

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Архипов Павло Васильович

УДК 548.523:546.643'623; 621.365.52

**ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ YAG МЕТОДОМ
ЧОХРАЛЬСЬКОГО У СО-ВМІСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України

Науковий керівник: доктор технічних наук **Сідлецький Олег Цезаревич**,
завідувач відділу технології вирощування
монокристалів Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України,

Офіційні опоненти : член-кореспондент НАН України, доктор технічних
наук, професор **Пріхна Тетяна Олексіївна**, Інститут
надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
завідувач відділу технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних
композитів та дисперсних наноматеріалів;

доктор технічних наук, **Пилипенко Микола
Миколайович**, Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України, завідувач відділу чистих металів,
металофізики та технологій нових матеріалів.

Захист відбудеться " ___ " _____ 2020 року о 14.00 годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН
України за адресою 61072, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту
монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) або на [веб-
сайті інституту](http://isc.kharkow.ua/page-specialized_concuil.html) за посиланням:
http://isc.kharkow.ua/page-specialized_concuil.html.

Автореферат розісланий " ___ " _____ 2020 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кристали рідкісноземельних гранатів та перовскітів, активовані рідкісноземельними катіонами, є ефективними матеріалами для лазерних, сцинтиляційних застосувань, тощо. Зважаючи на високі температури плавлення, процедура отримання цих кристалів із розплаву передбачає використання іридієвих тиглів та оснащення. Витрати на придбання та переробку Іг можуть складати значну частину від вартості таких кристалів при їх отриманні з розплаву, зокрема, методом Чохральського. Така висока складова у вартості кристалів викликана високою ціною іридію та недовговічністю тиглів, вироблених з нього. Короткий термін служби Іг тиглів обумовлений відмінністю коефіцієнту теплового розширення (КТР) Іг та застиглої розплаву. При наплавленні тиглю сировиною та подальшому застиганні розплаву, розплав поступово розтягує Іг тигель, який в підсумку руйнується. Внаслідок руйнування тиглю розплав також руйнує теплоізоляцію з оксиду цирконію (ZrO_2), що вимагає повної заміни теплового вузла.

В якості альтернативи Іг тиглям можуть виступати тиглі з вольфраму (W) або молібдену (Mo), а теплоізоляція з оксиду цирконію може бути замінена на графітову. Мо та W мають на три порядки меншу за Іг вартість, а також КТР, менший ніж у застиглої плаву, тому розплав не розтягує тиглі при застиганні. Це передбачає тривалий термін експлуатації та, як наслідок, суттєве зменшення вартості процесу вирощування. W та Mo тиглі та оснащення можуть використовуватись лише у відновній атмосфері для запобігання їх окислення за високих температур. З цією метою в процесах вирощування кристалів в якості атмосфери використовуються суміші інертного газу (аргон або азот) із воднем або монооксид вуглецю CO. Водень-вмісні суміші є вибухонебезпечними при концентрації водню більше 5%. Окремим ускладненням є внесення активаторів з перемінною валентністю (Ce, Pr, Yb), які відновлюються в ростовій атмосфері із виділенням надлишкового кисню. Взаємодія тиглів із надлишковим киснем є додатковою причиною їх окислення і забруднення розплаву матеріалом тиглю. Для цього необхідно опрацювати процедуру введення таких активаторів.

З огляду на вищевикладене можна зробити висновок, що розробка процесу отримання кристалів на основі $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG та YAG:Ce) з W або Mo тигля, в ростовій атмосфері з вмістом CO методом Чохральського, та розробка способу синтезу сировини YAG:Ce із 100 % вмістом тривалентного церію є актуальними науково-технічними завданнями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась згідно особистого плану аспіранта Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (протокол вченої ради ІСМА НАНУ № від 2015 р.) а також у відповідності до тематичних планів науково-дослідних робіт:

- проектів відомчого замовлення НАН України: «Катіон-2» «Внесок локальної структури твердого розчину на процеси переносу енергії в змішаних оксидних сцинтиляторах», (2013-2015), № державної реєстрації 0110U001610;

-проект ДФФД Ф64/44-2015 «Розроблення гібридних сцинтиляторів на основі монокристалічних плівок і монокристалів окисних сполук для ефективної трансформації та реєстрації різних типів іонізуючого випромінювання», (2015-2016), № державної реєстрації 0115U006006;

- спільний Україно-Французький проект PICS «Неорганічні сцинтиляційні кристалічні волокна для нового покоління детекторів фізики високих енергій (Акронім: NEPD-Fiber) (2015-2017), № державної реєстрації 0115U001463;

- договору №042/17 на проведення НДР між ІСМА НАН України та Інститутом монокристалів НАН України «Визначення вимог до ростового обладнання і розроблення умов вирощування твердих розчинів гранатів $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ » в рамках НТР за державним замовленням «Розроблення високоефективних люмінесцентних матеріалів для енергозберігаючих LED/LD джерел білого світла та сцинтиляційної техніки» (2017); № державної реєстрації 0117U007672с;

- проекту №644260 програми Горизонт-2020: «Міжнародна та міжсекторіальна мобільність для розробки покращених сцинтиляційних та Черенковських волокон для нових адронних калориметрів для майбутніх колайдерів» (Акронім «Intelum»), (2015-2019).

Метою дисертаційної роботи є розробка науково технічних основ отримання методом Чохральського ефективних сцинтиляторів на основі YAG в СО-вмісній атмосфері. Для цього необхідно вирішити наступні завдання:

1. Визначити оптимальний матеріал тиглю, теплового вузла та склад захисної атмосфери.
2. Дослідити взаємодію сировини, розплаву та кристалу YAG з матеріалом тиглю та захисною атмосферою.
3. Розробити способи отримання кристалів YAG, активованих тривалентним Се.
4. Визначити оптимальні режими термообробки кристалів, що дозволяють досягти найкращих оптичних та сцинтиляційних характеристик.
5. Порівняти оптичні та сцинтиляційні характеристики отриманих кристалів YAG із властивостями аналогічних кристалів, отриманих іншими методами.

Об'єкт дослідження - процес одержання кристалів на основі YAG методом Чохральського в СО-вмісному середовищі.

Предмет дослідження – процеси взаємодії сировини та кристалу з відновною атмосферою, залежність оптичних та сцинтиляційних характеристик отриманих кристалів на основі YAG від доданих домішок.

Методи дослідження:

- досліджувані в роботі кристали $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $Y_3Al_5O_{12}:C$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce,C$, $CeAlO_3$, отримувалися методами Чохральського та EFG;

- елементний та фазовий склад кристалів визначались методами рентгеноструктурного, хімічного аналізу, електронної мікроскопії.
- оптичні та люмінесцентні характеристики матеріалів визначались методами електронної спектроскопії поглинання та люмінесценції у ВУФ, УФ та видимому діапазоні; дослідження кінетики люмінесценції при селективному УФ збудженні;
- дослідження сцинтиляційних характеристик (світлового виходу, енергетичного розділення, кривих загасання) визначались при опроміненні рентгенівськими та гамма-квантами;

Наукова новизна дисертації визначається наступними результатами, що були отримані вперше:

1. Встановлено умови спікання сировинної суміші $Y_2O_3+Al_2O_3$ у відновній атмосфері $Ar+CO$ (тиск 0,7-0,9 атм, вміст CO (0,01÷0,1)% об., температура 1750-1850 °С, тривалість 4-6 год), за яких в сировині формуються стійкі вуглець-вмісні сполуки $Y_2O_3+CO \rightarrow YO_xC_y+CO$. Показано, що внаслідок взаємодії шихти та розплаву із атмосферою $Ar+CO$, кристали YAG та їх плавки можуть містити до 0,144 та 0,235 ваг. % вуглецю, відповідно.

