

Тенденции разработок смешанных кристаллов неорганических сцинтилляторов

Олег Сидлецкий

sidletskiy@isma.kharkov.ua

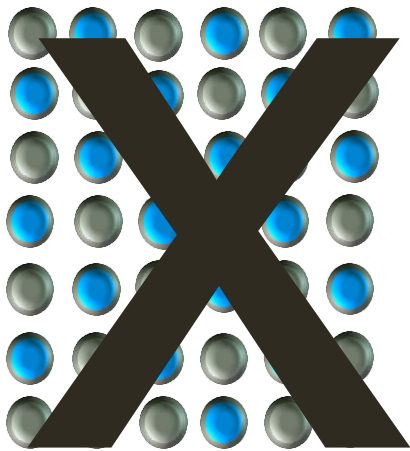
Институт сцинтилляционных материалов
НАН Украины,
Отдел технологии выращивания
монокристаллов



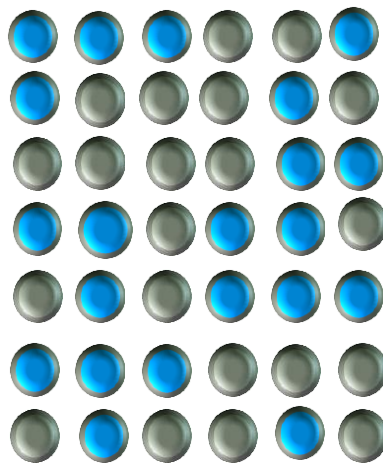
Содержание

- ❑ **Введение. Мотивация работы.**
- ❑ Примеры поведения светового выхода в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов
- ❑ Известные гипотезы о механизмах улучшения светового выхода в смешанных кристаллах
- ❑ Корреляция между световым выходом в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов и некоторыми физическими параметрами их компонентов;
- ❑ Итоги и выводы.

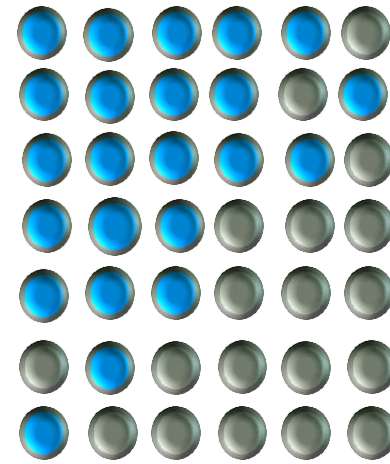
Что имеется ввиду под «смешанным кристаллом»



Сверхрешетка



хаотичное
распределение



формирование
доменов

Мотивация.

Световой выход (СВ) в бинарных смешанных сцинтилляторах

- В последние годы разработан ряд новых сцинтилляторов с улучшенным высоким световым выходом:

- BaBrI:Eu²⁺ 112000 phot/MeV,
- BaBrCl:Eu²⁺ 52000 phot/MeV,
- BaClI:Eu²⁺ 54000 phot/MeV,
- BaFI:Eu²⁺ 55000 phot/MeV.
- (Lu_xGd_{1-x})₃(Al_yGa_{1-x})₅O₁₂:Ce³⁺ - 56000 phot/MeV
- Lu_{2x}Gd_{2-2x}SiO₅:Ce³⁺ – 34000 phot/MeV
-

[scintillator.lbl.gov]

[N. Cherepy, , Proc. SPIE, 7079 (2008) 707917]

[K. Kamada, Cryst. Growth Des. 11 (2011), 4484]

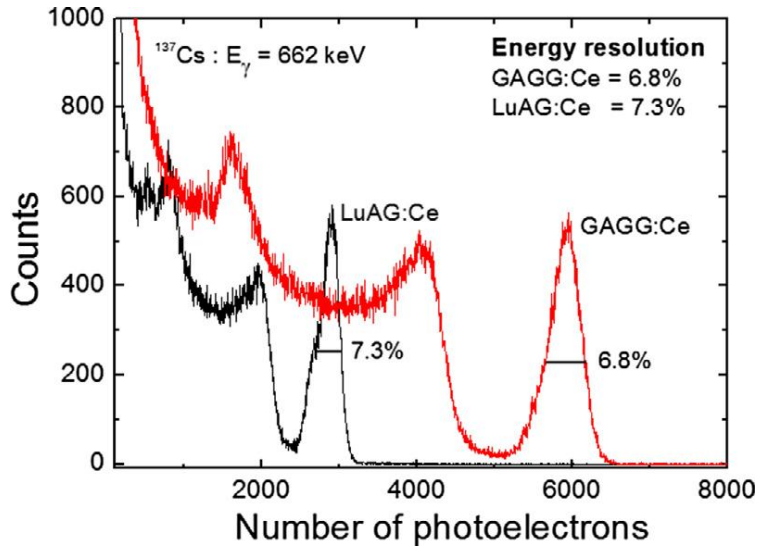
[O.Sidletskiy, *Crys Growth & Des*, 12 (2012), 441]

[E. D. Bourret-Courchesne, J. Cryst. Growth, 2012, 352, 78]

