

УДК 548.73

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ ПРИ ГРАННОМ РОСТЕ С ПОМОЩЬЮ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2020 г. Я. А. Элиович^{a, b, *}, В. И. Аккуратов^{a, b}, А. Е. Благов^{a, b}, О. А. Бузанов^c, М. В. Коржик^b, А. Г. Куликов^{a, b}, Ю. В. Писаревский^{a, b}, П. А. Просеков^{a, b}, А. В. Таргонский^{a, b}, М. В. Ковальчук^{a, b}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^bНациональный исследовательский центр
“Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^cОАО “ФОМОС-материалс”, Москва, 107023 Россия

*e-mail: yan.eliovich@gmail.com

Поступила в редакцию 18.11.2019 г.

После доработки 29.12.2019 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии проведены исследования кристаллов гадолиний-галлий-алюминиевого граната, легированных ионами церия $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ и обладающих рядом уникальных скинтилляционных характеристик, в том числе: высоким световым выходом, быстрой кинетикой высвечивания, а также высоким энергетическим и временным разрешением, что делает их перспективными материалами для изготовления детекторов ионизирующего излучения в широком энергетическом диапазоне. Показано, что используемые методы позволяют проводить дальнейшую оптимизацию процессов получения объемных кристаллов за счет выявления специфики процессов их роста, например, гранной неоднородности, характерной для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

Ключевые слова: рентгенодифракционные методы, многоволновая дифракция, гадолиний-алюминий-галлиевый гранат, рентгеновская акустооптика.

DOI: 10.31857/S1028096020070067

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение рентгеновского излучения в современной науке и технике требует создания эффективных методов и приборов для его детектирования. Одним из наиболее распространенных классов детекторов, использующихся при работе с рентгеновским излучением, является класс скинтилляционных детекторов. Их уникальная особенность заключается в практически пропорциональной зависимости числа излученных фотонов от поглощенной энергии, что позволяет использовать их для определения энергетических спектров излучения. Помимо самого скинтиллятора в состав детектора также входят фотоприемники, как вакуумные, так и полупроводниковые, позволяющие преобразовывать излученный свет в электрический сигнал с возможностью последующей обработки.

Скинтилляторы сыграли важную роль в развитии современной физики. Визуальное наблюдение скинтилляций на экране из сульфида цинка позволило Э. Резерфорду впервые наблюдать альфа-частицы, что стало отправной точкой современной ядерной физики. До конца второй мировой войны сульфид цинка и вольфрамат кальция были самыми популярными материалами для детекторов частиц. Интенсивное развитие атомных проектов в послевоенный период стимулировало разработку новой техники детектирования ионизирующего излучения, включая скинтилляционные счетчики. С развитием экспериментальной физики и, в частности, с появлением фотоэлектронных умножителей стало ясно, что скинтилляционные материалы являются идеальными устройствами для обнаружения элементарных частиц и измерения их параметров. К настоящему времени известно более 200 скинтилляционных

соединений [1], однако лишь не более двух десятков были доведены до массового производства.

Во многом это связано с затрудненной эксплуатацией некоторых материалов для создания детекторов вследствие гигроскопичности используемых сцинтилляторов, особенно щелочно-галоидных кристаллов. Именно поэтому задача поиска и исследования новых материалов, сочетающих высокие эксплуатационные параметры, радиационную стойкость и химическую инертность для создания эффективных и стабильных детекторов актуальна. К таким материалам относятся кристаллы гадолиний-галлий-алюминиевого граната, легированные ионами церия – $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (ГГАГ) – и получаемые методом Чохральского.

