

На правах рукописи



**Веневцев Иван Дмитриевич**

**Температурно-зависимые сцинтилляционные процессы в многокомпонентных алюмогранатах, легированных церием**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2021

Работа выполнена на кафедре физики института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

Профессор, доктор физико-математических наук, Родный Пётр Александрович

Официальные оппоненты:

Профессор, доктор физико-математических наук, Никоноров Николай Валентинович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Ведущий профессор, факультет Фотоники

Профессор, доктор физико-математических наук, Арбузов Валерий Иванович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации», Заведующий кафедрой №5 «Физики и химии»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

Защита состоится 17 июня 2021 года в 16:00

на заседании диссертационного совета У.01.04.07

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, 4й учебный корпус, аудитория 305).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте [https://www.spbstu.ru/science/the-department-of-doctoral-studies/defences-calendar/the-degree-of-candidate-of-sciences/venevtsev\\_ivan\\_dmitrievich/](https://www.spbstu.ru/science/the-department-of-doctoral-studies/defences-calendar/the-degree-of-candidate-of-sciences/venevtsev_ivan_dmitrievich/)

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь диссертационного совета

к. ф.-м. н., Крупина Мария Алексеевна



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Для сцинтилляционных детекторов в позитронно-эмиссионных томографах (ПЭТ) и компьютерных томографах (КТ) обычно используют монокристаллы ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO),  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) и  $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$  (LYSO) [1]. Сцинтиллятор BGO не дорогостоящий, но обладает плохими временными характеристиками и низким энергетическим разрешением, что делает его непригодным для времяпролетного ПЭТ. Монокристаллические сцинтилляторы LSO и LYSO являются дорогостоящими материалами, поскольку они содержат значительное количество лютеция (Lu).

В последние годы наблюдается все больший интерес к гранатам смешанных композиций, таким как легированные церием гадолиний-галлиевые алюмогранаты  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  [2]. Благодаря кубической структуре кристаллической решетки, алюмогранаты могут быть изготовлены в виде прозрачной керамики с использованием достаточно недорогих технологий с коротким временем синтеза при относительно низкой температуре. Кроме того, керамические алюмогранаты имеют высокую степень свободы в выборе композиции, позволяя адаптировать их характеристики для достижения желаемой эффективности сцинтиллятора [3].

Эффективный перенос энергии от основных состояний решетки к ионам активатора ( $\text{Ce}^{3+}$ ) обеспечивается совместным легированием другими редкоземельными ионами, такими как  $\text{Gd}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$ . Примерами таких композиций являются  $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  или  $(\text{Lu},\text{Tb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  [1].

Для медицинских применений параметры сцинтиллятора, которые требуют улучшения, включают поглощение рентгеновского излучения, послесвечение, световыход и др. Каждая оптимизация требует глубокого понимания основных процессов люминесценции, влияния структурных дефектов, таких как вакансии или дефекты замещения и влияния дефектов, вызванных неконтролируемыми примесями на уровне единиц ppm и ниже.

Помимо самих сцинтилляционных характеристик, важную роль играет их зависимость от температуры. У большинства сцинтилляционных материалов световыход, время спада и уровень послесвечения заметно изменяются при вариации температуры, а её стабилизация далеко не всегда является оптимальным решением проблемы и даже может быть невозможной ввиду конструктивных особенностей устройства. Таким образом, актуальной задачей является разработка сцинтилляторов, обладающих высокой температурной стабильностью. Многокомпонентные алюмогранаты позволяют достичь хорошей температурной стабильности при правильном подборе композиции. При этом важно помнить, что изменение стехиометрии будет отражаться на всех характеристиках материала, поэтому для целенаправленного выбора стехиометрического состава будущего сцинтиллятора необходимо достаточное понимание физических процессов, отвечающих за люминесцентные характеристики материала и их температурные зависимости.

## Цель и задачи исследования

**Целью работы** является исследование сцинтилляционных характеристик керамик многокомпонентных алюмогранатов, их зависимости от температуры, а также рассмотрение физических процессов, ответственных за вариацию параметров образцов при увеличении или уменьшении температуры. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать влияние частичного или полного замещения катионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в структуре образцов многокомпонентных гранатов ионами  $Gd^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ , соответственно, на спектральные, кинетические и температурные характеристики материала;
- определить значения энергии активации процесса высокотемпературного тушения (ВТТ) интенсивности и времени спада люминесценции церия в алюмогранатах и сделать выводы о его физической природе;
- выяснить причину низкотемпературного тушения (НТТ) интенсивности рентгенолюминесценции (РЛ), регистрируемого в керамиках определенного состава;
- определить оптимальный состав многокомпонентных гранатов, при котором достигается их наилучшая температурная стабильность, подходящая для использования в современных компьютерных и позитрон-эмиссионных томографах;
- определить характер распределения по энергиям ловушек носителей заряда, отвечающих за наличие термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и послесвечения при различных температурах;
- на основании полученных данных продемонстрировать возможность предсказывать форму кривой послесвечения при известном распределении ловушек по энергиям.

## Научная новизна

**Научная новизна** исследования заключается в том, что на основе исследования многокомпонентных гранатов установлена природа процессов температурного тушения люминесценции и выработаны рекомендации по улучшению сцинтилляционных характеристик керамик алюмогранатов, легированных церием. Вычислены значения энергии активации процесса термоионизации, что для керамических образцов сделано впервые. Результаты соответствуют данным, приведенным в литературе для порошков и монокристаллов. Определен диапазон композиций, обладающих температурной стабильностью лучше  $\pm 0.2\%$ , приемлемой для применения в ПЭТ и КТ.

Также была установлена взаимосвязь физических процессов ответственных за послесвечение и термостимулированную люминесценцию керамик (обычно эти явления изучаются отдельно). На основании многократных измерений ТСЛ образцов  $Lu_1Gd_2Ga_3Al_2O_{12}:Ce, Yb, Eu$  при различной дозе облучения и температуре предварительного нагрева, сделан вывод о том, что ловушки носителей заряда, соответствующие определенным примесям или собственным дефектам, обладают непрерывным распределением по энергии. Продemonстрировано, что использование непрерыв-

ного распределения по глубине залегания ловушек для предсказания формы кривых послесвечения дает результаты, более близкие к экспериментальным данным, чем использование классическим моделей с дискретным распределением и кинетикой ТСЛ первого или второго порядка.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Главной особенностью данной работы является, во-первых, непосредственное исследование керамических образцов, используемых в реальных приборах. Во-вторых, преимущественное использование рентгеновского излучения для исследования характеристик керамик, что создает условия, более близкие к реальному применению.

