Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України

Цикл наукових праць
на здобуття щорічної премії Президента України
для молодих учених по темі

«Новітні сцинтиляційні матеріали на основі оксидних сполук, що активовані тривалентними елементами»

Автори циклу робіт

Кононець Валерій Вадимович	кандидат технічних наук старший науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.
Креч Антон Владиславович	кандидат технічних наук молодший науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.
Бордун Іван Олегович	кандидат фізико-математичних наук, інженер кафедри фізичної та біомедичної електроніки Львівського національного університету ім. Івана Франка МОН України

Актуальність

► Для ефективного вдосконалення приладів, які реєструють іонізуюче випромінювання, враховуючи особливості застосування у різних сферах сучасної науки і промисловості, потрібна розробка нових оксидних матеріалів для реєстрації випромінювань та модифікація вже існуючих систем.

► Для результативного використання розроблених матеріалів необхідно знати детальні оцінки люмінесцентних властивостей, експлуатаційних характеристик та мати можливість підібрати підходящі лінійні розміри фінальних виробів.

Мета роботи

►Розробка оксидних сцинтиляційних матеріалів із новими властивостями, що необхідні для сучасного приладобудування. Зокрема, матеріалів із надвисокою радіаційною стійкістю (для задач фізики високих енергій), нанорозмірних екранів (із поліпшеною просторовою рівномірністю реєстрації катодолюмінесценції) та надчутливих сцинтиляційних матеріалів (для задач радіоекології).

Задачі:

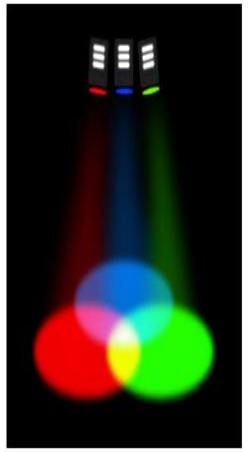
► Підібрати вихідні об'єкти досліджень за люмінесцентними, оптичними, механічними характеристиками та можливістю створення сцинтиляційних матеріалів різної форми відповідно до галузі застосування

► Провести дослідження та проаналізувати властивості, встановити структурно-якісні закономірності у розроблених системах та вирішити проблемні питання згідно з можливостями експериментального обладнання

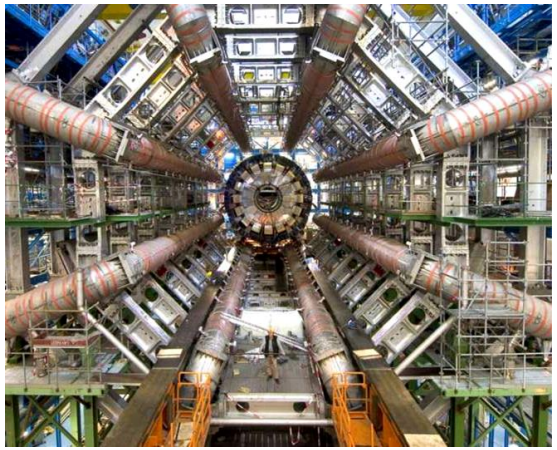
► Розробити технологічні підходи щодо створення та оптимізації складу сцинтиляційних матеріалів із покращеними властивостями для окремих типів детектуючих приладів та виконання задач різних призначень

Застосування сцинтиляційних матеріалів

- Світловий вихід;
- Час загасання;
- Тривалість сцинтиляційного світлового імпульсу;
- Післясвітіння;
- Радіаційна стійкість;
- Спектр випромінювання;
- Енергетичне (оптичне) розділення;
- Оптичні властивості;
- Хімічна стабільність за нормальних атмосферних умов (гігроскопічність);
- Рівномірний розподіл іонів активатора у матеріалі;
- Форма та розмір
- Вартість.



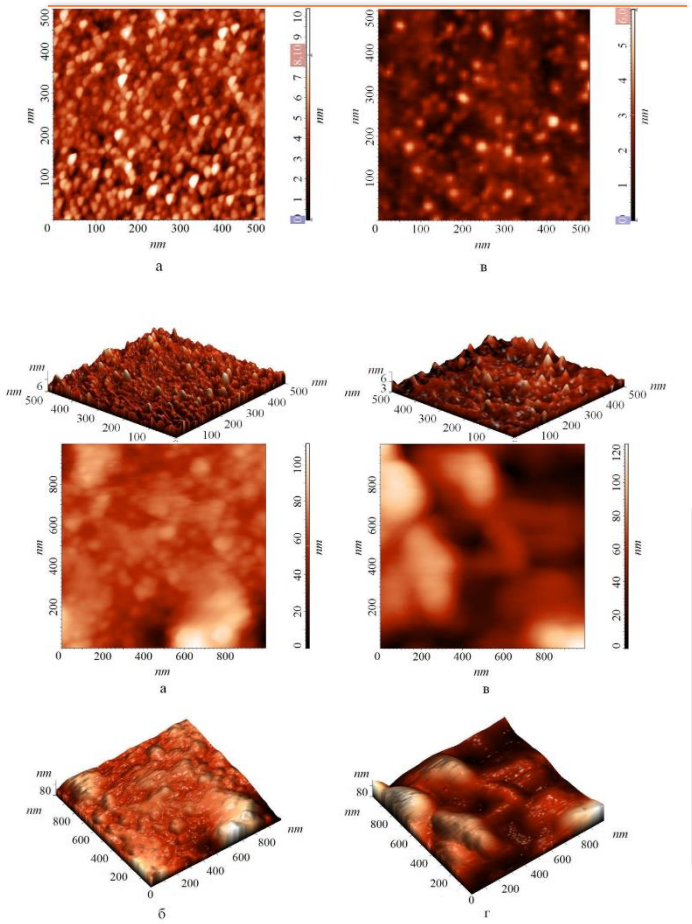
Фізика високих енергій
Системи безпеки
Медицина
Геологорозвідка
Візуалізація інформації
Та інші



Різноманіття особливостей середовищ при застосуванні сцинтиляційних матеріалів диктує створення специфічних виробів, які необхідні для вирішення конкретної задачі.

