

На правах рукописи



**ХАНИН Василий Михайлович**

**СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКТИВИРОВАННЫХ  
ЦЕРИЕМ КЕРАМИКАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук,  
профессор

**Родный Петр Александрович**

ФГАОУ ВО «СПбПУ», профессор кафедры  
экспериментальной физики

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук,

**Феофилов Сергей Петрович**

Заведующий лаб. Спектроскопия твердого тела, ФТИ им.  
А.Ф. Иоффе

доктор физико-математических наук,  
профессор

**Арбузов Валерий Иванович**

Профессор кафедры оптоинформационных технологий и  
материалов, университет ИТМО

**Ведущая организация:**

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «20» декабря 2017 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.29 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, ауд. 118 главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на официальном сайте СПбГПУ <http://www.spbstu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Ученый секретарь**

диссертационного совета



Н.Ю. Ермакова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Кристаллы со структурой граната, активированные редкоземельными элементами, и прежде всего  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) и  $Lu_3Al_5O_{12}$  (LuAG), являются эффективными люминофорами и находят широкое применение в светодиодной и лазерной технике [1]. В частности гранаты, активированные ионами  $Ce^{3+}$ , в последнее время используют для получения белого свечения излучающих диодов [2]. Высокая эффективность и короткое время спада люминесценции иона  $Ce^{3+}$  в иттрий-алюминиевом гранате инициировали использование YAG:Ce в качестве сцинтиллятора [3]. Для алюмо-гранатов характерна кубическая сингония [4], что позволяет получать прозрачные сцинтилляционные керамики. Керамические, то есть поликристаллические, сцинтилляторы имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллическими аналогами [5].

Недостатком сцинтилляторов на основе YAG является низкая ( $\rho = 4,56 \text{ г/см}^3$ ) плотность, поэтому был предложен материал LuAG:Ce с более высокой плотностью ( $\rho = 6,73 \text{ г/см}^3$ ), то есть с более высокой тормозной способностью ( $Z_{\text{eff}} = 60$ ) [6]. YAG:Ce и LuAG:Ce обладают короткими временами спада сцинтилляций (50-60 нс) и излучают в области спектра (500-520 нм), удобной для детектирования. При этом, световыход этих сцинтилляторов не превышает 20 – 30 фот./КэВ, в то время как расчетное значение световыхода составляет 60 фот./КэВ [7]. Выход был найден в использовании мультикомпонентных гранатов, в которых Y (или Lu) заменяется на Gd, а Al - на Ga [6]. Это позволяет изменять интенсивность, спектральный состав и время спада излучения, то есть управлять сцинтилляционными характеристиками объекта.

Интерес к гранатовым сцинтилляторам, активированным ионами  $Ce^{3+}$ , особенно возрос в последние годы в связи с широким использованием их в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), физике высоких энергий и радиометрии [8]. Требования к современным ПЭТ возрастают (уменьшение дозы, получаемой пациентом, улучшение пространственного разрешения и т.д.), поэтому необходимо улучшение характеристик сцинтилляционных детекторов. В этом направлении прилагаются огромные усилия различных научных школ, которые обобщены в монографии [9].

Разработка мультикомпонентных гранатов с общей формулой  $(Y, Lu, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$  вызывает определенные трудности, поскольку улучшение одного параметра может вызывать ухудшение другого. Например, частичная замена алюминия на галлий в  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  улучшает временные характеристики сцинтиллятора  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ , но уменьшает его световыход [8]. При внедрении замещающего катиона (Gd, Ga) происходят структурные изменения объекта (прежде всего, меняется постоянная кристаллической решетки), вариация ширины запрещенной

зоны и энергетического зазора между нижним возбужденным  $5d_1$  уровнем иона  $Ce^{3+}$  и дном зоны проводимости. Кроме того, замена катионов приводит к образованию дополнительных собственных дефектов в кристалле и, прежде всего, точечных дефектов перестановки [9,10]. Эти дефекты создают дополнительные уровни в зоне проводимости, которые выступают в роли центров захвата носителей заряда (ловушек). Носители заряда с некоторой задержкой по времени могут высвободиться из мелких ловушек и участвовать в сцинтилляционном процессе, при этом увеличивается время спада сцинтилляций и возрастает уровень послесвечения. Носители (электроны и дырки), захваченные глубокими ловушками не участвуют в сцинтилляционном процессе, тем самым уменьшая световыход. Для компенсации отрицательного влияния ловушек предпринимаются попытки введения двухвалентных металлов в гранаты [10] и отжиг в различных атмосферах [11].

Таким образом, возникает необходимость изучения сложных физических процессов, протекающих в гранатах, обладающих непростой кристаллической структурой (160 атомов в элементарной ячейке), под действием ионизирующего излучения с целью улучшения их сцинтилляционных характеристик. Актуальность исследований обусловлена широким применением гранатовых керамик, прежде всего, в медицинской томографии и необходимость совершенствования радиационных детекторов.

**Объектами исследования** служили керамики мультикомпонентных гранатов  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ , активированные церием, как без дополнительных легирующих примесей, так и содержащие примеси хрома, иттербия и европия. Композиция керамик содержала ионы иттрия, гадолиния, тербия, алюминия и галлия в различном соотношении в качестве основных ионов матрицы.

