МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Касимова Валентина Маратовна

Оптические свойства и дефектообразование в кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

Шифр и наименование научной специальности
1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.ф.-м.н., с.н.с. Козлова Нина Семеновна

Москва 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ... 5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ... 11
1.1 Применение кристаллов группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната ... 11
1.2 Особенности структуры, получения кристаллов и присущие им дефекты ... 16
1.2.1 Структура $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce ... 16
1.2.2 Получение монокристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce ... 25
1.2.3 Дефектная структура $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce ... 29
1.2.3.1 Собственные дефекты ... 29
1.2.3.2 Примесные дефекты ... 31
1.2.3.3 Линейные дефекты ... 32
1.2.3.4 Макродефекты ... 33
1.3 Фундаментальные свойства ... 35
1.3.1 Оптические свойства ... 35
1.3.1.1 Окраска кристаллов ... 35
1.3.1.2 Спектральные зависимости поглощения ... 36
1.3.1.3 Ширина запрещенной зоны ... 39
1.3.1.4 Коэффициенты преломления ... 40
1.3.2 Люминесцентные и сцинтилляционные свойства ... 42
1.3.3 Микротвердость ... 45
1.4 Заключение по Главе 1 ... 46
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ... 47
2.1 Требования к образцам для исследования оптических параметров ... 49
2.2 Метод оценки коэффициентов пропускания и показателей поглощения ... 51
2.3 Методы оценки ширины запрещенной зоны ... 51
2.3.1 Метод оценки оптической ширины запрещенной зоны E_G по краю собственного поглощения ... 52
2.3.2 Метод оценки оптической ширины запрещенной зоны E_G методом Таука ... 52
2.4 Метод оценки коэффициентов отражения ... 52
2.5 Методы оценки коэффициентов преломления ... 53
2.5.1 Определение коэффициентов преломления методом отражения от одной грани при малых углах падения света, близких к нормальному (метод R_0) ... 54
2.5.2 Определение коэффициентов преломления методом Брюстера ... 55
2.6 Методы оценки коэффициентов рассеяния света ... 56
2.7 XANES-спектроскопия ... 57

2.8 Методы исследований элементного состава 59
2.9 Механические испытания 60
2.10 Заключение по Главе 2 62
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 63
3.1 Однородность и дефектность кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce .. 63
3.1.1 Оценка однородности и дефектности в проходящем неполяризованном свете 63
3.1.2 Оценка однородности и дефектности методами рассеяния света 64
3.1.2.1 Исследование эффекта Тиндаля 64
3.1.2.2 Спектрофотометрический метод оценки 90-градусного рассеяния света 65
3.2 Оптические свойства кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) 66
3.2.1 Спектральные зависимости коэффициентов пропускания, показателей поглощения и коэффициентов экстинкции 66
3.2.2 Оптическая ширина запрещенной зоны 69
3.2.3 Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления 73
3.2.4 Спектральные зависимости показателей ослабления 77
3.3 Оценка степени окисления церия в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce 78
3.4 Оптические свойства кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ 79
3.4.1 Спектральные зависимости коэффициентов пропускания, показателей поглощения 79
3.4.2 Оптическая ширина запрещенной зоны 81
3.4.3 Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления 83
3.4.3.1 Определение коэффициента преломления методом R_0 83
3.4.3.2 Определение коэффициента преломления методом Брюстера 85
3.4.4 Спектральные зависимости показателей ослабления 87
3.5 Влияние отжигов на свойства кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ 88
3.5.1 Высокотемпературные отжиги нелегированных кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) на воздухе 88
3.5.2 Высокотемпературные отжиги кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ на воздухе и вакууме 96
3.6 Микротвердость кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ 102
3.7 Заключение по Главе 3 106
ГЛАВА 4. НЕПРОТИВОРЕЧИВЫЕ ВЕРОЯТНОСТНЫЕ МОДЕЛИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ИССЛЕДУЕМЫХ КРИСТАЛЛАХ 107
4.1 Элементный состав, плотность и параметры решетки кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ 107

4.2 Непротиворечивая вероятностная модель дефектообразования в нелегированных кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) 110
4.3 Непротиворечивая вероятностная модель дефектообразования в легированных церием кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ 115
4.4 Заключение по Главе 4 118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности

Рабочим материалом детекторов высокоэнергетического излучения являются сцинтилляционные материалы. Одними из перспективных и изучаемых сцинтилляционных материалов являются кристаллы со структурой граната, легированные редкоземельными элементами, в силу широких возможностей изоморфного замещения катионов и введения легирующих добавок. Эта способность гранатов позволяет модифицировать свойства и определять новые области их применения [1-3].

В течение последних 10 лет в области сцинтилляционного материаловедения монокристаллических оксидных диэлектрических материалов наблюдается интерес к гадолиний-алюминий-галлиевому гранату, легированному церием: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (GAGG:Ce), который перспективен в качестве материала детекторов высокоэнергетического излучения [1, 4, 5]. Обладая высокой плотностью и тормозной способностью, кристалл GAGG:Ce нашел свое применение в двух крупных научных проектах: усовершенствовании электромагнитного калориметра адронного коллайдера CERN (программа LHCb) [6, 7] и космической миссии HERMES (программа исследований и инноваций Европейского Союза Horizon 2020) [8].

