu^{3+} ($r = 0.86$ Å) в "більшій" позиції, тоді як середня довжина зв'язку між Lu^{3+} та навколишніми атомами кисню складає 2.32 Å (2.23 Å в шестикоординованій позиції) [164].

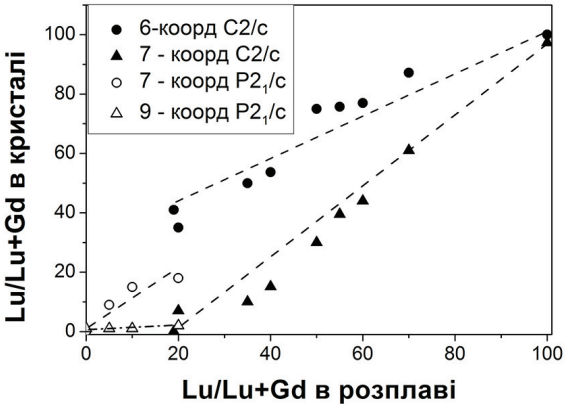


Рис. 4.20. Концентрація лютецію в кристалографічних позиціях із різною координацією по кисню в LGSO в залежності від концентрації лютецію в розплаві, на основі даних рентгенівської дифракції [110, 144]. Штрихові лінії позначають можливий тренд [88]

Результати фазового аналізу волокон LGSO:Ce вирощених методом мікровитягування [144] підтверджують заміщення Lu/Gd в шести- і семи-координованих поліедрах у кристалах, що свідчить про незалежність розподілу атомів по кристалографічних позиціях від методу вирощування.

Стосовно просторової неоднорідності в зразках (рис. 4.19), слід зауважити, що поліедри LnO_7 та LnO_6 формують колони або шари, орієнтовані вздовж певних кристалографічних напрямків. Відносне розміщення Ln1 і Ln2 є різними в структурах $P2_1/c$ та $C2/c$. На прикладі структури $P2_1/c$ чітко видна просторова неоднорідність розміщення Ln1 і Ln2 у відповідних шарах, що чергуються вздовж напрямку [100] із мінімальною відстанню 6.15 Å між ними. Таким чином, відбувається чітке просторове розділення шарів збагачених Lu і Gd. На відміну від $P2_1/c$, в структурі $C2/c$ відсутнє явне розшарування Lu і Gd і мова може йти лише про колони, збагачені відповідними атомами. При чому найменша відстань від позиціями Ln1 та Ln2 складає лише 3.47 Å.

Розподіл Ce^{3+}, що має найбільший іонний радіус серед лантаноїдів (1.02 Å) ще більш неоднорідний, що в свою чергу, впливає

на сцинтиляційні параметри кристалів. У відповідності з даними ЕПР та RAMAN для LSO:Ce, доля Ce, що знаходиться в шестикоординованій позиції, складає 5–10% [164, 165]. Таким чином, Ce^{3+} теж переважно зосереджений в поліедрах Ln1.

Зміна параметрів розщеплення рівнів $5d$ в Ce^{3+} (таблиця 4.5) і зміна вірогідності електронних переходів (рис. 4.14) свідчать про те, що центри Ce в LSO, GSO та для середніх концентрацій LGSO мають різне оточення. Розміщення церію у відповідних позиціях можна оцінити за допомогою кінетики загасання люмінесценції цих центрів. Часи загасання центрів $Ce1$ та $Ce2$ в LSO та GSO співпадають з літературними даними [269, 270]. Кінетика люмінесценції центрів $Ce1$ і $Ce2$ в твердих розчинах LGSO істотно відрізняється від кінетики в компонентах твердого розчину (рис. 4.21 і табл. 4.6).

В кристалах GSO:Ce і LGSO:Ce зі структурою $P2_1/c$ кінетика загасання центрів $Ce1$, як і спектри їх збудження і люмінесценції (див. рис. 4.13), практично не залежать від внесення лютецію і описуються однією експонентою із характерним часом загасання ~ 22 нс, тоді як кінетика центрів $Ce2$ істотно залежить від складу кристалів

Таблиця 4.6. Часи загасання люмінесценції центрів $Ce1$ і $Ce2$ в LGSO:Ce

Тип структури	Склад кристалу	Час загасання при 300 K, нс	
		$Ce1$	$Ce2$
$P2_1/c$	GSO: 0.6%Ce	23	4 (100%)
	LGSO:Ce 5%Lu	22	5 (46%) + 23 (54%)
	LGSO:Ce 10%Lu	22	5 (30%) + 25 (70%)
	LGSO:Ce 20%Lu	21	6 (25%) + 30 (75%)
$C2/c$	LGSO:Ce 20%Lu	7 (31%) + 23 (69%)	42
	LGSO:Ce 40%Lu	8 (21%) + 26 (79%)	47
	LGSO:Ce 50%Lu	9 (20%) + 27 (80%)	47
	LGSO: 75%Lu	12 (18%) + 31 (82%)	46 + фон
	LSO	30	42 + фон

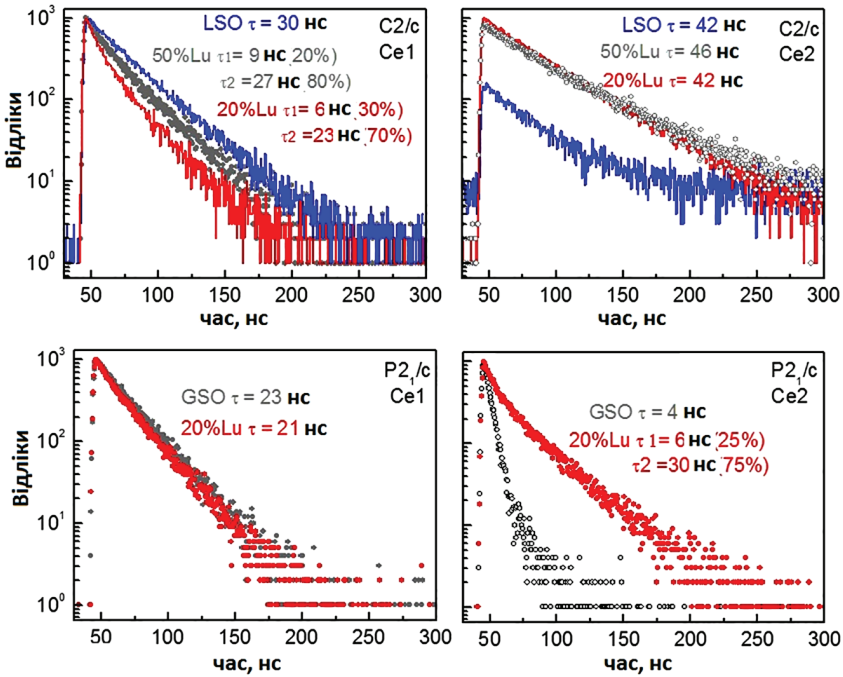


Рис. 4.21. Криві загасання люмінесценції *Ce*1 ($\lambda_{зб}$= 300 нм, $\lambda_{люм}$ = 395 нм) і *Ce*2 ($\lambda_{зб}$= 325 нм, $\lambda_{люм}$ = 525 нм) центрів в кристалах GSO:Ce, LSO:Ce і LGSO:Ce із різним вмістом гадолінію*

(рис. 4.21 і табл. 4.6). В той же час, для *Ce*2 спостерігається зміна розщеплення рівнів 5*d* (див. рис. 4.13, 4.14 і табл. 4.5). При цьому змінюється і кінетика загасання: разом із коротким компонентом (4 нс) обумовленим температурним гасінням центрів *Ce*2 [180], з'являється додатковий довгий компонент (~ 25 нс), при чому внесок цього компоненту зростає із збільшенням концентрації лютецію. Зважаючи на входження лютецію саме до позицій Ln2 можна передбачити, що частина центрів *Ce*2 розміщена у «звичайному» оточенні іонів гадолінію, а інша частина *Ce*2 має іони лютецію у найближчому оточенні, які змінюють: 1) симетрію кристалічного

* Вимірювання кінетики загасання LGSO:Ce здійснені в ІСМА к.ф.-м.н. Нейчевою С.В.

поля, що впливає на розщеплення рівнів і, 2) параметри гратки, що призводить до зміни енергетичних витрат на релаксацію центрів $Ce2$, і, відповідно, зміну температурної залежності кінетики люмінесценції. Зважаючи на шарову структуру GSO і достатньо великі відстані між шарами (рис. 4.19*a*) можна стверджувати, що центри $Ce2$ знаходяться в оточенні лютецію, а $Ce1$ знаходиться переважно в оточенні гадолінію.

В структурі $C2/c$ люмінесценція центрів $Ce1$ і $Ce2$ характеризується моноекспоненціальним загасанням із константами 30 нс і 42 нс, відповідно, що відповідає літературним даним [269, 270]. В LGSO:Ce зі структурою $C2/c$ загасання люмінесценції центрів $Ce2$ виявляється затягнутим ($\tau = 47$ нс) в порівнянні з LSO:Ce, але не залежить від складу кристалів в діапазоні 30–60% Gd. В кінетиці загасання центрів $Ce1$ з'являється швидка компонента і її внесок збільшується із концентрацією іонів гадолінію. Час загасання другої, більш повільної компоненти, із додаванням гадолінію зменшується від 30 нс (подібно до часу загасання $Ce1$ в LSO) до 23 нс (подібно до часу загасання $Ce1$ в GSO). Зміна кінетики загасання центрів $Ce1$ свідчить про те, що при введенні гадолінію він розташовується навколо $Ce1$, а оточення $Ce2$ залишається незмінним. Окрім того, поява швидкої компоненти загасання в змішаних композиціях свідчить про перенос енергії з центру $Ce1$ на $Ce2$. Цьому сприяє близькість розташування центрів кристалографічних позицій Ln1 та Ln2 в структурі $C2/c$, що складає від 3.47 Å.

Таким чином, люмінесцентні центри $Ce1$ і $Ce2$ знаходяться в різному оточенні в кристалах LGSO:Ce, що підтверджує існування просторових неоднорідностей розподілу Lu і Gd в цих твердих розчинах, викликаних селективним входженням атомів до нееквівалентних позицій в кристалічній гратці.

Селективне заповнення кристалографічних позицій іонами Al^{3+} і Ga^{3+} було досліджене в системі $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, що, як відзначалось вище, формує безперервну низку твердих розчинів із фазою гранату в усьому інтервалі по x. В YAGG:Ce Al^{3+} і Ga^{3+} можуть посідати тетраедричну позицію координовану чотирма киснями і октаед-

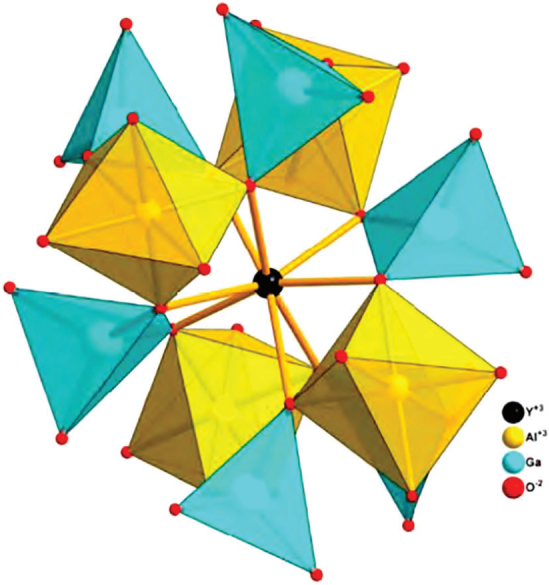


Рис. 4.22. Структура кристалів YAGG:Ce [272]

ричну позицію координовану 6 киснями [271]. В стехіометричній структурі гранату відношення кількості тетраедричних позицій до октаедричних складає 3 до 2 (рис. 4.22).

В главах 2 і 4 було показано, що оптичні властивості гранатів $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce змінюються немонотонно відносно x. При цьому можна виділити концентраційні інтервали $x \leqslant 3$ і $x > 3$ із різним видом залежностей оптичних і люмінесцентних властивостей, що може бути викликане заповненням іонами Ga^{3+} різних кристалографічних позицій в цих інтервалах. В той же час, особливості заміщення Al/Ga в октаедричних і тетраедричних позиціях в кристалах $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce не були цілком з'ясованими. Проте, це питання є дуже важливим в стратегії розробок багатокомпонентних гранатів як для сцинтиляторів, так і фосфорів [273] і люмінесцентних конверторів для LED [274].

Через відносну близькість їх іонних радіусів [138], алюміній та галій можуть посідати як тетраедричні, так і октаедричні позиції

в структурі гранату. Проте, виходячи із більшої середньої відстані до кисневого оточення в октаедрах, логічним було очікувати їх переважне заповнення більшими за розміром іонами Ga^{3+}. В експериментах [107, 275], і в результаті теоретичних розрахунків [276, 277] спостерігалось переважне заповнення іонами Ga^{3+} тетраедричних позицій в структурі гранату. Проте, в інших роботах стверджувалось переважне заповнення галієм октаедричних позицій [278–280].

Через те, що заселеність кристалографічних позицій впливає на енергетичну структуру кристалу і оптичні властивості, це явище вимагало докладнішого вивчення. Останніми роками заселеність алюмінієм кристалографічних позицій в порошкових зразках $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$ і змішаному $Y_3Al_{5-x}Gaxo_{12}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4.5$) досліджувалась методами ЯМР і EXAFS [281, 282]. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР), що забезпечує унікальну можливість кількісно визначити заселеність кристалографічних позицій, є оптимальним інструментом для таких досліджень.

Було визначено, що (*i*) іони галію переважно посідають менші за об'ємом тетраедричні позиції, в той час як (*ii*) іони Al переважно посідають октаедричні позиції, незважаючи на менший іонний радіус в порівнянні з Ga. На основі отриманих результатів немонотонні залежності оптичних властивостей $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce від співвідношення Ga/Al можуть бути пов'язані із переважною заселеністю іонами Ga і Al відповідно тетраедричних та октаедричних позицій в структурі гранату. Проте, на відміну від кристалів LGSO:Ce з моноклінною структурою, де атоми лантаноїдів формують шари, збагачені одним із атомів вздовж певного кристалографічного напрямку, в структурі гранату тетраедричні та октаедричні позиції, збагачені Al^{3+} або Ga^{3+} розміщені у вигляді колон, орієнтованих вздовж певних кристалографічних напрямків (рис. 4.23). Зокрема, в структурі гадоліній галієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ збагачені галієм колони атомів орієнтовані вздовж напрямків [100], [010], [001] із міжатомними відстанями 6.191 Å і вздовж напрямку [111] із міжатомними відстанями 5.362 Å. Збагачені алюмінієм колони орієнтовані вздовж напрямків [110], [101], [011] із міжатомними відстанями 3.461 Å.

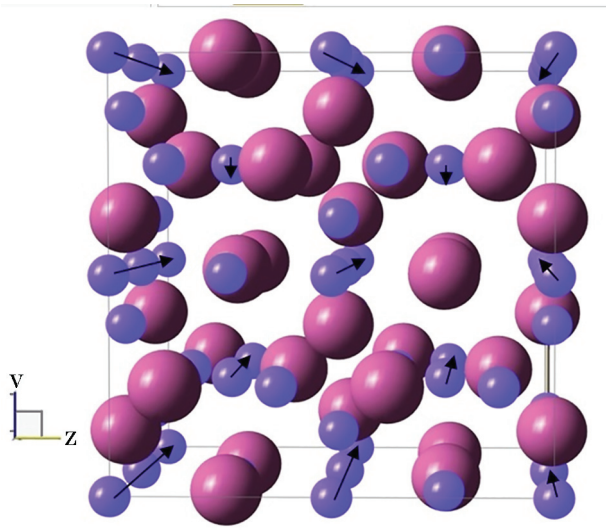


Рис. 4.23. Просторова структура гранату $RE_3(Al,Ga)_5O_{12}$, побудована за допомогою програми *Balls&Sticks* [268]. Великими кулями позначені рідкісноземельні атоми в додекаедричних позиціях, маленькими кулями – атоми Al і Ga, що знаходяться в тетраедричній або октаедричній позиціях (атоми кисню не наведені на рис.). Стрілками позначені колони атомів в тетраедричній координації вздовж кристалографічного напрямку [100], які в змішаному кристалі переважно містять Ga^{3+} [88]

На сьогодні відсутнє пояснення, чому Ga^{3+} переважно займає тетраедричні позиції в змішаних гранатах $Y_3(Lu_3)Al_{5-x}Ga_xO_{12}$. Причому, точне визначення розподілу Ga/Al в ітрієвому і, особливо, в лютецієвому гранатах є важливою проблемою, тому що заселеність катіонних позицій сильно впливає на енергетичну структуру і розміщення $5d$ рівнів Ce^{3+}, а також енергетичних рівнів інших домішок та дефектів гратки в забороненій зоні. Пояснення цього явища є також актуальним завданням для теоретичних досліджень [12, 277].

4.3.4. Спостереження мікронеоднорідностей в діелектричних кристалах

Іншою причиною неоднорідності у вигляді формування доменів або кластерів, збагачених одним із заміщуваних атомів є пев-

ні особливості твердого розчину, або методу отримання даного кристалу. Розміри таких кластерів можуть сягати від декількох ангстрем (відстані між еквівалентними кристалографічними позиціями в кристалічній гратці) до декількох мікрометрів. Нами експериментально показано існування таких мікронеоднорідностей – доменів, розмірами 1–3 мкм, збагачених Lu або Gd, в LGSO:Ce методом конфокальної люмінесцентної мікроскопії.

В об'ємних кристалах, вирощених методом Чохральського, або подібними методами, концентрація домішок зазвичай плавно збільшується від місця зародження до місця відриву кристалу від розплаву. Градієнт концентрації домішкових і матричних атомів в змішаному кристалі зручно спостерігати на волокнах отриманих методом мікровитягування. Явище радіальної сегрегації матричних катіонів в твердому розчині зручно досліджувати на прикладі волокон LGSO:Ce (процедура їх отримання описана в главі 2.3.1).

Спектри збудження (рис. 4.24) *Ce*1 та *Ce*2 сильно перекриваються, і внесок центрів до загального спектру непросто розділити. При цьому селективно збудження на 405 нм, використане в конфокальній мікроскопії, дозволило селективно збуджувати центри *Ce*2.

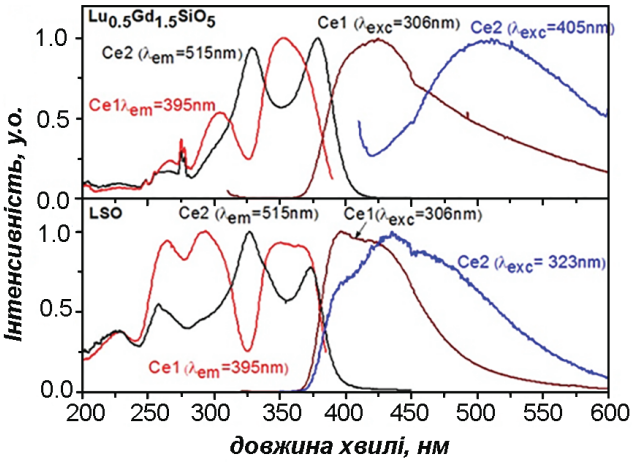


Рис. 4.24. Спектри збудження і люмінесценції центрів *Ce*1 і *Ce*2 в LSO:Ce і $Lu_{0.5}Gd_{1.5}SiO_5$:Ce [283]

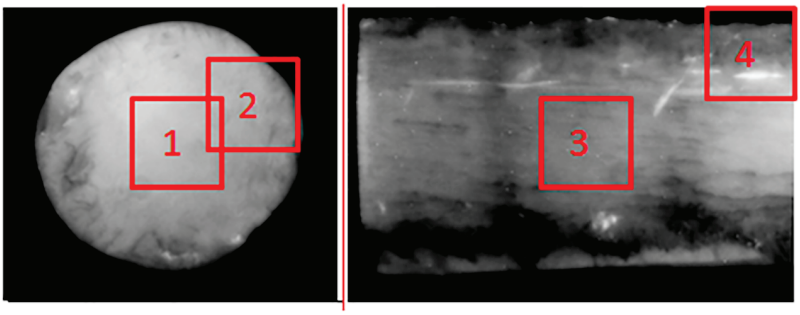


Рис. 4.25. Фото поперечного (ліве) та поздовжнього (праве) зрізу зразків при катодолюмінесцентному збудженні. Досліджувані області пронумеровані від 1 до 4 [144]

Таким чином, зважаючи на залежність довжини хвилі смуги люмінесценції церію і інтенсивностей люмінесценції центрів *Ce*1 (CeO_7) і *Ce*2 (CeO_6) від співвідношення Lu/Gd в матриці (див. рис. 3.2), використання мікроскопії із високим просторовим розділенням при збуджені обох *Ce* центрів (з використанням галогенної лампи) і селективного лазерного збудження центрів CeO_6 дозволяє оцінити просторовий розподіл концентрації матричних катіонів Lu/Gd в кристалах.

Загальний вигляд зразків при опроміненні електронами представлений на рис. 4.25. Добре видно включення у формі стрижнів або перекручених площин, орієнтованих уздовж вісі волокна. Товщина цих ліній і площин становить 1–3 мкм, а довжина – до декількох мм. Яскраві лінії на периферії поздовжнього розрізу виглядають як тріщини. Тим не менше, немає ніяких видимих градієнтів яскравості випромінювання від центру до периферії, або вздовж волокна, на відміну, наприклад, від LuAG [143] досліджених в аналогічних умовах. Це означає, що розподіл Ce^{3+} в LGSO є досить однорідним. Фотографії зроблених зразків при збуджені галогенною лампою показані на рис. 4.26. Області *1* і *2* (червоні прямокутники на рис. 4.25) є “центром” і “периферією” зразка *2*, ділянки *3* і *4* –“середина” і “ периферія” зразка 3.

