

АНОТАЦІЯ

Кофанов Д.О. Отримання сцинтиляційних кристалів рідкісноземельних гранатів із розплаву у відновлювальному та інертному середовищах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Матеріалознавство». – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, 2023.

Дисертація присвячена розробці методів отримання та характеристики кристалів змішаних гранатів вирощених з розплаву у відновлювальному та інертному середовищах для наступного покоління гранулярних детекторів на прискорювачах частинок. Розроблений метод отримання довгих волокон YAG:Ce з покращеною довжиною поглинання, вирощених методом мікро витягування у інертній атмосфері, а також кристалів твердих розчинів $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ із поліпшеними характеристиками методом Чохральського, вирощених у відновлювальній атмосфері, з використанням дешевих вольфрамів тиглів.

На сьогоднішній день актуальною проблемою залишається пошук нових типів детекторів для наступного покоління експериментів з фізики високих енергій. Одним із перспективних варіантів такого детектору є гранулярний детектор, який складається з великої кількості монокристалічних волокон, сигнали з яких реєструються окремо. Волокна в такому детекторі поділяються на 2 типи – активовані сцинтиляційні волокна для реєстрації сцинтиляційного світла та неактивовані волокна для реєстрації Черенківського випромінювання. У той час, як для неактивованих волокон достатньо бути прозорим у області чутливості фотодетектору та спектру випромінювання Черенківського світла, для активованих сцинтиляційних волокон вимоги є набагато жорсткішими: вони повинні мати довжину більше 20 см, достатньо великий світловий вихід (> 15000 фотонів/MeV), довжину поглинання (міра оптичної прозорості волокна) більше

20 см. Перші прототипи гранулярних детекторів на основі волокон $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, вирощених методом мікро витягування, та волокон $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ вирізаних з кристалічної булі, вирощеної методом Чохральського, були протестовані, але не показали бажаних результатів, тож пошук оптимального сцинтиляційного матеріалу, що стане основою нового типу детекторів для фізики високих енергій, є актуальним завданням.

На основі аналізу публікацій в розділі 1 встановлено, що сцинтиляційні кристали, такі, як германат вісмуту (BGO), вольфрамат свинцю (PWO) вже довгий час використовуються у детекторах на прискорювачах частинок, зокрема в Європейському Центрі Ядерних Досліджень (CERN). Розвиток детекторів для нової генерації часопролітних томографів (Time-Of-Flight PET), а також збільшення енергії частинок на прискорювачах спонукають до розробки нових сцинтиляційних матеріалів із контрольованими параметрами.

Одним із напрямків сцинтиляційного матеріалознавства є керування енергетичною структурою кристалів задля запобігання утворення пасток носіїв заряду та контролю їх транспорту до центрів люмінесценції (власних чи домішкових). В рамках цієї концепції були розроблені такі кристали, як $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ зі світловим виходом 50000-60000 фотонів/MeV, $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ із часом загасання 20 нс, $(\text{Lu},\text{Y})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, та інші матеріали з покращеними властивостями. Зокрема, для розробки матеріалу, який би відповідав необхідним вимогам експериментів фізики високих енергій, варто звернути увагу на кристали на основі $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ та $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, а також, на твердий розчин з них – $(\text{Lu},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, враховуючи можливість вирощування їх декількома методами, а саме методом мікро витягування для отримання кристалів одразу у вигляді волокон, чи методом Чохральського з використанням дешевих W тиглів. Ці роботи доцільно було провести на базі Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України у співробітництві з Інститутом світла та матерії, Ліон, Франція та CERN.

В другому розділі докладно описані експериментальні процедури підготовки сировини, особливості конструкцій ростових вузлів, методів контролю за вирощуванням, післяростової обробки кристалів для обидвох методів вирощування - мікро витягування та Чохральського. Також у розділі описані методи виготовлення експериментальних зразків і особливості методів їх характеристикації, а саме вимірювання сцинтиляційних та оптичних властивостей.