Удалено: 2

2. Показано, що в кристалах YAG , що містять вуглець, після відпалу в повітрі при 1200 °С, поглинання в УФ-діапазоні не перевищує 5 см^{-1} , що в 3÷5 разів менше за поглинання в кристалах YAG , отриманих за стандартною технологією, за рахунок зменшення кількості центрів забарвлення. Встановлено, що в процесі відпалу товщина дифузійного шару атомів кисню, що визначається межею знебарвленого об'єму кристала, збільшується зі швидкістю 1÷1,5 мм/добу.

3. Методом Edge Defined Film Fed Growth (EFG) з W тиглів в захисній атмосфері $Ar+CO$ отримано якісні кристали $CeAlO_3$ діаметром до 10 мм та довжиною до 130 мм. Коефіцієнт оптичного поглинання зразків, відпалених у відновних умовах, в середньому складає 10 см^{-1} що у 5 разів менше в порівнянні з літературними джерелами. Внесення до розплаву YAG тривалентного церію у вигляді $CeAlO_3$ запобігає формуванню W плівки на поверхні розплаву, яка заважає процесу отримання якісних кристалів $YAG:Ce,C$ з W тиглів у відновних умовах $Ar+CO$.

4. Показано, що післяростовий відпал C -вмісних кристалів $YAG:Ce$ при температурах 1200÷1850 °С в окислювальній (повітря) або у відновній атмосфері $Ar+CO$ призводить до незворотного усунення центрів забарвлення в них, та збільшення світлового виходу $YAG:Ce,C$ до 28200 фот/МеВ у порівнянні зі світловим виходом 15000÷18000 фот/МеВ, в стандартних кристалах $YAG:Ce$.

5. Показано, що при УФ- або рентгенівському збудженні в забарвлених кристалах $YAG:C$ спостерігається інтенсивна смуга люмінесценції F^+ центрів з максимумом на 400 нм, в якій присутня швидка компонента люмінесценції з часом загасання $\tau=3-6$ нс, що уможливило використання цього матеріалу в якості сцинтилятора.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці науково-технічних основ отримання ефективних сцинтиляторів на основі YAG методом Чохральського у СО-вмісному середовищі, які придатні до використання в промислових масштабах.

Отримано матеріали на основі YAG з поліпшеними сцинтиляційними властивостями відносно відомих сцинтиляторів YAG та YAG:Ce.

Показано що вольфрамові тиглі витримують не менш ніж 40 циклів нагрівання до температури плавлення сировини YAG.

Отримано патент на поєднання наплавлення тиглю та вирощування кристалу YAG в одному циклі нагріву, що може бути використано при отриманні кристалів інших оксидних матеріалів, наприклад, германату вісмуту (BGO), лютецій-алюмінієвого $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, гадоліній-галієвого $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ та інших гранатів.

Отримано патент на спосіб активації тривалентним церієм у вигляді CeAlO_3 , що також може бути використано при активації іншими елементами зі змінною валентністю, для додавання їх у заданому валентному стані.

Особистий внесок здобувача полягає в узагальненні результатів досліджень, виконаних безпосередньо автором або за його визначальною роллю. Автору належить аналіз літературних даних щодо стану досліджень в рамках теми дисертації, формулювання мети та задач дослідження, вибір об'єкту та предмету досліджень.

Автором дисертації показана обмеженість використання молібденових та вольфрамових тиглів [1,7], та вирішено цю проблему для вольфрамових тиглів [7]. Методами Чохральського та EFG отримано та запропоновано використання кристалів CeAlO_3 в якості кристалічного активатора [7]. Автором разом з колегами запропоновано спосіб поєднання циклів наплавлення тигля сировиною та вирощування кристалу [6]. Спільно з колегами та співавторами досліджено властивості кристалів CeAlO_3 отриманих у відновних умовах [2].

Здобувачем отримано кристали YAG:C та YAG:Ce,C, та разом з колегами досліджено та проаналізовано оптичні та сцинтиляційні характеристики отриманих кристалів та показано перспективи практичного застосування розроблених сцинтиляторів [3-5,8-11].

Спільно з колегами, проаналізовано, розроблений технологічний підхід для оптимізації сцинтиляційних параметрів отриманих кристалів [4].

Здобувач проводив аналіз, систематизував та інтерпретував отримані результати; приймав участь у підготовці та готував публікації наукових статей, працював над доповідями та представляв їх на наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на декількох міжнародних конференціях: International conference on oxide materials for electronic engineering fabrication, properties and application (OMEE-2014), Ukraine, Lviv, May 26 – 30, 2014; 5-я Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-

2016), Беларусь, Минск, 26-30 сентября, 2016; International conference on oxide materials for electronic engineering fabrication, properties and application (OMEE-2017), Ukraine, Lviv, May 29 – 2 June, 2017; 10th European Conference on Luminescent Detectors and Ionising Radiation (LUMDETR 2018), Czech Republic, Prague, September 9-14, 2018.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 11 наукових роботах. З них – 5 статей у провідних вітчизняних та закордонних фахових виданнях, 1 патент України на винахід та 1 патент України на корисну модель, 4 тези доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури, кількість якої становить 118 джерело, та двох додатків. Повний обсяг дисертації складає 142 сторінки, містить 89 рисунків, 13 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи сформульовано мету роботи та основні завдання дослідження, наведені нові наукові результати та їх практичне значення. Також містяться дані про особистий внесок автора у отриманні наукових результати, структуру та об'єм дисертації та її апробацію.

У першому розділі наведено загальні відомості про алюмінати, історію відкриття та подальших досліджень кристалів на основі YAG, актуальність матеріалів на його основі та галузі його застосування. Перелічені ключові особливості методів отримання кристалів з розплаву, розглянуто їхні переваги та недоліки. На основі вказаних відомостей метод Чохральського обрано як найефективніший для отримання кристалів YAG. Обґрунтовується вибір захисної атмосфери, матеріалу тиглю та матеріалу теплоізоляції. При цьому, окислювальною вважалась атмосфера повітря із вмістом кисню не менше 20 об.%. Відновною атмосферою вважалась атмосфера інертного газу (Ar) із вмістом 0.01 – 0.1 об.% CO, що формується у робочому просторі теплового вузла виконаного з графітових елементів. Слабоокислювальною атмосферою вважалась атмосфера інертного газу (Ar) з залишковим киснем, в кількості не більше 0.5 об.%, що містився в компонентах теплового вузла.

У другому розділі детально описано устаткування та технології що використовувалися для отримання кристалів YAG, YAG:Ce та CeAlO₃. Наведено дані про обладнання за допомогою якого отримувалися дані про фазовий склад сировини та кристалічних зразків; вимірювалися оптичні та сцинтиляційні властивості отриманих зразків. Властивості отриманих кристалів порівнювалися з типовими значеннями оптичних і сцинтиляційних параметрів для цих матеріалів.

У третьому розділі представлені результати експериментів з отримання кристалів YAG без церію, до яких входило: синтез сировини, наплавлення тиглів та вирощування кристалів. Обґрунтовується вибір та використання захисної атмосфери Ar+CO, та Mo або W тиглів.

Для початку був проведений пошук оптимальної захисної атмосфери та теплоізоляції. Виявилось, що навіть при використанні аргону чистотою 99,999 %, в камері залишалось достатньо кисню для окислення тиглю з молібдену (рис. 1а). Джерелом залишкового кисню була теплоізолююча алундова та цирконієва кераміка. Тільки її повна заміна на графіт дозволила запобігти окисненню тиглів (рис. 1б). В свою чергу, графітові елементи утворювали відновну атмосферу через взаємодію із залишковим киснем.