Як видно, зразки не є однаковими, однак, знову на фото не спостерігається помітної зміни інтенсивності люмінесценції

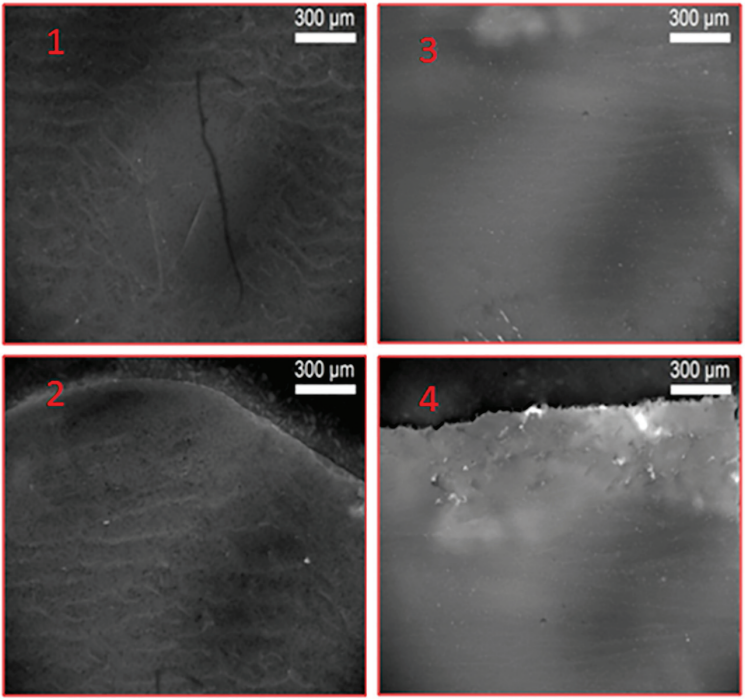


Рис. 4.26. Фото під мікроскопом виділених областей на рис 5.32 при збудженні галогенною лампою [144]

від центру до периферії в поперечному розрізі (область *2*) і також вздовж волокна в поздовжньому розрізі (область *3*). Яскраві лінії на поздовжньому розрізі, очевидно, є тріщинами. Але є також багато смуг включень уздовж вісі волокна, які добре видно на рис. 4.26. Як видно на фото (область *1*), волокно містить центральну частину близько 1 мм в діаметрі без видимих включень з кількома тріщинами на периферії (область *2*) з великою кількістю включень, які виглядають більш яскравими. Найяскравіше забарвлення включень можна пояснити як локальним збільшенням концентрації Ce в них, так і розсіюванням світла. Фото областей *2–4* ясно показують, що ці включення мають форму перекручених пластин, орієнтованих уздовж вісі волокна.

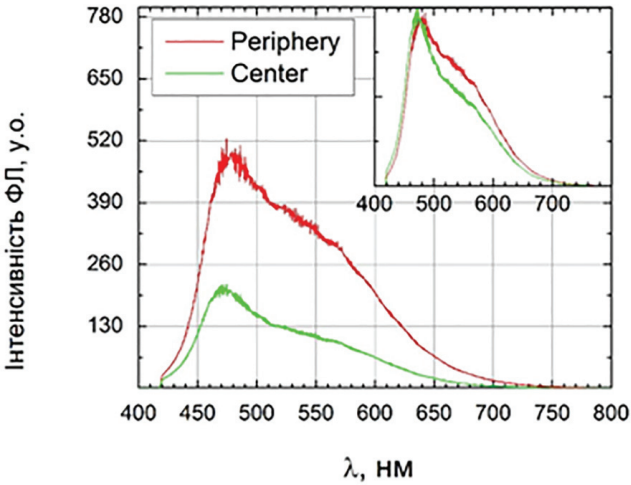


Рис. 4.27. Спектри фотолюмінесценції різних областей зразка *2*, та спектри нормалізовані по максимуму (на вставці) [283]

Еволюція спектрів люмінесценції зразків при одночасному збудженні обох Ce^{3+} центрів проілюстрована рис. 4.27. Просторова інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції була більшою в периферійних областях в обох зразках. Спектри фотолюмінесценції складаються з двох смуг, що перекриваються, з максимумами близько 500 і 570 нм. Пік на 500 нм пов'язаний з випромінюванням CeO_6 і смуга на 570 нм пов'язується нами із дефектами коло Gd. Це підтверджує, що, як загальна концентрація церію, так і концентрація Gd, зростає від центру до периферії волокна. Випромінювання CeO_7 з піком на 420 нм чітко не розрізняється у зв'язку з відсіканням люмінесценції при < 420 нм фільтром, використовуваним в експерименті.

Щоб з'ясувати, чи вміст Gd монотонно зростає від центру до периферії, або його розподіл є нерівномірним, просторовий розподіл фотолюмінесценції в тих же зразках був вивчений за допомогою конфокальної мікроскопії з високою роздільною здатністю (рис. 4.28). Тут можна простежити області з різними параметрами люмінесценції. Зокрема, можна порівняти спектри люмінесценції, яскравих і темних областей.

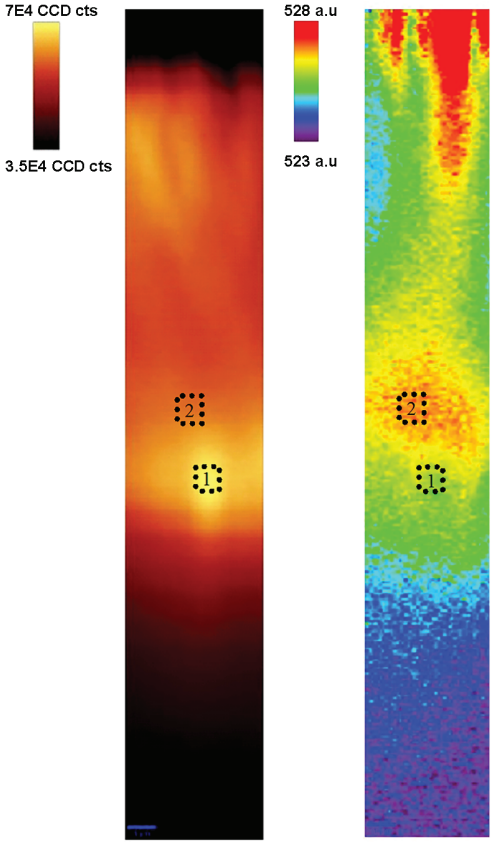


Рис. 4.28. Просторовий розподіл інтенсивностей піків фотолюмінесценції LGSO:Ce (*а*) та центрів їх мас LGSO:Ce (ліворуч) при збудженні на 405 нм [283].

Через те, що включення накопичуються на периферії, на рис. 4.28 представлена невелика ділянка області *4*. Видно, що зміни в інтенсивності люмінесценції між областями *1* і *2* на рисунку ліворуч відповідають зміні центру мас спектру на рисунку праворуч. Рис. 4.29 із спектрами, взятими з різних областей, і диференційним спектром ясно показують спектральну складову 550–600 нм, що присутня тільки в зразках, що містять Gd, і напевно викликана дефектами, пов'язаними із Gd. Якщо візуально яскравіші області відповідають включенням (область *1* на рис. 4.28), можна зробити висновок, що Gd, в основному, накопичується у включеннях.

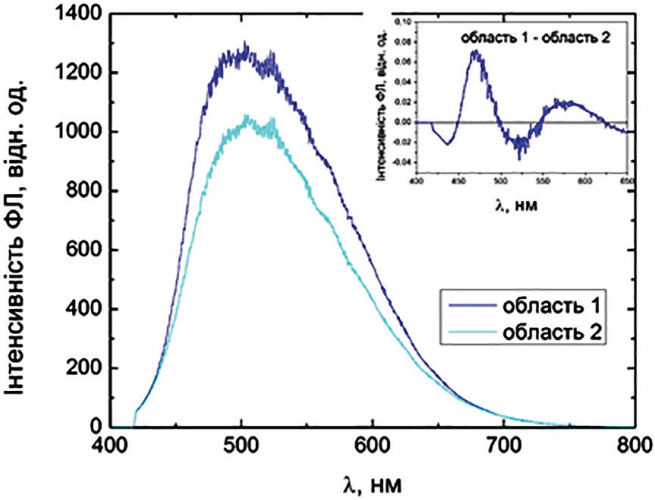


Рис. 4.29. Спектри фотолюмінесценції областей *1* і *2*, виділених на рис. 4.28, та диференційний спектр ділянок *1* та *2* при селективному збудженні [283]

На підставі отриманих результатів показано, що волокно LGSO:Ce складається з цілісної центральної частини діаметром близько 1 мм і периферії з великою кількістю включень і тріщин. Діаметр центральної частини збігається з внутрішнім діаметром капіляру тиглю (1 мм). Немає помітного збільшення загальної інтенсивності люмінесценції від центру до периферії волокна. Слід зазначити, що яскравіша люмінесценція, що спостерігається в областях включень, також може бути викликана розсіянням світла. Включення в периферійній частині мають форму ліній, що пересікаються, або шарів, що утворюють таким чином монокристалічні стовпці між ними, які орієнтовані вздовж вісі волокна. Найяскравіша люмінесценція при збудженні галогенною лампою (рис. 4.25–4.26) і вигляд смуги люмінесценції в діапазоні 550–600 нм при селективному збудженні *Ce*2 (рис. 4.29) в областях включень свідчать про накопичення як Gd, так і Ce в них. Таким чином, радіальний розподіл Gd і Ce за межами центральної частини волокна є нерівномірним, з більш високою концентрацією в областях включень.

Отже отримані результати обґрунтовують існування в кристалах LGSO:Ce об'ємних кластерів розмірами 1–3 мкм, збагачених іонами Gd. Існування таких великих кластерів робить очевидним і існування нанорозмірних кластерів, хоча прямого експериментального підтвердження методами, що були в наявності, нам отримати не вдалось.

Включення утворюють центри розсіяння та призводять до зниження оптичної прозорості і, як наслідок, спостерігається падіння світлового виходу у волокнах [144]. Через те, що Gd і Ce мають істотно більші іонні радіуси, їх концентрація призводить до розпушення гратки і, появи тріщин на периферії волокна. Таким чином, велика різниця іонних радіусів конкуруючих катіонів Lu^{3+}, Gd^{3+} і Ce^{3+} не дозволяє отримати методом мікро-витягування волокна повністю без тріщин. В основному, розтріскування, видимо, пов'язане з Gd, концентрація якого на 2 порядки більше, ніж Ce.

Водночас, монокристалічні колони, розділені тріщинами і включеннями між ними орієнтовані вздовж осі волокна, по суті, можуть бути використані в сцинтиляційних детекторах для візуалізації рентгенівського або γ-вимірювання з високою просторовою роздільною здатністю. Існують відомі приклади фазово-розділених волокон на основі CsI [284] і в системі Gd_2O_3–Al_2O_3 [285], а також в потрійній системі $LiF/CaF_2/LiBaF_3$ [286] утворені завдяки цілеспрямованому зміщенню складу розплаву від стехіометричного. В результаті стовпчаста структура сцинтилятору з вищим показником заломлення (наприклад, $GdAlO_3$ (GAP:Ce) знаходиться в матриці з меншим показником заломлення (Al_2O_3). Світло поширюється в таких колонах сцинтилятору завдяки повному відбиттю світла. У випадку волокон LGSO:Ce, вирощених методом мікровитягування, компартменти утворюються завдяки сегрегації Gd^{3+} на периферію волокна. Відбиття або розсіяння світла може відбуватись за рахунок непрозорості включень і тріщин між монокристалічними стовпцями. Розмір колонок повинен залежати від Gd, і, можливо, вмісту Ce, тому це питання оптимізації технології росту волокон.

4.3.5. Феноменологічний аналіз кореляції між відношенням об'ємів заміщуваних іонів $(R_A/R_B)^3$ і світловим виходом твердого розчину

Аналізуючи механізми утворення кластерів та їх прояви у фізичних властивостях змішаних кристалів (глави 4.3.1.–4.3.4), з практичною точки зору найголовнішим питанням є можливість передбачити явища кластеризації в твердому розчині на основі параметрів його компонентів. Іншими словами, як можна контролювати спорідненість заміщуваних атомів *AA*, *BB* або *AB* в системі твердого розчину $A_{1-x}B_xC$?

Фактори, що викликають кластеризацію, можна умовно поділити на хімічні і фізичні. Розглядаючи хімічні фактори, в кожному конкретному випадку маємо зважати на існування хімічних сполук між заміщуваними атомами. Серед систем змішаних сцинтиляторів, кластеризація більш імовірна в галогенідних сцинтиляторах із заміщенням по аніонам I^-/Br^-, I^-/Cl^-, Br^-/Cl^-, які у вільному вигляді формують двохатомні молекули I_2, Br_2, Cl_2. Хоча такі молекули існують тільки в газообразному стані, можна перебачити певну спорідненість між ними і у складі твердих діелектриків і, отже схильність до утворення кластерів *AA* або *BB*. Якщо існують хімічні сполуки між *A* та *B*, як, наприклад, $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$ в бінарній системі $Nb_2O_5-Ta_2O_5$, можна очікувати спорідненість типу AB.

Загалом для оцінки спорідненості типу *AB* необхідно зважати на енергію хімічного зв'язку між двома елементами (відносно гіпотетичного ковалентного зв'язку між ними), що є пропорційною до різниці їх електронегативностей згідно емпіричної формули Полінга (χ_A та χ_B – електронегативності елементів *A* і *B*, відповідно):

$$0.208 \cdot \Delta(A-B)1/2 = |\chi_A - \chi_B| \qquad (4.10)$$

Спорідненість Nb–Ta, оцінена в $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$, є низькою через подібні електронегативності 1.5 в Ta і 1.6 в Nb згідно шкали Полінгу [287]. Δ(Ta–Nb) складає близько 30 кДж/моль. При середній енергії ковалентного хімічного зв'язку у декілька сотень кДж/моль,

величиною $\Delta(\mathsf{Ta}-\mathsf{Nb})$ можна знехтувати. Серед розглянутих нами твердих розчинів найбільшу різницю електронегативності в 0.3 одиниці мають Zn і Mg (система $\mathsf{Zn}_{1-x}\mathsf{MgWO}_4$). Отже в більшості систем твердих розчинів відсутні хімічні фактори, що викликають спорідненість типу *AB*.

Важливою причиною кластеризації вбачається також розмірний фактор. Окрім селективного заміщення атомів в гратці, що викликане переважно іонними радіусами цих атомів, у випадку утворення великих об'ємних кластерів атомів одного сорту, деформації кристалічної гратки є незначними, коли розміри заміщуваних атомів є близькими, тобто іонні радіуси $R_A \simeq R_B$. В системах із занадто великою різницею іонних радіусів (згідно критерію Гольдшмідта це $R_A/R_B > 1.15$) зростає небезпека утворення блочної структури і руйнування монокристалу або, принаймні, утворення включень іншої фази або тріщин внаслідок механічних напружень, що негативно відображається на оптичній прозорості і сцинтиляційних параметрах. Ця оцінка є дуже приблизною і в кожному конкретному випадку має братись до уваги ізоморфна ємність кожного конкретного типу кристалічної гратки. Для збереження цілісності гратки і мінімізації механічних напружень в ній при $R_A \gg R_B$ розмір цих кластерів має бути обмежений і навколо формуватись шари або кластери, збагачені атомом B. Отже, фізичним фактором, що викликає спорідненість атомів *AA* і *BB* (див. главу 1.3) має бути їх відносний розмір R_A/R_B.

Для перевірки кореляції між співвідношенням іонних радіусів заміщуваних атомів і концентраційною залежністю світлового виходу в кристалах твердих розчинів, була побудована феноменологічна залежність відхилення світлового виходу від адитивних значень $(L_{експ}/L_{вег})_{макс}$ (по аналогії із процедурою використаною в підрозділі 4.2, див. рис. 4.16, 4.17) в залежності від відношення об'ємів, що займають заміщувані іони $(R_A/R_B)^3$ (рис. 4.30). Спостерігається очевидна тенденція до підвищення світлового виходу в твердому розчині із збільшенням різниці іонних радіусів при $(R_A/R_B)^3$від 1 до 1.5 (відповідає відношенню іонних радіусів від 1 до 1.15). При збільшенні $(R_A/R_B)^3$ вище 1.5 параметр $(L_{експ}/L_{вег})_{макс}$ має тенденцію

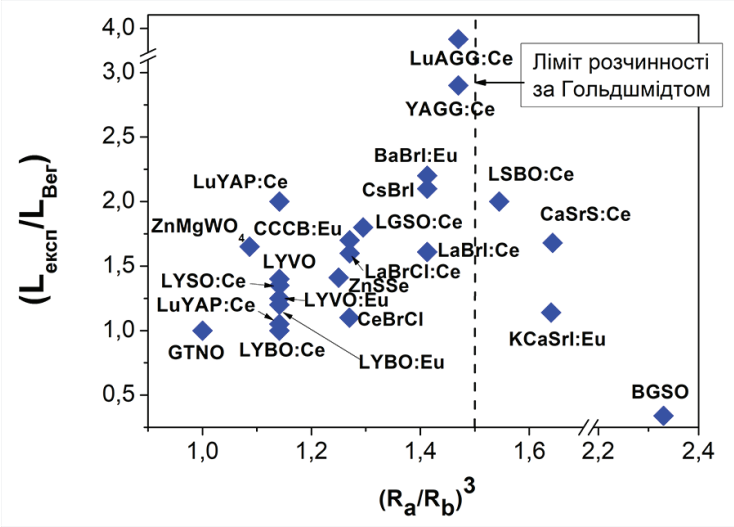


Рис. 4.30. Кореляція між максимальним відхиленням світлового виходу при кімнатній температурі від закону Вегарда від відношення об'ємів, що займають заміщувані атоми для наступних сполук: $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ (GTNO), $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Ce (LYBO:Ce), $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Eu^{3+} (LYBO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xVO_4$ (LYVO), $Lu_{1-x}Y_xVO_4$:Eu^{3+} (LYVO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xSiO_5$:Ce (LYSO:Ce), $Zn_{1-x}Mg_xWO_4$ (ZnMgWO), $CeBr_{3-x}Cl_x$ (CeBrCl), $LaBr_{3-x}Cl_x$:Ce (LaBrCl:Ce), $LaBr_{3-x}I_x$:Ce (LaBrI:Ce), $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce), $CsBr_{1-x}I_x$ (CsBrI), $BaBr_{2-x}I_x$:Eu^{2+} (BaBrI:Eu), $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$:Ce (LuYAP:Ce), $Y3(Al_{1-x}Ga_x)5O_{12}$:Ce (YAGG:Ce), $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (LuAGG:Ce), $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce (LSBO:Ce), $Ca_{1-x}Sr_xS$:Ce (CaSrS:Ce), $Bi_4(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{12}$ (BGSO), $K(Ca_{1-x}Sr_x)I_3$:Eu^{2+} (KCaSrI:Eu), $CsCaCl_{3-x}Br_x$:Eu^{2+} (CCCB:Eu) [88]

до зменшення. Максимум на цій залежності відповідає ліміту розчинності при $R_A/R_B = 1.15$ у відповідності із правилом Гольдшмідта, що свідчить про можливість ізоморфного заміщення атомів у кристалічній гратці при різниці іонних радіусів атомів до 15%. Ця емпірична залежність була винайдена на прикладі гратки типу перовскіту, але може бути орієнтиром і для інших типів кристалічної структури. Для випадку великої різниці між іонними радіусами, за нашими спостереженнями, системи є дуже неоднорідними із наявністю блочної структури і включень, що погіршує прозорість кристалів і негативно відображається на сцинтиляційних параметрах. Проте, можливо, в порошкоподібних зразках це не позначиться

негативно на реєстрованому світловому виході. Варто зазначити, що показана кореляція між $(L_{експ}/L_{вег})_{макс}$ та $(R_a/R_в)^3$ є чинною незалежно від типу заміщення (катіонне або аніонне), хімічної природи твердого розчину (оксиди, галогеніди), типу механізму люмінесценції (активаторна або власна), методу вирощування (Чохральського, Бріджмена, або інший).

Привертають увагу 2 явних відхилення від лінії тренду – кристали $ZnMgWO_4$ і LuYAP:Ce і системи зі структурою гранату – YAGG:Ce і LuAGG:Ce. В першому випадку може грати роль велика різниця в електронегативності Zn і Mg (0.3), що є найбільшою серед розглянутих атомних заміщень. Велика різниця в електронегативності (> 0.6 згідно критеріям Гольдшмідта) також призводить до поганої розчинності в цих системах, незважаючи на невелику різницю іонних радіусів. Для системи LuYAP:Ce існують різні дані щодо

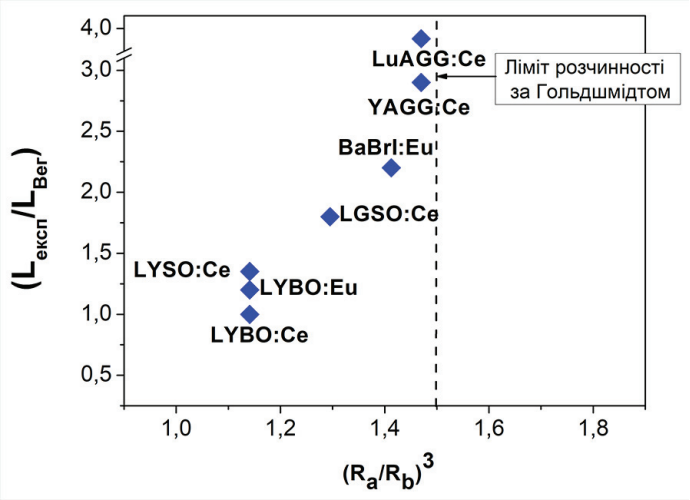


Рис. 4.31. Кореляція між максимальним відхиленням світлового виходу при кімнатній температурі від закону Вегарда в залежності від відношення об'ємів, що займають заміщувані атоми для наступних сполук із селективним заміщенням атомів у кристалічній гратці: $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Ce (LYBO:Ce), $Lu_{1-x}Y_xBO_3:Eu^{3+}$ (LYBO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xSiO_5$:Ce (LYSO:Ce), $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce), $BaBr_{2-x}I_x:Eu^{2+}$ (BaBrI:Eu), $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (YAGG:Ce), $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (LuAGG:Ce), $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce [88]

концентраційної залежності світлового виходу, що не погоджуються між собою, тому на діаграмі наведені обидві точки. Стосовно систем гранатів, дуже високі позитивні відхилення світлового виходу від адитивності, напевно, пов'язані також із комбінацією просторової нерівномірності розподілу із сильною просторовою модуляцією ΔE_g і зсувом енергетичних рівнів активатору і пасток в забороненій зони (див. підрозділ 4.2).