В розділі 3 описуються методики вирощування монокристалічних волокон на основі YAG та GAGG методом мікро витягування та їх вплив на оптичні та сцинтиляційні властивості кристалів, а також на їх дефектну структуру. Першим кроком був вибір оптимальної сировини для вирощування волокон YAG. Була вирощена серія волокон із використанням спечених порошоків Y_2O_3 та Al_2O_3 , змішаних у стехіометричному співвідношенні. Отримані волокна мали велику кількість структурних дефектів, що призводило до їх розтріскування. Причиною цього є той факт, що методи, такі, як EFG та мікро витягування, де кристалізація відбувається з тонкого меніску розплаву і немає відтиснення домішок до основного об'єму розплава, є більш чутливими до чистоти сировини та зсуву складу розплаву від стехіометрії в бік одного з компонентів.

В наступних експериментах у якості сировини були використані уламки кристалів YAG та YAG:Ce, вирощених методом Чохральського в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України. Вирощені таким методом волокна мали меншу кількість видимих дефектів, але довжина їх поглинання становила менше необхідних 20 см. Це було пов'язано з дефектами, які виникають при вирощуванні, а саме з нестачею Al_2O_3 , який випаровується в процесі вирощування через вищий тиск його пари у порівнянні з Y_2O_3 . Відповідно, була вирощена серія волокон з надлишком Al_2O_3 над стехіометричним співвідношенням у розплаві. Довжина поглинання таких волокон склала до 17 см, однак поглинання вздовж волокон не було однорідним.

Аналізуючи форму кривих поглинання, а також поверхню волокон, їх умовно можна розділити на 2 зони – перша з них, довжина якої зменшувалась зі збільшенням надлишку Al_2O_3 , мала гладкішу поверхню і довжину поглинання до 27 см, а друга частина мала шорсткішу поверхню та меншу довжину поглинання. Наступним кроком було вирощування волокон більшої довжини задля збільшення прозорості частини до >20 см. В оптимізованих теплових режимах була вирощена серія 40-сантиметрових волокон з надлишком Al_2O_3 в розплаві.

Довжина поглинання волокна довжиною 22 см, вирізаної з умовно прозорих частин довгих кристалічних волокон, значно збільшилась. Найбільшу довжину поглинання продемонструвало волокно із надлишком 120 ppm Al_2O_3 над стехіометрією гранату.

Для зменшення часу загасання по оптимізованій методиці були вирощені волокна содоповані Mg. Содопування дівалентними іонами, такими як Mg або Ca, є одним з найефективніших методів зменшення часу загасання в сцинтиляторах, активованих церієм. Содопування призводить до переходу Ce^{3+} у 4-валентний стан завдяки компенсації надлишкового негативного заряду при заміщенні Y^{3+} дівалентними іонами. Результатом є пришвидшення часу загасання сцинтиляцій, оскільки для випромінення першого фотону центром Ce^{4+} необхідно тільки захопити електрон, оминаючи стадію захоплення дірки. Концентрація магнію у розплаві варіювалась від 20 ppm до 40 ppm від концентрації Y. Найкращий результат був продемонстрований на волокні з 40 ppm Mg після термічної обробки: час загасання склав 80 нс при довжині поглинання 36 см. Однак, на волокнах содопованих магнієм при одночасному додаванні надлишкового Al_2O_3 тенденція зміни довжини поглинання була зворотною: вона впала до 4-6 см. Подібна поведінка свідчить про те, що Mg в ґратці може обіймати місце Al^{3+} , і подальше збільшення його концентрації може призвести тільки до появи додаткових антивузельних Al_Y дефектів.

Враховуючи відмінні сцинтиляційні параметри кристалів GAGG:Ce описані в літературі, наступним кроком було отримання кристалічних волокон GAGG. При вирощуванні волокон виникла проблема випаровування Ga з поверхні розплаву, що призводило до нестачі Ga в кристалі і, відповідно, утворення антивузельних дефектів, а також до флуктуацій форми та товщини меніску під час затравлення. Не дивлячись на те, що вирощування відбувалось у кисневмісній атмосфері і розплав ізолювався від зовнішньої атмосфери задля мінімізації випаровування Ga, отримані волокна містили тріщини та мали низьку прозорість, тож від ідеї вирощування змішаних Ga-вмісних кристалів методом мікро витягування довелось відмовитись.