Полученные результаты могут быть применены для более точного предсказания характеристик новых разрабатываемых сцинтилляционных материалов на основе многокомпонентных алюмогранатов, для ускорения и облегчения подбора оптимальной композиции с заданными свойствами. Сцинтилляторы, разработанные в результате данной работы, использованы в новом поколении медицинских томографов фирмы Philips.

### **Апробация работы**

Результаты данной работы в виде устных или стендовых докладов рассматривались и обсуждались на следующих конференциях: Неделя науки СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия, 14-19 ноября 2016; Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Краснодар, Россия, 18-24 сентября 2016; Неделя науки СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия, 13-19 ноября 2017; PIERS 2017 - Progress In Electromagnetics Research Symposium, Санкт-Петербург, Россия, 22–25 мая 2017; SCINT 2017 - 14th Int. Conference on Scintillating Materials and their Applications, Шамони, Франция, 18-22 Сентября 2017; EURODIM 2018 - Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Быдгощ, Польша, 8-13 Июля 2018; LumDeTr 2018 – International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, Прага, Чехия, 9-14 сентября 2018.

### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве при непосредственном участии в исследованиях. Постановка задачи и анализ результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Часть результатов была получена в исследовательском центре фирмы Philips (Эйндховен, Нидерланды) во время прохождения там автором стажировки.

### **Публикации**

Результаты исследований были опубликованы в 10 статьях, 6 из которых опубликованы в рецензируемых российских и иностранных научных журналах, рекомендуемых ВАК, индексируе-

мых в Scopus и Web of Science, а 4 – в сборниках трудов конференций и других изданиях, индексируемых в РИНЦ.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- 1 Высокотемпературное тушение интенсивности и времени спада рентгенолюминесценции в керамиках гадолиний-галлиевых алюмогранатов, легированных церием, обусловлено термоионизацией электронов с возбужденных уровней церия в зону проводимости.
- 2 Низкотемпературное тушение интенсивности рентгенолюминесценции в керамиках многокомпонентных алюмогранатов связано с локализацией носителей заряда на ловушках и уменьшением вероятности их высвобождения с понижением температуры.
- 3 Для получения оптимального ( $\alpha \leq 0.2$  %/К) коэффициента температурной стабильности световых керамик алюмогранатов, легированных церием, необходимо введение примеси галлия в пределах от 1.0 до 2.5 стехиометрических единиц.
- 4 В керамических сцинтилляторах на основе многокомпонентных алюмогранатов с формулой  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Yb}, \text{Eu}$ , ловушки носителей заряда обладают непрерывным распределением по глубине залегания.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Кандидатская диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 141 страница, включая 43 рисунка и 5 таблиц. Список литературы содержит 113 библиографических ссылок.

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 проведен обзор современной литературы, касающейся температурно-зависимых характеристик многокомпонентных алюмогранатов, легированных церием. Рассмотрены основные процессы, происходящие в сцинтилляторах при облучении высокоэнергетическим излучением, оговорены основные характеристики сцинтилляторов, к которым предъявляются требования при использовании в ПЭТ и КТ. Приведено современное состояние исследований в области высокотемпературного и низкотемпературного тушения люминесценции гранатов.

Во **второй** главе подробно рассмотрены **методы** синтеза керамических образцов многокомпонентных алюмогранатов  $(\text{Lu}, \text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , являющихся **объектами** данного исследования. Описана структура основных экспериментальных установок, использовавшихся для измерений, а также методы обработки температурных зависимостей и кривых ТСЛ.

Далее приводятся основные **результаты** исследования и их **обсуждение**.

В третьей главе изучены сцинтилляционные характеристики многокомпонентных алюмогранатов в области высоких температур. Изучено влияние замещения ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  ионами  $Gd^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ , соответственно, на спектральные и кинетические характеристики образцов.

На примере керамик  $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  продемонстрировано, что в Gd-содержащих образцах происходит эффективный перенос энергии  $Gd \rightarrow Ce$ . Наличие всего 5% Gd ( $x=0.15$ ) приводит к значительному (в  $\sim 60$  раз) уменьшению интенсивности его излучения и возрастанию люминесценции  $Ce^{3+}$ . Это связано с тем, что Gd является сенсбилизатором излучения  $Ce^{3+}$ . Вследствие перекрытия линий излучения  $Gd^{3+}$  в области 308-315 нм с полосой возбуждения  $4f \rightarrow 5d_2$   $Ce^{3+}$ , происходит резонансный перенос энергии от ионов  $Gd^{3+}$  к ионам  $Ce^{3+}$ , а при достаточном содержании Gd в композиции, также может происходить перенос энергии между ионами Gd, что еще больше увеличивает эффективность передачи возбуждения ионам  $Ce^{3+}$ .

Также было исследовано температурное тушение в образцах керамик  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  и  $Gd_3Ga_xAl_5O_{12}:Ce^{3+}$  (рис. 1). В образцах, содержащих Gd, зарегистрировано НТТ. Температура тушения  $T_{0,9}$  в керамиках  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  монотонно уменьшалась с увеличением содержания Ga и составляла 534, 454 и 283 К для  $x=1, 2$  и  $3$ , соответственно. Для образца с  $x=4$  температура тушения не была определена ввиду того, что максимум интенсивности расположен ниже минимально доступной для измерения температуры.

