



ПОЛУЧЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ПРИБОРОВ ФОТОНИКИ

ЧАСТЬ 1 – СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

*А.А.Гасанов, А.В.Наумов, О.В.Юрасова,
АО "Гиредмет", Москва, Россия,
AAGasanov@giredmet.ru*

Рассмотрено современное состояние разработок и производства материалов для позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ). В России имеются существенные достижения в области синтеза и исследования свойств перспективных материалов. В то же время отмечается серьезное отставание от зарубежных производителей в области коммерциализации и внедрения в практикующую медицинскую диагностику современных методов и оборудования для обследования пациентов в учреждениях здравоохранения. АО "Гиредмет" располагает полной компетенцией для реализации результатов научных разработок в области производства детекторных материалов для обеспечения ПЭТ необходимыми качественными сцинтилляторами на основе соединений редкоземельных металлов.

Технологии детектирования ионизирующих излучений используются во многих областях науки и техники: в астрофизике, физике высоких энергий, в компьютерных томографах, для целей геологической разведки полезных ископаемых, в системах таможенного досмотра, обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ. Для контроля излучения применяют твердотельные полупроводниковые и сцинтилляционные детекторы. Принципиальное отличие обоих видов детекторов в работе заключается в виде используемого сигнала. При взаимодействии сцинтилляционного материала с излучением возникает оптический сигнал, в случае полупроводникового материала – отклик на событие сразу преобразуется в электрический сигнал (рис.1).

В статье рассматриваются тенденции последних лет и состояние дел в России в области получения кристаллов для изготовления как сцинтилляционных, так и полупроводниковых детекторов для детектирования ионизирующего излучения.

DOMESTIC CRYSTALS MANUFACTURING FOR PHOTONICS DEVICES

PART 1 – SCINTILLIATORS

*A.A.Gasanov, A.V.Naumov, O.V.Yurasova
JSC "Giredmet", Moscow, Russia
AAGasanov@giredmet.ru*

State-of-the-art developments and production of materials for positron emission tomography (PET) in Russia is considered. It is shown that there are significant achievements in the field of synthesis and research of promising materials properties and, at the same time, there is a serious lag in relation to foreign manufacturers in the direction of commercialization and introduction of modern methods and equipment into practical medical diagnostics for examining patients in the health care facilities of the Russian Federation.

It is shown that JSC "Giredmet" has the full scope of competence for implementing the results of scientific achievements in the field of detector material production to provide PET with the necessary quality rare-earth metal compounds based scintillators.

The technologies for detecting ionizing radiation are used in astrophysics, high-energy physics, in computer tomographs, for geological mineral survey, in systems used for customs screening, detection of drug substances and explosives. Solid-state semiconductor and scintillation detectors are used to detect radiation. The principal difference between the operation of solid-state semiconductor and scintillation detectors for detecting ionizing radiation is that when scintillation material interacts with radiation, an optical signal is formed, while in the case of a semiconductor one, it immediately forms an electrical signal. (Fig.1)

The trends of recent years and the state of affairs in Russia in the field of obtaining crystals for the manufacturing of both scintillation and semiconductor detectors for detecting ionizing radiation are considered in this paper. The first part is devoted to some new scintillation materials. Such materials can be used in the technique of detecting ionizing radiation for medical diagnosis,

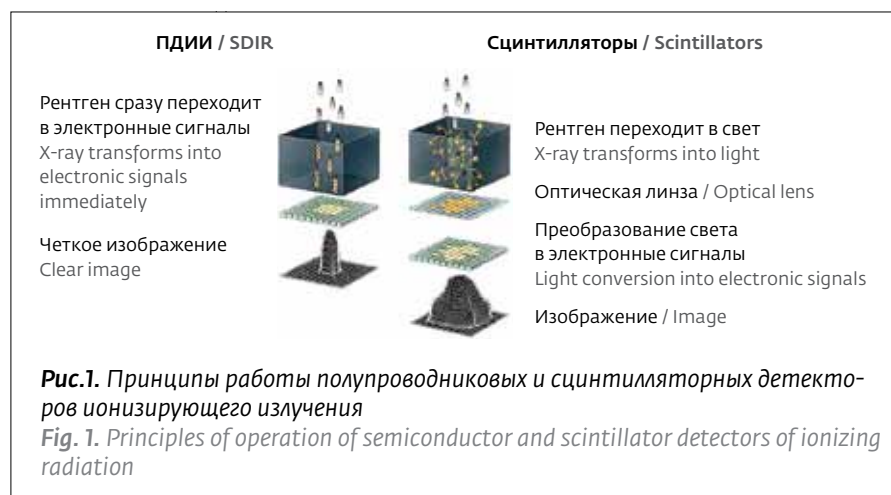
Первая часть посвящена некоторым новым сцинтилляционным материалам. Такие материалы могут быть использованы в технике детектирования ионизирующих излучений для медицинской диагностики, трехмерной позитрон-электронной компьютерной томографии и рентгеновской компьютерной флюорографии, ядерной геофизики, неразрушающего контроля и оценки качества продуктов питания.

Известно, что требования к сцинтилляторам, используемым в медицине, отличаются от требований, предъявляемых к аналогичным приборам, используемым в других областях, например в физике. Для медицины в первую очередь важна эффективность, которая обеспечит снижение дозы облучения пациента. Для экспериментальной физики, где детекторы могут содержать тонны сцинтиллятора, важны цена сцинтилляционного материала и его радиационная прочность. Согласитесь, для медицинских применений эти условия не являются определяющими ввиду небольших размеров установок и малых доз облучения. Рассмотрим преимущественно новые сцинтилляционные материалы для специфических требований ядерно-медицинской диагностики.

СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Мировые тенденции в области медицинского приборостроения в последние годы претерпели значительные изменения. Это вызвано необходимостью повышения качества диагностики, что приводит к созданию новых высокоинформативных диагностических приборов. К одному из методов визуализации органов относится рентгенография. Качество снимка, полученного при рентгенографии, определяется двумя параметрами: пространственным разрешением и контрастной чувствительностью.