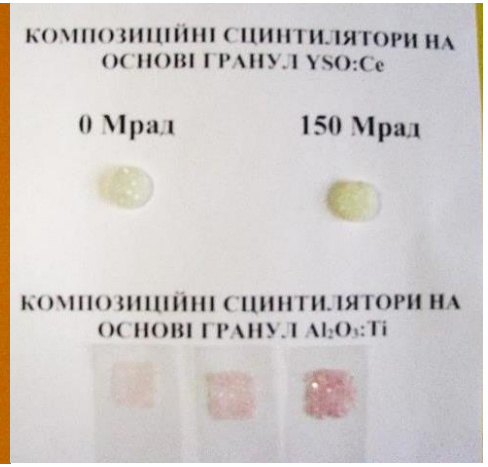
Оксидні матеріали, що досліджувались

Тонкі плівки

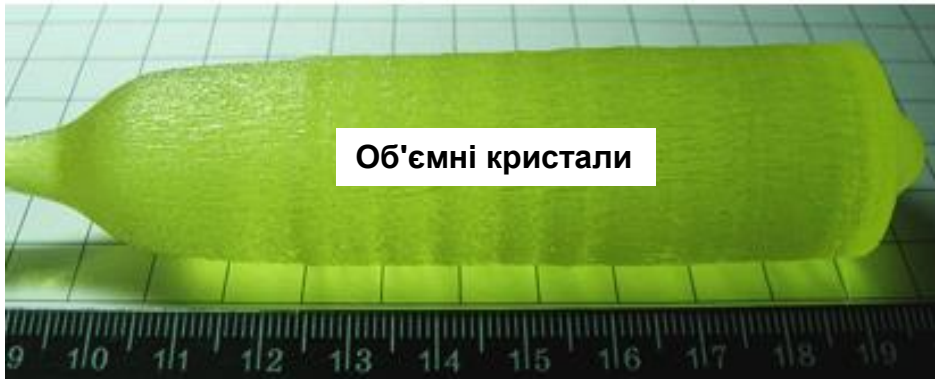


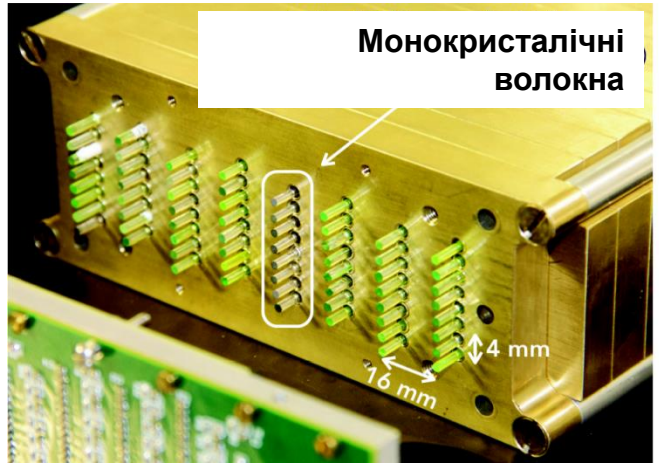
Композиційні матеріали

Лінія з'єднання



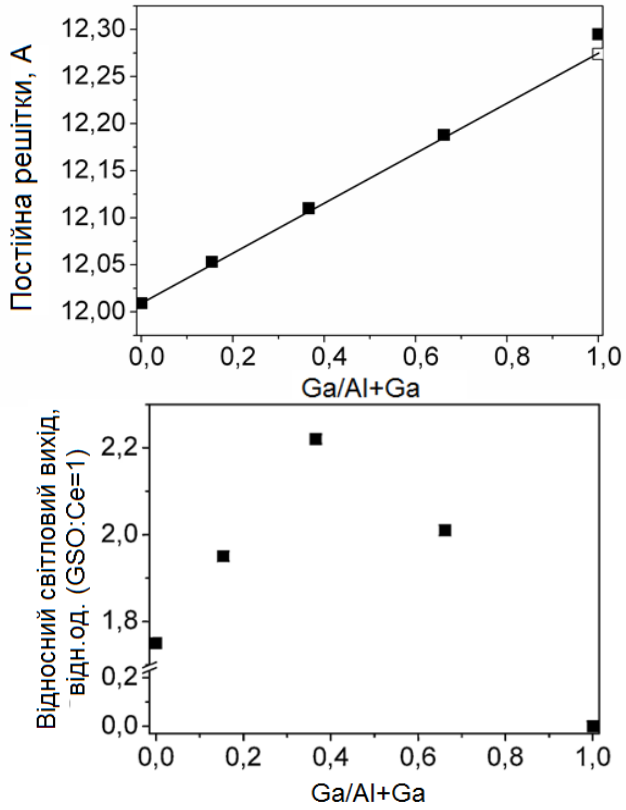
Монокристали





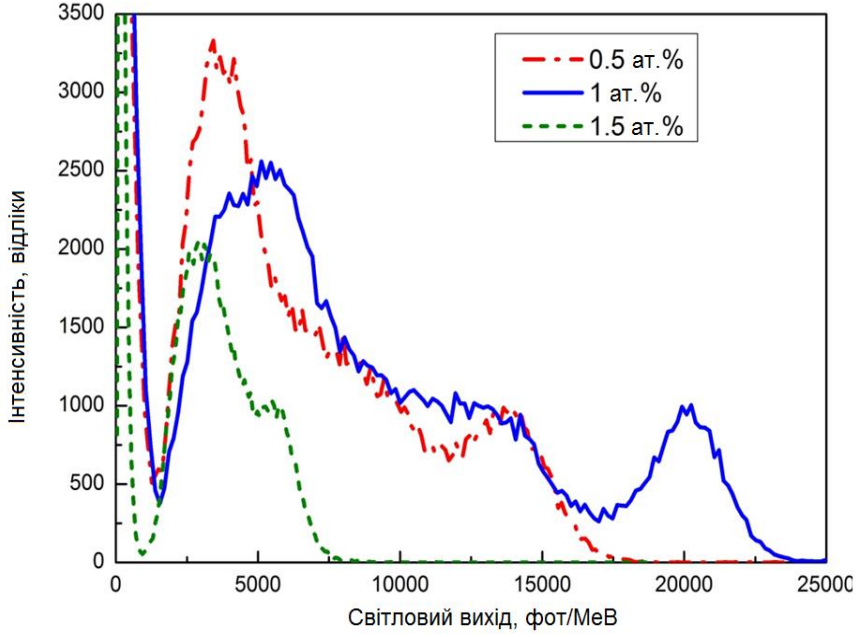
Покращення сцинтиляційних параметрів

Метод Чохральського (об'ємні кристали)

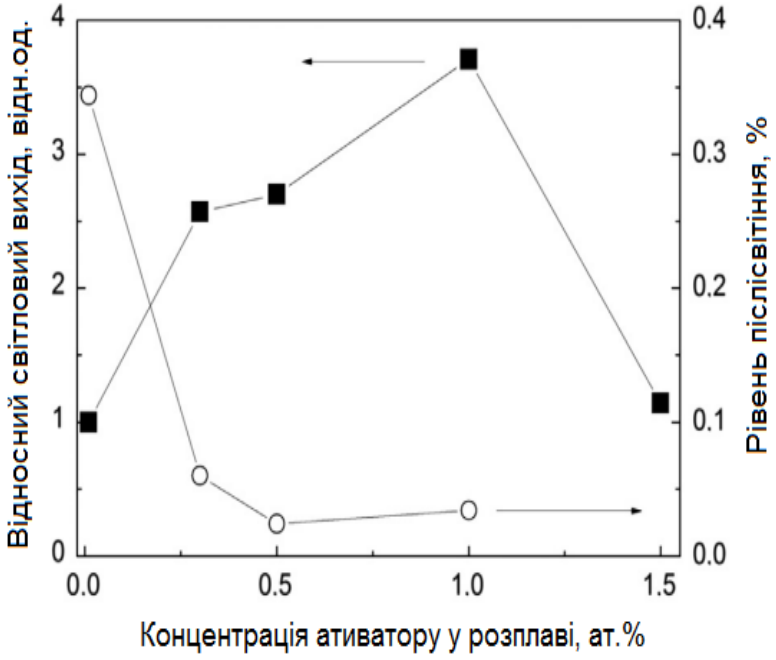


Постійна гратки (верхній) та відносний світловий вихід (нижній) проти фракції Ga у $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce.

Метод мікровитягування (волокна)

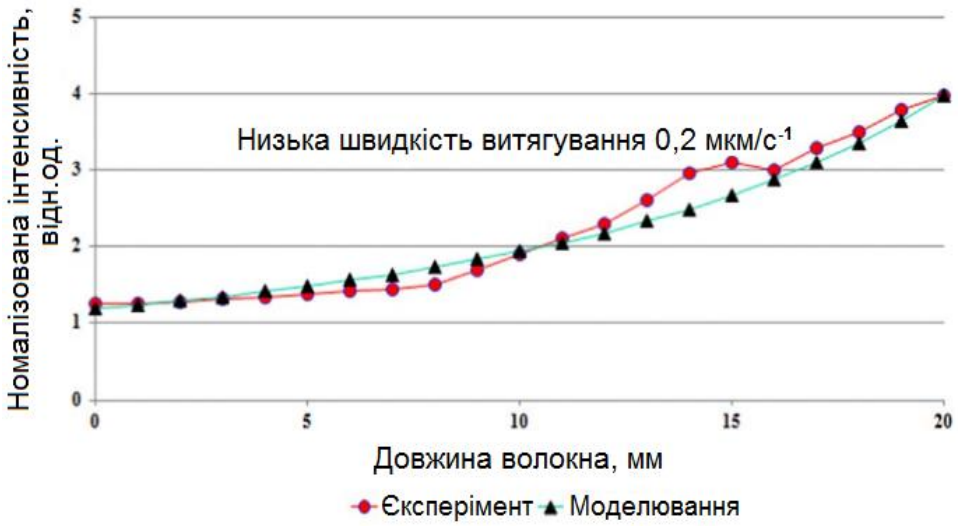


Спектри висоти імпульсу кристалів LGSO:Ce з різною концентрацією Ce отриманих методом мікровитягування.

