

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 18–25.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-18-25

УДК 535.32

Оптические характеристики монокристаллического материала $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$

© 2018 г. Н. С. Козлова^{1,§}, О. А. Бузанов², В. М. Касимова¹, А. П. Козлова¹, Е. В. Забелина¹

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

² *ОАО «Фомос–Материалс»,
ул. Буженинова, д. 16, стр.1, Москва, 107023, Россия*

Аннотация. В настоящее время появляются новые технологии детектирования высокоэнергетических излучений, для которых применяются материалы, легированные ионами редкоземельных элементов. Существует большая потребность в разработке новых неорганических сцинтилляторов для медицинского применения, в частности для детектирования рентгеновского и гамма-излучений. В этом случае сцинтилляционные материалы должны отвечать основным требованиям: высокое оптическое качество, высокое значение световых выходов, быстрое время реагирования и др. К таким материалам относится сцинтилляционный кристалл $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (GAGG : Ce). На сегодняшний день оптические характеристики GAGG : Ce исследованы недостаточно. В связи с этим методом оптической спектроскопии в диапазоне длин волн 200–750 нм измерены спектральные зависимости пропускания и отражения таких кристаллов. Для кристаллов GAGG : Ce определены значения показателей поглощения и преломления, коэффициенты экстинкции, проведена оценка значения оптической ширины запрещенной зоны. Для определения значений показателей преломления использованы два спектрофотометрических метода: по измеренным углам Брюстера и по коэффициенту отражения при малом угле падения света, близком к нормальному. На основании полученных результатов построены дисперсионные зависимости показателей преломления.

Ключевые слова: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$, сцинтилляционный монокристалл, спектрофотометрия пропускания, показатель поглощения, оптическая ширина запрещенной зоны, спектрофотометрия отражения, показатель преломления, коэффициент экстинкции, дисперсия

Введение

Сцинтилляционный монокристалл гадолиний–алюминий–галлиевый гранат $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (GAGG : Ce) в виду своей новизны и уникальных свойств представляет большой исследовательский интерес. Так, с 2011 по 2017 годы количество публикуемых статей по данной тематике возросло более,

чем в 10 раз. Этот материал является перспективным для применения в качестве материала элементов детекторов в медицинском оборудовании, в частности в позитронно-эмиссионном томографе [1–5]. Впервые материал был синтезирован и выращен в 2011 г. [6]. GAGG : Ce имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии $Ia\bar{3}d$ [6–9], химическая формула — $A_3B_2C_3O_{12}$ [6–9]. Химические элементы исходной матрицы (Gd^{3+} , Ga^{3+} и Al^{3+}) занимают в структуре позиции, образованные координационными многогранниками, в вершинах которых находится кислород:

– Gd^{3+} располагается в додекаэдрических позициях A ;

– Ga^{3+} и Al^{3+} могут располагаться в октаэдрических позициях B и тетраэдрических позициях C .

Козлова Нина Семеновна^{1,§} — канд. физ.–мат. наук, заведующая лабораторией, e-mail: kozlova_nina@mail.ru; **Бузанов Олег Алексеевич**² — канд. техн. наук, главн. науч. сотр., e-mail: buzanov@newpiezo.com; **Касимова Валентина Маратовна**¹ — студент магистратуры, e-mail: kasimovavalya@mail.ru; **Козлова Анна Петровна**¹ — ведущий инженер, e-mail: kozlova.ap@misis.ru; **Забелина Евгения Викторовна**¹ — ведущий инженер, e-mail: zabelina.ev@misis.ru

§ Автор для переписки

Ионные радиусы элементов с учетом координационного числа [10,11]
 [Ionic radii of elements with different charge and coordination states [10, 11]]

Элемент	Степень окисления	Ионный радиус, нм			
		эффективный [10]	с учетом координационного числа [11]		
			4	6	8
Gd	3+	0,94	—	0,94	1,06
Al	3+	0,57	0,39	0,53	—
Ga	3+	0,62	0,47	0,62	—
O	2-	1,36	1,38	1,40	1,42
Ce	3+	1,02	—	1,01	1,14
	4+	0,88	—	0,87	0,97

Ионные радиусы элементов, входящих в состав монокристалла, представлены в таблице [10, 11]. Из данных таблицы видно, что ионы Ce без значительной деформации решетки могут занимать в кристаллической матрице GAGG только додекаэдрические позиции гадолиния [12—14]. При этом Ce в решетке может находиться в двух зарядовых состояниях 3+ и 4+ [15, 16], что влияет на процесс сцинтилляции.

Анализ данных, представленных в литературе, показал, что наибольшее внимание уделяется исследованию сцинтилляционных свойств GAGG : Ce [6, 8, 9, 17—19]. В то время как по оптическим свойствам этого материала найдено меньшее количество работ. В настоящее время известны всего две работы [9, 20], в которых оценены значения показателей преломления этого материала и получены дисперсионные зависимости n . Необходимо отметить, что результаты, полученные в работах [9, 20], не совпадают между собой.