Ce:Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂

Yoshikawa Lab&Furukawa

56000 фот/МэВ

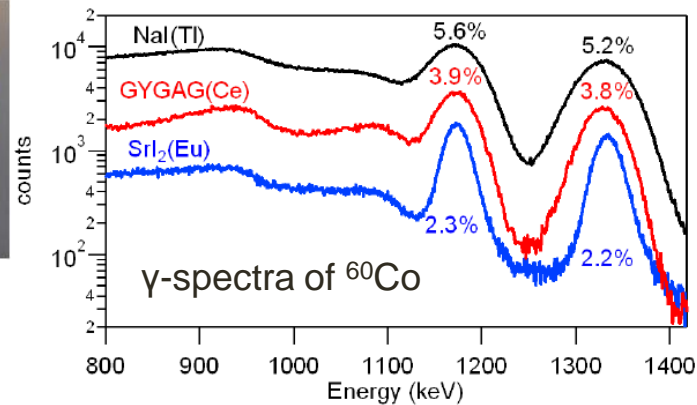
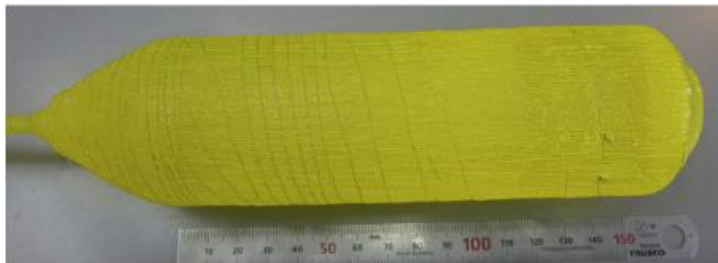


ИСМА



Ливерморская лаборатория

R=4.5 % на 662 кэВ!



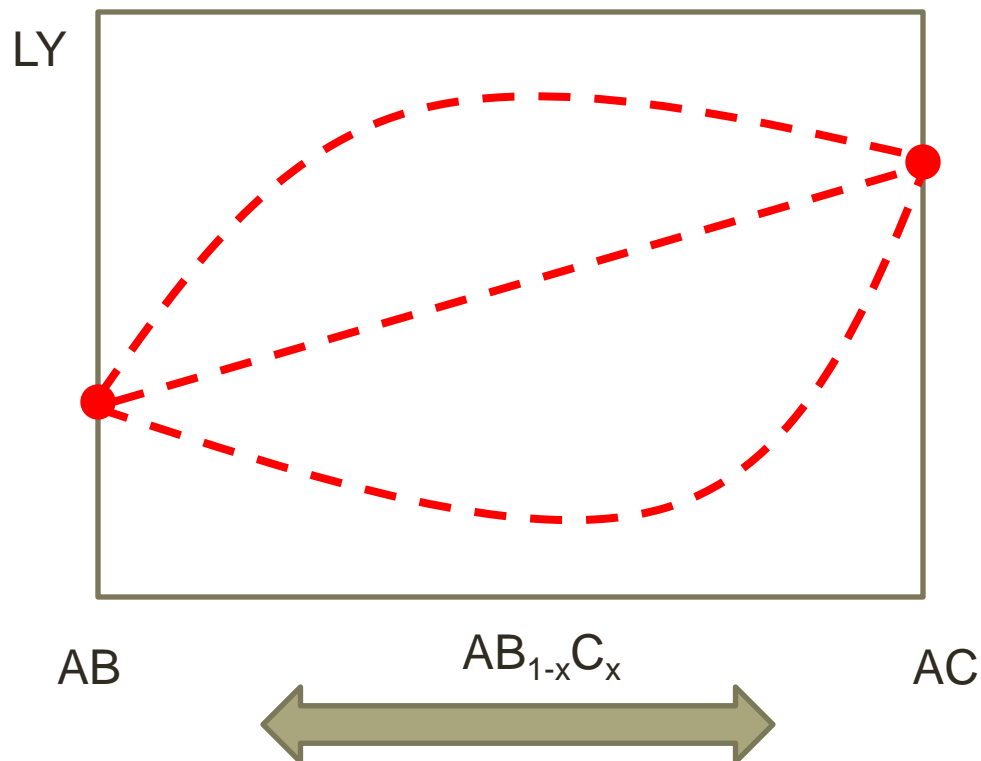
Vol = 2.3 in³

Содержание

- Введение. Мотивация работы.
- **Примеры поведения светового выхода в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов**
- Известные гипотезы о механизмах улучшения светового выхода в смешанных кристаллах;
- Корреляция между световым выходом в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов и некоторыми физическими параметрами их компонентов;
- Итоги и выводы.

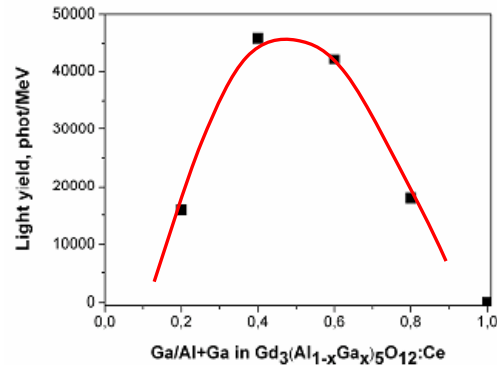
Возможно ли предсказать световой выход в бинарном смешанном сцинтилляторе на основе физических параметров его составляющих?

