

УДК 535.39:538.958

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2, 3$)

© 2024 г. В. М. Касимова^{a, *}, Н. С. Козлова^a, Е. В. Забелина^a, О. А. Бузанов^b,
П. Б. Лагов^{a, c}, Ю. С. Павлов^c, Т. В. Кулевой^d, В. С. Столбунов^d

^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

^dКурчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики
НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 117218 Россия

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

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

Исследовано влияние облучения дозой протонов 50 Мрад (Si) на оптические свойства и дефектообразование в кристаллах гадолиний-алюминий-галлиевого граната при замещении алюминия и галлия в катионной подрешетке: $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 2:3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 3:2). После облучения протонами кристаллы изменяют окраску: в спектре пропускания каждого кристалла появляется дополнительная полоса поглощения в диапазоне длин волн 400–500 нм. Это связано с образованием наведенных структурных дефектов в виде центров окраски. Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ были определены спектрофотометрическим методом Брюстера и практически не изменились после облучения протонами для кристаллов Al:Ga = 2:3, но в значительной степени увеличились для Al:Ga = 3:2. На спектральных зависимостях наблюдается заметное увеличение показателей ослабления светового потока после облучения, что также свидетельствует об образовании дополнительных структурных дефектов.

Ключевые слова: замещения в катионной подрешетке, облучение протонами, спектры пропускания, спектры ослабления, наведенное поглощение, центры окраски, коэффициент преломления.

DOI: 10.31857/S1028096024010109, EDN: DIZOOS

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой граната (гранаты), описываемые общей химической формулой $A_3B_2C_3O_{12}$, представляют собой хорошо известный тип смешанных кристаллов. В случае легирования редкоземельными и переходными элементами их используют для лазерных и сцинтилляционных применений. Замещение элементов в катионной подрешетке гранатов открывает широкие возможности поиска новых генерирующих сред и улучшения свойств уже известных соединений [1–4].

На основе гранатов состава $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, легированных церием, в 2011 г. был получен новый кристалл $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (GGAG:Ce),

к настоящему времени востребованный в разных областях, которые связаны с детектированием высокоэнергетических частиц (например, в ядерной медицине, атомной физике) [5–10]. Однако фундаментальные свойства самой не легированной матрицы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ слабо изучены [11–13], а влияние катионного замещения галлия алюминием и вовсе не было оценено.

Одной из востребованных характеристик сцинтилляционных материалов является реакция кристалла на облучение, которая может ограничить области и условия его применения [14–17]. Работы, связанные с воздействием разного типа излучения на родственные галлий-содержащие гранаты $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) и $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG), показали, что под

действием УФ-света, рентгеновского излучения, гамма-излучения, потоков электронов бесцветные кристаллы GGG и GSGG приобретают желто-коричневую окраску [16]. Установлено, что облучение кристаллов приводит к возникновению в них как стабильных, так и короткоживущих дефектных центров [16]. Однако такие исследования 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) не проводили, ранее [17] было оценено влияние облучения электронами на свойства этих кристаллов.

В связи с этим целью настоящей работы являлась оценка влияния облучения высокоэнергетическими частицами на оптические свойства кристаллов с частичным замещением элементов в катионной подрешетке ($\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$) и на создание/разрушение дефектных центров, что позволит приблизиться к пониманию природы дефектов в этих кристаллах.

МЕТОДИКА

Исследуемые 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) (составы соответствовали шихте) были выращены в компании АО “Фомос-Материалы” методом Чохральского в иридиевом тигле в атмосфере Ar и ~1–2% O_2 . Образцы представляли собой пластины, полированные с двух сторон.

Облучение образцов кристаллов составов Al:Ga = 2:3 и Al:Ga = 3:2 протонами с энергией 20 МэВ и флуенсом $1.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ проводили на инжекторе ускорительного комплекса ККТЭФ НИЦ “Курчатовский комплекс” – линейном ускорителе протонов И-2, который успешно используется для контролируемого формирования дефектов с глубокими уровнями в структурах кремниевых силовых приборов [18]. Поглощенная образцами доза при таком флуенсе в пересчете на монокристаллический кремний составляет около 50 Мрад (Si) в ионизационных эффектах и 15 Мрад в структурных эффектах [19]. Аналогичные поглощенные дозы в структурных эффектах могут быть получены при облучении электронами с энергией 5 МэВ при флуенсе около $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, но поглощенная доза в ионизационных эффектах при этом составит около 300 Мрад (Si) [17–19].

Оптические свойства кристаллов в исходном состоянии и после облучения протонами исследовали в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС с использованием калиброванного спектрофотоме-

тра Cary-5000 Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) и аттестованных методик выполнения измерений.

Измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ света естественной поляризации и спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ p -поляризованного света. Дискретные коэффициенты преломления кристаллов $n(\lambda)$ [20] получены путем расчетов на основе измеренных спектрально-угловых зависимостей $R(\lambda)$ p -поляризованного света методом Брюстера [20] по формуле:

$$\text{tg}\varphi_{\text{Бр}}(\lambda) = n(\lambda), \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{Бр}}(\lambda)$ – угол падения p -поляризованного света, при котором интенсивность отраженного света равна нулю. Дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ была получена путем аппроксимации решений уравнения (1) уравнением Коши вида:

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

где A , B , C – материальные константы уравнения Коши.

Оптическое качество кристалла оценивали с помощью показателей ослабления светового потока $\mu(\lambda)$ [см^{-1}], прошедшего через материал. Для определения $\mu(\lambda)$ в соответствии с ГОСТ 3520-92 [21] по формуле

$$\mu(\lambda) = -\frac{\ln \tau(\lambda)}{d} \quad (3)$$

необходимо использовать коэффициенты преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты внутреннего пропускания $\tau(\lambda)$, которые определяются по следующей формуле:

$$\tau(\lambda) = \sqrt{\left[\frac{1}{T(\lambda)} \frac{8n(\lambda)^2}{(n(\lambda)-1)^4} \right]^2 + \left[\frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1} \right]^4} - \frac{1}{T(\lambda)} \frac{8n(\lambda)^2}{(n(\lambda)-1)^4}, \quad (4)$$

где d – толщина образца [см].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нелегированные кристаллы Al:Ga = 2:3 и Al:Ga = 3:2 в исходном состоянии не имеют окраски (рис. 1). Спектральные зависимости

коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ кристаллов в исходном состоянии являются немонотонными с типичными для содержащих гадолиний материалов полосами поглощения (рис. 2) при $\lambda \sim 230$, ~ 275 нм и рядом полос в диапазоне длин волн 300–310 нм, связанных с электронными переходами Gd^{3+} [22].

Облучение кристаллов протонами привело к их окрашиванию в бледно-коричневый цвет. На спектральных зависимостях пропускания наблюдается увеличение поглощения во всем исследованном диапазоне, наибольшее в ви-

димом диапазоне длин волн. В диапазоне длин волн 400–500 нм появляется слабая широкая полоса поглощения (рис. 2) с максимумом при $\lambda_{\max} \sim 442$ нм. Это свидетельствует о том, что образуются дефекты, вызывающие дополнительное поглощение. Предположительно, данные дефекты можно отнести к F-центрам и их комплексам, для которых характерно появление полос поглощения в вышеуказанном диапазоне [1, 23].

Как известно, коэффициенты преломления достаточно чувствительны к различного рода воздействиям [24]. Результаты оценки коэффициентов преломления исходных и облученных протонами кристаллов, полученных методом Брюстера для пяти длин волн, представлены в табл. 1. Результаты сравниваются с данными для исходных необлученных кристаллов, опубликованных в [25, 26]. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления, полученные в результате аппроксимации с помощью уравнения Коши, свидетельствуют о значительном влиянии облучения протонами на свойства $Al:Ga = 3:2$ (рис. 3). А коэффициенты преломления кристаллов состава $Al:Ga = 2:3$ практически не отличаются от коэффициентов необлученных исходных кристаллов в видимом диапазоне длин волн.

Спектральные зависимости показателей ослабления были получены для всех нелегированных кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке в исходном состоянии и после облучения дозой протонов 50 Мрад (Si) (рис. 4). Установлено, что в диапазоне длин волн

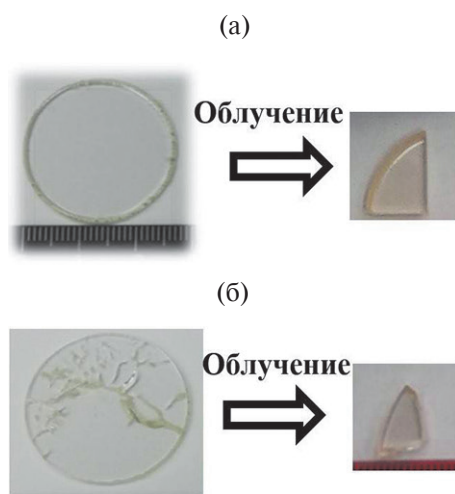


Рис. 1. Внешний вид исследуемых кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (а) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (б) до и после облучения протонами.