Цель работы — определение оптических характеристик кристаллов GAGG : Ce методами оптической спектроскопии, в том числе установление значений и дисперсионных зависимостей показателей преломления.

Образцы и методы исследования

Монокристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce выращивали в компании ОАО «Фомос-Материалс» методом Чохральского в атмосфере аргона с 1—2 % кислорода из шихты, полученной твердофазным синтезом из стехиометрической смеси особо чистых оксидов элементов. Процесс роста кристаллов осуществляли в иридиевых тиглях на установках типа «Кристалл-3М» с использованием высокочастотного способа нагрева.

Из этих кристаллов вырезали образцы, представляющие собой полированные пластины толщиной ~0,05 см и образцы сложной формы, толщины в плоскопараллельной части которых составляли ~0,7 см. Исследуемые кристаллические образцы вырезали перпендикулярно к оси роста Z.

Исследования проводили в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» с использованием аттестованных спектрофотометрических методик выполнения измерений на поверенном оборудовании, контроль точности и стабильности результатов осуществляли с использованием стандартных образцов.

Спектральные зависимости пропускания (T , %) и отражения (R , %) были получены на спектрофотометре Cary 5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA.

Внешний вид установки с приставкой UMA и схемы измерений параметров представлены на рис. 1. Приставка обладает рядом уникальных возможностей по исследованию разных оптических характеристик, в частности проводить измерения без перемещения образца в одной и той же области [21].

Показатель поглощения (α , см⁻¹) определяли по спектральной зависимости пропускания T , измеренной на пластине малой толщины (d , см), согласно закону Бугера—Ламберта [22]:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d}. \quad (1)$$

Показатели преломления определяли по спектрально-угловым зависимостям отражения p - и s -поляризованного света. Как известно [22], в этом случае при разных углах падения p - и s -поляризованного света существуют две области, которые позволяют измерять значения показателей преломления спектрофотометрическими методами (рис. 2).

В области I на рис. 2 показатель преломления оценивали методом Брюстера в соответствии с формулой [22, 23]

$$\operatorname{tg} \varphi_B = n. \quad (2)$$

Для этого проводят измерения спектров отражения p -поляризованного света при разных углах

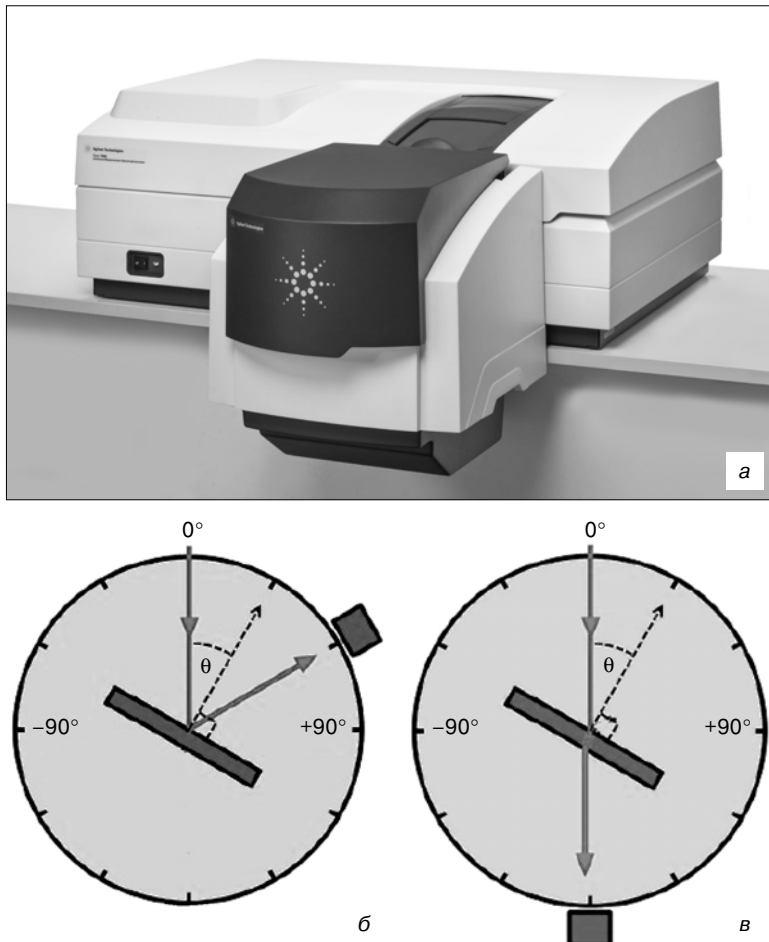


Рис. 1. Внешний вид спектрофотометра Cary 5000 с универсальной измерительной приставкой UMA (а), схемы измерения коэффициента зеркального отражения (б) и пропускания (в)