Рис. 1. Вигляд Мо тиглю після нагрівання у тепловому вузлі з теплоізоляцією : а) з діоксиду цирконію; б) з графіту.

Далі підготовлювали сировину для вирощування YAG. З метою первинного ущільнення, з сировини, що є стехіометричною сумішшю оксидів ітрію та алюмінію, виготовлялися таблетки (рис. 2а). Для подальшого ущільнення, таблетки спікали в слабоокислювальній атмосфері ($\text{Ar} + \text{O}_2$) при температурі 1500-1600 °C впродовж 5÷6 годин (рис. 2б), або у відновній атмосфері ($\text{Ar} + \text{CO}$) при температурі 1600÷1800 °C впродовж 5-6 годин (рис. 2в).

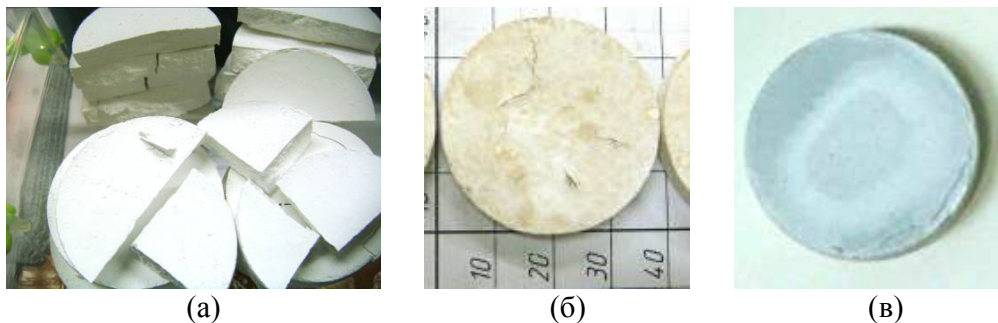


Рис. 2. Вигляд таблеток YAG: а) до спікання; б) після спікання у слабоокислювальній атмосфері; в) після спікання у відновній атмосфері.

Елементний склад темної частини таблетки, спеченій у відновній атмосфері (рис. 2в), визначений за допомогою електронного мікроскопу показав, що темна частина таблетки складається з оксиду ітрію та вуглецю

(таблиця 1). Через недостатню однорідність суміші, оксид ітрію, що не прореагував із Al_2O_3 , провзаємодіяв з атмосферою CO та утворив вуглецевмісні сполуки. Фазовий аналіз показав, що цими сполуками є карбід та оксикарбід ітрію. Наявність вуглецевмісних сполук в сировині уможливило потрапляння вуглецю до розплаву та кристалу, що впливає на оптичні та скінтіляційні властивості кристалів YAG.

Таблиця 1
Елементний склад темної частини таблетки (рис. 2в).

	C % at.	O % at.	Y % at.
Темніша частина	32,4	44,6	23,1
Світліша частина	17,8	60,6	21,6

Поверхневий шар розплаву закристалізованого на підставці тигля став пористим, із монолітним кристалом YAG під ним (рис. 3а). Цей шар був сформований завдяки тривалій взаємодії YAG з атмосферою CO . За 100 годин відпалу його товщина досягла 68 мкм. В цьому шарі співвідношення Y та Al дорівнює 3,8:4,2, що вказує на значну нестачу Al. У кристалічній фазі під пористим шаром співвідношення Y:Al дорівнює стехіометричному (3:5). Швидкість процесу збіднення поверхні оксидом алюмінію залежить від температури та концентрації CO . Останній слабо реагує з Y_2O_3 у присутності Al_2O_3 , тому що термодинамічно є більш стабільним. Таким чином, на відміну від росту в інертній чи окислювальній атмосферах, стехіометрія розплаву під час росту кристалу у відновній атмосфері зсувається в бік ітрію через випаровування Al_2O_3 та його подальшу взаємодію з CO .

Під час вирощування кристалів YAG, поверхня кристалу знаходиться під тривалим (100÷150 годин) впливом високої (1800÷1700 °C) температури та відновної атмосфери, через що на поверхні кристалу утворюється матова пориста плівка (рис. 3б).

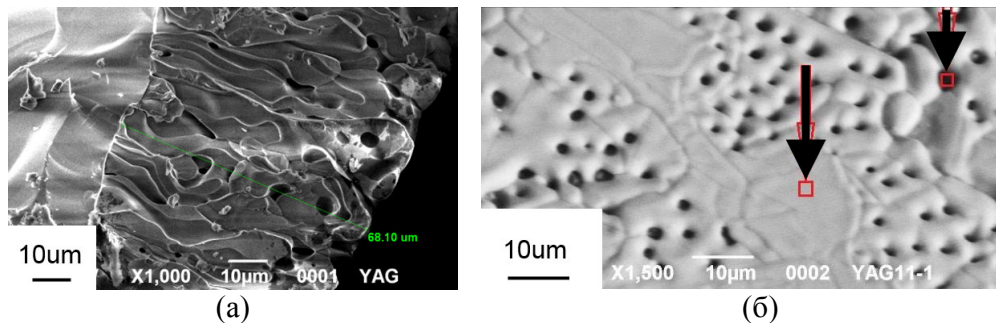


Рис. 3. Вигляд пористого шару Y_2O_3 сформованого на поверхні кристалу YAG (а); матова поверхня щойно вирощеного кристалу (б). Стрілками показані ділянки, елементний аналіз яких проводився.

Елементний склад поверхні кристалу (рис. 3б) представлений в таблиці 2. Поверхня після взаємодії з CO містить менше Al_2O_3 в порівнянні зі

стехіометричним складом гранату. Зменшення вмісту Al_2O_3 призводить до появи тріщин, через утворення фази перовскіту ітрію (YAlO_3) з іншою об'ємною густиною.

Таблиця 2
Елементний аналіз поверхні кристалу YAG (рис. 3б)

	Y at. %	Al at. %	O at. %
світла зона	16,7	25,3	58
темна зона	17,7	19,8	62,5
стехіометричний YAG	15	25	60

Таким чином, тривала взаємодія CO з поверхнею кристалу призводить до збіднення поверхні на кисень та алюміній, що в свою чергу змінює елементний склад і морфологію поверхневого шару. Ці ефекти, в поєднанні з дифузійними процесами, впливають на хімічний склад кристалу та його оптичні властивості.

Завдяки оптимізації параметрів вирощування методом Чохральського були отримані кристали циліндричної форми довжиною до 100 мм (рис. 4). Було визначено вплив умов синтезу сировини на властивості отриманих кристалів. Вирощування кристалу YAG у відновній атмосфері, з використанням сировини, спеченої у слабоокислювальній атмосфері, спричиняло появу інтенсивного забарвлення (рис. 4а) через наявність центрів забарвлення та центрів розсіювання. Спікання сировини у відновних умовах із графітовим нагрівачем дозволило отримати світло-жовті кристали (рис. 4б), з незначним градієнтом забарвлення вздовж кристалу. Різниця в умовах спікання сировини, що використовувалась для отримання даних кристалів, означала, що єдиними домішками, які могли потрапити до розплаву, могли бути вуглець та молібден (матеріал тиглю). Проте Мо тигель використовувався для вирощування обох кристалів, що пов'язує появу жовтуватого забарвлення з домішкою вуглецю. Зареєстровані концентрації основних домішок у кристалах YAG, вирощених у Мо тиглях, наведені в таблиці 3. Концентрація вуглецю перевищує концентрацію будь-яких відомих внутрішніх дефектів в ґратці гранату.