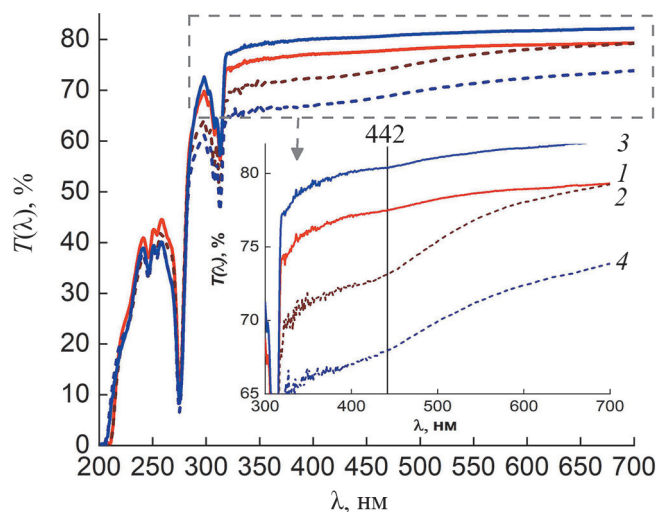


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (1, 2) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения протонами. На вставке — приближенный участок спектров коэффициентов пропускания в диапазоне длин волн 300–700 нм.

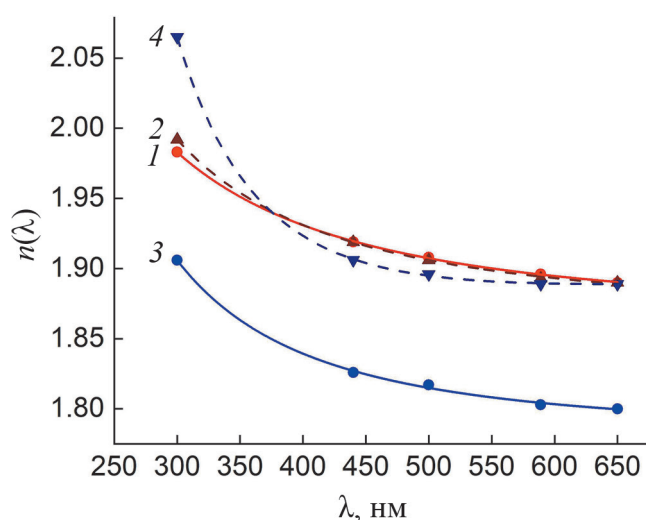


Рис. 3. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (1, 2) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения протонами.

Таблица 1. Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ 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) до и после облучения протонами, полученные методом Брюстера

λ , нм	$n(\lambda) \pm 0.001$			
	Al:Ga = 2:3		Al:Ga = 3:2	
	Исходное состояние [25, 26]	Облученный	Исходное состояние [25, 26]	Облученный
300*	1.983	1.992	1.906	2.065
350	1.951	1.942	1.863	1.965
400	1.931	1.924	1.839	1.923
440*	1.919	1.919	1.826	1.906
450	1.917	1.911	1.824	1.903
500*	1.908	1.906	1.817	1.896
550	1.900	1.896	1.808	1.890
589*	1.896	1.893	1.803	1.889
600	1.894	1.891	1.803	1.889
650*	1.890	1.890	1.800	1.889

* Экспериментально полученные данные.

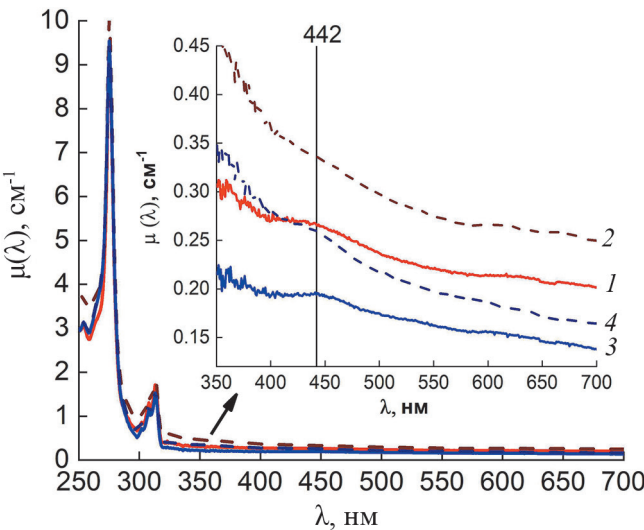


Рис. 4. Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (1, 2) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения протонами. На вставке – приближенный участок спектров показателей ослабления в диапазоне длин волн 350–700 нм.

325–700 нм наименьшее ослабление света в исходном состоянии наблюдается у кристаллов Al:Ga = 3:2, что, по всей видимости, свидетельствует о наименьшем количестве дефектов в кристаллах. После облучения показатель ослабления увеличился как в случае Al:Ga = 2:3, так и Al:Ga = 3:2, что подтверждает образование дополнительных центров поглощения – структурных дефектов типа F-центров и их комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения в катионной подрешетке и облучения дозой протонов от 50 Мрад (Si) на оптические свойства 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). Наблюдается уменьшение пропускания во всем диапазоне (в особенности кристалла $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$) с образованием широкой полосы поглощения в диапазоне длин волн 400–500 нм, что подтверждается при оценке показателей ослабления образцов. Появление этой полосы связано с образованием центров окраски, предположительно, дефектов типа F-центров и их комплексов.

Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ кристаллов Al:Ga = 3:2 чувствительны к облучению протонами. В случае кристаллов состава Al:Ga = 2:3 в видимом диапазоне длин волн влияние облучения протонов на коэффициенты преломления $n(\lambda)$ практически не наблюдалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования оптических свойств проводились в МУИЛ ППМиД “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие. М.: МИСиС, 2007. 432 с.
2. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 271 с.
3. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 250 с.
4. Dorenbos P. // Radiation Detectors for Medical Applications. Springer, 2006. P. 191.
https://doi.org/10.1007/1-4020-5093-3_8
5. Lecoq P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 809. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>
6. Sato Y., Terasaka Y., Utsugi W., Kikuchi H., Kiyoka H., Torii T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. V. 55. № 9. P. 965.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1581111>
7. 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. // Crystal Res. Technol. 2019. V. 54. № 4. P. 1800172.
<https://doi.org/10.1002/crat.201800172>
8. 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>
9. Martinazzoli L. // IEEE Transac. Nucl. Sci. 2020. V. 67. № 6. P. 1003.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2975570>
10. 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., Ruzza B.D., Galgóczi G., Labanti C., Evangelista Yu., Ripa J., Vacchi A., Tommasino F., Verroi E., Fiore F. // Proc. SPIE. 2020. V. 11444. P. 1144493.
<https://doi.org/10.1117/12.2561053>
11. Komar J., Solarz P., Jeżowski A., Głowacki M., Berkowski M., Ryba-Romanowski W. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.139>
12. Kimura H., Miyazaki A. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. № 8R. P. 5334.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.41.5334>
13. Bartosiewicz K., Markovskiy A., Horiai T., Szymański D., Kurosawa S., Yamaji A., Yoshikawa A., Zorenko Y. // J. Alloys Compd. 2022. V. 905. P. 164154.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164154>
14. Конабеевский С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат, 1967. 401 с.
15. Жариков Е.В., Куратев И.И., Лаптев В.В., Насельский С.П., Рябов А.И., Торопкин Г.Н., Шестаков А.В., Щербаков И.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 7. С. 1351.
16. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Улманис У.А., Савицкий В.Г. Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах. Пос. Саласпилс (ЛатвССР): ЛАФИ, 1987. 42 с.
17. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Лагов П.Б., Павлов Ю.С. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 1.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021120074>
18. Lagov P., Drenin A., Zinovjev M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. P. 012152.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
19. Van Lint V.A.J., Gigas G., Barengolt J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1975. V. 22. P. 2663.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1975.4328186>
20. 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>
21. ГОСТ 3520–92 Методы определения показателей ослабления. М.: Изд-во стандартов, 1992. 19 с.
22. 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>
23. Pujats A., Springis M. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2001. V. 155. № 1–4. P. 65.
<https://doi.org/10.1080/10420150108214094>
24. 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.
25. Kasimova V., Kozlova N., Buzanov O., Zabelina E. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2308. № 1. P. 020003.
<https://doi.org/10.1063/5.0035129>
26. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Таргонский А.В., Рогачев А.В. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 302.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2203006X>

Effect of Proton Irradiation on Optical Properties and Defect Formation in Crystals $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2, 3$)

V. M. Kasimova^{1,*}, N. S. Kozlova¹, E. V. Zabelina¹, O. A. Buzanov², P. B. Lagov^{1,3}, Yu. S. Pavlov³, T. V. Kulevoy⁴, V. S. Stolbunov⁴

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

²JSC FOMOS-MATERIALS, Moscow, 107023 Russia

³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

⁴Kurchatov Complex for Theoretical and Experimental Physics NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 117218 Russia

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

The influence of proton irradiation with a dose of 50 Mrad (Si) on the optical properties and defect formation in crystals of the gadolinium-aluminum-gallium garnet with the substitution of aluminum and gallium in the cationic sublattice: $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al: Ga = 2:3) and $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al: Ga = 3:2) was studied. After proton irradiation, color of crystals changes: an additional absorption band appears in the transmittance of each crystal in the wavelength range 400–500 nm. This occurs due to the formation of induced structural defects as color centers. The refractive indices $n(\lambda)$ were determined by the Brewster spectrophotometric method and practically did not change for Al:Ga = 2:3 crystals, but significantly increased for Al:Ga = 3:2. There is a noticeable increase in the attenuation of the light in spectral dependences, which also indicates the formation of additional structural defects.

Keywords: substitutions in the cationic sublattice, proton irradiation, transmission spectra, attenuation spectra, induced absorption, color centers, refractive index.