Подальші експерименти, описані в розділі 4, були спрямовані на отримання змішаних рідкісноземельних гранатів методом Чохральського із дешевих вольфрамових тиглів. Одним із перспективних варіантів такого матеріалу були кристали LuYAG:Ce, оскільки вони не мали в своєму складі Ga, що унеможливило б їх вирощування з вольфрамових тиглів. Також існує можливість покращення сцинтиляційних характеристик у змішаних кристалах відносно своїх компонентів.

Для коректного порівняння властивостей змішаних кристалів LuYAG:Ce спочатку було визначено оптимальну концентрацію активатора. Оскільки концентрація в матриці YAG відома з літературних джерел, для визначення оптимальної концентрації Ce в твердому розчині була досліджена залежність оптичних та сцинтиляційних властивостей кристалів LuAG:Ce від концентрації активатора.

Щоб уникнути використання численних затравочних кристалів для різного складу матриці та різних концентрацій активатора, був розроблений та виготовлений пристрій для затравлення з капіляром, а також, розроблена методика затравлення за допомогою цього пристрою. Загалом, були отримані кристали LuAG:Ce, концентрація активатора в яких варіювалася від 0 до 1,5%.

Світловий вихід кристалів LuAG:Ce склав 26500 фотонів/MeV, для концентрації активатора 1%, що на сьогоднішній день є найвищим значенням серед опублікованих для цього матеріалу. Подальше збільшення концентрації активатора призвело до зменшення світлового виходу, що викликане перепоглинанням люмінесценції в об'ємі кристалу. Таким чином, оптимальною концентрацією Ce в розплаві LuAG є 1%, і, оскільки ця концентрація активатора співпадає з його оптимальною концентрацією у матриці YAG, відомою з літератури, та ж сама концентрація активатора була вибрана при вирощуванні змішаних кристалів LuYAG:Ce.

Найвищий світловий вихід 27700 фотонів/MeV серед вирощених змішаних кристалів спостерігався у $\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{2,25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\% \text{Ce}$. Час загасання у LuAG:Ce становить 62 нс із наявністю повільного компоненту із часом загасання 1 мс. Однак, час загасання сповільнюється до 100–150 нс з додаванням Y .

Таким чином, розроблений метод дозволяє вирощувати змішані кристали LuYAG:Ce з різним співвідношенням LuAG/YAG, що дає можливість підібрати склад з певними характеристиками (світловий вихід, густина, спектральний діапазон люмінесценції, час загасання).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- Показана можливість отримання методом мікро витягування довгих (більше 20 см) волокон YAG:Ce з довжиною поглинання 38 см завдяки додаванню надлишку 120 ppm Al_2O_3 над стехіометричним складом кристалу YAG.
- Доведено, що термічна обробка при 1200 °C протягом 48 годин покращує довжину поглинання для волокон YAG:Ce, содопованих Mg. Зокрема, відпалені волокна з 40 ppm Mg мали довжину поглинання 38.5 см та час загасання 80 нс.

- Розроблений пристрій, що дозволяє уникнути використання кристалічного зародку в умовах різного складу та температури плавлення розплавів кристалів твердих розчинів. Пристрій використовує капілярний ефект підйому розплаву і забезпечує надійне кріплення вирощуваного кристалу.
- Отримані кристали LuAG:Ce та LuYAG:Ce довжиною до 6 см з вольфрамових тиглів у відновлювальній атмосфері Ar+CO.
- Знайдена оптимальна концентрація активатора в кристалах LuAG:Ce, яка склала 1% Ce в розплаві. Отримані кристали LuAG:Ce після відпалу на повітрі при температурі 1300 °C протягом 48 годин продемонстрували світловий вихід 26500 фотонів/MeV.
- Завдяки оптимізації співвідношення Lu/Y, світловий вихід отриманих кристалів $(Lu_{0,25}Y_{0,75})_3Al_5O_{12}:Ce$ сягає 27700 фотонів/MeV.

