

УДК 535.39:538.958

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГАДОЛИНИЙ-АЛЮМИНИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

© 2021 г. В. М. Касимова^{a, *, **}, Н. С. Козлова^a, О. А. Бузанов^b,
Е. В. Забелина^a, П. Б. Лагов^{a, c}, Ю. С. Павлов^c

^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Москва, 119049 Россия

^bАО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”, Москва, 107023 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: kasimovavalya@mail.ru

**e-mail: kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 02.07.2021 г.

Исследовано влияние облучения электронами на свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) и кристаллов, легированных церием: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (Al : Ga = 2 : 3) (GAGG:Ce). Облучение легированных кристаллов дозами электронов от 300 до 2500 Мрад не оказывает влияния на оптические свойства кристаллов, что свидетельствует об устойчивости к формированию дефектов при воздействии высокоэнергетического облучения. Оптическое пропускание нелегированных матриц $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$, облученных дозами электронов 300 и 400 Мрад, заметно уменьшается, бесцветные кристаллы меняют свою окраску – становятся коричневыми. Образуется широкая полоса поглощения в диапазоне длин волн 350–500 нм, связанная с образованием структурных дефектов в виде центров окраски. Коэффициенты преломления кристаллов составов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и GAGG:Ce практически не изменились, но в случае $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ наблюдается увеличение $n(\lambda)$ в зависимости от воздействия высокоэнергетического излучения. Характерные для необлученного GAGG:Ce полосы поглощения с максимумами 340 и 440 нм, по всей видимости, также связаны с образованием дефектов кристаллической решетки, а не только с электронными переходами Ce.

Ключевые слова: сцинтиллятор, легирование церием, замещения в катионной подрешетке, облучение электронами, спектры пропускания, центры окраски, коэффициент преломления.

DOI: 10.31857/S1028096021120074

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время области техники, тесно связанные с высокоэнергетическими излучениями (ядерная медицина, атомная физика и космические исследования), стремительно развиваются и определяют требования к используемому оборудованию. Так, устройства атомной и космической техники работают в жестких условиях при интенсивном электромагнитном излучении [1]. Длительность работы таких устройств зависит в том числе от выбранных при конструировании материалов.

Рабочим материалом детектора высокоэнергетического излучения является сцинтилляционный материал. Гранаты – одни из перспективных и изучаемых сцинтилляционных материалов в силу широких возможностей изоморфного заме-

щения катионов и введения легирующих добавок. Именно такая особенность гранатов, легированных редкоземельными элементами, позволяет управлять свойствами и определять в дальнейшем новые области их применения [2–4].

В течение последних 10 лет интерес в области сцинтилляционного материаловедения прикован к гадолиний-алюминий-галлиевому гранату, легированному церием: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GAGG:Ce). Он перспективен в качестве кандидата для детекторов высокоэнергетического излучения [2, 5, 6]. Гранат GAGG:Ce, обладая высокой плотностью и тормозной способностью, нашел свое применение в условиях воздействия высокоэнергетического излучения в двух крупных научных проектах: для калориметра адронного коллайдера CERN (программа LHCb) [7] и космической миссии

HERMES (программа исследований и инноваций Европейского Союза Horizon 2020) [8].

Основные исследования в области высокоэнергетического облучения кристаллов GAGG:Ce сводятся к оценке его влияния на сцинтилляционные свойства [7–11]. Однако реакция фундаментальных оптических характеристик на облучение высокоэнергетическими частицами слабо исследована и ограничена изучением спектральных зависимостей коэффициентов пропускания [7, 9]. Принципиальной проблемой является отсутствие модели дефектообразования в кристаллах GAGG:Ce, что не позволяет управлять процессом образования дефектов, которые способны как ограничить, так и расширить области применения GGAG:Ce.

Изучение природы дефектной структуры необходимо провести в первую очередь на исходных нелегированных матрицах с измененным стехиометрическим соотношением элементов в катионной подрешетке $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (частичное замещения галлия на алюминий). В качестве воздействия, оказывающего влияние на дефектную структуру исследуемых кристаллов (создание или разрушение дефектов) и приближающего к пониманию их природы, можно выбрать облучение электронами [12].

Целью работы была оценка влияния высокоэнергетических электронов на оптические свойства кристаллов, легированных церием (GAGG:Ce), и кристаллов с частичным замещением элементов в катионной подрешетке ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$), а также интерпретация полученных результатов в рамках модели дефектообразования.

