

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

Веневцев Иван Дмитриевич

Температурно-зависимые сцинтилляционные процессы в многокомпонентных алюмогранатах, легированных церием

Направление подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

Код и наименование

Направленность 03.06.01_05 Физика конденсированного состояния

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Веневцев И.Д.
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м.
н., Родный П.А

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

- Зав.каф.: – Апушкинский Евгений Геннадиевич,
д. ф.-м. н., доцент
- Научный руководитель: – Родный Пётр Александрович,
Д. ф.-м. н., профессор
- Рецензент: – Баранов Павел Георгиевич,
д. ф.-м. н., профессор,
Физико-технический институт им.
А.Ф. Иоффе РАН, заведующий
лабораторией

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Современные ПЭТ-детекторы основаны на использовании монокристаллических сцинтилляционных материалов, таких как BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), LSO (Lu_2SiO_5) или LYSO ($\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$). При этом, хотя BGO доступен по низкой цене, он обладает плохими временными характеристиками и энергетическим разрешением, что делает его непригодным для времяпролетного ПЭТ, а LSO и LYSO являются дорогостоящими материалами, поскольку они содержат значительное количество лютеция (Lu).

В этом отношении интересными кандидатами являются легированные церием гадолиний-галлиевые алюмогранаты ($\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) [1]. Благодаря своей кубической структуре кристаллической решетки, гранаты могут быть изготовлены в виде прозрачной керамики с использованием относительно недорогих технологий с коротким временем синтеза при относительно низкой температуре [2]. 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 (Ce^{3+}) обеспечивается совместным легированием другими редкоземельными ионами, такими как Gd^{3+} или Tb^{3+} , с высокой концентрацией. 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 $(\text{Lu},\text{Tb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ [1,4,5,6].

В последние годы наблюдается все больший интерес к гранатам смешанных композиций. Для медицинских применений параметры системы, 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 возможного влияния дефектов, вызванных неконтролируемыми примесями на уровне единиц ppm и ниже.

Помимо самих сцинтилляционных характеристик, немаловажную роль играет их зависимость от температуры. У большинства сцинтилляционных материалов све-

товывод, время спада и уровень послесвечения будут заметно изменяться при вариации температуры. При этом, стабилизация температуры детектора далеко не всегда является оптимальным решением проблемы и даже может быть невозможной ввиду конструкционных особенностей устройства. Таким образом, актуальной технической задачей является разработка сцинтилляторов, обладающих высокой температурной стабильностью в диапазоне рабочих температур. 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 характеристика физических процессов, ответственных за вариацию параметров образцов при увеличении или уменьшении температуры. Для достижения поставленной цели решались 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 активации процесса высокотемпературного тушения (ВТТ) интенсивности и времени спада и сделать выводы о его физической природе;
- выяснить причину низкотемпературного тушения (НТТ) интенсивности рентгенолюминесценции, регистрируемого в керамиках определенного состава;

- определить желаемый 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 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 работы подтверждается следующими результатами:

Установлено, что изменения в значениях энергии активации процесса высокотемпературного тушения, происходящие при замещении катионов Y^{3+} и Al^{3+} ионами Gd^{3+} и Ga^{3+} , коррелируют с теоретически предсказанными изменениями в положении дна зоны проводимости. Подтверждено, что за уменьшение интенсивности люминесценции алюмогранатов при нагреве отвечает процесс термоионизации электронов с возбужденных уровней Ce^{3+} в зону проводимости.

Вычислены значения энергии активации процесса термоионизации, что для керамических образцов сделано впервые. Результаты соответствуют данным, приведенным в литературе для порошков и монокристаллов.

Показано, что в диапазоне температур выше 80 К эффективность резонансного переноса энергии от ионов Gd^{3+} к ионам Ce^{3+} в соединениях $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ изменяется незначительно.

На основании корреляции между кривыми ТСЛ и температурными зависимостями интенсивности РЛ Ce^{3+} в алюмогранатах состава $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ и $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, установлено, что основной причиной уменьшения интенсивности люминесценции при снижении температуры, является локализация носителей заряда на ловушках. Выводы подтверждаются дополнительными измерениями на системе образцов промежуточного состава $Gd_1Y_2Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$.

Определен диапазон композиций, обладающих наилучшей термостабильностью (лучше $\pm 0.2\%$), приемлемой для применения в ПЭТ и КТ. Этому критерию соответствуют все керамики с содержанием Ga от 1 до 2.5 стехиометрических единиц, вне зависимости от типа первого катиона. Для керамик $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, в которые Ga не вводился, содержание Gd не должно превышать $x=0.75$.

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.

Продемонстрировано, что использование непрерывного 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 кинетиками ТСЛ первого или второго порядка.

Теоретическая и практическая значимость

Главной особенностью данной работы является, во-первых, непосредственное исследование керамических образцов, использование которых планируется 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 данного проекта, использованы в новом поколении медицинских томографов фирмы Philips.

Апробация работы

Результаты данной работы в виде устных или постерных докладов рассматривались и обсуждались на следующих конференциях:

- C1. Веневцев И.Д., Ханин В.М., Родный П.А., «Температурная зависимость люминесценции керамик смешанных гранатов, легированных церием», Неделя науки СПбПУ, Санкт-Петербург, 14-19 ноября 2016, Материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, С. 331-334
- C2. Веневцев И.Д., Ханин В.М., Родный П.А., «Температурное тушение люминесценции сцинтилляционных керамик $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3, 4$) и $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3$)», Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Краснодар, 18-24 сентября 2016, материалы XXII Международной научной конференции, С. 164-167
- C3. Веневцев И.Д., Ханин В.М., Родный П.А., «Низкотемпературное тушение керамик мультикомпонентных алюмогранатов $(Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}$, легированных церием», Неделя науки СПбПУ, Санкт-Петербург, 13-19 ноября 2017, материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, С. 287-289, (2017)
- C4. Venevtsev I., Khanin V., Rodnyi P., Wiczorek H., Ronda C., «Temperature Dependence of Photo- and Radioluminescence of $(Gd,Y)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Mixed Oxide Garnet Ceramics», PIERS 2017 - Progress In Electromagnetics Research Symposium, St Petersburg, Russia, 22–25 May 2017, Book of Abstracts, P. 1070
- C5. Venevtsev I.D., Khanin V., Rodnyi P.A., Wiczorek H., Ronda C., «Temperature Quenching of Radio- and Photoluminescence of $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$ and $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$ Garnet Ceramics», SCINT 2017 - 14th Int. Conference on Scintillating Materials and their Applications, 18-22 September 2017, France, Abstract ID:86, <https://indi.to/mwCRn>
- C6. Venevtsev I., Khanin V., Vrubel I., Polozkov R., Rodnyi P., Ronda C., «Afterglow decay curves modeled for mixed oxide garnets using TSL measurements»,

EURODIM 2018 - Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Bydgoszcz, Poland, 8-13 July 2018, Book of Abstracts, P.77

- C7. Venevtsev, V. Khanin, P. Rodnyi, H. Wiczorek, C. Ronda, «Correlation between TSL and temperature behavior of the X-ray excited luminescence below room temperature in cerium doped garnets», LumDeTr 2018 – International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 9-14 September 2018, Prague, Czech Republic, Book of Abstracts, P. 25

Публикации

Результаты исследований были опубликованы в 8 статьях, 5 из которых опубликованы в рецензируемых российских и иностранных научных журналах, индексируемых в РИНЦ, Scopus и Web of Science, а 3 – в сборниках трудов конференций.

