

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

ГАЛЕНІН Євгеній Петрович



УДК [548.512:546.87'289'28'21]:539.1.074.3

**ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛІВ BGO-BSO ЗІ
СТРУКТУРОЮ ЄВЛІТИНУ ІЗ РОЗПЛАВУ**

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, професор
СІДЛЕЦЬКИЙ Олег Цезаревич,
Інститут сцинтиляційних матеріалів
НАН України,
завідувач відділу технології вирощування
монокристалів

Офіційні опоненти:

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

кандидат технічних наук

БАРМІН Олександр Євгенович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут” МОН України,
доцент кафедри матеріалознавства

Захист відбудеться “__” вересня 2020 р. о 14 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 ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України за адресою: м. Харків, пр. Науки, 60) або на веб-сайті інституту за посиланням: http://isc.kharkow.ua/page-specialized_concuil.html.

Автореферат розісланий “___” серпня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико-математичних наук



М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Сцинтилятори зі структурою евлітину ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) мають високий ефективний атомний номер (>70), що дозволяє при використанні малого об'єму детектору реєструвати високоенергетичні частинки. Ці матеріали мають власну люмінесценцію оксіаніонних груп. Отже, на відміну від активованих сцинтиляторів, в них відсутня залежність сцинтиляційних параметрів від розподілу активуючої домішки. Також перевагами $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (BSO) є їх негігроскопічність, радіаційна стійкість, відносно проста технологія отримання. Тому дані матеріали, незважаючи на помірні сцинтиляційні параметри, мають свою нішу застосування – комптонівські екрани детекторів з високочистого германію, різноманітні калориметри, компактні гамма-детектори широкого діапазону енергії, обладнання для медичної діагностики. Також, завдяки доступності сцинтиляторів зі структурою евлітину, їх часто розглядають для застосування в нових різноманітних фізичних та прикладних проектах з пошуку мюон-електронної конверсії в фізиці високих енергій, в якості компонентів надшвидких гетероструктурованих сцинтиляторів для нового покоління позитронно-емісійних томографів.

Істотними недоліками кристалів BGO є висока вартість сировини оксиду германію GeO_2 та відносно довгий час загасання люмінесценції ($\tau = 300$ нс). В кристалах BSO люмінесценція загасає в 3 рази швидше ($\tau = 100$ нс) за BGO, а їх сировина дешевше в 3-5 разів, але процедура їх отримання є значно ускладненою через квазі-конгруентність плавлення та склоутворення розплаву. Завдяки існуванню безперервного ряду твердих розчинів в системі BGO-BSO можливе одержання змішаних кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ (BGSO), але до початку роботи бракувало даних щодо оптимізованих технологій отримання та властивостей цих матеріалів.

Кристали зі структурою евлітину найбільшого розміру отримують низькоградієнтним методом Чохральського. Перевагами цього методу є високий вихід якісної продукції, але він потребує застосування специфічного унікального обладнання та велику кількість кошовної платини, що значно підвищує капіталомісткість технології і стримує її широке застосування. Більш поширені метод Стокбаргера та класичний (високоградієнтний) метод Чохральського для отримання сцинтиляторів зі структурою евлітину. Перший з них, при досить низькій вартості технологічного устаткування, програє в якості вирощуваних кристалів та необхідності руйнування платиного тиглю для вивільнення кристалу після кожного вирощування. Класичний метод Чохральського дозволяє отримувати більш якісні сцинтилятори зі структурою евлітину в широкому діапазоні розмірів кристалів та різного складу (співвідношення Ge/Si). Для його реалізації використовується обладнання з індукційного нагріву тиглю, що виробляється серійно, та відносно невелика кількість платиного оснащення.

В Україні у 80-х роках була розроблена технологія вирощування сцинтиляційних кристалів зі структурою евлітину діаметром до 60 мм та масою до 4 кг класичним методом Чохральського. Така технологія використовує платинові

тиглі діаметром 96 мм із вагою вихідної сировини до 6-7 кг. При цьому залишок сировини не менше 2 кг негативно впливає на строк служби платинових тиглів, а процес отримання якісних кристалів без газових включень дуже чутливий до незначних флуктуацій умов росту.

Останнім часом існує стабільний попит на детектори з BGO діаметром 76 мм та довжиною 76 мм, які неможливо отримати існуючою технологією. Також виготовлення кристалічних елементів у вигляді стрижнів та стрічок практично недоцільно в рамках існуючої технології внаслідок великої втрати матеріалу на оброблення. Такі елементи практичніше виготовляти методом EFG (edge-defined film-fed growth)/Степанова.

Таким чином, розробка технологічних підходів з підвищення ефективності існуючої технології отримання скінтіляційних кристалів зі структурою евлітину, що забезпечить її конкурентоспроможність на сучасному ринку скінтіляторів є актуальним завданням.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась в Інституті скінтіляційних матеріалів НАН України відповідно до особистого плану аспіранта та тематичних планів наступних науково-дослідних робіт, в яких здобувач був виконавцем: тема відомчого замовлення НАН України «Дослідження та розробка перспективних оксидних скінтіляторів для томографії, каротажу, радіометрії, спектрометрії» (шифр «Зоря», 2004-2006 рр, номер держреєстрації 0104U000916); пошукова тема «Дослідження процесів синтезу полікристалічного германату вісмуту з водних розчинів та умов застосування живильника для удосконалення технології вирощування кристалів» (шифр «Салют», 2006 р., номер держреєстрації 0106U004341); цільова програма співробітництва НАН України з ЦЕРН та ОІЯД «Перспективні фундаментальні дослідження з фізики високих енергій та ядерної фізики» НДР «Нові кристали для експериментів з пошуку мюон-електронної конверсії» (договори №ЦО-7-1/2012 та №ЦО-7-1/2013, 2012-2013 рр., номер держреєстрації 0112U007551); тема відомчого замовлення НАН України «Внесок локальної структури твердого розчину на процеси переносу енергії в змішаних оксидних скінтіляторах» (шифр «Катіон-2», 2013-2015 рр., номер державної реєстрації 0110U001610).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було розроблення технологічних підходів з підвищення ефективності процесів одержання скінтіляторів системи BGO – BSO зі структурою евлітину із розплаву.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **основні завдання:**

- розробити технологічні заходи із поліпшення якості кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ в інтервалі $0 \leq x \leq 1$ при вирощуванні класичним методом Чохральського, встановити залежність функціональних параметрів поліпшених змішаних кристалів від складу;
- оптимізувати технологічні умови вирощування кристалів BGO, щоб забезпечити зменшення кількості газових включень в них та покращення функціональних характеристик;
- розробити технологічні підходи для отримання великогабаритних кристалів BGO із діаметром 80-85 мм (85% від діаметру тиглю) для виготовлення

сцинтиляційних елементів $\varnothing 76 \times 76$ мм без збільшення розмірів Pt тиглю і теплового вузла та збільшити ресурс платинових тиглів;

– дослідити можливість одержання якісних профільованих кристалів BGO методом EFG у вигляді стрижнів та пластин, встановити залежності функціональних параметрів кристалів від умов та параметрів вирощування.

Об'єкт дослідження – процеси вирощування сцинтиляційних кристалів BGO-BSO зі структурою евлітину із розплаву.

Предмет дослідження – процеси тепло- і масо переносу при вирощуванні із розплаву, конвекція в розплаві, процеси утворення газових включень та сторонніх фаз, залежність функціональних властивостей кристалів від умов їх вирощування.

Методи дослідження. Вирощування зразків кристалів зі структурою евлітину проводили класичним методом Чохральського та методом EFG в установках з індукційним нагрівом тиглю, оптичні та люмінесцентні властивості визначали методами оптичної спектроскопії, сцинтиляційні властивості вимірювали на аналізаторі амплітудних імпульсів при збудженні зразків гама-квантами, фазовий аналіз проводили рентгенівськими методами, склад газових домішок визначали мас-спектрометричним методом, моделювання процесів тепло- та масо переносу виконували методом кінцевих елементів, дослідження теплових полів проводили прямими термопарними та пірометричними методами.

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

1. Покращено оптичну прозорість в смузі люмінесценції та сцинтиляційні параметри змішаних кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ завдяки запобіганню утворення світло-розсіюючих та світло-поглинаючих дефектів. Показано, що застосування оптимізованого надлишку Bi_2O_3 (0,5 мол.%) в розплаві усуває його склоутворення, застосування перекристалізації початкової сировини забезпечує істотне зниження кількості включень паразитних фаз та знижує концентрацію неконтрольованих домішок, а використання післяростового відпалу кристалів при 800°C усуває центри забарвлення, що пов'язані з кисневими вакансіями.