МЕТОДИКА

Исследуемые кристаллы составов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) и GGAG:Ce были выращены методом Чохральского по отработанной и запатентованной технологии в компании АО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”. Образцы представляли собой вырезанные перпендикулярно оси роста [100] полированные пластины.

Облучение электронами образцов проводили на воздухе в контейнерах из алюминиевой фольги на линейном ускорителе электронов с энергией 5 МэВ при плотности потока $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ с постепенным набором флуенса и измерением характеристик образцов на каждом этапе [13–16]. Температура образцов при облучении не превышала 100°C. Облучение образцов, легированных церием, проводили в пять этапов до достижения значений 1.2×10^{16} , 3.6×10^{16} , 8.4×10^{16} , 9.6×10^{16} и $1.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При таких флуенсах поглощенная доза в монокристаллическом кремнии со-

ставляет около 300, 900, 2100, 2400 и 2500 Мрад соответственно. Облучение легированных образцов проводили в два этапа до достижения флуенсов электронов 1.2×10^{16} и $1.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, или соответствующих значений поглощенных доз 300 и 400 Мрад (Si).

Оптические свойства кристаллов измеряли на спектрофотометре Cary-5000 Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ “МИСиС”. Измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ при нормальном падении света естественной поляризации и коэффициентов отражения $R(\lambda)$ под разными углами падения p -поляризованного света. С использованием метода Брюстера вычислены коэффициенты преломления кристаллов [17], и с применением аппроксимационного уравнения Коши получены их дисперсионные зависимости $n(\lambda)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нелегированные кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ не имеют окраски, а кристаллы GAGG:Ce имеют насыщенный лимонно-желтый цвет (рис. 1). Полученные спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ образцов GAGG:Ce и нелегированных $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ представляют собой немонотонные зависимости с полосами поглощения (рис. 2, 3): наблюдаются типичные для гадолинийсодержащих кристаллов полосы, относящиеся к электронным

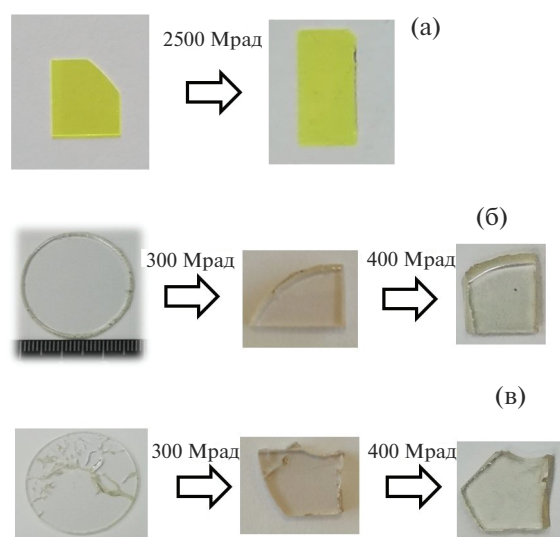


Рис. 1. Внешний вид исследуемых кристаллов GAGG:Ce (а), $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (б) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (в) до и после облучения.

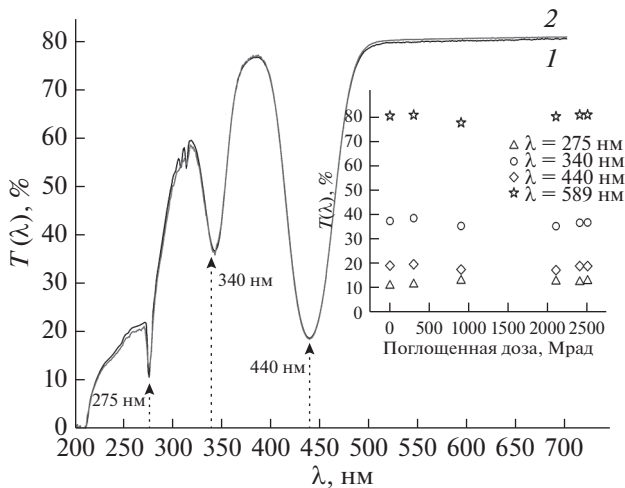


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента пропускания кристалла GAGG:Ce до (1) и после (2) облучения дозой электронов 2500 Мрад (Si). На вставке – зависимости коэффициента пропускания от дозы облучения электронами.