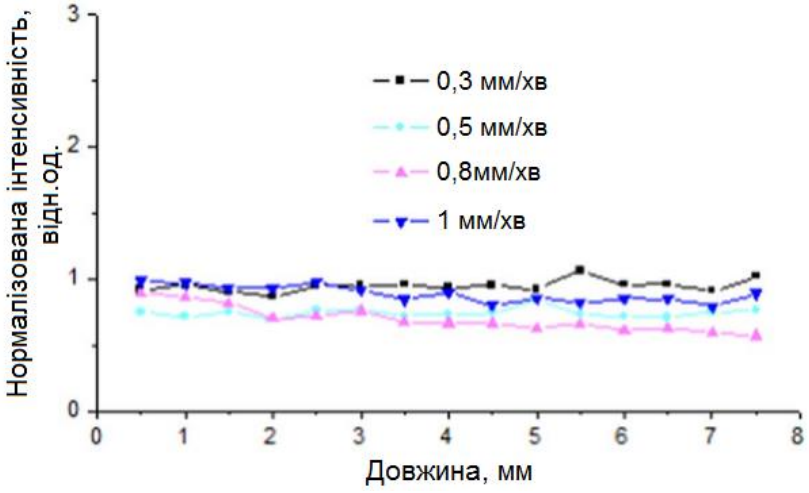


Відносний світловий вихід а рівень післясвітіння після 5 мс у волокнах LGSO:Ce, як функція концентрації церію.

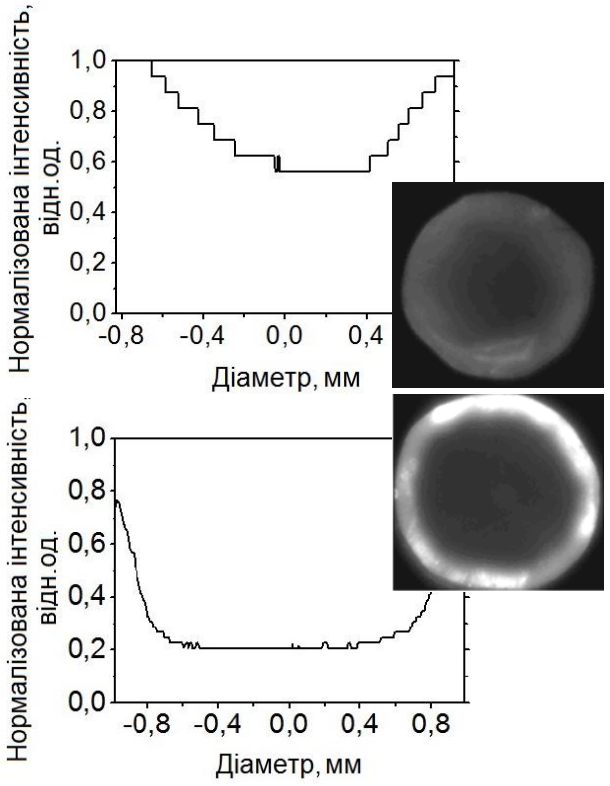
Методи впливу на властивості кристалів



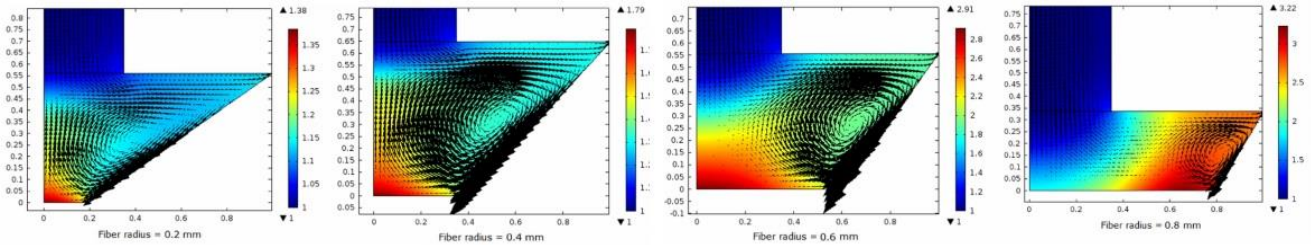
Порівняння між змоделйованою та реальною концентрацією активатора вздовж волокна.



Продольне розподілення Ti^{3+} при різних швидкостях витягування.



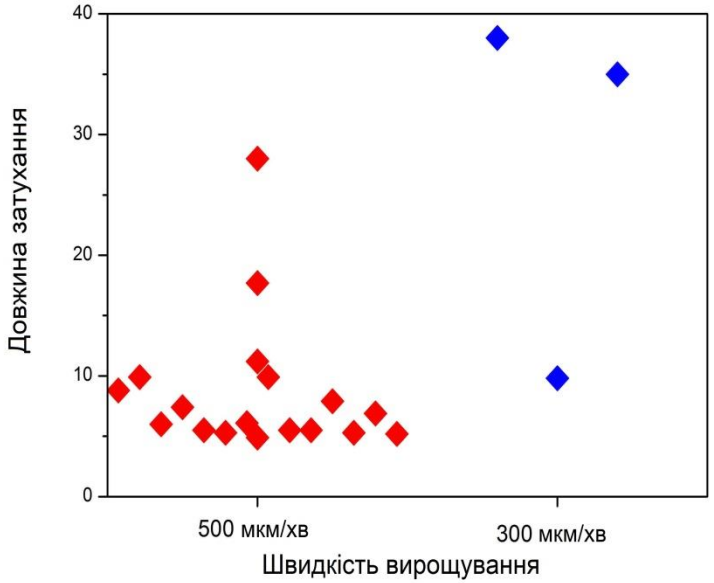
Поперечне розподілення катодолюмінесценсії у гранатах з 300 мкм/хв (верхній) та 500 мкм/хв (нижній).



Приклади конвекції розплаву при моделюванні ростового процесу.

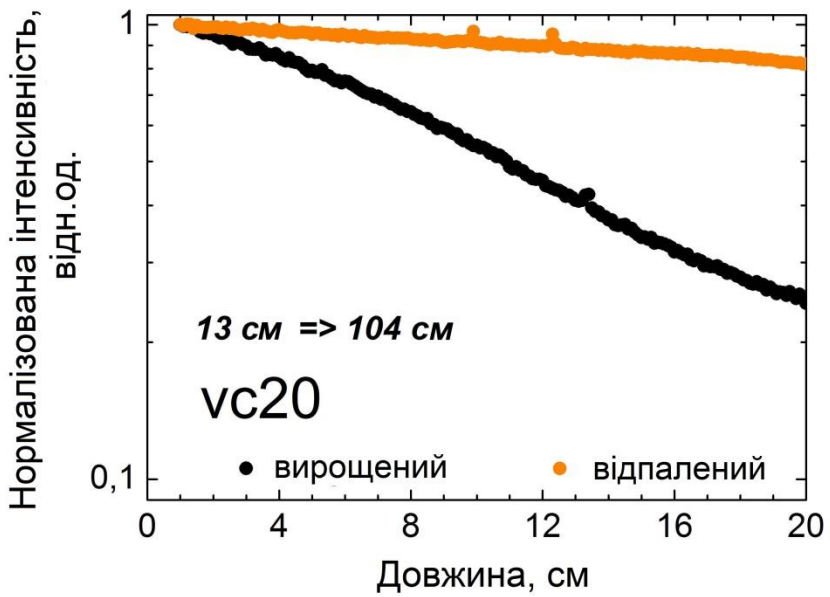
Покращення оптичних властивостей

LuAG



Усереднені результати складають 8,7 см довжини затухання для волокон вирощених зі швидкістю 500 мкм/хв та 27,6 см при 300 мкм/хв