Таким чином, різниця іонних радіусів заміщуваних атомів в твердих розчинах є ключовим фактором, що викликає утворення одномірних або двомірних неоднорідностей при селективному заміщенні атомів в нееквівалентних кристалографічних позиціях, та/або утворення в кристалах об'ємних кластерів, збагачених одним із компонентів. Можна спробувати розділити внесок від одно- та двомірних, а також від об'ємних неоднорідностей, розглянувши окремо системи, де заміщувані іони посідають дві кристалографічні позиції. Для 8 змішаних кристалів кореляція між поліпшенням світлового виходу та $(R_A/R_B)^3$ є ще більш чітко вираженою (рис. 4.31).

4.4. Узагальнення даних щодо світлового виходу в кристалах твердих розчинів

Таким чином, для аналізу поведінки світлового виходу в системах змішаних сцинтиляторів, застосований феноменологічний аналіз основних факторів, що впливають на концентраційну залежність світлового виходу в кристалах твердих розчинів. В цій главі вперше систематизовано вплив цих факторів і вироблено критерії, за якими можна досягнути максимальний світловий вихід в них. До розгляду беруться 4 параметри змішаних систем:

1. Світловий вихід кристалу має залежати від кількості пасток носіїв заряду в ньому, іншими словами, розстехіометрії кристалу. В оксидних системах основним типом дефектів, як правило, є кисневі вакансії. Вони формуються при вирощуванні і відпалі кристалу в певній атмосфері. Зручним прикладом є кристали оксиортосилікатів, де наявність глибоких пасток, що формуються на кисневих вакансіях, зменшує світловий вихід на користь повільних

компонент люмінесценції (післясвітіння). Концентрацію кисневих вакансій можна оцінити за високотемпературними піками ТСЛ. Нами було показано, що в системі LGSO:Ce кількість кисневих вакансій залежить від тиску парів кисню над розплавом, що, в свою чергу, є функцією температури кристалізації. Отже, в загальному випадку, чим більшою є **різниця температур кристалізації компонентів змішаного кристалу**, тим більше має змінюватись кількість дефектів в змішаному кристалі. Проте не було знайдено очевидної кореляції між температурами плавлення і світловим виходом. Певно, в кожному конкретному випадку треба зважати на тиск на розплавом парів його компонентів.

2. Модифікація енергетичної структури в змішаному кристалі є більш суттєвою, коли ширини забороненої зони ΔE_g в його компонентах сильно розрізняються. Такий ефект був наглядно показаний в рідкісноземельних гранатах, де ширина заборонної зони в низці твердих розчинів змінюється на 1–1.6 еВ. Відповідно, сильно зсуваються енергетичні рівні активатору та пасток носіїв заряду в забороненій зоні, що впливає на умови транспорту носіїв на люмінесцентний центр. При формуванні кластерів в змішаних кристалах, збагачених одним із компонентів, велике ΔE_g викликає сильні модуляції країв зони провідності та валентної зони, що призводить до обмеження дифузії термалізованих носіїв заряду. Отже, важливим параметром, шо визначає концентраційну залежність світлового виходжу в змішаних кристалах є **різниця ширин забороненої зони компонентів твердого розчину** $\Delta \boldsymbol{E_g}$.

3. Електрон-фононна взаємодія посилюється, коли в фононному спектрі з'являються нові смуги із енергіями, що відрізняються від існуючих. Як було показано в літературному огляді, ефект зменшення довжини термалізації має проявлятись при сильній різниці енергій оптичних фононів в компонентах змішаного кристалу. Ці енергії мають залежати як від відстані між атомами, тобто відношення іонних радіусів заміщуваних атомів R_A/R_B, так і від відношення їх атомних ваг m_A/m_B. Тобто, має значення **відношення атомних ваг і іонних радіусів** заміщуваних атомів в твердому розчині.

4. Неоднорідність в кристалі теж залежатиме від **співвідношення іонних радіусів заміщуваних атомів**, а, якщо точніше, від їх об'єму. В твердих розчинах формуються одно- та двомірні неоднорідності завдяки селективному входженню атомів різного розміру до кристалографічних позицій, а також об'ємні кластери (домени) збагачені одним із заміщуваних атомів. Вказані неоднорідності викликають просторові модуляції енергетичної структури кристалів, що впливають на ефективність транспорту носіїв на люмінесцентний центр.

Проаналізувавши концентраційну залежність світлового виходу в залежності від температур плавлення компонентів (табл. 4.3), ΔE_g (рис. 4.17), а також $(R_A/R_B)^3$ (рис. 4.30, 4.31) в 21 змішаному кристалі, також була вивчена кореляція $(L_{експ}/L_{вег})_{макс}$ від m_A/m_B. Проте, незважаючи на велику різницю атомних мас, що в деяких системах сягає 4 разів, на діаграмі на рис. 4.32 відсутня будь-яка очевидна кореляція між цими двома параметрами. Можливо, внесок електрон-фононної взаємодії простіше оцінити по кореляції між світловим виходом і різницею енергій оптичних фононів, асоційованих із заміщуваними атомами.

Таким чином, на основі феноменологічного аналізу кореляції між концентраційною залежністю світлового виходу в змішаних системах і фізичними параметрами змішаних систем, можна сформулювати три основних ознаки систем, де можна очікувати істотне поліпшення світлового виходу:

1) Різниця іонних радіусів заміщуваних атомів має становити 7–15% (особливо перспективним інтервалом є 10–15%). Така різниця іонних радіусів забезпечує формування просторових неоднорідностей розподілу заміщуваних атомів із розмірами неоднорідностей, що сягають радіусу сфери Онзагера (в розглянутих системах вона складає 5–10 нм), що підвищує внесок генетичної рекомбінації носіїв заряду і сцинтиляційну ефективність;

2) Велика різниця ширин забороненої зони ΔE_g компонентів твердого розчину. Взагалі, зменшуючи E_g, можна збільшити кількість електрон-діркових пар, що формуються в сцинтиляторі на оди-

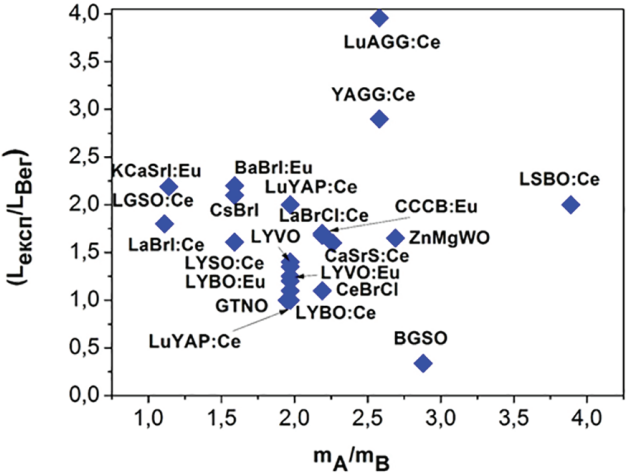


Рис. 4.32. Кореляція між максимальним відхиленням світлового виходу при кімнатній температурі від закону Вегарда від різницею атомних ваг заміщуваних атомів для наступних сполук: $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ (GTNO), $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Ce (LYBO:Ce), $Lu_{1-x}Y_xBO_3$:Eu^{3+} (LYBO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xVO_3$:Eu (LYVO:Eu), $Lu_{1-x}Y_xVO_4$ (LYVO),$Lu_{1-x}Y_xSiO_5$:Ce (LYSO:Ce), $Zn_{1-x}Mg_xWO_4$ (ZnMgWO), $CeBr_{3-x}Cl_x$ (CeBrCl), $LaBr_{3-x}Cl_x$:Ce (LaBrCl:Ce), $LaBr_{3-x}I_x$:Ce (LaBrI:Ce), $Lu_{2-2x}Gd_{2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce), $CsBr_{1-x}I_x$ (CsBrI), $BaBr_{2-x}I_x$:Eu^{2+} (BaBrI:Eu), $Lu_{1-x}Y_\xi AlO_3$:Ce (LuYAP:Ce), $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (YAGG:Ce), $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce (LuAGG:Ce), $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce, $Ca_{1-x}Sr_xS$:Ce (CaSrS:Ce), $Bi_4(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{12}$ (BGSO), $K(Ca_{1-x}Sr_x)I_3$:Eu^{2+}, $CsCaCl_{3-x}Br_x$:Eu (CCCB:Eu) [88]

ницю поглиненої енергії (див. формулу 1.1). Але в усіх розглянутих змішаних системах $\Delta E_g/E_g$ не перевищує 20%, отже не може викликати зміни світлового виходу до 4 разів, що спостерігаються в досліджених системах. Механізм впливу ΔE_g на концентраційну залежність світлового виходу в твердому розчині, очевидно, є іншим. По-перше, в умовах великого ΔE_g є змога керувати в широкому інтервалі позиціями енергетичних рівнів активатора і пасток в забороненій зоні кристалу шляхом заміщення матричних атомів. По-друге, згідно з гіпотезою про варіювання ΔE_g на просторових неоднорідностях в кристалі, амплітуда стрибків кристалічного потенціалу на межах цих неоднорідностей буде вищою. Це зменшує відстань

розльоту генетичних електронів і дірок і знижує вірогідність стохастичної рекомбінації в сцинтиляторі. Ознакою системи, де можна ефективно впливати на енергетичну структуру твердого розчину, є сильне кристалічне поле, силу якого можна оцінити по величині розщеплення рівнів активатора. Наприклад, згідно [260, 261] енергія розщеплення рівнів $5d$ Ce^{3+} складає 27000 см$^{-1}$ в $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, 20700 см$^{-1}$ в Lu_2SiO_5:Ce, $>$18500 см$^{-1}$ в $LuBO_3$:Ce (структура ватеріту), 12700 см$^{-1}$ в $YAlO_3$:Ce.

3) Можливо, позитивною ознакою є велика різниця в електронегативності, але на основі доступних даних неможливо однозначно оцінити вплив цього фактору. Прикладом такої системи є $Zn_{1-x}Mg_xWO_4$, в якій різниця електронегативностей Zn і Mg дорівнює 0.3 і система має погану розчинність у відповідності із правилами Гольдшмідта, незважаючи на невелику різницю іонних радіусів 2.8%.

На основі цих висновків можна вибрати найбільш перспективні пари іонів для можливого ізовалентного заміщення (деякі з них вже використовуються в сцинтиляторах) (табл. 4.7). Згідно величини R_A/R_B, пари катіонів або аніонів можна розподілити на 3 групи. Перша колонка містить пари атомів з різницею іонних радіусів до 5%. Згідно діаграми на рис. 4.30, світловий вихід в них слабко відрізняються від закону Вегарда.

В середній колонці представлені пари, де R_a/R_b знаходиться в оптимальному інтервалі 5–15%. В цих системах параметр $(L_{експ}/L_{вег})_{макс}$ сягає 4. Заміщення деяких із цих атомних пар вже використовується в інженерії ефективних сцинтиляційних кристалів (Br^-/Cl^-, Br^-/I^-, Ba^{2+}/Sr^{2+}, Al^{3+}/Ga^{3+}). Разом із цим недостатньо вивченими є системи із заміщенням S^{2-}/Se^{2-}, Lu^{3+}/Gd^{3+}, La^{3+}/Y^{3+}, Rb^+/Cs^+, K^+/Rb^+). Для таких різниць іонних радіусів бажано мати кристалічні структури із великою ізоморфною ємністю, такі як рідкісноземельні гранати. Наприклад, кристали гранатів із заміщенням Al–Ga (різниця радіусів заміщуваних катіонів – 13.7%) успішно вирощуються в теперішній час діаметром до 2–3 дюймів [288]. Але при подібній різниці радіусів заміщуваних атомів, кристали є схильними до розтріскування (тут варто згадати LGSO:Ce [167] і змішані кристали лужноземельних галогенідів [82].

Таблиця 4.7. Різниця іонних радіусів в деяких атомних парах згідно [112]

0–5%		5–15%		>15%	
Іонна пара	R_A/R_B, %	Іонна пара	R_A/R_B, %	Іонна пара	R_A/R_B, %
Ta^{5+}/Nb^{5+}	0	Cd^{2+}/Hg^{2+}	7.4	Lu^{3+}/Sc^{3+}	15.6
Hf^{4+}/Zr^{4+}	1.4	S^{2-}/Se^{2-}	7.6	Ca^{2+}/Sr^{2+}	18.0
Mo^{6+}/W^{6+}	1.6	Br^{-}/Cl^{-}	8.3	V^{5+}/Nb^{5+}	18.5
Zn^{2+}/Mg^{2+}	2.8	Lu^{3+}/Gd^{3+}	9.0	Ti^{4+}/Zr^{4+}	19.0
Gd^{3+}/Y^{3+}	4.2	Rb^{+}/Cs^{+}	9.9	La^{3+}/Lu^{3+}	19.8
Y^{3+}/Lu^{3+}	4.5	La^{3+}/Gd^{3+}	10.0	Zn^{2+}/Cd^{2+}	28.3
		K^{+}/Rb^{+}	11.0	Ga^{3+}/In^{3+}	29.0
		La^{3+}/Y^{3+}	11.5	Sn^{4+}/Ge^{4+}	30.1
		Se^{2-}/Te^{2-}	11.6	Si^{4+}/Ge^{4+}	32.5
		Br^{-}/I^{-}	12.2	F^{-}/Cl^{-}	36.1
		Al^{3+}/Ga^{3+}	13.7		
		Ba^{2+}/Sr^{2+}	14.4		

Нарешті, у правій колонці наведені атомні пари із поганою розчинністю із різницею іонних радіусів заміщуваних атомів більше 15%, згідно правилам Гольдшмідта. В більшості випадків ці змішані кристали неможливо або дуже складно виробляти з високою якістю, хоча відомим виключенням є система BGSO, для якої були успішно отримані великогабаритні кристали. Проте такі системи можуть бути придатними для синтезу полікристалічної кераміки або порошкоподібних зразків.

ГЛАВА 5

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ

5.1. Кристали LGSO:Ce *і* LYSO:Ce *для експериментів фізики високих енергій*

Необхідність оптимізації властивостей даних кристалів пов'язана із підвищенням вимог до світлового виходу та швидкодії сцинтиляторів, необхідних для реалізації проектів з пошуку процесів конверсії мюонів в електрони (експерименти $\mu 2e$ в *Fermilab* (США) [289] і COMET в КЕК (Японія) [290]. Для тестування придатності сцинтиляторів у майбутніх експериментах фізики високих енергій (ILC, LHCb и др.) були вибрані кристали LGSO:Ce і LYSO:Ce, що є одними з найбільш перспективних класів сцинтиляторів із високою щільністю та ефективним атомним номером, хімічно стабільними та негігроскопічимиі, що мають швидке загасання люмінесценції та високу температурну стабільність і радіаційну стійкість. Дані матеріали потенційно здатні задовольнити вимоги проекту $\mu 2e$, а саме енергетичне розділення 2% на енергії 105 МеВ і час загасання < 100 нс, просторове розділення $\sigma_{r,z} = 1$ см, часове розділення ≈ 1 нс [289].

Для виконання даної мети в ІСМА НАН України були виготовлені великогабаритні кристали і сцинтиляційні елементи. Для цього треба було оптимізувати катіонний склад кристалів з точки зору отримання оптимальних сцинтиляційних параметрів і мінімаль-

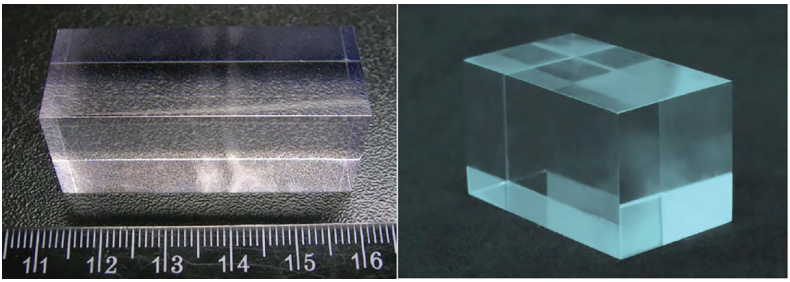


Рис. 5.1. Сцинтиляційні елементи LGSO:Ce 20×20×50 мм (ліворуч) і LYSO:Ce 30×30×50 мм (праворуч) виготовлений ІСМА НАН України для тестування придатності кристалу для експериментів мюон-електронної конверсії в експериментах фізики високих енергій

ного розтріскування кристалів, провести випробування отриманих кристалів. Для розробки були обрані кристали наступного складу: LYSO:Ce (10% Y по відношенню до Lu), LGSO:Ce (10% Gd по відношенню до Lu). Концентрація активатору складала 0.2 ат.% по відношенню до лантаноїдів. Методом Чохральського були вирощені великогабаритні кристали LGSO:Ce і LYSO:Ce діаметром до 48 мм і довжиною циліндричної частини до 150 мм. Із кристалів були виготовлені зразки 10×10×1 мм^3 для оптичних і 10×10×2 мм^3 для сцинтиляційних вимірювань. Також були виготовлені великогабаритні елементи (рис. 5.1) для тестування.

Спектри пропускання вирощених кристалів у порівнянні з комерційно доступними кристалами LSO:Ce (*Siemens*, США) і LYSO:Ce (*CPI*, США) представлені на рис. 5.2. В діапазоні 200–350 нм у всіх досліджених кристалів спостерігались смуги, що відповідають переходам $4f$–$5d$ в іонах Ce^{3+}. Край смуги прозорості у всіх кристалів знаходиться близько 375 нм, в LSO:Ce і LGSO:Ce край зсунутий до короткохвильової області на ~5 нм відносно LYSO:Ce. Для кристалів LYSO:Ce, вирощених в ІСМА і CPI, довжина хвилі краю прозорості не відрізняються. В оптичному діапазоні пропускання LGSO:Ce складає 76–82%, що дещо менше, ніж в інших кристалах. Причиною цього є наявність центрів розсіяння світла в LGSO:Ce. Пропускання кристалу LYSO:Ce, вирощеного в ІСМА, на 1.5–2.5% краще, ніж у аналога, виготовленого в CPI.

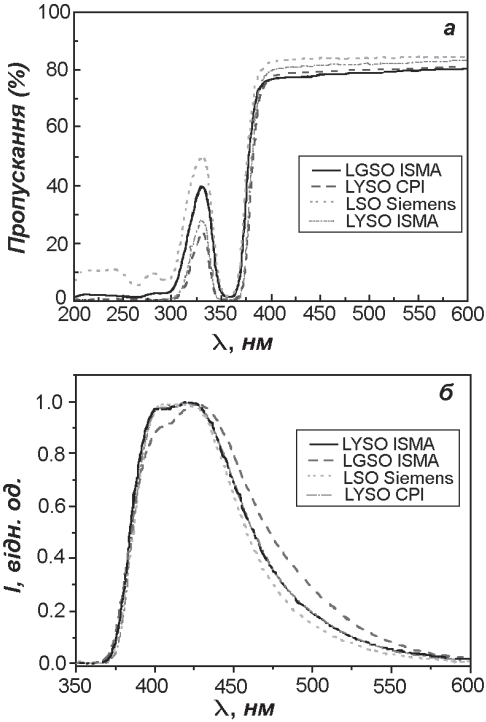


Рис. 5.2. Спектри пропускання зразків товщиною 1 мм (*а*) і спектри люмінесценції при рентгенівському збудженні (*б*) [291]

Спектри люмінесценції кристалів при рентгенівському збудженні (рис. 5.2) складаються з двох максимумів на 405 і 422 нм, що відповідають випромінювальним переходам $5d-4f_{1,2}$ в іонах Ce^{3+}. Спектри LSO:Ce і LYSO:Ce дуже схожі, і єдиною різницею є більш інтенсивне довгохвильове плече в спектрах LYSO:Ce, що викликане більш інтенсивним перепоглинанням короткохвильового краю спектру LYSO:Ce та/або перерозподілом іонів активатора між позиціями в кристалічній гратці. Для LGSO:Ce інтенсивність піку ще сильніше перерозподіляється на користь смуги 422 нм.