2. Уточнено залежність сцинтиляційних параметрів поліпшених змішаних кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ від співвідношення Ge та Si. Сполуки з $x \geq 0,7$ демонструють світловий вихід $> 40\%$ відносно $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. При $x = 0,7$ досягнуто найкраще енергетичне розділення $16,2\%$ (при збудженні ^{137}Cs) для змішаних кристалів.

3. Показано, що кількість газових включень в кристалах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ зменшується при зниженні вмісту кисню і заміні азоту на аргон в атмосфері вирощування. Встановлено оптимальний склад середовища вирощування ($\text{Ar}:\text{O}_2=97:3$), при якому суттєво зменшується кількість світло-розсіюючих газових включень та на 15% поліпшується оптичне пропускання центральної частини кристалів в смузі люмінесценції з максимумом 480 нм. Подальше зниження вмісту кисню ($< 3\%$) в середовищі вирощування призводить до інтенсифікації випаровування компонентів розплаву, а при вмісті кисню $< 2\%$ – до утворення приповерхневих включень метастабільної фази Bi_2GeO_5 .

4. При моделюванні процесу тепло- та масо переносу вирощування кристалів показано, що використання додаткового донного нагрівача усуває переохолодження розплаву в нижній частині тиглю та зменшується прогин фронту кристалізації. Оптимізація швидкості обертання кристалу діаметром 80 мм на рівні 22 хв^{-1} забезпечує оптимальну форму фронту кристалізації при відсутності турбулентних потоків розплаву біля дна тиглю, що дозволило збільшити діаметр кристалів до 85% від діаметру тиглю та збільшити масу вирощуваного кристалу до 95% від маси початкової сировини.

5. Отримані якісні профільовані кристали $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ у формі пластин перетином до 3×40 мм і стрижнів діаметром до 20 мм і довжиною до 150 мм методом EFG. Показано, що для отримання пластин без періодичних рядків включень вздовж вирощування необхідно двомірне орієнтування кристалу: напрямок вирощування – вздовж $\{100\}$ та орієнтування ребра рівноважної форми BGO $\{011\}$ вздовж каналу живлення розплавом формоутворювача. Випаровування оксиду вісмуту призводить до утворення легкоплавкої паразитної фази $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ на периферії меніску, яка може блокувати кристалізацію фази евлітину, та лімітує швидкість вирощування якісних кристалів до 5 мм/год та діаметр вирощуваних стрижнів до 20 мм.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено низку технологічних підходів, що дозволило значно підвищити ефективність одержання сцинтиляторів BGO-BSO зі структурою евлітину із розплаву.

1. Розроблено технологічні заходи для отримання поліпшених змішаних кристалів BGSO. Встановлені залежності їх функціональних параметрів від складу, які є перспективними для отримання сцинтиляторів зі структурою евлітину із наперед заданими властивостями (час загасання, світловий вихід) та знижено вартістю.

2. Розроблені середовище вирощування, спосіб вирощування кристалів зі структурою евлітину та спосіб наплавлення тиглів сировиною, що дозволили зменшити кількість газових включень, покращити якість, збільшити розміри вирощуваних кристалів BGO для виготовлення сцинтиляційних елементів розмірами $\text{Ø}76 \times 76$ мм без збільшення розміру коштовного платиного та керамічного оснащення, а також значно подовжити (>3 разів) строк використання платинових тиглів. Склад середовища вирощування захищено патентом України на винахід №89334, спосіб вирощування кристалів зі структурою евлітину захищено патентом України на винахід №88579, та спосіб наплавлення тиглів сировиною захищено патентом України на винахід №88591.

3. Розроблено основи отримання якісних профільованих кристалів методом EFG, який має перспективи застосування для отримання кристалічних елементів (у вигляді пластин, стрижнів та інш.) в проектах з розробки надшвидких гетероструктурованих сцинтиляторів для нового покоління позитронно-емісійних томографів. Важливою перевагою методу EFG перед методом Чохральського є більша у 2,5 рази швидкість вирощування та відповідно менша тривалість процесу росту кристалу.

Результати дисертації впроваджені та використовуються в ІСМА НАН України при виконанні НДР та контрактів, внаслідок чого у 2006-2019 рр. виконано 38 господарчих договорів на постачання дослідних зразків кристалів зі структурою евлітину та сцинтиляційних елементів з них.

Особистий внесок здобувача. В дисертації узагальнено результати досліджень, що були виконані автором особисто або за його безпосередньою участю. Автор проводив аналіз стану проблематики, спільно з науковим керівником обирав напрям досліджень, визначав мету і задачі досліджень та приймав активну участь у написанні статей. Здобувач приймав участь у плануванні та проведенні експериментів з вирощування кристалів зі структурою евлітину, аналізував та узагальнював одержані результати [2, 4-7, 12-18, 22]. Автор приймав участь у експериментах по визначенню газового складу порожнин та включень [1, 11, 16], фазового аналізу зразків, аналізу оптичних і сцинтиляційних параметрів [3, 6, 11, 12, 14, 21, 22]. Автор в роботах зі збільшення розміру кристалів координував та проводив підготовку експериментів з вирощування кристалів із застосуванням донного нагрівача, був співучасником експериментів з відпрацювання методів наплавленні тиглів, проводив вимірювання температурних полів, приймав участь у аналізі результатів моделювання, верифікації отриманих даних та їх корегуванні [4, 4, 5, 14, 16-20,]. За участю автора проводили планування експериментів з вирощування профільованих кристалів BGO, автор самостійно проводив вирощування частини зразків кристалів [3, 7, 13, 21]. Автор оформляв патенти [8-10].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи було представлено у вигляді усних та постерних доповідей на наступних фахових міжнародних конференціях: 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006), Lviv, Ukraine, June 19 – 23, 2006; XII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК2006), 23-27 октября 2006 г, Москва, Россия; Третья международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», 21-24 ноября, Черноголовка, Россия, 2006; International Conference “CRYSTAL MATERIALS’2007”(ICCM’2007), Kharkiv, Ukraine, 17–20 September 2007; The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4), Sendai, Japan, May 21-24, 2008; Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application (OMEE-2009), Ukraine, Lviv, June 22-26, 2009; The Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM 2009), Brasov, Romania, August 25-28, 2009; "Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии"(ИСМАРТ-2010), 14-19 ноября, 2010, г. Харьков, Украина; The Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM 2012), Brasov, Romania, August 28-31, 2012; Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application (OMEE 2014), Ukraine, Lviv, May 26-30, 2014.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 22 наукових роботах, з них 7 статей в фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, 3 патента України та 12 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку цитованої літератури, кількість якої становить 171 джерело, та додатків. Повний обсяг дисертації складає 175 сторінок, основний зміст складає 138 сторінок, дисертація містить 98 рисунків, 12 таблиць та 4 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, всебічно проаналізовано сучасний стан проблем, пов'язаних із темою дисертації, сформульовано мету і задачі роботи, представлено інформацію про об'єкти, предмети та методи досліджень, основні наукові та практичні результати, показана їх наукова новизна і практична цінність. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації автора за темою дисертації.

У першому розділі викладено літературні дані щодо технологій отримання скінтіляційних кристалів зі структурою евлітину. Показано, що найпоширенішим способом вирощування якісних кристалів є класичний метод Чохральського, який дозволяє використовувати серійне обладнання та відносно невелику кількість платинового оснащення.

Розглянуто особливості отримання скінтіляційних кристалів зі структурою евлітину в залежності від їх хімічного складу. Виявлено, що найпоширенішим з них є германат вісмуту $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), який найпростіший у вирощуванні, але має у складі відносно дорогий оксид германію GeO_2 та має найповільніше загасання люмінесценції. Проаналізовано роботи з отримання змішаних кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ (BGSO), які мають менші час загасання скінтіляційного сигналу та вартість за рахунок заміщення Ge на Si. З літературних даних відомо, що якість досліджених зразків є невисокою, і задача поліпшення скінтіляційних параметрів змішаних кристалів залишається актуальною.