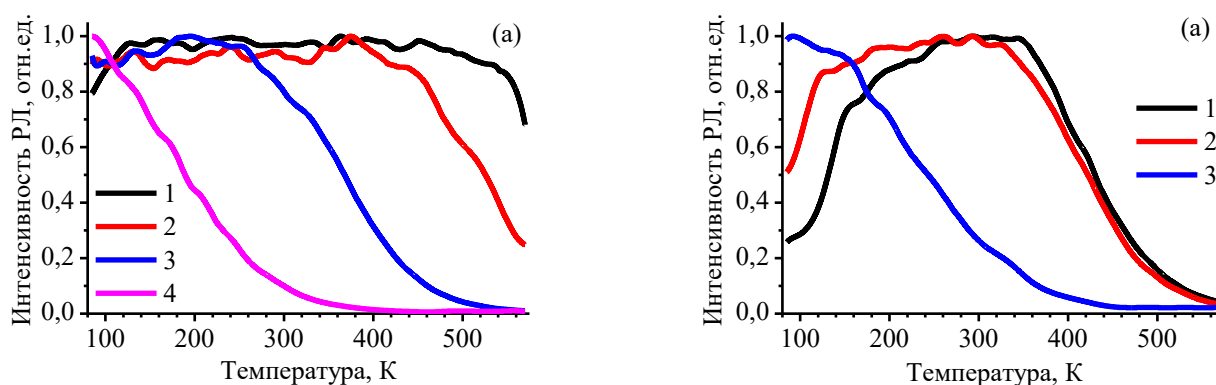


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и времени спада ФЛ при  $\lambda_{ex}=450$  нм (б) образцов  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ , где  $x=1$  (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

Температура тушения РЛ в керамиках  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  также менялась монотонно, составляя 369, 351 и 157 К для  $x = 1, 2$  и  $3$  соответственно. При этом она испытывала резкий скачок при увеличении количества Ga с  $x=2$  до  $x=3$ . Это может быть связано с особенностями заполнения различных кристаллографических позиций, доступных второму катиону (тетраэдрических и октаэдрических) и формирования дна ЗП [4].

Измерение температурной зависимости времени спада фотолюминесценции позволило определить энергию активации процесса тушения для всех исследованных образцов. Для определения энергии активации  $E_a$  температурные зависимости фотолюминесценции аппроксимировались формулой Мотта [5]. Использование фотолюминесцентных данных обусловлено необходимостью

отсечь влияние других процессов, происходящих на стадии миграции зарядов к центрам люминесценции или связанных с температурной зависимостью эффективности поглощения [6]. Полученные значения  $E_a$  хорошо соотносятся с литературными данными (табл. 1), полученными для порошков и монокристаллов. Разброс литературных данных указывает на то, что на температурные зависимости сильно влияют условия синтеза.

Для серии керамик  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  было продемонстрировано немонотонное изменение энергии активации. Такое поведение противоречит классической модели внутрицентральной безызлучательной рекомбинации, согласно которой, при монотонном изменении энергии максимума излучения  $Ce^{3+}$ , энергия активации также должна меняться монотонно и сильно зависеть от величины Стоксова сдвига. Однако если предположить, что за температурное тушение отвечает процесс термоионизации электронов с возбужденных уровней  $Ce^{3+}$  в ЗП, то по значениям энергий максимума излучения  $Ce^{3+}$  и величинам  $E_a$  можно оценить положение дна ЗП.

Таблица 1. Полученные значения энергии активации процесса температурного тушения для образцов с различным содержанием Gd и Ga в сравнении с литературными данными

$Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$					
x	0.0	0.15	0.45	0.75	1.2
$\tau_r$ , нс	82	69	68	66	65
$E_a$ , эВ	1.2 [7]	0.66	0.5	0.45	0.41
$Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$					
x	1	2	3	4	
$E_a$ , эВ	0.71	0.61	0.48	0.34	
$E_a$ , эВ (лит)	0.88 [7]	0.68 [7]	0.51 [7]	0.49 [7]	
	0.65 [8]	0.55 [8]	0.28 [8]	0.21 [8]	
$Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$					
x	1	2	3		
$E_a$ , эВ	0.38	0.39	0.30		
$E_a$ , эВ (лит)	0.41 [9]	0.46 [9]	0.26 [9]		

Оценка показывает, что полученные значения  $E_a$  коррелируют со значениями положения дна зоны проводимости по отношению к вакуумному уровню, как экспериментальными [7], так и рассчитанными с использованием методов теории функционала плотности [10, 11], предсказываемыми в литературе.

Немонотонное изменение энергии активации связано с особенностями формирования дна ЗП в алюмогранатах. В отсутствие Ga оно формируется, в основном, 5d электронными оболочками редкоземельного иона (4d в случае Y). При небольшом увеличении количества Ga происходит слабый подъем дна ЗП из-за изменения расщепления d-орбитали и сдвига ее центриды (при этом, изменение энергии активации обусловлено изменением в расщеплении возбужденных уровней



Се). При превышении определенного порога концентрации атомов Ga, в формирование дна зоны проводимости начинают давать вклад 3s и 3p электронные оболочки Al и 4s и 4p оболочки Ga, которые вызывают понижение дна ЗП [10, 11].

Таким образом, установлено, что за уменьшение интенсивности люминесценции и ее времени спада ответственен процесс термоионизации электронов с возбужденных уровней  $\text{Ce}^{3+}$  в ЗП. Вычислены значения энергии активации процесса термоионизации.

В четвертой главе изучается влияние состава керамик многокомпонентных алюмогранатов на их сцинтилляционные характеристики в области низкотемпературного тушения. В главе 3 было продемонстрировано наличие резонансного переноса энергии  $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$  в керамиках с большим содержанием Gd. Поэтому в первую очередь было проверено, насколько сильно меняется эффективность этого процесса при низких температурах, т.е. является ли он ответственным за низкотемпературное тушение интенсивности РЛ. Спектры излучения образцов  $\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{2.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  при температуре 80 и 300 К приведены на рис. 2.