Fig. 1. (a) Appearance of the Cary 5000 spectrophotometer with a UMA accessory, (б) specular reflectance measurement experimental setup and (в) transmittance measurement experimental setup

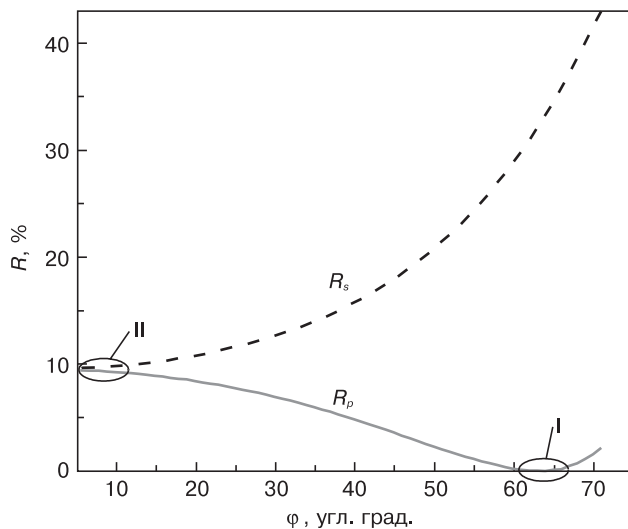


Рис. 2. Угловые зависимости отражения p - и s -поляризованного света: область I соответствует применению метода Брюстера для определения n ; область II — методу отражения при малом угле падения света, близком к нормальному

Fig. 2. Reflection angular spectra for p - and s -polarized light: Region I for Brewster measurement of n ; Region II for measurement at low light incidence angle close to the normal

падения и устанавливают значения углов Брюстера для каждой длины волны, что более подробно описано в работе [9]. Метод Брюстера позволяет получить дискретные значения показателя преломления. Дисперсионные зависимости n были получены с использованием специальных аппроксимационных уравнений [22, 24].

На стандартном образце из ниобата лития была проведена оценка точности определения показателя преломления методом Брюстера, которая составила $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

В области II на рис. 2 определение показателя преломления n осуществляли методом отражения при малом угле падения света в соответствии с выражением [22, 25].

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad (3)$$

где R — значение коэффициента отражения от одной грани, отн. ед.; κ — коэффициент экстинкции.

В выражении (3), кроме показателя преломления, присутствует коэффициент экстинкции κ . Спектральную зависимость коэффициента экстинкции можно оценить по формуле [25]:

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \quad (4)$$

где $\alpha(\lambda)$ — показатель поглощения.

Если значение κ пренебрежимо мало по сравнению с первыми слагаемыми в уравнении (3), то оценить значение n можно по преобразованной формуле [22]:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}. \quad (5)$$

При малом угле падения света (метод R_0) методом отражения может быть получена непрерывная экспериментальная дисперсионная зависимость показателя преломления.

На стандартном образце из плавленого кварца была проведена оценка точности определения показателя преломления методом отражения, которая составила $\Delta = \pm 0,001$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ [21].

Основным ограничением реализации этих спектрофотометрических методов является вид исследуемых образцов. Для метода R_0 необходимо использовать образец такой формы или/и обработки, при которых будет исключен результат, включающий многократное отражение. Метод Брюстера

позволяет исследовать разнообразные образцы, в том числе полированные с двух сторон пластины.

Проведенные метрологические испытания на эталонных образцах позволили установить, что точности методик оценки показателя преломления по углу Брюстера и по отражению при малом угле падения света (R_0) сопоставимы друг с другом и гарантированно дают третий знак после запятой.

Результаты и их обсуждение

Для получения спектральных зависимостей поглощения $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ были измерены спектральные зависимости пропускания при нормальном падении света. Ранее в работе [9] была получена спектральная зависимость показателя поглощения в диапазоне длин волн 200—750 нм и обнаружены полосы поглощения в областях длин волн 420—460, 330—350 и 270 нм. Для определения края собственного поглощения кристаллов и оптической ширины запрещенной зоны спектры показателя поглощения измеряли на образцах малой толщины $d \approx 0,5$ мм в диапазоне длин волн 200—750 нм.

На основе экспериментальных данных по спектральной зависимости показателя поглощения $\alpha(\lambda)$ получена спектральная зависимость коэффициента экстинкции k (рис. 3), согласно уравнению (4). Результаты, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что спектральные зависимости $\alpha(\lambda)$ и $k(\lambda)$ имеют немонотонный характер с ярко выраженными сильными полосами поглощения, максимумы которых соответствуют 440, 340, 300—310, 270 и 230 нм. В работах [8, 26—29] полосы поглощения были интерпретированы следующим образом:

- 340 и 440 нм относят к переходам $4f \rightarrow 5d^2$ и $4f \rightarrow 5d^1$ в Ce^{3+} , соответственно;
- 300—310, 270 и 230 нм относят к переходам $^8S - ^6P_j$, $^8S - ^6I_j$ и $^8S - ^6D_j$ в Gd^{3+} , соответственно.