**Цель работы** заключалась в исследовании сцинтилляционных процессов в мультикомпонентных керамиках гранатов, активированных церием. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- изучить влияние замещения ионов иттрия ионами гадолиния или тербия и ионов алюминия ионами галлия на спектрально-кинетические характеристики сцинтилляций в исследуемых керамиках;
- изучить процессы переноса энергии к активаторному иону  $Ce^{3+}$ ;
- определить основные причины температурного тушения люминесценции церия;
- изучить влияние точечных дефектов на процессы миграции носителей заряда;

- оценить влияние следовых примесей, сопутствующих основным ионам структуры гранатов, на послесвечение и термостимулированную люминесценцию
- разработать рекомендации по оптимизации технологического процесса синтеза керамик мультикомпонентных гранатов для сцинтилляционных детекторов в медицинской томографии

### **Научная новизна**

Научная новизна работы определяется полученными результатами:

- Выявлено сходство механизмов заполнения электронных ловушек при фотоионизации церия и облучении рентгеновскими фотонами в керамиках гранатов.
- Выработаны рекомендации по выбору атмосферы отжига и отклонения от теоретической стехиометрической формулы мультикомпонентных керамик гранатов.
- Разработан аналитический и графический метод оценки времени жизни носителей заряда на ловушках из экспериментальных кривых послесвечения, затухание которых следует первому или второму порядку кинетики.
- Разработан метод расчета параметров ловушек, связанных с примесями, в сцинтилляционных гранатах на основе взаимосвязи экспериментальных кривых послесвечения и термостимулированной люминесценции.
- Изучено влияние замещения ионов иттрия ионами гадолиния и ионов алюминия ионами галлия на сцинтилляционные характеристики мультикомпонентных гранатов.
- Выявлена немонотонная зависимость изменения зонной структуры гранатов при замещении ионов алюминия ионами галлия методами термостимулированной люминесценции. Предложен механизм, объясняющий наблюдаемый эффект.
- Разработан метод разделения точечных дефектов структуры граната на собственные и примесные при помощи сравнения термостимулированной люминесценции образцов с нарушенной теоретической стехиометрической формулой.
- Определены механизмы сенсibilизации излучения церия ионами тербия в иттрий-тербиевых гранатах. Выявлено отсутствие обратного переноса энергии от церия к тербию при комнатной температуре.
- Предложена модель расчета временного разрешения керамик со структурой граната в комбинации с цифровым кремниевым фотоумножителем.

- Определено влияние следовых примесей хрома и редкоземельных ионов на люминесцентные характеристики и послесвечение мультikomпонентных гранатовых керамик
- Систематизированы экспериментальные данные термостимулированной люминесценции и определены параметры ловушек, связанных с примесями хрома и иттербия, в мультikomпонентных гранатах. Предложена модель расчета характеристик послесвечения на основе рассчитанных параметров ловушек.
- Разработана и создана установка для измерения послесвечения сцинтилляционных материалов в диапазоне времен от 10 мс до 10 000 с, диапазоне температур от 300 до 650 К.

### **Практическая значимость работы**

Путем смешивания исходных оксидов высокой чистоты синтезированы мультikomпонентные керамики со структурой граната высокой прозрачности и плотности упаковки. В настоящее время керамики гранатов, со сцинтилляционными характеристиками, улучшенными с помощью рекомендаций данного исследования, находятся на стадии выпуска опытной серии для тестирования в системах медицинских томографов фирмы «Филипс».

Результаты данной работы могут быть использованы при создании новых керамических сцинтилляторов на основе мультikomпонентных гранатов для радиационных детекторов и при разработке новых люминофоров.

### **Методы исследования**

Экспериментальные исследования проводились с использованием методов оптической и рентгеновской спектроскопии, как импульсной, так и непрерывного действия, время-разрешенной спектроскопии, термостимулированной люминесценции, морфологического и рентгеноструктурного анализа.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Сцинтилляционные керамики  $(Y_{3-y-a}, Gd_y)(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce_a$  с параметрами  $y = 1,0 \div 3,0$ ,  $x = 1,5 \div 3,0$ ,  $a = 0,003 \div 0,030$  обладают наиболее низким уровнем послесвечения в миллисекундном диапазоне, наилучшей температурной стабильностью и световыходом в ряду данных керамик.

2. Положение дна зоны проводимости относительно вакуумного уровня в мультикомпонентных гранатах  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  изменяется немонотонно при замещении ионов алюминия ионами галлия и монотонно при замещении ионов иттрия ионами гадолиния.

3. Энергетический уровень ловушек, связанных с иттербием, постоянен, а уровень ловушек, связанных с хромом, меняется относительно вакуумного уровня при изменении состава мультикомпонентных  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  керамик. Частотный фактор этих примесных ловушек сохраняется для данных керамик.

4. Надежность определения кинетических параметров ловушек, полученных с помощью совместного исследования термостимулированной люминесценции и послесвечения керамик гранатов, превосходит известные методы.

### **Степень достоверности**

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена:

- согласием результатов, полученных с использованием взаимодополняющих методик проведения измерений;
- воспроизводимостью параметров исследуемых материалов;
- соответствием полученных и известных экспериментальных результатов.

Достоверность результатов подтверждается апробацией результатов на международных конференциях и публикациями в реферируемых журналах.

### **Апробация результатов работы:**

Основные положения работы и полученные результаты докладывались и обсуждались на: международной конференции «Advanced Scintillation Materials» (ASM, 22-27 сентября 2013 г., г. Харьков, Украина); всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (15-19 сентября 2014 г., г. Краснодар, Россия); международном симпозиуме «Progress In Electromagnetics Research Symposium» (PIERS, 6-9 июля 2015 г., г. Прага, Чехия); международной конференции «Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation» (LUMDETR, 20-25 сентября 2015 г., г. Тарту, Эстония); международном симпозиуме «XVI International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions» (Feofilov -2015, 9-13 ноября 2015 г., г. Санкт-Петербург, Россия); всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (18-24 сентября 2016 г., г. Краснодар, Россия); международном симпозиуме «Progress In Electromagnetics Research Symposium» (PIERS, 22-26 мая 2017 г., г. Санкт-Петербург, Россия);

## Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 8 научных работах в ведущих реферируемых российских и зарубежных периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 171 странице, содержит 13 таблиц, 92 рисунка и список цитируемой литературы из 158 пунктов. Нумерация таблиц формул и рисунков самостоятельная в пределах каждой главы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, её научная новизна и значимость. Обоснована достоверность полученных результатов и изложены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор основных сцинтилляционных процессов и анализ литературных данных об исследованиях люминесценции активированных церием мультикомпонентных гранатов, и влиянии точечных дефектов на сцинтилляционные характеристики мультикомпонентных гранатов.