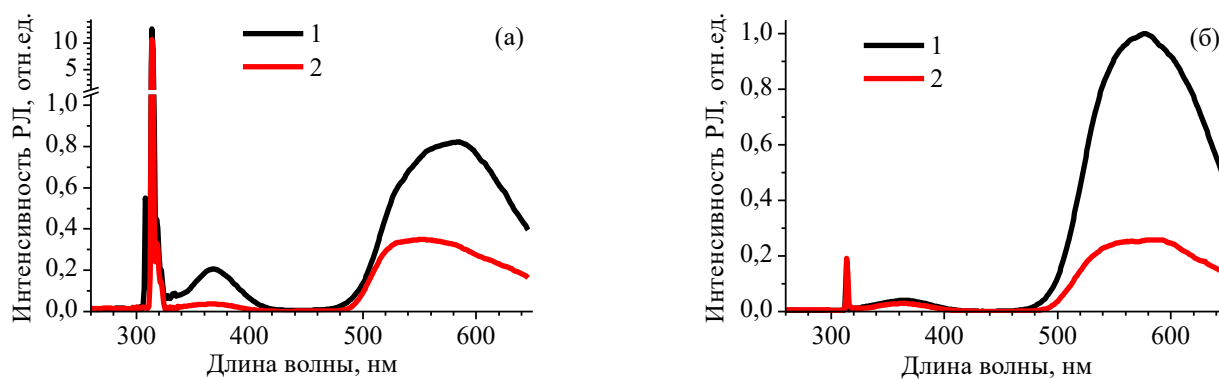


Рис. 2. Спектры РЛ образцов  $\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (а) и  $\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{2.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (б) при температуре 300 К (1) и 80 К (2)

Видно, что при температуре в 80 К значения интенсивности всех компонент излучения образца  $\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (рис. 2а) уменьшились. При этом спектр излучения Се заметно изменил форму. На рисунке видно, что при низкой температуре спектр представляет собой две плохо разрешенные полосы. Дело в том, что основное 4f состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$  расщеплено на два уровня –  $^2\text{F}_{5/2}$  и  $^2\text{F}_{7/2}$ , отличающиеся по энергии приблизительно на  $2200 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 0.27 \text{ эВ}$ ). При высоких температурах из-за теплового уширения полосы излучения становятся неразрешенными. Похожее различия регистрируются и для образца  $\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{2.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (рис. 2б). В данном случае, однако, излучение гадолиния с температурой не изменяет свою интенсивность вовсе.

Необходимо отметить, что при понижении температуры от 300 до 80 К в обоих образцах не происходит значительного уменьшения интенсивности излучения Gd, в то время, как интенсивность излучения Се падает в  $\sim 2$  раза. Таким образом, показано, что температурная зависимость эффективности  $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$  переноса энергии не является основным фактором, ответственным за НТТ в области 80-300 К.

Для определения роли процессов захвата носителей заряда в НТТ [12] было использовано измерение кривых ТСЛ. На рисунках 3.1 и 3.2 приведены температурные зависимости интенсивности РЛ и кривые ТСЛ керамик из серии  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  и дополнительно выбранной серии  $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ . Последняя была добавлена как промежуточная между образцами  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  и  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ , так как в керамиках  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  низкотемпературного тушения не регистрировалось, а у керамик  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  низкотемпературные пики ТСЛ расположены слишком близко к нижней границе доступного диапазона температур.

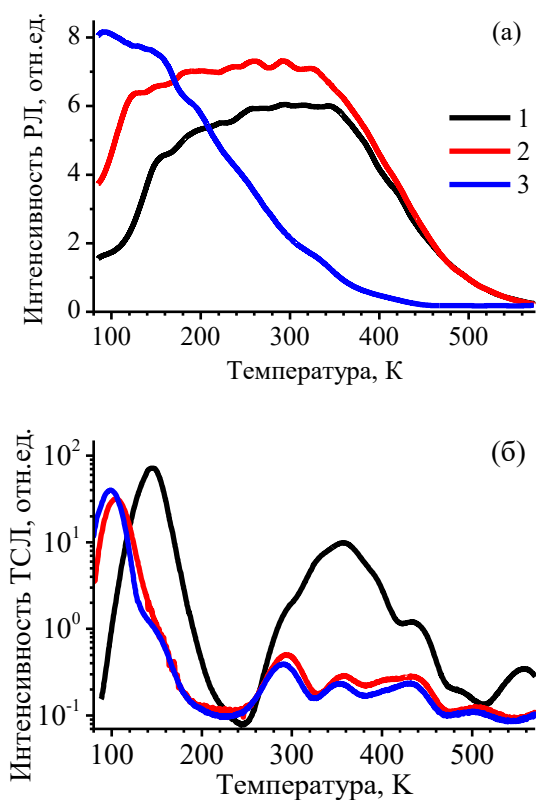


Рис. 3.1. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и кривые ТСЛ (б) образцов  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ , где  $x=1$  (1), 2 (2) и 3 (3)

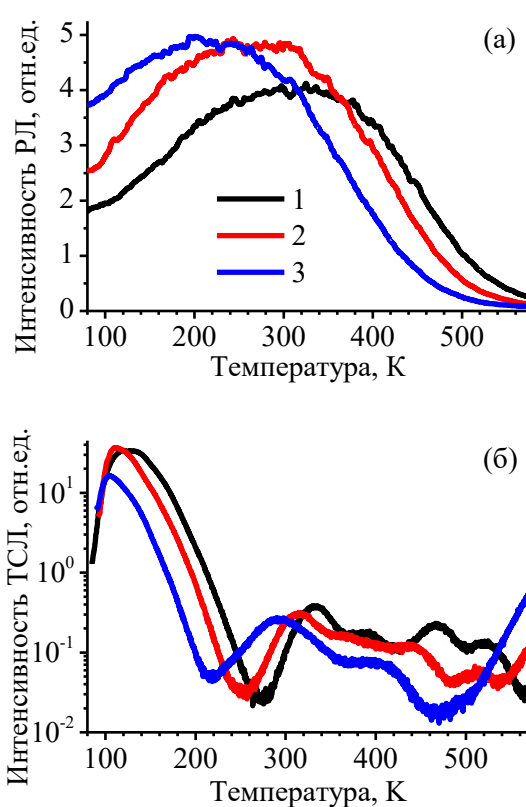


Рис. 3.2. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и кривые ТСЛ (б) образцов  $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ , где  $x=2$  (1), 2.5 (2), 3 (3)

В случае керамик  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  (рис. 3.1а), при низких температурах, интенсивность РЛ падает только у образцов с  $x=1$  и 2. Граница области низкотемпературного тушения находится при 125 и 157 К, соответственно. У образца с  $x=3$  низкотемпературное тушение отсутствует в доступном диапазоне температур вследствие значительного влияния процесса термоионизации в данной области. Кривые ТСЛ также были получены для каждого образца и изображены на рис. 3.1б. Наибольшая интенсивность регистрируется в диапазоне 80-200 К. При этом, меняется температура, на которой расположены максимумы. У образцов  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  максимумы пиков ТСЛ регистрируются при 144, 104 и 94 К для  $x=1$ , 2 и 3, соответственно. Максимумы интенсивности, расположенные при более высоких температурах, соответствуют примесным дефектам Сг и других металлов.