Кристал		LuAG				LuAG:Ce			
Швидкість вирощування, мкм/хв		300		500		300		500	
Орієнтація росту		[100]	[111]	[100]	[111]	[100]	[111]	[100]	[111]
Довжина затухання, см	До	15	21	9,5	29	13	17	13	18
	Після	14	11	7	24	**104**	**50**	**14**	**23**

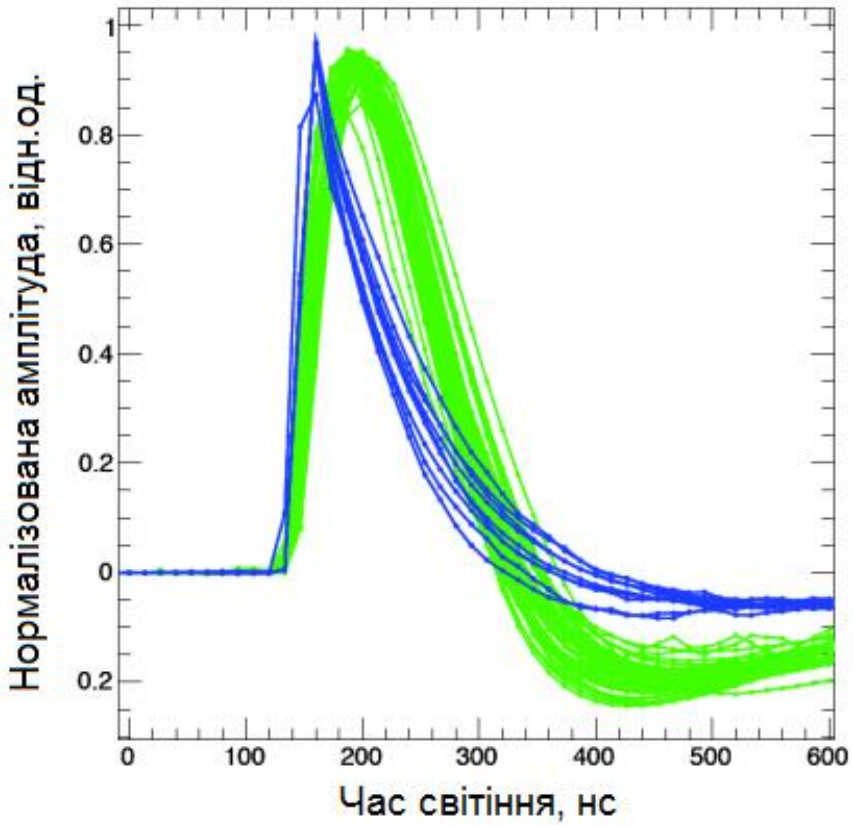


LuAG:Ce

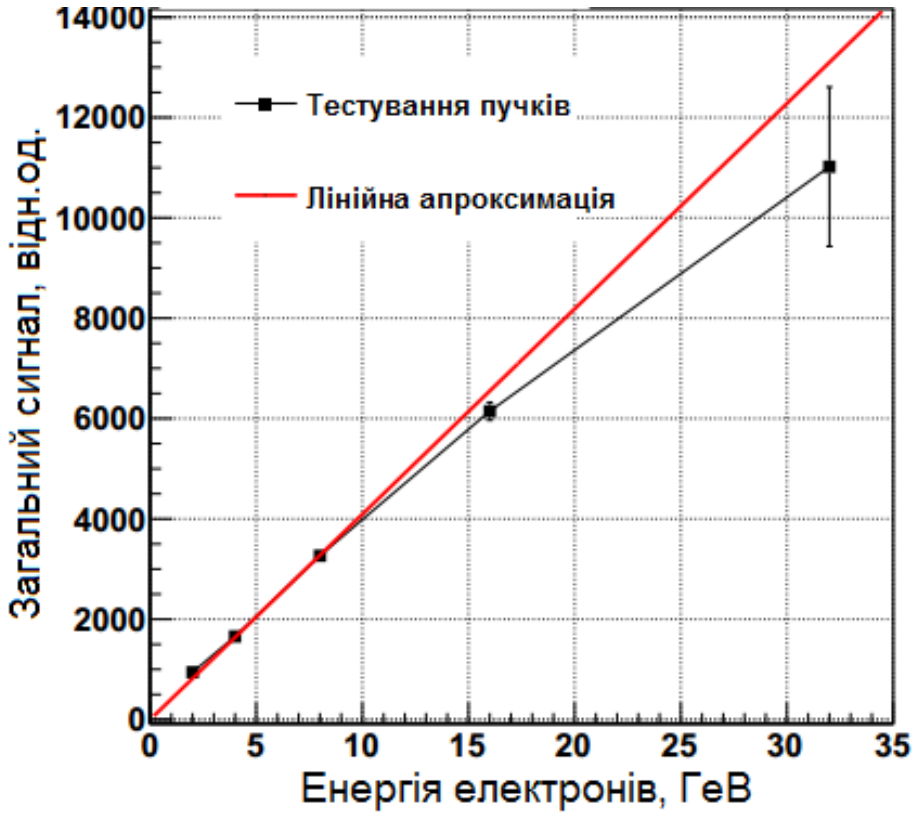
Режим відпалу:
1200°C
У атмосфері кисню
Протягом 12 годин

Ефект відпалу на довжину затухання у волокнах LuAG:Ce при збудженні 475 нм. Довжина затухання вказана.

Результати тестування модулів для ВАК у Фермілаб



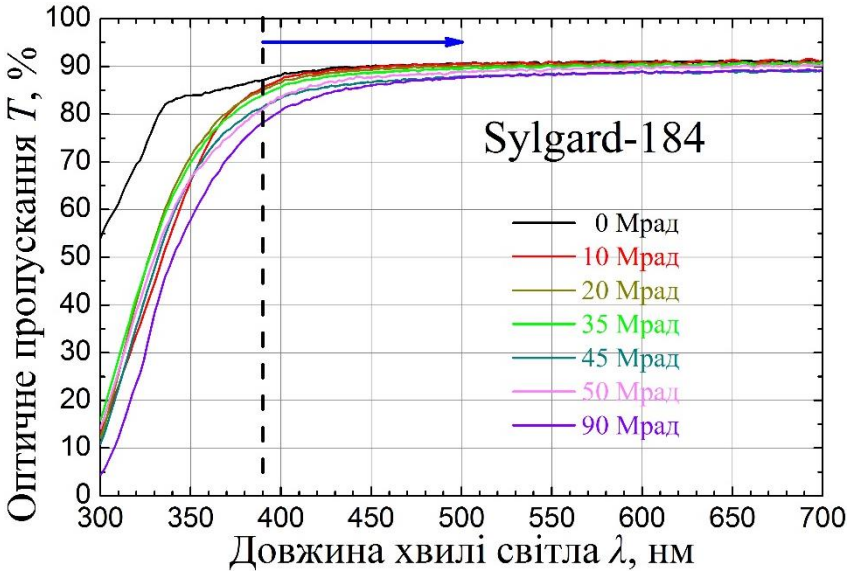
Середні нормалізовані імпульси збудження волокон неактивованого LuAG (синій) та Ce-активованого LuAG (зелений).



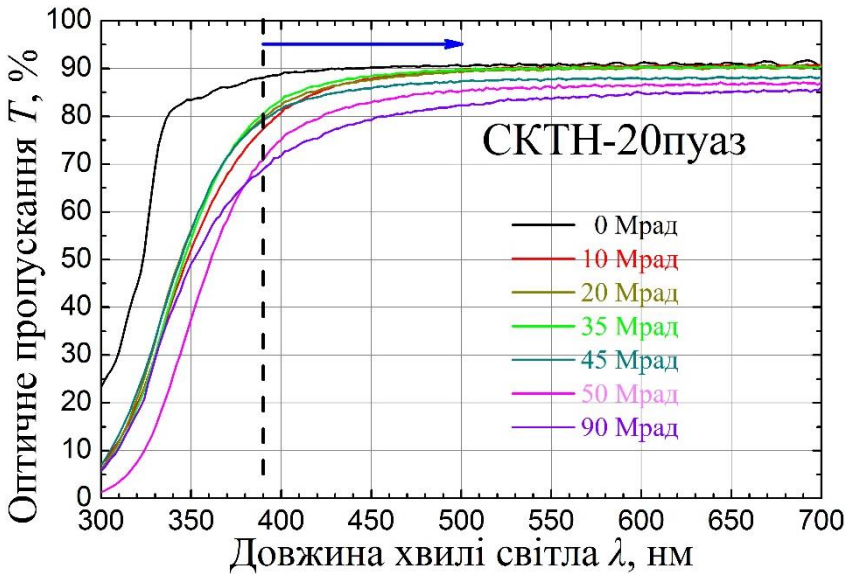
Позиція піка електронів відтворена по сумарному сигналу зі всіх волокон, як функція від енергії пучка. Відхилення від лінійності при високих енергіях пов'язане з поздовжніми витіками ливня.