Практичне значення одержаних результатів полягає у наступному:

Розроблений пристрій для затравлення з капіляром, а також метод затравлення з його використанням, дозволяє отримувати монокристали без використання кристалічної затравки та формування шийки кристалу для відбору зародку для вирощування монокристалу. Науково-технічне рішення захищено двома патентами на корисну модель №145280 «Спосіб вирощування монокристалів» від 25.11.2020 та №145281 «Пристрій для затравлення під час вирощування монокристалів» від 25.11.2020;

Методом мікро витягування у інертній атмосфері з використанням Іг тиглів отримані довгі (> 40 см) волокна YAG, довжина поглинання прозорої частини яких сягає 40 см.

Розроблена методика вирощування кристалів твердих розчинів на основі LuYAG:Ce з дешевих вольфрамових тиглів у відновлювальній атмосфері дозволяє отримувати кристали із контрольованими властивостями (світловий

вихід, положення максимуму люмінесценції, густина та ін.) необхідними для конкретних застосувань завдяки варіюванню співвідношення компонентів Lu/Y.

Результати досліджень, проведені в роботі, є перспективними для застосування у промисловості та в науковій діяльності.

Ключові слова: монокристал, гранат, YAG, LuAG, LuYAG, метод Чохральського, метод мікро витягування, твердий розчин, детектор, сцинтилятор.

SUMMARY

D. Kofanov. Obtaining crystals of rare-earth garnets from melt in reducing and inert environments. - Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 102 "Materials Science." - Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is dedicated to the development of fabrication methods and characterizing crystals of mixed garnets grown from melt in reducing and inert environments for the next generation of granular particle detectors. A method for obtaining long YAG:Ce fibers with improved attenuation length grown by the μ -PD method in an inert atmosphere has been developed, as well as crystals of solid solutions $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ with improved characteristics were grown by the Czochralski method in a reducing atmosphere using cheap tungsten crucibles.

To date, the search for new types of detectors for the next generation of experiments in high-energy physics remains a relevant problem. One promising option for such a detector is a granular detector, which consists of a large number of fibers, signals from which are recorded separately. Fibers in such a detector are divided into 2 types - activated scintillating fibers for registering scintillation light, and non-activated fibers for registering Cherenkov radiation. While non-activated fibers only need to be transparent in the sensitivity range of the photodetector and the Cherenkov light spectrum, the requirements for activated scintillating fibers are much more stringent: they must have a length of more than 20 cm, a sufficiently large light output (> 15000 photons/MeV), and an attenuation length (a measure of the optical transparency of the fiber) of over 20 cm. The first prototypes of granular detectors based on $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ fibers grown by the μ -PD method and $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ fibers cut from boules grown by the Czochralski method were tested but did not yield the desired results. Therefore, the search for the optimal scintillating material that will serve as the basis for a new type of high-energy physics detectors was continued.

In Chapter 1, the analysis of publications suggests that scintillating crystals such as bismuth germanate (BGO) and lead tungstate (PWO) have been used for a long time in particle accelerator detectors, including at CERN. The development of tomography detectors and the increase in particle collision frequency at accelerators lead to the need for new scintillating materials with controlled parameters. This task is addressed by controlling the energy structure of crystals to prevent the formation of charge carrier traps and to control their transport to luminescent centers (intrinsic or dopant).

Within this concept, crystals such as $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ with a light output of 50000-60000 photons/MeV, $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ with a decay time of 20 ns, $(\text{Lu},\text{Y})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, and other materials with improved properties were developed. It was concluded that to develop a material that would meet the necessary requirements of high-energy physics experiments, attention should be focused on crystals based on $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and accordingly, on a solid solution of them - $(\text{Lu},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, taking into account the possibility of growing them by several methods, namely the μ -PD method for obtaining fibers, or the Czochralski method using inexpensive W crucibles. These works were carried out at the Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine in collaboration with the Institute of Light and Matter, CNRS, Lyon, France, and CERN.

In the second chapter, detailed descriptions of the experimental procedures for raw material preparation, features of growth chamber construction, growth monitoring methods, and post-growth processing of crystals for both μ -PD and Czochralski methods are provided. The chapter also outlines the methods of fabricating experimental samples and the characterization procedures of their scintillation and optical properties.