Кристалл ГГАГ относится к новому поколению сцинтилляционных материалов на основе смешанных кристаллов. Использование различных катионов, изоморфно замещающих друг друга в кристаллической решетке, создает разупорядочение, способствующее сокращению треков неравновесных носителей, образовавшихся вследствие ионизации в сцинтилляторе, что в свою очередь приводит к более эффективной и быстрой передаче возбуждений матрицы ансамблю активаторных ионов церия. Сцинтилляционные кристаллы ГГАГ обеспечивают высокое энергетическое и временное разрешение, особенно при использовании кремниевых фотоумножителей [2]. В отличие от многочисленных вариаций сцинтилляторов ГГАГ, мультидопированные сцинтилляционные кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, разработанные ОАО “Фомос–Материалс”, позволяют эксплуатировать детекторы на их основе в широком диапазоне температур [3], что делает перспективным использование этого материала в детекторах с охлаждаемыми фотоприемниками. Важным фактором технологии выращивания кристаллов, обеспечивающим его массовое применение, является получение крупногабаритных бездефектных кристаллов высокого качества. Настоящая работа посвящена исследованию макродефектов, возникающих в кристалле в процессе гранного роста и обеспечивающих предельную прочность получаемого кристалла.

МАТЕРИАЛЫ

Кристаллы ГГАГ, легированные Се, были выращены в компании ОАО “Фомос–Материалс” методом Чохральского на модернизированной установке типа “Кристалл-3М”. В качестве исходного материала для выращивания служила шихта стехиометрического состава, полученная методом твердофазного синтеза из смеси исход-

ных оксидов чистоты 99.99%. Кристаллы были выращены из иридиевого тигля диаметром 80 мм в атмосфере аргона с добавлением 1–2 об. % кислорода. Частота вращения затравки изменялась в диапазоне от 5 до 15 об./мин, а скорость вытягивания составляла 0.5–2 мм/ч. Затравка была ориентирована вдоль кристаллографической оси [100]. Выращенные кристаллы были подвергнуты послеростовому высокотемпературному отжигу на воздухе при температуре 1100°C. Они характеризуются полосчатой неоднородностью, и наблюдается эффект гранного роста. Он проявляется в виде симметричной четырехлепестковой розетки, видимой в поляризованном свете на полированных пластинах, вырезанных перпендикулярно оси роста. Как правило, наличие областей гранного роста приводит к изменению условий формирования структуры граната на грани и вне нее. Это, в свою очередь, может служить причиной образования структурных дефектов на границе грани.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Рентгеновские методы – традиционные методы диагностики различных материалов. Благодаря высокой чувствительности и неразрушающему характеру воздействия на исследуемые образцы они широко применяются для исследования различных перспективных кристаллических материалов. Одним из наиболее распространенных методов является двухкристальная рентгеновская дифрактометрия, позволяющая проводить измерения кривых дифракционного отражения (КДО), которые несут в себе информацию как о межплоскостных расстояниях, так и о дефектной структуре исследуемого образца. Путем сравнения получаемых в процессе эксперимента данных – координаты максимума и ширины пика на половине высоты – с расчетами динамической теории дифракции можно сделать вывод о качестве исследуемого образца, а также изучать его дефектную структуру [4–6]. В настоящий момент также активно развивается комплекс методов для быстрого управления параметрами рентгеновского пучка непосредственно в процессе проведения экспериментов [7, 8], открывающий возможности для изучения структуры упорядоченных [9] и неупорядоченных объектов [10] с высоким временным и пространственным разрешением.

В настоящей работе КДО кристалла ГГАГ измеряли на модифицированном лабораторном трехкристальном рентгеновском спектрометре (ТРС) производства СКБ РАН [11], на котором была реализована схема двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Данный дифрактометр позво-

ляет проводить эксперименты методом рентгеновской топографии, который также можно использовать для получения уникальной информации [12]. Принципиальная конфигурация схемы представлена на рис. 1.