Сцинтиляційний вихід та енергетичне розділення визначались при збудженні γ-випромінюванням джерела ^{137}Cs з енергію 662 КеВ на установці на основі ФЕП R1307, із часом інтегрування 2 мкс. Для визначення світлового виходу методом Монте-Карло моделювались коефіцієнти світлозбирання τ для випадків вимірювань без і

Таблиця 5.1. Параметри для оцінки абсолютного світлового виходу (ОК – оптичний контакт)

Сцинтилятор	Номер	λ_{max}, нм	Без ОК	з ОК	КФЕП R1307
BGO	7	490	0.476	0.700	0.591
LSO	“Siemens”	420	0.476	0.700	0.920
LYSO	4-12	420	0.476	0.700	0.903
LGSO	7-12	430	0.476	0.700	0.872

з оптичним контактом і коефіцієнти узгодження спектра люмінесценції кристалу та діапазону чутливості ФЕП (табл. 5.1). Амплітудні спектри наведені на рис. 5.3. Результати для випадків без і з оптичним контактом якісно однакові. Амплітудний пік LSO:Ce знаходиться праворуч від піків LYSO:Ce і LGSO:Ce на ~100 каналів. В абсолютних величинах світловий вихід LSO:Ce на 2000–3000 фот/МеВ

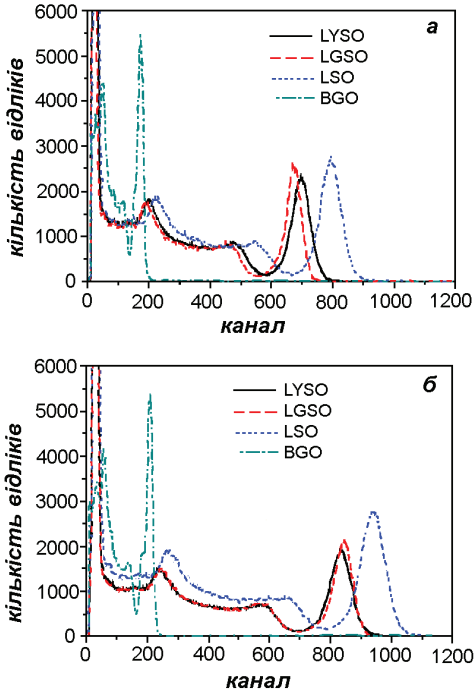


Рис. 5.3. Амплітудні спектри зразків10×10×2 мм при збудженні 662 кеВ без оптичного контакту (*а*) і з оптичним контактом (*б*) [291]

більший (табл. 5.1). Піки для LYSO:Ce та LGSO:Ce практично ідентичні, проте світловий вихід LGSO:Ce при вимірюваннях із оптичним контактом вищий на 1300 фот/МеВ за рахунок гіршого узгодження смуги люмінесценції із діапазоном чутливості *ФЕП*–$K_{ФЕП}$=0.903 проти 0.872 (див. табл. 5.1). Таким чином, при використанні інших фотодетекторів, наприклад, кремнієвих ФЕП, технічний світловий вихід зразків LGSO:Ce має бути вищий, ніж в LYSO:Ce а, можливо, і в LSO:Ce. Найкраще енергетичне розділення на 662 кеВ отримане в LGSO:Ce і складає 8.4% з оптичним контактом і 7.9% без оптичного контакту. В LYSO:Ce і LSO:Ce розділення помітно гірше і складає від 9.6 до 10.3%.

З метою тестування кристалів в широкому діапазоні енергій збудження, вимірювання проводились на великогабаритному елементі розмірами LGSO:Ce 20×20×50 мм^3 (див. рис. 5.1). При вимірюваннях амплітудного спектру великогабаритних зразків дуже істотним є внесок власної радіоактивності кристала за рахунок ізотопу^{176}Lu (рис. 5.4). Внесок власної радіоактивності (крива *1*) склав 5650 відліків на секунду, або 53.9% від результуючого піку (крива *2*, 10480 відліків на секунду).

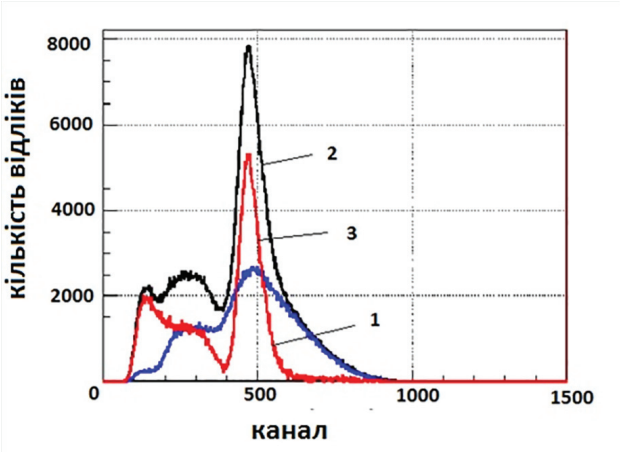


Рис. 5.4. Амплітудні спектри LGSO:Ce (пояснення в тексті) [291]

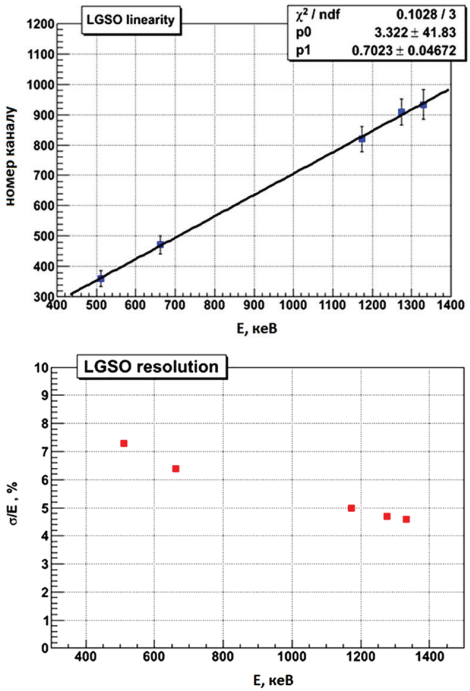


Рис. 5.5. Залежності сцинтиляційного виходу та енергетичного розділення σ/E від енергії γ-збудження [291]

Величина енергетичного розділення σ/E визначалась кривою *3*, яка є різницею результуючого спектру та спектру власної радіоактивності і склала 6.38%. У перерахунку у напівширину піку на напіввисоті R згідно формули 5.1 отримуємо енергетичне розділення 15.07%. LGSO:Ce продемонстрував гарну лінійність сцинтиляційного відгуку від енергії збудження в діапазоні 400–1400 кеВ. Енергетичне розділення σ/E покращується із збільшенням енергії і сягає 4.6% при $\sim$1300 кеВ.

$$R = \Delta E/E = 2.36 \cdot \sigma/E \tag{5.1}$$

Криві загасання LGSO:Ce були виміряні при збуджені ^{22}Na в часових воротах від 40 до 500 нс (рис. 5.6). Час загасання швидкої компоненти склав 44.7 нс, що узгоджується із часом загасання оксиортосилікатів, активованих Ce^{3+}.

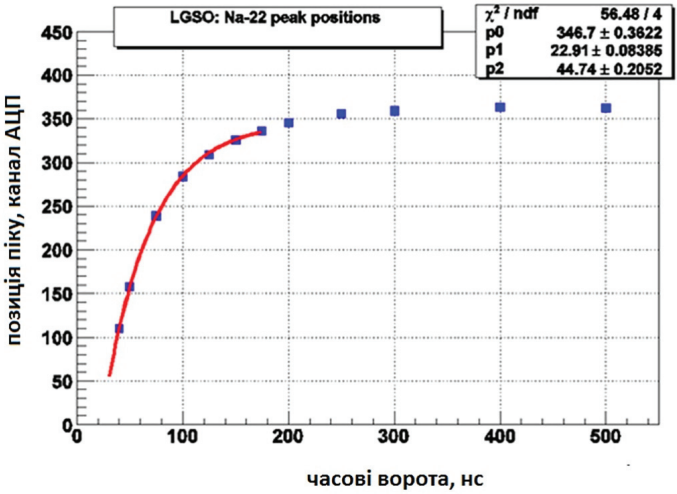


Рис. 5.6. Позиція піку Na-22 в залежності від величини часових воріт [291]

Таким чином, нами були виготовлені великогабаритні монокристали LGSO:Ce діаметром до 45 і довжиною до 150 мм без тріщин. Показана їх перспективність для застосувань в експериментах фізики високих енергій з пошуку конверсії мюонів в електрони.

5.2. Кристали GAGG:Ce *для геологічної розвідки*

Останнім часом ефективність пошуку мінералів знизилась через те, що пошук нових родовищ вимагає більш глибокого буріння скрізь тверді породи. Поліпшення ефективності пошуку таких глибокозалягаючих покладів вимагає прогресу в техніці для буріння, зокрема, створення технологічної платформи для «прогнозуючого буріння» – того, що одночасно із бурінням систематично складає карту покладів мінералів у навколишній земній корі, що є основою для геофізичних та геохімічних досліджень покладів корисних копалин.

Технологічна платформа для прогнозуючого буріння має включати дешеві методи буріння твердих порід. Це може бути забезпечене технологією безперервного буріння. Ключовими перевагами безперервного буріння є висока швидкість проникнення через тверді

породи, висока надійність, та безперервний підйом відпрацьованої породи на поверхню [292]. Щодо сцинтиляторів для реєстрації γ-випромінювання для зондів для пошуку мінералів, замовником були сформульовані наступні вимоги:

а) Дуже важливим є високе енергетичне розділення фотопіку та високий ефективний атомний номер і щільність матеріалу для його розрізнення від спектру комптонівського розсіювання, та велике співвідношення сигнал/шум (низьке післясвітіння);

б) Низька власна радіоактивність для вирізнення фонової радіоактивності породи. Гамма-фон не має перевищували якнайбільше 1000 відліків/с, і в оптимальному випадку не має перевищувати 10–100 відліків/с. Таким чином, швидке загасання сцинтилятору є менш важливим в порівнянні з фоновими характеристиками;

в) спектральний діапазон люмінесценції є важливим, але не визначальним фактором;

г) Гарна температурна стабільність сцинтиляційних характеристик. Температура у вузькій свердловині (діаметр < 75 мм) рідко перевищує 70°C і зазвичай складає 25–45°C завдяки швидкій циркуляції свердлильної рідини (крім цього, глибина таких свердловин рідко перевищує 2 км).

д) Важливою є простота під'єднання сцинтилятору до фотоприймача. Допускається використання шифтеру або концентратора світла. Бажаний спектральний діапазон люмінесценції – у зелено-червоному діапазоні, але діапазон 350–450 нм теж є прийнятним. Високий світловий вихід є важливим при використання шифтерів люмінесценції;

е) Бажаною, але не обов'язковою умовою є негігроскопічність і механічна стійкість;

є) Простір під кристалічний детектор обмежений 40 мм, але, зважаючи на необхідність наявності захисного корпусу, діаметр кристалу не має перевищувати 35 мм. Довжина кристалу має бути менше 100 мм, але для кращої однорідності має бути обмежена 50 мм для кращого енергетичного розділення фотопіку γ-випромінювання. При виборі сцинтилятору для даного застосування нами розглядались наступні кристали (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Перспективні сцинтилятори для прогнозуючого буріння (жирним шрифтом виділені кристали, що були вибрані для експериментів)

Кристал	Щільність, г/см^3	Світловий вихід, фот/МеВ	Енергетичне розділення на 662 кеВ, %	Час загасання при γ-збудженні	Примітки
1	2	3	4	5	6
Gd_2SiO_5 (GSO) $Gd_{2-x}Y_xSiO_5$ (GSO)	6.7 6.5	8–11000	9–11	50	Схильність до розтріскування
Lu_2SiO_5 (LSO) Ce^{3+}	7.4	30000	7.3–9.7	40	Власний фон
Y_2SiO_5 (YSO) Ce^{3+}	4.4	30000	15	60	Погана температурна стабільність
$Lu_2Si_2O_7$:Ce^{3+} (LPS)	6.2	26000	9.5	38	Власний фон
$Gd_2Si_2O_7$:Ce^{3+} (GPS)	5.5	35–39000	5–10	42	Схильність до розтріскування
$Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} (YAG:Ce)	4.55	24000	7.3	85 + повіл.	
$Y_3Al_5O_{12}$:Pr^{3+} (YAG:Pr)	4.55	16000		14	Максимум люм. на 320 нм
$Gd_3(AlGa)_5O_{12}$:Ce^{3+} (GAGG:Ce)	**6.6**	**45–60000**	**7**	**220**	
$Lu_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} (LuAG)	6.7	12500	НД	44	Власний фон
$YAlO_3$:Ce^{3+} (YAP:Ce)	**5.35**	**21000**	**6.7**	**27**	

продовження таблиці 5.2.

1	2	3	4	5	6
$YAlO_3:Pr^{3+}$ (YAP:Pr)	5.35	13000		13	Максимум люм. на 270нм
$LuAlO_3:Ce^{3+}$ (LuAP:Ce)	8.34	11000	14	16 + повіл.	Фон, складність отримання
$CdWO_4$	**7.9**	**14000–27000**	**8–9**	**13000**	
$ZnWO_4$	7.85	∼50% of CWO	8–11	21–28000	Схильність до розтріскування
$SrI_2:Eu^{2+}$	**4.6**	**100000**	**3-5**	**1200**	**Гігроскопічність**
$LaBr_3:Ce^{3+}$	5.1	70000	3	30	Гігроскопічність

Таблиця 5.3. Параметри виготовлених детекторів ∅25×35 мм

Сцинтилятор	Світловий вихід (%) відносно 25×25 мм NaI:Tl	Енергетичне розділення, %
$YAlO_3$:Ce	27	Не вирізнено
$CdWO_4$*	120	18.1
GAGG:Ce	95	11.4
SrI_2:Eu	150	6.5

На основі аналізу даної таблиці для подальших тестів були обрані наступні сцинтилятори: GAGG:Ce, YAP:Ce, SrI_2:Eu, $CdWO_4$. При цьому останній з них є стандартним сцинтилятором для геологічної розвідки, щодо інших сцинтиляторів, не було інформації про їх використання в цій галузі. Із названих кристалів були виготовлені детектори діаметром 25 мм і висотою 35 мм з одним полірованим торцем, що запечатані в алюмінієвий контейнер із захисним склом. Результати тестів представлені в таблиці 5.3. Світловий вихід та енергетичне розділення вимірювались в наступних умовах: ФЕП Hamamatsu R1307, джерело γ-опромінення – ^{137}Cs, 662 КеВ, розміщення джерела – 5 см над центром детектора, час інтегрування – 8 мкс.

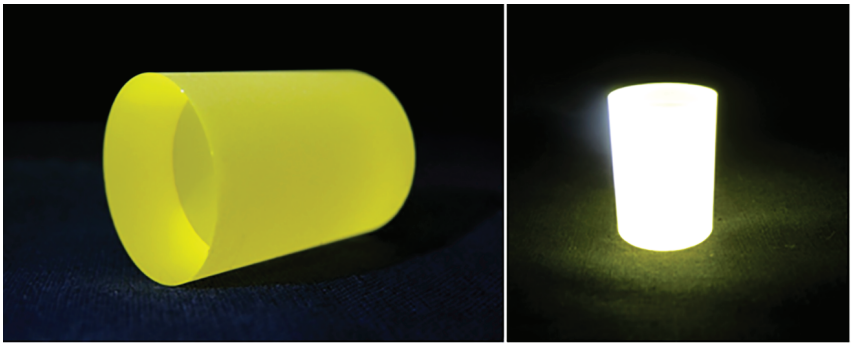


Рис. 5.7. Ліворуч – зовнішній вигляд елементу GAGG:Ce ∅35×50 мм виготовленого із вирощеного кристалу; праворуч – той самий елемент при опроміненні УФ-лампою

* детектор $CdWO_4$ був виготовлений в ІСМА під керівництвом Тупіциної І.А.

Таблиця 5.4. Сцинтиляційні параметри великогабаритних детекторів GAGG:Ce

Детектор	Розмір, мм	Зразок	Відносний світловий вихід		Енергетичне розділення (R), % на 662 кеВ
			Номер каналу	СВ відносно CWO, %	
CWO-еталон	∅40×25	3	435	100.0	9.5
GAGG(Ce)	∅36×50	1	250.5	56.4	12.8
GAGG(Ce)	∅36×50	2	266.5	60.0	13.1
GAGG(Ce)	∅36×50	3	371	83.6	13.1

Незважаючи на найвищий світловий вихід та найкраще енергетичне розділення кристалу SrI_2:Eu, замовником для подальших тестів був вибраний більш щільний та негігроскопічний кристал GAGG:Ce. Для виконання експортних поставок із вирощених кристалів були виготовлені елементи розмірами ∅35×50 мм і ∅25×35 мм (рис. 5.7). Результати тестування детекторів за аналогічною процедурою представлені в табл. 5.4 і на рис. 5.8. Енергетичне розділення близько 13% на енергії 662 кеВ відповідало вимогам замовника.

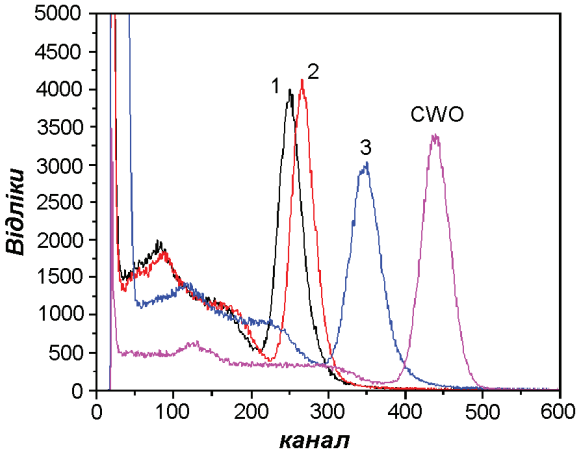


Рис. 5.8. Амплітудні спектри зразків GAGG:Ce діаметром 36 мм та висотою 50 мм (номери зразків відповідають таблиці 5.5)

Таким чином, були виготовлені великогабаритні монокристали та сцинтиляційні елементи GAGG:Ce для робіт з геологічної розвідки покладів мінералів. Показана їх відповідність вимогам споживача – світловий вихід до 47000 фот/МеВ, енергетичне розділення 11–13% (для елементів ∅35×50 мм), висока щільність (6.6 г/см^3). Здійснені експортні поставки елементів на основі GAGG:Ce.

5.3. Підкладки GAGG:Ce, LYSO:Ce *для тонкоплівкових детекторів з високим просторовим розділенням*

Протягом останніх років спостерігається досить швидкий розвиток мікротомографічної техніки із використанням як традиційних джерел рентгенівських квантів, так і синхротронного випромінювання у рентгенівському діапазоні. Галузями застосування такої мікротомографії з роздільною здатністю у мікронному діапазоні є неруйнівний контроль досліджуваних об'єктів у промисловості та різних галузях науки, зокрема у матеріалознавстві, медицині, біології, палеонтології, тощо. Складовою частиною детектора для мікротомографії є сцинтиляційний екран у формі тонкого кристалу чи монокристалічної плівки з товщиною у мікронному діапазоні. На даний час вже створені сцинтиляційні екрани на основі тонких монокристалів гранатів YAG:Ce та LuAG:Ce, та екрани на основі отриманих методом рідиннофазової епітаксії (РФЕ) монокристалічних плівок гранатів LuAG:Eu і GGG:Tb, а також екрани на основі плівок Lu_2SiO_5:Tb (LSO:Tb) та Lu_2SiO_5:Tb,Ce (LSO:Tb,Ce), що випромінюють у видимій області спектру.

Разом з тим, подальший розвиток такої мікротомографічної техніки, зокрема, створення детекторів з розділенням у субмікронному діапазоні, нагально вимагає розроблення нових типів сцинтиляційних екранів з суттєво більшою поглинаючою здатністю до рентгенівських квантів, яка пропорційна до $\rho Z_{еф}^4$, де ρ і $Z_{еф}$ відповідно є густиною та ефективним атомним номером матеріалу сцинтилятору. Матриці змішаних гранатів та ортосилікатів GAGG, LYSO і LGSO мають суттєво більшу густину (6.7–7.4 г/см^3) та ефективний атомний номер (61–65) порівняно з гранатами YAG і GGG, які зараз застосовуються для виготовлення сцинтиляційних екранів

у формі МП методом РФЕ. Саме тому змішані гранати та силікати є також дуже перспективними матеріалами для розроблення нових типів сцинтиляційних екранів на основі МП цих сполук для створення томографічних детекторів із просторовим розділенням роздільною у субмікронному діапазоні [293].

Нещодавно була запропонована нова концепція детектору для мікротомографії [293]. Вона основана на складному сцинтиляторі, що складається із декількох шарів, для роздільної реєстрації оптичного сигналу від кожної сцинтиляційного шару із подальшим накладенням зображень від різних частин складного сцинтилятору. В мультишаровому плівковому сцинтиляторі можна значно покращити контраст та просторове розділення картинок навіть в субмікронному діапазоні. Така нова концепція також вимагає створення різних типів важких та ефективних тонкоплівкових сцинтиляторів, що можуть осаджуватись на люмінесціюючі та нелюмінесціюючі підкладки.

Метод рідиннофазової епітаксії (РФЕ) дозволяє створити принципово нові типи гібридні сцинтилятори у формі багатошарових монокристалічних епітаксійних структур, що містять один чи два сцинтилятори у формі монокристалічних плівок, вирощених методом РФЕ на підкладках, виготовлених з монокристалів сцинтиляторів на основі вибраних типів окисних сполук [294]. Переваги екранів на основі ГС порівняно з відомими одношаровими аналогами полягають у суттєво кращому просторовому розділенні та контрасті зображень, які формуються шляхом змішування оптичних сигналів *від кожної складової ГС, що випромінюють у різних областях спектру*. Такого типу гібридні екрани будуть володіти суттєво вищою здатністю до поглинання рентгенівських квантів за рахунок збільшення загальної товщини сцинтилятору, а також за рахунок своєрідної інженерії характеристичного *K*-краю поглинання рентгенівських квантів у твердих розчинах гранатів та ортосилікатів, що містять іони Lu, Gd та Y.

