

07

## Катодолюминесценция и сцинтилляционные характеристики кристаллов YAG : Ce, выращенных методом ГНК в защитной атмосфере

© С.В. Нижанковский, А.Я. Данько, О.В. Зеленская,  
В.А. Тарасов, Ю.В. Зоренко, В.М. Пузиков, Л.А. Гринь,  
А.Г. Трушковский, В.П. Савчин

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина  
Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина  
Национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина  
E-mail: danko@isc.kharkov.ua

В окончательной редакции 19 мая 2009 г.

Представлены результаты исследований спектров катодолюминесценции и сцинтилляционных характеристик кристаллов YAG : Ce, полученных методом горизонтальной направленной кристаллизации в защитной атмосфере. Показано, что данная технология выращивания позволяет получать крупные кристаллы ( $110 \times 150 \times 35$  mm) с высоким световыходом (15 000–18 000 Ph/MeV) и амплитудным разрешением 8–10% при возбуждении источником  $\alpha$ -излучения  $^{239}\text{Pu}$  (5.15 MeV). Установлено, что спектры катодолюминесценции кристаллов, кроме интенсивной полосы 550 nm ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , содержат также полосу собственного излучения YAG в УФ-области спектра, обусловленную присутствием в кристаллах антиузельных дефектов  $\text{Y}_{\text{Al}}$ .

PACS: 81.10.Fq, 78.60.Nk, 78.90.+t

Иттрий-алюминиевый гранат, активированный ионами  $\text{Ce}^{3+}$   $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$  (YAG : Ce) является широко известным сцинтилляционным материалом, который обладает высокой химической, механической и радиационной стойкостью, быстродействием и высоким световыходом (см. таблицу). Эти кристаллы находят применение в системах визуализации рентгеновского и  $\beta$ -излучения с высоким пространственным разрешением, например, в рентгеновской радиографии и в электронной микроскопии, а также в детекторах для регистрации и высокоскоростного счета легких заряженных частиц ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...  $^{14}\text{N}$ ) [1].

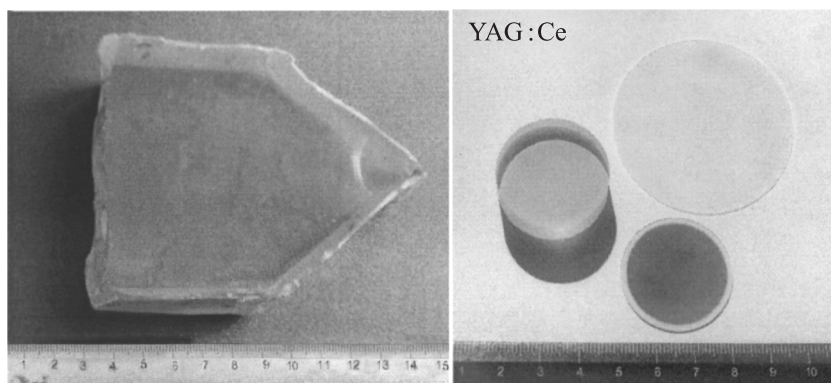
Сравнение характеристик кристаллов YAG : Ce и других сцинтилляционных кристаллов

Кристалл	Плотность, g/cm <sup>3</sup>	Твердость	Световой выход, Ph/MeV	Максимум люминесценции, nm	Время затухания люминесценции, ns
YAG : Ce*	4.56	8.5	18000–24000	550	70
NaI : Tl	3.67	2	38000	415	230
BGO	7.13	5	8000–10000	480	300

\* — характеристики кристаллов YAG : Ce, полученных методом Чохральского.