Представление научного доклада: основные положения

- 1 Изменения значений энергии активации процесса высокотемпературного тушения при замещении катионов в структуре граната коррелируют с теоретически предсказываемыми в литературе изменениями положения дна зоны проводимости, что подтверждает участие процесса термоионизации электронов в высокотемпературном тушении люминесценции алюмогранатов.
- 2 Керамики многокомпонентных алюмогранатов, легированных Се с содержанием Ga от 1 до 2.5 стехиометрических единиц имеют коэффициент температурной стабильности при комнатной температуре лучше $\pm 0.2\%/K$.
- 3 Низкотемпературное тушение интенсивности рентгенолюминесценции в керамиках многокомпонентных алюмогранатов связано с локализацией носителей заряда на ловушках и уменьшением вероятности их высвобождения при низких температурах.
- 4 В керамических сцинтилляторах на основе многокомпонентных алюмогранатов с формулой $Lu_1Gd_2Ga_3Al_2O_{12}:Ce, Yb, Eu$, ловушки носителей заряда обладают непрерывным распределением по глубине залегания.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Научно-квалификационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 125 страниц, включая 12+5+40 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 116 библиографических ссылок.

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 исследуются характеристики многокомпонентных алюмогранатов в области высоких температур. Изучено влияние замещения ионов Y^{3+} и Al^{3+} ионами Gd^{3+} и Ga^{3+} на спектральные и кинетические характеристики образцов. Установлено, что за уменьшение интенсивности люминесценции и ее времени спада ответственен процесс термоионизации электронов с возбужденных уровней Ce^{3+} в зону проводимости. Вычислены значения энергии активации процесса термоионизации.

Исследование высокотемпературного тушения производилось в три этапа на трех разных сериях образцов. В первую очередь были изучены характеристики керамик $\text{Gd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Показано, что при увеличении содержания гадолиния происходит монотонное смещение полосы люминесценции Ce^{3+} в длинноволновую область. Это свидетельствует об увеличении расщепления 5d-орбиталей при замещении ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} . При неизменном положении центроиды, увеличение расщепления приводит к уменьшению энергетического расстояния между 4f и 5d₁

уровнями иона Ce^{3+} , то есть соответствующий возбужденный уровень Ce смещается вниз по энергии. Величина расщепления $5d_{1,2}$ -дублета Ce^{3+} зависит от величины кристаллического поля и от тетрагонального искажения лигандов окружения церия [7].

Продемонстрировано, что в Gd-содержащих образцах происходит эффективный перенос энергии $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$. Наличие всего 5% Gd ($x=0.15$) приводит к значительному (в ~ 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+} .

Исследование интенсивности рентгенолюминесценции (рис. 1а) в зависимости от температуры позволило установить, что для всех образцов состава $\text{Gd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ характерно наличие максимума интенсивности при определенной температуре. Положение максимума смещается в сторону низких температур при возрастании содержания Gd. Выше этой температуры регистрируется уменьшение интенсивности излучения Ce^{3+} . Температура тушения $T_{0,9}$ монотонно уменьшается и составляет 545, 485, 432, 411 и 382 К для $x=0, 0.15, 0.45, 0.75$ и 1.2, соответственно.

Для определения энергии активации E_a процесса высокотемпературного тушения проведено исследование температурных зависимостей времени спада (рис. 1б). Значение E_a можно получить из температурной зависимости, аппроксимировав её формулой Мотта [8]:

$$\tau(T) = \frac{\tau_r}{1 + C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}.$$

Использование фотолюминесцентных данных обусловлено необходимостью отсеять влияние других процессов, происходящих на стадии миграции зарядов к центрам люминесценции или связанных с температурной зависимостью эффективности поглощения [7].

Показано, что температурные зависимости времени спада $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ и $Gd_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}:Ce$ имеют область, в которой время спада слабо растет с температурой (примерно 300 до 450 К). Такое поведение связано с самопоглощением и переизлучением люминесценции Ce. Вероятность самопоглощения растет с температурой из-за увеличения перекрытия спектров возбуждения и излучения Ce^{3+} [9]. При этом увеличивается и характерное время спада.

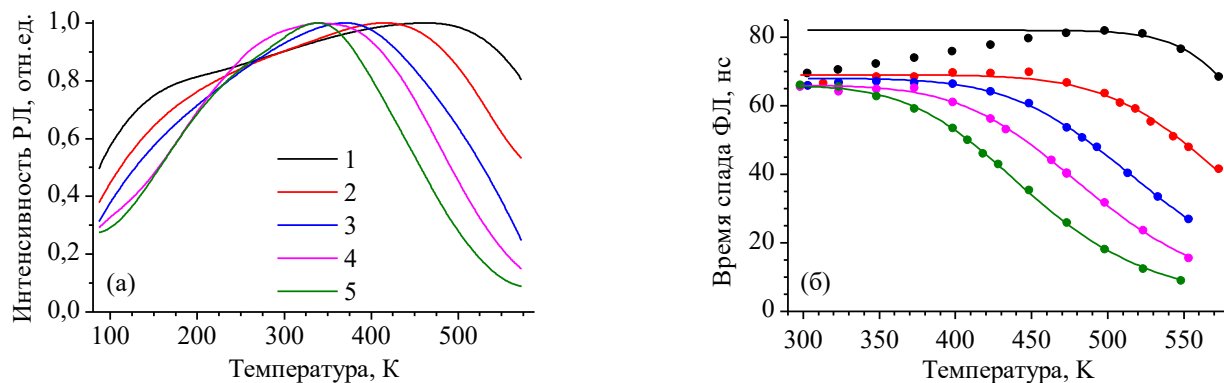


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и времени спада ФЛ при $\lambda_{ex}=450$ нм (б) керамик $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ с $x=0$ (1), 0.15 (2), 0.45 (3), 0.75 (4) и 1.2 (5)

Значения энергии активации E_a (эВ) были получены с использованием формулы Мотта и собраны в табл. 1. Видно, что при введении гадолиния, энергия активации монотонно уменьшается. Значение, определенное для YAG:Ce, соответствует литературным данным [10].

Табл. 1. Значения максимального времени спада и энергии активации процесса термоионизации в зависимости от содержания Gd

x	0	0.15	0.45	0.75	1.2
τ_r , нс	82	69	68	66	65
E_a , эВ	1.2	0.66	0.5	0.45	0.41

Известно, что в случае внутрицентральной безызлучательной рекомбинации, должна регистрироваться корреляция между значениями стоксова сдвига и энергии активации. В данном случае, стоксов сдвиг меняется от образца к образцу незначительно. С другой стороны, значение энергии активации при замещении 40% иттрия гадолинием падает практически в 3 раза. Учитывая это, можно сделать вывод, что за уменьшение интенсивности излучения Ce^{3+} с ростом температуры ответственен процесс температурного заброса электрона с возбужденного уровня церия на дно зоны проводимости.

На втором этапе исследованы керамики $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, в которых производилось замещение ионов Al ионами Ga. Здесь при повышении содержания Ga, регистрировался коротковолновый сдвиг полосы излучения Ce^{3+} , что является следствием уменьшения расщепления возбужденных 5d уровней Ce^{3+} кристаллическим полем. В литературе, этот сдвиг в основном объясняется геометрическим искажением додекаэдрических позиций окружения Ce^{3+} при частичном замещении ионов Al ионами Ga [7, 10]. Внедрение Ga уменьшает тетрагональное искажение додекаэдрических позиций, что приводит к уменьшению расстояния между 5d₁ и 5d₂ уровнями Ce^{3+} и увеличению энергии 5d₁→4f излучательного перехода.

В образцах $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, температурное тушение регистрировалось только в области высоких температур (рис. 2). Температура тушения $T_{0,9}$ монотонно сдвигалась влево с увеличением содержания Ga и составляет 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.