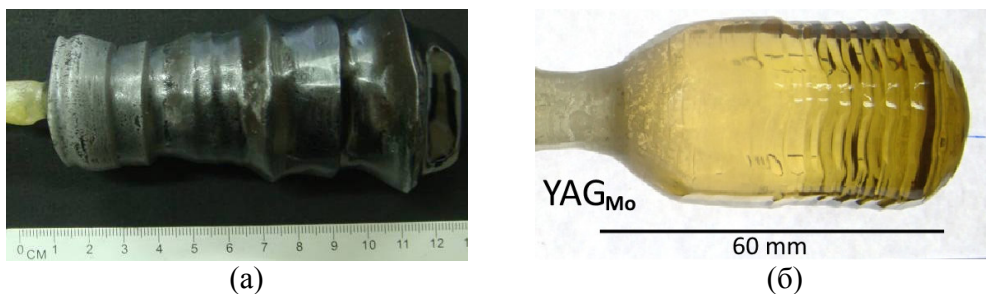


Рис. 4. Кристали YAG вирощені з Мо тиглів у відновних мовах, із сировини синтезованої: (а) в слабоокислювальних умовах; (б) у відновних умовах.

Таблиця 3

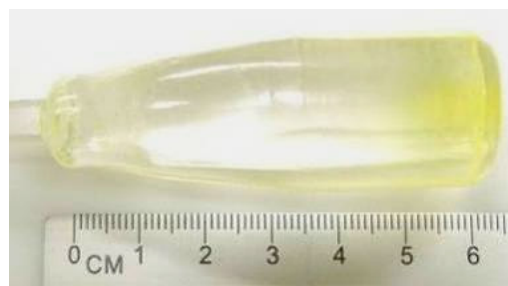
Концентрації (ваг.% $\times 10^{-3}$) деяких основних домішок в кристалах в залежності від умов отримання.

Кристал/умови отримання	Mo	Fe	Si	C
YAG _Г	< 1	< 5	< 10	-
YAG _{Mo} (рис. 4б)	100-150	< 3	<10	144
YAG _{Mo} (перекристалізований)	<30	< 3	1	114
YAG _{Mo} (витримка розплаву)	НВ	НВ	НВ	235

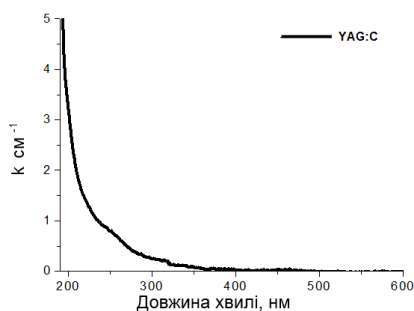
(НВ – концентрація не визначалась).

Аналогічна залежність (потемніння або поява жовтуватого забарвлення) від умов приготування сировини спостерігалася також для кристалів, вирощених із вольфрамівих тиглів.

Перекристалізований в слабоокислювальних умовах в Іг тиглі YAG:C був візуально прозорим (рис. 5а), а на спектрі поглинання (рис. 5б) були відсутні будь-які смуги, характерні для центрів забарвлення в YAG:C, вирощених в Мо або W тиглях. Таким чином, відмінна прозорість кристалів YAG забезпечується при вирощуванні у слабоокислювальних умовах із сировини, що містить вуглець. Примітно, що в забарвлених кристалах YAG:C (рис. 4б) при УФ- та рентгенівському збудженні спостерігається інтенсивна смуга люмінесценції F⁺ центрів на 400 нм, в якій присутня швидка компонента загасання люмінесценції з часом згасання $\tau=3-6$ нс. Внесок швидкої компоненти до світлосуми впродовж перших 30 мкс складає близько 2-3 %.



(а)



(б)

Рис. 5: а) Отриманий з Іг тиглю, вуглецевмісний кристал YAG; та його спектр поглинання (б).

Механічне додавання графітового порошку до сировини у кількості до 1 ат % відносно кисню суттєво не збільшило інтенсивність забарвлення кристалу, але призвело до руйнування тиглю. Тобто, спікання сировини у відновних умовах є оптимальним методом внесення вуглецю до сировини при вирощування кристалів YAG. Але, навіть при внесенні вуглецю зазначеним методом спікання, поверхня Мо тиглів все одно насичується



(а)



(б)

Рис. 6. Руйнування поверхні тиглю через карбідізацію: (а) молібденовий тигель після 10-15 процесів; W тигель після більш ніж 40 циклів кристалізації (б).

вуглецем. При нагріванні поверхні тигля до температури вище 2200 °С, формується шар евтектики між Мо та Мо₂С, що призводить до опливання стінок тиглю (рис. 6а). Через це термін експлуатації Мо тиглів складає до 10-15 кристалізацій. W тиглі до опливання стінок не чутливі, оскільки температура евтектики W-W₂С на 500°С вища (2600°С), а ресурс W тигля складає, як правило, більше 40 процесів (рис. 6б). Таким чином, W є оптимальним матеріалом тиглю для вирощування рідкісноземельних алюмінієвих гранатів.

Четвертий розділ присвячений отриманню кристалів YAG:Ce,C з W та Мо тиглів у відновній атмосфері.

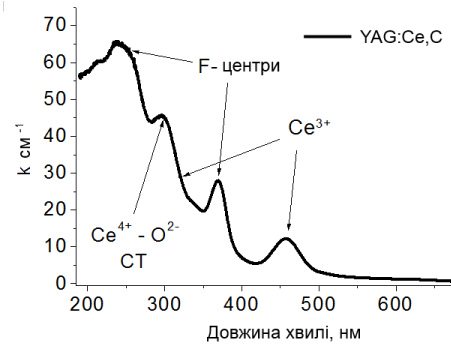
Особливістю вирощування активованих кристалів є процедура його активування церієм. Для вирощування YAG:Ce,C з Мо тиглів із кристалічної сировини YAG:С (рис. 4б), церій вводився у вигляді CeO₂. Отримані кристали мали брудно-жовтий відтінок, викликаний наявністю смуг поглинання Ce (340 та 455 нм) та центрів забарвлення (255, 300 та 370 нм), а також, ймовірно, комплексу з переносом заряду Ce⁴⁺-O²⁻ (Рис. 7б).

При вирощуванні YAG:Ce,C з W тиглю при активації порошком CeO₂ тигель інтенсивно окислювався залишковим киснем, що формувався при відновленні церію до Ce³⁺. У підсумку на поверхні розплаву формувалась плівка, що заважала зародженню та робила ростовий процес практично неможливим. Закристалізований плав містив в об'ємі велику кількість металічного W. Для запобігання формуванню вольфрамової плівки, церій було вирішено додавати без «зайвого» кисню, тобто, у тривалентному стані.

Отформатовано: не
выделение цветом



(a)

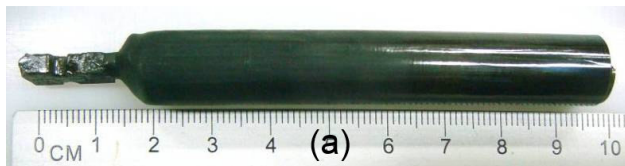


(б)

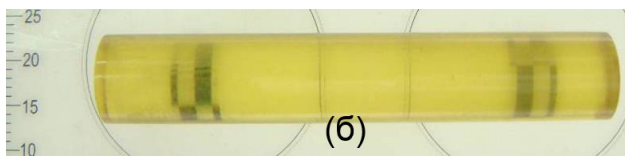
Рис. 7. Кристал YAG:Ce,C отриманий з Мо тиглю (а) та спектр його поглинання (б).

В якості сполуки, що містить тривалентний Ce, було обрано церій-алюмінієвий перовскіт - CeAlO_3 (САР).