Основными характеристиками сцинтилляторов являются: световыход, время затухания сцинтилляции, энергетическое разрешение и др. [9-13]. Подавляющее большинство работ по GAGG:Ce посвящено исследованию его сцинтилляционных свойств [6, 8, 14-16]. Фундаментальные свойства кристаллов группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce исследованы крайне слабо. Природа дефектов и методы управления дефектной структурой таких кристаллов практически не изучены [17-29].

Цель и задачи работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось определение влияния изоморфного замещения катионов и легирования церием, а также послеростовых обработок (отжиги в разных атмосферах) на оптические свойства и элементный состав кристаллов группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3), $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce и изучение процессов дефектообразования в данных кристаллах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

– определение влияния изоморфного замещения катионов (изменение соотношения Al/Ga) в кристаллах группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) на оптические и другие параметры;

– оценка степени окисления церия в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce и определение влияния легирования кристаллов церием ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce) на оптические и другие параметры;

– определение влияния высокотемпературных изотермических отжигов на степень окисления церия в легированных кристаллах на оптические и другие параметры кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce;

– определение дефектной структуры, механизмов образования дефектных центров и их влияние на оптические свойства кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

Научная новизна работы

1. Впервые проведены комплексные исследования фундаментальных оптических свойств кристаллов группы $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce таких как: спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения, показателей поглощения и ослабления. Определены значения оптической ширины запрещенной зоны.

2. Достоверно установлена степень окисления церия в исследуемы кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, которая составила (3+), впервые экспериментально доказано, что степень окисления церия не меняется даже после высокотемпературных отжигов на воздухе и в вакууме.

3. Впервые определены величины коэффициентов преломления и их дисперсионные зависимости кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ (приоритет РФ) и группы кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3).

4. Убедительно показано, что в процессе роста и высокотемпературных изотермических отжигов в кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ образуются дефекты структуры.

5. Установлена природа дефектов структуры кристаллов и их зависимость от условий получения. Разработаны непротиворечивые вероятностные модели дефектообразования во всех исследованных кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

Практическая значимость работы

1. Проведены комплексные исследования фундаментальных оптических свойств кристаллов группы $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce и впервые получены экспериментальные данные оптических характеристик, в частности коэффициентов преломления.

2. Показана тенденция изменения оптических свойств гадолиний-алюминий-галлиевого граната в зависимости от изоморфного замещения в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga), легирования церием и высокотемпературных отжигов.

3. Разработаны спектрофотометрические Методики выполнения измерений коэффициентов преломления: «Методика выполнения измерений коэффициента отражения и показателя преломления спектрофотометрическим методом» и «Определение коэффициентов преломления света многоугловым спектрофотометрическим методом, основанном на законе Брюстера (метод Брюстера)» - с полной метрологической проработкой.

4. Показано, что при введении в шихту CeO_2 (с церием в степени окисления 4+) в выращенном кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce церий находится в степени окисления 3+ и остается в таком устойчивом состоянии даже после высокотемпературных изотермических отжигов.

5. Предложены непротиворечивые вероятностные модели дефектообразования в группе кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната с учетом изоморфного замещения в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga) и легирования церием.

Методология и методы исследования

В работе все исследуемые кристаллы группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната были получены по отработанной технологии методом Чохральского в Ir тигле в атмосфере аргона и 1-2% кислорода от одного производителя – АО «Фомос-Материалы». Перед проведением измерения каждого образца методами оптической микроскопии и спектрофотометрическими методами оценивались их однородность. Оптические параметры определялись спектрофотометрическими методами (коэффициенты пропускания и отражения). Коэффициенты преломления определялись методом отражения от одной грани при малых углах падения света, близких к нормальному (метод R_0), и методом Брюстера. Абсорбционным спектрофотометрическим методом и методом 90-градусного рассеяния света установлено наличие дефектов структуры. Для исследования элементного и химического состава кристаллов использовались методы рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для установления степени окисления церия проведен анализ околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Методом гидростатического взвешивания определялась плотность исследуемых материалов. Измерение микротвердости кристаллов проводилось по методу Виккерса (Vickers).

Положения, выносимые на защиту

1. Изоморфное замещение в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga) существенно влияет на оптические свойства кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3).

2. Церий в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce находится в устойчивой степени окисления 3+, которая не меняется даже после высокотемпературных изотермических отжигов на воздухе и в вакууме.

3. Легирование церием кристаллической матрицы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ оказывает заметное влияние на оптические и структурные параметры, приводит к образованию дефектов структуры в виде центров окраски.

4. Изотермические отжиги на воздухе слабо влияют на оптические свойства нелегированных кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) с изоморфным замещением в катионной подрешетке и кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, легированных церием.

5. Непротиворечивые вероятностные модели дефектообразования во всех исследованных кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

6. Широкая полоса поглощения с λ_{max} ~ 440 нм на спектральных зависимостях пропускания/поглощения связана не только межконфигурационными переходами 4f – 5d в Ce^{3+}, но и образованием собственных ростовых дефектов структуры в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

Степень достоверности и апробация результатов

Исследуемые кристаллы были выращены в компании АО «Фомос-Материалы» из загрузок известного состава, образцы подготовлены с использованием отработанных технологических режимов.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается путем применения комплексных исследований параметров разными методами.