Поведение светового выхода в сцинтилляторе $AB_{1-x}C_x$

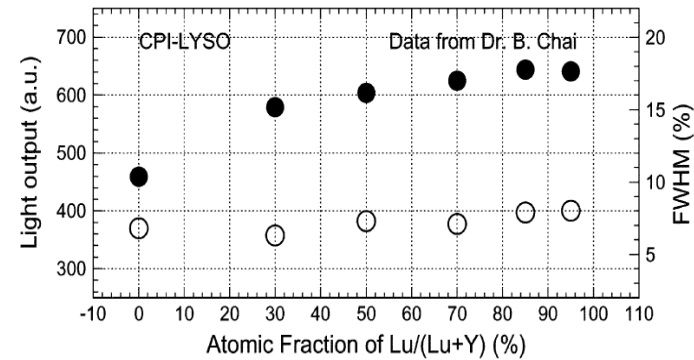


Экспериментальные данные о поведении СВ

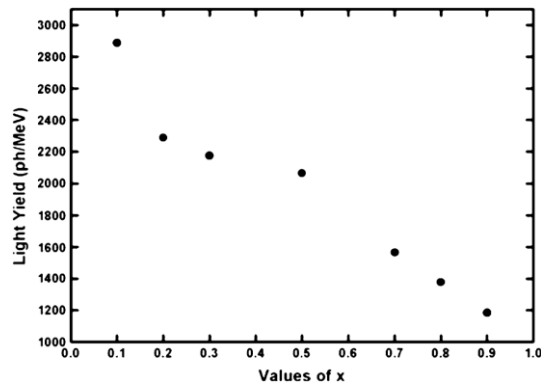
$Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ (GAGG:Ce)



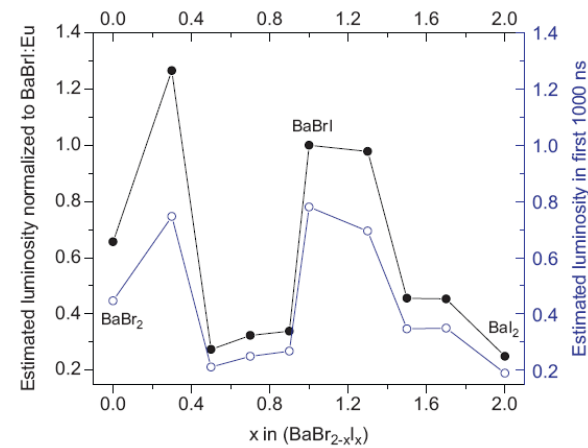
$Lu_{2x}Y_{2-2x}SiO_5:Ce$ (LYSO)



$Bi_4Ge_{3-3x}Si_{3x}O_{12}$ (BGSO)



$BaBr_{2-x}I_x$



- A. Gektin, A. Belsky, A. Vasil'ev, IEEE Trans. Nucl. Sci. **61**, 262 (2014)
 [E. D. Bourret-Courchesne, J. Cryst. Growth, 2012, 352, 78]
 J. Hua et al. IEEE Trans Nucl. Sci. **61**, 323 (2014).
 J. Chen et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., **52**, 2005) 3133

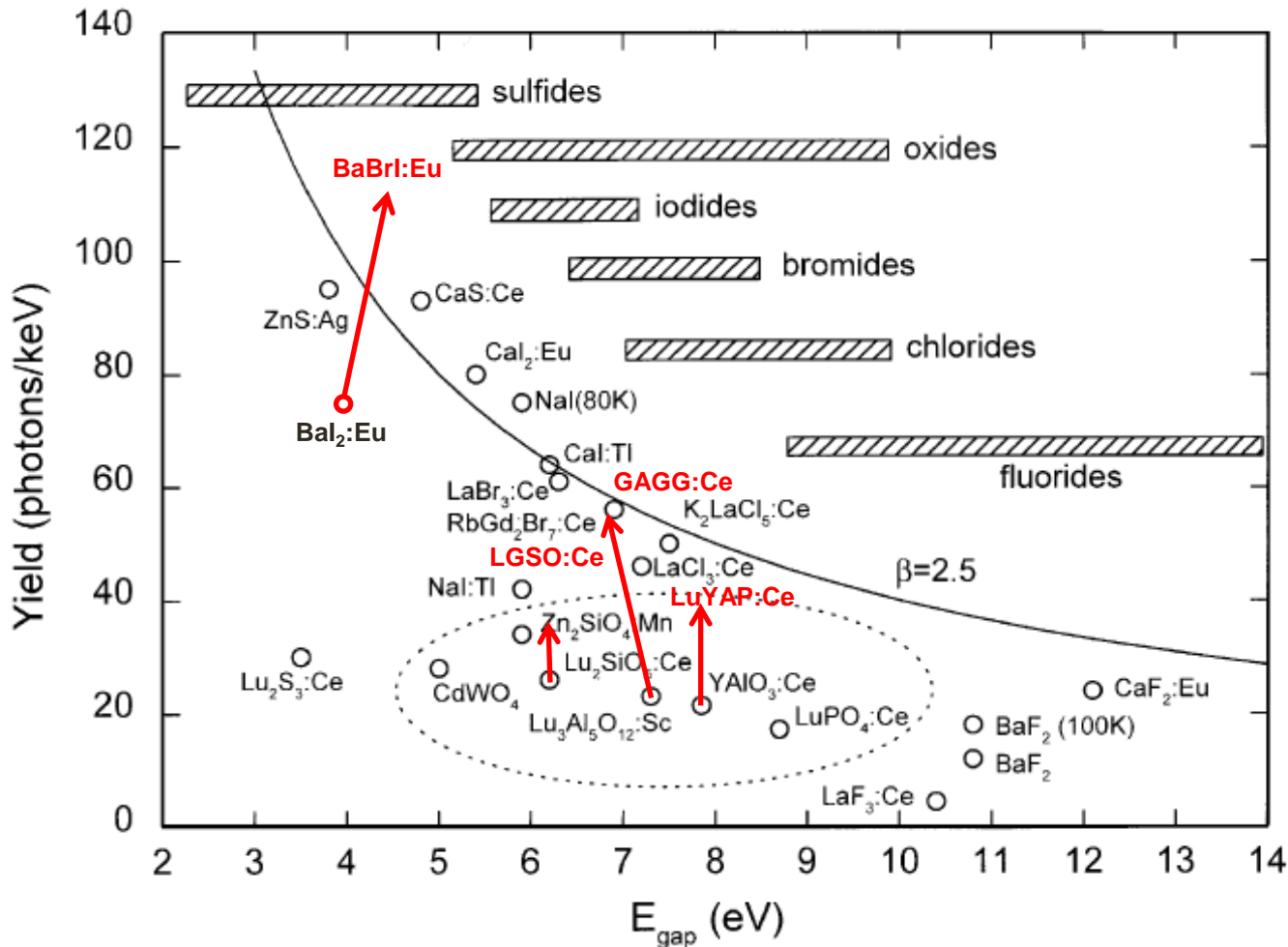
- ❑ Линейное (аддитивное) поведение светового выхода в зависимости от соотношения компонентов в твердом растворе является не правилом, а исключением.