На данный момент наиболее широко в цифровой рентгенографии применяется сенсорная технология преобразования рентгеновского излучения в свет с помощью сцинтиллятора. Для детектирования рентгеновского и гамма-излучения, такого как гамма-излучения с энергией в 511 кэВ, используются неорганические сцинтилляторы, так как они обладают большей плотностью и атомным номером, что увеличивает



three-dimensional positron-electron computed tomography and X-ray computer fluorography, nuclear geophysics, nondestructive testing and food quality assessment. Obviously, that the requirements for scintillators in medicine and in other fields, for example in physics, are different. First of all, for medicine, the effectiveness is of prior importance, which will ensure a reduction in the radiation dose of the patient. For physics, where detectors can contain tons of scintillator, the price of the scintillator material and its radiation strength are of importance, which is not determinative for medical applications due to the small size of the installations and small radiation doses. New scintillation materials for specific requirements of nuclear medical diagnostics are mainly considered in this article.

SCINTILLATORS

The world trends in the field of medical instrument making have undergone significant changes in recent years. This is caused by the need to improve the quality of diagnostics, which leads to the creation of new highly informative diagnostic devices. One of the methods for organ imaging is radiography. The quality of the image obtained by X-ray diffraction is determined by two parameters: spatial resolution and contrast sensitivity.

Currently, the sensor for converting X-rays into light using a scintillator is the most widely used technology in digital radiography. Inorganic scintillators are used to detect X-ray and gamma radiation, such as gamma rays with energy of 511 keV, since they have a higher density and atomic number, thus increasing the detection efficiency [1]. New scintillation substances have high consumer properties, namely, high density,

эффективность детектирования [1]. Новые сцинтилляционные вещества обладают высокими потребительскими свойствами, а именно большой плотностью, высоким световым выходом, коротким временем высвечивания сцинтилляций, что расширяет диапазон их применения.

Однако часто рентгенография бессильна, когда дело касается выявления патологий. Например, на рентгенографии не видны межпозвоночные диски, так как рентген не задерживается хрящевой тканью. Вследствие этого приходится использовать другие современные методы томографии.

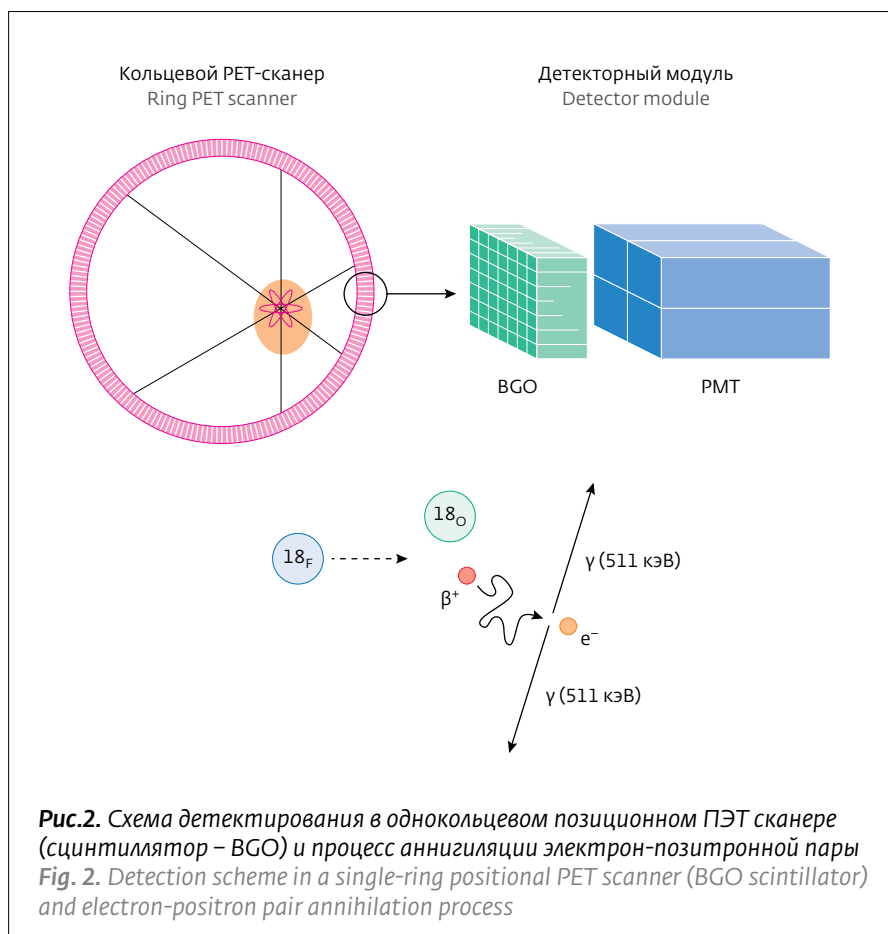
Томографическое послойное изображение внутренней структуры объекта обладает важнейшим отличием от обычного теневого изображения. Определяющим значением для медицинской диагностики является тот факт, что оно не содержит мешающих теней. В сложнейших по структуре медицинских изображениях обилие наложенных друг на друга теней различных органов ухудшает субъективное восприятие деталей малых контрастов в несколько раз.

К методам томографических исследований относятся и позитронная эмиссионная томография - ПЭТ (PET-positron emission tomography);

ПОЗИТРОННАЯ ЭМИССИОННАЯ ТОМОГРАФИЯ

ПЭТ является одним из самых информативных методов, применяемых в ядерной медицине, для диагностики онкологических, неврологических и кардиологических патологий. В основе принципа позитронно-эмиссионной томографии лежит явление регистрации двух противоположно направленных гамма-лучей одинаковых энергий, возникающих в результате аннигиляции. Процесс аннигиляции происходит в тех случаях, когда излученный ядром радионуклида (радиоизотопа) позитрон встречается с электроном в тканях пациента (рис.2).