Исследования оптических параметров образцов были проведены в аккредитованной испытательной лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» на поверенном оборудовании. Достоверность и стабильность результатов измерений подтверждалась контролем стандартных образцов предприятия и использованием разработанных аттестованных методик выполнения измерений.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и национальных конференциях:

Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» в 2022 (г. Москва, МИРЭА); II конференция «Физика Конденсированных Состояний» в 2021 (г. Черноголовка, ИФТТ РАН); Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении» в 2020 и 2021 (г. Москва, МИРЭА); Международная конференция «ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ» в 2017 и 2020 (г. Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И.

Герцена); VIII Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» в 2019 (г. Москва, НИТУ «МИСиС»); XX International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena в 2019 (г. Москва); IV Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials в 2019 (г. Екатеринбург, УрФУ); LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния в 2019 (г. Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт»); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» в 2019 (г. Москва, МГУ); IV Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники» в 2016 (г. Уфа, БашГУ); Московская научно практическая конференция «Студенческая наука» в 2016 (г. Москва, НИТУ «МИСиС»); Международные научно-технические конференции «INTERMATIC» ежегодно с 2015 по 2018 (г. Москва, МИРЭА); Дни Науки студентов НИТУ «МИСиС» ежегодно с 2015 по 2018 (г. Москва, НИТУ «МИСиС»).

Результаты исследований опубликованы в следующих научных изданиях, в том числе входящих в Перечень ВАК:

1) Влияние частичного замещения галлия алюминием на свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната / **В.М. Касимова**, Н.С. Козлова, О.А. Бузанов, Е.В. Забелина, А.В. Таргонский, А.В. Рогачев // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. – № 3. – С. 1–7. DOI: 10.31857/S0002337X2203006X.

2) Structural, optical and luminescent properties of undoped $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x = 0,1,2,3) and $Gd_2YAl_2Ga_3O_{12}$ single crystals / D. Spassky, F. Fedyunin, E. Rubtsova, N. Tarabrina, V. Morozov, P. Dzhevakov, K. Chernenko, N. Kozlova, E. Zabelina, **V. Kasimova**, O. Buzanov // Optical Materials. – 2022. – Vol. 125. – P. 112079. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112079.

3) Optical properties of undoped oxygen-containing compounds of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ and $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ single-crystals / **V. Kasimova**, N. Kozlova, O. Buzanov and E. Zabelina// AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2308. – N. 1. – P. 020003. DOI:10.1063/5.0035129

4) Многоугловые спектрофотометрические методы отражения для определения коэффициентов преломления / Е.В. Забелина, Н.С. Козлова, Ж.А. Гореева, **В.М. Касимова** // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2019. – Т. 22. – № 3. – С. 168–178. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-168-178.

5) Influence of the Sc cation substituent on the structural properties and energy transfer processes in GAGG:Ce crystals / D. Spassky, N. Kozlova, E. Zabelina, **V. Kasimova**, N. Krutyak, A. Ukhanova, V.A. Morozov, A.V. Morozov, O. Buzanov, K. Chernenko, S. Omelkov, V. Nagirnyi// CrystEngComm. – 2020. – Vol. 22. – P. 2621–2631. DOI: 10.1039/D0CE00122H.

6) Оптические характеристики монокристаллического материала $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce / Н.С. Козлова, О.А. Бузанов, **В.М. Касимова**, А.П. Козлова, Е.В. Забелина // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 18–25. DOI:10.17073/1609-3577-2018-1-18-25.

7) Оптические свойства и показатели преломления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ / Н.С. Козлова, О.А. Бузанов, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, **В.М. Касимова** // Кристаллография. – 2016 – Т. 61. – № 3. – С. 457–461. DOI: 10.7868/S0023476116030164.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является результатом научных исследований автора, выполненных в лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС». Все основные результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или с непосредственным участием автора при проведении работ и интерпретации результатов. При значительном вкладе автора была разработана МВИ по определению коэффициента преломления спектрофотометрическим методом Брюстера.

Исследования кристаллов методами рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и гидростатического взвешивания проводилось совместно с работниками кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков и Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС». Исследования методом XANES-спектроскопии проводились сотрудниками станции «Ленгмюр» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований при участии автора.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 главы, заключения и списка использованных источников из 215 наименований, содержит 140 страниц, включая 72 иллюстрации, 31 таблицу и 40 формул.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Применение кристаллов группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната

Сцинтилляционные материалы [9] являются чрезвычайно востребованными в качестве материала элементов детекторов для регистрации высокоэнергетического излучения частиц. Их области применения разнообразны: медицинские применения (в частности методы медицинской визуализации), физика элементарных частиц, космические исследования и т.д. К используемым для сцинтилляционных применений материалам применяются требования [10, 30]:

- ✓ высокая плотность и высокий эффективный атомный номер, гарантирующий высокую тормозную способность излучений соответствующих энергий и высокую эффективность поглощения ионизирующего излучения;
- ✓ прозрачность к собственному излучению, позволяющая избежать внутреннего рассеяния света в сцинтилляторе;
- ✓ высокий световыход, который связан с улучшением энергетического и пространственного разрешений всей детектирующей системы и уменьшением шума изображения при низких уровнях сигнала;
- ✓ быстрое нарастание сцинтилляционной вспышки, малое время затухания сцинтилляции;
- ✓ радиационная стойкость;
- ✓ отсутствие гигроскопичности;
- ✓ стабильность люминесцентных свойств;
- ✓ совместимость со спектральной чувствительностью фотодетектора.