Во **второй главе** приведено описание методов изготовления исследуемых в работе керамик и порошков мультикомпонентных гранатов, оптические и рентгеноструктурные характеристики полученных материалов. Даны характеристики используемого экспериментального оборудования и изложены методы обработки экспериментальных кривых термостимулированной люминесценции.

В **третьей главе** изучены сцинтилляционные характеристики керамик  $YAG:Ce$ , произведенных фирмой «Philips Research Eindhoven». Исследованы спектрально-кинетические характеристики и кривые термолюминесценции  $YAG:Ce$  керамик в зависимости от температуры образцов, типа возбуждения, атмосферы отжига и легирования примесями хрома и иттербия.

Показано, что керамики  $YAG:Ce$  обладают типичной для  $YAG:Ce$  кристаллов фотолюминесценцией. Из-за наличия мелких ловушек в запрещенной зоне регистрируется (рисунок 1а) замедление сцинтилляционной вспышки относительно времени жизни возбужденного состояния  $Ce^{3+}$  при внутрицентровом возбуждении. Для фотолюминесценции (длина волны возбуждения 450 нм) характерен моно-экспоненциальный спад с постоянной времени  $\tau_{фл} = 60$  нс, в то время как при рентгеновском возбуждении наблюдаются две компоненты сцинтилляционного спада  $\tau_{рл1} = 60$  нс  $\tau_{рл2} = 1,1$  мкс.



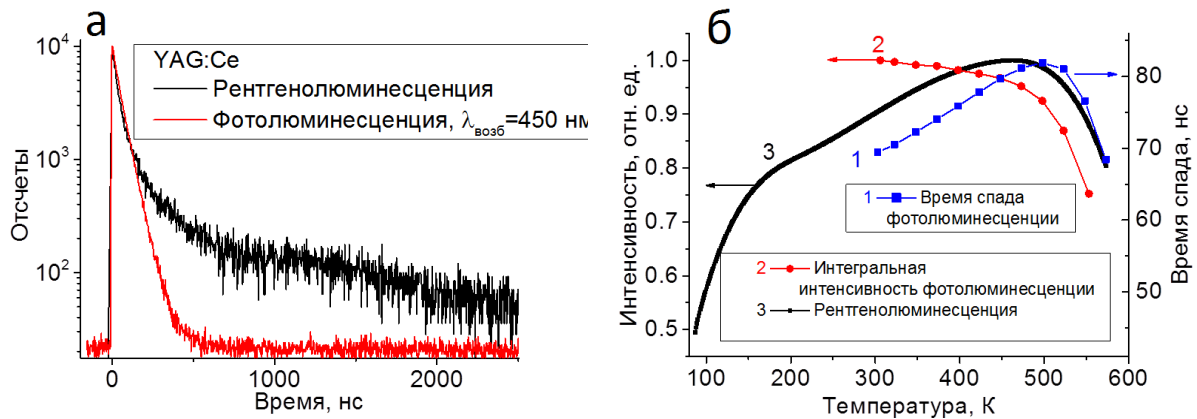


Рисунок 1 – (а) Кинетика спада люминесценции церия в YAG:Ce керамике при фотовозбуждении (лазер 450 нм, 80 нс импульс) и рентгеновском (1 нс импульс) облучении. (б) Зависимость от температуры: времени жизни (1), интегральной интенсивности фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм)  $\text{Ce}^{3+}$  (2) и интенсивности рентгенолюминесценции при 550 нм (3) YAG:Ce керамики.

На рисунке 1б приведено сравнение зависимостей интегральной интенсивности, времени жизни фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм)  $\text{Ce}^{3+}$  и интенсивности рентгенолюминесценции при длине волны 550 нм от температуры для YAG:Ce керамики. При фотовозбуждении ионов  $\text{Ce}^{3+}$  возможными каналами тушения люминесценции является термоионизация электронов с  $5d_1$ -уровня  $\text{Ce}^{3+}$  в зону проводимости и Ce-Ce миграция возбуждения (переизлучение и резонансный перенос энергии) к центрам безызлучательной рекомбинации. Различие в форме кривой тушения кинетик (кривая 1) и интегральной интенсивности фотолюминесценции (кривая 2) связано с тем, что переизлучение люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к увеличению времени спада кинетик фотолюминесценции. На рисунке 1б также приведена зависимость интенсивности рентгенолюминесценции (кривая 3) при 550 нм для YAG:Ce керамики от температуры. В отличие от постоянного уровня фотолюминесценции (в данной работе с 300 К или с 77 К в работе [1]) в диапазоне от 77 до 450 К наблюдается увеличение интенсивности рентгенолюминесценции с повышением температуры. Этот эффект связан с изменением эффективности процессов переноса энергии от матрицы материала к центрам  $\text{Ce}^{3+}$  или взаимодействием носителей заряда с ловушками [12]. Дополнительное увеличение интенсивности рентгенолюминесценции с температурой компенсирует эффект термоионизации в диапазоне от 450 до 500 К, из-за этого наблюдается различие в кривых тушения фото- (кривая 2) и рентгенолюминесценции (кривая 3).

На рисунке 2 приведены кривые термостимулированной люминесценции YAG:Ce керамик. Кривые состоят из группы интенсивных термопиков в диапазоне от 100 до 300 К и

ряда отдельно стоящих термопиков с максимумами при 400 и 540 К. С помощью вариации температуры синтеза керамик, отклонения от идеальной стехиометрии YAG:Ce (рисунок 2а) и легирования образцов 0,002 мол. % примесями Cr и Yb (рисунок 2б) было определено, что низкотемпературные пики термостимулированной люминесценции связаны с собственными точечными дефектами, в то время как некоторые глубокие ловушки связаны с примесями хрома и иттербия.