Видно, что расположение низкотемпературных пиков ТСЛ коррелирует с температурой начала области НТТ. Стоит отметить, что данные образцы имеют интенсивность ТСЛ в  $\sim 10$  раз большую, чем керамики  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ , что является признаком наличия большего числа дефектов, а значит, может объяснить отсутствие низкотемпературного тушения в серии образцов иттрий-гадолиниевых алюмогранатов. Это прослеживается также и внутри самой системы образцов  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ . Интенсивность пика ТСЛ керамики с  $x=1$  более чем в два раза превышает интенсивность образца с  $x=2$ . При этом интенсивность излучения у первого падает примерно в 3 раза, а у второго – в 1.8 на всем диапазоне НТТ.

Для более детального исследования НТТ были выбраны три дополнительных образца, в которых Y был замещен Gd не полностью ( $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ). Это должно было сдвинуть область действия НТТ и пики ТСЛ на более высокие температуры. Кривые ТСЛ, показанные на рис. 3.2б, имеют структуру, схожую с таковой у других композиций. Широкие пики ТСЛ также регистрируются при температурах 125, 112 и 104 К для  $x=2, 2.5$  и 3. Точно также, в диапазоне 250 – 500 К, регистрируются пики меньшей интенсивности.

В образцах  $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  регистрируется как ВТТ так и НТТ. ВТТ следует той же тенденции, что и в образцах из других систем – смещается в область низких температур при увеличении содержания Ga. НТТ регистрируется лучше из-за уменьшенной концентрации Gd, по сравнению с  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ . Температурный диапазон НТТ находится ниже 220, 195 и 260 К для Ga 2, 2.5 и 3, соответственно. Следует отметить, что в сравнении с керамиками  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ , НТТ занимает более широкую область и имеет меньший наклон, при этом пики ТСЛ явно обладают большей шириной.

Для всех образцов были определены коэффициенты температурной стабильности при комнатной температуре (300 К). Значения вычислялись как отношение производной от интенсивности к интенсивности при данной температуре. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Для наглядности пунктиром обозначены значения в  $\pm 0.2$  %/К, считающиеся в литературе приемлемыми [13].

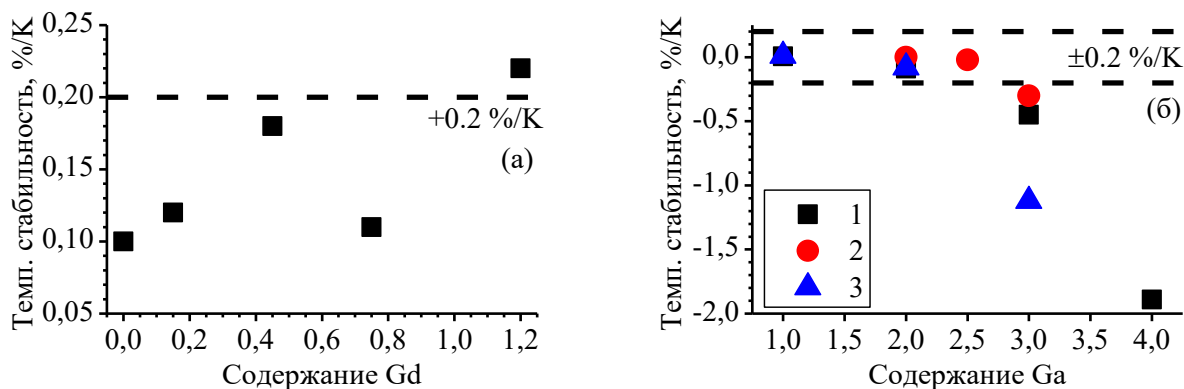


Рис. 4. Коэффициент температурной стабильности в зависимости от содержания гадолиния (а) в  $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  и галлия (б) в  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  (1),  $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  (2) и  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  (3)

Видно, что в композиции  $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (рис. 4а), коэффициент температурной стабильности лежит в диапазоне от 0.05 до 0.25 %/К. При этом, за исключением образца с содержанием Gd  $x=0.75$ , коэффициент монотонно растет с увеличением содержания гадолиния. Все образцы за исключением керамики с  $x=1.2$  обладают приемлемыми значениями коэффициента температурной стабильности. Вероятно, его можно улучшить, уменьшив влияние ловушек и, тем самым, снизив эффект от НТТ.

Влияние галлия на температурную стабильность интенсивности РЛ церия продемонстрировано на рис. 4б. Видно, что, во-первых, коэффициент температурной стабильности становится преимущественно отрицательным, во-вторых, при содержании галлия менее 2.5-3 в композиции, даже полное замещение иттрия гадолинием не оказывает значительного влияния на температурную стабильность образца. При этом оптимальными значениями коэффициента обладают все образцы с содержанием галлия меньшим 2.5.

Таким образом, корреляция кривых ТСЛ и НТТ указывает на то, что спад интенсивности РЛ при охлаждении образцов происходит за счет локализации носителей заряда на ловушках. Эффективность переноса энергии от ионов  $Gd^{3+}$  к ионам  $Ce^{3+}$  при этом не претерпевает значительных изменений в диапазоне от 80 до 250 К. Определен интервал композиций, обладающих наилучшим коэффициентом температурной стабильности.

В пятой главе изучены особенности распределения ловушек носителей заряда в многокомпонентных алюмогранатах и показано их влияние на уровень послесвечения.

Прямое доказательство существования распределения по глубине залегания ловушек можно получить из рассмотрения эволюции формы кривых ТСЛ при изменении дозы облучения или при проведении процедуры предварительного нагрева (рис. 5).