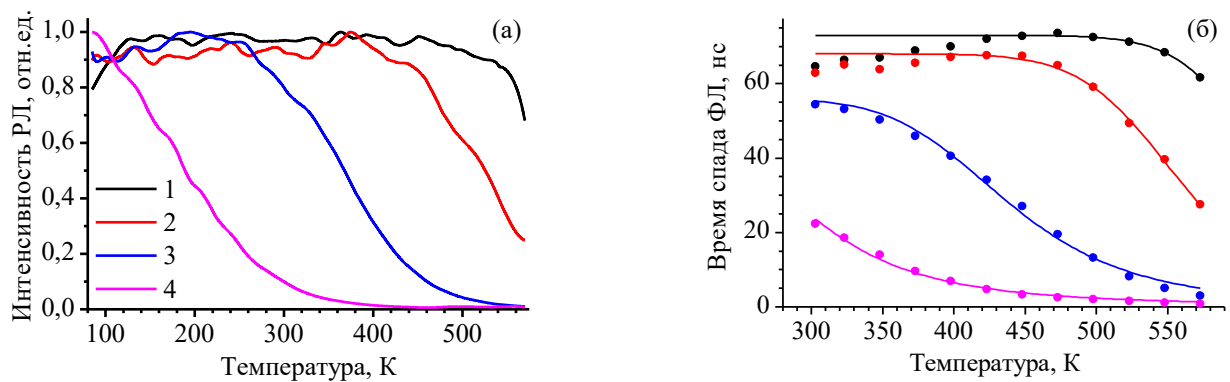


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и времени спада ФЛ при $\lambda_{ex}=450$ нм (б) образцов $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, где $x=1$ (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

Измерение температурной зависимости времени спада фотолюминесценции также позволило определить энергию активации процесса тушения для каждого образца. Эти значения хорошо соотносятся с литературными данными (табл. 2), полученными для порошков и монокристаллов. Разброс литературных данных указывает на то, что на температурные зависимости сильно влияют условия синтеза.

Аналогично предыдущей серии образцов, в керамике $Y_3Ga_1Al_4O_{12}:Ce^{3+}$, был зарегистрирован слабый рост времени спада от 300 до 450 К. Причина роста та же – переизлучение церием собственного свечения.

Таблица 2. Полученные значения энергии активации процесса термоионизации для образцов $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ с различным содержанием Ga в сравнении с литературными данными

x	1	2	3	4
E_a , эВ	0.71	0.61	0.48	0.34
E_a , эВ (лит)	0.88 [10]	0.68 [10]	0.51 [10]	0.49 [10]
	0.65 [11]	0.55 [11]	0.28 [11]	0.21 [11]

Последней исследована серия образцов $Gd_3Ga_xAl_5O_{12}:Ce^{3+}$. Максимум интенсивности при введении Ga смещался в коротковолновую область, как и в случае керамик $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, что объясняется уменьшением расщепления возбужденных уровней иона Ce^{3+} . При этом, по сравнению с $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, излучение Ce^{3+} было более красным из-за увеличения расщепления возбужденных состояний Ce^{3+} кристаллическим полем при введении Gd, что было продемонстрировано ранее на примере $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Результаты соответствуют литературным данным [10, 11].

Температурная зависимость интенсивности РЛ керамик $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ представлена на рис 3а. Хотя температура тушения $T_{0,9}$ меняется монотонно, составляя 369, 351 и 157 К для $x = 1, 2$ и 3 соответственно, она демонстрирует резкий скачок при увеличении x с 2 до 3. Это может быть связано с особенностями заполнения различных кристаллографических позиций, доступных второму катиону (тетраэдрических и октаэдрических) и формирования дна зоны проводимости [12]. Помимо высокотемпературных изменений, можно отметить также наличие области НТТ, характеризующейся резким спадом. Данная область зарегистрирована только для двух образцов – с $x=1$ и $x=2$, но, можно полагать, что при температурах ниже 80 К (минимальная температура, доступная данной установке) она также будет проявляться и у композиций с большим содержанием Ga.

Значения времен спада были определены и приведены на рис. 3.б. Сплошные линии – результат аппроксимации по формуле Мотта. В отличие от температурной

зависимости рентгенолюминесценции, ВТТ времени спада у образцов $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ явно сдвигается немонотонно.

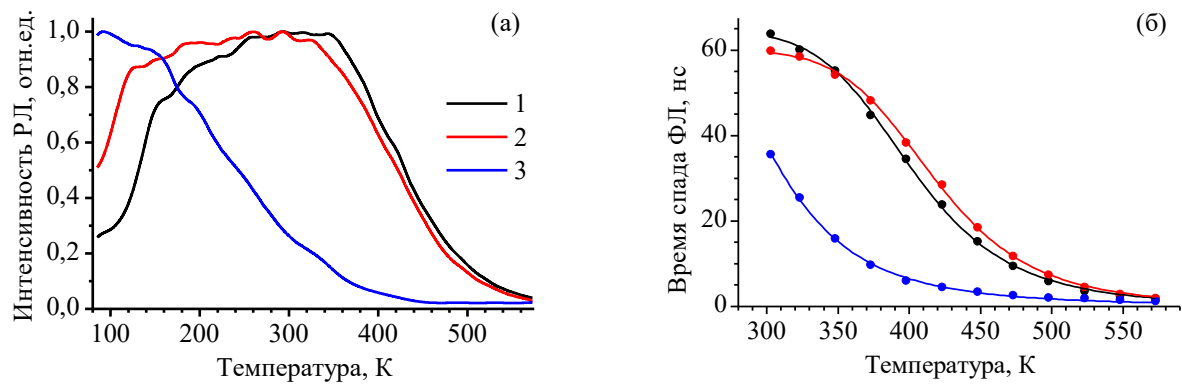


Рис. 3. Кривые температурной зависимости интенсивности РЛ (а) и времени спада ФЛ при $\lambda_{ex}=450$ нм (б) образцов $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, где $x=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

Полученные значения энергии активации приведены в таблице 3. Здесь, как и в литературе, регистрируется немонотонное изменение. Такое поведение противоречит классической модели внутрицентральной безызлучательной рекомбинации, согласно которой между энергией активации и Стоксовым сдвигом должна регистрироваться четкая корреляция (в нашем случае как энергия излучения Ce^{3+} , так и стоксов сдвиг меняются монотонно).

Таблица 3. Полученные значения энергии активации процесса термоионизации для образцов $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ с различным содержанием Ga в сравнении с литературными данными

x	1	2	3
E_a , эВ	0.38	0.39	0.30
E_a , эВ (лит)	0.41 [13]	0.46 [13]	0.26 [13]

С другой стороны, изменение энергии активации для всех трех серий образцов хорошо коррелирует с предсказываемым в литературе смещением дна зоны проводимости при замещении определенных катионов [14,15]. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что уменьшение времени спада и интенсивности излучения Ce^{3+} при увеличении температуры происходит в результате термоионизации электрона из возбужденного $5d_1$ уровня Ce^{3+} в зону проводимости. Введение Gd в решетку граната вызывает монотонное уменьшение энергетического зазора между $5d_1$ возбужденным уровнем Ce^{3+} и дном зоны проводимости. Введение Ga также вызывает монотонное уменьшение энергии активации в случае $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$, а в

случае керамик, содержащих Gd, данный зазор вначале увеличивается, а при превышении содержания Ga в 2 единицы в стехиометрической формуле, резко падает.