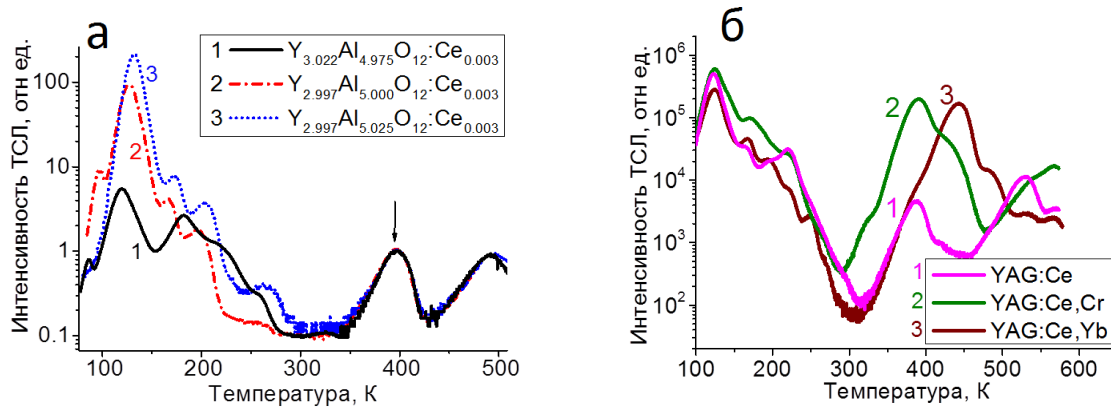


Рисунок 2 – (а) Термостимулированная люминесценция YAG:Ce керамик, синтезированных с теоретической (2) и нарушенными (1,3) стехиометрическими формулами. Кривые нормированы на термопик при 400 К. (б) Термостимулированная люминесценция керамик нелегированного YAG:Ce (1), и легированного примесью 0,002% Cr<sup>3+</sup> (2) и Yb<sup>3+</sup> (3). Скорость нагрева образцов 15 К/мин.

Путем измерения послесвечения образцов в диапазоне от 1 до 2000 с установлено, что электронные ловушки, связанные с хромом и иттербием, находятся слишком глубоко в запрещенной зоне относительно дна зоны проводимости и не дают вклада в послесвечение YAG:Ce гранатов при комнатной температуре.

Также были проведены оценки термической глубины залегания, частотного фактора и времени делокализации носителей заряда для ловушек, связанных с хромом, в YAG:Ce керамиках стандартными методами обработки данных термостимулированной люминесценции и методом изотермических кривых [13]. Вариация значений параметров ловушек в зависимости от примененного метода показала высокую чувствительность способов обработки термостимулированной люминесценции к погрешностям определения температуры и скорости нагрева, низкому соотношению сигнал/шум, наложению нескольких термопиков. Более точные (и более трудоемкие) методы оценки параметров ловушек, такие как метод разных скоростей нагрева образцов были рассмотрены в четвертой и пятой главах на примере мультикомпонентных гранатов.

В четвертой главе изучены процессы сенсбилизации излучения  $\text{Ce}^{3+}$  с помощью ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в матрице  $(\text{Y},\text{Tb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  и сцинтилляционные характеристики  $(\text{Y},\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  керамик. Также исследованы механизмы захвата носителей заряда ловушками методами термостимулированной люминесценции и изотермических кривых. По взаимосвязи этих двух методов рассчитаны параметры ловушек, связанных с примесями хрома и иттербия. Определение параметров ловушек позволило моделировать послесвечение мультикомпонентных гранатов с высокой точностью.

На основе спектров возбуждения и излучения фотолюминесценции  $(\text{Y},\text{Tb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , рисунок 3, подтверждено наличие переноса энергии от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ : наличие полос поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  в спектрах возбуждения излучения  $\text{Ce}^{3+}$  (рисунок 3а, при 275 нм 4f-5d переходы  $\text{Tb}^{3+}$ ), тушение люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  и рост интенсивности полосы излучения  $\text{Ce}^{3+}$  при увеличении содержания тербия от  $y = 0$  до  $y = 0,6$  в  $(\text{Y}_{3-y},\text{Tb}_y)\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , рисунок 3б.

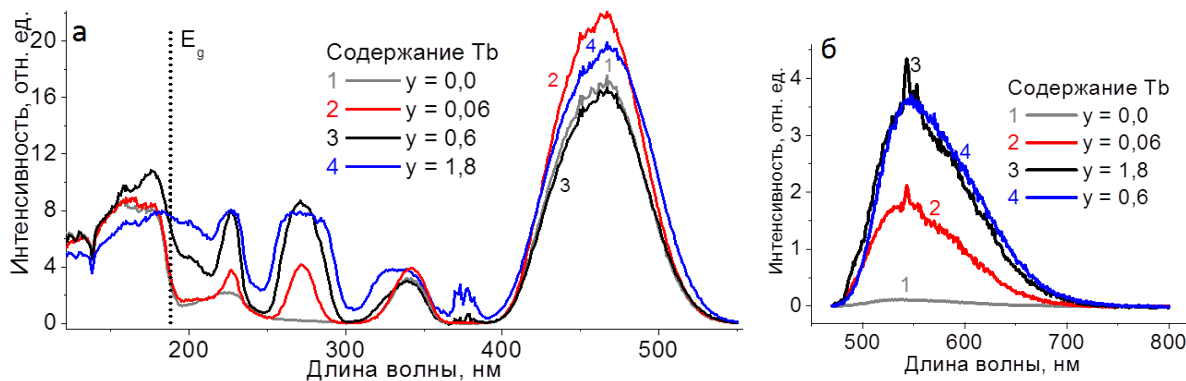


Рисунок 3 – (а) Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{взл}} = 550$  нм) цериевой люминесценции и (б) спектры излучения ( $\lambda_{\text{возб}} = 275$  нм) фотолюминесценции  $(\text{Y}_{3-y},\text{Tb}_y)\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