Однако при исследовании кристаллов часто возникает задача не только определить точки, в которых наблюдается какая-то дефектная структура, но и определить природу этих дефектов. Метод двухкристалльной дифрактометрии для этой цели не подходит, так как не позволяет разделить вклады различных дефектов в получаемые данные, будь то изгиб кристаллических плоскостей, изменение межплоскостного расстояния или другие дефекты. Данное ограничение можно обойти с помощью трехкристалльной схемы рентгеновской дифракции, в которой помимо кристалла-монохроматора и образца перед детектором устанавливается также кристалл-анализатор. Пример реализации такой схемы на базе дифрактометра ТРС, используемого в настоящей работе, представлен на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования образца ГГАГ в двухкристалльной схеме рентгеновской дифракции, проводили на модернизированном дифрактометре ТРС. Источник излучения — рентгеновская трубка с Мо анодом. Использовали схему с симметричным кремниевым монохроматором с отражением 220. Коллимацию пучка осуществляли с помощью набора вертикальных и горизонтальных щелей, размеры области засветки на образце составляли около 0.72×8 мм. Расчетный угол Брэгга в такой схеме для рефлекса 800 в образце $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ составляет 13.4° (двойной 26.9°). Экспериментально определенные углы: двойной угол $27.2 \pm 0.5^\circ$, одинарный угол $17.5 \pm 1^\circ$. Таким образом, наблюдается разориентация отражающих плоскостей примерно на 4.1° относительно поверхности образца. Фотографии образца и областей гранного роста представлены на рис. 3.

Проводилась серия экспериментов, направленных на изучение переходных участков вблизи областей гранного роста, отмеченных на фотографии. Было проведено продольное сканирование с шагом 1 мм по всей поверхности образца с “захватом” отмеченных областей (рис. 4). Полученное распределение было сопоставлено с реальными геометрическими размерами исследуемого кристалла. Анализируя полученные результаты, можно выделить три области. Полуширины областей различаются, причем в переходной точке они резко изменяются. Такое изменение характерно для малоугловых двойников в дефект-

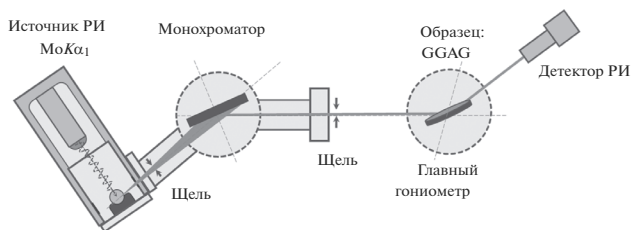


Рис. 1. Двухкристалльная экспериментальная схема, реализованная на базе дифрактометра ТРС.

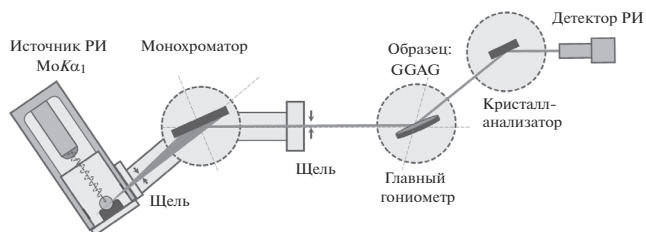


Рис. 2. Трехкристалльная экспериментальная схема, реализованная на базе дифрактометра ТРС.

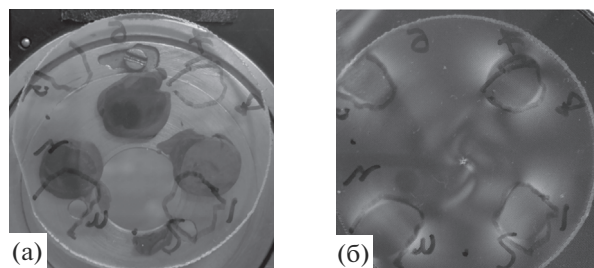


Рис. 3. Фотографии образца ГГАГ (а) и областей гранного роста в поляризованном свете (б).

ных областях кристалла, что отчетливо видно на КДО — наличие переходной точки. Установлено, что данные области, наблюдаемые при продольном сканировании, соответствуют отмеченным на фотографии областям гранного роста исследуемого образца (рис. 4в).