Для кристалізації якісних плівок на підкладці методом рідиннофазової епітаксії, невідповідність параметрів гратки підкладки та плівки не має перевищувати певної величини, зокрема для гранатів

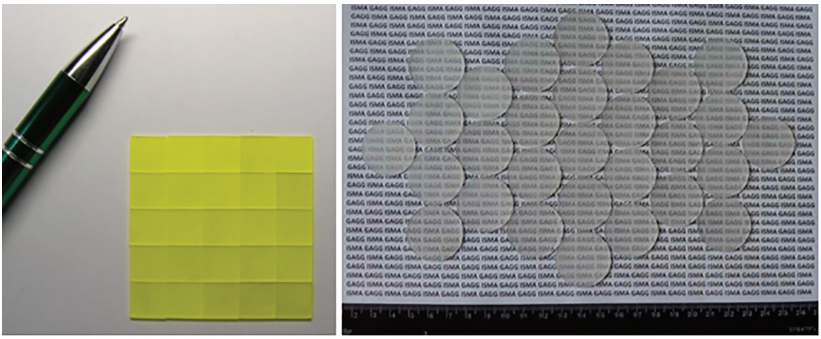


Рис. 5.9. Підкладки GAGG:Ce розмірами 10×10×1 мм (ліворуч) і GAGG:Ce ∅30×1 мм (праворуч)

із достатньо високою ізоморфною ємністю гратки ця невідповідність може сягати приблизно 1%. З цієї причини стандартні підкладки YAG або LuAG не є придатними для виготовлення якісних плівок мультикомпонентних Al/Ga заміщених гранатів через надто малі параметри гратки. З цією метою нами були виготовлені підкладки $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (GAGG) та $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce (GAGG:Ce) при $x=2.5-3$ (рис. 5.9).

Завдяки більшій постійній гратки в $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ (GAGG) 12.228 Å в порівнянні з $a=10.008$ Å в YAG, плівки* складу $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}$:Ce вирощувались на підкладках GAGG. Плівки гарної оптичної якості $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}$:Ce з $x=1.5, 1.0$ і 0 та в діапазоні $1.5 \div 3.0$ були успішно кристалізовані на підкладки GAGG з орієнтацією (100).

Для визначення структурної якості плівок різного складу використовували рентгеноструктурні вимірювання (спектрометр ДРОН 4, рентгенівське джерело $Cu_{K\alpha}$) (рис. 5.10). На основі даних рентгеноструктурного аналізу плівок $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}$:Ce при $x=1.5 \div 0$ і $y=1.5 \div 3.0$ були визначені сталі гратки різних кристалів різного складу і оцінена розбіжність між параметрами гратки плівок і підкладок GAGG $m=(a_{SCF}-a_{sub})/a_{sub}\cdot 100\%$ (табл. 5.6). Сталі гратки змінювались від 12.139 Å в $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce

* Плівки вирощувались в ЛНУ ім. І. Франка (Львів) та в університеті Казимира Великого в м. Бидгощ (Польща) під керівництвом д.ф.-м.н. Ю.В. Зоренка та д.ф.-м.н. В.І. Горбенка

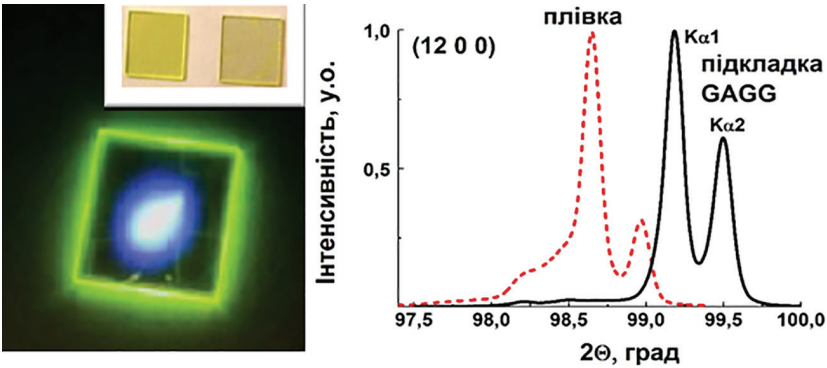


Рис. 5.10. Ліворуч: люмінесценція плівки $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce (BaO) під збудженні лазерним опроміненням із довжиною хвилі 350 нм; на вставці – підкладки $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ (GAGG) із осадженими на них плівками $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce і $Gd_3Al_{2.35}Ga_{2.65}O_{12}$:Ce; праворуч: рентгенограма площин (1200) плівок $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce і $Gd_3Al_{2.75}$ $Ga_{2.25}O_{12}$:Ce, вирощених на підкладку. Різниця параметрів гратки складає відповідно 0.73% та –0.3% [295]

до 12.235 Å в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce і значення m зменшилось від –0.73% в $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce до 0.15% в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce.

Сцинтиляційні параметри плівок $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}$:Ce різного складу вирощених на підкладках GAGG при збудженні α-частинками Pu^{239} (5.15 МеВ) та виміряні при часі інтегрування 12 мкс показані в табл. 5.6 та рис. 5.11. Оптимізація катіонного складу плівки дозволила збільшити світловий вихід в 3.5 рази відносно еталону YAG:Ce. Це – найвищій світловий вихід отриманий в плівкових сцинтиляторах на основі гранатів [295, 296].

Цей результат отриманий завдяки оптимізації катіонного складу плівки и кристалу, що дозволяє контролювати розміщення енергетичних рівнів активаторів та пасток у забороненій зоні кристалу. При цьому енергетичне розділення плівок (*R*) of $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce і $Gd_3Al_{2.75-2.35}Ga_{2.25-2.65}O_{12}$:Ce є подібним до високоякісних кристалів $Gd_3Al_{2.5-2}Ga_{2.5-3}O_{12}$:Ce (рис. 5.11).

Також, за подібною процедурою, на підкладки GAGG кристалізувались плівки гранату $Lu_{3-x}Tb_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$ на підкладки YAG із сталою гратки 12.007 Å і підкладки GAGG із сталою гратки 12.228 Å.

Таблиця 5.6. властивості плівок $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce осаджених на підкладки GAGG у порівнянні з еталонами – плівкою YAG:Ce, осадженою на підкладку YAG:Ce, та монокристалами GAGG:Ce (m – розбіжність параметрів гратки підкладки та плівки), $\lambda_{макс}$ – довжина хвилі максимуму люмінесценції). $t_{1/e}$ – час загасання сцинтиляцій та світловий вихід при збудженні α-частинками відносно еталонної плівки YAG:Ce із світловим виходом 360 фотоел/МеВ згідно [296]

Склад плівки	Склад підкладки	m, %	$\lambda_{макс}$, нм	$t_{1/e}$, нс	Світловий вихід,%
YAG:Ce	YAG	–	535	67.3	100
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:Ce	GAGG	−0.92	518	73.1	268
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce	GAGG	−0.75	522	285	346
$Gd_3Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce	GAGG	−0.30	549	328	344
$Gd_3Al_{2.35}Ga_{2.65}O_{12}$:Ce	GAGG	0.05	547	318	347
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce	GAGG	0.15	546	332	344
–	$Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce (GAGG:Ce)	–	547	440.8	380
–	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (GAGG:Ce)	–	549	239.4	365

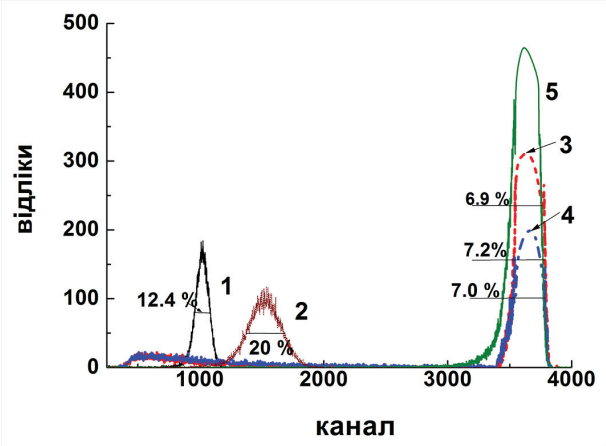


Рис. 5.11. Амплітудні спектри плівок: (*2*) $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce (PbO) (СВ = 145%; R = 20%), (*3*) $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_yO_{12}$:Ce (BaO) (СВ = 346%; R = 7.2%) і (*4*) $Gd_3Al_{2.35}Ga_{2.65}O_{12}$:Ce (BaO) (СВ = 347%; R = 7.0%) відносно плівки (*1*) (СВ = 100%, R = 12.4%) і монокристалу (*5*) $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce (СВ = 364%; R = 7.0%;) при збудженні α-частинками Pu^{239} (5.15 МеВ) і зареєстровані при часі інтегрування 12 мкс. В дужках зазначений тип флюсу для вирощування плівок методом РФЕ [295]

Сцинтиляційні плівки $Lu_{3-x}Tb_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce $x = 0.2-3$, $y = 0-2.5$, що вирощувались із флюсу на основі PbO на підкладку GAGG, мають дуже високу структурну якість, що проілюстровано на рис. 5.12. Отримані плівки мають високий світловий вихід та відносно швидкий сцинтиляційний відгук. Були оптимізовані склад і плівок і отриманий світловий вихід, що відповідно в 2.35 і 1.15 раз перевищує світловий вихід плівок YAG:Ce і LuAG:Ce, закристалізованих на підкладці YAG:Ce в подібних умовах. Завдяки оптимізації співвідношень Al^{3+}/Ga^{3+} та Lu^{3+}/Tb^{3+} також отримані плівки із дуже низьким рівнем термо-стимульованої люмінесценції при температурах вище кімнатної та відносно швидким загасанням сцинтиляцій (табл. 5.7).

Таким чином, нові сцинтилятори на основі монокристалічних плівок можуть бути запропоновані для різних застосувань, перш за все, для сцинтиляційних екранів для мікротомографії. Враховуючи, що ці плівки вирощувались на підкладках GAGG, вони також можуть використовуватись для створення нових типів комбінованих

Таблиця 5.7. Властивості плівок $Tb_{3-x}Lu_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce осаджених на підкладки GAGG у порівнянні із еталонами – плівками YAG:Ce та LuAG:Ce, осадженими на підкладку YAG:Ce та монокристалами GAGG:Ce (m – розбіжність параметрів гратки підкладки та плівки), $\lambda_{макс}$ – довжина хвилі максимуму люмінесценції), $t_{1/e}$ – час загасання сцинтиляцій та світловий вихід при збудженні α-частинками відносно еталонної плівки YAG:Ce із світловим виходом 360 фотоел/МеВ згідно [296]

Склад плівки	Склад підкладки	m, %	$\lambda_{макс}$, нм	$t_{1/e}$, нс	Світловий вихід, %	Посилання
YAG:Ce (PbO)	YAG	–	535	67	100	
LuAG:Ce (PbO)	YAG	−0.82	509	205		[299]
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{3.15}Ga_{1.85}O_{12}$:Ce	YAG	−0.86	522	51	130	
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce	GAGG	−0.73	519	155	145	[298]
$Tb_2LuAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:Ce	YAG	+0.57	543	130	120	[297]
$Tb_2LuAl_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$:Ce	YAG	+0.77	543	292	96	–
$Tb_3Al_5O_{12}$:Ce	YAG	+0.53	555	435	123	
$Tb_3Al_3Ga_3O_{12}$:Ce	GAGG	−0.49	543	456	200	–
$Tb_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce	GAGG	−0.37	543		235	
	$Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce (GAGG:Ce)		547	440.8	380	[297]
	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (GAGG:Ce)		549	239.4	365	[297]

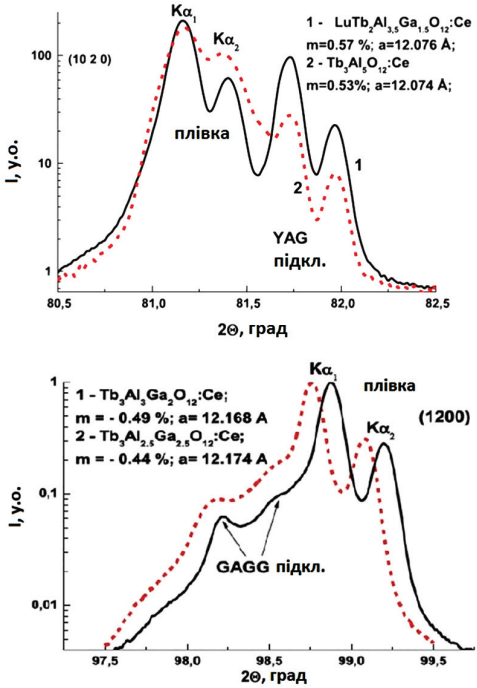


Рис. 5.12. Рентгенограма площини (1020) монокристалічних плівок $LuTb_2Al_{3.3}Ga_{1.5}O_{12}$:Ce (*1а*) і TbAG:Ce (*2а*) вирощених на підкладки YAG (*а*), та площина (1200) монокристалічних плівок $Tb_3Al_3Ga_2O_{12}$:Ce (*1б*) і $Tb_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$:Ce (*2б*) вирощених на підкладки GAGG [297]

детекторів «плівка – підкладка» для одночасної реєстрації різних компонентів потоків іонізуючих частинок

Виготовлені монокристалічні пластини LYSO:Ce, GAGG, GAGG:Ce та здійснені їх експортні поставки в якості підкладок для тонкоплівкових детекторів $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce, $Lu_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce та $Tb_{3-x}Lu_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce зі структурою гранату для мікротомографічної техніки із субмікронним просторовим розділенням. Зокрема, світловий вихід тонких плівок $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce і $Lu_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce складає $\sim 350\%$ відносно еталону YAG:Ce, що є найвищим показником із відомих на сьогодні плівок зі структурою гранату.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Derenzo S.E.* The quest for the ideal inorganic scintillator / S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2003. –**Vol. 505**. –P. 111–117.

2. *Lecoq P.* Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Gektin, M. Korzhik – Switzerland: Springer. – 2017. – 420 p. – (Series — Particle Acceleration and Detection).

3. *Kurosawa S.* Czochralski growth of $Gd_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}$ (GAGG) single crystals and their scintillation properties / S. Kurosawa, V.I. Chani, A. Yoshikawa [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2014. – **Vol. 393**. – P. 134–137.

4. *Philip O.* Scintillation properties of single-crystal and ceramic GGAG(Ce) and ceramic GYGAG(Ce) at temperatures up to 200°C / O. Philip, C. Stoller, N. Cherepy [et al.] // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference. – 2015. – P. 1–7.

5. *Chen J.* Large size LYSO crystals for future high energy physics experiments / J. Chen, L. Zhang, R.-Y. Zhu // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – **Vol. 52**, №6. – P. 3133–3140.

6. *Sidletskiy O.* Structure–Property correlations in a Ce-doped $(Lu,Gd)_2SiO_5$:Ce scintillator / O. Sidletskiy, A. Belsky, A. Gektin [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2012. – **Vol. 12**, № 9. – P. 4411–4416.

7. *Bourret-Courchesne E.D.* Eu^{2+}-doped Ba_2CsI_5, a new high-performance scintillator / E.D. Bourret-Courchesne, G. Bizarri, S.E. Derenzo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Resewuarch A. – 2009. – **Vol. 612**. – P. 138–142.

8. *Lecoq P.* Development of new scintillators for medical applications / Paul Lecoq // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2016. – **Vol. 809**. – P. 130–139.

9. *Pfann W.G.* Zone Melting / W.G. Pfann // Science. – 1962. – **Vol. 135**. – P. 1101–1109.

10. *Brandle C.D.* Czochralski growth of rare earth gallium garnets / C.D. Brandle, A.J. Valentino // Journal of Crystal Growth. – 1972. – **Vol. 12**. – P. 3–8.

11. *Belsky A.N.* Progress in the Development of $LuAlO_3$-Based Scintillators / A.N. Belsky, P. Lecoq, A.G. Petrosyan [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2001. – **Vol. 48.** – P. 1095–1100.

12. *Fasoli M.* Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $Lu_3Al_5O_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping / M. Fasoli, A. Vedda, C.R. Stanek [et al.] // Physical Review B. – 2011. – **Vol. 84**, № 8. – P. 081102.1–081102.4.

13. *Gektin A.* Scintillation efficiency improvement by mixed crystal use / A. Gektin, A. Belsky, A. Vkasil'ev // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2014. – **Vol. 61**, № 1. – P. 262–270.

14. *Wilson C.* Strontium iodide scintillators for high energy resolution gamma ray spectroscopy / C.M. Wilson, E.V. van Loef, N. Cherepy [et al.] // Proc. SPIE. – 2008. – **Vol. 7079**. – P. 707917-1–707917-7.

15. *Van Loef Edgar V.* Crystal Growth and Scintillation Properties of Stron-tium Iodide Scintillators / Edgar V. van Loef, Cody M. Wilson, Nerine J. Cherepy [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2009. – **Vol. 56**. – P. 869–872.

16. *Alekhin M.* Improvement of gamma-ray energy resolution of $LaBr_3:Ce^{3+}$ scintillation detectors by Sr^{2+} and Ca^{2+} co-doping / M.S. Alekhin, I.V. Khodyuk, P. Dorenbos [et al.] // Applied physics letters. – 2013. – **Vol. 102**, № 16. – P. 161915-1–161915-4.

17. *Alekhin M.* Optical and scintillation properties of $CsBa_2I_5:Eu^{2+}$ / Mikhail S. Alekhin, Daniel A. Biner, Pieter Dorenbos [et al.] // Journal of luminescence.– 2014. – **Vol. 145.** – P. 723–728.

18. *Stand L.* Scintillation properties of Eu2+-doped KBa_2I_5 and K_2BaI_4 / L. Stand, M. Zhuravleva, CL. Melcher [et al.] // Journal of luminescence. – 2016. – **Vol. 169**. – P. 301–307.

19. *Van Loef E.V.* Scintillation properties of $Cs_2LiLaBr_6$ (CLLB) crystals with varying Ce^{3+} concentration / E.V. van Loef, R. Hawrami, K.S. Shah [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – **Vol. 652**. – P. 268–270.

20. *Lindsey Adam C.* Crystal growth and characterization of europium doped $KCaI_3$, a high light yield scintillator / Adam C. Lindsey, Mariya Zhuravleva, Charles L. Melcher [et al.] // Optical Materials. – 2015. – **Vol. 48**. – P. 1–6.

21. *Van Loef. E.V.D.* Scintillation properties of $LaCl_3$:Ce^{3+} crystals: Fast, efficient, and high-energy resolution scintillators / E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, K. Kramer [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2001. – **Vol. 48.** – P. 341–345.

22. *Guss P.* Results for aliovalent doping of $CeBr_3$ with Ca^{2+} / Paul Guss, Michael E. Foster, Ding Yuan [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2015. – **Vol. 115**, № 3. – P. 034908–034908-10.

23. *Burger A.* Cesium hafnium chloride: a high light yield, non-hygroscopic cubic crystal scintillator for gamma spectroscopy / A. Burger, N.J. Cherepy, S.A. Payne [et al.] // Applied Physics Letters. – 2015. – **Vol. 107.** – P. 143505-1–143505-7.

24. *Samulon E.C.* Luminescence and scintillation properties of Ce^{3+}-activzated Cs_2NaGdC_{l6}, Cs_3GdCl_6, $Cs_2NaGdBr_6$ and Cs_3GdBr_6 / E.C. Samulon, G. Gundiah, E.D. Bourret-Courchesne [et al.] //Journal of luminescence. – 2014. – **Vol. 153.** – P. 64–72.

25. *Stand L.* Crystal growth and scintillation properties of potassium strontium bromide / L. Stand, M. Zhuravleva, C.L. Melcher [et al.] // Optical Materials. – 2015. – **Vol. 46.** – P. 59–63.

26. *Stand L.* Eu^{2+}-activated $BaCl_2$, $BaBr_2$ and BaI_2 scintillators revisited / L. Stand, Zewu Yan, Gautam Gundiah, Edith D. Bourret-Courchesne [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2014. – **Vol. 735.** – P. 83–87.

27. *Dorenbos P.* Scintillation properties of $RbGd_2Br_7:Ce^{3+}$ crystals; fast, efficient, and high density scintillators / P. Dorenbos, J.C. van't Spijker, A. Ellens [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1997. – **Vol. 132.** – P. 728–731.

28. *Shirwadkar U.* Promising Alkaline Earth Halide Scintillators for Gamma-Ray Spectroscopy / U. Shirwadkar, R. Hawrami, K.S. Shah [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2013. – **Vol. 60.** – P. 1011–1015.

29. *Gundiah G.* Structure and scintillation properties of Ce^{3+}-activated $Cs_2NaLaCl_6$, Cs_3LaCl_6, $Cs_2NaLaBr_6$, Cs_3LaBr_6, Cs_2NaLaI_6 and Cs_3LaI_6 / G. Gundiah, K. Brennan, E.D. Bourret-Courchesne [et al.] // Journal of luminescence. – 2014. – **Vol. 149.** – P. 374–384.

30. *Boatner L.A.* Bridgman growth of large $SrI_2:Eu^{2+}$ single crystals: A high-performance scintillator for radiation detection applications / L.A. Boatner, J.O. Ramey, S.A. Payne [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2013. – **Vol. 379.** – P. 63–68.

31. C&A Corporation [Електронний ресурс]. – [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: http://c-and-a.jp/EuI.html. (дата звернення 05.06.2018) – Назва з екрана.

32. *Глобус М.Е.* Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / М.Е. Глобус, Б.В. Гринев – Харьков: Акта. – 2000. – 408 с.

33. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе / Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Б.В. Гринев [и др.]. – К.: Наукова думка, 1998. – 310 с.

34. *Lecoq P.* Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin [et al.] – Verlag Berlin Heidelber: Springer, 2005. – 252 p. – (Series —Particle Acceleration and Detection).