Вибір та дослідження основи композиційних сцинтиляторів

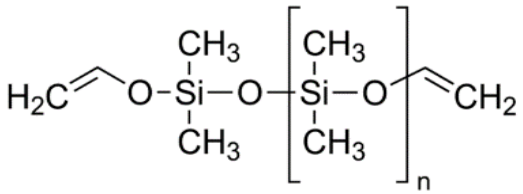
Попередня перевірка радіаційної стійкості деяких діелектричних гель-композицій показала, що їх оптичне пропускання світла (T) після опромінення до доз ~90 Мрад зменшується не більше ніж на 10% (при λ > 390нм)



Оптичне пропускання світла *T* до та після опромінення дозою *D* гель-композиції Sylgard-184



Оптичне пропускання світла *T* до та після опромінення дозою *D* гель-композиції СКТН-20пуаз



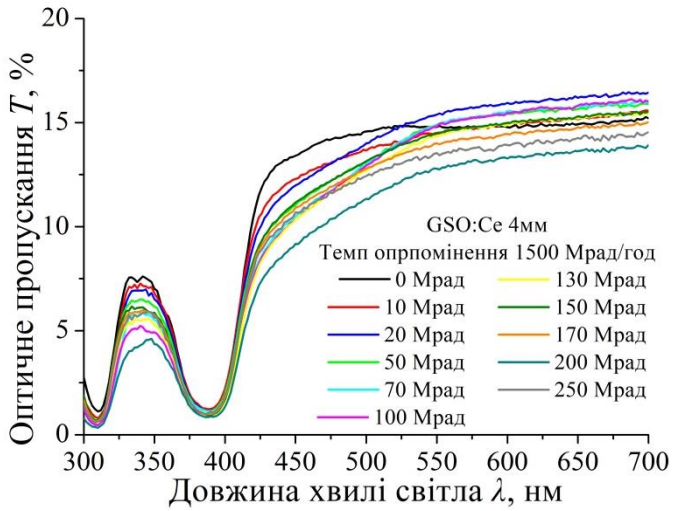
Полідиметилсилоксани

Витримують дозу опромінення *D* > 100 Мрад

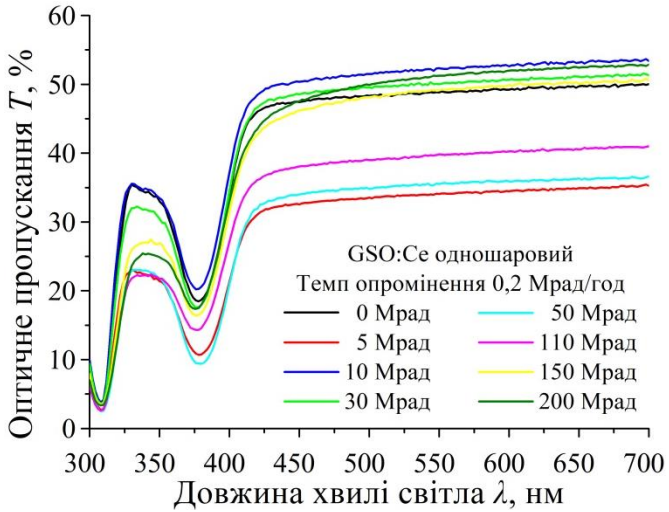
Матеріали на основі полідиметилсилоксанів можуть бути використані для створення радіаційно-стійких світловодів

Дослідження оптичного пропускання світла композиційних сцинтиляторів

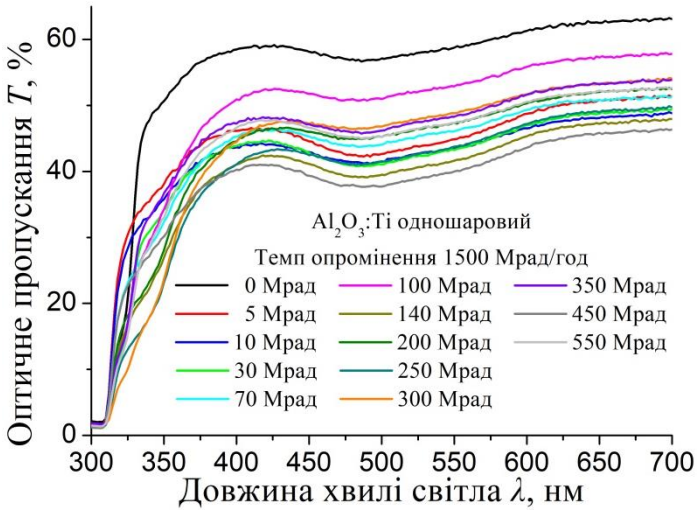
Оптичне пропускання світла (T) після опромінення для композиційних сцинтиляторів із різними гранулами, в області люмінесценції цих гранул, значно не зменшується, тобто вони залишаються достатньо прозорими до власного випромінювання



Коефіцієнт оптичного пропускання *T* як функції довжини хвилі світла *λ* для композиційного сцинтилятору товщиною 4 мм, що містить гранули GSO:Ce до опромінення (*D* = 0) та після опромінення з темпом 1500 Мрад/год.

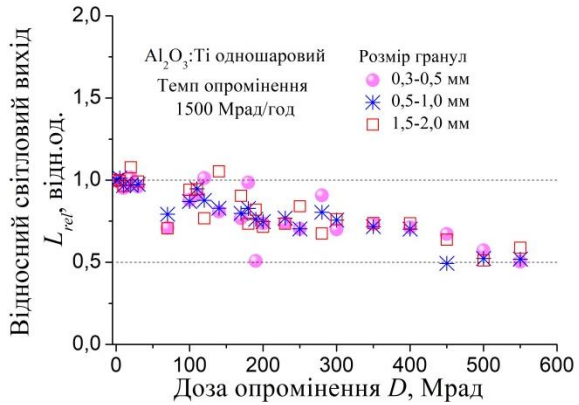


Коефіцієнт оптичного пропускання *T* як функції довжини хвилі світла *λ* для одношарового композиційного сцинтилятору, що містить гранули GSO:Ce до опромінення (*D* = 0) та після опромінення із темпом 0,2 Мрад/год.

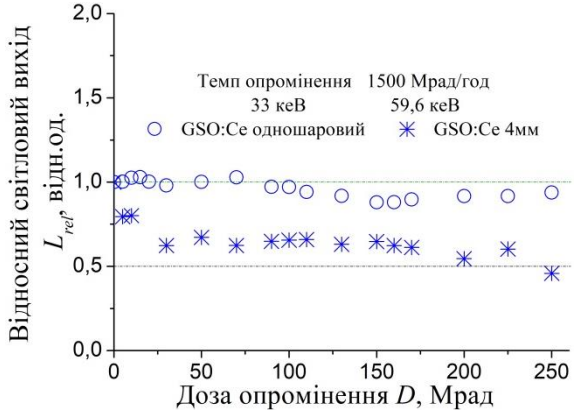


Коефіцієнт оптичного пропускання світла *T* як функції довжини хвилі світла *λ* одношарового композиційного сцинтилятору на основі монокристалічних гранул Al_2O_3:Ti для різних значень доз *D*. Темп опромінення 1500 Мрад/год. Розмір гранул 1,5 – 2,0 мм.