Проведена также оценка угловой разориентации соседних областей. Для фиксированных угловых координат проводили серию измерений при последовательном сканировании переходной области с шагом 0.5 мм с помощью горизонтальной подвижки (рис. 5). Полученные результаты демонстрируют относительный сдвиг КДО примерно на 30 угл. с между соседними (1 мм) точками на кристалле, а также интерференционный характер формы пика в переходной точке.

На следующем этапе были проведены более детальные исследования переходной области с

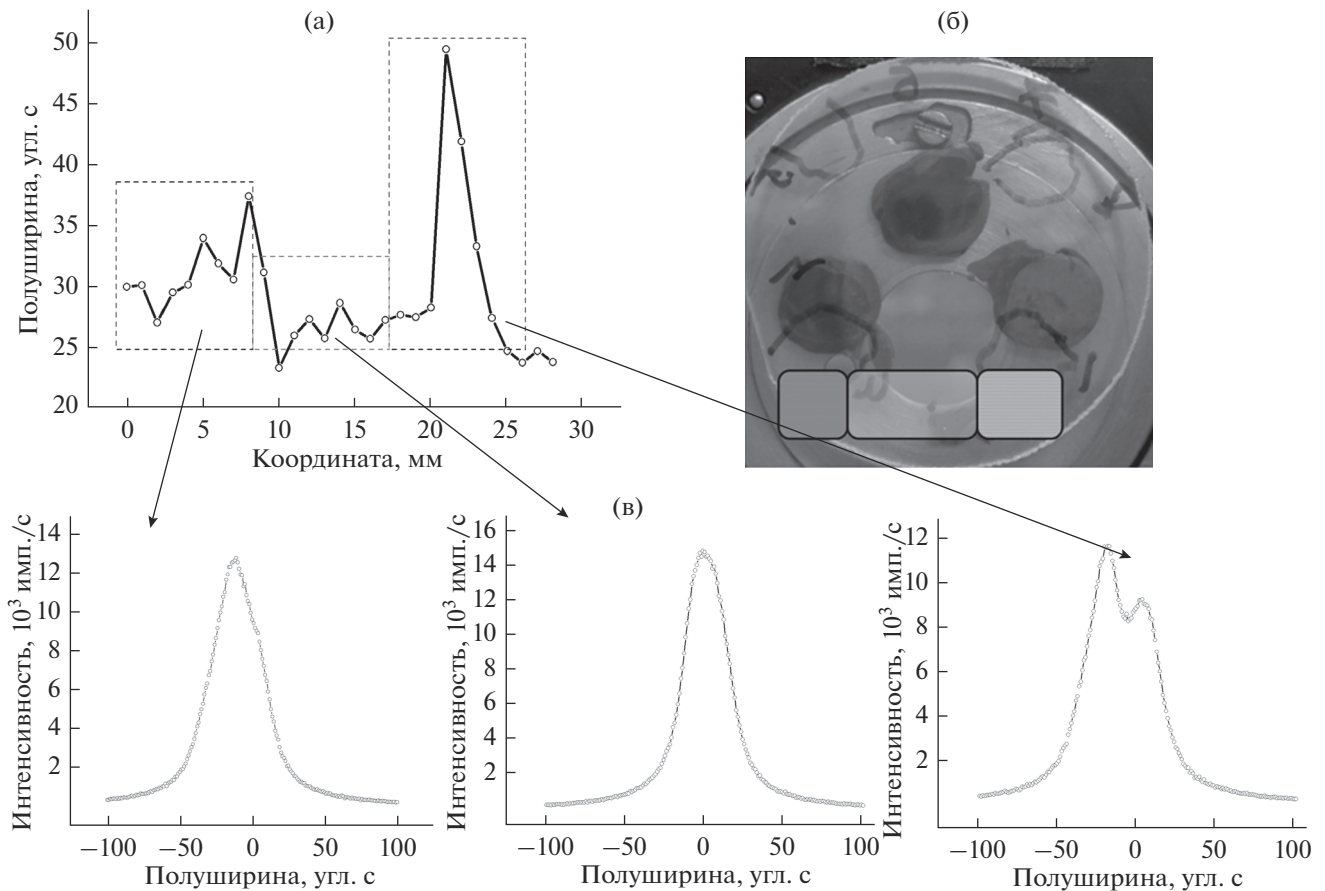


Рис. 4. Результаты продольного сканирования образца ГГАГ (а); схематичное изображение направления сканирования на образце (б); примеры КДО в различных областях кристалла (в).

помощью трехкристалльной дифрактометрии и получены карты обратного пространства для четырех различных точек: трех точек переходной

области с шагом 0.5 мм, а также одной точки в центральной, бездефектной области примерно на расстоянии 15 мм от левого края образца (рис. 4в). Полученные данные представлены на рис. 6.