Для иллюстрации процесса Tb-Ce переноса энергии построена диаграмма 4f и 5d энергетических уровней  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в YAG:Ce,Tb. Энергия переходов  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$  and  $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_{5-0}$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  соответствует энергетическому положению 5d<sub>1</sub> уровня иона  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдалось также перекрытие более высоких энергетических уровней ионов. По корреляции посчитанных нами средних Tb-Ce и Tb-Tb расстояний с литературными данными для критических расстояний резонансных мультипольных и обменных взаимодействий предложено следующее: рост интенсивности фотолюминесценции при увеличении содержания Tb в  $(\text{Y}_{3-y},\text{Tb}_y)\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  от  $y = 0$  до  $y = 0,6$  связан с увеличением эффективности резонансным переносом энергии между сенсбилизатором  $\text{Tb}^{3+}$  и активатором  $\text{Ce}^{3+}$ , Tb-Tb миграция энергии по сенсбилизатору с помощью обменного взаимодействия возможна при достижении предела перколяции ионов тербия при  $y = 1,2$ . По отсутствию люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  при возбуждении церия в спектрах

фотолюминесценции, измеренных с высоким разрешением, был сделан вывод об отсутствии нежелательного обратного  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  переноса энергии.

Рассмотрены спектральные характеристики  $(\text{Y}_{3-x}, \text{Gd}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$   $x=0,15; 0,45; 0,75$  керамик в зависимости от температуры и содержания Gd. Снижение температуры порога термоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  (основной причины тушения люминесценции) с увеличением содержания  $\text{Gd}^{3+}$  является следствием двух конкурирующих процессов. С одной стороны введение Gd в матрицу  $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводит к увеличению расщепления между  $5d_1$  и  $5d_2$  уровнями  $\text{Ce}^{3+}$  и к снижению положения  $5d_1$  состояния относительно вакуумного уровня. С другой стороны внедрение Gd приводит к снижению уровня дна зоны проводимости. Суммарным эффектом является уменьшение энергетического зазора между  $5d_1$  возбужденным уровнем  $\text{Ce}^{3+}$  и дном зоны проводимости и соответствующее снижение температурного порога термоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ .

Для оценки времени жизни носителей заряда на примесных ловушках был разработан специальный метод обработки кривых послесвечения. Было показано аналитически и графически, что для интенсивности послесвечения  $I(t)$  максимумы  $I(t)t$ -функций (где  $t$  – время после окончания импульса возбуждения) соответствуют времени жизни электронов на ловушках, связанных с примесями, в мультикомпонентных гранатовых керамиках. Данный метод, в отличие от метода изотермических кривых, не чувствителен к наличию нескольких типов ловушек с близким временем жизни носителей заряда. Только в случае, когда несколько типов ловушек имеют схожее отношение концентрации заполненных ловушек и времени жизни носителей заряда на ловушках ( $n_0/\tau$ ), метод  $I(t)t$ -функций может давать ошибочные значения времени жизни.

Сравнение кривых послесвечения и термостимулированной люминесценции  $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  керамик, легированных иттербием, показало взаимосвязь двух экспериментов, рисунок 4. При увеличении содержания гадолиния дно зоны проводимости сдвигалось вниз относительно вакуумного уровня, что приводило к уменьшению термической глубины залегания связанных с Cr и Yb ловушек. Это одновременно регистрировалось при измерениях термостимулированной люминесценции в виде сдвига термопиков в область меньших температур (рисунок 4а) и при измерениях послесвечения, как уменьшение времени жизни носителей заряда на ловушках (рисунок 4б). Был разработан новый метод расчета параметров примесных ловушек с использованием взаимосвязи кривых термостимулированной люминесценции и послесвечения. Значения  $s \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$  частотного фактора для ловушек, связанных с  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , соответствовали величинам, полученным в литературе различными методами термостимулированной люминесценции для мультикомпонентных гранатов.

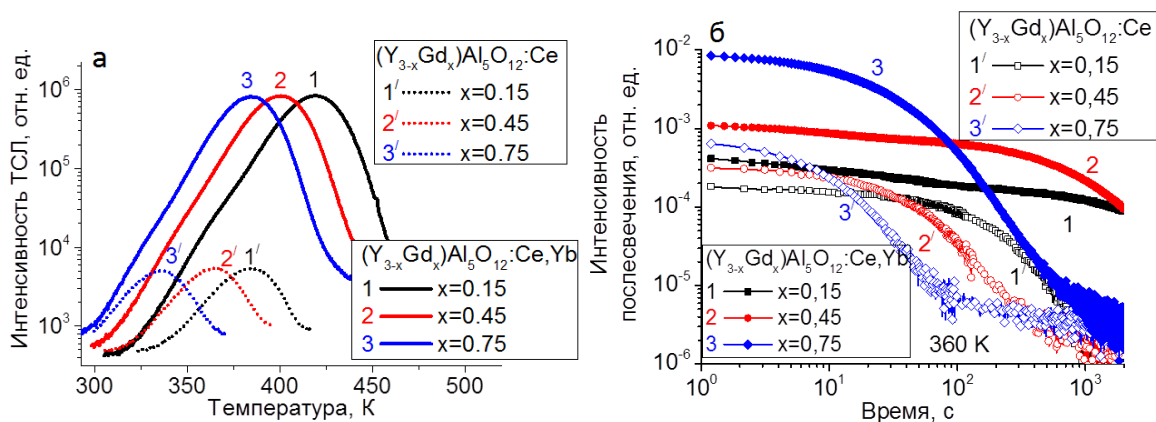


Рисунок 4 – (а) Термостимулированная люминесценция ловушек, связанных с примесями  $Ce$  и  $Yb$ . (б) Кривые послесвечения при 360 К для легированных 0,002 %  $Yb$  (1-3)  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}:Ce, Yb$  ( $x = 0,15; 0,45; 0,75$ ) и нелегированных  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}:Ce$  (1'-3') керамик.

На основе рассчитанных по связи термостимулированной люминесценции и послесвечения параметров примесных ловушек были построены модельные кривые послесвечения для  $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$  керамик при различных температурах. Модельные кривые находились в соответствии с экспериментальными кривыми послесвечения.