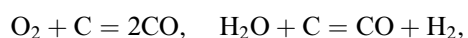
Для получения кристаллов YAG : Ce в основном используют метод Чохральского и метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК). В настоящее время в Институте монокристаллов НАН Украины создается газовая технология выращивания кристаллов сложных тугоплавких оксидов в защитных восстановительных средах (атмосфера аргона (0.1 МПа) с содержанием восстановительных компонентов Co и H<sub>2</sub> до 1–2 vol.%) [2,3], которая существенно расширяет возможности метода ГНК, а также имеет ряд преимуществ перед методом Чохральского. Основные перспективы газовой технологии ГНК связаны с возможностью получения больших кристаллов сложных оксидов размером от 100 × 100 × 30 mm и широкоапертурных изделий диаметром более 50 mm. Целью данной работы было определение условий выращивания совершенных кристаллов YAG : Ce по данной технологии, а также исследование люминесцентных и сцинтилляционных характеристик этих кристаллов.

Традиционно выращивание кристаллов YAG методом ГНК производится в вакууме 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> Pa в установках с вольфрам-молибденовым тепловым узлом [4]. В газовой технологии ГНК, кроме использования защитной атмосферы, значительная часть дорогостоящих вольфрамовых и молибденовых экранов заменена теплоизоляцией из углеродсодержащих материалов. Благодаря их уникальным физико-механическим характеристикам достаточно просто конструировать тепловые зоны для выращивания больших кристаллов, а также управлять тепловым полем и распределением градиента температур в растущих кристаллах. Формирование восстановительной среды осуществляется в процессе нагрева печи. В результате взаимодействия остаточного кислорода и паров воды с углеродсодержащими материалами происходит образование



**Рис. 1.** Кристаллы и сцинтилляционные экраны YAG : Ce, полученные методом ГНК в защитной среде.

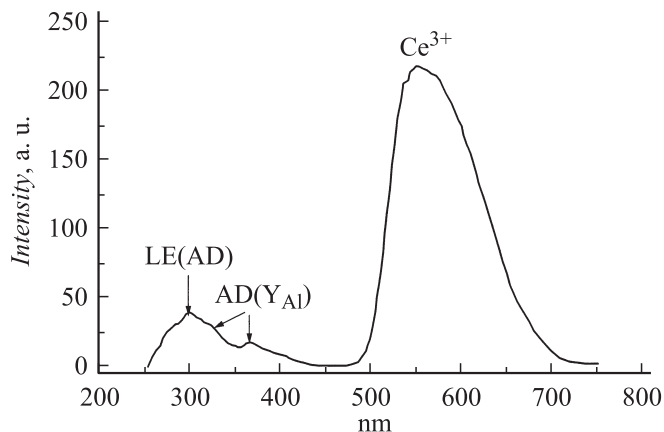
восстановительных компонент CO и H<sub>2</sub>:



которые вместе с инертным аргоном создают защитную среду, обеспечивающую существенное снижение (до 10 раз) скорости испарения расплава, выгорания и массопереноса конструкционных материалов в сравнении с вакуумной технологией ГНК.

Кроме того, восстановительные условия выращивания способствуют переходу  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$  и вхождению в кристалл в позиции  $\text{Y}^{3+}$  ионов церия преимущественно в зарядовом состоянии  $\text{Ce}^{3+}$ , определяющем высокую сцинтилляционную эффективность кристаллов YAG : Ce.

Выращивание кристаллов YAG : Ce производили в тонкостенных молибденовых тиглях с контролем химического состава атмосферы роста с помощью газового хроматографа „Кристалл-2000М“. В качестве исходной шихты использовался кристаллический бой YAG и порошок  $\text{CeO}_2$  с содержанием примесей менее  $5 \cdot 10^{-3}$  mass.%. Скорость кристаллизации составляла 1–2 mm/h. В результате проведенных ростовых экспериментов были получены кристаллы YAG : Ce размером  $110 \times 150 \times 35$  mm с концентрацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  0.05–0.2 mass.%, а также изготовлены сцинтилляционные экраны различных размеров (рис. 1). Выращенные кристаллы практически не содержат видимой



**Рис. 2.** Спектр катодолуминесценции кристаллов YAG:Ce, выращенных методом ГНК в защитной атмосфере.

неоднородности (полосчатости) распределения активатора. Пузырьки находятся только у стенок тигля. В конечной части кристаллов возможно образование микровключений второй фазы (наиболее вероятно, алюмината иттрия  $YAlO_3$  со структурой перовскита [5]).