Оптическую ширину запрещенной зоны определяли по закону Таука [30]:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{r/2}}{h\nu}, \tag{6}$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, α_0 — константа материала; r — степенной показатель, равный 1 для прямозонных материалов и 4 для непрямозонных.

В случае прямозонных материалов, к которым согласно работам [31, 32], относится $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$,

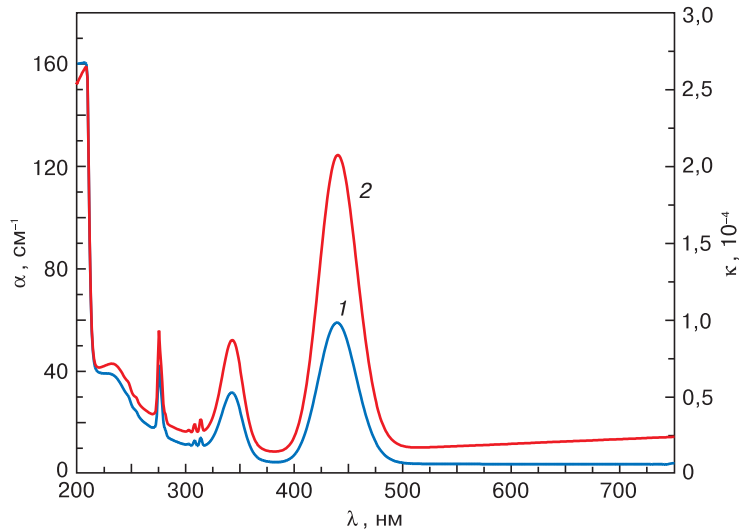


Рис. 3. Спектральные зависимости показателя поглощения и коэффициента экстинкции: 1 — показатель поглощения; 2 — коэффициент экстинкции
 Fig. 3. Spectral functions of absorption coefficient and extinction coefficient: (1) absorption coefficient and (2) extinction coefficient

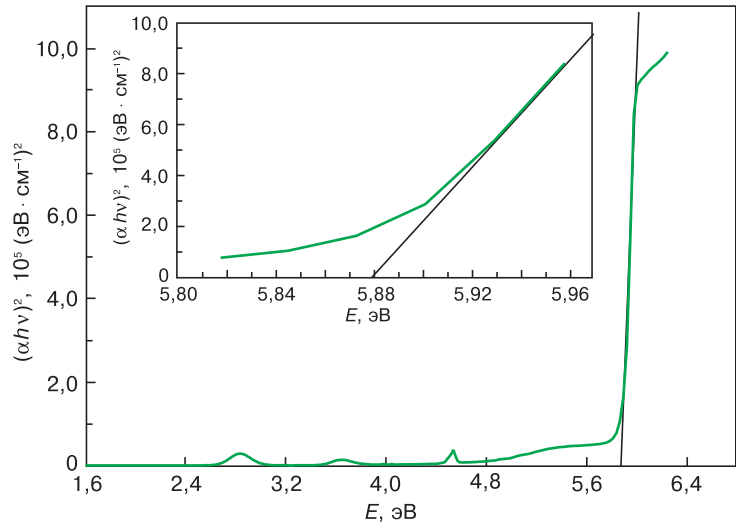


Рис. 4. Определение оптической ширины запрещенной зоны $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ методом Таука
 Fig. 4. $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ optical band gap determination using Tauc method

уравнение Таука может быть записано в преобразованном виде:

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g). \tag{7}$$

Определение оптической ширины запрещенной зоны таких материалов осуществляется графическим способом, описанным в ряде работ [33—36].

Оптическая ширина запрещенной зоны кристалла $GAGG : Ce$, оцененная при комнатной температуре по закону Таука графическим способом (рис. 4), составила $E_g \approx 5,88 \pm 0,05$ эВ.