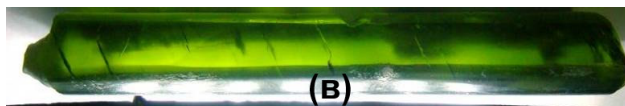
Оскільки в спеченій сировині може залишатися кисень, суттєвим фактом є додавання CeAlO_3 саме у вигляді уламків кристалу. З цією метою були розроблені технології отримання кристалів CeAlO_3 методами Чохральського та EFG. Найбільш ефективним виявився метод EFG, яким були отримані



(а)



(б)



(в)

Рис. 8. Кристали CeAlO_3 отримані методом EFG: щойно вирощені (а), відпалені в відновній атмосфері та поліровані (б), відпалені у вакуумі та поліровані (в).

великогабаритні кристали CeAlO_3 діаметром 12 мм і довжиною до 130 мм (Рис. 8). Стрижні та пластини було вирощено зі швидкістю 10÷12 мм/год. В якості зародку використовували кристали, вирощені методом Чохральського раніше. Після термічного відпалу у відновній атмосфері або у вакуумі, кристали набували блідо-жовтого або, відповідно, зеленого кольору. Зміни забарвлення є зворотними і залежать від складу атмосфери та температури відпалу. При

відпалі в повітрі кристал САР розкладався на складові оксиди.

При отриманні кристалів YAG:Ce,C з W тиглів, церій вводився у вигляді кристалічного CeAlO_3 , через що вольфрамової плівки на поверхні розплаву не спостерігалось. Отримані кристали YAG:Ce,C не містили

видимих включень і мали жовте забарвлення (Рис. 9). Таким чином, при вирощуванні з Мо тиглю допускається активування чотиривалентним Се у вигляді CeO_2 . Але стійкість Мо тиглів в 4 рази менша за стійкість вольфрамових тиглів, що є вирішальним фактором для вибору W в якості основного матеріалу.

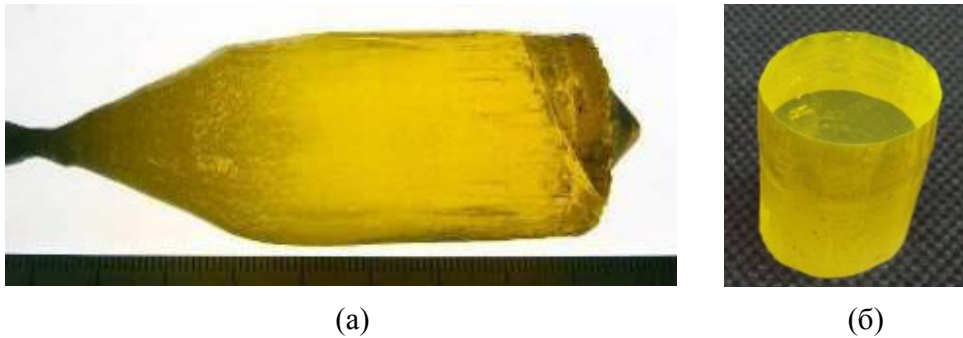


Рис. 9. Кристал YAG:C:Ce отриманий з W тиглю з додаванням Се у вигляді CeAlO_3 (а), елемент виготовлений з вирощеного кристалу (б).

У п'ятому розділі представлені оптичні та сцинтиляційні параметри отриманих кристалів, зокрема, вплив термообробки в різних атмосферах, при різних температурах та різній тривалості. Як було показано в третьому розділі, найкраща прозорість досягається при синтезі сировини в CO -вмісному середовищі і подальшому вирощуванні у слабоокислювальній атмосфері. Оскільки вирощування в слабоокислювальному середовищі при температурах близько $2000\text{ }^\circ\text{C}$ можливе лише з Іг тиглів, необхідно було знайти спосіб післяростової термообробки кристалів, вирощених з відповідної сировини у відновних умовах з Мо або W тиглів для досягнення аналогічної прозорості за рахунок ліквідації F та F^+ - центрів забарвлення.

Для цього кристали YAG відпалювались у двох умовах: у повітрі – при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (тривалість відпалу залежала від товщини зразка, та для 1 мм товщини складала 24 години); у відновній атмосфері ($\text{Ar} + (0,01\div 0,1)\%$ об. CO) – при температурі $1500\text{--}1800\text{ }^\circ\text{C}$ (тривалість відпалу також залежала від товщини зразка та для 1 мм складала 2-3 години).

Оптичні властивості YAG:C отриманих з Мо чи W тиглю у відновних умовах при однакових режимах відпалу є ідентичними, але вони принципово відрізняються від властивостей YAG, вирощеного із сировини без домішки вуглецю і отриманого з Іг тиглю у слабоокислювальних умовах.

Після вирощування кристали $\text{YAG}_{\text{Iг}}$ є візуально прозорими (рис. 10.1), але інтенсивні смуги поглинання в УФ-діапазоні (205 і 255 нм) вказують на наявність іонів Fe^{3+} (рис. 12а). Термообробка у відновних умовах призводить до появи сильного забарвлення із градієнтом від чорного на поверхні до сірого в центрі (рис. 10.2). Забарвлення відповідає значному збільшенню поглинання у видимому діапазоні (рис. 12а, крива b). Смуги, що з'явилися, зазвичай пов'язують з різними типами F-центрів, або домішками Cr, Ti, Mo

різної валентності. Окислювальний відпал впродовж однієї години, після відновного, призводить до повного знебарвлення (рис. 10.5) зразка $5 \times 4 \times 4 \text{ мм}^3$. Така швидкість вказує на швидкість дифузії кисневих вакансій в заданих умовах. Спектр поглинання кристалу YAG_{Ir} після окислювального відпалу схожий на спектр щойно вирощеного кристалу, але із збільшеною інтенсивністю смуг поглинання в УФ-діапазоні, що пов'язують із зміною валентного стану домішки заліза ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) (рис. 12а, крива с). Таким чином, забарвлення та знебарвлення є зворотними для YAG_{Ir} .

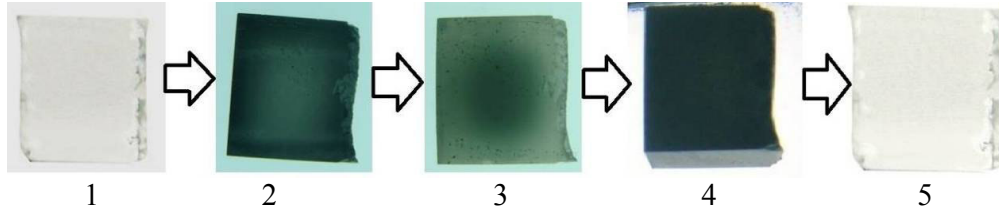


Рис. 10. Вигляд зразка YAG розміром $5 \times 4 \times 4 \text{ мм}^3$ вирощеного з Ir тиглю при послідовних відпалах: 1 – після вирощування; 2 – відновний відпал; 3 – окислювальний відпал, 4 – повторний та тривалий відновний відпал; 5 – тривалий окислювальний відпал;

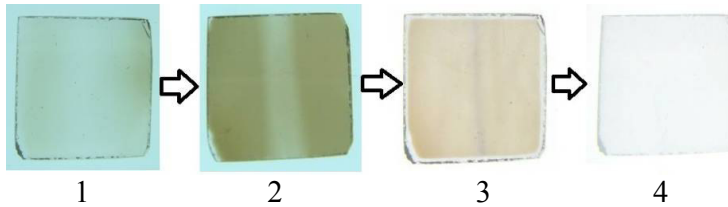


Рис. 11. Вигляд зразка YAG:C розміром $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ вирощеного з Mo тиглю при послідовному відпалі у повітрі: 1 – після вирощування; 2 – після відпалу впродовж 1 години; 3 – 12 годин; 4 – 36 годин.