переходам Gd, с максимумами $\lambda_{\max} \sim 230, 275$ нм и ряд полос в диапазоне $\lambda \sim$ от 300 до 310 нм [18]. В кристалле GAGG:Ce дополнительно наблюдались широкие полосы с максимумами $\lambda_{\max} \sim 340$ и 440 нм. Согласно [18, 19], эти полосы связывают исключительно с электронными переходами Ce.

На основе анализа [20, 21] можно предположить двойственную природу полос $\lambda_{\max} \sim 340$ и 440 нм. Однако это утверждение должно иметь экспериментальное подтверждение, поэтому исследуемые кристаллы и облучали электронами. После облучения электронами заметных изменений в окраске кристаллов с церием не наблюдалось (рис. 1а). Кристаллы составов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2), которые до облучения электронами были бесцветными, изменили свою окраску – стали коричневыми (рис. 1б, 1в). Это означает, что в кристаллах произошли изменения и образовались центры окраски.

Облучение дозами электронов 300–2500 Мрад кристаллов GAGG:Ce не оказало влияния на их оптическое пропускание (рис. 2). Данное обстоятельство может свидетельствовать о том, что кристалл достаточно устойчив к образованию дефектов при воздействии электронов.

Облучение электронами кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) приводит к уменьшению пропускания во всем диапазоне длин волн. Этот эффект усиливается с дозой облучения (рис. 3) и наиболее выражен для кристаллов состава $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2). Появляется дополнительная широкая полоса поглощения в диапазоне от 350 до 550 нм, видимо,

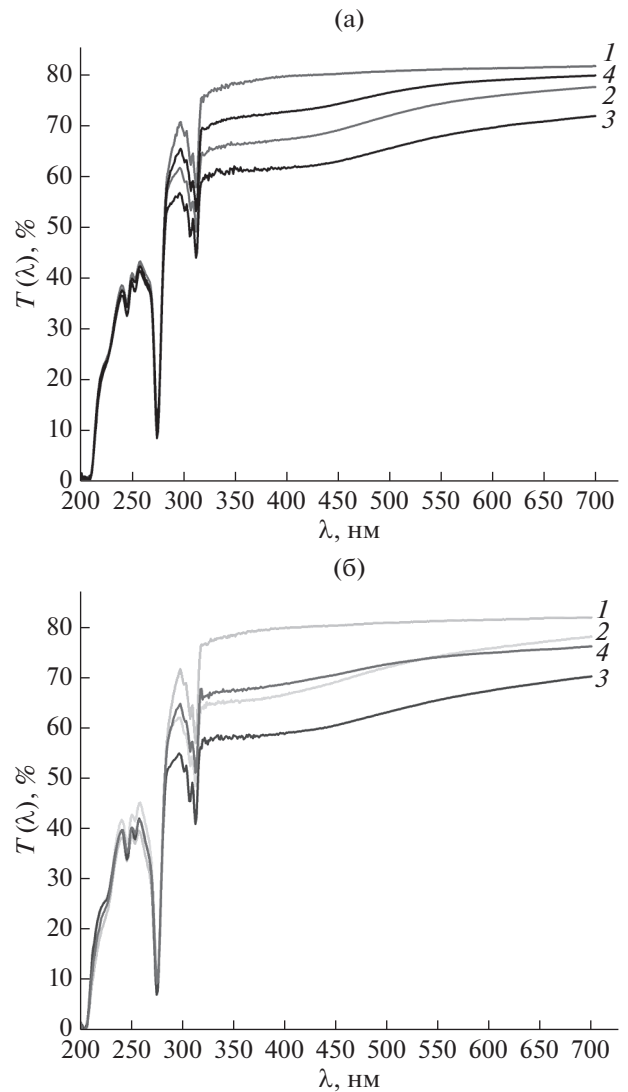


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (б) до (1) и после (2–4) облучения дозами электронов: 300 (2); 400 (3); 400 Мрад (Si) и выдерживание (4).

вследствие возникновения дефектов, природа которых не установлена и является предметом дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Поскольку эта полоса совпадает с полосами $\lambda_{\max} \sim 340$ и 440 нм для GAGG:Ce, было выдвинуто предположение о связи этих полос не только с электронными переходами в Ce, но и с образованием дефектов в кристаллической решетке в виде центров окраски.