Немонотонное изменение энергии активации связано с особенностями формирования дна зоны проводимости в алюмогранатах. В отсутствие Ga дно зоны проводимости формируется, в основном, 5d электронными оболочками редкоземельного иона (4d в случае Y). При небольшом увеличении количества Ga происходит слабый подъем дна зоны проводимости из-за изменения расщепления d-орбитали и сдвига ее центроиды (при этом, изменение энергии активации обусловлено изменением в расщеплении возбужденных уровней Ce). При превышении определенного порога концентрации атомов Ga, в формирование дна зоны проводимости уже начинают давать вклад 3s и 3p электронные оболочки Al и 4s и 4p оболочки Ga, которые в данном случае смещаются вниз по энергии, в результате чего и проявляется сильная зависимость от количества Ga в составе образца. Эти данные хорошо подтверждаются теоретическими расчетами с использованием методов теории функционала плотности (DFT) для $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ [14] и $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}$ [15]. Несмотря на то, что и в $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}$ при введении малого количества Ga должен иметь место подъем положения дна ЗП, значения энергии активации все-равно уменьшаются монотонно. Предположительно это связано с тем, что Ga также вызывает более быстрый подъем возбужденного 5d₁ уровня Ce, в результате чего энергетическое расстояние между ними не возрастает.

В **четвертой** главе рассматривается влияние состава керамик многокомпонентных алюмогранатов на их характеристики в области низкотемпературного тушения. На основании корреляции кривых ТСЛ и НТТ показано, что спад интенсивности рентгенолюминесценции при охлаждении образцов происходит за счет локализации носителей заряда на ловушках. Эффективность переноса энергии от ионов Gd³⁺ к ионам Ce³⁺ при этом не претерпевает значительных изменений в диапазоне от 80 до 250 К. Также определен интервал композиций обладающих наилучшим коэффициентом температурной стабильности.

В главе 3 было продемонстрировано наличие резонансного переноса энергии Gd→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 рентгенолюминесценции [16]. Спектры излучения образцов $Gd_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ и $Gd_{0.75}Y_{2.25}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ при температуре 80 и 300 К приведены на рис. 4.

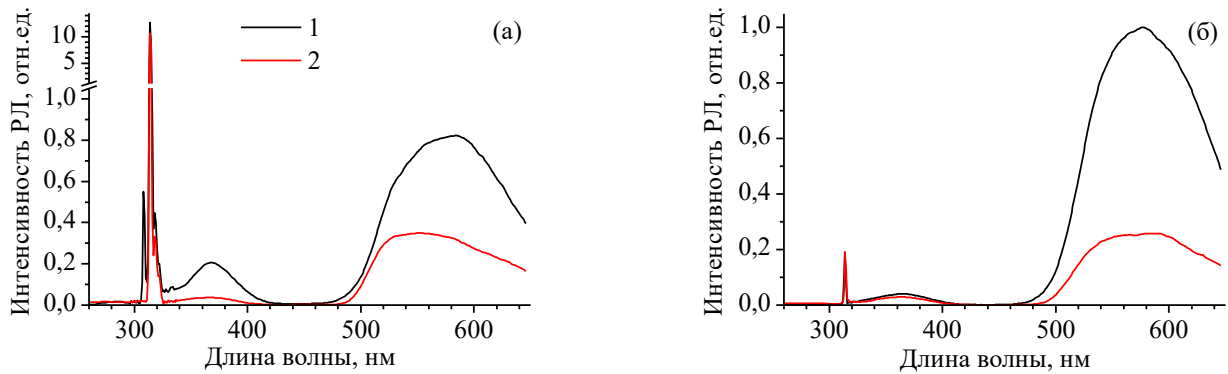


Рис. 4. Спектры РЛ образцов $Gd_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (а) и $Gd_{0.75}Y_{2.25}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (б) при температуре 300 К (1) и 80 К (2)

Видно, что при температуре в 80 К значения интенсивности всех компонент излучения образца $Gd_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (рис. 4а) 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 Ce^{3+} расщеплено на два уровня – $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, отличающиеся по энергии приблизительно на 2200 см^{-1} ($\sim 0.27\text{ эВ}$). При высоких температурах из-за теплового уширения полос излучения эти полосы становятся неразрешенными. Похожие различия регистрируются и для образца $Gd_{0.75}Y_{2.25}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (рис. 4б). 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 ~ 2 раза. Таким образом, показано, что температурная зависимость эффективности $Gd \rightarrow Ce$ переноса энергии не является основным фактором, ответственным за НТТ в области 80-300 К.

Для определения роли процессов захвата в НТТ [17] было использовано измерение кривых ТСЛ. На рисунках 5.1 и 5.2 приведены температурные зависимости

интенсивности рентгенолюминесценции 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.

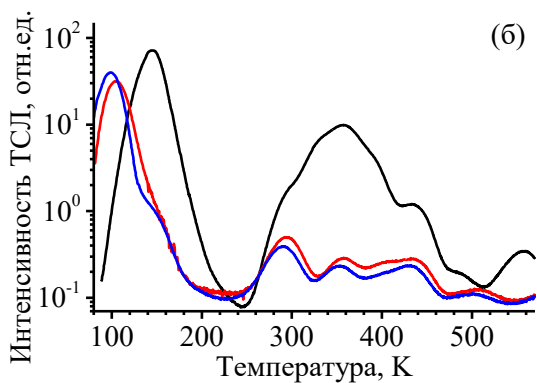
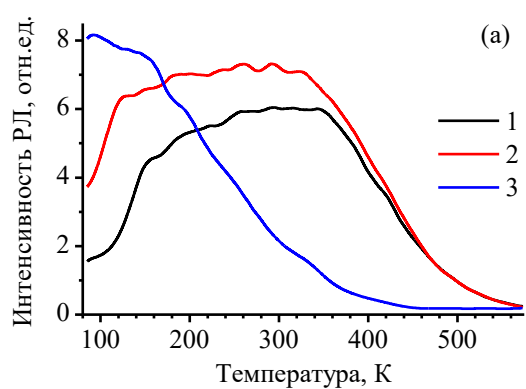


Рис. 5.1. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и кривые ТСЛ (б) образцов $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, где $x=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

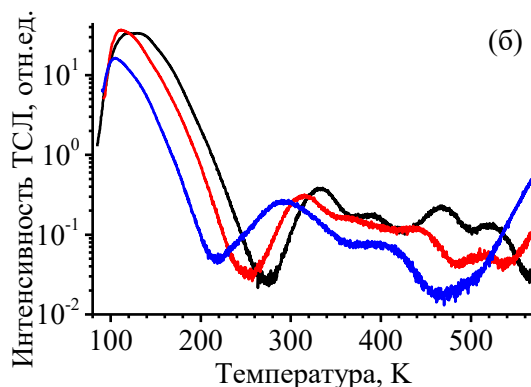
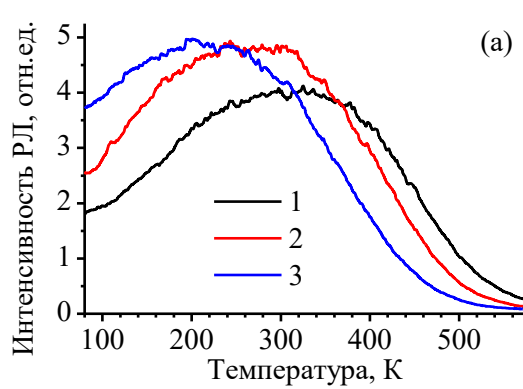


Рис. 5.2. Температурные зависимости интенсивности РЛ (а) и кривые ТСЛ (б) образцов $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$, где $x=2$ (1), 2.5 (2), 3 (3)

В случае керамик $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ (рис. 5.1а), при низких температурах, интенсивность 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. 5.1б. 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, соответ-

ственно. Максимумы интенсивности, расположенные при более высоких температурах, соответствуют примесным дефектам Cr и других металлов [18].