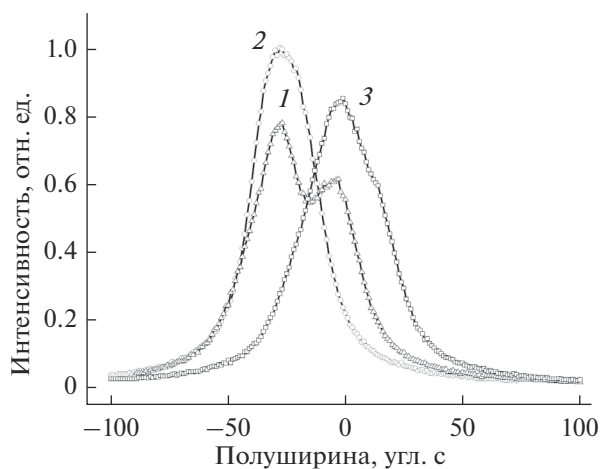


Рис. 5. Относительный сдвиг КДО при сканировании переходной области: 1 – КДО в переходной точке; 2 – КДО слева от граничной точки; 3 – КДО в дефектной области.

Области гранного роста также хорошо видны на рентгеновских топограммах (рис. 7), полученных на дифрактометре TRC-K, оснащенной двумерным детектором Bruker с разрешением матрицы 1024×1024 точек. Исследовали тот же рефлекс 800 с отклонением от угла θ . На рентгеновских топограммах отчетливо видна угловая разориентация областей гранного роста, что подтверждает данные дифракционных экспериментов. Таким образом, с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии были проведены взаимодополняющие исследования перспективных кристаллов ГГАГ, работы с которыми в дальнейшем будут продолжены. Наличие областей гранного роста при выращивании кристаллов небольших (до 40 мм диаметром) размеров не приводит к росту внутренних напряжений в кристалле, превышающих предел прочности, и последующему образованию трещин. Однако по мере роста линейных размеров выращиваемых