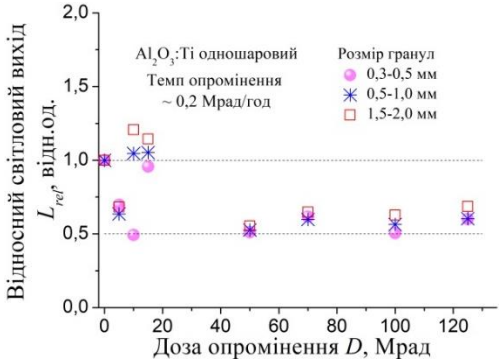
Відносний світловий вихід композиційних сцинтиляторів після серії опромінень



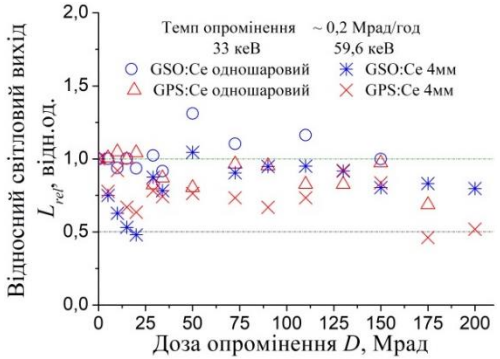
Відносний світловий вихід L_{Rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул Al_2O_3:Ti в залежності від дози *D*. Темп опромінення 1500 Мрад/год



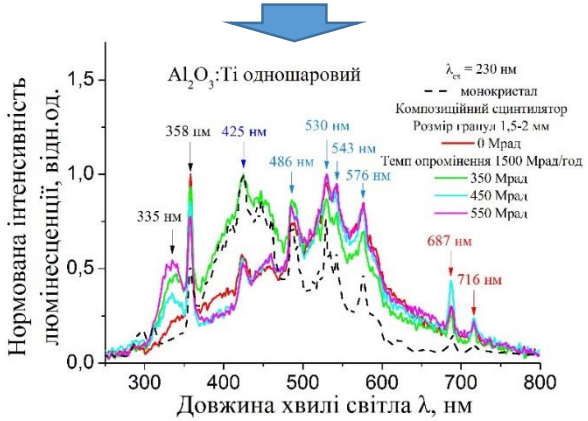
Відносний світловий вихід L_{Rel} для композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO:Ce до і після опромінення (темп опромінення 1500 Мрад/год)



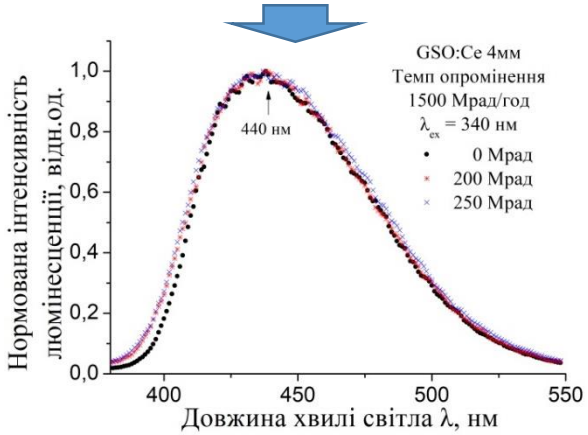
Відносний світловий вихід L_{Rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул Al_2O_3:Ti в залежності від дози *D*. Темп опромінення 0,2 Мрад/год



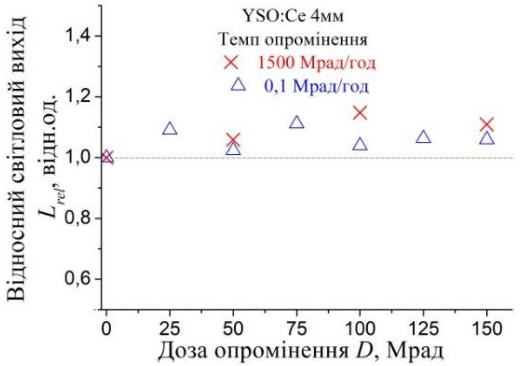
Відносний світловий вихід L_{Rel} для композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO:Ce та GPS:Ce до і після опромінення (темп опромінення 0,2 Мрад/год)

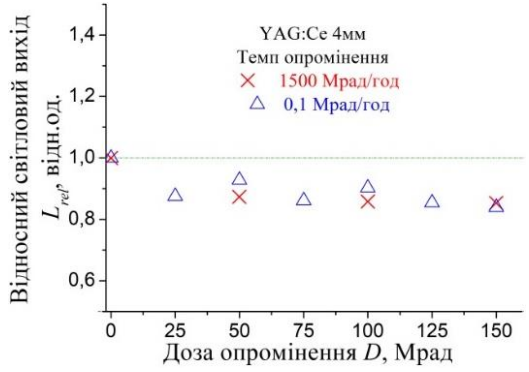


Нормовані спектри фотолюмінесценції неопроміненого монокристалу Al_2O_3:Ti, до та після опромінення композиційних сцинтиляторів, що містять гранули Al_2O_3:Ti. Темп опромінення 1500 Мрад/год.



Нормовані спектри фотолюмінесценції до та після опромінення композиційних сцинтиляторів, що містять гранули GSO:Ce із темпом 1500 Мрад/год





Відносний світловий вихід L_{Rel} для композиційних сцинтиляторів на основі гранул YSO:Ce та YAG:Ce до і після опромінення (темп опромінення 0,1 та 1500 Мрад/год)

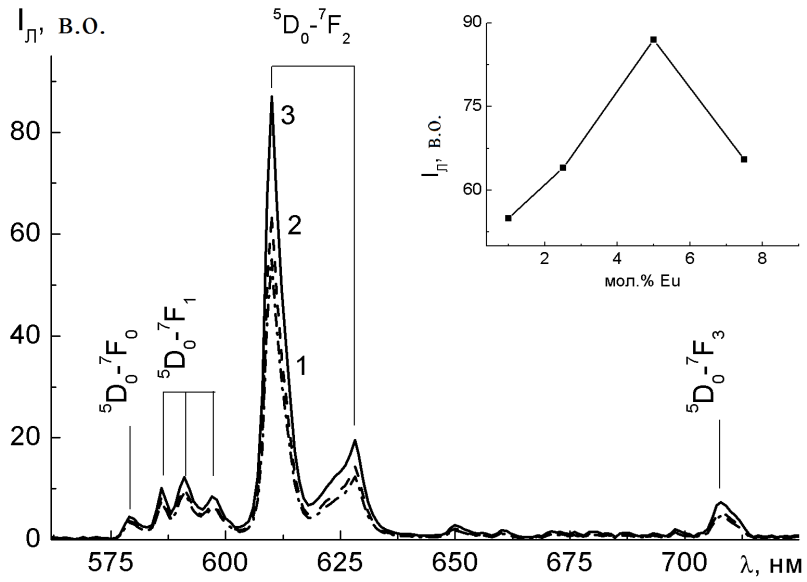
ІСМА
ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Порівняння радіаційної стійкості

Сцинтилятор	Темп опромінення, Мрад/год	Гранична доза, Мрад	Причини втрати радіаційної стійкості
Органічні монокристалічні сцинтилятори	0,2	< 1	$L_{rel} < 0,5$
Пластмасовий сцинтилятор SCSN-81	0,2	~ 10-15	$L_{rel} < 0,5$
Сцинтилятори на основі полісилоксанів	Не відомий	~ 30	$L_{rel} < 0,5$
Композиційні сцинтилятори на основі гранул Al_2O_3:Ti	0,2	~ 125	Механічне саморуйнування
	1500	~ 550	
Композиційні сцинтилятори на основі гранул GSO:Ce либо GPS:Ce	0,2	~ 200	При D = 200 Мрад все ще спостерігається стійка робота
	1500	~ 250	
Композиційні сцинтилятори на основі гранул YSO:Ce либо YAG:Ce	1500	> 150	При D = 150 Мрад все ще спостерігається стійка робота
	0,2		

Рожевим фоном позначені результати досліджень сцинтиляторів відомих до нашого циклу робіт, а зеленим - ті результати досліджень сцинтиляторів, що отримані нам у даному в циклі робіт.