В работах [8, 15] проводилась оценка ширины запрещенной зоны в кристаллах $GAGG : Ce$. Результаты этих исследований позволили установить диапазон значений $E_g = (5,8—6,8)$ эВ. Величина опти-

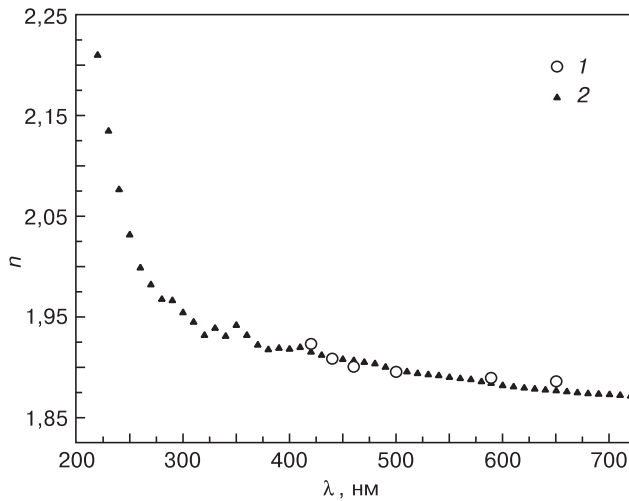


Рис. 5. Дисперсионные зависимости показателя преломления, полученные методами: Брюстера (1) и отражения при малом угле падения света, близком к нормальному (2)

Fig. 5. Dispersion functions of refractive index obtained using (1) Brewster method and (2) reflection at low incidence angle close to normal

ческой ширины запрещенной зоны, полученная в данной работе, принадлежит этому диапазону.

Монокристалл GAGG : Ce относится к материалам кубической сингонии и характеризуется одним показателем преломления n . Для оценки значения n были проведены измерения спектров отражения p -поляризованного света при разных углах падения (метод Брюстера) и спектров отражения неполяризованного света при малом угле падения (6°), близком к нормальному (метод R_0). Для получения достоверных результатов измерений показателей преломления все методы осуществляли в одной и той же точке неплоскопараллельной части образца сложной формы [37].

Рассчитанные значения коэффициента экстинкции $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ в диапазоне длин волн 200–750 нм составляют $k \sim 10^{-6}—10^{-4}$ (см. рис. 3). В связи с тем, что значения коэффициентов экстинкции в сравнении с первыми слагаемыми в уравнении (3) пренебрежимо малы, оценка показателей преломления методом R_0 может быть проведена по формуле (5).

На рис. 5 представлены дисперсионные зависимости показателя преломления, полученные методами Брюстера, и отражения при малом угле падения света (R_0). Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой.

Заключение

Получены спектральные зависимости пропускания сцинтилляционных монокристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ в диапазоне длин волн 200–750 нм. На основании измеренных спектральных зависимостей пропускания рассчитаны спектраль-

ные зависимости поглощения и экстинкции. Установлено, что значения коэффициента экстинкции $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ составляют $10^{-6}—10^{-4}$.

Методом Таука оценена оптическая ширина запрещенной зоны монокристалла $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$, которая составила $5,88 \pm 0,05$ эВ.

По спектрально-угловым зависимостям отражения p -поляризованного света методом Брюстера и спектрам отражения при малом угле падения света (6°), близком к нормальному (метод R_0), рассчитаны значения показателей преломления. Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой.

Библиографический список

- Somlai-Schweiger I., Schneider F. R., Ziegler S. I. Performance analysis of digital silicon photomultipliers for PET // J. Instrumentation. 2015. V. 10. P. 05005. DOI: 10.1088/1748-0221/10/05/P05005
- Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2013. V. 60, N 2. P. 988–992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497
- Bok J., Lalinský O., Hanuľ M., Onderišinová Z., Kelar J., Kučera M. GAGG: Ce single crystalline films: New perspective scintillators for electron detection in SEM // Ultramicroscopy. 2016. V. 163. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.01.003
- Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 809. P. 130–139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041
- Seitz B., Stewart A. G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications // IEEE Nuclear Sci. Symp. and Medical Imaging Conf. (NSS/MIC). Seoul (South Korea), 2013. P. 1–4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2013.6829685
- Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2-inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce : $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ // IEEE Nuclear Sci. Symp. Conf. Rec. Valencia (Spain), 2011. P. 1927–1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387
- Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a nonstoichiometric $\text{Gd}_{3+\delta}(\text{Al,Ga})_{5-\delta}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ garnet scintillator // J. Amer. Ceramic Soc. 2008. V. 91, Iss. 2. P. 456–462. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02123.x
- Tyagi M., Meng F., Koschan M., Donald S. B., Rothfuss H., Melcher C. L. Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ scintillator // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46, N 47. P. 475302. DOI: 10.1088/0022-3727/46/47/475302
- Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ crystals // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61, Iss. 3. P. 474–478. DOI: 10.1134/S1063774516030160
- Паскольская М. П. Кристаллография. М.: Высшая шк., 1984. 376 с.
- Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. V. 32, Iss. 5. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
- Wu Y., Luo Z., Jiang H., Meng F., Koschan M., Melcher C. L. Single crystal and optical ceramic multicomponent garnet scintillators: A comparative study // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 780. P. 45–50. DOI: 10.1016/j.nima.2015.01.057
- Asami K., Ueda J., Tanabe S. Trap depth and color variation of $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ co-doped $\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ garnet persistent phosphors // Optical Mater. 2016. V. 62. P. 171–175. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.052
- Wu Y., Nikl M., Jary V., Ren G. Thermally induced ionization of 5d₁ state of Ce^{3+} ion in $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ host // Chemical Phys. Lett. 2013. V. 574. P. 56–60. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.068