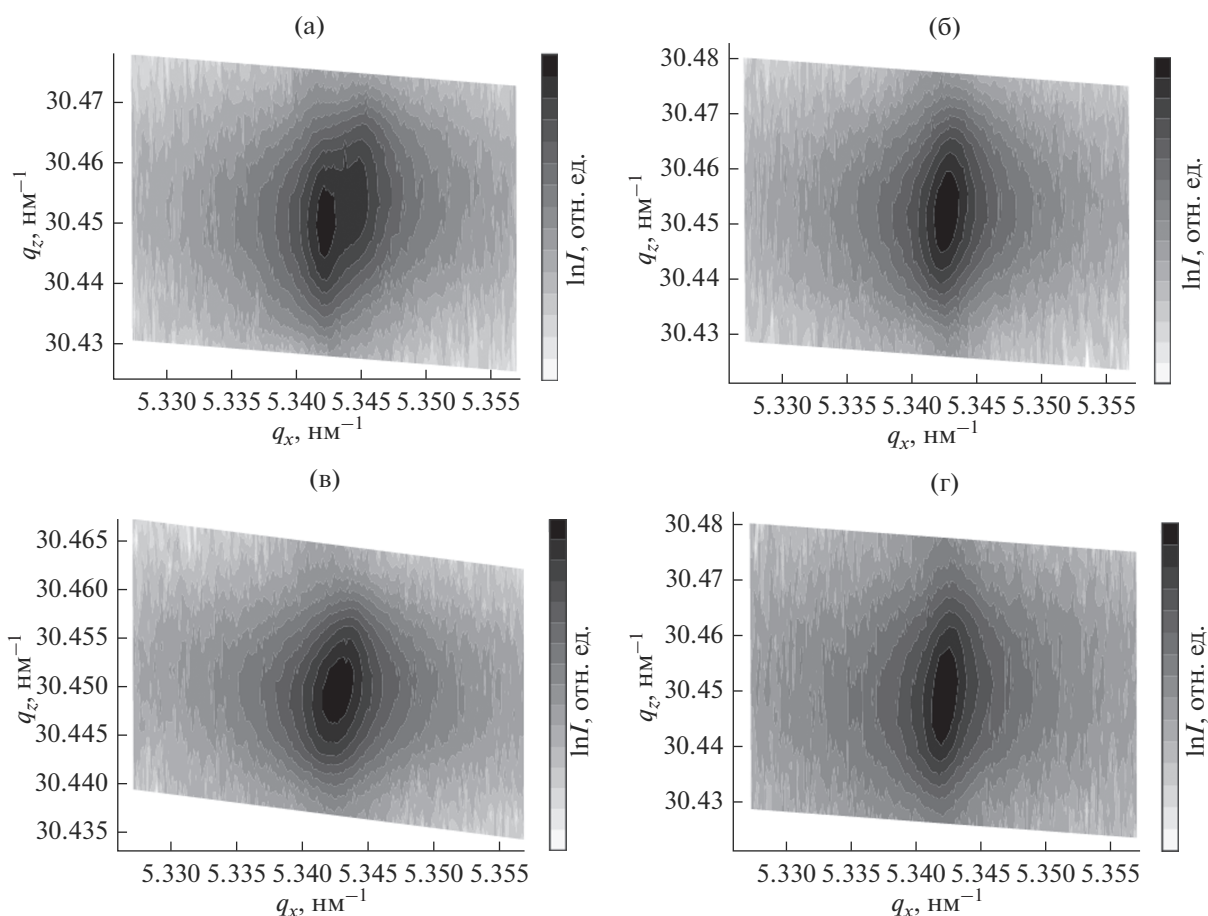


Рис. 6. Полученные карты обратного пространства для различных точек на кристалле GGAG. Дефектная точка и соседние с ней (+0.5мм, +1 мм) точки (а–в), точка в середине кристалла (г).

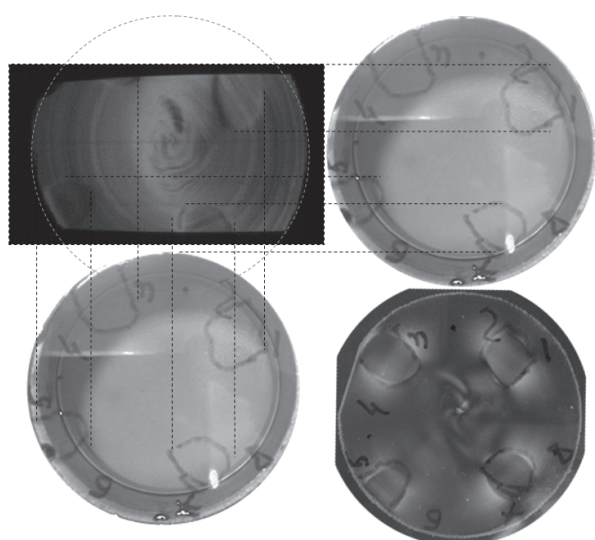


Рис. 7. Топограмма образца, зарегистрированная с помощью 2D детектора, и изображения кристалла, сделанные в одном масштабе.