ПЭТ - наиболее чувствительное исследование всего организма, способное на клеточном уровне,



high light yield, short time of scintillation, which widens the range of their application.

However, often radiography is powerless to detect pathologies. For example, X-rays do not show intervertebral discs, since the X-ray is not blocked by the cartilaginous tissue. This results in the need to use other modern methods of tomography.

Tomographic layer-by-layer imaging of the internal structure of an object has a major difference from the usual shadow one. Its determining value for medical diagnostics is that it does not contain interfering shadows. In the most structurally-complicated medical images, the abundance of superimposed shadows of various organs worsens the subjective perception of small contrast details by several times.

The methods of tomographic studies include PET - positron emission tomography.

POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY

PET is one of the most informative methods used in nuclear medicine for the diagnosis of oncological, neurological and cardiac pathologies. The principle of positron emission tomography is based on the



благодаря возможности позитрон-излучающих изотопов проникать в клетку организма, оценить не только анатомические (как компьютерная томография), но и начальные функциональные изменения любых органов человека. Наибольшее практическое применения ПЭТ находят в онкологии, кардиологии и неврологии, хотя может использоваться и в других областях медицины. Основными производителями ПЭТ сканеров в настоящее время являются компании General Electric, Siemens, Philips, Shimadzu.

Первые ПЭТ сканеры комплектовались сцинтилляционными кристаллами на основе NaI:Tl. Причем каждый кристалл был смонтирован вместе с индивидуальным фотоприемником. С обнаружением кристаллов германата висмута (BGO) большинство приборов было переведено на этот материал, так как он обладает более высокой эффективностью при детектировании гамма-излучения. Детектирующий блок приобрел более универсальный дизайн, состоял из 64 элементов, изготовленных из BGO, и был смонтирован с четырьмя фотоприемниками (PMTs). Были также синтезированы материалы на основе сложных оксидов лютеция, свинца, висмута, вольфрама и др. Позже получили развитие другие сцинтилляционные материалы, такие как BaF_2 , $YAlO_3:Ce$, $Gd_2SiO_5:Ce$ (GSO). Сравнительно недавно были открыты кристаллы на основе $Lu_2SiO_5:Ce$ (LSO) [2].

Типичный сцинтиллятор для ПЭТ – это прозрачный монокристалл, в котором ширина запрещенной зоны составляет от 5 эВ и более. В совершенном монокристалле, свободном от дефектов и примесей, нет энергетических уровней в запрещенной зоне. Однако большинство сцинтилляторов легируют активирующими ионами, которые создают в запрещенной зоне специфические энергетические уровни. В качестве таких добавок применяют ионы РЗМ. После поглощения ионизирующего гамма-излучения кристаллом, часть энергии локализуется в его активаторных ионах. Переход этих ионов из возбужденного состояния в состояние покоя приводит к эмиссии фотонов (обычно в районе 4 эВ), что соответствует видимому голубому свету (голубой цвет: 485–500 нм или 2,55–2,48 эВ).

СВОЙСТВА КОММЕРЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Для практического использования, как правило, выбирают тот материал из существующих на данный момент, характеристики которого лучше всего подходят для применения.

phenomenon of registering two oppositely directed gamma rays of the same energy that arise as a result of annihilation. The annihilation process occurs when the positron emitted by the nucleus of the radionuclide (radioisotope) meets the electron in the tissues of the patient (Fig. 2).

PET is the most sensitive study of the entire organism, capable of assessing not only anatomical (similar to computed tomography), but also initial functional changes in any human organs at the cell level due to the positron-emitting isotope's ability to penetrate into the cell of the organism. The greatest practical application of PET is found in oncology, cardiology and neurology, although it can be used in other fields of medicine. The main producers of PET scanners are currently General Electric, Siemens, Philips, Shimadzu.

The first PET scanners were equipped with NaI:Tl-based scintillation crystals. Moreover, each crystal was equipped with an individual photodetector. With the detection of bismuth-germanium crystals (BGO), most of the instruments were switched to this material, since it has a higher efficiency in detecting gamma radiation. The detecting unit acquired a more universal design, consisted of 64 elements made from BGO, and was equipped with 4 photodetectors (PMTs). The materials based on complex oxides of lutetium, lead, bismuth, tungsten, etc. were also synthesized. Later, other scintillation materials such as BaF_2 , $YAlO_3:Ce$, $Gd_2SiO_5:Ce$ (GSO) were developed. More recently, $Lu_2SiO_5:Ce$ (LSO) based crystals have been discovered [2].

A typical scintillator for PET is a transparent single crystal wherein the width of the forbidden band is over 5 eV. There are no energy levels in the band gap in a perfect single crystal, free from defects and impurities. However, most scintillators are doped with activating ions, which create specific energy levels in the band gap. REM ions are used as those additives. After the absorption of ionizing gamma radiation by the crystal, some of the energy is localized in the activator ions. The transition of these ions from the excited state to the quiescent state results in emission of photons usually in the region of 4 eV, which corresponds to visible blue light (blue: 485 to 500 nm or 2.55–2.48 eV).

COMMERCIAL SCINTILLATORS PROPERTIES

The currently existing material with characteristics best suitable for practical use is usually selected.



Другой путь – это создание нового сцинтилляционного материала, наиболее полно удовлетворяющего предъявляемым требованиям. В этом направлении в настоящее время движется большинство мировых лидеров в исследовании и производстве сцинтилляционных кристаллов. В табл. 1-3 приведены характеристики некоторых общедоступных материалов-сцинтилляторов [3].

BGO (германат висмута) имеет высокую плотность и атомный номер, что позволяет эффективно детектировать гамма-излучение (рис.3). Он также имеет высокую прочность и негигроскопичен, что позволяет относительно просто изготавливать детектор. Монокристаллы BGO выращиваются в России в ИФП СО РАН. Кристаллы вольфрамата кадмия и силикат гадолиния (GSO) являются также хорошими кандидатами, однако они легко скалываются из-за наличия в этих кристаллах спайности, что делает детектор в изготовлении более сложным. Таблица показывает сцинтилляционные и оптические свойства некоторые сцинтилляторов, перечисленные в порядке возрастания времени послесвечения.