С течением времени (выдерживание) кристаллы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) визуально начали обесцвечиваться, что свидетельствует о нестабильности образованных центров окраски во времени. Как известно, коэффициенты преломления достаточно

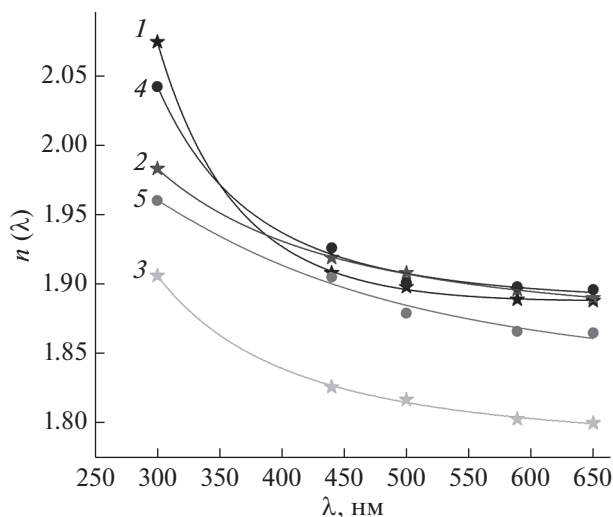


Рис. 4. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов GAGG:Ce (1) в исходном состоянии и кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (2, 4) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (3, 5) до (2, 3) и после (4, 5) облучения дозой электронов 400 Мрад (Si).

чувствительны к различным воздействиям [22]. Результаты оценки коэффициентов преломления облученных кристаллов свидетельствуют о значительном влиянии облучения на $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) — увеличиваются коэффициенты преломления во всем исследуемом диапазоне длин волн, в то время как коэффициенты преломления кристаллов состава $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) практически не отличаются от необлученных кристаллов в видимом диапазоне длин волн (рис. 4). Результаты сравниваются с данными исходных необлученных кристаллов, опубликованных в [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения в катионной подрешетке и облучения электронами на оптические свойства кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) и GAGG:Ce. Облучение дозами электронов от 300 до 2500 Мрад не оказывает влияния на исследуемые параметры GAGG:Ce. В случае облученных кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) наблюдается снижение пропускания во всем диапазоне (в особенности в случае кристалла $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$) с образованием широкой полосы поглощения в диапазоне длин волн 350–500 нм. Появление этой полосы, по-видимому, связано с образованием центров окраски, природу которых еще предстоит исследовать. Эти центры нестабильны во времени.

Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ кристаллов $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) чувствительны к об-

лучению электронами. В случае кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) в видимом диапазоне и GAGG:Ce влияние электронного облучения на коэффициенты преломления $n(\lambda)$ практически не наблюдалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90211).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. 2010. № 3. С. 109.
2. Lecoq P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 809. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>
3. Dorenbos P. // J. Luminescence. 2013. V. 134. P. 310. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.028>
4. Kamada K., Yanagida T., Pejchal J., Nikl M., Endo T., Tsutumi K., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A. // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 50. P. 505104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/50/505104>
5. Sato Y., Terasaka Y., Utsugi W., Kikuchi H., Kiyooka H., Torii T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. V. 55. № 9. P. 965. <https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1581111>
6. Korzhik M., Alenkov V., Buzanov O., Fedorov A., Dosovitskiy G., Grigorjeva L., Mechinsky V., Sokolov P., Tratsiak Ya., Zolotarjovs A., Dormenev V., Dosovitskiy A., Agrawal D., Anniyev T., Vasilyev M., Khabashesku V. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. № 4. P. 1800172. <https://doi.org/10.1002/crat.201800172>
7. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz Yu., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 916. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.101>
8. Dilillo G., Campana R., Zampa N., Fuschino F., Pauletta G., Rashevskaya I., Ambrosino F., Baruzzo M., Cauz D., Cirrincione D., Citossi M., Casa G.D., Di Ruzza B., Galgoczi G., Labanti C. et al. // Proc. SPIE. 2020. V. 11444. P. 1144493. <https://doi.org/10.1117/12.2561053>
9. Dormenev V., Brinkmann K-T., Dosovitskiy G., Fedorov A., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Novotny R.W., Zau-nick H-G. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1162. № 1. P. 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1162/1/012021>
10. Yoneyama M., Kataoka J., Arimoto M., Masuda T., Yoshino M., Kamada K., Yoshikawa A., Sato H., Usuki Y. // J. Instrum. 2018. V. 13. № 02. P. P02023. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/02/P02023>
11. Auffray E., Dosovitskiy G., Fedorov A., Guz I., Korjik M., Kratochwill N., Lucchini M., Nargelas S., Kozlov D., Mechinsky V., Orsich P., Sidletskiy O., Tamulaitis G.,