В пятой главе исследованы сцинтилляционные характеристики в зависимости от содержания  $Ga/Al$  мультикомпонентных  $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  и  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  керамик, синтезированных на «Philips Eindhoven Research». Для изучения влияния концентрации активатора  $Ce^{3+}$  на процессы переноса заряда в гранатах были синтезированы  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  керамики с концентрациями церия от 0,002 до 1,0 мол. %. В главе также обобщено и систематизировано влияние композиции  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  керамик на положение уровней примесных ( $Ce$  и  $Yb$ ) дефектов.

Показано, что при возбуждении импульсным лазером фотолюминесценция  $Gd_3(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$  керамик при  $x = 2,0; 2,5; 3,0$  имеет постоянное время спада при комнатной температуре, кривые (II) рисунок 5а. В то время как кинетики сцинтилляционной вспышки  $Gd_3(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$ , кривые (I), сильно зависят от содержания галлия при уменьшении его концентрации: быстрая компонента  $\tau_1$  увеличивается от 60 нс ( $x = 3$ ) до 180 нс ( $x = 2$ ); а медленная компонента  $\tau_2$  изменяется немонотонно – 410 нс ( $x = 3$ ), 315 нс ( $x = 2,5$ ) и 620 нс ( $x = 2$ ). При замещении ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Ga^{3+}$  меняется зонная структура граната, уровни мелких электронных ловушек могут оказаться внутри зоны проводимости, тем самым их влияние на процессы рекомбинации носителей заряда оказывается нивелировано. Однако, более глубокие центры захвата также становятся много мельче, что приводит к активному высвобождению носителей заряда с данных ловушек и усилению вторичных компонент сцинтилляционной вспышки.

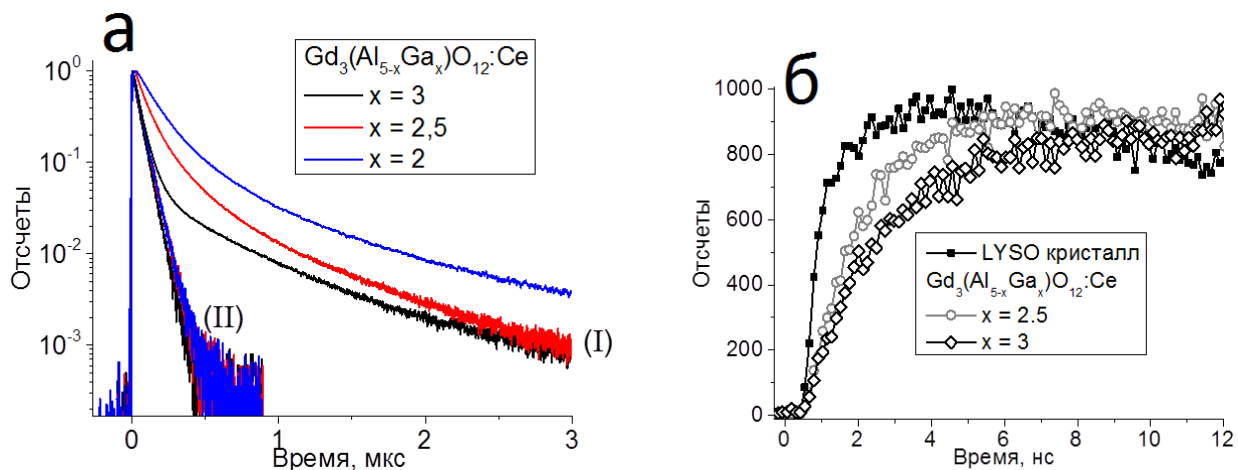


Рисунок 5 – (а) Кривые спада люминесценции при возбуждении гамма-источником  $Na^{22}(I)$  и 100 пс импульсным лазером 450 нм (II) для образцов  $Gd_3(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$  0,2 мол. %,  $x = 2; 2,5; 3$  при комнатной температуре. (б) Нормированные на максимум кривые нарастания рентгенолюминесценции при температуре 30 °C для керамик  $Gd_3(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$  0,2%  $x = 2,5; 3$  и кристалла LYSO:Ce (Crystal Photonics), при импульсном (100 пс) рентгеновском возбуждении.

На рисунке 5б приведены кривые нарастания рентгенолюминесценции кристалла LYSO (Crystal Photonics) и наших керамик  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ ; измерения нормированы на максимум. Разгорание кинетики рентгенолюминесценции также аппроксимированы экспонентами с постоянными нарастания 1,6 и 2,4 нс для керамик  $Gd_3(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$   $x = 2,5$  и 3,0, соответственно. Постоянная нарастания для кристалла LYSO составила  $\tau_r = 0,57$  нс. Также для керамики  $x = 3$  наблюдалась вторичная компонента нарастания люминесценции,  $\tau \approx 20$  нс.

Предложена модель оценки временного разрешения быстрого сцинтиллятора совмещенного с цифровым кремниевым фотоумножителем с учетом времени нарастания сцинтилляционной вспышки. Расчетные значения временного разрешения сравнены с экспериментальными результатами для керамик  $Gd_3(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$   $x = 2,5$  и 3 и кристалла LYSO.

Путем изучения процессов переноса заряда методами термостимулированной люминесценции показано, что для электронных ловушек, связанных с примесями редкоземельных ионов Yb и Eu и переходного металла Cr, в  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  керамиках величина частотного фактора практически постоянна и составляет  $s \approx 10^{11} c^{-1}$ . При известном частотном факторе значения максимумов термопиков находятся в однозначном соответствии с термическими глубинами залегания ловушек. Максимумы термопиков, связанных с хромом, для  $(Y_{3-y},Gd_y)(Ga_x,Al_{5-x})O_{12}:Ce$ ,  $y = 0,0 \div 3$ ;  $x = 0 \div 4$ , керамик при скорости нагрева  $\beta = 15$  К/мин построены на рисунке ба в зависимости от композиции мультикомпонентных гранатов. Данные



были экстраполированы с учетом работы [14] (и ссылок в ней), в которых также исследовалось влияние примеси хрома на термостимулированную люминесценцию мультикомпонентных гранатов.

