

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
КРИСТАЛЛОВ $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$ Н. С. Козлова, О. А. Бузанов¹, Е. В. Забелина, А. П. Козлова, В. М. Касимова

Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва

¹ОАО “Фомос-Материалс”, Москва

E-mail: zabev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2015 г.

Методом Чохральского выращены кристаллы гадолиний-алюминий-галлиевого граната, легированного церием. Методом оптической спектроскопии в диапазоне длин волн 250–800 нм получены спектры пропускания и отражения образцов данного материала. По измеренным углам Брюстера рассчитаны показатели преломления, проведена аппроксимация экспериментальных результатов с помощью уравнения Коши, получена дисперсионная зависимость.

DOI: 10.7868/S0023476116030164

ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний-алюминий-галлиевый гранат, легированный церием, ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$, GGAG : Ce) — новый перспективный сцинтилляционный материал, впервые синтезированный в 2011 г. [1].

Структура этого кристалла относится к типу гранатов, кубическая сингония, пр. гр. $Ia\bar{3}d$ [1, 2]. Данный тип может быть представлен химической формулой $A_3B_2C_3O_{12}$, где A — додекаэдрические позиции, в которых в случае GGAG располагаются ионы гадолиния или в случае легирования могут располагаться ионы церия; B — октаэдрические и C — тетраэдрические позиции, в которых располагаются ионы алюминия и галлия. Кислород располагается в вершинах координационных многогранников [2].

GGAG : Ce предполагается использовать в медицинской визуализационной аппаратуре в качестве элемента датчика позитронно-эмиссионного томографа (ПЭТ). В табл. 1 представлено сравнение свойств данного монокристалла с другими сцинтилляционными материалами, используемыми в ПЭТ.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что по величине энергетического разрешения и световыхода GGAG : Ce несколько уступает $LaBr_3 : Ce^{3+}$, однако в отличие от него GGAG : Ce негигроскопичен, что является существенным преимуществом. Величина времени высвечивания (τ) GGAG : Ce является средней среди этих материалов. Важным преимуществом GGAG : Ce является высокий световыход, кроме того, в отличие от остальных кристаллов-сцинтилляторов, применяющихся в ПЭТ, его максимум высвечивания на спектре из-

лучения 520–530 нм хорошо совпадает с максимумом на кривой чувствительности используемого в ПЭТ кремниевого фотоэлектронного умножителя 500 нм [3].

Сцинтилляционные свойства кристаллов GGAG : Ce активно исследуются [1–6, 10–12]. Однако анализ литературных данных показал, что некоторые их фундаментальные характеристики, в частности показатель преломления, остаются неизмеренными. В связи с этим задачей данной работы является определение оптических характеристик кристаллов GGAG : Ce методом оптической спектрофотометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кристаллы GGAG : Ce выращены в ОАО “Фомос-Материалс” методом Чохральского на модернизированной установке типа “Кристалл-3м”. В качестве исходного материала для выращивания использовалась шихта стехиометрического состава, полученная методом твердофазного синтеза из смеси исходных оксидов чистоты 99.99%. Кристаллы выращены из иридиевого тигля диаметром 80 мм в атмосфере аргона с 1–2% кислорода. Общий вид одного из кристаллов представлен на рис. 1. Из этих кристаллов подготовлены образцы в виде полированных пластин толщиной ~7 мм, вырезанные перпендикулярно оси роста.