Another way is to create a new scintillation material that fully meets the requirements to the most extent. Most of the world leaders in the research and production of scintillation crystals are currently moving in this direction. Tables 1 to 3 show the characteristics of some commonly available scintillator materials [3].

BGO (bismuth germanate) has a high density and atomic number, which makes it possible to effectively detect gamma radiation. (Fig.3). It also offers high strength and is non-hygroscopic, which makes it relatively easy to manufacture a detector. Single crystals of BGO are grown in Russia at The Institute of Semiconductor Physics of SB RAS. Cadmium tungstate crystals and gadolinium silicate (GSO) are also good candidates, however they are easily broken due to the presence of cleavage in these crystals, which makes the detector more difficult to manufacture. The table shows the scintillation and optical properties of some scintillators listed in the order of afterglow time increasing.

Таблица 1. Физические свойства некоторых сцинтилляторов

Table 1. Physical properties of certain scintillators

Материал Material	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Радиационная длина X ₀ , см Radiation length, X ₀ , cm	Световыход, фот/Мэв Light yield, ph/MeV	Время послесвечения, нс Afterglow time, ns	Применение Application
NaI:Tl	3,67	2,59	38 000	230	Общее применение General Application
CsF	4,11	2,23	2 000	2,8	–
CsI:Tl	4,53	1,86	59 000	1 050	КТ
CsI	4,51	1,85	30	6,35	–
BaF ₂	4,89	–	5 700	(0,6...0,8) – 630	–
LaBr ₃ :Ce	5,29	–	70 000	18	–
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,13	1,12	8 200	300	ЯФ, ФВЭ,
CdWO ₄	7,68	1,06	15 000	5 000	КТ
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	6,71	1,38	10 000	60	ПЭТ
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	7,4	1,14	30 000	40	ПЭТ
PbWO ₄	8,2	0,92	490	10	ФВЭ
LuAP:Ce	8,34	–	11 400	17	–

КТ – рентгеновская компьютерная томография

ЯФ – ядерная физика

ФВЭ – физика высоких энергий

ПЭТ – позитронно-эмиссионная томография

Таблица 2. Потребительские свойства некоторых сцинтилляторов**Table 2.** Consumer properties of certain scintillators

Кристалл Crystal	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Эффективный атомный номер Effective atomic number	Гигроскопичность Hygroscopicity	Механическая прочность Mechanical strength
CdWO ₄	7,68	64	Нет / No	Нет (спайность) No (cleavage)
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	7,40	65	Нет / No	Да / Yes
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,13	75	Нет / No	Да / Yes
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	6,71	59	Нет / No	Нет (спайность) No (cleavage)
BaF ₂	4,88	53	Нет / No	Да / Yes
CsF	4,64	53	Очень высокая / Very high	Нет / No
CsI:Na	4,51	54	Есть / Present	Да / Yes
CsI:TI	4,51	54	Слабая / Weak	Да / Yes
NaI:TI	3,67	51	Есть / Present	Нет / No
CaF ₂ :Eu	3,18	17	Нет / No	Нет / No

BaF₂ имеет минимальное значение времени послесвечения 0,8 нс. Однако излучение слабое и расположено в дальней УФ-области спектра при 220 нм, которое требует фотоприемников с более дорогими кварцевыми окнами. Он также имеет

BaF₂ has the minimum afterglow time of 0.8 ns. However, the radiation is weak and located in the far UV region of the spectrum at 220 nm, which requires photodetectors with more expensive quartz windows. It also has a long secondary

Таблица 3. Оптические и сцинтилляционные свойства некоторых сцинтилляционных кристаллов**Table 3.** Optical and scintillating properties of certain scintillation crystals

Кристалл Crystal	Быстрая компонента послесвечения, нс Rapid afterglow component, ns	Медленная компонента послесвечения, нс Slow afterglow component, ns	Относительная эмиссионная эффективность Relative emission efficiency	Длина волны излучения, нм Wavelength, nm	Коэффициент преломления Refraction coefficient
BaF ₂	0,8	600	12	220 и 310	1,49
CsF	4	–	5	390	1,48
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	40	–	75	420	1,82
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	60	600	30	430	1,85
NaI:TI	230	~10 000	100	410	1,85
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	300	–	15	480	2,15
CsI(Na)	630	–	75	420	1,84
CaF ₂ :Eu	900	–	40	435	1,44
CsI:TI	1 000	–	45	565	1,80
CdWO ₄	5 000	~20 000	20	480	2,20

длительную вторичную составляющую спектра послесвечения равную 600 нс.

Фторид цезия (CsF) имеет очень короткое время послесвечения 4 нс, но его интенсивность настолько слаба, что этот сцинтиллятор практически не используется.

Основные усилия специалистов направлены на поиск таких рецептур материала, которые воспроизводимо обеспечивают повышение быстродействия сцинтилляторов в ПЭТ-сканерах.

СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ ПЭТ-СКАНЕРОВ ПОСЛЕДНЕГО ПОКОЛЕНИЯ

Когда были открыты кристаллы на основе $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO или LCO), предназначенные для новых поколений ПЭТ-сканеров [2], выяснилось, что по совокупности технологических показателей $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ имеет ряд преимуществ. Во-первых, лучшее сочетание времени послесвечения в 40 нс и высокой интенсивности излучения. Во-вторых, не имеет вторичных (медленных) компонент послесвечения.

Необходимо отметить, что в последнее время значительно интенсифицировались работы по исследованию влияния различных легирующих добавок в сцинтилляционные кристаллы, которые оказывают влияние на время послесвечения и световых выходов.

Для этой цели представлены результаты исследований сцинтилляционного детектора на основе кристалла $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ и фотоумножителя ФЭУ-184 [5]. Получены обнадеживающие результаты по совместному легированию, например церием и другими компонентами (Li, Mg, Ca и др).