15. Wu Y, Meng F, Li Q, Koschan M, Melcher C. L. Role of Ce^{4+} in the scintillation mechanism of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ // Phys. Rev. Applied. 2014. V. 2, Iss. 4. P. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009
16. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A., Sasaki M. Phosphorescence of Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals studied using luminescence spectroscopy // J. Appl. Phys. 2014. V. 115, Iss. 8. P. 083517. DOI: 10.1063/1.4867315
17. Касимова В. М., Бузанов О. А., Козлова Н. С., Козлова А. П. Сцинтилляционный материал $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2015. Т. 15, № 2. С. 79—82.
18. Kobayashi M., Tamagawa Y., Tomita S., Yamamoto A., Ogawa I., Usuki Y. Significantly different pulse shapes for γ - and α -rays in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ scintillating crystals // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2012. V. 694. P. 91—94. DOI: 10.1016/j.nima.2012.07.055
19. Tamagawa Y., Inukai Y., Ogawa I., Kobayashi M. Alpha-gamma pulse-shape discrimination in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (GAGG) : Ce^{3+} crystal scintillator using shape indicator // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 795. P. 192—195. DOI: 10.1016/j.nima.2015.05.052
20. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Okumura S., Yamamoto S., Nagura A., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Niki M., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of 3 in. diameter Ce doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillation single crystal // J. Cryst. Growth. 2016. V. 452. P. 81—84. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.037
21. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters // IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120724
22. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. N–Y.: Academic Press, 1998. 3224 p.
23. Борисенко С. И., Ревинская О. Г., Кравченко Н. С., Чернов А. В. Показатель преломления света и методы его экспериментального определения. Томск: Томский политехнический университет, 2014. 146 с.
24. Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses. Thesis. N–Y.: Rochester Institute of Technology, 1990. 163 p. URL: <http://scholarworks.rit.edu/theses>
25. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. 264 с.
26. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Kurosawa S., Ohnishi A., Sasaki M., Hara K. Photoluminescence studies on energy transfer processes in cerium-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals // Optical Mater. 2015. V. 41. P. 45—48. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.040
27. Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K., Yoshikawa A., Nikl M. Energy migration processes in undoped and Ce-doped multicomponent garnet single crystal scintillators // J. Luminescence. 2015. V. 166. P. 117—122. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.015
28. Zhaohua Luo, Haochuan Jiang, Jun Jiang, Rihua Mao. Microstructure and optical characteristics of $Ce : Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ ceramic for scintillator application // Ceramics International. 2015. V. 41, Iss. 1, Pt A. P. 873—876. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.137
29. Auffray E., Augulis R., Borisevich A., Gulbinas V., Fedorov A., Korjik M., Lucchini M. T., Mechinsky V., Nargelas S., Songaila E., Tamulaitis G., Vaitkevicius A., Zazubovich S. Luminescence rise time in self-activated $PbWO_4$ and Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillation crystals // J. Luminescence. 2016. V. 178. P. 54—60. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.05.015
30. Marcus P. Corrosion mechanism in theory and practice. N–Y: CRC Press, 2012. 930 p.
31. Xu Y. N., Ching W. Y., Brickeen B. K. Electronic structure and bonding in garnet crystals $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, and $Gd_3Ga_3O_{12}$ compared to $Y_3Al_5O_{12}$ // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 3. P. 1817. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.1817
32. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$, B single crystal in comparison with $CsI : Tl$ // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 840. P. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060
33. Hassanien A. S., Akl A. A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide $CdSSe$ thin films // Superlattices and Microstructures. 2016. V. 89. P. 153—169. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.10.044
34. Jacob R., Isac J. Band gap energy profile of BSFT $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_xTi_{(1-x)}O_{3-\Delta}$ ($x = 0.1$) // Int. J. Sci. Res. Publ. 2014. V. 4, Iss. 12, P. 1—6. URL: <http://www.ijsrp.org/research-paper-1214.php?rp=P363435>
35. Banerjee A. N., Maity R., Chattopadhyay K. K. Preparation of p-type transparent conducting $CuAlO_2$ thin films by reactive DC sputtering // Mater. Lett. 2004. V. 58, Iss. 1–2. P. 10—13. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00395-1
36. Mishra V., Sagdeo A., Warshi K., Rai H. M., Saxena S. K., Kumar R., Sagdeo P. R. Metastable behavior of Urbach tail states in $BaTiO_3$ across phase transition // arXiv: Condensed Matter. 2016. URL: <https://arxiv.org/abs/1612.06756>
37. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8).

Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСИС».

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 1, pp. 18–25.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-18-25

Optical characteristics of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ single-crystal material

N. S. Kozlova^{1,§}, O. A. Buzanov², V. M. Kasimova¹, A. P. Kozlova¹, E. V. Zabelina¹

¹ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² JSC Fomos–Materials, 16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

Abstract. Nowadays new high-energy emission detection technologies with use of materials doped with rare-earth activators appear. There is still a great need for the development of new inorganic scintillators for medical application in particular detection of X-rays and γ -rays. In this case, the scintillation materials must meet basic requirements: high optical quality, high light output, fast response time and et al. One of these materials is the scintillation crystal $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (GAGG : Ce) investigated in this work. Analysis of the literature data showed that the optical characteristics of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ have not been studied enough. Hence the GAGG : Ce optical parameters (spectral transmission and reflection) were measured by optical spectroscopy in the wavelength range 200–750 nm. We calculated values of the absorption and extinction coefficients, refractive indices and the optical band gap of the $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$. We used two spectrophotometric methods to determine the values of the refractive index: Brewster angles (φ_B) and the reflection coefficients at a small incidence angle of light close to normal (R_0). The obtained results were used to build dispersion dependences graphs of the refractive indices.

Keywords: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$, scintillation single-crystal, transmission spectrophotometry, absorption coefficient, optical band gap, reflection spectrophotometry, refractive index, extinction coefficient, dispersion

References

- Somlai–Schweiger I., Schneider F. R., Ziegler S. I. Performance analysis of digital silicon photomultipliers for PET. *J. Instrumentation*, 2015, vol. 10, p. 05005. DOI: 10.1088/1748-0221/10/05/P05005
- Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, vol. 60, no. 2, pp. 988–992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497
- Bok J., Lalinský O., Hanuš M., Onderišinová Z., Kelar J., Kučera M. GAGG: Ce single crystalline films: New perspective scintillators for electron detection in SEM. *Ultramicroscopy*, 2016, vol. 163, pp. 1–5. DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.01.003
- Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, vol. 809, pp. 130–139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041
- Seitz B., Stewart A.G., O’Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications. *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*. Seoul (South Korea), 2013, pp. 1–4. DOI: 10.1109/NS-SMIC.2013.6829685
- Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutsumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2-inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce : $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$. *IEEE Nuclear Sci. Symp. Conf. Rec.* Valencia (Spain), 2011, pp. 1927–1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387
- Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a non-stoichiometric $Gd_{3+\Delta}(Al,Ga)_{5-\Delta}O_{12} : Ce$ garnet scintillator. *J. Amer. Ceramic Soc.*, 2008, vol. 91, no. 2, pp. 456–462. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02123.x
- Tyagi M., Meng F., Koschan M., Donald S. B., Rothfuss H., Melcher C. L. Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillator. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, no. 47, p. 475302. DOI: 10.1088/0022-3727/46/47/475302
- Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$ crystals. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 474–478. DOI: 10.1134/S1063774516030160
- Shaskol’skaya M.P. Kristallografiya [Crystallography]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984, 376 p. (In Russ.)
- Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
- Wu Y., Luo Z., Jiang H. Meng F., Koschan M., Melcher C. L. Single crystal and optical ceramic multicomponent garnet scintillators: A comparative study. *Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 780, pp. 45–50. DOI: 10.1016/j.nima.2015.01.057
- Asami K., Ueda J., Tanabe S. Trap depth and color variation of $Ce^{3+}-Cr^{3+}$ co-doped $Gd_3(Al, Ga)_2O_{12}$ garnet persistent phosphors. *Optical Mater.*, 2016, vol. 62, pp. 171–175. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.052
- Wu Y., Nikl M., Jary V., Ren G. Thermally induced ionization of $5d_1$ state of Ce^{3+} ion in $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ host. *Chemical Phys. Lett.*, 2013, vol. 574, pp. 56–60. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.068
- Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C. L. Role of Ce^{4+} in the scintillation mechanism of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12} : Ce$. *Phys. Rev. Appl.*, 2014, V. 2, no. 4. P. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009
- Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A., Sasaki M. Phosphorescence of Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals studied using luminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 115, no. 8, p. 083517. DOI: 10.1063/1.4867315
- Kasimova V. M., Buzanov O. A., Kozlova N. S., Kozlova A. P. Scintillation material $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$. *Fundamental’nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya = Fundamental Problems of Radio Electronic Instrument Making*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 79–82. (In Russ.)
- Kobayashi M., Tamagawa Y., Tomita S., Yamamoto A., Ogawa I., Usuki Y. Significantly different pulse shapes for γ - and α -rays in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$ scintillating crystals. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, vol. 694, pp. 91–94. DOI: 10.1016/j.nima.2012.07.055
- Tamagawa Y., Inukai Y., Ogawa I., Kobayashi M. Alpha-gamma pulse-shape discrimination in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (GAGG) : Ce^{3+} crystal scintillator using shape indicator. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 795, pp. 192–195. DOI: 10.1016/j.nima.2015.05.052