Видно, что расположение низкотемпературных пиков ТСЛ коррелирует с температурой начала области НТТ. Стоит отметить, что данные образцы имеют интенсивность ТСЛ в ~ 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 этой серии образцов. 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. 5.2б, 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, используя данные по температурной зависимости интенсивности РЛ, 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. 6. Для сравнения можно использовать значения температурных коэффициентов других известных сцинтилляторов, германата висмута (~ -1.2 %/К) и оксисульфида гадолиния, легированного празеодимом (~ 0.4 %/К) [19]. В литературе также говорится о том, что желаемым значением является 0.1 %/К или меньше, однако $0.2-0.3$ %/К также считаются приемлемыми [20]. На рис. 6 для наглядности пунктиром обозначены значения в ± 0.2 %/К.

Видно, что в композиции $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (рис. 6а), 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.

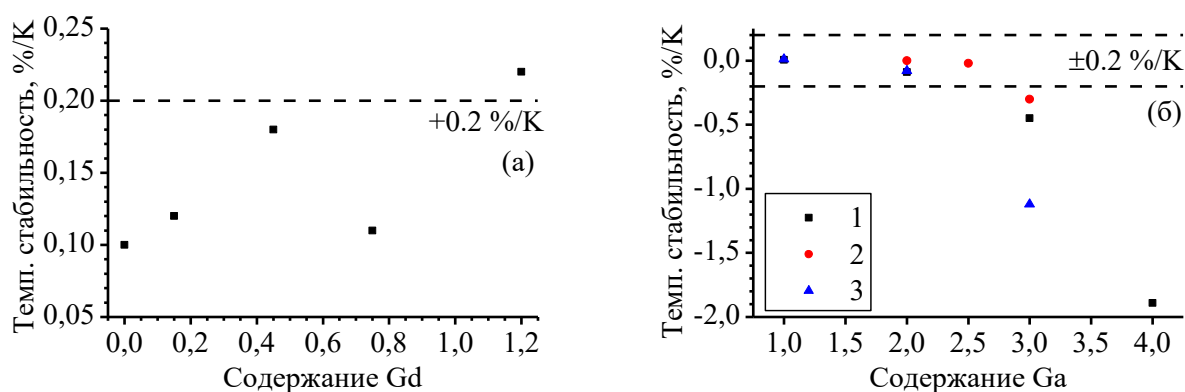


Рис. 6. Коэффициент температурной стабильности в зависимости от содержания гадолиния (а) в $Gd_xY_{3-x}Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ и галлия (б) в $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ (1), $Y_2Gd_1Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ (2) и $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ (3)

Влияние галлия на температурную стабильность интенсивности рентгенолюминесценции церия продемонстрировано на рис. 6б. 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.

В **пятой** главе изучены особенности распределения ловушек носителей заряда в многокомпонентных алюмогранатах и показано их влияние на уровень послесвечения. На основании многократных измерений ТСЛ при разных дозах облучения и температурах предварительного нагрева (для «очистки» 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. Сделанные выводы подтверждены моделированием кривых послесвечения на основании модели непрерывного распределения ловушек, результат которого соответствовал экспериментальным данным лучше, чем моделирование на основании дискретного распределения ловушек.

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. 7).

При увеличении дозы, поглощенной образцом $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, происходит монотонное увеличение интенсивности ТСЛ во всем диапазоне температур (рис. 7а). 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 [21]. При её математическом описании рассматривается 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 пиков. В рассмотренном случае форма пиков остается не-

изменной 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.

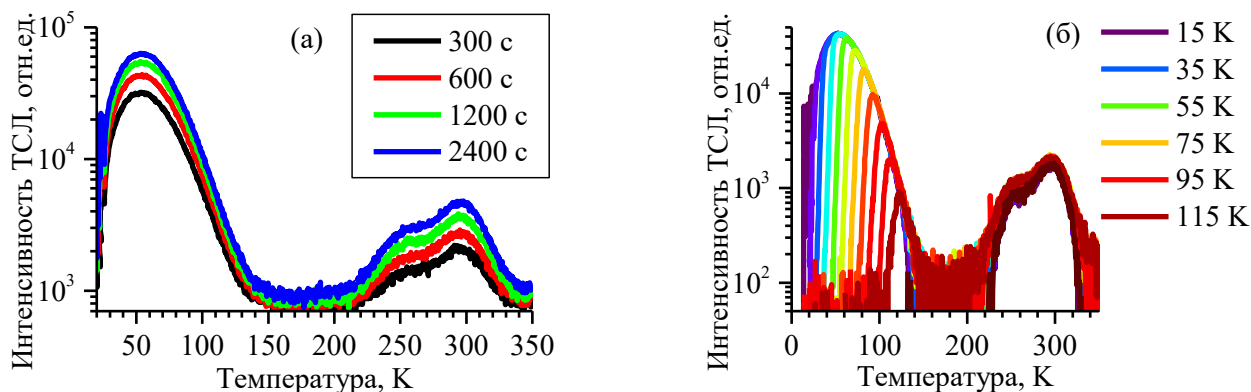


Рис. 7. Кривые ТСЛ образца керамики $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ полученные для различных доз облучения (а) и различных температур предварительного нагрева (б)

На рис. 7б 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_{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_{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. Таким образом, 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 Yb^{3+} высокотемпературного пика ТСЛ в образце $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Yb}$.

Таким образом, 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.

Поскольку моделирование послесвечения требует знания параметров ловушек, таких как глубина залегания, среднее время высвобождения и частотный фактор, для их оценки были использованы кривые послесвечения $I(t)$ образцов $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Yb}$ и $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Eu}$. Показано [22], что при использовании функции $I(t) \cdot t$, наблюдаемый максимум такой кривой соответствует времени жизни носителей на ловушках, связанных с примесными ионами (данная процедура подробно описана в [22, 23]). Соответствующие времена жизни носителей на ловушках, связанных с Yb и Eu, представлены в таблице 4. Также, с использованием классических методов обработки кривых ТСЛ [21], были определены частотный фактор и глубина залегания ловушек для сравнения разных моделей.

Табл 4. Результаты расчета параметров ловушек.

Примесь	Экспериментальное время жизни τ_i , с			T_M , К	s, с ⁻¹	E_i , эВ
	$T=303$ К	$T=323$ К	$T=423$ К			
Yb ³⁺	30	7	–	306	4·10 ¹¹	0.80±0.03
Eu ³⁺	–	–	500	462		1.22±0.03

Обращаясь к модели распределения ловушек по энергии, стоит отметить, что в литературе обычно используется гауссово [24] или равномерное распределение глубины ловушек [25]. В предложенном в настоящей работе случае, однако, подходящая форма распределения находилась непосредственно из экспериментальных данных ТСЛ, используя подход регуляризации без каких-либо начальных предположений. Использовалось лишь определенное заранее значение частотного фактора. В модели для поиска распределения предполагалось, что все ловушки (на любом участке распределения) удовлетворяют первому порядку кинетики ТСЛ и имеют один и тот же частотный фактор. Кривая ТСЛ при таком рассмотрении представляет собой

свертку распределения и теоретической кривой ТСЛ для дискретного уровня. Результат расчета представлен на рисунке 8а.

Результаты моделирования кривой послесвечения различными методами для нелегированной керамики $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ показаны на рисунке 8б. Использовались три модели:

Кривая 2. Дискретное распределение ловушек с кинетикой первого порядка,

Кривая 3. Дискретное распределение ловушек с кинетикой второго порядка,

Кривая 4. Непрерывное распределение ловушек с кинетикой первого порядка.

Стоит отметить, что на форму кривой послесвечения также будет влиять тип кинетики. При многократном перезахвате на другие ловушки с тем же значением энергии (кинетика второго порядка), спад послесвечения, вызванного одним дискретным уровнем будет подчиняться гиперболическому закону. В случае кинетики первого порядка, регистрируемая зависимость будет экспоненциальной. В случае непрерывного распределения, даже при первом порядке кинетики, зависимость интенсивности от времени будет близка к гиперболической ввиду наложения друг на друга большого количества экспонент.