Тем же образом обработаны данные термостимулированной люминесценции для ловушек, связанных с Yb, в  $(Y_{3-y}, Gd_y)(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$ . Точки максимумов Yb-термопиков регистрируется при температуре от 35 до 60 К выше точек максимумов Cr-термопиков. Расчитанные термические глубины залегания ( $E_T$ ) для ловушек, связанных с примесью Yb, приведены на рисунке 6б в зависимости от композиции мультикомпонентных гранатов.

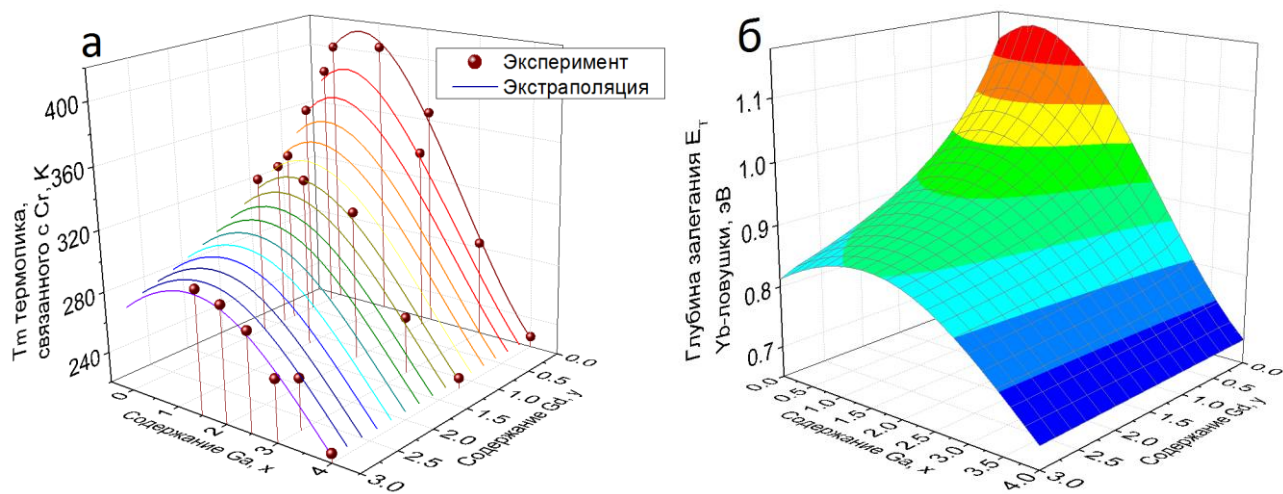


Рисунок 6 – (а) Температура максимумов  $T_m$  термопиков, связанных с хромом, в зависимости от композиции  $(Y_{3-y}, Gd_y)(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$ ,  $y = 0,0 \div 3,0$ ;  $x = 0,0 \div 4,0$  керамик. Экспериментальные значения обозначены точками, цветом - кривые экстраполяции температур максимумов на основе результатов главы пять. Скорость нагрева 15 К/мин. (б) Диаграмма термических глубин залегания ловушек, связанных с Yb, в зависимости от композиции  $(Y_{3-y}, Gd_y)(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$  керамик.

При замещении ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Ga^{3+}$  температуры максимумов примесных термопиков и глубин залегания смещаются в зависимости от композиции немонотонно. При малом содержании галлия значения  $T_m$  смещаются в область высоких температур в пределах от 5 до 15 К, при дальнейшем увеличении содержания галлия температура максимума термопиков уменьшается. Максимальная глубина залегания  $E_T$  ловушек, связанных с примесью Yb, для  $Y_3(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$  регистрируется при содержании Ga  $x = 1,0$  и для  $Y_1Gd_2(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$  – при Ga  $x = 1,5$ .

Чтобы исследовать причины немонотонного изменения термической глубины залегания (рисунок 6б), совместно с лаб. И. Шелых (университет ИТМО, Санкт-Петербург) проведены квантово-механические расчеты проекций плотности состояний оболочек ионов, составляющих структуру  $Y_3(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$  с помощью теории функционала плотности. Построена диаграмма

проекций плотности состояний, демонстрирующая основные суммарные вклады в дно зоны проводимости от s, p и d-орбиталей ионов  $Y^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  для  $Y_3(Ga_x, Al_{5-x})O_{12}:Ce$ . В YAG дно зоны проводимости состоит из d-оболочек  $Y^{3+}$ , а в  $Y_3Ga_5O_{12}:Ce$  основу дна зоны проводимости составляют 4s-оболочки  $Ga^{3+}$ . При незначительном увеличении содержания Ga величина кристаллического поля уменьшается, что приводит к меньшему расщеплению 4d-орбиталей иттрия ( $4d_1$  и  $4d_2$ ). Это приводит к более высокому положению уровня энергии  $4d_1$ -оболочек  $Y^{3+}$ . Поэтому дно зоны проводимости слегка смещается вверх по энергии для  $x = 1$ . Когда содержание  $Ga^{3+}$  увеличивается  $x > 1$ , край зоны проводимости монотонно понижается, потому что 4s- и 4p-оболочки Ga становятся доминирующими, как упомянуто выше. Этот эффект наблюдается в экспериментах по термостимулированной люминесценции (рисунок 6б): глубина электронных ловушек с ростом x (содержание Ga) сначала увеличивается, а затем уменьшается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Предложены рекомендации по выбору композиции мультикомпонентных керамик гранатов для сцинтилляционных применений в медицинской томографии
- Разработан аналитический и графический метод оценки времени жизни носителей заряда на ловушках из экспериментальных кривых послесвечения, затухание которых следует первому или второму порядку кинетики.
- Выявлена взаимосвязь экспериментальных кривых послесвечения и термостимулированной люминесценции примесных ловушек в сцинтилляционных гранатах. На основе связи двух экспериментов разработан графический метод расчета параметров ловушек.
- Установлено влияние замещения ионов иттрия ионами гадолиния и ионов алюминия ионами галлия на сцинтилляционные характеристики мультикомпонентных гранатов.
- Выявлена немонотонная зависимость изменения зонной структуры гранатов при замещении ионов алюминия ионами галлия методами термостимулированной люминесценции. Предложен и теоретически подтвержден механизм, объясняющий наблюдаемый эффект.
- Определены механизмы сенсibilизации излучения церия ионами тербия в иттрий-тербиевых гранатах.
- Предложена модель расчета временного разрешения сцинтилляционного детектора, состоящего из быстрого сцинтиллятора и цифрового кремниевого фотоумножителя.