Почему?

Содержание

- Введение. Мотивация работы.
- Примеры поведения светового выхода в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов
- **Известные гипотезы о механизмах улучшения светового выхода в смешанных кристаллах**
- Корреляция между световым выходом в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов и некоторыми физическими параметрами их компонентов;
- Итоги и выводы.

Фундаментальные ограничения светового выхода



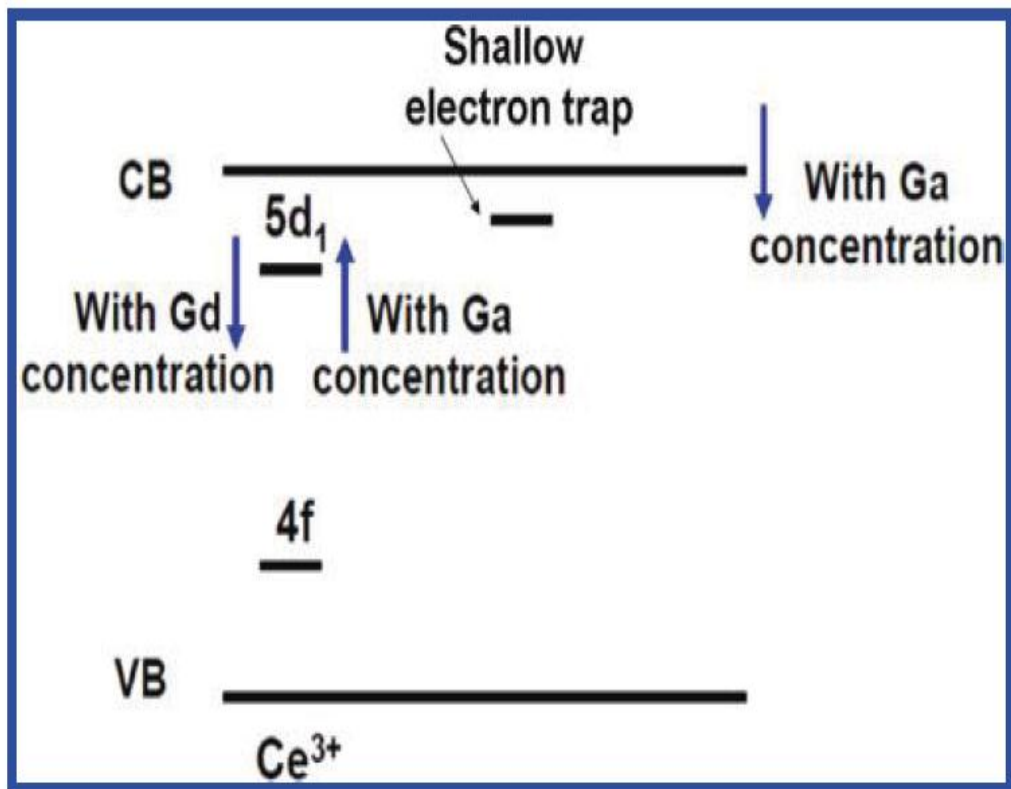
[P. Dorenbos / NIM A 486 (2002) 208–213]

Scintillation Light Yield

$$N_{\text{ph}} = S Q E_{\gamma} / E_{\text{e-h}} = S Q E_{\gamma} / 2.5 E_{\text{g}}$$

(I) Инженерия энергетической структуры в редкоземельных гранатах $\text{Lu}_y\text{Gd}_{1-y}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