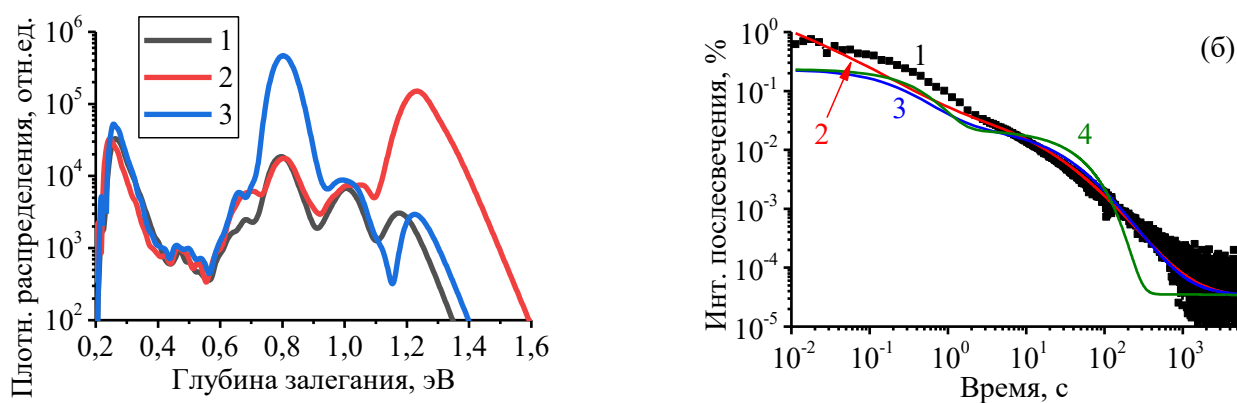


Рис. 8. Рассчитанное распределение глубин залегания ловушек в керамиках $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (а), 1 – чистой, 2 – легированной 40 ppm Eu^{3+} , 3 – легированной 40 ppm Yb^{3+} ; смоделированные кривые послесвечения керамики $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (б), 1- экспериментальная кривая, 2 – модель непрерывного распределения, 3 – дискретная модель второго порядка (гиперболический спад), 4- дискретная модель первого порядка (экспоненциальный спад)

Все смоделированные кривые отклоняются от экспериментальной в диапазоне $10^{-1}-10^0$ с. При этом лучше всего экспериментальную зависимость воспроизводит кривая 2, смоделированная по закону непрерывного распределения. Наихудшей является кривая 4 – кинетика первого порядка для дискретной модели. Послесвечение, соответствующее модели дискретного распределения с гиперболическим спадом,

имеет форму, близкую к кривой, полученной из непрерывной модели. Основное различие регистрируется в диапазоне 10^{-2} - 10^{-1} с.

Дискретная модель первого порядка далека от экспериментальных результатов, в то время как дискретная модель второго порядка и модель распределения демонстрирует гораздо лучшее соответствие. Такая тенденция была получена для всех моделируемых кривых, поэтому в дальнейшем, дискретное моделирование кинетики первого порядка не производилось.

Чтобы дополнительно продемонстрировать применимость модели непрерывного распределения, можно сравнить смоделированное послесвечение с экспериментальными данными для температуры 323 К (рис. 9а). 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 Yb^{3+} . Необходимо отметить, что с моделью дискретного распределения на кривых послесвечения отчетливо видны точки перегиба, при этом они отсутствуют как в экспериментальных кривых, так и в модели непрерывного распределения послесвечения. На основании измерений ТСЛ после предварительного нагрева (рис. 7б) и моделирования послесвечения можно с уверенностью утверждать о существовании распределения ловушек в керамике $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.

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 Eu^{3+} далеко от экспериментальных значений в миллисекундном временном интервале, вне зависимости от используемой модели (кривые 2 и 3, рис. 9б). При моделировании послесвечения из кривых ТСЛ необходимо учитывать разницу в условиях облучения в экспериментах ТСЛ и послесвечения. Низкотемпературные пики свечения ТСЛ, расположенные вблизи температуры облучения, регулярно искажаются [26], так как они частично опустошаются перед началом нагрева. Тот же принцип справедлив для послесвечения.

Использование дополнительной корректировки на условия приводит к хорошему соответствию смоделированных кривых послесвечения с экспериментальными

ми кривыми 2' и 3' на рисунке 9б. Однако показано, что применение этой дополнительной поправки может привести и к ухудшению аппроксимации. Это связано с чрезмерно упрощенной моделью оценки потери сигнала [27, 28, 29].

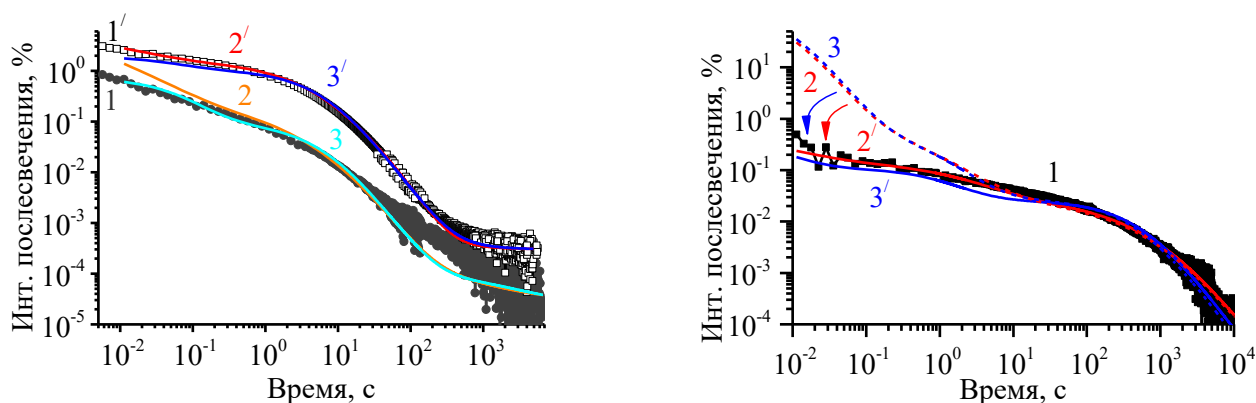


Рис. 9. Кривые послесвечения керамики $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, чистой (1, 2 и 3) и легированной 40 ppm Yb^{3+} при комнатной температуре (а) (1', 2' и 3'); 1- экспериментальная кривая, 2 – модель непрерывного распределения, 3 – дискретная модель второго 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)

Более подробно рассмотрев две модели (непрерывную модель и дискретную модель второго порядка), можно заметить разные результаты в точках перегиба, где вклад в сигнал послесвечения от мелких ловушек прекратился, и высвобождение носителей с более глубоких ловушек начинает играть основную роль. Экспериментальная кривая послесвечения не имеет заметных точек перегиба, что демонстрирует роль непрерывного распределения глубины ловушки. Последнее можно объяснить различными физическими причинами: изменениями ближайшего окружения дефекта, обусловленными статистическим разбросом Ga/Al по решетке, локализацией Андерсона [30, 31] и флуктуациями в нижней части зоны проводимости для ловушек электронов [32, 33], эффективное уширение пика ТСЛ вследствие процессов перезахвата и поликристаллической природы образцов [34].

Заключение

Работа выполнена в рамках проекта фирмы Philips по разработке новых керамических сцинтилляционных материалов для позитронно-эмиссионной и компьютерной томографии.