Российские ученые Ю.Д.Заварцев, А.И.Загумный, С.А.Кутовой осуществили систематизацию информации о коммерциализации результатов исследовательских работ в области разработки сцинтилляционных материалов на основе легированного церием ортосиликата лютеция [6, 7]. Авторы констатируют, что проводимые ими с 1992 года исследования сцинтилляционных материалов на основе легированного церием ортосиликата лютеция оказались перспективными

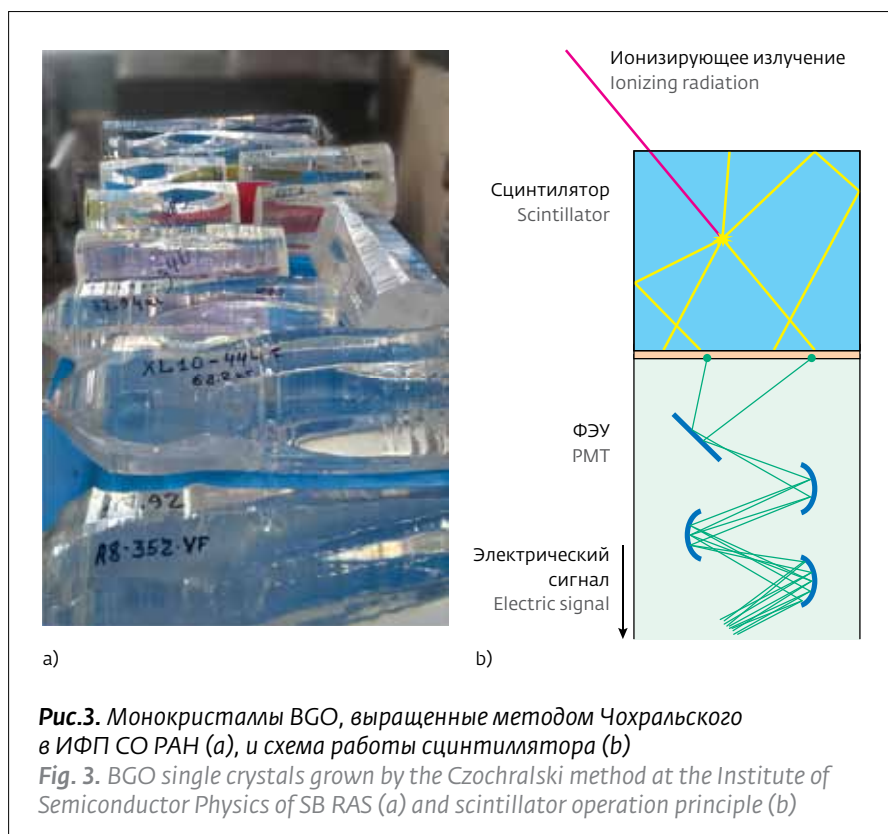


Рис.3. Монокристаллы BGO, выращенные методом Чохральского в ИФП СО РАН (а), и схема работы сцинтиллятора (б)

Fig. 3. BGO single crystals grown by the Czochralski method at the Institute of Semiconductor Physics of SB RAS (a) and scintillator operation principle (b)

component of the afterglow spectrum equal to 600 ns.

Cesium fluoride (CsF) has a very short afterglow time of 4 ns, but its intensity is so weak that this scintillator is practically not used.

The main efforts of specialists are aimed at finding such material formulations that consistently provide an increase in the scintillators performance of PET scanners.

MOST ADVANCED PET SCANNER SCINTILLATORS

When crystals based on $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO or LCO), designated for the most advanced PET scanners [2], have been discovered, it occurred that $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ has a number of advantages. Firstly, the best combination of afterglow time in 40 ns, and high radiation intensity. Secondly, it does not have secondary (slow) components of afterglow.

It should be noted that research of influence of various alloying additives in scintillation crystals, which affect the afterglow time and light yield has recently intensified significantly.

For this purpose, the results of investigations of scintillation detector based on $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ crystal and photomultiplier tube FEU(PMT)-184 are presented [5]. Promising results on joint doping



и получили развитие во многих зарубежных университетах и ведущих мировых компаниях: Philips, Siemens, Hitachi, Saint-Gobain и другие.

Эти же авторы в 1992 году вырастили и представили для исследований российским ученым, работающим в области физики высоких энергий в Физическом институте РАН и Московском университете, кристаллы Ce:LSO [7]. Эти образцы были использованы для экспериментов в ЦЕРН (Швейцария) и Германии, результаты исследований были представлены на конференциях.

В 1994–1997 годах Ю.Д.Заварцев, А.И.Загуменый, С.А.Кутовой впервые в мире выполнили исследования свойств смешанных лютеций-гадолиниевых сцинтилляционных кристаллов $\text{Ce:Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{SiO}_5$ (LGSO). Смешанные кристаллы гранатов были объектом исследований и публикаций авторов. Аналогичную методологию авторы использовали для изменения химического состава сцинтилляционных веществ на основе лютеция.

Ранее, до исследования кристаллов $\text{Ce:Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{SiO}_5$, существовало мнение, что твердые растворы будут демонстрировать ухудшение энергетического разрешения сцинтилляционных веществ по сравнению с монокатионными соединениями. Однако исследования показали, что частичная замена ионов лютеция на ионы гадолиния не приводит к деградации важнейших сцинтилляционных параметров.

ПЕРИОДИЗАЦИЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА

В период 1991–2016 годов были разработаны составы и налажено коммерческое производство кристаллов на основе оксида лютеция, которые исторически можно разделить на три поколения (табл. 4).

За 2010–2014 годы Hitachi начала выращивание кристаллов $\text{Ce:Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{SiO}_5$ (LGSO) для томографов, производимых в Японии. Томографы на основе LGSO уступают по параметрам кристаллам LSO, LYSO и LFS (Lutetium Fine Silicate), поэтому с 2016 году Philips использует для своих томографов только пиксели из кристаллов LFS, выращенных в Китае.