Сцинтилляция обеспечивается ионом-активатором, выбор которого связан с двумя основными требованиями: стабильность зарядовых состояний люминесцентного центра в кристаллической матрице и высокий квантовый выход внутрицентровой люминесценции [10]. В качестве ионов-активаторов можно использовать переходные металлы и редкоземельные элемент (**РЗЭ**, **RE**) [9, 10, 30].

Такие элементы обладают недостроенными внутренними валентными оболочками, участвующими в процессе люминесценции и сцинтилляции и слабо взаимодействуют с кристаллическим полем из-за экранированности от его влияния внешними оболочками [31].

Среди редкоземельных ионов-активаторов, которые могут обеспечить быстрозатухающую сцинтилляцию (5-100 нс), наиболее популярным и востребованным является церий [9, 32].

Наиболее известные сцинтилляторы, легированные церием, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные свойства кристаллов – сцинтилляторов

Параметры	**Кристаллы**									
	$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (GSO:Ce) [33-41]	$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ (LSO:Ce) [10, 30, 33, 34, 38-45]	$(Lu_{1-X}Y_X)_2SiO_5:Ce^{3+}$ (LYSO:Ce) [33, 46-48]	$YAlO_3:Ce^{3+}$ (YAP:Ce) [33, 35, 36, 39, 43, 49-55]	$LuAlO_3:Ce^{3+}$ (LuAP:Ce) [33, 38,40, 43, 54, 56-58]	$LuPO_4:Ce^{3+}$ (LuPO:Ce) [33, 39, 42, 56]	$LaBr_3:Ce^{3+}$ [10, 33, 38,42, 46, 51, 59]	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) [1, 10, 30, 33, 29, 35-36, 43, 49-50, 55, 60-62]	$Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (LuAG:Ce) [1, 33, 40-41, 47, 49-50, 55, 57, 60, 63-64]	**$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ GAGG:Ce** [1, 33, 45-46, 64-71]
Категория	Низшая					Средняя		Высшая		
ПГС	$P2_1/c$	C2/c	C2/c	Pnma	Pbnm	$I4_1/amd$	$P6_3/m$	Ia3d	Ia3d	Ia3d
Световыход *LY*, тыс.фот/МэВ	2,8–12,5	22,2–33	27–34	15,9–21,6	9,6–20,5	13–26	56–78	11,6–30	3–26	38–62,1
Энергетическое разрешение при 662 кэВ, %	6,9–9,2	7,9–8,4	10,0	4,4–5,5	8–10	–	2–6	3,5–9	5–11	4,9–6,3
Быстрая компонента времени затухания сцинтилляции t_f, нс	28–60	40–42	40–41	19–30	11–18	24–25	16–30	70–119	50–100	52,8–170
Гигроскопичность	нет	нет	нет	нет	нет	нет	да	нет	нет	нет
Эффективный атомный номер Z_{eff}	59–60	65–66,4	71	33,5–34	64,94–65	–	63	32–35	62,91–63	51–54,4
Плотность ρ, г/см^3	6,71	7,40	7,1	5,35	8,34	6,20	5,29–5,3	4,55–4,57	6,67–6,71	6,63
Пик излучения, λ_{em} нм	430–440	410–425	397–425	303, 347–370	365–390	315, 360	356-387	260,300, 420, 458, 540–550	300, 448, 510–530	520–540
Коэффициент преломления *n* (λ_{em})	1,82 (430 нм)	1,83 (410 нм); 1,82 (420 нм)	1,82 (420 нм)	1,95 (370 нм)	1,97	–	1,88	1,82 (550 нм)	1,84 (520 нм)	1,9 (520 нм)
Температура плавления $T_{пл}$, К	2253	2343	2423	2148	2203	2220	1061	2243	–	2123
Параметр решетки *a, b, c*, Å	*a*=9,132 *b*=7,063 *c*=6,749	*a*=14,277 *b*=6,6398 *c*=10,246	*a*=14,245 *b*=6,635 *c*=10,242	*a*=5,18 *b*=7,375 *c*=5,19	*a*=5,11 *b*=5,33 *c*=7,33	–	*a*=*b*= 8,23 *c*=4,49	*a*=12,00	*a*=11,92	*a*=12,259
Ширина запрещенной зоны E_g, эВ	–	6	–	8,1–8,2	8,5	8,7	3,569	7,5–7,9	7,8	6,5–7
Твердость по Моосу H_M	5,7	5,8	5,8	8,5	8,5	8,5	3	8,5–8,6	8,5	7,5–8,0

Согласно данным из таблицы 1, наибольшим значением световыхода обладает $LaBr_3$:Ce, существенным недостатком которого является гигроскопичность (рисунок 1).