35. *Nikl M.* Scintillator detectors for X-rays // M. Nikl / Measurement science and Technology. – 2006. – **Vol. 17**, №4. – P. R37–R54.

36. LuAG:Ce Technical parameters: http://www.crytur.cz/materials/luagce/.

37. *Pidol L.* High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals / L. Pidol, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2004. – **Vol. 51.** – P. 1084–1087.

38. *Nikl M.* Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection / M. Nikl, A. Yoshikawa // Advanced Optical Materials. – 2015. – **Vol. 3.** – P. 463–481.

39. *Haruna J.* Response function measurement of $Gd_2Si_2O_7$ scintillator for neu-trons / J. Haruna, J.H. Kaneko, M. Higuchi [et al.] // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2007. – **Vol. 2.** – P. 1421–1425.

40. *Galunov Nikolai Z.* Development of New Composite Scintillation Materials Based on Organic Crystalline Grains / Nikolai Z. Galunov, Boris V. Grinyov, Natalya L. Karavaeva [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2009. – **Vol. 56**, №3. – P. 904–910.

41. *Gerasymov I.* Growth of bulk gadolinium pyrosilicate single crystals for scintillators / I. Gerasymov, O. Sidletskiy, S. Neicheva [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2011. – **Vol. 318.** – P. 805–808.

42. *Yoshikawa A.* Czochralski Growth of 2 Inch Ce-Doped $(La,Gd)_2Si_2O_7$ for Scintillator Application / A. Yoshikawa, S. Kurosawa, V. Kochurikhin [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2016. – **Vol. 452.** – P. 57–64.

43. *Barishevsky V.G.* Single crystals of tungsten compounds as promising materials for the total absorption detectors of the e.m. calorimeters / V.G. Barishevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1992. – **A322.** – P. 231.

44. *Burachas S.* Peculiarities of growing $PbWO_4$ scintillator crystals for application in high-energy physics / S. Burachas, V. Martynov, V.I. Manko [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1998. – **Vol. 86.** – P. 175–180.

45. *Weber M.J.* Luminescence of $Bi_4Ge_3O_{12}$: Spectral and decay properties / M.J. Weber, R.R. Monchamp // Journal of Applied Physics. – 1973. – **Vol. 44.** – P. 5495.

46. *Takagi K.* Improvement in the scintillation conversion efficiency of $Bi_4Ge_3O_{12}$ single crystals / K. Takagi, T. Fukuzawa // Journal of Crystal Growth. – 1981. – **Vol. 52**, №2. – P. 584–587.

47. *Borovlev Yu.A.* Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique /Yu.A. Borovlev, N.V. Ivannikova, V.A. Gusev [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2001. – **Vol. 229**, №1. – P. 305–311.

48. *Burachas S.* Advanced scintillation single crystals based on complex oxides with large atomic number / S.F. Burachas, L.L. Nagornaya, V.D. Ryzhikov [et al.] // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2000. – **Vol. 3**, №2. – P. 237–239.

49. *Takagi K.* Cerium-activated Gd_2SiO_5 single crystal scintillator / K. Takagi, T. Fukazawa // Applied Physics Letters – 1983. – **Vol. 42**, №1. – P. 43–45.

50. *Melcher C.L.* A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate / C.L. Melcher // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1992. – **Vol. 314.** – P. 212–214.

51. *Chatrchyan S.* Observation on a new boson at a mass of 125 GeV with the CMS experiment at the LHC / S. Chatrchyan, V. Khachatryan, D. Wenman [et al.] // Physics Letters B. – 2012. – **Vol. 716**, №1. – P. 30–61.

52. *Dormenev V.* Restart of the Production of High-Quality $PbWO_4$ Crystals for Calorimetry Applications / V. Dormenev, K.-T. Brinkmann, D. Petrýdes [et al.] // Springer International Publishing AG. – 2017. – P. 104–113. – (Series – Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies).

53. Mu2e Conceptual Design Report [number FERMILAB-TM-2545] / Mu2e Collaboration. – 2012. – P. 562. – (Series – Detectors and Experimental Techniques).

54. Experimental Search for Lepton Flavor Violating $\mu^- - e^-$ Conversion at Sensitivity of 10−16 with a Slow-Extracted Bunched Proton Beam (COMET) J-141 PARC P21 [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Conceptual Design Report. – June 23, 2009. – Режим доступу: http://comet.kek.jp/Documents_files/comet-cdrv1.0.pdf (дата звернення 05.06.2018) – Назва з екрана.

55. *Melcher C.L.* Scintillation crystals for PET / C.L. Melcher // Journal of Nuclear Medicine. – 2000. – **Vol. 41.** – P. 1051–1055.

56. *Voloshina O.V.* Growth and scintillation properties of gadolinium and yttrium orthovanadate crystals /O.V. Voloshina, V.N. Baumer, O.Ts. Sidletskiy [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2012. – **Vol. 664.** – P. 299–303.

57. *Fujimoto Y.* Comparative study of optical and scintillation properties of YVO_4, $(Lu_{0.5}Y_{0.5})VO_4$, and $LuVO_4$ single crystals / Y. Fujimoto, T. Yanagida, A. Yoshikawa [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – **Vol. 635.** – P. 53–56.

58. *Voloshyna O.* Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae $RETaO_4$ (RE = Y, Sc, La, Lu and Gd) / O. Voloshyna, S.V. Neicheva, O.Ts. Sidletskiy [et al.] // Materials Science and Engineering B. – 2013. – **Vol. 178.** – P. 1491–1496.

59. *Popovici E.-J.* Studies concerning the properties of some europium activated phosphors based on yttrium tantalate / E.-J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan [et al.] // Physics Procedia. – 2009. – **Vol. 2**, №2. – P. 185–190.

60. *Karsu E.C.* Luminescence study of some yttrium tantalate-based phos-phors / E.C. Karsu, E.-J. Popovici, N. Can [et al.] // Journal of Luminescence. – 2011. – **Vol. 131.** – P. 1052–1057.

61. *Brixner L.H.* On the structural and luminescent properties of the M′-$LnTaO_4$ rare earth tantalates / L.H. Brixner, H.-Y. Chen // Journal of The Electrochemical Society. Soc.: Solid-state science and technology. – 1983. – **Vol. 130**, №12. – P. 2435–2443.

62. Spectroscopic properties of rare earths in optical materials / [edited by G. Liu, B. Jacquier]. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. – 550 p. – (The series —Springer Series in Materials Science: in 270 books; book 83).

63. *Krumpel A.H.* Lanthanide 4f-level location in AVO4:Ln^{3+} (A = La, Gd, Lu) crystals / A.H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Dorenbos [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – **Vol. 21**, № 11 – P. 115503–115510

64. *Blasse G.* Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure / G. Blasse, A. Brill // Journal of Luminescence. – 1970. – **Vol. 3**, №2. – P. 109–131.

65. *Kazakova L.I.* Luminescence of $YTaO_4$ single crystals / L.I. Kazakova, A.B. Dubovsky, O.A. Ivanova // Radiation Measurements. – 1995. – **Vol. 24**, №4. – P. 359–360.

66. *Bourret E.D.* Scintillation of Tantalate componds / E.D. Bourret, D.M. Smiadak, R.B. Borade, Yu. Ma, G. Bizarri, M. Weber, S. Derenzo // Journal of Luminescence. – 2018. – **Vol. 202.** – P. 332–338.

67. Patent 5367172 USA, G03C5/17. Radiological system employing phosphors of different densities / J. Beutel, S. Issler, D. Mickewich. Applicant and patent owner Agfa-Gevaert NV. – Appl. No. US5367172; filed 01.06.2003; date of patent 22.11.2004.

68. Patent WO 2008/094184, G01T1/2018. Apparatus for asymmetric dual-screen digital radiography/John Yorkston, Kwok-Leung Yip, Timothy Wojcik. Applicant and patent owner Carestream Health Inc, John Yorkston, Kwok-Leung Yip, Timothy Wojcik. – Appl. No. PCT/US2007/015972; filed 12.07.2007; date of patent 20.11.2008.

69. *Schipper W.J.* The luminescence and X-ray storage properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in $YNbO_4$ and $M'-YTaO_4$ / W.J. Schipper, M.F. Hoogendorp, G. Blasse // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – **Vol. 202**, №1–2. – P. 283–287.

70. *Ungurecan M.-L.* Method of numerical simulation for the air pollution dispersion / M.-L. Ungurecan, A. Mesaro, F.-V. Dulf // IEEE Automation Quality and Testing Robotics Conference. – 2010. – **Vol. 3.** – P. 1–4.

71. *Bleier Grant C.* Seeking the optimal $LaTaO_4$:Eu phosphor / Grant C. Bleier, May Nyman, M.A. Rodriguez // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – **Vol. 184**, №12. – P. 3221–3227.

72. *Dorenbos P.* Lanthanide level location in transition metal complex compounds / P. Dorenbos, A.H. Krumpel, E. Cavalli [et al.] // Optical Materials. – 2010. – **Vol. 32**, №12. – P. 1681–1685.

73. *Krumpel A.H.* Charge transfer transitions in the transition metal oxides $ABO_4:Ln^{3+}$ and $APO_4:Ln^{3+}$ (A = La, Gd, Y, Lu, Sc; B = V, Nb, Ta; Ln = lanthanide) / A.H. Krumpel, P. Boutinaud, E. van der Kolk [et al.] // Journal of Luminescence. – 2010. – **Vol. 130**, №8. – P. 1357–1365.

74. *Li B.* X-ray luminescence properties of rare-earth doped orthotantalate / B. Li, Z. Gu, J. Lin, M.-Z. Su // Materials Research Bulletin. – 2000. – **Vol. 35**, №12. – P. 1921–1931.

75. *Petrosyan A.G.* Growth and light yield performance of dense Ce^{3+}-doped (Lu, Y)AlO_3 solid solution crystals / A.G. Petrosyan, K.L. Ovanesyan, A. Belsky [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2000. – **Vol. 211.** – P. 252–256.

76. *Kamada K.* Composition Engineering in Cerium-Doped $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Single-Crystal Scintillators / K. Kamada, T. Endo, M. Nikl [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2011. – **Vol. 11.** – P. 4484–4490.

77. Patent 7166845 USA, GOIT L/20. Method of Enhancing performance of cerium doped lutetium yttrium orthosilicate crystals and crystals produced thereby / Chai B. – Applicant and patent owner Crystal Photonics Incorporated. – Appl. No. 2005/0253072 A1; filed 17.11.2005; date of patent 19.12.2006.

78. *Gundiah G.* Structure and scintillation of Eu^{2+}-activated solid solutions in the $BaBr_2$–BaI_2 system / G. Gundiah, G. Bizarri, Stephen E. Derenzo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – **Vol. 652.** – P. 234–237.

79. *Belsky A.N.* X-ray excitation of luminescence of scintillator materials in the 7–22 keV region / A.N. Belsky, A.V. Gektin, E.I. Zinin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1995. – **Vol. 361.** – P. 384–387.

80. *Gurvich A.M.* Energy yield of X-ray luminescence of polycrystalline lu-minophors / A.M. Gurvich, R.V. Katomina, M.I. Tombak // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. – 1977. – **Vol. 26**, №1. – P. 75–81.

81. *Gundiah G.* Structure and scintillation of Eu^{2+}-activated BaBrCl and solid solutions in the $BaCl_2$–$BaBr_2$ system / G. Gundiah, Z. Yan, E.D. Bourret-Courchesne [et al.] // Journal of Luminescence. – 2013. – **Vol. 138.** – P. 143–149.

82. *Bourret-Courchesne E.D.* Crystal growth and characterization of alkali-earth halide scintillators / E.D. Bourret-Courchesne, G. Bizarri, S.E. Derenzo [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2012. – **Vol. 352.** – P. 78–83.

83. *Bourret-Courchesne E.D.* Scintillation Properties of Eu^{2+}-Activated Barium Fluoroiodide / G. Gundiah, E. Bourret-Courchesne, S.E. Derenzo [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – **Vol. 57.** – P. 1702–1705.

84. *Wu Y.* Quaternary Iodide K(Ca,Sr)I_3:Eu^{2+} Single-Crystal Scintillators for Radiation Detection: Crystal Structure, Electronic Structure, and Optical and Scintillation Properties /Y. Wu, Q. Li, C.L. Melcher [et al.] // Advanced Optical Materials. – 2016. – **Vol. 4.** – P. 1518–1532.

85. *Giaz A.* Preliminary investigation of scintillator materials properties: SrI_2:Eu, $CeBr_3$ and GYGAG:Ce for gamma rays up to 9 MeV / A. Giaz, G. Hull, S. Riboldi [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2015. – **Vol. 804.** – P. 212–220.

86. *Kapusta M.* A high-energy resolution observed from a YAP:Ce scintillator / M. Kapusta, M. Balcerzyk, J. Pawelke [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999. – **Vol. 421.** – P. 610–613.

87. *Dorenbos P.* Light output and energy resolution of Ce^{3+}-doped scintillators / Dorenbos P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2002. – **Vol. 486.** – P. 208–213.

88. *Sidletskiy O.* Trends in Search for Bright Mixed Scintillators / O. Sidletskiy // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2018. – **Vol. 215.** – P. 1701034.

89. *Villora E.G.* Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs / E.G. Víllora, S. Arjoca, D. Inomata and K. Shimamura // Proc. SPIE 9768, Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XX. – 2016. – P. 976805.

90. *Rodriguez E.* The luminescent quantum efficiency of Eu^{2+} ions in alkali halides determined by simultaneous multiwavelength photoacoustic and luminescence experiments / E. Rodrizuez, J.A. Munoz, J.O. Tocho and F. Cusso // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – **Vol. 6.** – P. 10625.

91. *Dorenbos P.* Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $RE_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds / P. Dorenbos // Journal of Luminescence. – 2013. – **Vol. 134.** – P. 310–318.

92. *Birowosuto M.D.* Ce^{3+} activated $LaBr_{3-x}I_x$: High-light-yield and fast-response mixed halide scintillators / M.D. Birowosuto, P. Dorenbos, H.U. Güdel [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – **Vol. 103.** – P. 103517.

93. *Nikl M.* Defect Engineering in Ce-Doped Aluminum Garnet Single Crystal Scintillators / M. Nikl, K. Kamada, A. Yoshikawa [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2014. – **Vol. 14**, №9. – P. 4827–4833.

94. *Kamada K.* Alkali earth co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator / K. Kamada, M. Nikl, A. Yoshikawa [et al.] // Optical Materials. – 2015. – **Vol. 41.** – P. 63–66.

95. *Hansel A.* Temperature-dependent luminescence of Ce^{3+} in gallium-substituted garnets / Rachael A. Hansel, S.W. Allison, D.G. Walker // Applied Physics Letters. – 2009. – **Vol. 95.** – P. 114102.

96. *Tyagi M.* Improvement of the scintillation properties of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce,B single crystals having tailored defect structure // M. Tyagi, A.K. Singh, S.C. Gadkari [et al.] // Physica Status Solidi RRL. – 2015. – **Vol. 9.** – P. 530.

97. *Wu Y.* The influence of Sc/Lu ratio on the phase transformation and luminescence of cerium-doped lutetium scandium orthoborate solid solutions / Y. Wu, D. Ding, G.H. Ren [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – **Vol. 509.** – P. 366.

98. *Wu Yuntao.* Effects of scandium on the bandgap and location of Ce^{3+} levels in $Lu_{1-x}Sc_xBO_3$:Ce scintillators / Yuntao Wu, Guohao Ren, Shangke Pan [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – **Vol. 100.** – P. 021904.

99. *Jary V.* Influence of yttrium content on the $CeLu_1$ and $CeLu_2$ luminescence characteristics in $(Lu_{1-x}Y_x)_2SiO_5$:Ce single crystals / V. Jary, M. Nikl, G. Ren [et al.] // Optical Materials. – 2011. – **Vol. 34.** – P. 428–432.

100. *Belsky A.* Electronic and optical properties of scintillators based on mixed ionic crystals / A. Belsky, A. Gektin, A.N. Vasiliev [et al.] – Verlag Berlin Heidelber: Springer. – 2017. – 339 p. – (Series – Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies).

101. *Belsky A.* Estimation of the Electron Thermalization Length in Ionic Materials / A. Belsky, K. Ivanovskikh, C. Dujardin [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2013. – **Vol. 4.** – P. 3534–3538.

102. *Васильев А.Н.* Введение в спектроскопию диэлектриков / А.Н. Васильев. – М.: Университетская книга, 2010. – 238 с.

103. *Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в сплавах металлов / А.А. Кацнельсон // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №11. – С.110–116.

104. Order-Disorder Transformations in Alloys / [edited H. Warlimont] // Berlin, Heidelberg, New York: Springer. – 1974. – P. 550.

105. *Sidletskiy O.* Engineering of bulk and fiber-shaped YAGG:Ce scintillator crystals / O. Sidletskiy, I. Gerasymov, D. Kurtsev, V. Kononets, V. Pedash, O. Zelenskaya, V. Tarasov, A. Gektin, B. Grinyov, K. Lebbou, E. Auffray, V. Dormenev, A. Borisevich and M. Korjik // Crystal Engineering Communications. – 2017. – **V. 19.** – P. 1001–1007.

106. *Nakatsuka A.* Cation distribution and crystal chemistry of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 5$) garnet solid solutions / A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka // Acta Crystallographica B. – 1999. – **Vol. 55.** – P. 266.

107. *Marezio M.* High-Pressure Decomposition of Synthetic Garnets / M. Marezio, J.P. Remeika, A. Jayaraman // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – **Vol. 45.** – P. 1821.

108. *Geller S.* Crystal chemistry of the garnets / S. Geller // Zeitschrift für Kristallographie. – 1967. – **Vol. 125.** – P. 1–47.

109. *Ashurov M.* Spectroscopic study of stoichiometry deviation in crystals with garnet structure / M. Ashurov, K. Voronkov, V. Osiko [et al.] // Physica Status Solidi A. – 1977. – **Vol. 2.** – P. 101–110.

110. *Sidletskiy O.* Impact of Lu/Gd ratio and activator concentration on structure and scintillation properties of LGSO:Ce crystals / O. Sidletskiy, V. Bondar, O. Zelenskaya [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2010. – **Vol. 312.** – P. 601–606.

111. *Glowacki M.* Growth conditions, structure, Raman characterization and optical properties of Sm-doped $(Lu_xGd_{1-x})_2SiO_5$ single crystals grown by the Czochralski method / M. Glowacki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – **Vol. 186.** – P. 268–277.

112. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica A. – 1976. – **Vol. 32**, №5. – P. 751–767.

113. *Brandle C.D.* Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5) / C.D. Brandle, A.J. Valentino, G.W. J. Berkstresser // Journal of Crystal Growth. – 1986. – **Vol. 79.** – P. 308–315.

114. *Usui T.* Impact of Ce concentration on scintillation properties of $Lu_{2x}Gd_{2(1-x)}SiO_5$:Ce (LGSO, x = 0.2) single crystals / T. Usui, H. Yamamoto, Y. Yokoyama [et al.] / /IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2007. – N24-206. – P. 1412–1416.

115. *Ferroni F.* The L3 BGO electromagnetic calorimeter at LEP / F. Ferroni // Nucl. Phys. B, Proc. Suppl. – 1991. – **Vol. 23A.** – P. 100–106.

116. *Vaithianathan V.* Czochralski growth of bismuth germanium silicon oxide (BGSO) single crystal and its characterization / V. Vaithianathanm, P. Ramasamym, S. Kumaragurubaran, N. Senguttuvan, M. Ishii, P. Santhanaraghavan, P.K. Sinha // J. Cryst. Growth. – 2002. – **Vol. 235.** – 212–216.

117. *Hua Jiang, Kim H.J., Gul Rooh* [et al.] // IEEE NSS and MIC Conf. Rec. NP5.S-34. – 2011. – P. 1580–1582.

118. *Zhang Y.* Bridgman growth and characterization of $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ mixed crystals / Yan Zhang, Jiayue Xu, Qingbo He, Baoliang Lu // J. Cryst. Growth. – 2013. – **Vol. 362.** – P. 121–124.

119. *Hua. J.* Study on Scintillation Characteristics of BGSO Single Crystals / Jiang Hua, Rooh Gul, Kim H.J. [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2014. – **Vol. 61.** – P. 323–327.

120. *Mao R.* Crystals for the HHCAL Detector Concept / Rihua Mao, Liyuan Zhang, Ren-Yuan Zhu // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – **Vol. 59.** – P. 2229–2236.

121. *Galenin E.* Engineering of mixed $Bi_4(Ge_xSi_{1-x})_3O_{12}$ scintillation crystals / E. Galenin, M. Biatov, I. Gerasymov, B. Grinyov, O. Sidletskiy [et al.] // Functional Materials. – 2015. – **Vol. 22(4).** – P. 423–428.

122. *Takagi K.* Improvement in the scintillation conversion efficiency of $Bi_4Ge_3O_{12}$ single crystals / K. Takagi, T. Oi, T. Fukazawa // J. Cryst. Growth. – 1981. – **Vol. 52.** – P. 584–587.

123. *Chobey A.* Study of effect of thermal annealing on crystalline perfection of bismuth germanate single crystals grown by low thermal gradient Czochralski method / A. Choubey, G. Bhagavannarayana, Yu.V. Shubin // Z. Kristallogr. – 2002. – **Vol. 217.** – P. 515–521.

124. *Bhagavannarayana A.* Study of point defects in as-grown and annealed bismuth germanate single crystals / G.A. Choubey, Yu.V. Shubin // J. Appl. Crystallogr. – 2005. – **Vol. 38.** – P. 448–454.

125. *Batarin V.A.* Comparison of radiation damage in lead tungstate crystals under pion and gamma irradiation / V.A. Batarin, J. Butler, A.M. Davidenko [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2004. – **Vol. 530**, №3. – P. 286–292.