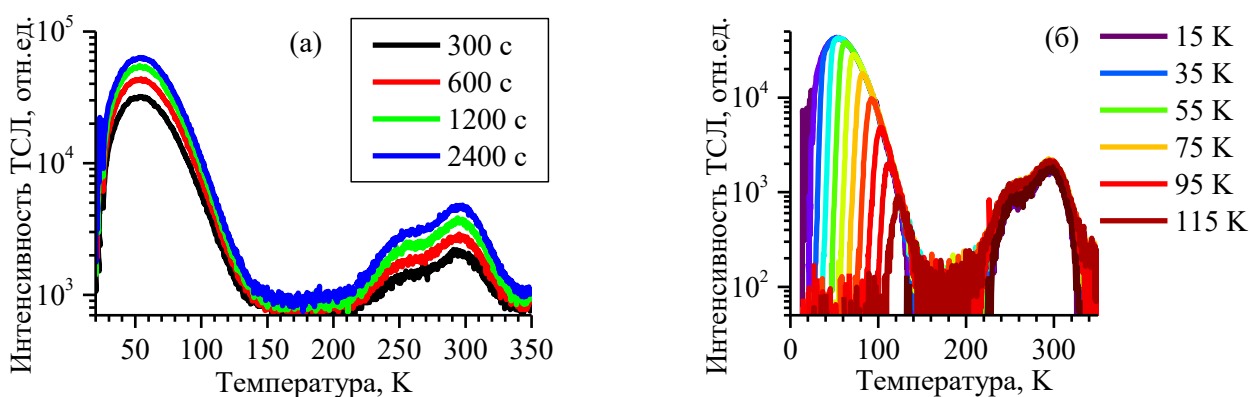


Рис. 5. Кривые ТСЛ образца керамики  $Lu_1Gd_2Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  полученные для различных доз облучения (а) и различных температур предварительного нагрева (б)

При увеличении дозы, поглощенной образцом  $Lu_1Gd_2Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ , происходит монотонное увеличение интенсивности ТСЛ во всем диапазоне температур (рис. 5а). Это свидетельствует о том, что возрастает количество заполненных ловушек. Существует классическая модель, описывающая высвобождение зарядов с ловушек при равномерном нагреве при наличии одного типа

люминесцентных центров и одного типа ловушек с дискретным значением глубины залегания [14]. При её математическом описании рассматриваются два возможных предельных варианта:

1. Высвободившийся с ловушки заряд обязательно захватывается люминесцентным центром без взаимодействия с другими ловушками (кинетика ТСЛ первого порядка).
2. Высвободившийся заряд, прежде чем достигнуть люминесцентного центра, многократно захватывается другими ловушками и вновь высвобождается (кинетика ТСЛ второго порядка).

Известно, что если ТСЛ подчиняется кинетике второго порядка, то при увеличении начальной концентрации заполненных ловушек, должно регистрироваться низкотемпературное смещение термопиков. В рассмотренном случае форма пиков остается неизменной и смещения максимумов ТСЛ не происходит, что соответствует кинетике первого порядка. При этом нет различия в высвечивании ТСЛ как мелких ловушек (максимум при 60 К), соответствующих собственным дефектам кристаллической решетки алюмограната, так и глубоких, соответствующих примесным дефектам.

На рис. 5б показаны кривые ТСЛ керамики  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Образец неоднократно облучался одинаковой дозой рентгеновского излучения, предварительно нагревался до  $T_{\text{stop}}$  25-125 К, затем охлаждался до начальной температуры в 15 К, после чего измерялась кривая ТСЛ. Сравнение полученных кривых показывает, что с увеличением температуры  $T_{\text{stop}}$ , пик ТСЛ, связанный с мелкими ловушками, претерпевает сильный сдвиг к более высоким значениям по температуре, соответствующей максимуму пика ( $T_M$ ). При этом остается неизменной высокотемпературная форма пика ТСЛ.

Частичное высвечивание при предварительном нагреве должно уменьшать концентрацию заполненных ловушек. При этом, предыдущий эксперимент показал, что в случае кинетики ТСЛ первого порядка с дискретным распределением по глубине залегания ловушки, форма пика измениться была не должна. Следовательно, регистрируемый монотонный сдвиг максимума пика ТСЛ в зависимости от температуры предварительного нагрева, можно объяснить только через последовательное истощение все более глубоких ловушек при наличии непрерывного распределения по глубине залегания. Аналогичная картина была также продемонстрирована и для связанного с  $\text{Yb}^{3+}$  высокотемпературного пика ТСЛ в образце  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Yb}$ .

Вышесказанное означает, что в исследованных керамиках, глубины залегания, соответствующие как примесным, так и собственным дефектам, не являются моноэнергетическими, а обладают некоторым распределением. Также, тот факт, что при частичном высвобождении носителей не регистрируется смещения всего пика по температуре, а меняется лишь его низкотемпературная часть, свидетельствует о том, что динамика процесса должна соответствовать первому порядку кинетики ТСЛ, то есть случаю, когда повторный захват носителя на тот же уровень является маловероятным.

Чтобы продемонстрировать применимость описания ТСЛ и послесвечения с непрерывным распределением ловушек, было произведено сравнение смоделированного послесвечения с экспе-

риментальными данными, полученными для температуры 323 К (рис. 6а). Математические выражения, описывающие модель с непрерывным распределением, подробно изложены в тексте диссертации. Значения параметров ловушек (эффективная глубина залегания, концентрация и частотный фактор), как для дискретного, так и для непрерывного распределения, были извлечены из измерений ТСЛ. Сравнивались модели с дискретным распределением (с кинетикой высвобождения зарядов первого и второго порядка) и с непрерывным распределением (с кинетикой высвобождения зарядов первого порядка) Видно, что смоделированные кривые хорошо соответствуют экспериментальным данным во всем доступном интервале времени  $10^{-2}$ - $10^4$  с для керамики  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , как эталонного образца, так и легированного 40 ppm  $\text{Yb}^{3+}$ . Наихудшее соответствие эксперименту было у модели с дискретным распределением и кинетикой первого порядка (ввиду этого на рис. 6 оно не приводится). Необходимо отметить, что кривые послесвечения, полученные при помощи модели с дискретным распределением ловушек, содержат в себе точки перегиба, которые отсутствуют как в экспериментальных кривых, так и смоделированных с использованием непрерывного распределения. Поэтому на основании проведенных измерений ТСЛ и соответствия смоделированных кривых послесвечения экспериментальным, можно сделать вывод о существовании распределения ловушек носителей заряда по энергиям в керамике  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ .

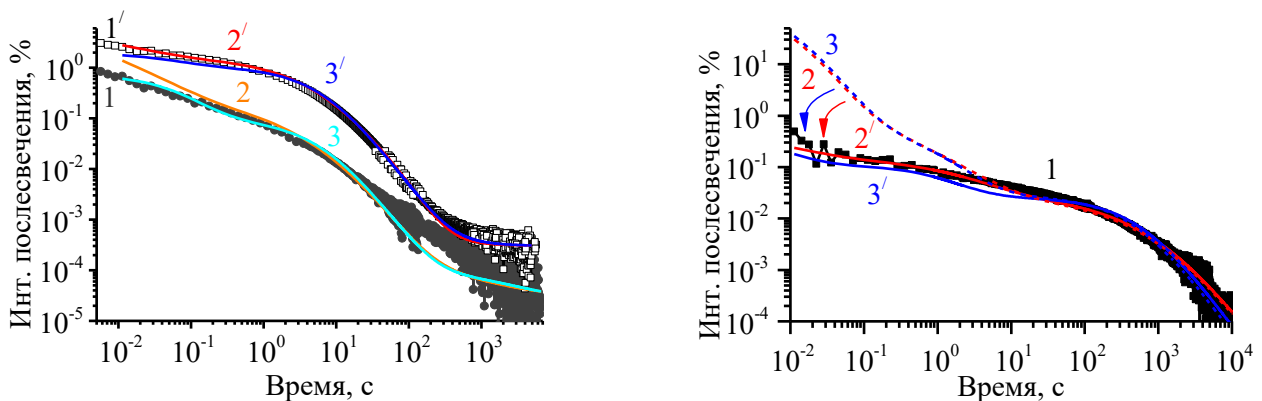


Рис. 6. Кривые послесвечения керамики  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , нелегированной (1, 2 и 3) и легированной 40 ppm  $\text{Yb}^{3+}$  при комнатной температуре (а) (1', 2' и 3'); 1- экспериментальная кривая, 2 – модель непрерывного распределения, 3 – дискретная модель второго порядка (гиперболический спад); кривые послесвечения керамики  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$  при 423 К (б) (1, 2 и 3 – до, 1', 2' и 3' – после корректировки); 1- экспериментальная кривая, 2 – модель непрерывного распределения, 3 – дискретная модель второго порядка (гиперболический спад)

При значительно более высокой температуре, равной 423 К, моделирование кривых послесвечения для керамики  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , легированной  $\text{Eu}^{3+}$  далеко от экспериментальных значений в миллисекундном временном интервале, вне зависимости от используемой модели (кривые 2 и 3, рис. 6б). Причина в том, что при моделировании послесвечения из кривых ТСЛ необходимо учитывать разницу в условиях облучения в экспериментах ТСЛ и послесвечения. Использование дополнительной корректировки на условия облучения приводит к хорошему соответствию смоделированных кривых послесвечения с экспериментальными кривыми 2' и 3' на рисунке 6б.

Таким образом, на основании многократных измерений ТСЛ при разных дозах облучения и температурах предварительного нагрева (для «очистки» мелких ловушек) показано, что в керамиках  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Yb}, \text{Eu}$  структура ТСЛ соответствует не дискретному распределению различных ловушек по энергиям, а непрерывному. Эти выводы также подтверждаются хорошим соответствием экспериментальных кривых послесвечения и кривых, смоделированных на основании предположения о непрерывном распределении ловушек.

### Заключение

Работа выполнена в рамках проекта фирмы Philips по разработке новых керамических сцинтилляционных материалов для позитронно-эмиссионной и компьютерной томографии. Изучены кинетические, спектральные и температурно-зависимые характеристики керамических сцинтилляционных материалов на основе многокомпонентных алюмогранатов, легированных  $\text{Ce}^{3+}$ .

В результате исследования температурных зависимостей времени спада и интенсивности люминесценции определены значения энергии активации процесса высокотемпературного тушения  $E_a$ , частотные факторы  $s$  и температуры тушения керамик алюмогранатов в зависимости от их состава.

На основании регистрируемых изменений в энергии активации сделан вывод о том, что за уменьшение интенсивности люминесценции при повышении температуры в многокомпонентных алюмогранатах отвечает термоионизация электронов с возбужденного уровня  $\text{Ce}^{3+}$  в ЗП, а не внутрицентровая безызлучательная рекомбинация.

На примере спектральных характеристик керамик  $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  продемонстрировано, что при увеличении количества Gd, начинается эффективный резонансный перенос энергии  $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$ . Однако при низких температурах значительного перераспределения в спектре не регистрируется. Таким образом, значительного изменения в эффективности переноса энергии  $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$  при уменьшении температуры от 250 до 80 К не происходит, то есть данный процесс не является доминирующим при рассмотрении температурной зависимости интенсивности РЛ в области низких температур.

Одновременное рассмотрение кривых ТСЛ и температурных зависимостей интенсивности РЛ позволило показать, что основным процессом, отвечающим за уменьшение интенсивности РЛ  $\text{Ce}^{3+}$  при охлаждении, является локализация носителей заряда на ловушках и уменьшение вероятности их высвобождения при низких температурах.

Показано, что наилучшей температурной стабильностью, приемлемой для ПЭТ и КТ, обладают керамики гранатов с содержанием Ga от 1 до 2.5 стехиометрических единицы (от 20 до 50%). В случае отсутствия Ga, содержание Gd не должно превышать 0.75 стехиометрических единицы (25%).

Исследование ТСЛ керамик  $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (как чистых, так и легированных Yb и Eu) позволило сделать вывод о том, что в керамиках многокомпонентных гранатов глубины залегания мелких и глубоких ловушек в запрещенной зоне должна описываться некоторым непрерывным распределением. Показано, что моделирование кривых послесвечения с учетом распределения ловушек по глубинам залегания, дает лучший результат по сравнению с классическим описанием при помощи кинетики ТСЛ первого и второго порядка с дискретным набором уровней.