Проаналізовано сучасний стан отримання скінтіляційних кристалів BGO. Визначено, що незважаючи на відносну простоту їх отримання, найчастішими дефектами в BGO є газові включення, що знижують енергетичне розділення. А найбільший попит мають великі $\varnothing 76 \times 76$ мм скінтіляційні елементи, для виготовлення яких необхідно розробити технологічні підходи для збільшення розміру вирощуваних кристалів. Також достатньо популярні скінтіляційні елементи з BGO маленьких розмірів (перетином до 30×30 мм) у вигляді стрижнів, пластин, кубів та пікселів. Кристали для виготовлення цих елементів більш доцільно було б вирощувати методом EFG (edge-defined film-fed growth) для зменшення втрати коштовного матеріалу при обробленні. Але отримання кристалів BGO методом EFG не було описано в літературі.

На основі узагальнення літературних даних та комплексного аналізу одержання скінтіляторів зі структурою евлітину із розплаву сформульовано мету та завдання роботи.

У другому розділі описано апаратуру та експериментальні методики, використані у роботі.

Вирощування змішаних кристалів BSGO та роботи з масштабування кристалів BGO виконувались методом Чохральського на установках типу «Оксид» з індукційним нагрівом платинових тиглів. На тих самих установках було реалізовано метод EFG шляхом розміщення у тиглі платинового формоутворювача у вигляді пластини або циліндру для вирощування пластин та стрижнів відповідно.

Фазовий состав зразків досліджували за допомогою автоматизованого рентгенівського порошкового дифрактометра «Siemens D500» (CuK α випромінення, графітовий монохроматор, діапазон $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, крок $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, час вимірювання 10 хв.).

Склад газових порожнин у залишках сировини в тиглі вимірювали на мас-спектрометрі на базі омегатрону ПДО-2 (найбільшій робочій тиск $1,33 \times 10^{-3}$ Па, найнижчий парціальний тиск реєстрації $1,33 \times 10^{-9}$ Па, діапазон ваг реєстрації 1-250 а.о.м.).

Спектри оптичного поглинання та пропускання вимірювали в діапазоні 190-1100 нм на спектрофотометрі «Specord 40» (Analytik Jena AG). Спектри люмінесценції вимірювали за допомогою спектрометричного комплексу КСВУ-23 при рентгенівському збудженні апаратом РЕЙС (40 кВ, 30 мА).

Вимірювання світлового виходу та енергетичного розділення при опроміненні гама-квантами з енергією 662 кеВ від джерела ^{137}Cs були здійснені за допомогою установки Canberra, що складається з фотоелектронного помножувача R1307 (PMT), сцинтиляційного підсилювача 2007В, спектроскопічного підсилювача 2022, джерела живлення 3002D HV, багатоканального аналізатора Multiport II та 2100 NIM модулю з джерелом живлення.

Час загасання сцинтиляцій вимірювався на стенді із використанням фотоелектронного помножувача ЕМІ9813В. Сигнали від ФЕП без додаткового підсилення направлялися на АЦП 2249 W (LeCroy) і використовувались також для запуску накопичення даних. Для цього були використані електронні модулі стандартів NIM та САМАС. Константи загасання сцинтиляцій оцінювали по піку повного поглинання відносно часового діапазону АЦП при опроміненні гама-квантами з енергією 662 кеВ від джерела ^{137}Cs .

Вимірювання температури проводили за допомогою Pt-PtRh термопари та безконтактним пірометром Raytek Marathon ММ2МН. Моделювання процесів тепло-та масо переносу проводили методом кінцевих елементів за допомогою програмного продукту CGSim.

Третій розділ присвячений отриманню змішаних кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ із поліпшеними оптичними і сцинтиляційними параметрами, та встановленню зв'язку між складом кристалів та їх властивостями при заміщенні Ge на Si.

Поліпшення оптичної якості змішаних кристалів досягнуто завдяки внесенню до розплаву надлишку оксиду вісмуту Bi_2O_3 в діапазоні 0-3%, використанню перекристалізації і високотемпературного відпалу зразків.

При вирощуванні кристалів із розплаву з надлишком оксиду вісмуту, встановлено, що найкраще оптичне пропускання (рис. 1) мають кристали при надлишку Bi_2O_3 0,5 мол.%. При збільшенні надлишку Bi_2O_3 в розплаві до 3%,

прозорість кристалів помітно знижується, що обумовлене великою кількістю включень сторонніх фаз.

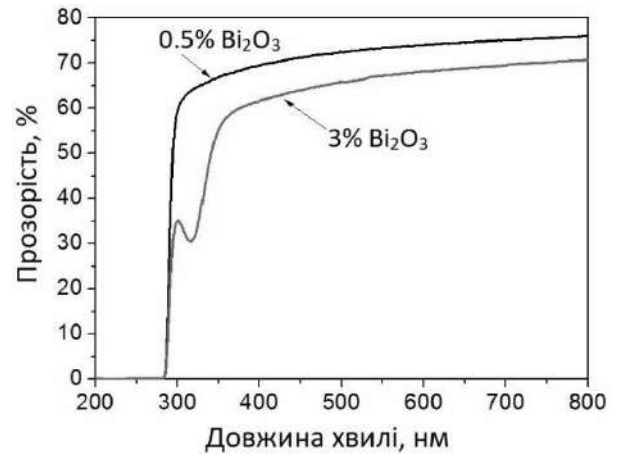
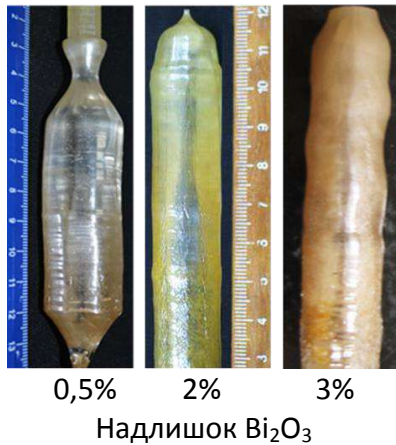


Рисунок 1. Вплив надлишку Bi_2O_3 у розплаві на зовнішній вигляд (ліворуч) та спектри оптичного пропускання (праворуч) кристалів BSO.

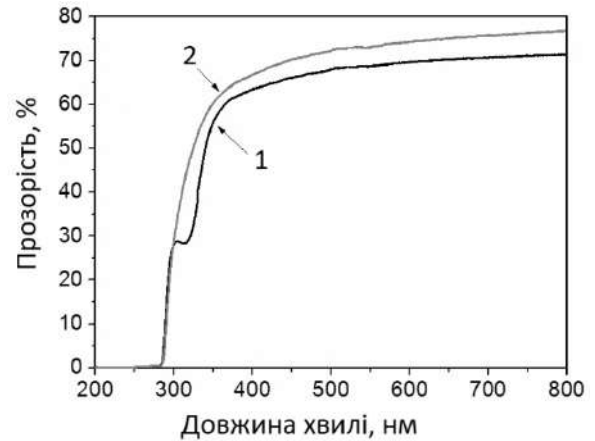
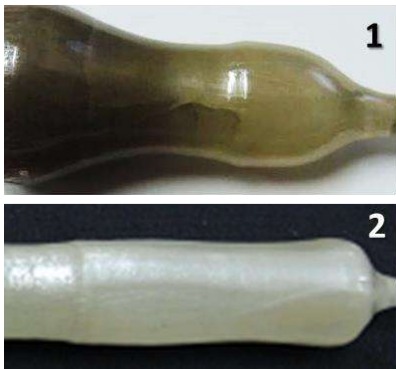


Рисунок 2. Знебарвлення кристалів BSO (ліворуч) та їх спектри оптичного пропускання (праворуч): 1 – вирощено з початкової сировини, 2 – перекристалізований.

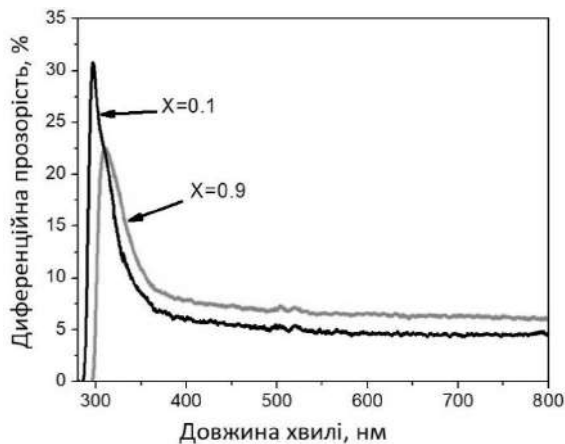


Рисунок 3. Змінення оптичного пропускання кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ різного складу внаслідок післяростового відпалу зразків кристалів при 800°C в у повітряному середовищі.