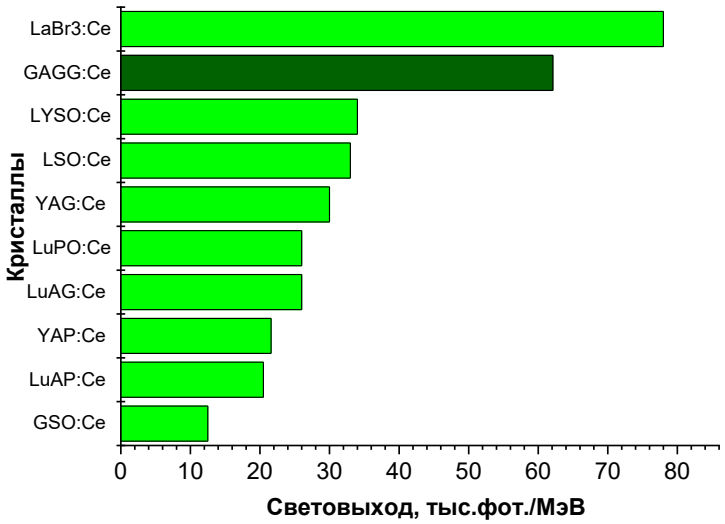


Рисунок 1 – Световыход востребованных сцинтилляционных материалов

По времени затухания сцинтилляции наилучшие временные характеристики показывают кристаллы, в составе которых есть лютеций (Lu^{3+}) (рисунок 2). Однако существуют проблемы в производстве лютецийсодержащих кристаллов, поскольку этот элемент – самый дорогой и малодоступный из редкоземельных металлов и их производство становится более затратным [6]. Кроме того, кристаллы состава LSO находятся под охраной международного авторского права.

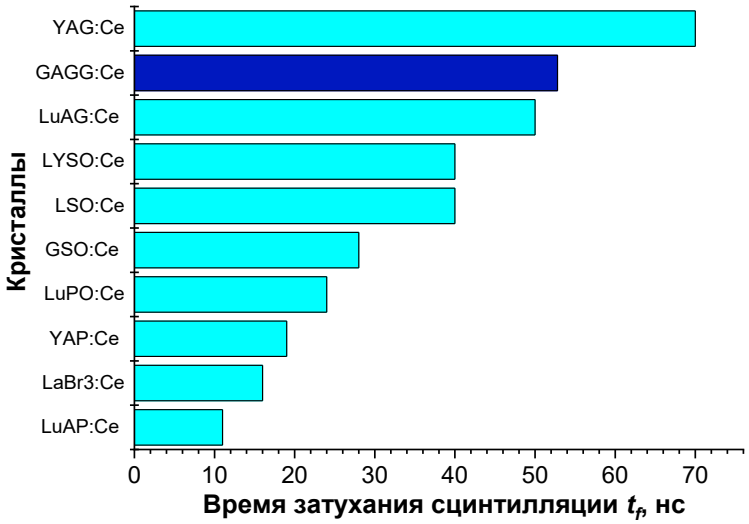


Рисунок 2 – Время затухания сцинтилляции востребованных сцинтилляционных материалов, легированных церием

В десятку кристаллов, не содержащих Lu^{3+}, с наибыстрейшим временем затухания сцинтилляции попали кристаллы: $LaBr_3$:Ce, YAP:Ce и GSO:Ce. Однако эти кристаллы также имеют недостатки:

– $LaBr_3$:Ce для многих применений не подходит в виду гигроскопичности;

– YAP:Ce является материалом ромбической сингонии и характеризуется сильной анизотропией свойств в зависимости от направлений;

– GSO:Ce показывает самое маленькое значение световыхода и также относится к материалам моноклинной сингонии, анизотропия свойств которых выше, чем для ромбического YAP:Ce.

Растущая потребность науки и техники в улучшении временных характеристик, световыхода и других параметров стала двигателем для создания кристаллов нового многокомпонентного состава. Предпочтение отдается кристаллам, которые обладают изотропностью свойств. Удовлетворяющими требования изотропности свойств являются кристаллы со структурой граната, которые рассматриваются не только как лазерная среда, но и как отличная матрица для сцинтилляционных применений [31, 72]. Они обладают рядом преимуществ: не гигроскопичны и химически инертны, могут иметь очень высокую плотность 7–10 г/см^3, что открывает новые перспективы для систем обнаружения высокоэнергетических γ-квантов [9].

Гранатовая матрица $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ была успешно получена в ходе изоморфных замещений в известных многокомпонентных гранатах $Y_3Al_5O_{12}$ (**YAG**) и $Lu_3Al_5O_{12}$ (**LuAG**) [24, 73]. Затем была подобрана легирующая примесь.