кристаллов это обстоятельство обязательно должно быть учтено. Полученные результаты в настоящее время используются при совершенствовании технологии синтеза крупноразмерных кристаллов ГГАГ диаметром более 60 мм и массой более 2.5 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в кристаллах ГГАГ с увеличением диаметра були образуются дефектные области, наблюдаемые в поляризованном свете, которые также обнаруживаются в результате продольного сканирования с помощью двухкристальной дифрактометрии. При сканировании четко выделяются три области, хорошо заметные на топограммах, отличающиеся качеством и характеризующиеся резкими изменениями на границах. Полученные данные свидетельствуют о том, что в данных областях имеет место разориентация по углу Брэгга, а в переходных точках на-

блюдается уширение КДО, что соответствуют малугловым двойникам.

В настоящей работе показано, как комбинация поляризационно-оптического метода, двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской топографии и трехкристальной дифрактометрии позволяет сочетать оперативные методы контроля дефектной структуры с более сложными, но более информативными методами, а получаемые в ходе таких взаимодополняющих исследований данные позволяют эффективно улучшать технологию выращивания монокристаллов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект № RFMEFI62119X0035) в части подготовки образцов, а также при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-52-12029 ННИО_а, № 18-32-20108 мол_а_вед).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. et al.* Inorganic Scintillators for Detecting Systems. Springer, 2017. 408 p.
2. *Tamulatis G., Vasil'ev A., Korzhik M. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2019. V. 66. P. 1879.
3. *Korjik M., Alenkov V., Borisevich A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 871. P. 42.
4. *Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В. и др.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 5. С. 947.
5. *Мололкин А.А., Проценко А.И., Благов А.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 1. С. 81.
6. *Buzanov O.A., Kozlova N.S., Kozlova A.P. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 11S. P. 11UD08.
7. *Благов А.Е., Даринский А.Н., Ковальчук М.В. и др.* // Акустический журн. 2013. Т. 59. № 5. С. 561.
8. *Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2016. № 5. С. 109.
9. *Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В., Благов А.Е.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 708.
10. *Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 870.
11. А.с. 463045 (СССР) Рентгеновский спектрометр / ИК АН. *Пинскер З.Г., Ковьев Э.К., Миренский А.В. и др.* // 05.03.1975. Бюл. № 9.
12. *Куликов А.Г., Марченков Н.В., Благов А.Е. и др.* // Акустический журн. 2016. Т. 62. № 6. С. 675.

Study of Characteristics of Face Grown $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ Crystals by Using Double and Triple Crystal Diffractometry

I. A. Eliovich^{1,2,*}, V. I. Akkuratov^{1,2}, A. E. Blagov^{1,2}, O. A. Buzanov³, M. V. Korzhik², A. G. Kulikov^{1,2}, Yu. V. Pisarevsky^{1,2}, P. A. Prosekov^{1,2}, A. V. Targonskii^{1,2}, M. V. Kovalchuk^{1,2}

¹*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

²*NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

³*OJSC “FOMOS-materials”, Moscow, 107023 Russia*

*e-mail: yan.eliovich@gmail.com

X-ray diffractometry and X-ray topography were used to study gadolinium-gallium-aluminum garnet crystals doped with cerium ions $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ (GGAG). These crystals possess a number of unique scintillation characteristics, including high light output, fast emission kinetics, as well as high energy and time kinetics, which makes them a promising material for the manufacture of ionizing radiation detectors in a wide energy range. It is shown that the methods used make it possible to further optimize the processes of obtaining bulk crystals by identifying the specifics of crystal growth processes, for example, the facet heterogeneity characteristic of single crystal growth by the Czochralski method.

Keywords: X-ray diffraction, multiple-wave diffraction, gadolinium-aluminum-gallium garnet, X-ray acoustooptics.