Технология выращивания крупных кристаллов MLS организована в Канаде, основными поставщиками крупных кристаллов LFS являются США и Китай. В зависимости от состава LFS и размера тигля диаметр крупных кристаллов может достигать диаметра 65–95 мм. Несмотря на мировую востребованность кристаллов, в России производство подобных материалов отсутствует.

of cerium and other components (Li, Mg, Ca, etc.) have been obtained.

The Russian scientists Yu.D.Zavartsev, A.I.Zagumenny, S.A.Kutovoy have carried out the systematization of information on the commercialization of research results in the development of scintillation materials based on cerium-doped lutetium orthosilicate [6, 7]. The authors state that the research of scintillation materials based on cerium-doped lutetium orthosilicate carried out since 1992 were promising and have been developed in many foreign universities and leading companies: Philips, Siemens, Hitachi, Saint-Gobain, etc.

In 1992, the same authors grown Ce:LSO crystals and provided them for research by Russian scientists working in the field of high energy physics at the Physical Institute of the Russian Academy of Sciences and Moscow University [7]. These samples were used for experiments at CERN (Switzerland) and Germany; the results of the studies were presented at conferences.

In 1994–1997, Yu.D.Zavartsev, A.I.Zagumenny, S.A.Kutovoy completed the first world's studies of the properties of mixed lutetium-gadolinium scintillating crystals $\text{Ce:Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{SiO}_5$ (LGSO). Mixed crystals of garnets have been the subject of research and publications of the authors. A similar methodology has been used by the authors to change the chemical composition of the lutetium-based scintillation substances.

Earlier, before the study of $\text{Ce:Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{SiO}_5$ crystals, it was believed that the solid solution will show deterioration in the energy resolution of the scintillation substances in comparison with monocationic compounds. However, studies have shown that partial replacement of lutetium ions with gadolinium ions does not lead to degradation of the most important scintillation parameters.

PERIODIZATION OF PRODUCTION DEVELOPMENT

During 1991–2016, the compositions have been developed and lutetium oxide-based crystals commercial production has been set up, which historically can be divided into three generations (Table 4.)

During 2010–2014, Hitachi began to growth crystals $\text{Ce:Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{SiO}_5$ (LGSO) for tomographs manufactured in Japan. The parameters of LGSO-based scanners are second to LSO, LYSO and LFS (Lutetium Fine Silicate) crystals, so since 2016



ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Основным методом выращивания монокристаллов сложных неорганических сцинтилляционных материалов является метод нормальной направленной кристаллизации в различных его модификациях: методы Чохральского, Киропулуса, Накена, Стокбаргера, Бриджмена, Степанова.

Одними из определяющих факторов при выборе метода выращивания кристалла является чистота исходной шихты, температура и характер плавления синтезируемого материала, а также наличие разного рода фазовых переходов в диапазоне температур от плавления до комнатной. Диапазон температур плавления для различных коммерческих сцинтилляторов чрезвычайно высок: от 1123 °С для $PbWO_4$ до 2150 °С для ЛСО. Эти факторы в значительной степени определяют аппаратно-технологическое оформление процесса выращивания. Малейшие ошибки и отсутствие опыта приводят к огромным материальным потерям, так как прогорание иридиевого тигли большого диаметра и вытекание расплава – это потеря 20–40 кг дорогостоящего оксида лютеция и дорогостоящий ремонт либо изготовление иридиевого тигля. Немаловажным аспектом является также послеростовые высокотемпературные обработки выращенных кристаллов и заготовок. Эти обработки в существенной степени способны повлиять на основные сцинтилляционные параметры материала, а также снизить процент отбраковки кристаллов на стадиях механической обработки кристаллов.

В России существует достаточно мощная производственная база для изготовления ростового оборудования современного уровня. Производственные мощности сохранились в Черноголовке на базе ЕЗАН, в Брянске на базе ООО НПО ГКМП, в Санкт-Петербурге на базе ООО "Апекс", в Москве в АО "Гиредмет" и др.

АО "Гиредмет" обладает многолетним опытом выращивания монокристаллов. В его лабораториях проводятся практические работы по выращиванию кристаллов методами Чохральского,

Таблица 4. Типы кристаллов на основе оксида лютеция в историческом ракурсе

Table 4. Types of crystals based on lutetium oxide from historical perspective

Поколение Generation	Аббревиатура Abbreviation	Особенности состава Composition features	Приоритет Priority
I	LSO	Lu_2SiO_5	Melcher Charles. Priority date claimed: 18 September 1990
	LGSO	$Lu_{2-x}Gd_xSiO_5$	–
II	MLS	Лютеций-иттрий Lutetium-yttrium $Lu_{1-y}Me_yA_{1-x}Ce_xSiO_{5-z}$	A. Zagumennyi, Yu. Zavartsev, P. Studenikin. Priority date claimed: 12 January 1998
	LYSO	Лютеций-иттрий Lutetium-yttrium $Ce_{2x}(Lu_{1-y}Y_y)_{2(1-x)}SiO_5$	Bruce H. T. Chai, Yangyang Ji. Priority date claimed: Feb. 18, 1999
III	LFS	Мультилегированный и нестехиометрический Multi-alloy and non-stoichiometric	–

Philips uses pixels only from the LFS crystals grown in China for its scanners.

The technology of growing large MLS crystals is organized in Canada, the main suppliers of large LFS crystals are the USA and China. Depending on the LFS composition and the size of the crucible, the diameter of the large crystal can reach the diameter of 65 to 95 mm. Although the high world demand of crystals, the manufacture such materials is absent in Russia.

SCINTILLATION SINGLE CRYSTALS MANUFACTURING TECHNOLOGIES

The main method of growing single crystals of complex inorganic scintillation materials is the normal method of directional solidification in its different modifications: methods by Czochralski, Kyropoulos, Nacken, Stockbarger, Bridgman, Stepanov.