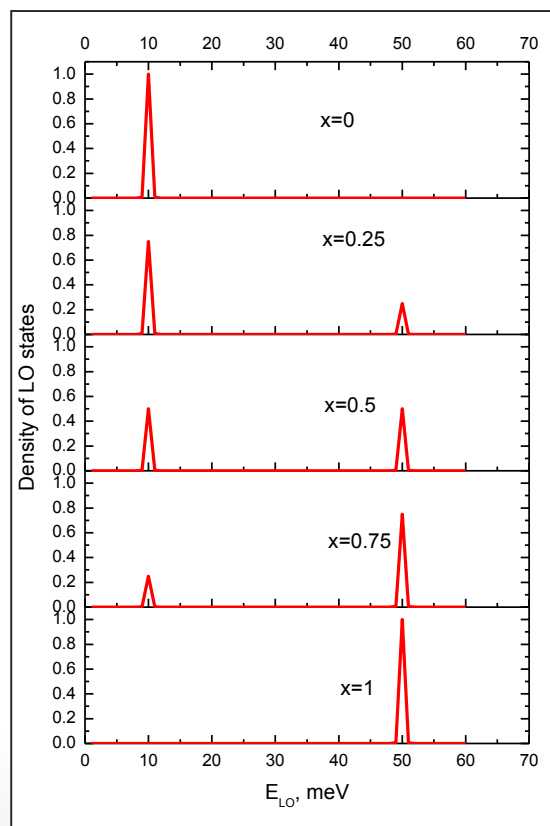
(M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, 2011)



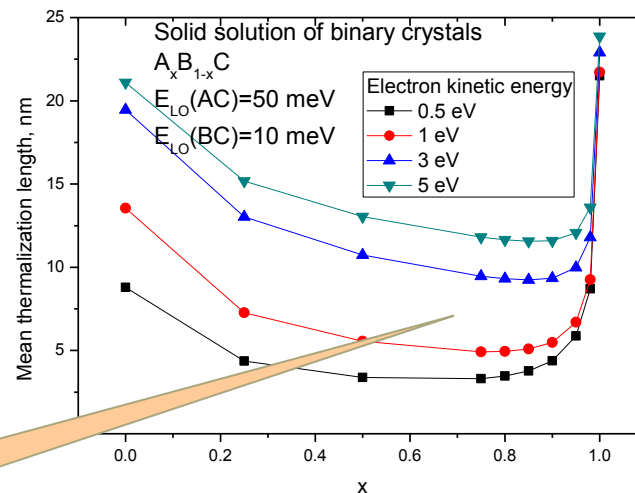
(II) Электрон-фононное взаимодействие (А. Гектин, А. Бельский, А. Васильев, 2013)

Mixed – $A_xB_{1-x}C$ model crystal

Density of optical phonon states

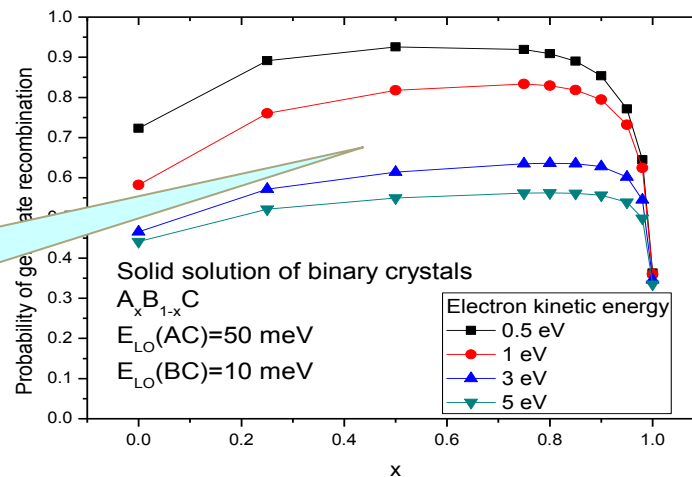


Mean thermalization length vs X concentration



Thermalization length decrease

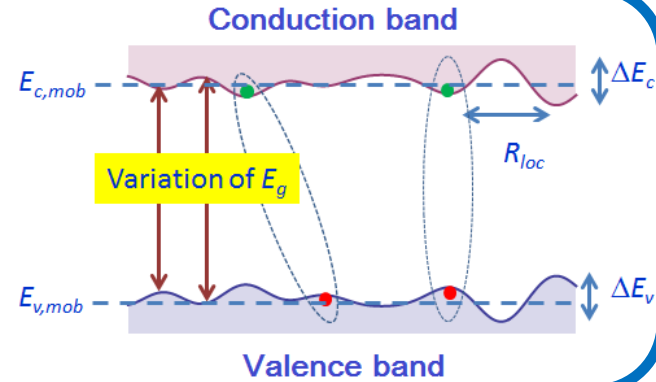
Probability of geminate recombination



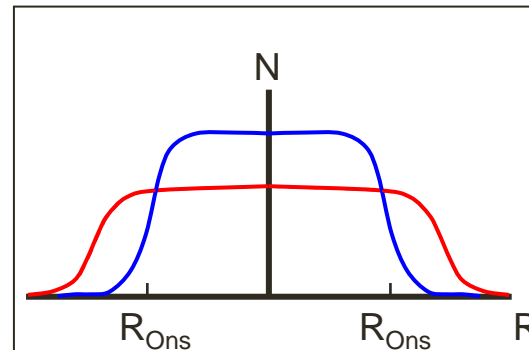
Recombination probability increase

(III) Пространственные неоднородности в смешанном кристалле (А. Бельский, 2001, 2013)