Кристали YAG:C , вирощені з молібденових тиглів, мають жовтувате забарвлення. При окислювальному відпалі впродовж 1 години зразок YAG_{Mo} стає коричневим (Рис. 11.2), що відповідає збільшенню поглинання в інтервалі 400-500 нм (рис. 12б, крива b), але після подальшого відпалу в тих самих умовах зразки знебарвлюються. Процес знебарвлення починається з поверхні та закінчується знебарвленням всього зразка (рис. 11.3 та 11.4).

При відновному відпалі зразки YAG_{Mo} знебарвлюються за тим самим механізмом, як і в випадку окислювального відпалу (рис. 11), а знебарвлення також починається з поверхні. Швидкість знебарвлення збільшується із температурою відпалу. Після відпалу поглинання в УФ- та видимому діапазонах зменшується на 1-2 порядки (Рис. 11б, крива с). Залишаються лише слабкі смуги в УФ-діапазоні, що пов'язані із неконтрольованою домішкою Fe^{3+} .

Незворотне знебарвлення після відпалу спостерігалось для кристалів YAG:C, вирощених з W, Mo, та Ir тиглів. Це означає, що входження атомів матеріалу тиглю в кристали не пов'язане із явищем незворотного знебарвлення. Останнє може бути пояснене існуванням конкуруючих центрів захоплення електронів, пов'язаних зі складними вуглець-вмісними дефектами, природу яких треба буде визначити в подальших роботах.

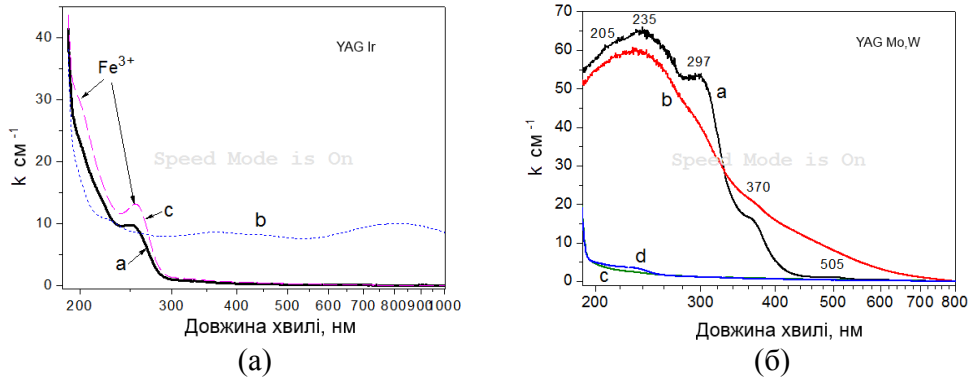


Рис. 12. (а): Спектр поглинання YAG та YAG:C при відпалах в повітрі та відновній атмосфері. а) YAG_{Ir}: а – після вирощування, б – після відновного відпалу, с – після окислювального відпалу; (б) YAG_{W,Mo}:C: а – після вирощування, б – після окислювального відпалу впродовж 3 годин, с – після відновного відпалу впродовж 6 годин, d – після окислювального відпалу впродовж 25 годин.

Як і у випадку з YAG:C, відпал YAG:Ce,C у повітрі або у відновній атмосфері призводить до суттєвого поліпшення прозорості і послаблення або зникнення смуг поглинання в УФ зоні, (смуги поглинання в 255, 300 та 370 нм) (рис. 13а). Порівняння спектрів рентгенлюмінесценції (рис. 13б) показує, що форма піків люмінесценції Ce³⁺ на 530 нм подібна в YAG:Ce і YAG:Ce,C, і на них не впливає термообробка YAG:Ce,C. Примітно, що найінтенсивніша рентген люмінесценція зареєстрована у зразках, відпалених в Ar+CO, що має відповідати найбільшій концентрації тривалентного церію в кристалі після відновного відпалу. Складна смуга на 310 нм в YAG:Ce, по аналогії з YAG, відноситься до люмінесценції антивузельного дефекту Y_{Al} . При цьому, послаблення смуги 310 нм свідчить про зменшення концентрації антивузельних дефектів в Ce,C-співдпованих кристалах. Таким чином, поліпшений перенос енергії до люмінесцентних центрів Ce³⁺ є однією із причин поліпшення світлового виходу в YAG:Ce,C.

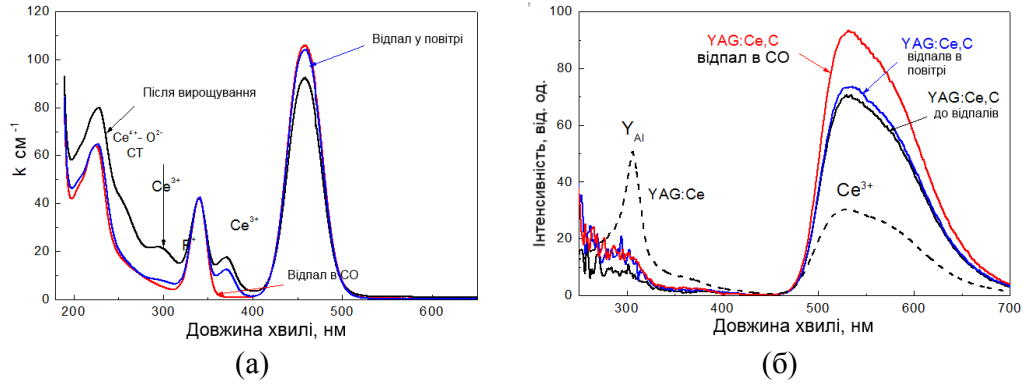


Рис. 13. Вплив атмосфери відпалу на оптичні (а) та люмінесцентні (б) властивості YAG:Ce,C.

Світловий вихід кристалу YAG:Ce,C після вирощування є подібним до світлового виходу YAG:Ce, що опублікований в літературі. Після відпалу YAG:Ce,C на повітрі або у відновній атмосфері, світловий вихід збільшується в 1,5 – 2,0 рази. Найвищий світловий вихід 28200 фот/MeV та найкраще енергетичне розділення (до 7,8% - 8,5 на енергії 662 кеВ) спостерігається після відпалу у повітрі (рис. 14а). Вірогідно, це пов'язане із усуненням кисневих вакансій та інших дефектів.

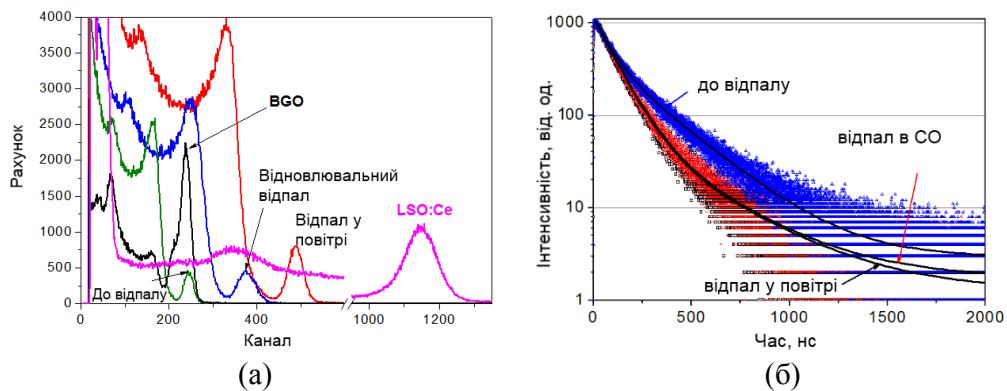


Рис. 14. а) амплітудні спектри кристалів YAG:Ce,C в порівнянні з еталонними BGO і LSO:Ce; б) криві загасання люмінесценції після рентгенівського опромінення в YAG:Ce,C (сині точки – YAG:Ce,C після вирощування, червоні – відпал в $Ag+CO$, чорні – відпал у повітрі).