Изучен широкий класс сцинтилляционных материалов на основе многокомпонентных гранатов. Исследованы кинетические, спектральные и температурно-

зависимые характеристики керамик многокомпонентных алюмогранатов различного состава, легированных Ce^{3+} и другими ионами.

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. Показано, что поликристаллические соединения на основе гранатов имеют температурные характеристики, аналогичные монокристаллам, порошкам и др. Отклонение полученные значений от литературных данных связаны с разницей в морфологии и условиях синтеза керамик. На основании регистрируемых изменений в энергии активации сделан вывод о том, что её значение коррелирует с положением дна зоны проводимости относительно возбужденного $5d_1$ уровня Ce^{3+} . Это позволяет утверждать, что за уменьшение интенсивности люминесценции при повышении температуры в многокомпонентных алюмогранатах отвечает термоионизация электронов с возбужденного уровня Ce^{3+} в зону проводимости, 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 $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$. Это проявляется в резком уменьшении интенсивности излучения Gd^{3+} и одновременном увеличении интенсивности излучения Ce^{3+} . Однако при низких температурах значительного перераспределения в спектре не происходит. Линия излучения Gd^{3+} практически не изменяет интенсивности, в то время как излучение церия падает. 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 данной области.

Одновременное рассмотрение кривых ТСЛ и температурных зависимостей интенсивности рентгенолюминесценции позволило выявить корреляцию между формой и интенсивностью низкотемпературных пиков ТСЛ и расположением области низкотемпературного тушения. Для всех образцов керамик (кроме серии $\text{Y}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, где НТТ не регистрировалось) было показано, что изменение по-

ложения и ширины пиков ТСЛ происходит одновременно со смещением области НТТ. Полученные результаты указывают на то, что основным процессом, отвечающим за уменьшение интенсивности РЛ Ce^{3+} при охлаждении, является локализация носителей заряда на ловушках и уменьшение вероятности их высвобождения при низких температурах. Учитывая тот факт, что концентрация ловушек также влияет на уровень послесвечения, можно увидеть, что попытки его улучшения за счет применения более чистых исходных материалов также будут приводить к уменьшению НТТ и улучшению коэффициента температурной стабильности.

Показано, что наилучшей температурной стабильностью, приемлемой для ПЭТ и КТ, обладают керамики алюмогранатов 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%). Полученный диапазон является достаточно широким для того, чтобы обеспечить свободный выбор композиции для улучшения других характеристик, таких как световыход, спектр излучения и плотность, что может быть востребовано, например, при разработке двухслойных «phoswitch» детекторов.

Для образца $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Yb}$ проведено измерение серии кривых ТСЛ при разных температурах предварительного нагрева. Показано, что пик ТСЛ, соответствующий примесным ионами Yb, изменяет свою форму в зависимости от того, при какой температуре производилась частичная очистка ловушек. Это не соответствует классическому случаю кинетики ТСЛ первого порядка, для которой должно регистрироваться только уменьшение интенсивности пика без изменения формы. Значения глубины залегания ловушки, вычисленные при обработке этих кривых методом начального подъема, меняются плавно при повышении температуры предварительного нагрева, что говорит об отсутствии дискретного значения глубины залегания. Те же результаты получены и при применении этого метода к пикам ТСЛ, соответствующим мелким ловушкам в $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Изменение формы этих пиков также не соответствует случаю кинетики ТСЛ первого или второго порядка. E_a основании этого был сделан вывод, что в керамиках многокомпонентных грана-

тах глубина залегания конкретной ловушки в запрещенной зоне не является дискретным значением и должна описываться некоторым распределением.

Предложена теоретическая модель для соответствующей обработки кривых ТСЛ и описания процесса послесвечения. В модели используется предположение о том, что ловушки электронов в запрещенной зоне распределены по энергиям, их ТСЛ соответствует первому порядку кинетики. Модель была использована для расчета распределения ловушек по глубинам залегания. При этом частотный фактор, используемый в модели, был найден заранее при помощи корреляции послесвечения и ТСЛ для Yb ловушки и принят одинаковым для всех других ловушек. Полученное распределение было применено для построения теоретических кривых послесвечения при разных температурах (303 К, 323 К и 423 К) и для разных типов примесей (Yb³⁺ и Eu³⁺). Показано, что моделирование кривых послесвечения с учетом распределения глубин залегания ловушек, дает лучший результат по сравнению с более классическим описанием при помощи кинетик ТСЛ первого и второго порядка с дискретным набором уровней ловушек.

Продемонстрирована возможность учета условий облучения при моделировании кривых. Достоверность используемой модели подтверждается соответствием кривых послесвечения, смоделированных для различных температур и примесей и кривых послесвечения, полученных экспериментально в тех же условиях. Данный метод, в перспективе, может быть применен для предсказания формы кривых послесвечения и ТСЛ в керамиках многокомпонентных алюмогранатах только на основании примесного состава материалов, применяемых для их синтеза.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

- A1. Venevtsev I., Khanin V., Rodnyi P., Wiczorek H., Ronda C., «Temperature Dependence of Photo- and Radioluminescence of (Gd,Y)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ Mixed Oxide Garnet Ceramics», 2017 Progress In Electromagnetics Research Symposium - Spring (PIERS), St. Petersburg, P. 2633-2636, (2017)

- A2. Khanin V., Venevtsev I., Spoor S., Boerekamp J., Dongen A.-M. van, Wiczorek H., Chernenko K., Buettner D., Ronda C., Rodnyi P., «A new method for unambiguous determination of trap parameters from afterglow and TSL curves connection: Example on garnets», *Opt. Mater.*, Vol. 72, P. 161-168, (2017)
- A3. Venevtsev I.D., Khanin V., Rodnyi P.A., Wiczorek H., Ronda C., «Temperature Quenching of Radio- and Photoluminescence of $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$ and $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$ Garnet Ceramics», *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 65, № 8, P. 2090-2096, (2018)
- A4. Khanin V.M., Vruble I.I., Polozkov R.G., Shelykh I.A., Venevtsev I.D., Meijerink A., Wiczorek H., Boerekamp J., Spoor S., Rodnyi P.A., Ronda C., «Modeling and Assessment of Afterglow Decay Curves from Thermally Stimulated Luminescence of Complex Garnets», *J. Phys. Chem. A*, Vol. 123, P. 1894–1903, (2019)
- A5. Khanin V.M., Vruble I.I., Polozkov R.G., Venevtsev I.D., Rodnyi P.A., Tikhvatulina T., Chernenko K., Drozdowski W., Witkowski M.E., Makowski M., Dorogin E.V., Rudin N.V., Ronda C., Wiczorek H., Boerekamp J., Spoor S., Shelykh I.A., Andries Meijerink, «Complex Garnets: Microscopic Parameters Characterizing Afterglow», *J. Phys. Chem. C*, Vol. 123, P. 22725–22734, (2019)

Публикации в других изданиях

- A6. Веневцев И.Д., Ханин В.М., Родный П.А., «Температурная зависимость люминесценции керамик смешанных гранатов, легированных церием», Неделя науки СПбПУ, Материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, С. 331-334, (2016)
- A7. Веневцев И.Д., Ханин В.М., Родный П.А., «Температурное тушение люминесценции сцинтилляционных керамик $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3, 4$) и $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3$)», Оптика и спектроскопия конденсированных сред, материалы XXII Международной научной конференции, С. 164-167, (2016)
- A8. Веневцев И.Д., Ханин В.М., Родный П.А., «Низкотемпературное тушение керамик мультикомпонентных алюмогранатов $(Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}$, легированных церием», Неделя науки СПбПУ, материалы научной конференции с междуна-

родным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, С. 287-289, (2017)