In Chapter 3, the methodologies for growing single-crystal YAG and GAGG fibers by the μ -PD method and their impact on the optical and scintillation properties of the crystals, as well as their defect structure, are described in detail.

The first step was the selection of optimal raw materials for growing YAG fibers. A series of fibers was grown using sintered Y_2O_3 and Al_2O_3 powders mixed in a stoichiometric ratio. The obtained fibers had a significant number of structural defects, leading to their cracking. This was attributed to the feature of EFG and μ -PD methods where crystallization occurs from a thin melt meniscus and there is no segregation of impurities into the main melt volume. Such methods are more sensitive to the purity of the raw material and deviation of the melt composition from stoichiometry towards one of the components.

In subsequent experiments, fragments of YAG and YAG:Ce crystals grown by the Czochralski method at the Institute of Scintillation Materials for the National Academy of Sciences of Ukraine were used as raw materials. The fibers grown in this way contained less defects, but their attenuation length was below the required threshold of 20 cm. This was attributed to defects in crystals, specifically to the loss of Al_2O_3 , which evaporated during the growth process due to the higher vapor pressure of its vapors compared to Y_2O_3 ones. Accordingly, a series of fibers with an excess of Al_2O_3 above stoichiometric ratio in the melt was grown. The attenuation length of such fibers reached 17 cm, but their form of their attenuation spectra curves was not uniform.

Analyzing the light attenuation curves and the fiber surfaces, fiber can be roughly divided into two zones. The first zone, whose length decreased with Al_2O_3 excess, had a smoother surface and an attenuation length of up to 27 cm. The second part had a rougher surface and a shorter attenuation length. The next step was the growth of longer fibers to increase the transparent part to > 20 cm. With optimized thermal regimes, a series of 40-centimeter-long fibers was grown with an excess of Al_2O_3 in the melt.

The attenuation length of the more transparent portion of long crystalline fibers with a length of 22 cm significantly increased. The fiber with a 120 ppm Al_2O_3 excess of above garnet stoichiometry demonstrated the highest absorption length.

To reduce the scintillation decay time, fibers were co-doped with Mg. Co-doping with divalent ions such as Mg or Ca is one of the most effective methods for reducing the decay time in scintillators activated with cerium. Co-doping leads to the conversion of Ce^{3+} into a 4-valent state by compensating for the excess negative charge when replacing Y^{3+} or Al^{3+} with divalent ions. This accelerates the scintillation decay time, as only the capture of an electron is required for the emission of the first photon by the Ce^{4+} center. The concentration of magnesium in the melt ranged from 20 ppm to 40 ppm. The best result was demonstrated by the fiber with 40 ppm Mg after thermal treatment: the decay time was 80 ns with an attenuation length of 36 cm. However, on fibers co-doped with magnesium and grown from the melt with excess Al_2O_3 , the trend in the change of the decay length was reversed: the attenuation length dropped to 4-6 cm. This behavior indicates that Mg occupies the Al sites in the lattice, and further increasing its concentration can only lead to the appearance of additional anti-site Al_Y defects.

Considering the excellent scintillation properties of GAGG:Ce crystals, the next step was to obtain GAGG crystalline fibers. During the growth of fibers, there was an issue with the evaporation of Ga from the melt surface, leading to a deficiency of Ga in the crystal and, consequently, the formation of anti-site defects. The second issue was fluctuations in the meniscus thickness and shape during crystallization. Despite the growth taking place in an oxygen-containing atmosphere and the melt isolation from the external atmosphere to minimize Ga evaporation, the obtained fibers contained cracks and had low transparency. Thus, the method of growing mixed Ga-containing crystals by the μ -PD method appeared to be inefficient.

Further experiments described in Chapter 4 aimed at obtaining mixed rare-earth garnets using the Czochralski method with inexpensive tungsten crucibles. LuYAG:Ce crystals were of particular interest as they did not contain Ga in their composition, which would allow them to be grown from tungsten crucibles. Additionally, there was a potential for improving the scintillation characteristics in mixed crystals compared to their individual components.

To correctly compare the properties of mixed LuYAG:Ce crystals in dependence on the host composition, the optimal activator concentration was determined first. Since the Ce concentration in YAG matrix is known from literature sources, to determine the optimal Ce concentration in the solid solution, the dependence of optical and scintillation properties of LuAG:Ce crystals on the activator concentration was studied.