- Vaitkevičius A. // Rad. Phys. Chem. 2019. V. 164. P. 108365.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108365>
12. *Конабеевский С.Т.* Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат, 1967. 401 с.
 13. *Polyakov A.Y., Haller C., Butté R., Smirnov N.B., Alexanyan L.A., Shikoh A.S., Shchemerov I.V., Chernykh S.V., Lagov P.B., Pavlov Yu.S.* // J. Phys. D. 2020. V. 53. № 44. P. 445111.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aba6b7>
 14. *Aslanov L.A., Zaytsev V.B., Zakharov V.N., Kudryavtsev I.K., Senyavin V.M., Lagov P.B., Pavlov Yu.S.* // Surf. Interface Anal. 2020. V. 52. № 12. P. 957.
<https://doi.org/10.1002/sia.6836>
 15. *Polyakov A.Y., Shmidt N.M., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Shabunina E.I., Tal'nishnih N.A., Lagov P.B., Pavlov Yu.S., Alexanyan L.A., Pearton S.J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. V. 7. № 6. P. 323.
<https://doi.org/10.1149/2.0211806jss>
 16. *Lee I.-H., Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Chung T.-H., Lagov P.B., Zinov'ev R.A., Pearton S.J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6. № 10. P. Q217.
<https://doi.org/10.1149/2.0131710jss>
 17. *Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 3. С. 168.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-168-178>
 18. *Sakthong O., Chewpraditkul W., Wanarak C., Pejchal J., Kamada K., Yoshikawa A., Pazzi G.P., Nikl M.* // Opt. Mater. 2013. V. 36. № 2. P. 568.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.033>
 19. *Bohacek P., Krasnikov A., Kučera M., Nikl M., Zazubovich S.* // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 601.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.033>
 20. *Полисадова Е.Ф., Тао Хан, Олешко В.И., Валиев Д.Т., Ваганов В.А., Джанг Ш., Бураченко А.Г.* // Фундаментальные исследования. 2017. № 12-1. С. 103.
 21. *Зоренко Ю.В., Савчин В.П., Горбенко В.И., Возняк Т.И., Зоренко Т.Е., Пузиков В.М., Данько А.Я., Нижановский С.В.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 8. С. 1542.
 22. *Орлова А.Н.* Влияние радиационных воздействий на оптические свойства монокристаллов ниобата лития: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Тверь: ТвГУ, 2007. 117 с.
 23. *Kasimova V., Kozlova N., Buzanov O., Zabelina E.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2308. № 1. P. 020003.
<https://doi.org/10.1063/5.0035129>

Effect of Electron Irradiation on the Optical Properties of Gadolinium–Aluminum–Gallium Garnet Crystals

V. M. Kasimova^{1,*,**}, N. S. Kozlova¹, O. A. Buzanov², E. V. Zabelina¹, P. B. Lagov^{1,3}, Yu. S. Pavlov³

¹National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, 119049 Russia

²JSC “Fomos Materials”, Moscow, 107023 Russia

³A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: kasimovavalya@mail.ru

**e-mail: kasimova.vm@misis.ru

The effect of electron irradiation on the properties of crystals of gadolinium-aluminum-gallium garnets $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) and crystals doped with cerium $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (Al : Ga = 2 : 3) (GAGG:Ce) is studied. Irradiation of cerium doped crystals with electron doses from 300 to 2500 Mrad does not affect the optical properties of crystals, which indicates their resistance to the formation of defects under high-energy irradiation. The optical transmittance of undoped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ and $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ crystals, irradiated with electron doses of 300 and 400 Mrad, noticeably decreases, colorless crystals change their color: they become brownish. A broad absorption band appears in the wavelength range 350–500 nm, associated with the formation of structural defects such as color centers. The refractive indices of crystals with the compositions $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ and GAGG:Ce practically did not change, but in the case of $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$, an increase in $n(\lambda)$ is observed depending on the effect of high-energy radiation. Presumably, the characteristic absorption bands of unirradiated GAGG:Ce with maxima at 340 and 440 nm are associated with the formation of crystal lattice defects, and not only with electronic transitions of Ce.

Keywords: scintillator, cerium doping, substitutions in the cation sublattice, electron irradiation, transmittance, color centers, refractive index.