Перекристалізація була застосована як спосіб очищення кристалів від неконтрольованих домішок, що викликають забарвлення. Перекристалізовані

кристали є більш прозорими, що відповідає відсутності смуги поглинання близько 320 нм (рис. 2).

Застосування високотемпературного відпалу зразків при 800 °С в у повітряному середовищі також усуває центри забарвлення в кристалах, що, вочевидь, пов'язане із зменшенням концентрації кисневих вакансій (рис. 3).

Із прозорих частин кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$, отриманих в оптимізованих умовах, були виготовлені зразки розмірами 4x5x7 мм для дослідження сцинтиляційних властивостей. Світловий вихід (Табл 1.) зростає зі збільшенням частки Ge, така тенденція збігається з літературними даними, але при $x \geq 0,7$ він перевищує 40% від BGO. Час загасання сцинтиляційного сигналу зростає зі збільшенням вмісту Ge та не перевищує 152 нс при $x \leq 0,7$. Для сполуки з $x = 0,7$ досягнуте найкраще з опублікованих на сьогодні для BGSO енергетичне розділення 16,2% на енергії 662 кеВ.

Таблиця 1. Сцинтиляційні властивості кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ при збудженні гама-квантами з енергією 662 кеВ.

x	0	0,1	0,4	0,7	0,9	1
Відносний СВ, %	24	18	29	46	48	100
Енергетичне розділення, %	21,7	39,1	19,5	16,2	18,2	10,0
Час загасання τ , нс	100	109	132	152	220	292

У четвертому розділі розглянуто причини утворення газових включень в кристалах BGO і запропонований спосіб зменшення їх кількості завдяки оптимізації складу ростового середовища.



Рисунок 4. Розсіяння світла на газових включеннях (ліворуч) в кристалі BGO і газові порожнини в залишках сировини BGO в тиглі (праворуч) після вирощування.

Для кристалів BGO отриманих класичним методом Чохральського часто є характерними газові включення (рис. 4), що погіршують сцинтиляційні параметри за рахунок розсіяння власного світіння. В процесі вирощування кристалів було встановлено, що, незалежно від типу сировини (шихта або уламки кристалів), в залишках розплаву після кристалізації утворюються газові порожнини діаметром до декількох міліметрів (рис. 4).

Основними складовими виявлених газових порожнин є азот і кисень, що входять до складу повітря і які розчиняються в розплаві, а при кристалізації утворюють порожнини в залишках розплаву. Ці ж розчинені гази утворюють газові включення в кристалах. Тому для зниження вмісту газових включень необхідно було знизити насиченість розплаву цими газами шляхом зміни складу газового середовища. В якості основного компоненту газової атмосфери вирощування був обраний інертний аргон.

Додавання кисню використали для перешкоджання розкладанню оксиду вісмуту і випаровування його компонентів із розплаву. При поступовому зниженні кількості кисню з 25% до 3% кількість газових включень в кристалах значно знизилась (рис.5). Зниження кількості кисню в середовищі нижче 3% призводило до інтенсифікації випаровування компонентів розплаву і їх конденсації на керамічних елементах, а зниження вмісту кисню нижче 2% призвело до появи включень метастабільної фази Vl_2GeO_5 на поверхні та в при поверхневому шарі кристалів (рис. 5).

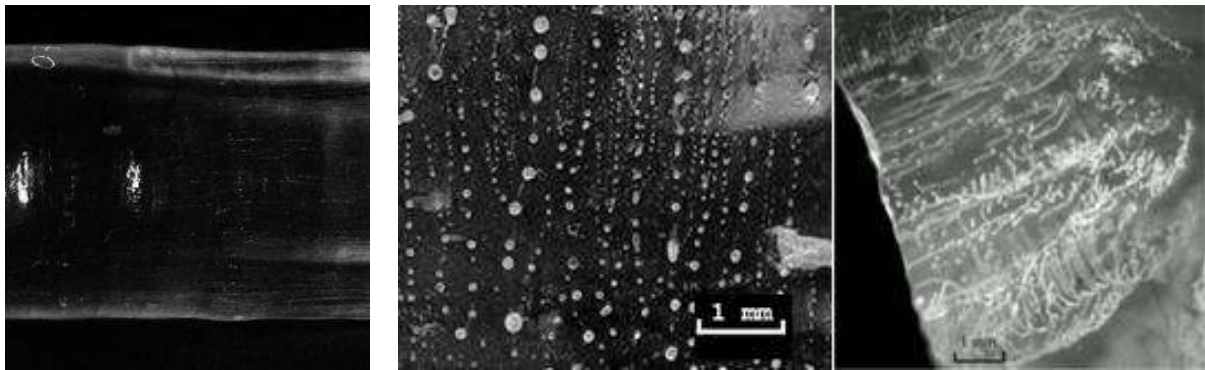


Рисунок 5. Розсіяння світла на газових включеннях в кристалі BGO вирощеному в оптимізованому середовищі складу $\text{O}_2:\text{Ar}=3:97$ (ліворуч); краплі на поверхні кристалу (в центрі) та при поверхневі включення (праворуч) метастабільної фази Vl_2GeO_5 в кристалах BGO при вирощуванні в середовищі з вмістом $\text{O}_2 < 2\%$.

П'ятий розділ присвячено вдосконаленню технології отримання великогабаритних кристалів BGO на базі класичного методу Чохральського з метою отримання кристалів з діаметром до 85% від діаметра тиглю і збільшення терміну служби ростових тиглів.

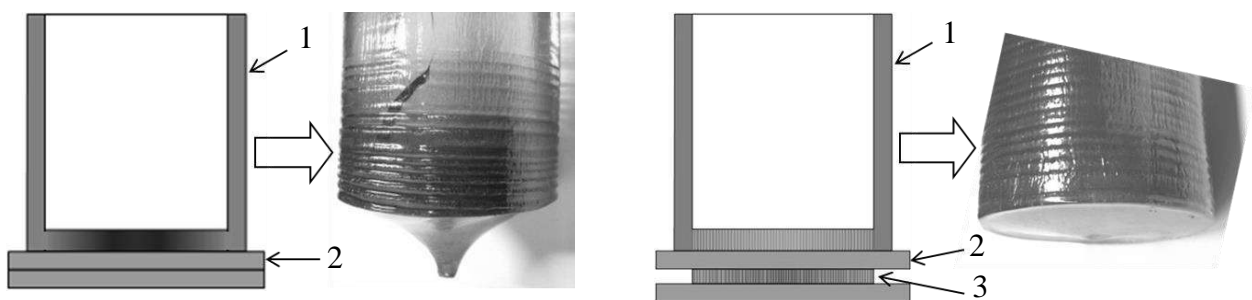


Рисунок 6. Візуалізація прогріву дна тиглю та форма фронту кристалізації в базовій конструкції (ліворуч) та новій конструкції (праворуч) кристалізаційного вузла: 1 – Pt тигель, 2 – керамічна підставка, 3 – донний нагрівач.

Для збільшення розмірів кристалів було запропоновано додати в ростовий вузол додатковий донний нагрівач, який запобігає переохолодженню розплаву коло дна тиглю і створює плоский фронт кристалізації (Рис. 6). Така конструкція дозволяє вирощувати кристали вагою до 95% від ваги завантаженої сировини.

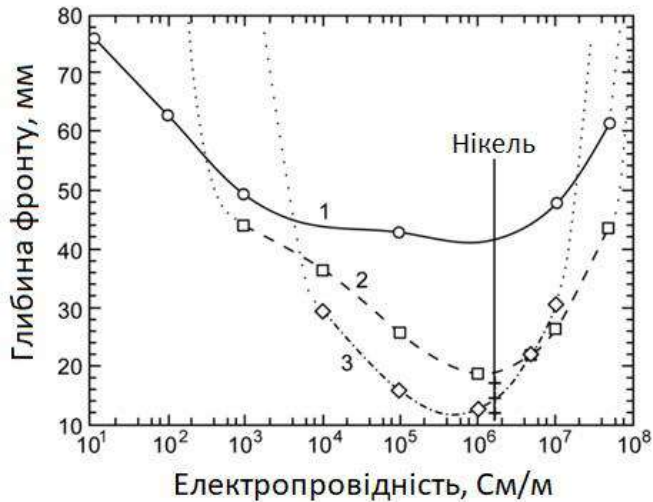


Рисунок 7. Глибина прогину фронту кристалізації для швидкості обертання кристалу 22 об/хв BGO діаметром 80 мм в залежності від електричної провідності матеріалу донного нагрівачу: 1 – довжина циліндричної частини кристалу 15 мм (початок росту), 2 – довжина циліндричної частини кристалу 67 мм (середина росту), 3 – довжина циліндричної частини кристалу 119 мм (кінець росту). Діапазон, що відмічено «+++» відповідає експериментально отриманим даним.