One of the determining factors in choosing a crystal growth method is the purity of the initial charge, the temperature and the melting behavior of the material synthesized, as well as the presence of various phase transitions in the temperature range from melting to room temperature. The melting range for various commercial scintillators is extremely high: from 1123 °C for $PbWO_4$ to 2150 °C for LSO. These factors

Стокбаргера, Бриджмена [8] (рис.4). Более детально характеристики кристаллов, полученных в Гиредмете, будут рассмотрены во второй части статьи, готовящейся к публикации в журнале "ФОТОНИКА".

Учитывая изложенное, специалистам АО "Гиредмет" не представляется сложным наладка и внедрение ростовых установок в достаточно короткие сроки для перспективных сцинтилляционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было отмечено выше, ЛГСО – один из перспективных материалов, которые уже применяются в мире в ПЭТ-сканерах и рентгенографии последнего поколения. Но в российских реалиях ЛГСО нуждается в таком подходе к его внедрению, чтобы пройти путь от лабораторного выращивания и исследования до массового применения. Разработка новых сцинтилляторов на основе ЛГСО и совершенствование существующих материалов могут значительно способствовать улучшению оборудования ядерно-медицинской диагностики, что благоприятно отразится на эффективности здравоохранения страны.

Подчеркнем критический момент, представляющий самостоятельную задачу для российского промышленного производства ПЭТ. Это обеспечение исходными отечественными материалами на основе РЗМ, воспроизводимое качество которых гарантирует параметры работы прибора – соединениями таллия, лантана, лютеция, иттрия, церия, гадолиния, кремния высокой чистоты (не ниже 99,9995%) и заданной модификации.

Природными источниками редкоземельных металлов (РЗМ) являются руды Кольского полуострова, Томторское месторождение (Якутия) и Кутессай-Актюзское месторождение (Киргизия). В разные периоды времени институт "Гиредмет" разработал технологии переработки руд этих месторождений по полному циклу, включая в качестве конечной продукции перечисленные оксиды высокой чистоты.

В настоящее время АО "Гиредмет" аккумулирует знания и опыт как выращивания монокристаллов, так и получения высокочистых оксидов.

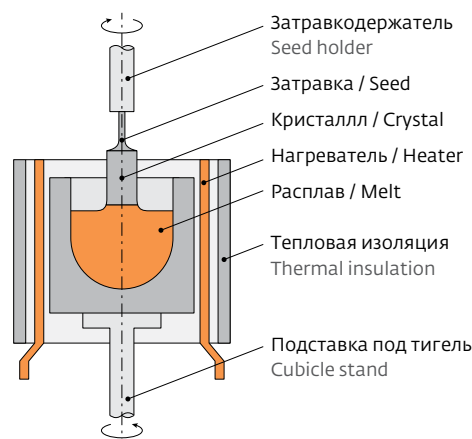


Рис.4. Схема метода выращивания кристаллов по Чохральскому и установка АО "Гиредмет", реализующая метод

Fig. 4. Scheme of the method of growing crystals by the Czochralski method and the view of the installation of JSC "Giredmet"

largely determine the hardware technological design of the growing process. Minor errors and lack of experience lead to huge material losses, since the burnt iridium crucible of large diameter and the outflow of the melt is the loss of 20–40 kg of expensive lutetium oxide and expensive repairs or the manufacture of an iridium crucible. An important aspect is also the post-growth high-temperature treatment of grown crystals and blanks. These treatments are able to significantly affect the basic scintillation parameters of the material, as well as reduce the percentage of rejection of crystals during the machining stages of the crystals.

There is a rather powerful production base for the production of modern equipment in Russia. The production facilities are preserved in Chernogolovka at the premises of EZAN, in Bryansk – at the premises of LLC "SPO GKMP", in St. Petersburg – at the premises of LLC "Apex", in Moscow in JSC "Giredmet", etc.

JSC "Giredmet" has many years of experience in growing single crystals. In its laboratories, practical work is carried out to grow crystals using the methods of Czochralski, Stockbarger, Bridgman [8] (Fig.4). More detailed characteristics of the crystals obtained in JSC "Giredmet" will be considered in the second part of the article.

Taking into account the information presented in JSC "Giredmet", it is not difficult to set up and introduce growth systems in a rather short time for prospective scintillation materials.



В 2017 году в АО "Гиредмет" выполнены исследования получения высокочистых соединений лютеция и церия. Разработаны условия синтеза их индивидуальных оксидов чистотой не ниже 99,9995%. В качестве источников РЗМ исследованы: карбонаты соликамского завода для получения высокочистого оксида церия и китайский оксид (концентрат) лютеция низкого качества для получения высокочистого оксида, поскольку сырьевого источника лютеция в стране сегодня нет.

Помимо многолетней специализации в исследованиях, предприятие обладает огромным опытом сотрудничества с ведущими научными и производственными предприятиями страны в рамках выполнения совместных федеральных и хозяйственных проектов.

Учитывая изложенное, АО "Гиредмет" предлагает решить импортозамещающую проблему в области производства кристаллов, в состав которых входят высокочистые оксиды РЗМ, такие как $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$ (LYSO)/ $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ и $\text{LaBr}_3:\text{CeBr}_3$, в научно-техническом содружестве – консорциуме: АО "Гиредмет", ИОФ РАН, Курчатовский НИЦ, ООО "Ядерные технологии в медицине", МИСиС, ЗАО "Научно-техническая компания "ФОМОС МАТЕРИАЛС", АО "НИИТФА", ИФТТ РАН.

Необходимо разработать технологию и технологическое оборудование для малотоннажного производства материала, обладающего сочетанием превосходных спектрометрических и счётных свойств, при значительном сокращении экспозиции объекта под высокоэнергетическим воздействием. Разработанные технологии обеспечат импортозамещение в полном объеме и создание предпосылок для экспорта новых оптических изделий, получение продукции, превосходящей мировой уровень; позволят повысить эффективность технологического оборудования.