To avoid using numerous seed crystals for different matrix compositions and different activator concentrations, a device with a capillary for seeding was developed and manufactured, along with a seeding method using this device. LuAG:Ce crystals with activator concentrations ranging from 0 to 1.5% were obtained using this method.

The light yield of LuAG:Ce crystals reached up to 26,500 photons/MeV for a 1% activator concentration, which is the highest value reported for this material to date. Further increasing the activator concentration led to a decrease in light output due to concentration quenching of luminescence. Therefore, the optimal Ce concentration in LuAG matrix was found to be 1%, which coincides with the optimal activator concentration in YAG matrix known from literature. The same activator concentration was selected for the growth of mixed LuYAG:Ce crystals.

The highest light yield of 27,700 photons/MeV among the grown mixed crystals was observed in $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{2.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\% \text{ Ce}$. The decay time in LuAG:Ce was 62 ns with the presence of a slow component of 1 ms. However, the decay time slowed down to 100–150 ns with the addition of Y.

In conclusion, the developed method enabled the growth of mixed LuYAG:Ce crystals with varying LuAG/YAG ratios, providing the possibility to select a composition with specific characteristics (light yield, density, luminescence band, decay time).

The scientific novelty of the obtained results is as follows:

- The possibility of obtaining long (over 20 cm) YAG:Ce fibers with an attenuation length of 38 cm using the μ -PD method has been demonstrated by adding an excess of 120 ppm Al_2O_3 above the stoichiometric composition of the YAG crystal.
- It has been proven that thermal treatment at 1200 °C for 48 hours improves the attenuation length of Mg-doped YAG:Ce fibers. Specifically, annealed fibers with 40 ppm Mg had a light attenuation length of 38.5 cm and a luminescence decay time of 80 ns.
- A device for seeding has been developed to avoid the use of crystalline seeds under conditions of varying composition and melting temperature of solid solution crystal melts. This device utilizes the capillary effect to lift the melt and provides secure attachment for the grown crystal.
- Crystals of LuAG:Ce and LuYAG:Ce, up to 6 cm in length, have been obtained from tungsten crucibles in a reducing atmosphere of Ar+CO.
- The optimal concentration of the activator at growth of LuAG:Ce crystals has been found to be 1% Ce in the melt. LuAG:Ce crystals obtained after annealing in air at a temperature of 1300°C for 48 hours demonstrated a light output of up to 26,500 photons/MeV.
- Through the optimization of the Lu/Y ratio, the light output of the obtained $(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ crystals reached 27,700 photons/MeV.

The practical significance of the obtained results is as follows:

- The developed device for seed-free crystal growth using capillary seeding, along with the associated method, enables the production of single crystals without the need for single crystalline seeds and the formation of a crystal neck for selecting the seed for crystal growth. This scientific and technical solution has been protected by two utility model patents: No. 145280 "Method for Growing Single Crystals" dated November 25,

2020, and No. 145281 "Device for Seeding During Single Crystal Growth" dated November 25, 2020.

- Long (> 40 cm) YAG fibers with an attenuation length of up to 40 cm have been obtained using the μ -PD method from melts grown in an inert atmosphere using Ir crucibles.

- A method for growing solid solution crystals based on LuYAG:Ce from inexpensive tungsten crucibles in a reducing atmosphere has been developed. This method allows to produce crystals with controlled properties (light yield, luminescence peak, density, etc.) tailored to specific applications by varying the ratio of Lu/Y in the host.

The research results presented in this work are promising for industrial and scientific applications.