Зважаючи на зміни інтенсивностей піків поглинання Ce^{3+} на 458 та 340 нм і піку коло 300 нм, що пов'язують із комплексом із переносом заряду $Ce^{4+}-O^{2-}$, послаблення смуги Ce^{3+} і посилення смуги $Ce^{4+}-O^{2-}$ при відпалі у повітрі у порівнянні із зразком, відпаленим у CO, означає часткове окислення Ce^{3+} до Ce^{4+} . Ce^{4+} конкурує із дрібними пастками за захоплення електронів, і

співіснування Ce^{3+} та Ce^{4+} послаблює захоплення електронів на пастки та сприяє швидкому сцинтиляційному відгуку.

Криві загасання YAG:Ce,C апроксимувались двома експонентами $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$. Константи загасання вирощеного кристалу YAG:Ce,C є подібними до опублікованих в літературі із швидкою ($\tau_1 = 73$ нс) та повільною ($\tau_2 = 254$ нс) компонентами. Хоча вираховані константи загасання швидкої компоненти є більшими у випадку відпалених зразків (98 нс і 100 нс відповідно для відпалу у повітрі та Ag+CO), загальне загасання пришвидшується, як можна бачити на (рис. 14б), завдяки зниженню внеску повільної компоненти до 21 – 23 %. Загасання люмінесценції слабо залежить від атмосфери відпалу, що свідчить про те, що головним фактором є температура відпалу.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В роботі розроблені науково-технічні основи отримання кристалів на основі YAG методом Чохральського у CO -вмісному середовищі з W та Mo тиглів, які за оптичними та сцинтиляційними властивостями не поступаються, а по деяким параметрам переважають кристали, отримані іншими способами, зокрема, в Ig тиглях. При цьому отримано такі наукові та практичні результати:

1. Відпрацьовані способи отримання кристалів YAG методом Чохральського у CO -вмісному середовищі, зокрема розроблений спосіб синтезу шихти із мінімальним вмістом кисню, здатного окислити тигель. Показано, що внаслідок взаємодії шихти, кристалу і розплаву YAG із середовищем Ag+CO поверхня кристалу збіднена киснем і алюмінієм, а в об'ємі кристалів і закристалізованому плаві міститься до 1 ат.% вуглецю.

2. Розроблено спосіб поєднання процесів наплавлення тиглів сировиною та вирощування кристалів, що суттєво скорочує енергетичні витрати і тривалість процесу та збільшує термін експлуатації тиглів. Отримано патент України на винахід.

3. Вибір W тиглів в якості альтернативи Ig тиглям є оптимальним через їх низьку вартість і триваліший термін їх експлуатації. В процесі експериментів з вирощування YAG та YAG:Ce , W тиглі витримують понад 40 циклів розплавлення-кристалізації сировини. Mo тиглі, маючи подібну до W тиглів вартість, витримують 10-12 циклів кристалізації.

4. Кристали YAG , що містять вуглець, є забарвленими, а спектри їх оптичного поглинання мають характерні смуги із максимумами на 225-235, 370 та 500 нм. Показано, що в забарвлених кристалах YAG:C спостерігається інтенсивна смуга люмінесценції F^+ центрів з максимумом на 400 нм, що відповідає швидкій компоненті люмінесценції із часом загасання $\tau=3-6$ нс при УФ- або рентгенівському збудженні, що уможливорює використання цього матеріалу в якості сцинтилятора.

5. Розроблена процедура вирощування методами Чохральського та EFG великогабаритних кристалів CeAlO_3 довжиною до 13 см та їх післяростового відпалу, що дозволяє використовувати їх в якості оптичних елементів, оскільки оптичне поглинання відпалених кристалів в 4-5 разів менше, ніж у джерелах? опублікованих раніше.

6. Розроблено спосіб отримання кристалів YAG:Ce,C у CO -вмісному середовищі, зокрема, спосіб внесення церію в тривалентному стані у вигляді кристалічного CeAlO_3 , який дозволяє отримати якісні кристали YAG:Ce,C та мінімізує окислення тиглів та ростового оснащення. Отримано патент України на корисну модель.

7. Визначені оптимальні режими високотемпературної ($1200\text{ }^\circ\text{C}$ та вище) післяростової термообробки кристалів YAG:C , і YAG:Ce,C що безповоротно знебарвлює кристали та усуває смуги поглинання в УФ- та видимому діапазонах. Відпал YAG:Ce,C в окислювальному середовищі дозволив досягти світлового виходу 28200 фот/МеВ, енергетичного розділення 7,8 - 8,5 % на енергії 662 кеВ. Внесок швидкої компоненти люмінесценції із $\tau \sim 100$ нс сягає 79 %.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Features of YAG Czochralski growth in Mo crucibles / **P. Arhipov**, S. Tkachenko, S. Vasyukov, M. Biatov, O. Sidletskiy, P. Mateychenko, E. Bryleva. // Functional Materials. - 2014. – Vol.19. – P.472–475.

2. Growth and characterization of large CeAlO_3 perovskite crystals / **P. Arhipov**, S. Tkachenko, I. Gerasymov, O. Sidletskiy, K. Hubenko, S. Vasyukov, N. Shiran, V. Baumer, P. Mateychenko, A. Fedorchenko, Y. Zorenko, Y. Zhydachevskii // Journal of Crystal Growth. – 2015. Vol.430. - P.116–121.

3. Features of YAG crystal growth under $\text{Ar}+\text{CO}$ reducing atmosphere / **P. Arhipov**, S. Tkachenko, S. Vasiukov, K. Hubenko, I. Gerasymov, V. Baumer, A. Puzan, P. Mateychenko, K. Lebbou, O. Sidletskiy // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Vol.449. – P.104–107.

4. Control of optical properties of YAG crystals by thermal annealing / S. Tkachenko, **P. Arhipov**, I. Gerasymov, D. Kurtsev, S. Vasyukov, V. Nesterkina, N. Shiran, P. Mateichenko, O. Sidletskiy // Journal of Crystal Growth. – 2018. – Vol.483. – P.195-199.

5. Drastic Scintillation Yield Enhancement of YAG:Ce with Carbon Doping / O. Sidletskiy, **P. Arhipov**, S. Tkachenko, O. Zelenskaya, S. Vasyukov, F. Moretti, C. Dujardin // Physica status solidi A. - 2018. – Vol.215. – P.1800122.

6. Пат. 115000 Україна МПК⁵¹ C30B 15/00 C30B 17/00. Спосіб наплавлення тиглів сировиною для вирощування монокристалів Україна / Герасимов Я.В, Ткаченко С.А, Сідлецький О.Ц, **Архипов П.В**, Галенін Е. П; власник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. - № а201608819 заявл. 15.08.2016; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16

7. Пат. 123344 Україна МПК⁵¹ C30B 15/22. Спосіб вирощування оксидних кристалів, активованих церієм Україна / Герасимов Я.В;

Сідлецький О.Ц.; **Архипов П.В.**; Ткаченко С.А.; власник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. - № u201708499; заявл. 19.08.2017; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4

8. Obtaining of optically perfect YAG crystals grown from Mo crucibles / **P. Arhipov**, S. Tkachenko, M. Biatov, S. Vasyukov, O. Sidletskiy. // International conference on oxide materials for electronic engineering fabrication, properties and application (OMEE-2014), Ukraine, Lviv, May 26 – 30, 2014: book of abstracts.- Ukraine, Lviv, 2014. - P. 143;

9. Сцинтилляционные кристаллы редкоземельных алюминатов, выращенные в восстановительных средах / **П. Архипов**, С. Ткаченко, О. Сидлецький, С. Васюков, Я. Герасимов. //5-я Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2016) Беларусь, Минск, 26-30 сентября, 2016: тезисы докладов.- Беларусь, Минск, 2016. - С.19;

10. Impact of annealing on carbon doped YAG and YAG:Ce crystals / P. Arhipov, S. Tkachenko, O. Sidletskiy, S. Vasyukov, I. Gerasymov, K. Lebbou // International conference on oxide materials for electronic engineering fabrication, properties and application (OMEE-2017), May 29–June 2, 2017 Lviv Ukraine: book of abstracts. – Lviv, Ukraine, 2017. - P. 146.