- Систематизированы экспериментальные данные термостимулированной люминесценции и определено влияние ловушек, связанных с остаточными примесями хрома и иттербия, на послесвечение в мультикомпонентных гранатах.

### Список публикаций по теме диссертации

- A1. **Khanin, V.** Scintillator-Oriented Investigation of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Tb$  Powders / **V. Khanin**, A.-M. van Dongen, D. Buettner, C. Ronda, and P. A. Rodnyi // *Electrochemical society Journal of Solid State Science and Technology*. – 2015 – Vol. 4, – P. R128-R133.
- A2. Ronda, C. Scintillators for medical imaging: a tutorial overview / C. Ronda, H. Wiczorek, **V. Khanin** and P. Rodnyi. // *Electrochemical society Journal of Solid State Science and Technology*. – 2016 – Vol. 1, – P. R3121-R3125.
- A3. **Khanin, V.** Changes in trap parameters in various mixed oxide garnets / **V. Khanin**, I. Venevtsev, P. Rodnyi, C. Ronda. // *Radiation Measurements*. – 2016 – Vol. 90, – P. 104-108
- A4. Wiczorek, H. Analytical model of coincidence resolving time in TOF-PET / H. Wiczorek, A. Thon, T. Dey, **V. Khanin**, P. Rodnyi. // *Physics in Medicine and Biology*, – 2016 – Vol. 61, – P. 4699-4710
- A5. Vrubel, I. I., Bandgap Engineering in Yttrium–Aluminum Garnet with Ga / I. I. Vrubel, R. G. Polozkov, I. A. Shelykh, **V. M. Khanin**, P. A. Rodnyi, C. R. Ronda. // *Crystal Growth and Design*. – 2016 – Vol. 17, – P. 1863–1869.
- A6. Badalyan, A. G. Pulsed electron-nuclear double resonance diagnostics of Ce 3+ emitters in scintillating garnets / A. G. Badalyan, G. V. Mamin, Yu. A. Uspenskaya, E. V. Edinach, H. R. Asatryan, N. G. Romanov, S. B. Orlinkii, P. G. Baranov, **V. M. Khanin**, H. Wiczorek and C. Ronda. // *Physica Status Solidi (b)*. – 2016 – Vol. 254. – P. 1600631.
- A7. **Ханин, В.М.** Электронные ловушки в  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  гранатах, активированных редкоземельными ионами. / **В.М. Ханин**, П.А. Родный, H. Wiczorek, C.R. Ronda. // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43. – №. 9. – С. 1-7.
- A8. **Khanin, V.** A new method for unambiguous determination of trap parameters from afterglow and TSL curves connection: example on garnets / **V. Khanin**, I. Venevtsev, S. Spoor, J. Boerekamp, A.-M. van Dongen, H. Wiczorek, K. Chernenko, D. Buettner, C. Ronda, P. Rodnyi, *Optical Materials*. – 2017 – Vol. 72. – P. 161-168.

### Список цитируемой литературы

1. Bachmann, V. Temperature quenching of yellow  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence in YAG:Ce / V. Bachmann [et al.] // Chem. Mater. 2009. – Vol. – 21, № 10. – P. 2077–2084.
2. Schlotter, P. Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schlotter [et al.] // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 1997. – Vol. 64. – P. 417–418.
3. Atrata, R. A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM / R. Atrata [et al.] // J. Phys. E Sci. Instrum. – 1978. – Vol. 11, № 7. – P. 707.
4. Vosegaard, T. Crystal structure studies on the garnet  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  by  $^{27}\text{Al}$  single-crystal NMR spectroscopy / T. Vosegaard [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120, № 31. – P. 7900–7904.
5. Yanagida, T. Comparative study of ceramic and single crystal Ce:GAGG scintillator / T. Yanagida [et al.] // Opt. Mater. . Elsevier, – 2013. – Vol. 35, № 12. – P. 2480–2485.
6. Nikl, M. Development of novel scintillator crystals / M. Nikl [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2006. – Vol. 292, № 2. – P. 416–421.
7. Rodnyi, P.A. Energy Loss in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi [et al.] // Phys. Stat. Sol. B. – 1995. – Vol. 187. – P. 15.
8. Kamada, K. Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped  $(\text{Y,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$  multicomponent garnet compounds / K. Kamada [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44, № 50. – P. 505104.
9. Tavernier, S. Radiation detectors for medical applications / S. Tavernier, A. Gektin, B. Grinyov, W. W. Moses. – Springer Science & Business Media, 2006 –314 p.
10. Babin, V. Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  ions co-doping on luminescence and defects formation processes in  $\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  single crystals / V. Babin [et al.] // Opt. Mat. – 2017. – Vol. 66. – P. 48–58.
11. Selim, F.A. Positron lifetime measurements of hydrogen passivation of cation vacancies in yttrium aluminum oxide garnets / F.A Selim [et al.] // Phys. Rev. B. APS, – 2013. – Vol. 88, № 17. – P. 174102.
12. Zych, E. Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps / E. Zych [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, – 2000. – Vol. 12, № 8. P. – 1947.
13. Pagonis, V. Numerical and practical exercises in thermal luminescence. / V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta. – USA: Springer Science, 2006. – 208 p.
14. Ueda, J. Control of electron transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in the  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  host via conduction band engineering / J. Ueda [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2015. – Vol. 5642, № 3. – P. 5642–5651.