Information about authors:

Nina S. Kozlova^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); **Oleg A. Buzanov**²: Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (buzanov@newpiezo.com); **Valentina M. Kasimova**¹: Master Student (kasimovavalya@mail.ru); **Anna P. Kozlova**¹: Leading Engineer (kozlova.ap@misis.ru); **Evgeniya V. Zabelina**¹: Leading Engineer (zabelina.ev@misis.ru)

§ Corresponding author

20. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Okumura S., Yamamoto S., Nagura A., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of 3 in. diameter Ce doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillation single crystal. *J. Cryst. Growth*, 2016, vol. 452, pp. 81—84. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.037
21. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters. *IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon)*. Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120724
22. Palik E. D. *Handbook of optical constants of solids*. N–Y.: Academic Press, 1998, 3224 p.
23. Borisenko S. I., Revinskaya O. G., Kravchenko N. S., Chernov A. V. *Pokazatel' prelomleniya sveta i metody ego eksperimental'nogo opredeleniya* [The refractive index of light and methods of its experimental determination]. Tomsk: Tomskii politekhnicheskii universitet, 2014. 146 p. (In Russ.)
24. Stephenson D. *Modeling variation in the refractive index of optical glasses*: thesis. N–Y.: Rochester Institute of Technology, 1990, 163 p.
25. Vavilov V. S. *Deistvie izlucheniya na poluprovodniki* [Effect of radiation on semiconductors]. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko–matematicheskoi literatury, 1963, 264 p. (In Russ.)
26. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Kurosawa S., Ohnishi A., Sasaki M., Hara K. Photoluminescence studies on energy transfer processes in cerium–doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals. *Optical Mater.*, 2015, vol. 41, pp. 45—48. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.040
27. Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K., Yoshikawa A., Nikl M. Energy migration processes in undoped and Ce–doped multicomponent garnet single crystal scintillators. *J. Luminescence*, 2015, vol. 166, pp. 117—122. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.015
28. Zhaohua Luo, Haochuan Jiang, Jun Jiang, Rihua Mao. Microstructure and optical characteristics of Ce : $Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ ceramic for scintillator application. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, no. 1, pt A, pp. 873—876. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.137
29. Auffray E., Augulis R., Borisevich A., Gulbinas V., Fedorov A., Korjik M., Lucchini M. T., Mechinsky V., Nargelas S., Songaila E., Tamulaitis G., Vaitkevicius A., Zazubovich S. Luminescence rise time in self–activated $PbWO_4$ and Ce–doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillation crystals. *J. Luminescence*, 2016, vol. 178, pp. 54—60. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.05.015
30. Marcus P. *Corrosion mechanism in theory and practice*. N–Y.: CRC Press, 2012, 930 p.
31. Xu Y. N., Ching W. Y., Brickeen B. K. Electronic structure and bonding in garnet crystals $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, and $Gd_3Ga_3O_{12}$ compared to $Y_3Al_5O_{12}$. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 3, p. 1817. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.1817
32. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$: Ce, B single crystal in comparison with CsI : Tl. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, vol. 840, pp. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060
33. Hassanien A. S., Akl A. A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 2016, vol. 89, pp. 153—169. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.10.044
34. Jacob R., Isac J. Band gap energy profile of BSFT $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_xTi_{(1-x)}O_{3-\Delta}$ ($x = 0.1$). *Int. J. Sci. Res. Publ.*, 2014, vol. 4, no. 12, pp. 1—6. URL: <http://www.ijsrp.org/research-paper-1214.php?rp=P363435>
35. Banerjee A. N., Maity R., Chattopadhyay K. K. Preparation of p–type transparent conducting $CuAlO_2$ thin films by reactive DC sputtering. *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, no. 1–2, pp. 10—13. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00395-1
36. Mishra V., Sagdeo A., Warshi K., Rai H. M., Saxena S. K., Kumar R., Sagdeo P. R. Metastable behavior of Urbach tail states in $BaTiO_3$ across phase transition. *arXiv: Condensed Matter*, 2016. URL: <https://arxiv.org/abs/1612.067>
37. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon)*. Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

Acknowledgments. *The work was accomplished with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within State Educational Institution Assignments Nos. 3.2794.2017/PCh, 11.5583.2017/ITR (11.5583.2017/7.8), 11.6181.2017/ITR (11.6181.2017/7.8).*

The experiments were carried out at the Inter–University Test Laboratory for semiconductors and dielectrics «Single Crystals and Stock on their Base» of the National University of Science and Technology MISiS.

Received April 2, 2018

* * *