Образцы исследовались в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ “МИСиС” методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн 250–800 нм на спектрофотометре “ Cary 5000” фирмы “Agilent Technologies” с автоматической

Таблица 1. Сравнительные свойства кристаллов-сцинтилляторов

Параметры	Сцинтилляционный кристалл					
	Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : Ce ³⁺ [4, 5]	(Lu _{1-x} Y _x) ₂ SiO ₅ : Ce ³⁺ [5]	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ [4, 5]	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ : Pr ³⁺ [6, 7]	NaI: Tl [4, 5]	LaBr ₃ : Ce ³⁺ [8, 9]
Световыход, тыс. фот/МэВ	40–60	34	8	16–22	45	70
Энергия разряда при 662 кэВ, %	5.2	10	12	4.2	7.1	2.6
τ, нс	90–150	40	300	20	250	16
Гигроскопичность	нет	нет	нет	нет	да	да
ρ, г/см ³	6.63	7.1	7.13	6.73	3.67	5.1
Пик излучения, нм	520	420	480	306	415	380
T _{пл} , °С	1850	2150	1050	2043	924	783

универсальной измерительной приставкой “УМА”. Данная приставка предназначена для измерения пропускания в диапазоне углов падения света 0°–90°, зеркального отражения в диапазоне углов падения 5°–85°, диффузных рассеяния, отражения и пропускания света в диапазоне длин волн 190–2800 нм с минимальным шагом по углам 0.02°, а так же при *s*- и *p*-поляризациях падающего света в диапазоне длин волн 250–2500 нм. В данной приставке реализована схема, состоящая из неподвижного источника света, предметного столика, вращающегося на 360°, и независимого детектора, перемещающегося вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов 10°–350° (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектральные зависимости оптических свойств образцов были измерены и при нормаль-

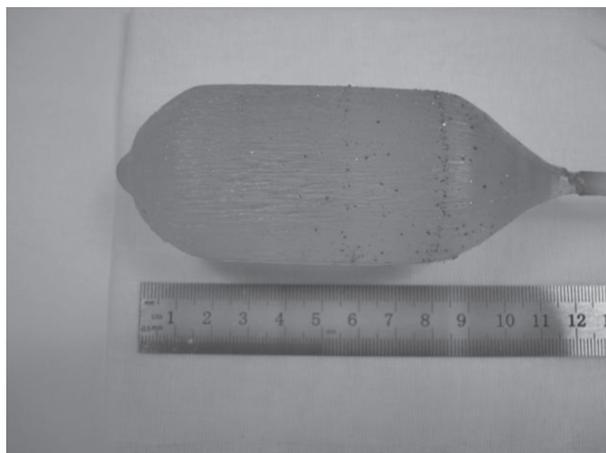


Рис. 1. Кристалл GGAG: Ce сразу после выращивания.

ном падении света, и при углах падения φ в диапазоне 15°–75°, как в естественно поляризованном свете, так и при *p*-поляризации.

В первую очередь получены спектры пропускания *T* в естественно поляризованном свете при его нормальном падении на поверхность образца. Показатель поглощения α рассчитан по полученным зависимостям *T*(λ) с использованием уравнения Бугера–Ламберта [13]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (1)$$

где *I*₀ – интенсивность падающего света, *I* – интенсивность света, прошедшего через образец, *d* – толщина образца.

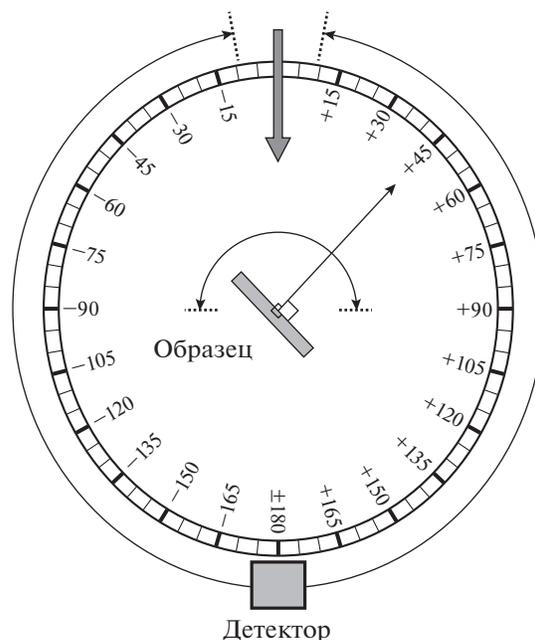


Рис. 2. Схема устройства автоматизированной универсальной приставки “УМА” для измерения коэффициентов пропускания и отражения.