Первые сведения о получении матрицы с химической формулой стехиометрического состава $(Gd_{1-x}Ce_x)_3Al_{5-y}Ga_yO_{12}$ появились в 1999 году с выходом патентной заявки японского научного коллектива Hitachi Medical Corporation [74]. Командой во главе с К. Камадой (K. Kamada) в 2006 году были продолжены исследования в направлении получения материала нестехиометрического состава [75]. Первые же спрессованные поликристаллические образцы с нестехиометрической структурой созданы и исследованы в 2008 году, в это же время для монокристаллического материала с химической формулой $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$:Ce были теоретически предсказаны его сцинтилляционные свойства [76]. И, наконец, в 2011 году японскими специалистами был синтезирован и выращен в виде монокристалла состава $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (**GAGG:Ce**), который позволил улучшить сцинтилляционные свойства, в частности световыход [77].

В соответствии с данными таблицы 1 GAGG:Ce показывает: высокое значение световыхода, низкое энергетическое разрешение, достаточно высокую плотность, отсутствие гигроскопичности и др. [33, 65-68].

Согласно [1, 15, 78-81], GAGG:Ce является перспективным для применений в методах медицинской визуализации: позитронно-эмиссионной томографии (**ПЭТ**) и однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (**ОФЭКТ**). Данное направление было и остается актуальным по сей день. Материалы, которые применяются в аппаратуре ПЭТ, ОФЭКТ и т.д., должны соответствовать все возрастающим требованиям к чувствительным элементам детекторов.

Длительное время лидирующую позицию в списке применяемых в аппаратуре ПЭТ кристаллов занимал тяжелый сцинтиллятор $Bi_4Ge_3O_{12}$ (**BGO**) [82]. Тем не менее, в современных реалиях информации о «времени пролета», полученная при использовании детекторов на базе BGO, не удовлетворяет требованиям малых значений времени затухания сцинтилляции и высокого световыхода. В случае, если BGO в сканере для ПЭТ будет заменен сцинтилляционным материалом, имеющим лучший коэффициент преобразования, то пространственное разрешение сканера может быть улучшено в два раза [82].

Хотя быстрые и медленные компоненты времени послесвечения в кристалле GAGG:Ce неидеальны, его можно рассматривать в качестве материала, обладающего оптимальным значением времени затухания сцинтилляции, не превышающим среднем 100 нс.

Согласно [83], такие медленные временные характеристики у GAGG:Ce связаны с положением уровней Ce^{3+} в запрещенной зоне и наличием мелких ловушек. Для улучшения кинетики затухания предложено вводить в матрицу GAGG:Ce дополнительную примесь Ca^{2+} [16, 55, 83-84]. В результате этого в кристалле образуется Ce^{4+} для компенсации заряда двухвалентной примеси [84]. Наличие Ce^{4+} влияет на быстродействие сцинтилляции [1, 14, 63, 84]. Причина заключена в том, что у ионов церия в разной степени окисления различается механизм сцинтилляции, и процесс сцинтилляции происходит с разной скоростью.

Согласно работам [20, 82, 85], четырехвалентный церий в кристалле GAGG:Ce может образовываться также при добавлении других примесей со степенью окисления 1+ и 2+ (например, Li^+ и Mg^{2+}).

Еще одним перспективным направлением GAGG:Ce является применение кристалла в комптоновской камере, которая работает на регистрации комптоновского рассеяния γ – квантов на свободных электронах [86]. В качестве элемента комптоновской камеры GAGG:Ce использовался для выявления радиационной картины загрязнения в энергоблоке атомной электростанции Fukusima Daiichi [4].

Использование GAGG:Ce в качестве основного чувствительного элемента показали свою пригодность для следующих областей:

- физики высоких энергий, в частности, в электромагнитном калориметре [6, 7];
- космических исследований [8];

– досмотровых систем и систем безопасности (детекторы для обнаружения быстрых нейтронов) [70, 87];

– светодиодов (LED) белого света [88];

– детекторов для регистрации α - частиц в установках ядерного топлива и в радионуклидной терапии [89, 90];

– детекторов для изучения процесса β-распада из-за большого количества ядер изотопа ^{160}Gd [89, 91];

– детекторов для регистрации в воздухе, в почве и накопленные в органике радиоизотопов ^{125}I, ^{134}Cs, ^{137}Cs и ^{99}Tc [92, 93];

– систем радиологической разведки [94];

– процессов бурения скважин [5];

– обнаружения остатков изотопа европия ^{154}Eu в жидких отходах в атомной энергетике [95].

GAGG:Ce был выбран основным чувствительным элементом детекторов высокоэнергетических излучений в двух проектах: обновлении электромагнитного калориметра адронного коллайдера CERN [6, 7] и космической миссии HERMES [8]. В первую очередь, кристаллы для реализации таких целей должны обладать высокой радиационной стойкостью, высоким световыходом, малым временем затухания сцинтилляции, высокой плотностью и высокой разрешающей способностью, высоким оптическим качеством [6]. На материалы, используемые в экспериментах физики высоких энергий, налагается требование минимального ослабления светового потока [96].

1.2 Особенности структуры, получения кристаллов и присущие им дефекты

1.2.1 Структура $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

Кристаллы со структурой граната относятся к кристаллам высшей категории, кубической сингонии с пространственной группой симметрии *Ia3d*, точечной группой симметрии *m3m* [97]. Материалы с такой структурой обладают изотропностью оптических свойств, в частности коэффициент преломления не зависит от направления распространении света в материале и его поляризации [72].