Спектри катодолюмінесценції тонких плівок Y_2O_3:Eu



При концентрації активатора

- 1 мол.% (1);
- 2,5 мол. % (2);
- 5 мол. % (3).

Параметри імпульсів електронного опромінення:

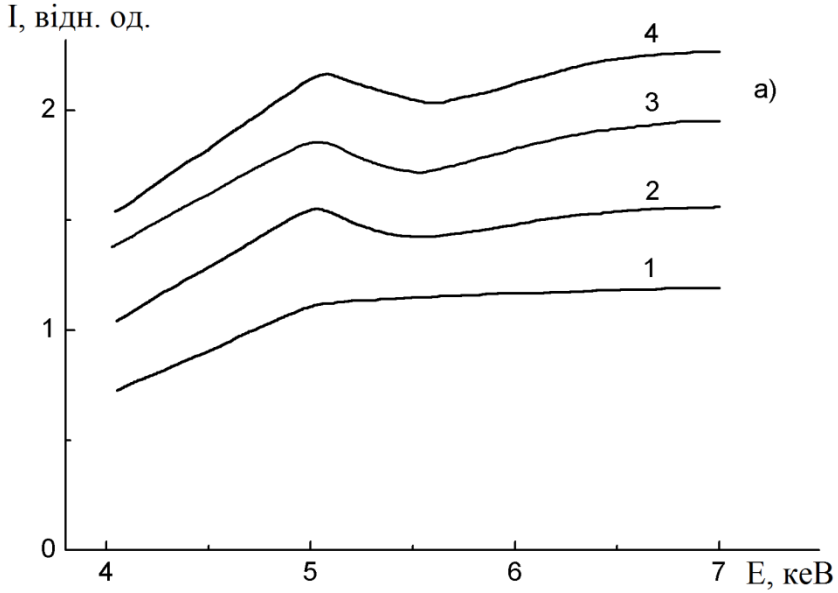
- густина струму електронного променя $j=5\times10^{-2}$ А/м^2;
- тривалість імпульсів 5×10^{-4} с;
- пауза між імпульсами 0,1 с;
- енергія збуджуючих електронів 5 кеВ.

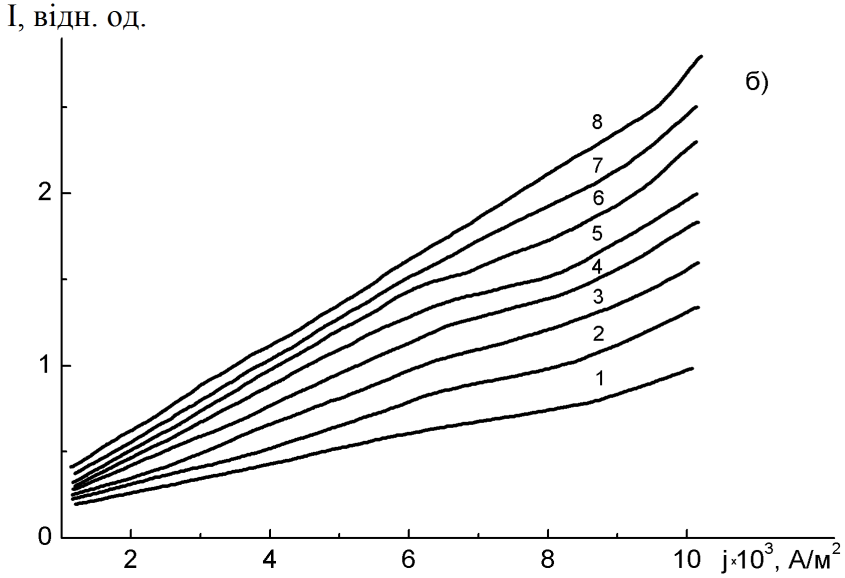
Шорсткість поверхні плівок, середні розміри зерен, площі кристалітів і "асиметричне співвідношення" I_{612}/I_{596} в тонких плівках Y_2O_3:Eu

Концентрація активатора Eu^{3+}, мол. %	Метод одержання	Шорсткість поверхні, нм	Середній розмір зерна, нм	Середня площа кристалітів, нм^2	"Асиметричне співвідношення" I_{612}/I_{596}
1,0	Дискретне випарову-вання	5,65	15,68	242	
1,0	ВЧ-розпилення	5,31	15,86	307	8,56
2,5	ВЧ-розпилення	17,62	43,14	8027	9,25
5,0	ВЧ-розпилення	81,33	352,94	111157	10,24
7,5	ВЧ-розпилення				11,37

- На вставці - залежність інтенсивності $^5D_0$ – $^7F_2$ переходу в спектрах КЛ тонких плівок Y_2O_3:Eu від концентрації активатора.

Залежність інтенсивності катодолюмінесценції тонких плівок Y_2O_3:Eu

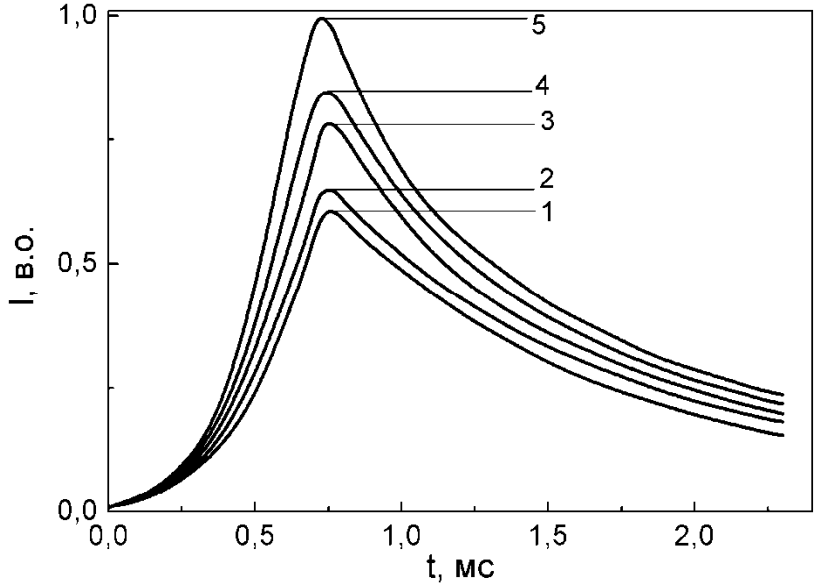




від енергії збуджуючих електронів (а)
від густини струму електронного збудження (б).

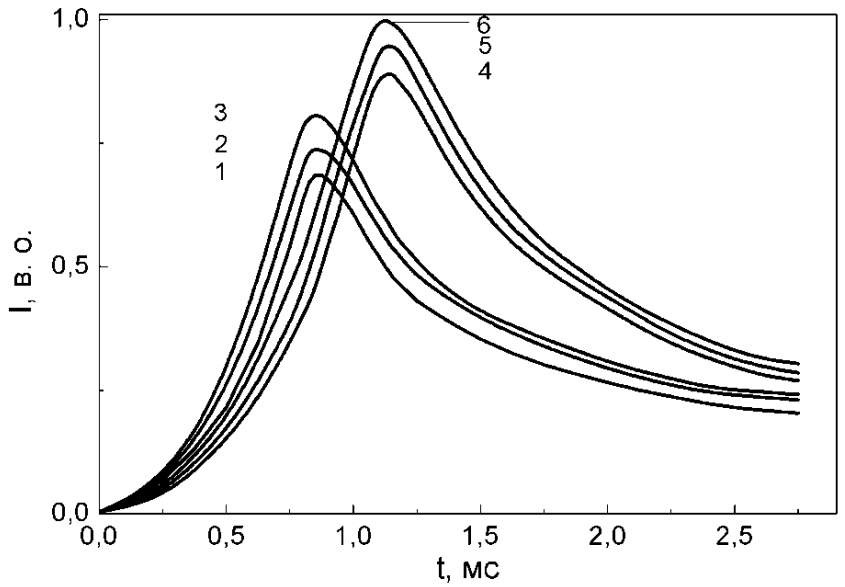
Концентрація активатора 2,5 % (а) і 5 % (б), атмосфера напилення Ar (100%). Параметри імпульсів електронного збудження:
а) густина струму електронного променя 10^{-2} А/м^2, тривалість імпульсів збудження 4×10^{-4} с (1), 6×10^{-4} с (2), 8×10^{-4} с (3), 10^{-3} с (4);
б) енергія збуджуючих електронів 2.5 кеВ, тривалість імпульсів 3×10^{-4} с (1), 4×10^{-4} с (2), 5×10^{-4} с (3), 6×10^{-4} с (4), 7×10^{-4} с (5), 8×10^{-4} с (6), 9×10^{-4} с (7), 10^{-3} с (8). Пауза між імпульсами 0,1 с,

Залежність кінетики розгорання і загасання катодолюмінесценції



від енергії збудження та технологічних умов одержання тонких плівок Y_2O_3:Eu.

Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів 5×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0,1 с; густина струму електронного пучка $j=1\times10^{-2}$ А/м^2. Концентрація активатора 2,5 %, атмосфера напилення Ar (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5,5 кеВ (1), 6,0 кеВ (2). Концентрація активатора 5 %, атмосфера напилення O_2 (100 %), енергія бомбардуючи електронів 4,0 кеВ (3), 5,5 кеВ (4), 7,0 кеВ (5).



від енергії збудження та технологічних умов одержання тонких плівок Y_2O_3:Eu.

Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів 9×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0,1 с; густина струму електронного пучка $j=1\times10^{-2}$ А/м^2. Концентрація активатора 2,5 %, атмосфера напилення Ar (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5,0 кеВ (1) 6,0 кеВ (2), 6,5 кеВ (3). Концентрація активатора 5 %, атмосфера напилення O_2 (100 %), енергія бомбардуючи електронів 5,0 кеВ (4), 6,0 кеВ (5), 6,5 кеВ (6).

Залежність постійної часу загасання катодолюмінесценції

Залежність постійної часу загасання катодолюмінесценції в тонких плівках Y_2O_3:Eu для свічення 612 нм від часу збудження та попереднього опромінення (Густина струму збудження 10^{-2} А/м^2, напруга 4,5 кеВ)

Атмосфера напилення плівки, опромінення	Концентрація активатора, мол %	Час збудження $t_{зб}\times10^{-4}$, с	$\tau\times10^{-3}$, с
Аргон 100 %, не опромінена	2,5 2,5 2,5	4 6 9	3,7 2,2 2,2
Аргон 100 %, опромінена	2,5 2,5 2,5	4 6 9	4,1 3,2 3,0
Кисень100 %, не опромінена	5,0 5,0 5,0	4 6 9	2,0 1,9 1,8
Кисень100 %, опромінена	5,0 5,0 5,0	4 6 9	4,0 4,0 3,3

Основні результати та висновки

1) Вперше отримано монокристалічні волокна LGSO:Ce, LuAG, LuAG:Ce, YAG:Ce, Al_2O_3:Ti, об'ємні монокристали $(Lu_{1-x}Y_x)_3Al_5O_{12}$:Ce та $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce, розроблено радіаційно-стійкі композиційні сцинтилятори на основі монокристалічних гранул GSO:Ce, GPS:Ce, YSO:Ce, YAG:Ce, Al_2O_3:Ti, та досліджені їх оптичні і сцинтиляційні параметри. Вперше отримано рівномірні тонкі плівки Y_2O_3:Eu методом високочастотного напилення та досліджені їх характеристики.

2) Вперше продемонстрована можливість виробництва волокон LuAG, LuAG:Ce та YAG:Ce довжиною більше ніж 22 см з довжиною затухання (до 1 метра) у матеріалі LuAG:Ce. Розробка нових матеріалів при заміщені досконало ізоморфних іонів матричних компонентів $(Lu_{1-x}Y_x)_3Al_5O_{12}$:Ce та $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:Ce дає можливість пошуку подальшого заміщення LuAG з меншою собівартістю. Волокна LuAG та LuAG:Ce з параметром довжини затухання більшим за 22 см підходять для кристалічних детекторів Черенковського та сцинтиляційного світла у калориметрах подвійного зчитування у HL-LHC. Вирощені монокристалічні волокна LGSO:Ce з покращеним світловим виходом, та заниженим рівнем післясвітіння при 1 ат. % концентрації Ce.

3) Вперше експериментально доведено, що розроблені композиційні сцинтилятори на основі оксидних монокристалічних гранул GSO:Ce, GPS:Ce, YSO:Ce, YAG:Ce та Al_2O_3:Ti витримують дозові навантаження, які перевищують 125 Мрад (а в окремих випадках досягають значення в 550 Мрад), що повністю відповідають сучасним вимогам радіаційної стійкості в експериментах із фізики високих енергій. Проведені сцинтиляційні та спектрально-люмінесцентні дослідження демонструють, що після опромінення спостерігається зменшення відносного світлового виходу із стохастичними коливанням. Це пов'язано не лише із незворотнім руйнуванням сцинтиляційних центрів, а із руйнуванням центрів гасіння (GSO:Ce, GPS:Ce, YSO:Ce, YAG:Ce), або утворенням нових центрів люмінесценції (Al_2O_3:Ti).

4) Вперше встановлено, що при ВЧ напиленні тонких плівок Y_2O_3:Eu збільшення концентрації активатора в межах 1,0–5,0 мол.% приводить до збільшення розмірів кристалітів, які формують плівку від 16 до 353 нм, відповідно. Встановлено, що максимальний вихід КЛ у тонких плівках Y_2O_3:Eu, нанесених у атмосфері і аргону, і кисню, спостерігається при концентрації активатора 5 мол.%. Проведення аналізу кінетики загасання люмінесценції дозволило показати вплив структурних неоднорідностей плівок на механізм передачі енергії поглинених електронів до іонів активатора. Доведено, що приповерхневі шари є структурно неоднорідними. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що отримані плівки Y_2O_3:Eu мають кращу морфологію частинок ніж промислово використовувані люмінофори даного складу мікронної дисперсності, що забезпечує гладке і рівномірне покриття екранів та суттєво кращу роздільну здатність.

5) Нові функціональні матеріали, що розроблені та досліджені при виконанні циклу робіт, закладають необхідне підґрунтя для конструювання детектуючих приладів нового покоління. Експериментально доведено, що застосування оксидних сцинтиляційних матеріалів, що активовані тривалентними елементами, у приладобудуванні відповідають більшості вимог завдяки покращеним експлуатаційним характеристикам. Зокрема, надвисока радіаційна стійкість (фізика високих енергій), поліпшена просторова рівномірність реєстрації катодолюмінесценції (нанорозмірні екрани), надчутливість сцинтиляційних матеріалів (радіоекологія), тощо.

Публікації

ЗАГАЛЬНА КІЛЬКІСТЬ ПУБЛІКАЦІЙ СКЛАДАЄ

73 НАУКОВІ ПРАЦІ,

З НИХ:

2 ПАТЕНТИ УКРАЇНИ НА ВИНАХІД, 29 СТАТТЕЙ (26 СТАТТЕЙ ОПУБЛІКОВАНО В МІЖНАРОДНИХ ЖУРНАЛАХ БАЗИ SCOPUS), 42 МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЙ.

ЗГІДНО БАЗИ SCOPUS, ЗАГАЛЬНА КІЛЬКІСТЬ ПОСИЛАНЬ НА ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ – 166, h - ІНДЕКС – 6.

ЦИКЛ НАУКОВИХ ПРАЦЬ **«Новітні сцинтиляційні матеріали на основі оксидних сполук, що активовані тривалентними елементами»** НА ПРЕМІЮ ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ ПОДАЄТЬСЯ ВПЕРШЕ.