#### Список работ, опубликованных по теме диссертации Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК

1. **Venevtsev, I.** Temperature Dependence of Photo- and Radioluminescence of  $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  Mixed Oxide Garnet Ceramics / **I. Venevtsev**, V. Khanin, P. Rodnyi, H. Wiczorek, C. Ronda // IEEE 2017 Progress In Electromagnetics Research Symposium - Spring (PIERS). – 2017. – 22-25 May. – P. 2633-2636
2. 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
3. **Venevtsev, I.D.** Temperature Quenching of Radio- and Photoluminescence of  $\text{Y}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  Garnet Ceramics / **I.D. Venevtsev**, V. Khanin, P.A. Rodnyi, H. Wiczorek, C. Ronda // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2018. – Vol. 65. – № 8. – P. 2090-2096
4. Khanin, V.M. Modeling and Assessment of Afterglow Decay Curves from Thermally Stimulated Luminescence of Complex Garnets / V.M. Khanin, I.I. Vrubel, R.G. Polozkov, I.A. Shelykh, **I.D. Venevtsev**, A. Meijerink, H. Wiczorek, J. Boerekamp, S. Spoor, P.A. Rodnyi, C. Ronda // Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 123. – P. 1894–1903
5. Khanin, V.M. Complex Garnets: Microscopic Parameters Characterizing Afterglow / V.M. Khanin, I.I. Vrubel, R.G. Polozkov, **I.D. Venevtsev**, P.A. Rodnyi, T. Tukhvatulina, K. Chernenko, W. Drozdowski, M.E. Witkowski, M. Makowski, E.V. Dorogin, N.V. Rudin, C. Ronda, H. Wiczorek, J. Boerekamp, S. Spoor, I.A. Shelykh, A. Meijerink // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – P. 22725–22734
6. Wiczorek, H. Band Gap Variation and Trap Distribution in Transparent Garnet Scintillator Ceramics / H. Wiczorek, V. Khanin, C. Ronda, J. Boerekamp, S. Spoor, R. Steadman, **I. Venevtsev**, K. Chernenko, T. Tukhvatulina, I. Vrubel, A. Meijerink, P. Rodnyi // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2020. – Vol. 67. – № 8. – P. 1934-1945

#### Публикации в других изданиях



7. **Веневцев, И.Д.** Температурное тушение люминесценции сцинтилляционных керамик  $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) и  $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$  ( $x=1, 2, 3$ ) / **И.Д. Веневцев, В.М. Ханин, П.А. Родный** // Оптика и спектроскопия конденсированных сред, материалы XXII Международной научной конференции. – 2016. – 18-24 сентября. – С. 164-167
8. **Веневцев, И.Д.** Температурная зависимость люминесценции керамик смешанных гранатов, легированных церием / **И.Д. Веневцев, В.М. Ханин, П.А. Родный** // Неделя науки СПбПУ, Материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. – 2016. – 14-19 ноября. – С. 331-334
9. **Веневцев, И.Д.** Низкотемпературное тушение керамик мультикомпонентных алюмогранатов  $(Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ , легированных церием / **И.Д. Веневцев, В.М. Ханин, П.А. Родный** // Неделя науки СПбПУ, материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. – 2017. – 13-19 ноября. – С. 287-289
10. Rodnyi, P. Thermal quenching of luminescence in  $(Lu,Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$  complex garnet ceramics at high and low temperatures / P. Rodnyi, **I. Venevtsev, V. Khanin** // Physics of Complex Systems. – 2021. – Vol. 2. – № 1. – P. 3-8

#### Список использованной литературы

1. Rodnyi, P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi. – New York: CRC Press LLC, 1997. – 240 p.
2. Kamada, K. Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$  multi-component garnet compounds / K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44. – P. 505104
3. Kamada, K. Composition engineering in cerium-doped  $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$  single-crystal scintillators / K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa // Cryst. Growth Des. – 2011. – Vol. 11. – P. 4484-4490
4. Munoz-Garcia, A.B. Structural, electronic, and spectroscopic effects of Ga codoping on Ce-doped yttrium aluminum garnet: first-principles study/ A.B. Munoz-Garcia, L. Seijo // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – № 18. – P. 184118
5. Mott, N.F. Electronic Processes in Ionic Crystals / N.F. Mott, R.W. Gurney. – New York: Dover Publications Inc., 2nd edition, 1964. – 274 p.
6. Robbins, D.J. The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of  $Ce^{3+}$  in YAG / D.J. Robbins // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 1979. – Vol. 196. – № 9. – P. 1550-1555

7. Dorenbos, P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds / P. Dorenbos // *J. Lumin.* – 2013. – Vol. 134. – P. 310–318
8. Ueda, J. Control of electron transfer between Ce<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> host by conduction band engineering / J. Ueda, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, K. Kuroishia, S. Tanabe // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – № 22. – P. 5642–5651
9. Ogieglo, J.M. Luminescence and Luminescence Quenching in Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Scintillators Doped with Ce<sup>3+</sup> / J.M. Ogieglo, A. Katelnikovas, A. Zych, T. Justel, A. Meijerink, C.R. Ronda // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – P. 2479–2484
10. Yadav, S.K. Band-Gap and Band-Edge Engineering of Multicomponent Garnet Scintillators from First Principles / S.K. Yadav, B.P. Uberuaga // *Phys. Rev. Appl.* – 2015. – Vol. 4. – P. 054012
11. Vrubel, I.I. Bandgap Engineering in Yttrium–Aluminum Garnet with Ga Doping / I.I. Vrubel, R.G. Polozkov, I.A. Shelykh, V.M. Khanin, P.A. Rodnyi, C.R. Ronda // *Cryst. Growth Des.* – 2017. – Vol. 17. – № 4. – P. 1863–1869
12. Zych, E. Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps / E. Zych // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12. – № 8. – P. 1947
13. Lecoq, P. Development of new scintillators for medical applications / P. Lecoq // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* – 2016. – Vol. 809. – P. 130-139
14. Pagonis, V. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence / V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta. – New York: Springer-Verlag, 2006. – 210 p.