Гранаты синтетического происхождения принято описывать с помощью формулы – $A_3B_2C_3O_{12}$. В кристаллографическом представлении данная формула может быть преобразована в виде $\{C\}_3[A]_2(D)_3O_{12}$ [98] или $A^{VIII}{}_3B^{VI}{}_2C^{IV}{}_3O_{12}$ [99]. Обозначением $\{C\}/A^{VIII}$ отмечаются

додекаэдрической позиции; [A]/B^{VI} – октаэдрической позиции; (D)/C^{IV} – тетраэдрической позиции.

Элементарная ячейка граната представлена 160 атомами, содержит 8 формульных единиц. Количество анионов кислорода на одну элементарную ячейку граната составляет 96 атомов с координатами (xyz), которые формируют кубическую объемоцентрированную ПШУ, и три типа координационных многогранников: треугольные додекаэдры {C}/A^{VIII} (точечная симметрия 222, координационное число VIII), октаэдры [A]/B^{VI} (точечная симметрия 3, координационное число VI) и тетраэдр (D)/C^{IV} или тетрагональный бисфеноид (точечная симметрия 4, координационное число IV) [100]. Это довольно плотная упаковка ионов кислорода, осуществленная при большом количестве общих ребер многогранников. Додекаэдры {C}/A^{VIII} имеют общие ребра с двумя тетраэдрами (D)/C^{IV}, четырьмя октаэдрами [A]/B^{VI} и четырьмя другими додекаэдрами {C}/A^{VIII} по связи кислород-кислород [101]. В то время как октаэдры [A]/B^{VI} и тетраэдры (D)/C^{IV} не связывают общие ребра вовсе. Эти особенности строения, по мнению авторов [102], дают возможность изменения размеров тетраэдров (D)/C^{IV} в более широком диапазоне, чем октаэдров [A]/B^{VI}. Решающим для распределения становятся размеры: более крупные ионы размещаются преимущественно в больших [A]/B^{VI} позициях, а меньшие – в (D)/C^{IV}.

Оставшиеся 64 атома (три базисных катиона) распределены в центрах координационных многогранников (полиэдров), образованных кислородом, следующим образом [101, 102]:

- в позиции додекаэдра {C}/A^{VIII} (частная позиция 24c) – 24 катиона с координатами атомов $\pm\left(\frac{1}{8}0\frac{1}{4}\right)$ с.р. и $\pm\left(\frac{3}{8}0\frac{3}{4}\right)$ с.р.;
- в позиции октаэдра [A]/ B^{VI} (частная позиция 16a) – 16 катионов (000), $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$, $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ с.р. и $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right)$ с.р.;
- в позиции тетраэдра (D)/C^{IV} (частная позиция 24d) – 24 катиона $\pm\left(\frac{3}{8}0\frac{1}{4}\right)$ с.р. и $\pm\left(\frac{1}{8}0\frac{3}{4}\right)$ с.р.

В структуре граната могут быть выделены четыре подрешетки: три катионных и одна анионная – кислородная [98, 99]. На рисунке 3 представлена структура граната.

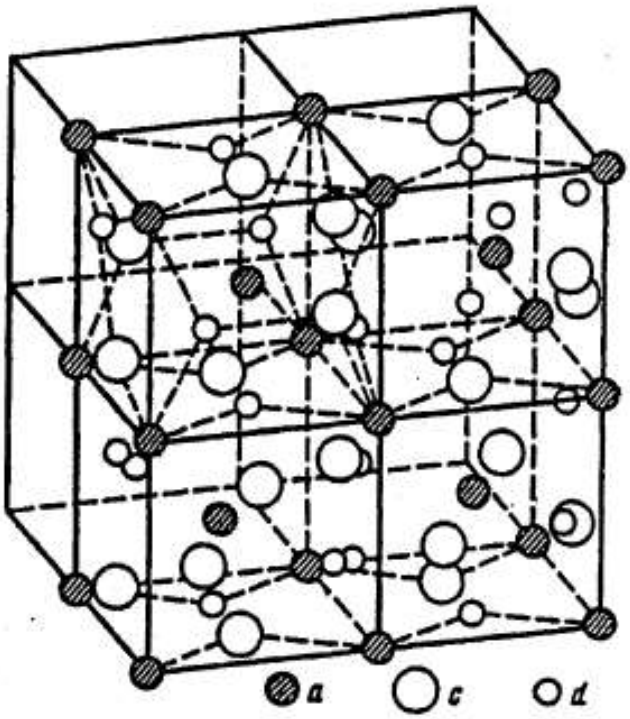


Рисунок 3 – Структура граната $\{C\}_3[A]_2(D)_3O_{12}$ или $A^{VIII}{}_3B^{VI}{}_2C^{IV}{}_3O_{12}$, где *a*, *c*, *d* обозначают октаэдрические $[A]/B^{VI}$, додекаэдрические $\{C\}/A^{VIII}$ и тетраэдрические $(D)/C^{IV}$ позиции, соответственно [98]

Возможность вхождения элементов в позиции решетки многокомпонентных сцинтилляционных и лазерных матрицах определяется рядом факторов – кристаллохимических (характер химических связей, размер позиций, координационное число, структурный мотив и т.п.), физико-химических (диаграммы состояния, наличие посторонних фаз, энергетические характеристики системы и т.п.), технологических (коэффициент распределения примеси, предельная концентрация, параметры, характеризующие теплообмен и т.п.) [103].