За допомогою чисельного моделювання процесів тепло- та масопереносу в програмному пакеті CGSim були визначені оптимальні розміри та електропровідність матеріалу донного нагрівача для забезпечення плоскої форми фронту кристалізації при вирощуванні кристалів BGO діаметром 80 мм. Мінімальний прогин фронту кристалізації на всіх стадіях процесу вирощування досягається при електропровідності нагрівача близько 10^6 С/м, що мають Pt або Ni (рис. 7). Зважаючи на вартість, нікель було обрано матеріалом для конструювання донного нагрівача. Дані моделювання добре погоджуються з експериментально отриманою глибиною прогину фронту кристалізації 15-20 мм.

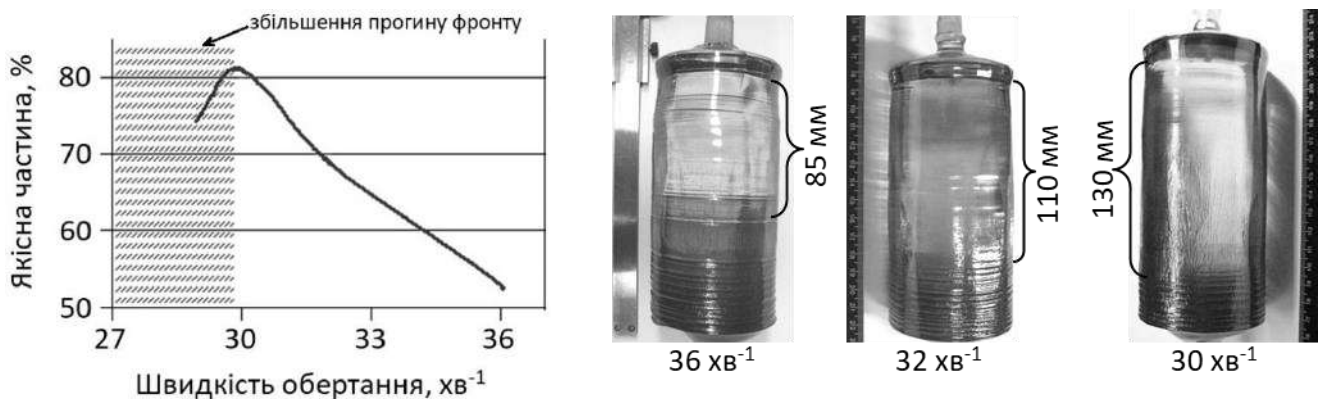


Рисунок 8. Експериментальна залежність довжини якісної частини кристалу від швидкості обертання.

На прогин фронту кристалізації також впливає швидкість обертання кристалу. Для кристалів діаметром 70 мм (рис. 8) оптимальною є швидкість 30 об/хв. При меншій швидкості прогин фронту кристалізації збільшується, а при більшій – в розплаві виникають турбулентні потоки, що погіршують якість нижньої частини

кристалів. При моделюванні процесу росту кристалу діаметром 80 мм було визначено, що оптимальною швидкістю його обертання є 22 об/хв (рис. 9).

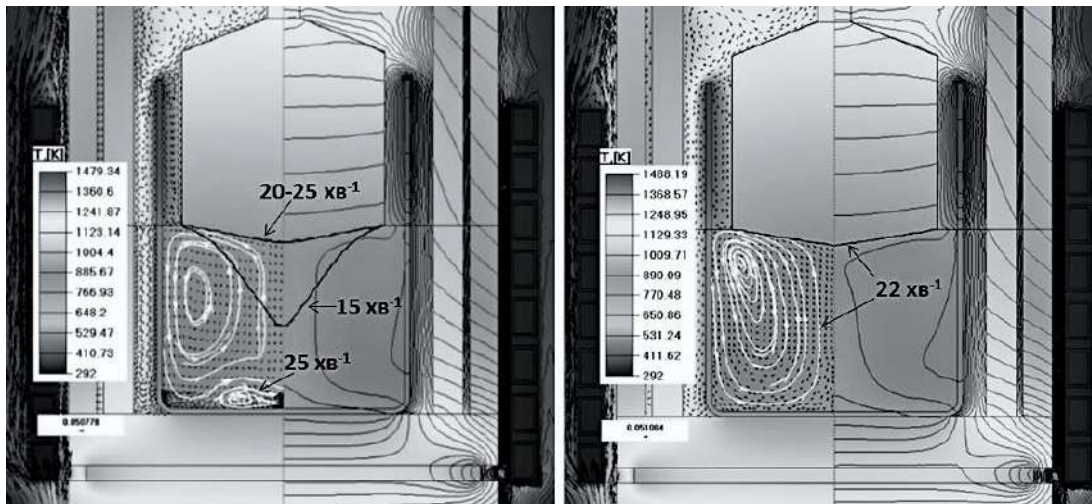


Рисунок 9. Результати моделювання росту кристалу діаметром 80 мм для діапазону швидкостей обертання кристалу 15-25 об/хв (ліворуч) та при оптимальній швидкості обертання кристалу 22 об/хв (праворуч).

Дані моделювання було використано при вирощуванні кристалу діаметром 82 мм з платиного тиглю діаметром 96 мм та вагою до 95% від ваги розплаву (рис. 10). Зменшення залишку сировини в тиглі до 5% від початкової та застосування способу наплавлення тиглів сировиною та вирощування за один цикл нагріву дозволило збільшити термін служби тиглів до якнайменше 40 циклів вирощування (рис. 10).

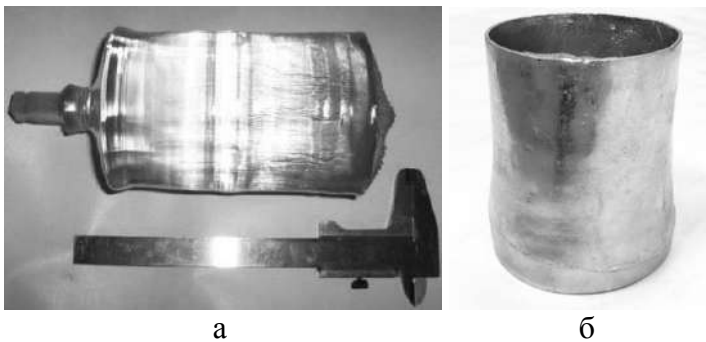


Рисунок 10. Кристал BGO діаметром 82 мм (а) та платиновий тигель після більше ніж 40 процесів вирощування кристалів (б).

У шостому розділі досліджено можливість вирощування якісних сцинтиляційних кристалів BGO у формі пластин та стрижнів методом EFG.

Для вирощування пластин перетином до 30x3 мм використали формоутворювач у вигляді складеної навпіл платинової ленти таким чином, що вона утворювала формоутворювач з перетином 3x30 мм з каналом завширшки 0,5 мм для розплаву всередині перетину вздовж сторони 30 мм. Швидкість вирощування складала 5-10 мм/год. Оптимальним напрямком росту монокристалічних пластин даним методом виявився {100}. Однак, в деяких кристалах спостерігались періодичні смуги включень, орієнтовані вздовж напрямку вирощування (рис. 11). Було встановлено,

що смуги включень утворюються при виникненні коміркової структури фронту кристалізації (рис. 11). Для запобігання утворенню останньої необхідно орієнтувати ребро $\{011\}$ рівноважної форми затравочного кристалу вздовж каналу формоутворювача, через який подається розплав (рис. 12).

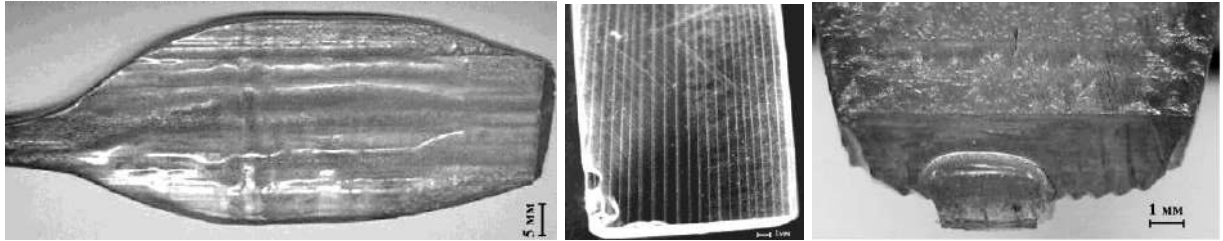


Рисунок 11. Пластини BGO отримані методом EFG: зовнішній вигляд пластини (зверху), смуги включень у пластині BGO (знизу ліворуч), коміркова морфологія фронту кристалізації, що призводить до утворення смуг включень (знизу праворуч).