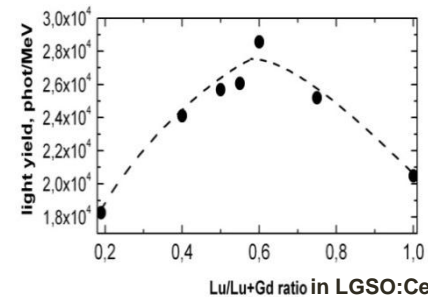
I. Модуляция электронной структуры при замещении атомов. Формирование потенциальных барьеров ограничивающих длину диффузии электронов и дырок



Концентрация e-h пар внутри сферы Ознагера, и минимизация вероятности стохастической рекомбинации



Повышение СВ



Содержание

- Введение. Мотивация работы.
- Примеры поведения светового выхода в скинтилляторах на основе смешанных кристаллов
- Известные гипотезы о механизмах улучшения светового выхода в смешанных кристаллах;
- **Корреляция между световым выходом в скинтилляторах на основе смешанных кристаллов и некоторыми физическими параметрами их компонентов;**
- Итоги и выводы.

Для выяснения вклада данных факторов проанализировано поведение светового выхода в 15 системах в зависимости от:

- Соотношения атомных весов замещаемых атомов;
- Соотношения ионных радиусов замещаемых атомов;
- Разницы ширин запрещенной зоны между компонентами смешанного кристалла;
- Разницы температур плавления между компонентами смешанного кристалла.

	m_a/m_b	Delta E_g	Delta T_m	R_a/R_b
Инженерия энергетической структуры	-	+	-	-
Электрон-фононное взаимодействие	+	-	-	+
Пространственная неоднородность	-	+	-	+
Минимизация кол-ва дефектов	-	-	+	+

Как количественно оценить улучшение СВ?