126. LHC Injectors Upgrade / J. Coupard, H. Damerau, M. Vretenar [et al.] // Technical Design Report – 2014. – **Vol. 1**: Protons. CERN–ACC–2014-0337.

127. The International Linear Collider Technical Design Report / Ties Behnke, James E. Brau, Philip N. Burrows [et al.] – 2013. – **Vol. 4**: Detectors. – 384 p.

128. *Mavromanolakis G.* Studies of sampling and homogenious dual readout calorimetry with meta-crystals / G. Mavromanolakis, E. Auffray, P. Lecoq // Journal of Instrumentation. – 2011. – **Vol. 6.** – P. 10012.

129. *Lucchini M.* Test beam results with LuAG fibers for next-generation calorimeters / M. Lucchini, T. Medvedeva, E. Auffray [et al.] // Journal of Instrumentation. – 2013. – **Vol. 8.** – P. 10017.

130. *Fukuda T.* Shaped crystals: growth by micro-pulling-down technique / T. Fukuda, V. Chani // Springer Science & Business Media. – 2007. – **Vol. 8.** – 341 p.

131. *Rudolph P.* Fiber crystal growth from the melt / T. Fukuda, P. Rudolph // Crystal Research and Technology. – 1999. – **Vol. 34**, №1. – P. 3–40.

132. *Sanglaa D.* Yb-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ fibers single crystals grown under stationary stable state for laser application / D. Sanglaa, N. Aubrya, J.M. Fourmigue [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2009. – **Vol. 312**, №1. – P. 125–130.

133. *Simura R.* The radial distribution of dopant (Cr, Nd, Yb, or Ce) in yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) single crystals grown by the micro-pulling-down method / R. Simura, A. Yoshikawa, S. Uda // Journal of Crystal Growth. – 2009. – **Vol. 311**, №23. – P. 4763–4769.

134. *Maier D.* Dopant segregations in oxide single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method / D. Maier, D. Rhede, R. Bertram [et al.] // Optical Materials. – 2007. – **Vol. 30**, №1. – P. 11–14.

135. *Hautefeuille B.* Shaped crystal growth of Ce^{3+}-doped $Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO_5$ oxyorthosilicate for scintillator applications by pulling-down technique / B. Hautefeuille, K. Lebbou, C. Pedrini [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2006. – **Vol. 289**, №1. – P. 172–177.

136. *Chani V.* Evaporation induced diameter control in fiber crystal growth by micro-pulling-down technique: $Bi_4Ge_3O_{12}$ / V. Chani, K. Lebbou, J.-M. Fourmigue [et al.] // Crystal Research and Technology. – 2006. – **Vol. 41**, №10. – P. 972–978.

137. *Koroleva T.S.* Ce-doped $Li_6Ln(BO_3)_3$(Ln = Y, Gd) single crystals fibers grown by micro-pulling down method and luminescence properties / T.S. Koroleva, M.M. Kidibaev, O. Sidletskiy [et al.] // Optical Materials. – 2013. – **Vol. 35**, №5. – P. 868–874.

138. *Lecoq P.* New crystal technologies for novel calorimeter concepts / P. Lecoq // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. – 2009. – **Vol. 160**, №1. – P. 012016.

139. *Pauwels K.* Single crystalline LuAG fibers for homogeneous dual-readout calorimeters / K. Pauwels, C. Dujardin, E. Auffray [et al.] // Journal of Instrumentation. – 2013. – **Vol. 8**, №09. – P. P09019.

140. *Xu X.* Ce-doped LuAG single-crystal fibers grown from the melt for high-energy physics / X. Xu, K. Lebbou, C. Dujardin [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – **Vol. 67.** – P. 232–238.

141. *Lebbou K.* Single crystals fiber technology design. Where we are today? / K. Lebbou // Optical Materials. – 2017. – **Vol. 63.** – P. 13–18.

142. *Kononets V.* Development of YAG:Ce, Mg and YAGG:Ce Scintillation Fibers / V. Kononets, K. Lebbou, O. Sidletskiy [et al.] // Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies, Springer International Publishing. – 2017. – P. 114–128.

143. *Kononets V.* Growth of long undoped and Ce-doped LuAG single crystal fibers for dual readout calorimetry / V. Kononets, E. Auffray, K. Lebbou [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2016. – **Vol. 435.** – P. 31–36.

144. *Kononets V.* Growth of Ce-doped LGSO fiber-shaped crystals by the micro pulling down technique / V. Kononets, O. Benamara, K. Lebbou [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2015. – **Vol. 412.** – P. 95–102.

145. *Kononets V.* Thèse de doctorat en Chimie Université Claude Bernard – Lyon I, 2014, Croissance cristalline de cristaux scintillateurs de LGSO et de grenats à partir de l'état liquide par les techniques Czochralski (Cz) et micro-pulling down (μ-PD) et leurs caractérisations. https://www.theses.fr/2014LYO10350.

146. Development of YAG:Ce,Mg and YAGG:Ce Scintillation Fibers / V. Kononets, K. Lebbou, O. Sidletskiy, Yu. Zorenko, M. Lucchini, K. Pauwels and E. Auffray // Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies / M. Korzhik and A. Gektin (eds.), Springer Proceedings in Physics. – **Vol. 200.** – Springer International Publishing AG 2017. – P. 114–128.

147. *Carruthers J.* Nonstoichiometry and crystal growth of gadolinium gallium garnet / J. Carruthers, M. Kokta, R. Barns [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1973. – **Vol. 19.** – P. 204–208.

148. Patent 5112524 USA, C09K 11/78. Unactivated yttrium tantalate phosphor / V.B. Reddy, H.K. Cheung. – Applicant and patent owner Gte Products Corporation. – Appl. № 732,886; filed 19.07.1991; date of patent 12.05.1992.

149. Patent 5762827 USA, C09K 11/78. Yttrium tantalate X-ray phosphors with increased luminance and particle size / V.B. Reddy. – Applicant and patent owner Osram Sylvania Inc. – Appl. No. 904,496; filed 01.09.1997; date of patent 09.06.1998.

150. Patent 5009807 USA, C09K 11/78. Niobium-activated yttrium tantalate X-ray phosphor with improved brightness and method of making same / V.B. Reddy. – Applicant and patent owner Gte Products Corporation. – Appl. №563,133; filed 06.09.1990; date of patent 23.04.1991.

151. Patent 4225653 USA, C09K 11/46, G01T 1/00. X-ray intensifying screen based on rare earth tantalate / L.H. Brixner. – Applicant and patent owner E.I. Du Pont De Nemours And Company. – Appl. №23,966; filed 26.03.1979; date of patent 30.09.1980.

152. *Blasse G.* Luminescence in some tantalate host lattices / G. Blasse, A. Brill // Journal of Solid State Chemistry. – 1971. – **Vol. 3**, №1. – P. 69–74.

153. *Cava R.J.* The Structure of $LaTaO_4$ at 300°C by Neutron Powder Profile Analysis / R.J. Cava, R.S. Roth // Journal of Solid State Chemistry. – 1981. – **Vol. 36**, №2. – P. 139–147.

154. *Levin E.M.* Phase Diagrams for Ceramists / E.M. Levin, C. Robbins, H.F. McMurdie; [edited by M. K. Reser]. – Columbus, Ohio: American Ceramic Society. – 5 edition. – 1985. – 590 p.

155. *Zafrir M.* Preparation of a continuous series of solid solutions in the Ta_2O_5–Nb_2O_5 system / M. Zafrir, A. Aladjem, L. Ben-Dor [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1976. – **Vol. 18**, №4. – P. 377–380.

156. *Vegard L.* Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // Zeitschrift für Physik. – 1921. – **Vol. 5**, №1 – P. 17–26.

157. Chemical Bonds and Bond Energy / [edited by R.T. Sanderson]. – New York; London: Academic Press. – 1976. – 218 p. – (The series – Physical Chemistry).

158. *West A.R.* Solid state chemistry and its application / A.R. West // hichester NewYork Brisbane Toronto Singapore, John Wiley & Sons. – 1985.

159. *Waychunas G.A.* Short-range order measurements in MgO–FeO and MgO–LiFeO, solid solutions by DLS simulation-assisted EXAFS analysis / G.A. Waychunas, W.A. Dollase, C.R. Ross II // Am. Mineral. – 1995. – **Vol. 79.** – P. 274–288.

160. *Silva M.A.P.* Structural studies on leadecadmium fluoride solid solution / M.A.P. Silva, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro [et al.] // Solid State Ionics. – 2002. – **Vol. 147.** – P. 135–139.

161. *Shimizu S.* Characteristics of LuGdSiO:Ce (LGSO) for APD-based PET detector / S. Shimizu, C.M. Pepin, M. Bergeronet [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – Vol. 57, №1. – P. 55–61.

162. *Loutts G.B.* Czochralski growth and characterization of $(Lu_{1-x}Gd_x)_2SiO_5$ single crystals for scintillator / G.B. Loutts, A.I. Zagumenni, S.V. Lavrishichev [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1997. – **Vol. 174.** – P. 331–336.

163. *Suzuki H.* UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates / H. Suzuki, T.A. Tombrello, J.S. Schweitzer [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1992. – **Vol. 320.** – P. 263–272.

164. *Pidol L.* EPR study of Ce^{3+} ions in lutetium silicate scintillators $Lu_2Si_2O_7$ and Lu_2SiO_5 / L. Pidol, O. Guillot-Noel, D. Gourier [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – Vol. 67, № 4. – P. 643–650.

165. *Ricci C.* Ce^{3+}-doped lutetium yttrium orthosilicate crystals: Structural characterization / C. Ricci, C.M. Carbonaro, A. Anedda [et al.] // Materials Science and Engineering B. – 2008. – **Vol. 146.** – P. 2–6.

166. *Usui T.* Improvement of scintillation properties and weakening of afterglow of $Lu_{2x}Gd_{2(1-x)}$ SiO_5:Ce (LGSO, x = 0.2) single crystals / T. Usui, S. Shimizu, H. Yamamoto [et al.] // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, San Diego, CA. – 2006. – P. 1166–1169.

167. *Курцев Д.О.* Отримання ефективних сцинтиляторів на основі кристалів $Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO_5$:Ce (LGSO:Ce). Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство, 2016 р., Інститут монокристалів НАН України, м. Харків.

168. Luminescence and scintillation timing characteristics of $(Lu_xGd_{2-x})SiO_5$:Ce single crystals / N. Yawai, W. Chewpraditkul, O. Sakthong, W. Chewpraditkul, K. Wantong, T. Szczesniak, L. Swiderski, M. Moszynski, O. Sidletskiy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2017. – **Vol. 844.** – P. 116–120.

169. *Grodzicka M.* Characterization of LFS-3 scintillator in comparison with LSO / M. Grodzicka, M. Moszynski, T. Szczesniak [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – **Vol. 652.** – P. 226–230.

170. *Yawai N.* Luminescence and scintillation timing characteristics of $(Lu_xGd_{2-x})SiO_5$:Ce single crystals / N. Yawai, W. Chewpraditkul, O. Sakthong, W. Chewpraditkul, K. Wantong, T. Szczesniak, L. Swiderski, M. Moszynski, O. Sidletskiy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2017. – **Vol. 844.** – P. 116–120.

171. *Mihóková E.* Quantum tunneling and low temperature delayed recombination in scintillating materials / E. Mihóková, L.S. Schulman, M. Nikl [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2013. – **Vol. 578.** – P. 66–69.

172. *Gerward L.* WinXCom – a program for calculating X-ray attenuation coefficients / L. Gerward, N. Guilbert, H. Levring [et al.] / Radiation Physics and Chemistry. – 2004. – **Vol. 71.** – P. 653–654.

173. *Zavartsev Yu.D.* Czochralski growth and characterisation of large Ce^{3+}:Lu_2SiO_5 single crystals co-doped with Mg^{2+} or Ca^{2+} or Tb^{3+} for scintillators / Yu.D. Zavartsev, S.A. Koutovoi, A.I. Zagumennyi // Journal of Crystal Growth. – 2005. – **Vol. 275.** – P. e2167–e2171.

174. *Rothfuss H.* The Effect of Ca^{2+} Codoping on Shallow Traps in YSO:Ce Scintillators / H. Rothfuss, Ch. Melcher, M. Spurrier [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2009. – **Vol. 56**, №3. – P. 958–961.

175. *Yang K.* Effect of Ca Co-Doping on the Luminescence Centers in LSO:Ce Single Crystals / K. Yang, Ch. Melcher, M. Zhuravleva [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2011. – **Vol. 58**, №3. – P. 1394–1399.

176. *Blahuta S.* Evidence and Consequences of Ce^{4+} in LYSO:Ce,Ca and LYSO:Ce,Mg Single Crystals for Medical Imaging Applications / S. Blahuta, A. Bessiere, V. Ouspenski [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2013. – **Vol. 60**, №4. – P. 3134–3141.

177. *Zimmerer G.* SUPERLUMI: a unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // Radiation Measurements. – 2007. – **Vol. 42.** – P. 859–864.

178. Energy Relaxation in LSO and LGSO Crystals Studied in the VUV Range / I. Kamenskikh, A. Belsky, A. Gektin, M. Limonova, S. Neicheva and O. Sidletskiy // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2014. – **Vol. 61**, №1. – P. 290–292

179. *Melcher C.L.* Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator / C.L. Melcher, J.S. Schweitzer // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1992. – **Vol. 39.** – P. 502–505.

180. *Suzuki H.* The role of gadolinium in the scintillation processes of cerium-doped gadolinium oxyorthosilicate / H. Suzuki, T.A. Tombrello, J.S. Schweitzer [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1994. – **Vol. 346.** – P. 510–521.

181. *Mori K.* Dynamical aspects of the core excitons formed by the 4f–4f transitions of Gd^{3+} in Gd_2SiO_5 / K. Mori, M. Nakayama, H. Ishibashi [et al.] // Journal of Luminescence. – 2000. – **Vol. 87–89.** – P. 266–268.

182. *Mori K.* Role of the core excitons formed by 4f–4f transitions of Gd^{3+} on Ce^{3+} scintillation in Gd_2SiO_5:Ce^{3+} / K. Mori, M. Nakayama, H. Nishimura // Physical Review B. – 2003. – **Vol. 67.** – P. 165206.

183. *Волошина О.В.* Отримання та характеристики сполук $REAO_4$ (RE – рідкісноземельний елемент, A – V, Nb, Ta) для сцинтиляційних застосувань. Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство, 2017 р., Інституті монокристалів НАН України, м. Харків.

184. *Liu W.* Growth and An-Type GdTaO4 and Tb:$GdTaO_4$ Scintillation Single Crystals / W. Liu, Q. Zhang, W. Zhou [et al.] // IEEE Transactions on nuclear science. – 2010. – **Vol. 57**, №3. – P. 1287–1290.

185. *Yang H.* A promising high-density scintillator of $GdTaO_4$ single crystal / H. Yang, F. Peng, Q. Zhang, C. Guo, C. Shi, W. Liu, G. Sun, Y. Zhao, D. Zhang, D. Sun, Sh. Yin, M. Gu and R. Mao // Cryst. Eng. Comm. – 2014. – **Vol. 16.** – P. 2480–2485.

186. *Hristea A.* Morpho-structural and luminescent investigations of niobium activated yttrium tantalate powders / A. Hristea, E.-J. Popovici, M. Boman [et al.] / Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – **Vol. 471.** – P. 524–529.

187. *Xiao X.* Photoluminescent properties of Eu^{3+}(Dy^{3+})-activated $YNb_xTa_{1-x}O_4$ and $REVTa_2O_9$ (RE = Y, La, Gd) phosphors from the hybrid precursors / X. Xiao, B. Yan // Applied Physics A. – Materials Science & Processing. – 2007. – **Vol. 88**, №1. – P. 333–339.

188. *Hristea A.* Yttrium tantalate – based phosphors for x-ray intensifying screen / A. Hristea, L. Muresan, E. Indrea [et al.] // ROMOPTO-2003 Seventh Conference on Optics: The International Society for Optical Engineering: 8–11 Sept. 2003: proceedings of SPIE. – 2004. – **Vol. 5581.** – P. 781–787.

189. *Blasse G.* Luminescence of materials based on $LuTaO_4$ / G. Blasse, G.J. Dirksen, M.K. Crawford [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 1994. – **Vol. 209.** – P. 1–6.

190. *Voloshyna O.* New, dense, and fast scintillators based on rare-earth tantalo-niobates / 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. – **V. 764.** – P. 227–231.

191. *Spassky D.* Composition effect in luminescence properties of $Y(Nb_xTa_{1-x})O_4$ mixed crystals / D. Spassky, A. Vasil'ev, S. Vielhauer, O. Sidletskiy, O. Voloshyna, A. Belsky // Optical Materials. – 2018. – **Vol. 80.** – P. 247–252.

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

193. *Voloshyna O.* Nonlinear behavior of structural and luminescent properties in $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ mixed crystals / O. Voloshyna, O. Sidletskiy, D. Spassky, Ia. Gerasymov, I. Romet, A. Belsky // Optical Materials. – 2018. – **V. 76.** – P. 382–387.

194. *Blasse G.* Photoluminescent Efficiency of Phosphors with Electronic Transitions in Localized Centers / G. Blasse, A. Bril // Journal of The Electrochemical Society. – 1968. – **Vol. 115.** – P. 1067–1075.

195. *Qiao X.* Energy transfer and luminescence dynamics in $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ / X. Qiao, H.J. Seo // Journal of Luminescence. – 2014. – **Vol. 145.** – P. 312–317.

196. *Qiao X.* Vacuum ultraviolet and ultraviolet (VUV–UV) spectroscopy and relaxation dynamics of Eu^{3+} ions doped in $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ phosphor / X. Qiao, H.J. Seo // Materials Research Bulletin. – 2014. – **Vol. 49.** – P. 76–82.

197. *Jamalaiah B.C.* Luminescence, energy transfer and color perception studies of $Na_3Gd(PO_4)_2$:Dy^{3+}:Tm^{3+} phosphors / B.C. Jamalaiah, Misun Jo, Hyo Jin Seo [et al.] // Optical Materials. – 2014. – **Vol. 36**, №10. – P. 1688–1693.

198. *Baryshevsky V.G.* Mechanism of scintillations in cerium-doped gadolinium orthosilicate Gd_2SiO_5:Ce crystals / V.G. Baryshevsky, D.M. Kondratiev, M.V. Korzhik [et al.] // Journal of Luminescence. – 1994. – **Vol. 60&61.** – P. 956–959.

199. *Voloshyna O.* Fast ultradense $GdTa_{1-x}Nb_xO_4$ scintillator crystals / O. Voloshyna, Ia. Gerasymov, O. Sidletskiy [et al.] // Optical Materials. – 2017. – **Vol. 66.** – P. 332–337.

200. ET Enterprises electron tubes. 9954 B series data sheet [Електронний ресурс]. – [Веб-сайт]. – Електронні дані. – ET Enterprises, electron tubes. – Режим доступу: https://my.et-enterprises.com/pdf/9954B.pdf. (дата звернення 05.10.2016) – Назва з екрана.

201. *Blasse G.* A New Phosphor for Flying-Spot Cathode-Ray Tubes for Color Television: Yellow-Emitting $Y_3Al_5O_{12}$–Ce^{3+} / G. Blasse, A. Bril // Applied Physics Letters – 1967. – **Vol. 11**, №2. – P. 53–55.

202. *Baryshevsky V.G.* $YAlO_3$:Ce – fast-acting scintillators for detection of ionizing radiation / V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1991. – **Vol. 58.** – P. 291–293.

203. *Minkov B.I.* Promising new lutetium based single crystals for fast scintillators / B.I. Minkov // Functional materials. – 1994. – **Vol. 1.** – P. 103–105.

204. *Cooke D.W.* Crystal growth and optical characterization of cerium-doped $Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO_5$ / D.W. Cooke, K.J. McClellan, B.L. Bennett [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2000. – **Vol. 88.** – P. 7360–7362.

205. *Wang C.* Optical and scintillation properties of Ce-doped $(Gd_2Y_1)Ga_{2.7}Al_{2.3}O_{12}$ single crystal grown by Czochralski method / C. Wang, Y. Wu, D. Ding [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2016. – **Vol. 820.** – P. 8–12.

206. *Auffray E.* Radiation damage of LSO crystals under γ-and 24 GeV protons irradiation / E. Auffray, A. Barysevich, A. Fedorov [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2013. – **Vol. 721.** – P. 76–82.

207. *Auffray E.* Radiation damage effects in Y_2SiO_5:Ce scintillation crystals under γ-quanta and 24 GeV protons / E. Auffray, A. Borisevitch, A. Gektin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2015. – **Vol. 783.** – P. 117–120.

208. *Zorenko Y.* Luminescence of isoelectronic impurities and antisite defects in garnets / Y. Zorenko // Physica Status Solidi C. – 2005. – **Vol. 2.** – P. 375–379.

209. *Nikl M.* The antisite LuAl defect-related trap in $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce single crystal / M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal [et al.] // Physica Status Solidi B. – 2005. – V**ol. 242.** – P. 119–121.

210. *Zorenko Y.* Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues / Y. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych [et al.] // Journal of Luminescence. – 2005. – **Vol. 114.** – P. 85–94.

211. *Benaglia A.* Test beam results of a high granularity LuAG fibre calorimeter prototype / A. Benaglia, M. Lucchini, K. Pauwels [et al.] // Journal of Instrumentation. – 2016. – **Vol. 11.** – P. 05004.

212. *Zorenko Y.* Luminescent properties of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Ce crystals / Y. Zorenko, T. Zorenko, P. Malinowski, O. Sidletskiy, S. Neicheva // Journal of Luminescence. – 2014. – **V. 156.** – P. 102–107.