Для полученных кристаллов были определены абсолютный световой выход, амплитудное разрешение и измерены спектры катодолуминесценции. Для проведения измерений из прямоугольной части кристаллов вырезались плоскопараллельные пластинки размерами  $10 \times 10 \times 1$  mm, полированные с обеих сторон.

Спектры катодолуминесценции (КЛ) (рис. 2) измерялись при возбуждении импульсным электронным лучом (длительность импульса  $2 \mu s$ , частота повторений 300–30 Hz, энергия электронов 9 keV, ток в пучке  $100 \mu A$ ) при 300 K на автоматизированном оборудовании на основе монохроматора СФ-4А и ФЭН-106.

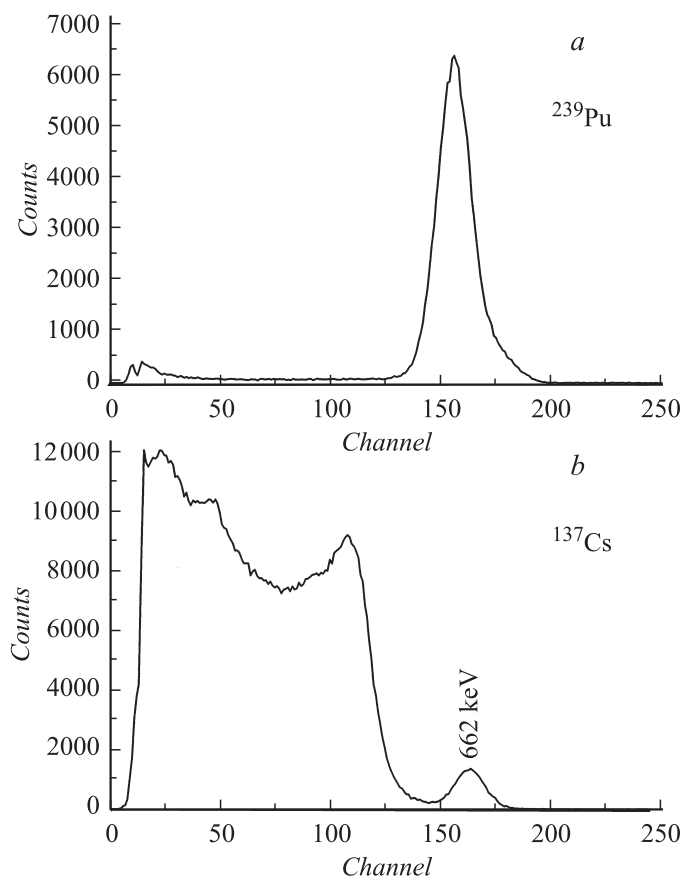
Как видно из рис. 2, в спектрах КЛ исследованных образцов YAG:Ce, кроме широкой полосы люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  с  $\lambda_{max} = 540–550$  nm, обусловленной  $5d–4f$ -переходами ионов  $Ce^{3+}$  [6], наблюдается также полоса собственного излучения кристаллов YAG в УФ-области спектра. Природа этого излучения обусловлена наличием антиузельных дефектов (AD)  $Y_{Al}$  в кристаллах YAG,

образующихся при высокотемпературном процессе выращивания этих кристаллов из расплава. Известно, что AD  $Y_{Al}$ , как аналоги катионных изоэлектронных примесей, в кристаллах гранатов образуют два вида центров люминесценции, вследствие чего собственная УФ-люминесценция кристаллов YAG:Ce представляет собой суперпозицию полосы излучения экситонов, локализованных около AD (LE (AD)-центры) с  $\lambda_{max} = 296$  nm, и люминесценции AD ( $Y_{Al}$ ) в полосе с  $\lambda_{max} = 335$  nm, которая возникает при рекомбинации свободных электронов зоны проводимости с дырками, предварительно локализованными на AD  $Y_{Al}$  [7]. В области собственного УФ-излучения кристаллов YAG:Ce также расположена полоса поглощения ионов  $Ce^{3+}$  с  $\lambda_{max} = 340$  nm. Вследствие этого перекрытия спектр КЛ кристаллов YAG:Ce имеет прогиб в этой области спектра (рис. 2).