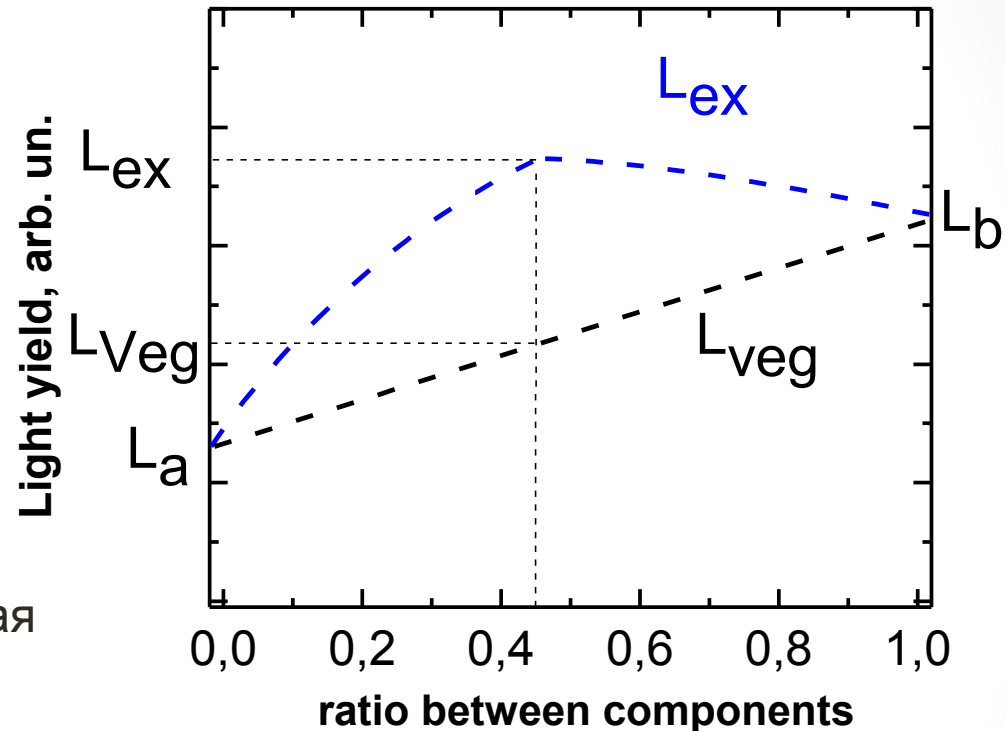
$$(L_{ex}/L_{veg})_{max}$$

3-н Вегарда

$$L_{veg} = C_a L_a + C_b L_b$$

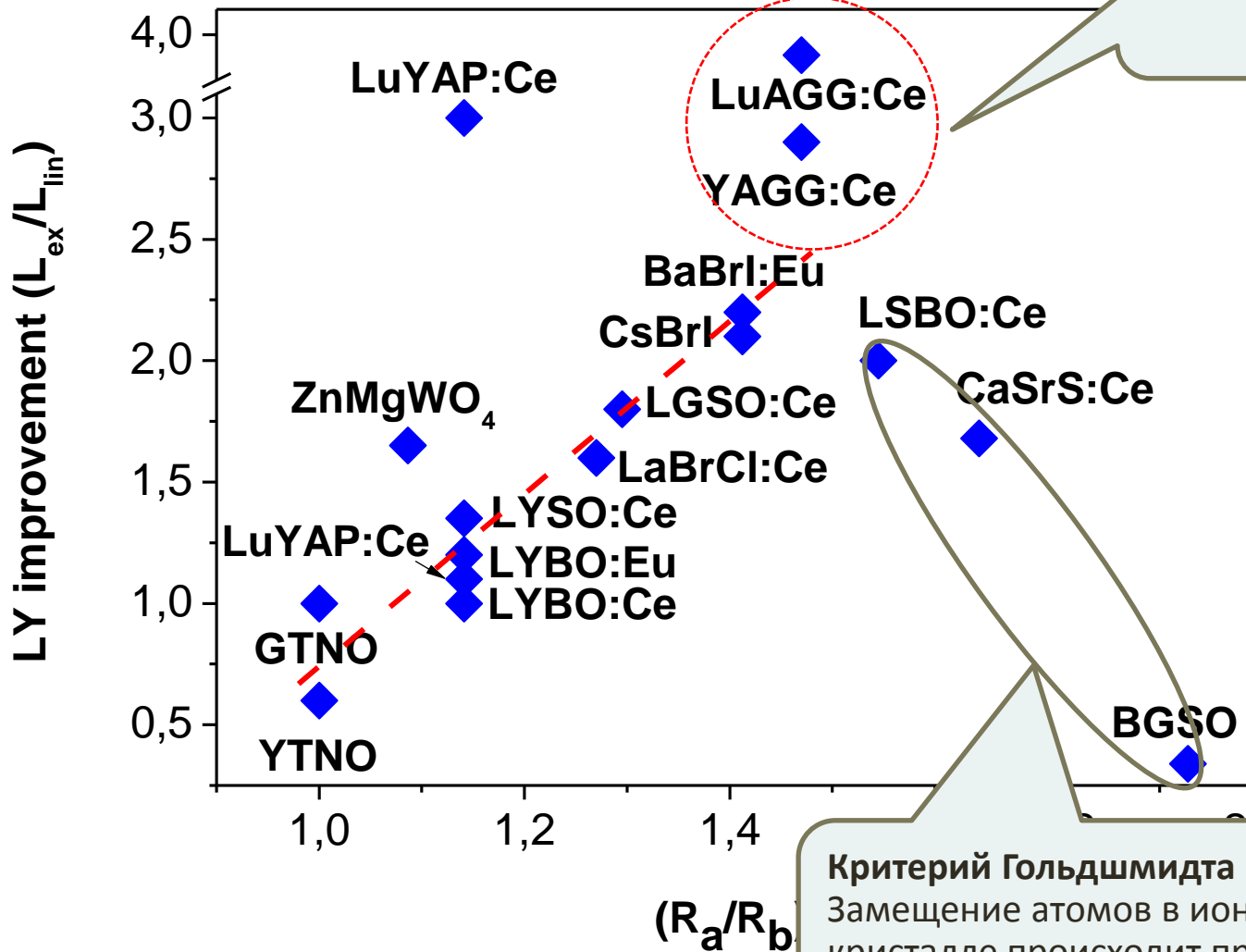
C_a , C_b – мольные
концентрации
компонентов

L_{ex} – экспериментальная
зависимость



- Непрерывный ряд твердых растворов во всем или в большинстве концентрационного интервала от $x = 0$ до $x = 1$,
- Концентрация активатора (если он есть) постоянна.

Повышение СВ – разница объемов, занимаемых замещаемыми атомами



Наибольший ΔE_g

Критерий Гольдшмидта
Замещение атомов в ионном кристалле происходит при разнице их ионных радиусов не более 15 %.

- ❑ Систематизированы доступные экспериментальные данные по 15 системам;
- ❑ Наблюдается корреляция между улучшением светового выхода и $(R_a/R_b)^3$, а также разницей в давлении паров компонентов над расплавом и ΔE_g ;
- ❑ Нет корреляции между СВ и m_a/m_b .

	m_a/m_b	Delta E_g	Delta T_m	R_a/R_b
Инженерия энергетической структуры	-	+	-	-
Электрон-фононное взаимодействие	+	-	-	+
Пространственная неоднородность	-	+	-	+
Минимизация кол-ва дефектов	-	-	+	+

- ❑ Систематизированы доступные экспериментальные данные по 15 системам;
- ❑ Наблюдается корреляция между улучшением светового выхода и $(R_a/R_b)^3$, а также разницей в давлении паров компонентов над расплавом и ΔE_g ;
- ❑ Нет корреляции между СВ и m_a/m_b .

	m_a/m_b	ΔE_g	ΔT_m	R_a/R_b
<u>Инженерия энергетической структуры</u>	-	+	-	-
Электрон-фононное взаимодействие	+	-	-	+
Пространственная неоднородность	-	+	-	+
<u>Минимизация кол-ва дефектов</u>	-	-	+	+

Содержание

- Введение. Мотивация работы.
- Примеры поведения светового выхода в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов
- Известные гипотезы о механизмах улучшения светового выхода в смешанных кристаллах;
- Корреляция между световым выходом в сцинтилляторах на основе смешанных кристаллов и некоторыми физическими параметрами их компонентов;
- **Итоги и выводы.**

Выводы

- ❑ Причиной повышения СВ в смешанных кристаллах, является улучшение условий транспорта носителей заряда на люминесцентный центр. Наиболее вероятно, оно вызвано уменьшением кол-ва структурных дефектов, образующих ловушки носителей и/или уменьшением вероятности захвата носителей на данные ловушки;
- ❑ Сформулирован феноменологический подход, позволяющий целенаправленно получать смешанные сцинтилляционные кристаллы с высоким СВ на основе предварительных оценок температур плавления, ширины запрещенной зоны компонентов, и ионных радиусов замещаемых атомов.