213. *Zorenko Y.* Luminescence and scintillation properties of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce single crystals and single-crystal films / Y. Zorenko, V. Gorbenko, S. Nizhankovskii [et al.] // Physics of the Solid State. – 2011. – **Vol. 53.** – P. 1542–1547.

214. *Zorenko Y.* Peculiarities of luminescent and scintillation properties of YAG:Ce phosphor prepared in different crystalline forms / Y. Zorenko, T. Zorenko, A. Twardak [et al.] // Optical Materials. – 2012. – **Vol. 34.** – P. 1314–1319.

215. *Zorenko Y.* Time-resolved spectroscopy of intrinsic luminescence of $Y_3Ga_5O_{12}$ and $(LaLu)_3Lu_2Ga_3O_{12}$ single crystals / Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Łukasiewicz // Optical Materials. – 2009. – **Vol. 31**. – P. 1835–1838.

216. *Sidletskiy O.* Structure and scintillation yield of Ce-doped Al–Ga substituted yttrium garnet / O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou, S. Neicheva, O. Voloshina, V. Bondar, V. Baumer, K. Belikov, A. Gektin, B. Grinyov, M.-F. Joubert // Materials Research Bulletin. – 2012. – **V. 47.** – P. 3249–3252.

217. *Zorenko Y.* Luminescence of excitons and antisite defects in the phosphors based on garnet compounds / Y. Zorenko, A. Voloshinovskii, D. Spassky [et al.] // Radiation Measurements. – 2004. – **Vol. 38.** – P. 677–680.

218. *Zorenko Y.* Exciton and antisite defect-related luminescence in $Lu_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Al_5O_{12}$ garnets / Y. Zorenko, A. Voloshinovskii, D. Spassky [et al.] // Physica Status Solidi B. – 2007. – **Vol. 244.** – P. 2180–2189.

219. *Nikl M.* Development of LuAG-based scintillator crystals – A review / M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Blazek [et al.] // Progressin Crystal Growth and Characterization. – 2013. – **Vol. 59.** – P. 47–72.

220. *Kamada K.* Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ multicomponent garnet compounds / K. Kamada, T. Yanagida, A. Yoshikawa [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – **Vol. 44**, N 50. – P. 505104.

221. *Wu Y.* Single crystal and optical ceramic multicomponent garnet scintillators: A comparative study / Y. Wu, Z. Luo, Ch.L. Melcher [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2015. – **Vol. 780.** – P. 45–50.

222. *Chewpraditkul W.* Comparison of absorption, luminescence and scintillation characteristics in $Lu_{1.95}Y_{0.05}SiO_5$:Ce,Ca and Y_2SiO_5:Ce scintillators / W. Chewpraditkul, Ch. Waranak, M. Nikl [et al.] // Optical Materials. – 2013. – **Vol. 35**, N 9. – P. 1679–1684.

223. *Tyagi M.* Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillator / M. Tyagi, F. Meng, Ch. Melcher [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – **Vol. 46**, N 47. – P. 475302.

224. *Moretti F.* Consequences of Ca codoping in $YAlO_3$:Ce single crystals / F. Moretti, K.Hovhannesyan, C. Dujardin [et al.] // ChemPhysChem, Wiley VCH. – 2016. – P. 10.1002/cphc.201601190.

225. *Wu Y.* Origin of improved scintillation efficiency in $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$:Ce multicomponent garnets: An X-ray absorption near edge spectroscopy study / Y. Wu, J. Luo, G. Ren [et al.] // APL Materials. – 2014. – **Vol. 2**, №1. – P. 012101.

226. *Lima A.F.* Electronic structure and optical absorption of the $Bi_4Ge_3O_{12}$ and the $Bi_4Si_3O_{12}$ scintillators in ultraviolet region: An ab initio study / A. F. Lima, S.O. Souza, and M.V. Lalić // J. Appl. Phys. – 2009. – **Vol. 106.** – P. 013715.

227. *Galenin E.* Characterization of bismuth germanate crystals grown by EFG method / E. Galenin, V. Baumer, O. Sidletskiy [et al.] // Crystal Research and Technology. – 2015. – **Vol. 50**, №2. – P. 150–154.

228. *Jiang H.* Scintillation properties of $Bi_4(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{12}$ single crystals grown by Czochralski method / H. Jiang, G. Rooh, H.J. Kim, H. Park, W. Zhang, U. Fawad // J. Cryst. Growth. – 2013. – **Vol. 367**. – P. 73–76.

229. *Xu. J. Jiayue Xu* / Growth and properties of BGO, BSO and BGSO scintillation crystals // Present.: Oral at ICCGE-17, Gen. Session 2, Warsaw, Poland. – 2013.

230. *Sidletskiy O.* Light-yield improvement trends in mixed scintillation crystals / O. Sidletskiy, A. Gektin, and A. Belsky // Phys. Status Solidi A. – 2014. – **Vol. 211**. – P. 2384–2387.

231. *Nikitin A.* Needs of well logging industry in new nuclear detectors /A. Nikitin, S. Bliven // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2010. – P. 1214–1219.

232. *Nikl M.* Shallow traps and radiative recombination processes in $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce single crystal scintillator / M. Nikl, A. Vedda, K. Nejezchleb [et al.] // Physical Review B. – 2007. – **Vol. 76**. – P. 195121.

233. *Vedda A.* Trap-center recombination processes by rare earth activators in $YAlO_3$ single crystal host / A. Vedda, M. Fasoli, M. Zhuravleva [et al.] // Physical Review B. – 2009. – **Vol. 80**. – P. 045113.

234. *Visser R.* Photostimulated Luminescence and Thermoluminescence of LSO Scintillators / R. Visser, C.L. Melcher, T.A. Tombrello [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1995. – **Vol. 41**, № 4. – P. 689–693.

235. *Dorenbos P.* Afterglow and Thermoluminescence properties of Lu_2SiO_5 scintillation crystals / P. Dorenbos, C.W.W. van Eijk, C.L.Melcher [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – **Vol. 6**. – P. 4167.

236. *Vedda A.* Thermally stimulated tunneling in rare-earth doped Lu-Y oxyorthosilicates / A. Vedda, M. Nikl, D.D. Byler [et al.] // Physical Review B. – 2008. – **Vol. 78**. – P. 195123.

237. *Vedda A.* Tunneling process in Thermally Stimulated Luminescence of mixed $Lux(Y^{3+})_{1-x}AlO_3$:Ce crystals / A. Vedda, M. Martini, M. Nikl [et al.] // Physical Review B. – 2000. – **Vol. 61**. – P. 8081.

238. *Laguta V.V.* Electron traps related to oxygen vacancies in $PbWO_4$ / V.V. Laguta, M. Martini, Y. Usuki [et al.] // Physical Review B. – 2003. – **Vol. 67**. – P. 205102.

239. *Antoine C.* Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures / C. Antoine // Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences. – 1888. – **Vol. 107**. – P. 681–684, 778–780, 836–837.

240. *Куликов И.С.* Термодинамика оксидов / И.С. Куликов // Справ. изд. – М.: Металлургия. – 1986. – 344 с.

241. *Melcher C.L.* Crystal growth and scintillation properties of the rare earth oxyorthosilicates, in Inorganic Scintillators and their Applications / C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, C.A. Peterson [et al.] // Proceedings of SCINT'95, Delft University Press. – 1996. – 309 p.

242. *Bondar V.* Optico-luminescent properties and mechanical strength of G(Y)SO:Ce crystals / V. Bondar, L. Nagornaya, Yu. Malyukin [et al.] // Proceedings of the SCINT'2005, Institute for scintillation Materials, Ukraine. – 2005. – P. 98.

243. *McKeever S.W.S.* Thermoluminescence of Solids / S.W.S. McKeever // Cambridge University Press, Solid State Science Series, 1985. – 392 p.

244. *Curie D.* Luminescence in crystals [translated by G.F.J. Garlick] / D. Curie // Methuen, London; Wiley, New York. – 1963. – 332 p.

245. *Greskovich C.* Ceramic Scintillators / C. Greskovich, S. Duclos // Annual Review of Materials Science. – 1997. – **Vol. 27**. – P. 69–88.

246. *Derenzo S.* Scintillation Properties / S. Derenzo, M. Boswell, M. Weber [et al.] [Електронний ресурс]. – [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Scintillation Properties. – Режим доступу: https://http://scintillator.lbl.gov/

247. http://www.epic-crystal.com/scintillationlysocecrystal.

248. *Ishii K.* Development of BSO ($Bi_4Si_3O_{12}$) crystal for radiation detector / M. Ishii, K. Harada, X.Q. Feng [et al.] // Optical Materials. – 2002. – **Vol. 19**. – P. 201.

249. *Cherepy N.J.* Strontium and barium iodide high light yield scintillators / N.J. Cherepy, G. Hull, W. Moses [et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – **Vol. 92**. – P. 083508.

250. *Zorenko Yu.V.* Mechanism of dissipation of the excitation energy in garnet oxides doped with rare-earth ions with $4f-5d$ transitions / Yu.V. Zorenko // Optics and Spectroscopy. – 2000. – **Vol. 88**. – P. 551.

251. *Zhang S.* Long-lasting phosphorescence study on $Y_3Al_5O_{12}$ doped with different concentrations of Ce^{3+} / S. Zhang, C. Li, Q. Su [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2011. – **Vol. 29**. – P. 426–430.

252. *Selim A.* Identification of defects in $Y_3Al_5O_{12}$ crystals by positron annihilation spectroscopy / F.A. Selim, D. Solodovnikov, K.G. Lynn [et al.] // Applied Physics Letters. – 2007. – **Vol. 91.** – P. 104105.

253. *Kitaura M.* Probing shallow electron traps in cerium-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillators by UV-induced absorption spectroscopy / M. Kitaura, K. Kamada, K. Hara [et al.] // Applied Physics Express. – 2016. – **Vol. 9**. – P. 072602.

254. *Yang J.-K.* Incorporation of SiO_2 for the band alignment control of Gd_2O_3/n-GaAs (001) structure / J.-K. Yang, H.-H. Park // Applied Surface Science. – 2005. – **Vol. 244**. – P. 293-296.

255. *Chen Y.* Luminescent properties of Gd_2SiO_5 powder doped with Eu^{3+} under VUV–UV excitation / Y. Chen, B. Liu, C. Shi [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – **Vol. 17**. – P. 1217–1224.

256. *Znamenskii N.* The nature and mechanism of charging of electron traps in Lu_2SiO_5:Ce^{3+} crystals / N. Znamenskii, A. Manykin, E. Petrenko [et al.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2004. – **Vol. 99.** – P. 386–393.

257. *Melcher C.L.* Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator / C.L. Melcher, J.S. Schweitzer // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1992. – **Vol. 39**. – P. 502–505.

258. *Li Q.* Search for improved-performance scintillator candidates among the electronic structures of mixed halides / Qi Li, Richard T. Williams, Arnold Burger, Rajendra Adhikari, Koushik Biswas // Proc. of SPIE. 2014.– **Vol. 9213**.– P. 92130M.

259. *Spassky D.A.* Luminescence of borates with yttrium and lutetium cations / D.A. Spassky, V.S. Levushkina, M.S. Tretyakova [et al.] // Physics of the Solid State. – 2013. – **Vol. 55**, №1. – P. 150–159.

260. *Dorenbos P.* 5*d*-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. IV. Aluminates and "simple" oxides / P. Dorenbos // Journal of Luminescence. – 2002. – **Vol. 99**, №3. – P. 283–299.

261. *Dorenbos P.* The electronic level structure of lanthanide impurities in $REPO_4$, $REBO_3$, $REAlO_3$, and RE_2O_3 (RE = La, Gd, Y, Lu, Sc) compounds / P. Dorenbos // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – **Vol. 25**, №22. – P. 225501.

262. *Canning A.* Electronic structure studies and predictions for new Ce-doped gamma detector materials / A. Canning, A. Chaudhry, L.-W. Wang [et al.] // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2007. – P. 2466–2468.

263. *Cowley J.M.* An Approximate Theory of Order in Alloys / J.M. Cowley // Physical Review. – 1950. – **Vol. 77**, № 5. – P. 669.

264. *Cowley J.M.* Short- and Long-Range Order Parameters in Disordered Solid Solutions / J.M. Cowley // Physical Review. – 1960. – **Vol. 120**, №5. – P. 648.

265. *Batyrev I.G.* Electronic structure and short-range order of amorphous and crystalline alloys in the coherent locator approximation / I.G. Batyrev, J.A. Leiro, A.A. Katsnelson [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1993. – **Vol. 54**, №7. – P. 779–872.

266. *Kuznetsov A.Yu.* First-Principles Calculations of the Electronic Struc-tureand Plastic Properties of CsCl, CsBr, and CsI Crystals / A.Yu. Kuznetsov, A.B. Sobolev, A.N. Velichko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2005. – **Vol. 47**, №11. – P. 2030–2034.

267. *Mengucci P.* Structural, mechanical and light yield characterisation of heat treated LYSO:Ce single crystals for medical imaging applications / P. Mengucci, G. Andréb, E. Santecchia [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2015. – **Vol. 785**. – P. 110–116.

268. *Ozawa T.C.* Balls&Sticks: easy-to-use structure visualization and animation program / T.C. Ozawa, S.J. Kang //Journal of Applied Crystallography. – 2004. – **Vol. 37**, №4. – P. 679.

269. *Suzuki H.* Scintillation properties of some Ce^{3+} and Pr^{3+} doped inorganic crystals / H. Suzuki, T.A. Tombrello, J.S. Schweitzer [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1993. – **Vol. 40**, №4. – P. 380.

270. *Szczesniak T.* Timing resolution and decay time of LSO crystals co-doped with calcium / Tomasz Szczesniak, Marek Moszynski, Chuck L Melcher [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – **Vol. 57**, №3. – P. 1329–1334.

271. *Gautier N.* Aluminium and gallium substitution in yttrium garnets inves-tigatedby NMR and X-ray absorption / N. Gautier, M. Gervais, J.-P. Coutures // Physica Status Solidi A. – 1998. – **Vol. 165**. – P. 329–336.

272. *Laguta V.* Aluminum and Gallium Substitution in Yttrium and Lutetium Aluminum-Gallium Garnets: Investigation by the Single-Crystal NMR and TSL Methods / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, A. Iskalieva, Yu. Zagorodniy, O. Sidletskiy, P. Bilski, A. Twardak, M. Nikl // J. Phys. Chem. C. – **V. 120**. – P. 24400–24408.

273. *Xu J.* Novel persistent phosphors of lanthanide–chromium co-doped yttrium aluminum gallium garnet: design concept with vacuum referred binding energy diagram / J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – **Vol. 4**. – P. 4380–4386.

274. *Kaufmann U.* Single chip white LEDs / U. Kaufmann, M. Kunzer, M.Kobusch [et al.] // Physica Status Solidi A. – 2002. – **Vol. 192.** – P. 246–253.

275. *Marezio M.* Cation distribution in $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ garnet / M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier // Acta Crystallographica Section B. – 1686. – **Vol. 24**. – P. 1670–1674.

276. *Gautier N.* Aluminium-gallium substitution in yttrium garnets investigatedbyNMR/N. Gautier,D. Massiot,J.P. Coutures [et al.] // J. Chim. Phys. – 1995. – **Vol. 92.** – P. 1843–1846.

277. *Stanek C.R.* The effect of Ga-doping on the defect chemistry of $RE_3Al_5O_{12}$ garnets / C.R. Stanek, C. Jiang, M. Nikl [et al.] // Physica Status Solidi B. – 2013. – **Vol. 250**. – P. 244–248.

278. *Tien T.Y.* Ce^{3+} activated $Y_3Al_5O_{12}$ and some of its solid solutions / T.Y. Tien, E.F. Gibbons, H.L. Stadler [et al.] //Journal of The Electrochemical Society. – 1973. – **Vol. 120**. – P. 278–281.

279. *Robertson J.M.* Colour shift of the Ce^{3+} emission in monocrystalline epitaxially grown garnet layers / J.M. Robertson, M.W. van Tol, W.A. Smits [et al.]// Journal of Research. – 1981. – **Vol. 36**. – P. 15–30.

280. *Munoz-Garcia A.B.* Structural, electronic andspectroscopic effects of Ga codoping in Ce-doped yttrium aluminum garnet: first-principles study / A.B. Munoz-Garcia, L. Seijo // Physical Review B. – 2010. – **Vol. 82**. – P. 184118.

281. *Vosegaard Th.* Chemical Shielding and Quadrupole Coupling Tensors of the Garnet $Y_3Ga_5O_{12}$ from Single-Crystal ^{71}Ga NMR / Th. Vosegaard, D. Massiot, H.J. Jakobsen [et al.] //Inorganic Chemistry. – 1997. – **Vol. 36**, № 11. – P. 2446–2450.

282. *Vosegaard Th.* Crystal Structure Studies on the Garnet $Y_3Al_5O_{12}$ by ^{27}Al Single-Crystal NMR Spectroscopy / Th. Vosegaard, I.P. Byriel, H.J. Jakobsen [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – **Vol. – 120**, № 31. – P. 7900–7904.

283. *Kononets V.* Confocal Microscopy of Luminescence Inhomogeneity in LGSO:Ce Scintillator Crystal / V. Kononets, D. Dobrovolskas, S. Neicheva, M. Starzhinsky, O. Sidletskiy, K. Lebbou, G. Tamulaitis // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2014. – **V. 61(1)**. – P. 343–347.

284. Patent application WO 2011/093176 A3. Scintillator crystal body, method for manufacturing the same, and radiation detector / T. Den, R. Horie,Y. Ohashi, N. Yasui. – Applicant and patent owner Canon Kabushiki Kaisha. – Priority date 28.01.2010.

285. *Ohashi Y.* Submicron-diameter phase-separated scintillator fibers for high-resolution X-ray imaging / Y. Ohashi, N. Yasui, T. Den // Applied Physics Letters. – 2013. – **Vol. 102**, №5. – P. 051907.

286. *Hishimura K.* $LiF/CaF_2/LiBaF_3$ ternary fluoride eutectic scintillator / Kosuke Hishinuma, Kei Kamada, Akira Yoshikawa [et al.] //Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – **Vol. 54**. – P. 04DH04.

287. *Greenwood N.N.* Chemistry of the elements. 2nd edition / N.N. Greenwood, E. Earnshaw // Butterworth-Heinemann. – 1997. – 979 p.

288. *Kamada K.* 2 inch diameter single crystal growth and scintillation properties of $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ / K. Kamada, T. Yanagida, A. Yoshikawa [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2012, – **Vol.352**, № 1. – P. 88.

289. Mu2e Conceptual Design Report [number FERMILAB-TM-2545] / Mu2e Collaboration. – 2012. – P. 562. – (Series – Detectors and Experimental Techniques).

290. Experimental Search for Lepton Flavor Violating $\mu^- - e^-$ Conversion at Sensitivity of 10^{-16} with a Slow-Extracted Bunched Proton Beam (COMET) J- 141 PARC P21 [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Conceptual Design Report. – June 23, 2009.

291. *Sidletskiy O.* 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. – **V. 735**. – P. 620–623.

292. *Hillis R.* Coiled Tubing Drilling and Real-Time Sensing / Richard R. Hillis, David Giles, Yulia Uvarova [et al.] // Inc. Special Publication №18, Society of Economic Geologists. – 2014. – P. 243–259.

293. *Nikl M.* $Lu_3Al_5O_{12}$-based materials for high 2D-resolution scintillation detectors / M. Nikl, J. Tous, V. Babin [et al.] // Proc. SPIE. – 2009. – **Vol. 7310**. – P. 731008.

294. *Riva F.* Epitaxial growth of gadolinium and lutetium-based aluminum perovskite thin films for X-ray micro-imaging applications / F. Riva, P.-A. Douissard, T. Martin, F. Carlá, Y. Zorenko, C. Dujardin // Cryst. Eng. Comm. – 2016. – **Vol. 18**. – P. 608–615.

295. *Zorenko Yu.* High-perfomance Ce-doped multicomponent garnet single crystalline film scintillators / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, A. Fedorov, P. Bilski, and A. Twardak // Phys. Status Solidi RRL. – 2015. – **V. 9**. – No. 8.– P. 489–493.

296. *Mares J.* Scintillation and optical properties of YAG:Ce films grown by liquid phase epitaxy / J. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl, N. Solovieva, K. Nitsch, M. Kucera, M. Kubova, V. Gorbenko, Y. Zorenko // Rad. Meas. – 2007. – **Vol. 42**. – P. 533–536.

297. *Zorenko Yu.* Scintillating screens based on the single crystalline films of multicomponent garnets: new achievements and possibilities / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, M. Nikl, J.A. Mares, A. Suchocki, Ya. Zhydachevskii, Ia. Gerasymov, O. Sidletskiy, B. Grinyov and A. Fedorov // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2016. – **V. 63**. – P. 497–502.

298. *Zorenko Y.* Growth and luminescent properties of scintillators based on the single crystalline films of $(Lu,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}$:Ce garnets / Y. Zorenko, V. Gorbenko, A. Twardak [et al.] // Journal of Luminescence. – 2016. – **Vol. 169**. – P. 828–837.

299. *Prusa P.* The α-particle excited scintillation response of the liquid phase epitaxy grown LuAG:Ce thin films / P. Prusa, T. Cechak, K. Blazek [et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – **Vol. 2**. – P. 1–3.

Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів

Стан та перспективи розвитку функціональних
матеріалів для науки і техніки ®

Сідлецький О.Ц., Гриньов Б.В.

СЦИНТИЛЯЦІЙНІ КРИСТАЛИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ

Відповідальний секретар Є.В. Щербіна
Компьютерна верстка С.І. Кривоногов

Здано в набір 25.09.2019. Підписано до друку 28.11.2019.
Формат 60×84 1/16. Бумага типограф. Гарнітура Century Schoolbook.
Друк високий з ФПФ. Умов. друк. л.15.5
Тираж 300 екз.

Харків
2019