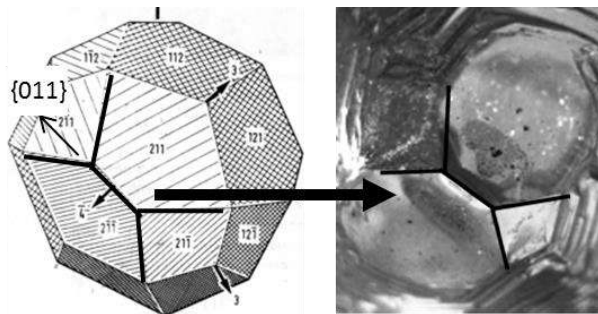


Рисунок 12. Рівноважна форма BGO (ліворуч) та огранка фронту кристалу що вирощено в напрямку $\{100\}$ (праворуч).

При вирощуванні кристалічних стрижнів застосовували конусно-увігнутий приблизно на 2 мм в центрі формоутворювач круглої форми діаметром 40 мм із каналом діаметром 1 мм для подачі розплаву в центрі. Кристали діаметром до 10 мм були прозорими (рис. 14а), але при збільшенні діаметру кристалу до 15-20 мм (рис. 14б) на поверхні формувалася непрозорий шар, що містив включення. Подальше збільшення діаметру кристалу до 40 мм, та/або збільшення швидкості вирощування з 5 до 10 мм/год. призводило до почорніння кристалів, а процес росту був нестабільним. Діаметр кристалів коливався аж до відриву кристалу від формоутворювача. Рентгенівський аналіз (рис. 13) ділянок кристалу, що містять включення, показав вміст фази $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$. Ця фаза має меншу ніж BGO температуру плавлення. Її накопичення у меніску призводить до зменшення діаметру кристалу із можливістю його відриву від меніску. Формування фази $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ може бути наслідком випаровування легколетючого Bi_2O_3 з периферії меніску розплаву. Таким чином, утворення сторонніх фаз лімітує діаметр (перетин) та швидкість вирощування кристалів BGO методом EFG.

Для оцінки якості кристалів BGO, отриманих методом EFG, їх оптичне поглинання порівнювалось із кристалами, вирощеними класичним методом Чохральського. Прозорість кристалів, отриманих методом EFG зі швидкістю 5 мм/год, практично співпадає з прозорістю кристалів, отриманих методом Чохральського при швидкості вирощування 2 мм/год (рис. 14а). При збільшенні швидкості вирощування методом EFG до 10 мм/год прозорість значно погіршується.

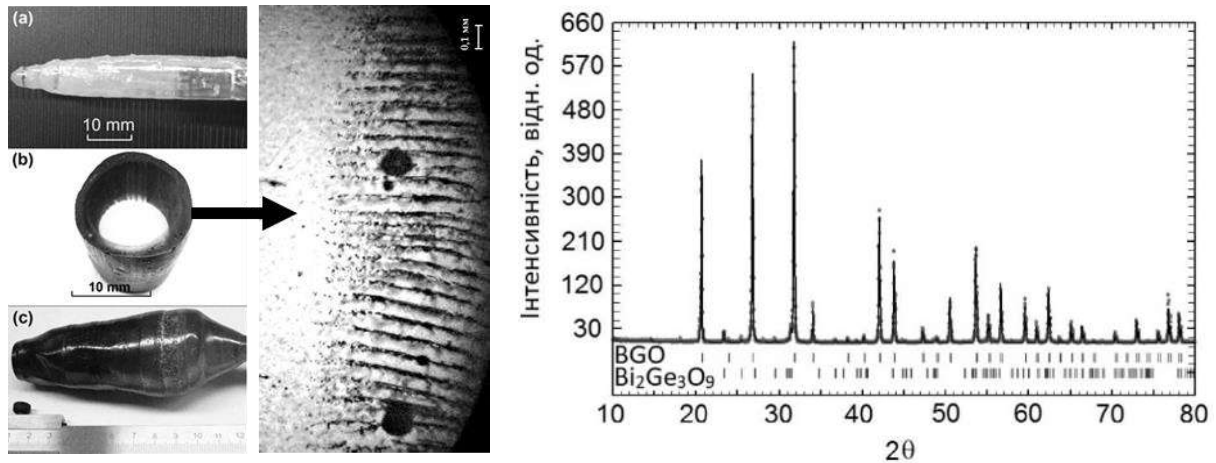


Рисунок 13. Кристалічні стрижні BGO різного діаметру та шар включень на поверхні (ліворуч), РФА приповерхневого шару кристалу, що містить включення.

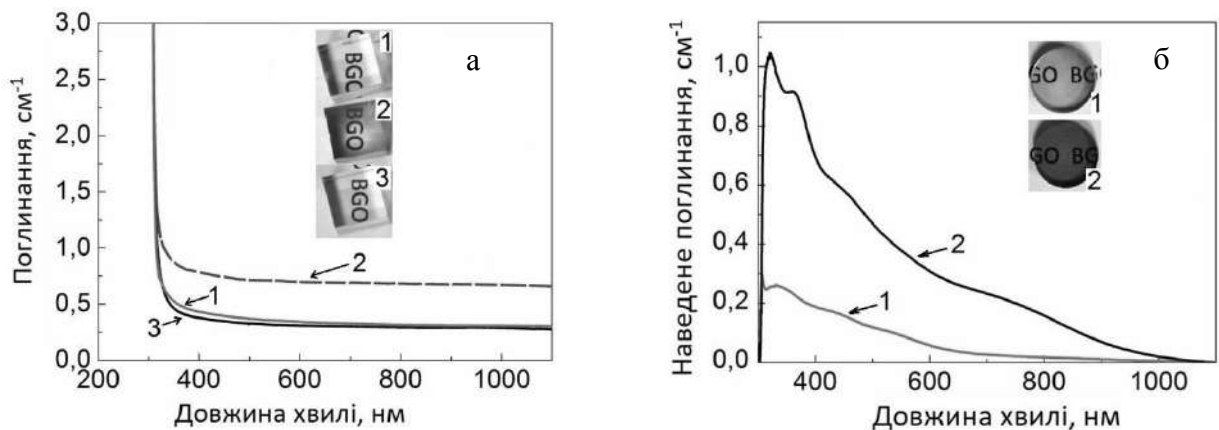


Рисунок 14. а) вплив швидкості вирощування на оптичне поглинання кристалів : 1 – метод EFG, швидкість росту 5 мм/год, 2 – метод EGF, швидкість росту 10 мм/год, 3 – метод Чохральського, швидкість росту 2 мм/год;
б) наведене поглинання (фотохромний ефект) в кристалах: 1 – метод EGF (5 мм/год), 2 – метод Чохральського (2 мм/год).

Однією з причин деградації оптичного пропускання та забарвлення кристалів BGO при опроміненні денним або УФ-світлом є фотохромний ефект. Його причиною вважається наявність неконтрольованих домішок в кристалах. Хоча залишається невідомим, яка саме домішка викликає даний ефект, уникнути фотохромного ефекту дозволяє перекристалізація, що призводить до сегрегації домішок до розплаву. Наведене поглинання в кристалі, отриманому методом EFG, в 4 рази нижче ніж в кристалі, отриманому методом Чохральського з тієї ж самої сировини (рис. 14б). Це свідчить про кращу сегрегацію домішок під час росту методом EFG.

Енергетичне розділення (R) і світловий вихід зразків різної форми, виготовлених із кристалів, отриманих методами Чохральського і EFG зі швидкостями 5 мм/год та 2 мм/год, відповідно, є подібними (Табл. 2). Сцинтиляційні параметри кристалів, вирощених методом EFG із сировини, яка призводить до фотохромного ефекту, після УФ-опромінення погіршуються значно менше, ніж параметри кристалів, вирощених методом Чохральського.

Таблиця 2. Порівняння сцинтиляційних параметрів кристалів BGO отриманих різними методами.