Предсказание поведения СВ в смешанном кристалле на основе отношения ионных радиусов замещаемых атомов

0 – 5 %		5-15 %		>15 %	
Atom pair	R_a/R_b , %	Atom pair	R_a/R_b , %	Atom pair	R_a/R_b , %
Ta ⁵⁺ /Nb ⁵⁺	0	Cd ²⁺ /Hg ²⁺	7.4	Lu ³⁺ /Sc ³⁺	15.6
Hf ⁴⁺ /Zr ⁴⁺	1.4	S ²⁻ /Se ²⁻	7.6	Ca ²⁺ /Sr ²⁺	18
Mo ⁶⁺ /W ⁶⁺	1.6	Br ⁻ /Cl ⁻	8.3	V ⁵⁺ /Nb ⁵⁺	18.5
Zn ²⁺ /Mg ²⁺	2.8 (*)	Lu ³⁺ /Gd ³⁺	9	Ti ⁴⁺ /Zr ⁴⁺	19
Gd ³⁺ /Y ³⁺	4.2	Rb ⁺ /Cs ⁺	9.9	La ³⁺ /Lu ³⁺	19.8
Y ³⁺ /Lu ³⁺	4.5	La ³⁺ /Gd ³⁺	10	Zn ²⁺ /Cd ²⁺	28.3
		K ⁺ /Rb ⁺	11	Ga ³⁺ /In ³⁺	29
		La ³⁺ /Y ³⁺	11.5	Sn ⁴⁺ /Ge ⁴⁺	30.1
		Se ²⁻ /Te ²⁻	11.6	Si ⁴⁺ /Ge ⁴⁺	32.5
		Br ⁻ /I ⁻	12.2	F ⁻ /Cl ⁻	36.1
		Al ³⁺ /Ga ³⁺	13.7		
		Ba ²⁺ /Sr ²⁺	14.4		

* Наибольшая разница в электроотрицательности (0.4)

Благодарности

- *Project FP7-INCO-2011-6 (“SUCCESS”),*
 - *Project No. 28317ZC in the framework of French-Ukrainian Science and Technical Collaboration “DNIPRO”*
-

- K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, and M. Nikl, *Cryst. Growth Des.* **11**, 4484(2011).
- O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou, S. Neicheva, O. Voloshina, V. Bondar, V. Baumer, K. Belikov, A. Gektin, B. Grinyov, M.-F. Joubert, *Mater. Res. Bull.* **47**, 3249 (2012).
- O. Sakthong, W. Chewpraditkul, Ch. Wanarak, J. Pejchal, K. Kamada, A. Yoshikawa, G. Pazzi, M. Nikl, *Opt. Mater.* **36**, 568 (2013).
- O. Sidletskiy, A. Belsky, A. Gektin, S. Neicheva, D. Kurtsev, V. Kononets, C. Dujardin, K. Lebbou, O. Zelenskaya, V. Tarasov, K. Belikov, B. Grinyov, *Cryst. Growth Des.* **12**, 4411 (2012).
- A. Gektin, A. Belsky, A. Vasil'ev, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **61**, 262 (2014).
- Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang, and G. H. Ren, *J. AlloysCompd.* **509**, 366 (2011).
- D. A. Spassky, V.S. Levushkina, V.V. Mikhailin, B.I. Zadneprovsky, M.S. Tretyakova, *Physics of the Solid State* **55**, 150 (2013).
- A. N. Belsky, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, N. Garnier, H. Canibano, C. Pedrini, and A. G. Petrosyan, *IEEE Trans. Nucl.Sci.* **48**, 1095 (2001).
- J. Chen, L. Zhang, R.-Y. Zhu, *IEEE Trans. Nucl.Sci.* **51**, 3133 (2005).
- E.D. Bourret-Courchesne, G.A.Bizarri, R.Borade, G.Gundiah, E.C.Samulon, Z.Yan, S.E.Derenzo, *Journ. Cryst.Growth* **352**, 78 (2012).
- D.A. Spassky, V.S. Levushkina, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovsky, in *Proc. of ISMART, Dubna, Russia, 2012 p. 23. [in Russian]*.
- D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'evN. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky. *Optical Materials* (2014) DOI: 10.1020/j.optmat.2013.12.039.
- A.M. Srivastava, S.J. Duclos, Q. Deng, J.W. LeBlanc, T.B. Gao, J.M. Wang, L.L. Clarke, U.S. Patent 7084403 B2, Aug. 1, 2006.
- A. Gektin, N. Shiran, V. Shlyakhturov, and A. Belsky, in *Proc. Of SCINT95, Delft, TheNetherlands* (1995),p. 415.
- B. J. [Hua](#), G. [Rooh](#), H.J. [Kim](#), J.M. [Lee](#), Y.J. [Lee](#), [S. Kim](#). *IEEE Trans Nucl. Sci.* **61**, 323 (2014).
- A.N. Belsky, A.V. Gektin, S.M. Klimov, J.C. Krupa, P. Martin, A. Mayolet, V.V. Mikhailin, C. Pedrini, A.N. Vasil'ev, E.I. Zinin, in *Proc. Of SCINT95, Delft, The Netherlands* (1995),p. 384.