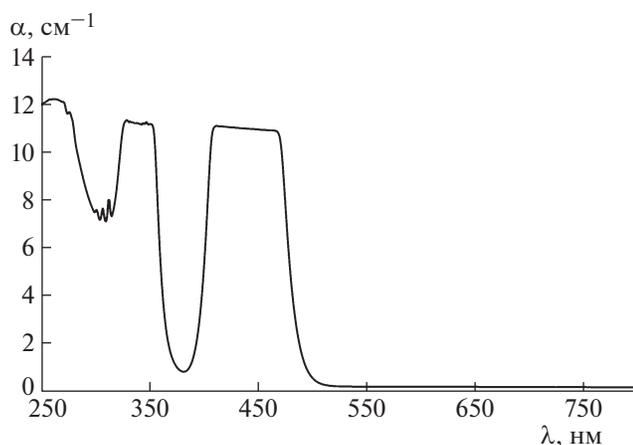


Рис. 3. Спектральная зависимость показателя поглощения GGAG : Се.

Спектральная зависимость показателя поглощения представлена на рис. 3. Так как показатели преломления неизвестны, данная зависимость получена без учета отражения.

Спектр $\alpha(\lambda)$ представляет собой немонотонную зависимость с ярко выраженными сильными полосами поглощения:

- широкая полоса в области 420–460 нм;
- полоса с максимумом при 340 нм;
- полоса с максимумом при 270 нм.

Эти результаты согласуются с данными, полученными в [2]. Авторы [2] связывают наличие полос в области 420–460 и 340 нм с переходами $4f-5d$ в ионах Ce^{3+} и предполагают, что смещение Gd^{3+} в кислородных додекаэдрах может являться