11. Features of YAG and YAG:Ce scintillation crystals grown under CO-containing atmosphere / S. Tkachenko, **P. Arhipov**, I. Gerasymov, O. Sidletskiy, A. Beitlerova, R. Kucerkova, M. Nikl //10th European Conference on Luminescent Detectors and Ionizing Radiation (LUMDETR 2018), Czech Republic, Prague, September 9-14, 2018: book of abstracts.- Czech Republic, Prague, 2018. - P. 157;

АНОТАЦІЯ

Архипов П.В. Отримання кристалів на основі YAG методом Чохральського у СО-вмісному середовищі. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 - Матеріалознавство. - Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробці науково-технологічних основ одержання кристалів на основі YAG методом Чохральського у вуглецевмісному середовищі.

В якості альтернативи Іг тиглям, що зазвичай використовуються при отриманні цього типу кристалів методом Чохральського, запропоновано використовувати тиглі із значно дешевших вольфраму (W) або молібдену (Mo). Показано що найприйнятнішим матеріалом для вирощування YAG є вольфрам, тиглі з якого витримують понад 40 процесів кристалізації.

Відпрацьовані способи отримання кристалів YAG методом Чохральського у СО-вмісному середовищі, зокрема розроблений спосіб синтезу шихти із мінімальним вмістом кисню, здатного окислити тигель. Показано, що внаслідок взаємодії шихти, кристалу і розплаву YAG із середовищем Ar+CO, поверхня кристалу збіднена киснем і Al, при цьому в

об'ємі кристалів може міститися до 1 ат.% вуглецю. Розроблений спосіб отримання кристалів YAG:Ce,C у СО-вмісному середовищі, зокрема, спосіб внесення активатору в тривалентному стані у вигляді кристалічного CeAlO₃, що мінімізує окислення тиглів та ростового оснащення. Розроблені процедури вирощування методами Чохральського і EFG великогабаритних кристалів CeAlO₃ довжиною до 130 мм та їх післяростового відпалу.

Визначені оптимальні режими післяростової термообробки кристалів YAG:Ce та YAG:C, що безповоротно усувають центри забарвлення в них в УФ- та видимому діапазонах. Відпал YAG:Ce,C окислювальному середовищі дозволив досягти світлового вихіду 28200 фот/МеВ, енергетичного розділення 7,8 -8,5 % на енергії 662 кеВ. Внесок швидкої компоненти люмінесценції із $\tau \sim 100$ нс сягає 79 %.

Ключові слова: гранат, YAG, YAG:Ce, CeAlO₃, метод Чохральського, метод EFG, післяростовий відпал, сцинтилятор.

АНОТАЦІЯ

Архипов П.В. Получение кристаллов на основе YAG методом Чохральского в СО содержащей атмосфере. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 Материаловедение. - Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2020.

Диссертация посвящена разработке научно-технологических основ получения кристаллов на основе YAG методом Чохральского в углеродсодержащей атмосфере без использования иридия.

В качестве альтернативы Ir тиглям, обычно используемым при получении этого типа кристаллов методом Чохральского, предложено использовать тигли из вольфрама (W) или молибдена (Mo), имеющие стоимость на три порядка меньшую чем Ir. Показано что наиболее приемлемым материалом для выращивания YAG является вольфрам, тигли из которого выдерживают более 40 процессов кристаллизации.

Отработаны способы получения кристаллов YAG методом Чохральского в СО-содержащих среде, в частности, разработан способ синтеза шихты с минимальным содержанием активного кислорода. Показано, что в результате взаимодействия шихты и расплава YAG со средой Ag + СО в объеме кристаллов может содержаться до 1 ат.% углерода. В результате взаимодействия кристалла с восстановительной атмосферой, поверхность кристалла обедняется кислородом и алюминием. Выращивание кристалла YAG в восстановительных условиях при отсутствии в нем углерода, осложнено формированием окрашенных кислородных вакансий (F центров), которые увеличивают поглощение кристалла в области прозрачности (300÷800 нм) в 50-100 раз, и соответственно, снижают суммарную теплопроводность кристалла. Присутствие углерода увеличивает поглощение кристалла незначительно, и не вносит существенных проблем в процесс выращивание кристалла YAG.

Разработаны методики выращивания методами Чохральского и EFG крупногабаритных кристаллов CeAlO₃ длиной до 130 мм. Данный материал

используется в разработанном способе получения кристаллов YAG:Ce,C в CO – содержащей атмосфере, где активатор вводится в виде осколков кристалла CeAlO₃ (где церий находится в трехвалентном состоянии), что препятствует формированию пленки металлического W и позволяет провести процесс выращивания.

Определены оптимальные режимы послеростового отжига кристаллов YAG:C и YAG:Ce,C, при которых безвозвратно устраняются центры окраски в УФ и видимом диапазонах. Отжиг YAG:Ce,C в окислительной среде позволил получить световыход 28200 фот/МэВ, энергетическое разделение 7,8 -8,5% при энергии 662 кэВ.

Ключевые слова: гранат, YAG, YAG:Ce, CeAlO₃, метод Чохральского, метод EFG, послеростовой отжиг, сцинтиллятор.

Arhipov P.V. Obtaining of YAG-based crystals by the Czochralski method under CO-containing atmosphere. – Manuscript. Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01 – Materials Science. – Institute for Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The work is devoted to the development of scientific and technological basics of obtaining of YAG-based crystals by the Czochralski method under CO-containing atmosphere.

It is proposed to use tungsten (W) and molybdenum (Mo) crucibles with by 3 order of magnitude lower cost as an alternative to Ir crucibles, which are usually used at obtaining of crystals of this type. It was shown that the most reliable crucible material for YAG-based crystal growth is tungsten, as W crucibles lifetime exceeds 40 crystallization cycles.

The methods of obtaining of YAG-based crystals by the Czochralski technique under CO-containing atmosphere were elaborated. In particular, a method of raw materials synthesis with minimal content of free oxygen was developed. It is shown that due to interactions between YAG raw material, crystal, and melt with Ar+CO raw material the crystal surface is depleted with oxygen and Al, and crystals may contain up to 1% of carbon. The developed method of YAG:Ce,C crystal obtaining in CO-containing atmosphere, in particular, a method of activator introduction in the trivalent state, in the form of crystalline CeAlO₃, which minimizes oxidation of crucible and other crystallizer parts. Methods of large CeAlO₃ crystal growth with the length up to 130 mm by the Czochralski and EGF methods were developed, as well as a procedure of crystal heat treatment.

Optimal regimes of post-growth heat treatment of YAG:C and YAG:Ce,C were determined providing the irreversible elimination of color centers in UV- and visible bands. Annealing of YAG:Ce,C in oxidizing conditions provided the light yield of 28200 phot/MeV, energy resolution 7.8 -8.5 % at the 662 keV energy. The contribution of the fast luminescence decay with $\tau \sim 100$ ns reaches 79 %.

Keywords: garnet, YAG, YAG:Ce, CeAlO₃, Czochralski method, EFG method, post-growth annealing, scintillator.