Сцинтилляционные характеристики кристаллов YAG:Ce исследовались с использованием стандартного спектрометрического тракта, включающего зарядочувствительный предусилитель БУС2-94, высоковольтный источник питания БНВ-30, спектрометрический усилитель БУИЗ-К и многоканальный анализатор импульсов АМА03-Ф. Время формирования сигнала составляло  $2 \mu s$ . В качестве фотоприемника использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu R1307 с диаметром фотокатода 70 mm. Для возбуждения кристаллов применялись соответствующие образцовые спектрометрические источники  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучений  $^{239}Pu$  ( $E_{\alpha} = 5.15$  MeV) и  $^{137}Cs$  ( $E_{\gamma} = 662$  keV). В качестве отражателей света, выходящего из кристаллов, применялись оправки и диски из фторопласта-4. Исследуемые образцы устанавливались непосредственно на фотокатоде ФЭУ без оптического контакта. Для определения абсолютного светового выхода в единицах Ph/MeV использовалась методика, описанная в работе [8], основанная на изменении амплитудного разрешения для сигналов различной амплитуды.

Полученные спектрограммы для кристаллов YAG:Ce представлены на рис. 3. Амплитудное разрешение этих кристаллов при возбуждении источником  $^{239}Pu$  составляло 8–10%. В результате проведенных измерений было установлено, что световой выход кристаллов YAG:Ce, выращенных методом ГНК, составляет 15 000–18 000 Ph/MeV. Таким образом, полученные значения светового выхода наших кристаллов YAG:Ce сопоставимы с литературными данными по световому выходу кристаллов, полученных методом Чохральского (см. таблицу).

В подтверждение сказанного выше, нами совместно с ПКФ „Sumy Electron Optics“ были проведены испытания полученного YAG:Ce в



**Рис. 3.** Спектры распределения амплитуд импульсов от YAG : Ce при возбуждении источниками  $\alpha$ -излучения  $^{239}\text{Pu}$  (5.15 MeV) (a) и  $\gamma$ -излучения  $^{137}\text{Cs}$  (662 keV) (b).

качестве сцинтилляционного экрана в электронном просвечивающем микроскопе. Эти испытания показали, что качество получаемого изображения не уступает изображению, получаемому с использованием YAG : Ce, выращенного по методу Чохральского известного производителя Strytur Ltd, Турнов, Чехия.

## Список литературы

- [1] Куширук В.Ф., Соболев Ю.Г., Бялковский Э., Иванов М.П., Коржик М.Ф. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 6. С. 35–37.
- [2] Dan'ko A.Ya., Sidelnikova N.S., Adonkin G.T. et al. // Functional Materials. 2001. V. 8. P. 462–468.
- [3] Dan'ko A.Ya., Nizhankovsky S.V., Kanischev V.N. et al. // Functional Materials. 2006. V. 13. P. 426–432.
- [4] Арсеньев П.А., Багдасаров Х.С., Курбанов Х.М., Фенин В.В. Выращивание диэлектрических лазерных кристаллов. Душанбе: Дониш, 1986. 256 с.
- [5] Арзуманян Г.А., Федоров Е.А., Бологова А.В., Ряднов С.Н. // Кристаллография. 1991. Т. 36. В. 2. С. 481–485.
- [6] Wong C.M., Rotman S.R., Warde C. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. № 11. P. 1037–1039.
- [7] Zorenko Yu., Voloshinovskii A., Savchyn V., Vozniak T., Nikl M., Nejezchleb K., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D. // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. V. 244. N 6. P. 2180–2189.
- [8] Syssoeva E., Tarasov V., Zelenskaya O. // Nucl. Instr. and Meth. A. 2002. V. 486. P. 67–73.