Зразок	Метод	R, %	Світловий вихід (%) на енергії 662 кеВ
Куб 8x8x8 мм	EFG	11,6	96,5
	CZ	11,4	100
Пластини 10x10x2 мм	EFG	10,1	99
	CZ	9,9	100
Пікселі 1,5x1,5x20 мм	EFG	17,6	110
	CZ	17,6	100
ФХ/після УФ	EFG	11,5/29	99/34
ФХ/після УФ	CZ	11,3/58	100/12

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі в результаті комплексного підходу до вирішення поставлених завдань було розроблено низку технологічних рішень щодо підвищення ефективності одержання сцинтиляційних кристалів BGO-BSO зі структурою евлітину із розплаву. В якості основних результатів роботи відзначено наступне:

1. Показано, що надлишок у Bi_2O_3 у розплаві на рівні 0,5%, перекристалізація початкової сировини та післяростовий відпал змішаних кристалів BGSO, вирощених класичним методом Чохральського, запобігають утворенню дефектів, що поліпшує їх прозорість у смузі люмінесценції, та як наслідок, покращуються сцинтиляційні параметри.

2. Встановлено залежність функціональних параметрів поліпшених змішаних кристалів $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ від їх складу. Сполуки з $x \geq 0,7$ демонструють світловий вихід $>40\%$ відносно BGO, при $x=0,7$ досягнуто найкраще енергетичне розділення на рівні 16,2 % (при збудженні ^{137}Cs) а час загасання сцинтиляцій не перевищує 152 нс в діапазоні $x \leq 0,7$.

3. Визначено особливості отримання кристалів BGO при заміні повітряного середовища вирощування на суміш аргона з киснем 75%:25% та подальшому зниженні вмісту кисню: до $\text{O}_2 \geq 3$ кількість газових включень зменшується, після $\text{O}_2 < 3$ інтенсифікується випаровування компонентів розплаву, а при $\text{O}_2 < 2\%$ додатково утворюються приповерхневі включення метастабільної фази Bi_2GeO_5 в кристалах.

4. Оптимізовано газове середовище ($\text{Ar}:\text{O}_2=97:3$) вирощування кристалів BGO класичним методом Чохральського, що запобігає утворенню газових включень в кристалах, на 15% поліпшує оптичне пропускання осьовій частини кристалів в діапазоні люмінесценції та на 0,5% покращує енергетичне розділення (при збудженні ^{137}Cs) кристалів (розмірами $\text{Ø}40 \times 40$ мм). Склад середовища вирощування захищено патентом України на винахід №89334.

5. Розроблено технологічні підходи для отримання великогабаритних кристалів BGO класичним методом Чохральського із діаметром до 82 мм (до 85% відносно діаметру тиглю) та масою кристалу до 95% від маси початкової сировини для

виготовлення сцинтиляційних елементів $\varnothing 76 \times 76$ мм без збільшення розмірів тиглю і теплового вузла. За допомогою моделювання тепло- і масопереносу визначено умови підтримання пласкої форми фронту кристалізації впродовж всього процесу вирощування великогабаритних кристалів BGO при відсутності турбулентних потоків розплаву біля дна тиглю. Спосіб вирощування кристалів зі структурою евлітину захищено патентом України на винахід №88579

6. Показано, що зниження залишкової маси сировини в тиглі до 5-10% від початкової в комбінації з розробленим способом наплавлення тиглю (захищено патентом України на винахід №88591) за один цикл нагріву дозволило збільшити ресурс платинових тиглів в >3 рази (до >40 процесів вирощування).

7. Вперше методом EFG вирощено якісні профільовані кристали BGO у формі стрижнів діаметром до 20 мм та пластин із перетином 3×40 мм та довжиною більше 100 мм при швидкості вирощування в 2.5 рази більшій (меншій тривалості процесу росту) у порівнянні з методом Чохральського.

8. Показано, що отримання якісних кристалічних пластин методом EFG потребує двомірного орієнтування затравочного кристалу. Випаровування оксиду вісмуту з периферії меніску розплаву призводить до утворення легкоплавкої паразитної фази $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, яка лімітує швидкість вирощування кристалів до 5 мм/год та діаметр вирощуваних стрижнів до 20 мм. Оптична прозорість в смузї люмінесценції кристалів (та сцинтиляційні параметри), одержаних методом EFG, менше деградує при УФ опроміненні (на $0,2 \text{ см}^{-1}$ в порівнянні із $0,6 \text{ см}^{-1}$) ніж в кристалах, що вирощено методом Чохральського.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Concentration and composition of gas inclusions in some oxide crystals / P. Arhipov, S. Tkachenko, E. Galenin, I. Gerasymov, O. Sidletskiy, K. Kudin, K. Lebbou // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – Vol. 459. – P. 189-193.
2. Engineering of mixed $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ scintillation crystals / E. Galenin, M. Biatov, I. Gerasymov, B. Grinyov, O. Sidletskiy, V. Baranov, J. Budagov, Y. Davydov, V. Glagolev // *Functional Materials*. – 2015. – Vol. 22, № 4. – P. 423-428.
3. Characterization of bismuth germanate crystals grown by EFG method / E. Galenin, V. Baumer, I. Gerasymov, S. Tkachenko, O. Sidletskiy // *Crystal Research and Technology*. – 2015. – Vol. 50, № 2. – P. 150-154.
4. Optimization of heating conditions during Cz BGO crystal growth / A. Kolesnikov, E. Galenin, O. Sidletskiy, V. Kalaev // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol. 407. – P. 42-47.
5. Heat transfer and convection in Czochralski growth of large BGO Crystals / K. Mazaev, V. Kalaev, E. Galenin, S. Tkachenko, O. Sidletskiy // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – Vol. 311, № 15. – P. 3933-3937.
6. Surface defects of BGO crystals / E.P. Galenin, I.V. Gerasymov, V.T. Nahornyak, O.Ts. Sidletskiy, S.A. Tkachenko // *Functional Materials*. – 2008. – Vol. 15, № 2. – P. 274-278.

7. Профилированные кристаллы BGO / А.Ю.Бояринцев, Е.П.Галенин, В.Т.Нагорняк, А.В.Паламар, С.А.Ткаченко // Поверхность. – 2007. – № 12. – С. 99-102.
8. Патент 88579 України, МПК51 С30В 15/00, С30В 35/00. Спосіб вирощування монокристалів з розплаву за методом Чохральського та пристрій для його здійснення / Бондарь, Є.П. Галенін, Я.В. Герасимов, В.Т. Нагорняк, О.Ц. Сідлецький, С.А. Ткаченко. – Заяв. та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № а200810328; заявл. 12.08.2008; опубл. 26.10.2009, Бюл. 20.
9. Патент 89334 України, МПК51 С30В 29/32, С30В 11/00, С30В 15/00. Середовище для вирощування монокристалів германату вісмуту зі структурою евлітину / Є.П. Галенін, Я.В. Герасимов, В.Т. Нагорняк, С.А. Ткаченко, Д. Софронов, К.А. Кудін. – Заяв. та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № а200814700; заявл. 22.12.2008; опубл. 11.01.2010, Бюл. 1.
10. Патент 88591 України МПК51 С30В 15/00, С30В 17/00 Спосіб наплавлення тиглів сировиною для вирощування монокристалів / Є.П. Галенін, Я.В. Герасимов, В.Т. Нагорняк, С.А. Ткаченко. – Заяв. та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – № а200814703; заявл. 22.12.2008; опубл. 26.10.2009, Бюл. 20.
11. Gas analysis in bismut germanate melts / E.P. Galenin, Ya.V. Gerasimov, S.A. Tkachenko, D.S. Safronov, K.A. Kudin // 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006), 19-23 June 2006: abstr. – Lviv (Ukraine), 2006. – P. 185.
12. Дефекты боковой поверхности кристаллов BGO / С.А. Ткаченко, Я.В. Герасимов, Е.П. Галенин // XII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК2006), 23-27 октября 2006 г, тезисы док. – Москва (Россия), 2006. – С. 74.
13. Профилированные кристаллы BGO / С.А. Ткаченко, А.Ю. Бояринцев, Е.П. Галенин // XII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК2006), 23-27 октября 2006:, тезисы док. – Москва (Россия), 2006. – С. 221.
14. Включения в монокристаллах германата висмута и механизм их возникновения. / С.А. Ткаченко, Е.П. Галенин // Третья международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», 21-24 ноября 2006: тезисы док. – Черногоровка, Московская обл. (Россия), 2006. – С. 44.
15. Особенности эволюции морфологии кристаллов германата висмута выращиваемых из расплава / С.А. Ткаченко, Е.П. Галенин, Я.В. Герасимов // Третья международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», 21-24 ноября 2006: тезисы док. – Черногоровка, Московская обл. (Россия), 2006. – С. 46.
16. Influence of growth conditions on the quality of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals / E.P. Galenin, Ya.V. Gerasimov, O.Ts. Sidletskiy, S.A. Tkachenko // International Conference “CRYSTAL MATERIALS’2007”(ICCM’2007), 17–20 September 2007: abstr. – Kharkiv (Ukraine), 2007. – P. 71.
17. Heat Transfer and Convection in Czochralski growth of large BGO Crystals / K. Mazaev, V. Kalaev, E. Galenin, S. Tkachenko, O. Sidletskiy. // The 4th Asian

- Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4), 21-24 May 2008: abstr. – Sendai (Japan), 2008. – P. 171.
18. Growth of large bismuth germinate crystals by conventional Czochralski method. / E. Galenin, A. Gektin, Ya. Gerasimov, O. Sidletskiy, S. Tkachenko. // The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4), 21-24 May 2008: abstr. – Sendai (Japan), 2008. – P. 175.
 19. Modeling of heat and mass transfer at growth of large size BGO crystals / E. Galenin, V. Vasiliev, Ya. Gerasimov, V. Kalaev, K. Mazaev, O. Sidletskiy // Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application (OMEE 2009), 22-26 June 2009: abstr. – Lviv (Ukraine), 2009. – P. 39.
 20. Modeling of heat and mass transfer at growth BGO / E. Galenin, V. Vasiliev, Ia. Gerasymov, K. Mazaev, V. Kalaev, S. Tkachenko, O. Sidletskiy. // The Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM 2009), 25-28 August 2009: abstr. – Brasov (Romania), 2009. – P. 27.
 21. Properties of BGO crystals grown by the EFG method / E. Galenin, Ia. Gerasymov, O. Sidletskiy, S. Tkachenko // The Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM 2012), 28 August-1 September 2012: abstr. – Brasov (Romania), 2012. – P. 14.
 22. Growth by Cz and characterization of mixed BGO-BSO crystals / E. Galenin, Ia. Gerasymov, M. Biatov, O. Sidletskiy // Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application (OMEE 2014), 26-30 May, 2014: abstr. – Lviv (Ukraine) 2014. – P. 245-246.

АНОТАЦІЯ

Галенін Є.П. Отримання скінтіляційних кристалів BGO-BSO зі структурою евлітину із розплаву. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2020.

Дисертація присвячена розробці технологічних підходів для підвищення ефективності отримання скінтіляційних кристалів зі структурою евлітину із розплаву.

Отримано кристали $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ із поліпшеними властивостями, уточнені дані щодо залежності їх скінтіляційних параметрів від співвідношення Ge та Si.

Оптимізований склад газового середовища вирощування $\text{O}_2:\text{Ar}=3:97$ дозволив поліпшити прозорість вісьової частини кристалів на 15% в діапазоні люмінесценції та покращити на 0,5% енергетичне розділення на енергії 662 кеВ.

При моделюванні тепло- і масопереносу визначено умови отримання великогабаритних кристалів $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) збільшеного діаметру (до 82 мм) класичним методом Чохральського для виготовлення скінтіляційних детекторів $\text{Ø}76 \times 76$ мм без збільшення розмірів платиного тиглю і теплового вузла. Мінімізація кількості залишкової сировини в тиглі до 5% від маси початкової

сировини та наплавлення тиглів й вирощування кристалу за один цикл нагріву дозволили збільшити ресурс платинових тиглів більше ніж в 3 рази.

Вперше методом EFG отримані якісні профільовані кристали BGO у формі стрижнів діаметром до 20 мм та пластин із перетином 3×40 мм² та довжиною більше 100 мм. Результати дисертації впроваджені у виробництво кристалів BGO в ІСМА НАН України,

Ключові слова: кристали зі структурою евлітину, газові включення, метод Чохральського, метод EFG, ресурс тиглів, великогабаритні кристали.

АННОТАЦІЯ

Галенин Е.П. Получение сцинтилляционных кристаллов BGO-BSO со структурой эвлитина из расплава. – Рукопись.

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

Диссертация посвящена разработке технологических подходов для повышения эффективности технологии получения сцинтилляционных кристаллов со структурой эвлитина из расплава.

Получены смешанные кристаллы $\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ (BGSO) с улучшенными свойствами в сравнении с литературными аналогами благодаря разработке комплекса мер, снижающих оптическое поглощение кристаллов в области их люминесценции за счет устранения рассеивающих и поглощающих дефектов. Уточнены данные о зависимости сцинтилляционных свойств смешанных кристаллов BGSO от соотношения Ge и Si. Световой выход превышает 40% от $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) при $x \geq 0,7$, а при $x=0,7$ достигнуто наилучшее энергетическое разрешение 16,2% (при возбуждении от источника ^{137}Cs).

Установлено, что причиной образования газовых включений в крупногабаритных кристаллах BGO является газонасыщенность расплава компонентами среды выращивания (воздуха). Разработан оптимизированный состав газовой среды выращивания $\text{O}_2:\text{Ar}=3:97$, снижающий количество газовых включений, позволяющий улучшить прозрачность осевой части кристаллов на 15% в диапазоне люминесценции и улучшить на 0,5% энергетическое разрешение (при возбуждении 662 кэВ от ^{137}Cs).

С помощью моделирования тепло- и массопереноса при выращивании кристаллов BGO классическим методом Чохральского с использованием дополнительного донного нагревателя определены условия поддержания плоской формы фронта кристаллизации в течение всего процесса роста. Это позволило увеличить диаметр выращиваемых кристаллов до 82 мм для изготовления детекторов диаметром 76 мм и высотой 76 мм без увеличения размеров платинового тигля и теплового узла. При этом минимизировано количество остаточного сырья в тигле до 5% от массы исходного сырья, что в совокупности с наплавлением тигля сырьем и росте кристалла за один цикл нагрева увеличило ресурс платиновых тиглей с 10-20 до более 40 ростовых циклов.

Впервые методом EFG получены качественные профилированные кристаллы BGO в форме стержней диаметром до 20 мм и пластин с сечением $3 \times 40 \text{ мм}^2$ и длиной более 100 мм. Установлено, что скорость выращивания и поперечное сечение кристалла в методе EFG ограничены процессом сегрегации примесей посторонних фаз к периферической части растущего кристалла. Это вызывает накопление низкотемпературной фазы бенитоита, которая препятствует кристаллизации материала со структурой эвлитина и вызывает отрыв кристалла от формообразователя. Преимуществом метода EFG является в 2,5 раза большая скорость выращивания в сравнении с методом Чохральского. Также, кристаллы BGO, выращенные методом EFG, имеют лучшую стабильность сцинтилляционных параметров при воздействии УФ излучения благодаря более высокой сегрегации примесей в процессе роста.

Результаты диссертации внедрены в производство кристаллов BGO в ИСМА НАН Украины.

Ключевые слова: кристаллы со структурой эвлитина, газовые включения, метод Чохральского, метод EFG, ресурс тиглей, крупногабаритные кристаллы.

SUMMARY

Galenin E.P. Obtaining of BGO-BSO scintillation crystals with the eulitine structure from melt. – Manuscript.

Thesis for a PhD degree in 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 technological approaches to increase the obtaining efficiency of scintillation crystals with the eulitine structure from the melt.

$\text{Bi}_4(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ crystals with the enhanced parameters were obtained due to improving of optical transparency in luminescence band of crystals.

The developed optimized growth atmosphere composition $\text{O}_2:\text{Ar}=3:97$ provided the enhancement of transmission in the luminescence band and improvement by 0,5% the energy resolution at irradiation with 662 keV γ -quanta by ^{137}Cs .

The growth conditions of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) crystals with the diameter up to 82 mm by the conventional Czochralski method were determined. This enabled the production of $\text{Ø}76 \times 76$ mm scintillation detectors without increasing the size of the platinum crucible and crystallizer. Minimizing the residual raw material amount in the crucible up to 5% from the initial raw material weight, combining the crucible loading with melt and crystal growth in one heating cycle provides the increase of the platinum crucible lifetime by more than 3 times.

For the first time, shaped BGO crystals were obtained in the form of rods with the diameter up to 20 mm and plates with the cross section up to $3 \times 40 \text{ мм}^2$ and the length up to 100 mm. The results of this work are implemented in BGO crystals production in ISMA NAS of Ukraine.

Keywords: crystals with the eulitine structure, gaseous inclusions, Czochralski method, EFG method, crucible lifetime, large-size crystals.