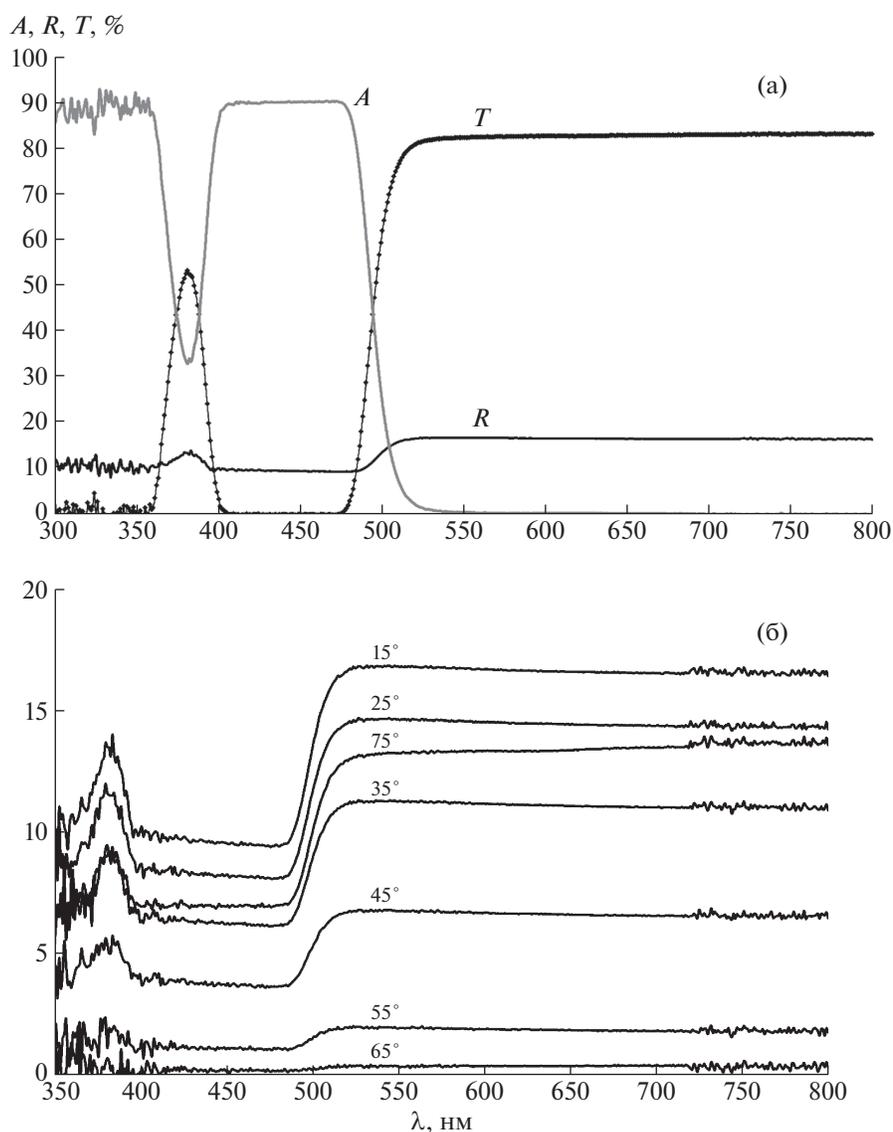


Рис. 4. Спектральные зависимости оптических свойств GGAG : Се: а – коэффициенты пропускания T , отражения R и поглощения A при угле падения света 15° ; б – коэффициент отражения R при разных углах падения света.

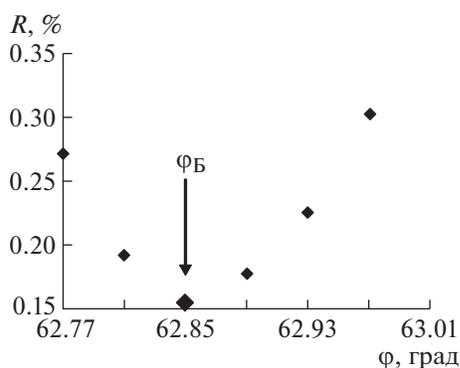


Рис. 5. Схема определения угла Брюстера по спектру отражения поляризованного света при разных углах падения.

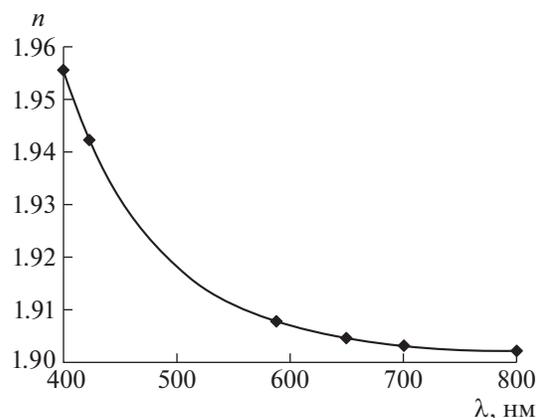


Рис. 6. Дисперсия показателя преломления GGAG : Се (точки – измеренные значения, линия – рассчитанная дисперсионная зависимость).

причиной возникновения полосы с максимумом при 270 нм.

Далее проводились измерения спектров коэффициентов пропускания T и отражения R при разных углах падения поляризованного света (p -поляризация). Полученные данные использовались для расчета спектральной зависимости коэффициента поглощения A по формуле

$$A = 1 - T - R. \quad (2)$$

На рис. 4а представлены измеренные при угле падения света 15° спектральные зависимости коэффициентов пропускания T , отражения R и рассчитанного по формуле (2) коэффициента поглощения A с учетом отражения.

Для получения значений показателя преломления проводились измерения спектральных зависимостей коэффициентов отражения при различных углах падения p -поляризованного света.

Согласно закону Брюстера, если падающий свет поляризован в плоскости падения (p -поляризация), то при некотором угле падения отражение исчезает. Этот угол падения (угол Брюстера, φ_B) напрямую связан с показателем преломления n вещества соотношением [13]:

$$\operatorname{tg} \varphi_B = n/n_0, \quad (3)$$

где n_0 – показатель преломления воздуха, принимаем $n_0 = 1$.