Список использованной литературы

1. Kamada K., Yanagida T., Pejchal J., Nikl M., Endo T., Tsutumi K., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A., «Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ multicomponent garnet compounds», J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 44, 505104 (8 pp), (2011)
2. Seeley Z.M., Cherepy N.J., Payne S.A., «Expanded phase stability of Gd based garnet transparent ceramic scintillators», J. of Materials Research, Vol. 29, P. 2332-2337, (2014)
3. Kamada K., Endo T., Tsutumi K., Yanagida T., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A., «Composition engineering in cerium-doped $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ single-crystal scintillators», Crystal Growth & Design, Vol. 11, P. 4484-4490, (2011)
4. Cherepy N.J., Seeley Z.M., Payne S.A., Beck P.R., Swanberg E.L., Hunter S., Ahle L., Fisher S.E., Melcher C., Wei H., Stefanik T., Chung Y.-S., Kindem J., «High energy resolution with transparent ceramic garnet scintillators», in Proc. SPIE, Hard X-Ray, Gamma-Ray, Neutron Detect. Phys. Vol. 9213, P. 921302, (2014)
5. Prusa P., Kamada K., Nikl M., Yoshikawa A., Mares J.A., «Light yield of $(Lu,Y,Gd)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ garnets», Radiat. Meas., Vol. 56, P. 62-65, (2013)
6. Zorenko Yu., Gorbenko V., Zorenko T., Sidletskiy O., Fedorov A., Bilski P., Twardak A., «High-performance Ce-doped multicomponent garnet single crystalline film scintillators», Phys. Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters, Vol. 9, P. 489-493, (2015)
7. Robbins D.J., «The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of Ce^{3+} in YAG, J. Electrochem. Soc.: Solid state science and technology», Vol. 196, 9, (1979)
8. Mott N.F., Gurney R.W., «Electronic Processes in Ionic Crystals», Dover Publications Inc., 2nd edition, 274 pp., (1964)

9. Bachman V., Ronda C., Meijerink A., «Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce», *Chem. Mater.*, Vol. 21, P. 2077-2084, (2009)
10. Dorenbos P. «Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂ (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds», *J. Lumin.* Vol. 134, P. 310–318, (2013)
11. Ueda J., Dorenbos P., Bos A.J.J., Kuroishia K., Tanabe S., «Control of electron transfer between Ce³⁺ and Cr³⁺ in Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ host by conduction band engineering», *J. Mater. Chem. C*, Vol. 3, № 22, P. 5642–5651, (2015)
12. Munoz-Garcia A.B., Seijo L., «Structural, electronic, and spectroscopic effects of Ga codoping on Ce-doped yttrium aluminum garnet: first-principles study», *Phys. Rev. B*, Vol. 82, № 18, P. 184118, (2010)
13. Ogieglo J.M., Katelnikovas A., Zych A., Justel T., Meijerink A. and Ronda C.R., «Luminescence and Luminescence Quenching in Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ Scintillators Doped with Ce³⁺», *J. Phys. Chem. A*, Vol. 117, P. 2479–2484, (2013)
14. Yadav S.K., Uberuaga B.P., «Band-Gap and Band-Edge Engineering of Multicomponent Garnet Scintillators from First Principles», *Phys. Rev. App.*, Vol. 4, P. 054012, (2015)
15. Vrubel I.I., Polozkov R.G., Shelykh I.A., Khanin V.M., Rodnyi P.A., Ronda C.R., «Bandgap Engineering in Yttrium–Aluminum Garnet with Ga Doping», *Cryst. Growth Des.*, Vol. 17, P. 1863–1869, (2017)
16. Zych E., «Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps», *J. Phys. Condens. Matter*. Vol. 12, № 8, P. 1947, (2000)
17. Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K., Yoshikawa A., Nikl M., «Energy migration process in undoped and Ce-doped multicomponent garnet single crystal scintillators», *J Lumin.*, Vol. 166, P. 117-122, (2015)
18. Khanin V., Venevtsev I., Rodnyi P., Ronda C., «Changes in trap parameters in various mixed oxide garnets», *Radiat. Meas.*, Vol. 90, P. 104–108, (2016)
19. Wolszczak W., Moszyński M., Szczeńniak T., Grodzicka M., Kacperski K. «Temperature Properties of Scintillators for PET Detectors: a Comparative Study», *IEEE*

Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC) 8-15 Nov. 2014

20. Lecoq P., «Development of new scintillators for medical applications», *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, Vol. 809, P. 130-139, (2016)
21. Pagonis V., Kitis G., Furetta C., «Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence», Springer-Verlag, New York, (2006)
22. Khanin V., Venevtsev I., Spoor S., Boerekamp J., Dongen A.-M. van, Wieczorek H., Chernenko K., Buettner D., Ronda C., Rodnyi P.A., «New Method for Unambiguous Determination of Trap Parameters From Afterglow and TSL Curves Connection: Example on Garnets», *Opt. Mater.*, Vol. 72, P. 161–168, (2017)
23. Simmons J.G., Tam M.C., «Theory of Isothermal Currents and the Direct Determination of Trap Parameters in Semiconductors and Insulators Containing Arbitrary Trap Distributions», *Phys. Rev. B*, Vol. 7, P. 3706–3713, (1973)
24. Medlin W.L., «Decay of Phosphorescence from a Distribution of Trapping Levels», *Phys. Rev.*, Vol. 123, P. 502–509, (1961)
25. Hornyak W., Franklin A., «Single Level Isothermal TL-decay (with Energy Level Distribution and Retrapping)», *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, Vol. 14, P. 81–89, (1988)
26. Sunta C., «Unraveling Thermoluminescence», Springer, (2015)
27. Sadek A., Eissa H., Basha A., Kitis G., «Development of the Peak Fitting and Peak Shape Methods to Analyze the Thermoluminescence Glow-curves Generated with Exponential Heating Function», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Vol. 330, P. 103–107, (2014)
28. Kelly P., Laubitz M.J., Braunlich P., «Exact Solutions of the Kinetic Equations Governing Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity», *Phys. Rev. B*, Vol. 4, P. 1960–1968, (1971)
29. Sunta C.M., Ayta W.E.F., Kulkarni R.N., Chubaci J.F.D., Watanabe S., «The Quasi-equilibrium Approximation and its Validity for the Thermoluminescence of Inorganic Phosphors», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 32, P. 717, (1999)

30. Laguta V., Zorenko Y., Gorbenko V., Iskaliyeva A., Zagorodniy Y., Sidletskiy O., Bilski P., Twardak A., Nikl M., «Aluminum and gallium substitution in yttrium and lutetium aluminum-gallium garnets: Investigation by single-crystal NMR and TSL methods», *J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, P. 24400-24408, (2016)
31. Feofilov S., Kulinkin A., Ovanesyan K., Petrosyan A., «Discrete Zero-phonon Cr³⁺ Lines in the Spectra of Terbium Yttrium Lutetium Aluminum Garnets Solid Solutions: Lattice Compression and Dilation», *Solid State Commun.* Vol. 226, P. 39–43, (2016)
32. Gektin A.V., Belsky A.N., Vasil'ev A.N., «Scintillation Efficiency Improvement by Mixed Crystal Use», *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 61, P. 262–270, (2014)
33. Belsky A., Gektin A., Gridin S., Vasil'ev A.N., «Electronic and Optical Properties of Scintillators Based on Mixed Ionic Crystals», *Springer Proc. Phys.*, Vol. 200, P. 63–82, (2017)
34. Shen Y., Shi Y., Feng X., Pan Y., Li J., Zeng Y., Nikl M., Krasnikov A., Vedda A., Moretti F., «The Harmful Effects of Sintering Aids in Pr:LuAG Optical Ceramic Scintillator», *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 95, P. 2130–2132, (2012)