Keywords: single crystal, garnet, YAG, LuAG, LuYAG, Czochralski method, μ -PD method, solid solution, detector, scintillator.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. **D. Kofanov**, I. Gerasymov, O. Sidletskiy, et al. LuAG:Ce and LuYAG:Ce scintillation crystals grown under reducing conditions from W crucibles. Optical Materials, 2022, 134(10),113176. doi: 10.1016/j.optmat.2022.113176 (міжнародне наукове видання). Здобувачем були вирощені кристали на основі LuAG та LuYAG:Ce, виготовлені з них зразки а також проаналізовані результати отриманих вимірювань оптичних та сцинтиляційних властивостей.
2. O. Sidletskiy, K. Lebbou, **D. Kofanov**. Micro-pulling-down growth of YAG- and LuAG-based garnet fibres: advances and bottlenecks. CrystEngComm, 2021,23, 2633-2643. (міжнародне наукове видання) doi: 10.1039/D1CE00091H. Здобувачем були проаналізовані отримані в попередніх роботах результати.
3. O. Sidletskiy, K. Lebbou, **D. Kofanov**, V. Kononets, Ia. Gerasymov, R. Bouaita, V. Jary, R. Kucerkova, M. Nikl, A. Polesel, K. Pauwels, E. Auffray. Progress in fabrication of long transparent YAG:Ce and YAG:Ce,Mg single crystalline fibers for NER applications. CrystEngComm, 2019, 21, 1728 – 1733pp. doi: 10.1039/C8CE01781F (міжнародне наукове видання). Здобувачем були вирощені кристалічні волокна на основі YAG:Ce, виготовлені з них зразки а також проаналізовані результати отриманих вимірювань оптичних та сцинтиляційних властивостей.

Наукові праці апробаційного характеру:

4. **Д. Кофанов**, К. Леббу, О. Сідлецький, В. Кононець, Я. Герасимов, В. Нестеркіна, К. Дюжардін, В. Ярі, М. Нікл, А. Посел, М. Лучіні, Э. Ауфрей, Р. Буаїта. Поліпшення довжини загасання в волокнах на основі YAG:Ce. INTERNATIONAL WORKSHOP FOR YOUNG SCIENTISTS "FUNCTIONAL MATERIALS FOR TECHNICAL AND BIOMEDICAL APPLICATIONS". 9-12.06.2019, Харків, Україна.

5. **D. Kofanov**, O. Sidletskiy, K. Lebbou, V. Kononets, Ia. Gerasymov, R. Bouaita, V. Jary, R. Kucerkova, M. Nikl, A. Polesel, K. Pauwels, E. Auffray. Improving the Attenuation Length of the YAG:Ce Based Fibers, SCINT 2019 September 29 – October 4, 2019, p. 8;

6. **D. Kofanov**, Ia. Gerasymov, P. Arhipov, S. Tkachenko, D. Kurtsev, S. Neicheva, Ya. Boyaryntseva, O. Zelenskaya, O. Sidletskiy. Growth and characterization of carbon-doped mixed LuYAG crystals. Functional materials for technical and biomedical applications, 6-10.09.2021, Kharkiv, Ukraine. p 14.

7. **D. Kofanov**, Ia. Gerasymov, P. Arhipov, S. Tkachenko, D. Kurtsev, Ya. Boyaryntseva, O. Zelenskaya, T. Gorbacheva, K. Lebbou, O. Sidletskiy. Growth and characterization of mixed LuYAG crystals grown under reducing atmosphere. 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 12-17.09.2021, Bydgoszcz, Poland, p.40.

8. **D. Kofanov**, Ia. Gerasymov, P. Arhipov, S. Tkachenko, D. Kurtsev, S. Neicheva, Ya. Boyaryntseva, O. Zelenskaya, O. Sidletskiy. Growth and characterization of mixed LuYAG:Ce crystals grown in the reducing atmosphere. INTERNATIONAL SCHOOL-SEMINAR FOR YOUNG SCIENTISTS "FUNCTIONAL MATERIALS FOR TECHNICAL AND BIOMEDICAL APPLICATIONS" 18-20 September 2023, Kharkiv, Ukraine.

Праці, які додатково відображають наукові результати:

9. **Д. Кофанов**, С. Ткаченко, Я. Герасимов, О. Сідлецький. Патент на корисну модель №145280 «Спосіб вирощування монокристалів» від 25.11.2020;

10. **Д. Кофанов**, С. Ткаченко, Д. Курцев, О. Сідлецький Патент на корисну модель №145281 «Пристрій для затравлення під час вирощування монокристалів» від 25.11.2020;