Во второй части статьи будут рассмотрены тенденции последних лет и состояние дел в России в области получения кристаллов для изготовления полупроводниковых детекторов для детектирования ионизирующего излучения

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения 14.579.21.0138 по теме: "Разработка технологии получения субмикронных порошков редкоземельных оксидов высокой чистоты для синтеза сцинтилляционных кристаллических материалов детектирующих медицинских систем", уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57916X0138.

CONCLUSION

As noted above, LGSO is one of the promising materials that are already used worldwide in PET scanners and the latest generation radiography. However in the Russian reality, the LGSO needs such an approach to its implementation in order to go from laboratory growth and research to commercial application.

The development of new LGSO-based scintillators and the improvement of existing materials can significantly contribute to improving the equipment of nuclear medical diagnostics, which will favorably affect the performance of domestic health care system.

The critical moment, representing an independent task for the Russian industrial production of PET, is to provide domestic source rare earth metal based materials, which guarantees consistent quality parameters of the device operation – thallium compounds, lanthanum, lutetium, yttrium, cerium, gadolinium, silica high purity (not less than 99.9995%) and a given modification.

Natural sources of rare earth metals (REM) are the ores of the Kola Peninsula, the Tomtor deposit (Yakutia) and the Kutessai-Aktyuzskoye deposit (Kirghizia). In different periods, Institute "Giredmet" have developed technologies for full-cycle processing the ores of these deposits, including listed high purity oxides as final products.

Currently, JSC "Giredmet" accumulates knowledge and experience both in growing single crystals and in obtaining high-purity oxides. In 2017, JSC "Giredmet" carried out research to obtain high-purity compounds of lutetium and cerium. The conditions for the synthesis of their individual oxides with a purity of not less than 99.9995% have been developed. The following materials are studied as sources of REM: carbonates of Solikamsk plant for the production of high-purity cerium oxide; Chinese oxide (concentrate) of low-quality lutetium to produce high-purity oxide, since there is no source of lutetium in the country today.

In addition to many years of specialization in research, the company has vast experience of cooperation with the country's leading scientific and industrial enterprises as part of the joint federal and contractual projects.

Considering the aforesaid, JSC "Giredmet" offers to solve the problem of import substitution in the production of crystals consisting of high-



ЛИТЕРАТУРА

1. **I.A.Kamenskikh, V.V.Mikhailin, I.H.Munro, D.Y.Petrovykh, D.A.Shaw, P.A.Studenikin, A.I.Zagumennyi, Yu.D.Zavartsev.** LSO-Ce Fluorescence spectra and kinetics for UV, VUV and X-ray excitation. – Radiation Effects Defects in Solids, 1995, v.135, p.391–396.
2. **E.Bescher, S.R.Robson, J.D.Mackenzie, B.Patt, J.Iwanczyk, E.J.Hoffman.** New lutetium silicate scintillators. – Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, v.19, № 1–3, p.325–328.
3. **E.Bescher, S.R.Robson, J.D.Mackenzie, B.Patt, J.Iwanczyk, E.J.Hoffman.** New lutetium silicate scintillators. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2000. Т. 19. № 1–3. С. 325–328.
4. **Л.О.Бессонова, В.М.Гармаш, М.В.Гармаш, В.А.Теджетов.** Получение и исследование влияния условий выращивания на совершенство и морфологические особенности кристаллов силиката лютеция, легированного церием. – Материалы электронной техники, 2007, № 1, с.40–44
5. **Н.Б.Смирнов, А.В.Говорков, Е.А.Кожухова, И.С.Лисицкий, М.С.Кузнецов, К.С.Зараменских, А.Я.Поляков.** Влияние условий выращивания и легирования донорными примесями на механизм проводимости и спектры глубоких уровней в кристаллах TiBr. – Изв. высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2013, № 3 (63), с 4–12.
6. **А.С.Симутин, М.Ю.Чернов, А.А.Гасанов, А.Д.Орлов, Н.В.Классен, С.З.Шмурак.** Исследование характеристик спектрометрического детектора на основе кристалла LaBr₃:ce и фотоумножителя ФЭУ-184. – Приборы и техника эксперимента, 2013, № 5, с. 40–44.
7. **G.B.Loutts, A.I.Zagumennyi, S.V.Lavrishchev, Yu.D.Zavartsev, P.A.Studenikin.** Czochralski growth and characterization of (Lu_{1-x}Gd_x)₂SiO₅ single crystals for cintillators. – J. Crystal Growth., 1997, v.174, p. 331–336.
8. **Е.П.Маянов, А.А.Гасанов, Ю.Н.Пархоменко.** Получение отечественных кристаллических материалов на основе соединений редких металлов для создания высокоэффективных элементов, систем и приборов фотоники. – Вопросы атомной науки и техники. Сер.Техническая физика и автоматизация, 2016, № 73, с. 21–38.

purity rare earth oxides, such as Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO₅ (LYSO)/Lu₂SiO₅:Ce and LaBr₃:CeBr₃ in scientific and technological consortium cooperation: JSC "Giredmet", GPI RAS, Kurchatov Research Center, LLC "Nuclear Technologies in Medicine", Moscow Institute of Steel and Alloys, JSC "Scientific-technical company "FOMOS MATERIALS", JSC "NIITFA", ISSP RAS.

There is a need to develop the technology and process equipment for the production of small-tonnage material having a combination of excellent counter and spectrometer properties, while dramatically reducing exposure of the subject under high-energy impact. The developed technologies will ensure import substitution in full and create prerequisites for the export of new optical products, obtaining products that exceed the world level; they will improve the efficiency of the process equipment.

The second part will relate to the trend of recent years and the state of affairs in Russia in the field of producing crystals for the manufacture of semiconductor detectors for the detection of ionizing radiation.

This research was financially supported by the Russian Ministry of Education in the framework of Agreement 14.579.21.0138 named: "Development Technology of Manufacturing Submicron Powders of Rare-Earth Oxides of High Purity for Synthesis of Scintillation Crystalline Materials of Detecting Medical Systems", unique identifier of Applied research and experimental development: RFMEFI57916X0138.