Сначала были получены спектры отражения с шагом по углам 10° (рис. 4б). Видно, что с ростом угла падения интенсивность отражения уменьшается, а затем, после некоторого значения угла, начинает возрастать. Далее, после выбора опре-

деленных длин волн, проводились измерения коэффициентов отражения света с шагом по углам 0.04° , что позволило более точно определить угол Брюстера в соответствии со схемой, представленной на рис. 5.

Кристалл GGAG : Се принадлежит кубической сингонии и, следовательно, характеризуется одним показателем преломления n . Рассчитанные по формуле (3) значения показателя преломления представлены в табл. 2.

Аппроксимацию экспериментальных значений показателя преломления проводили в соответствии с уравнением Коши [14]:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \dots \quad (4)$$

Получены следующие значения характеристических констант:

$$A = 1.9, \quad B = -5250, \quad C = 2.15 \times 10^9.$$

На рис. 6 представлены аппроксимационная дисперсионная зависимость и экспериментально полученные значения показателей преломления. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных с полученной аппроксимационной зависимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Чохральского выращены кристаллы гадолиний-алюминий-галлиевого граната, легированного церием.

Методом оптической спектроскопии в естественно поляризованном свете в диапазоне длин волн 250–800 нм при нормальном падении света получены спектры показателей поглощения данного материала, наблюдаются три полосы поглощения: в области при $\lambda \sim 420\text{--}460$, $\lambda \sim 340$, $\lambda \sim 270$ нм.

Таблица 2. Значения показателей преломления GGAG : Се

λ , нм	400	425	589	650	700	800
n	1.950	1.937	1.903	1.899	1.898	1.897

При p -поляризации света в диапазоне длин волн 300–800 нм измерены спектры коэффициентов отражения и пропускания при угле падения света 15° , по полученным данным рассчитаны спектральные зависимости коэффициента поглощения с учетом отражения.

Получены спектры отражения в поляризованном свете (p -поляризация) в диапазоне длин волн 300–800 нм при разных углах падения света. По измеренным углам Брюстера рассчитаны показатели преломления, построена дисперсионная зависимость, проведена аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения Коши.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamada K., Yanagida T., Endo T. et al.* // IEEE Nuclear Science Symp. Conf. Record. 2011. P. 1927.
2. *Tyagi M., Meng F., Koschan M. et al.* // J. Phys. D : Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 475302.
3. *Шейтц Б., Стюарт А., Онейл К. и др.* // Фотоника. 2014. Т. 43. № 1. С. 104.
4. *Касимова В.М., Бузанов О.А., Козлова Н.С. и др.* // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. Intermatic-2015, Москва, 1–5 декабря 2015. С. 79.
5. *Seitz B., Stewart A.G., O'Neill K. et al.* // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2013.
6. *Swiderski L., Moszyński M., Nassalski A. et al.* // Nucl. Sci., IEEE Transactions on. 2009. Т. 56. № 3. P. 934.
7. *Nikl M., Ogino H., Krasnikov A. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2005. V. 202. № 1. P. R4.
8. *Schaart D.R., Seifer S., Vinke R. et al.* // Phys. Med. Biol. 2010. V. 55. P. N179.
9. *Shah K.S., Glodo J., Klugerman M. et al.* // IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record. 2002. V. 1. P. 92.
10. *Kobayashia M., Tamagawa Y., Tomita S. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2012. V. 694. P. 91.
11. *Kamada K., Yanagida T., Endo T. et al.* // J. Crystal Growth. 2012. V. 352. № 1. P. 88.
12. *Kim H.L., Kim H.J., Janga E.J. et al.* // J. Ceram. Proc. Res. 2015. V. 16. № 1. P. 124.
13. *Ландсберг Г.С.* Оптика. М.: Наука, 1976. 296 с.
14. *Борисенко С.И.* Показатель преломления света и методы его экспериментального определения. Томск: Томск. политех. ун-т, 2014. 146 с.