Согласно обобщенным литературным данным [104] (рисунок 4) возможность расположения того или иного атома в многограннике зависит от его электронного строения и размера ионного радиуса:

– позиции $\{C\}/A^{VIII}$ размещаются ионы, радиус которых находится в пределах 0,83 – 1,29 Å;

– позиции $[A]/B^{VI}$ размещаются ионы с радиусами 0,53 – 0,958 Å;

– позиции $(D)/C^{IV}$ размещаются ионы с радиусами 0,279 – 0,59 Å.

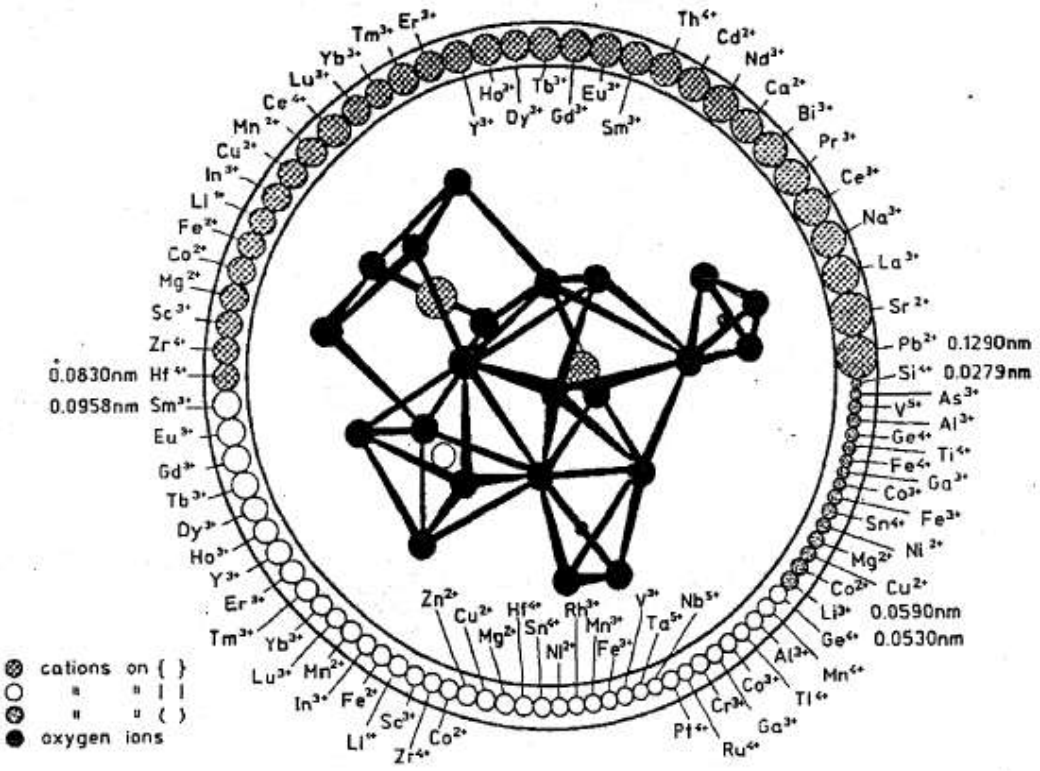
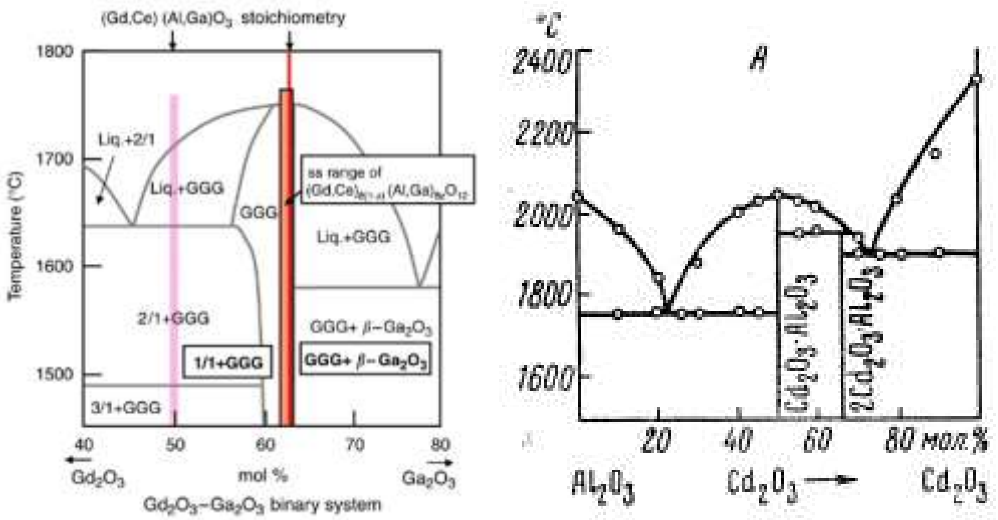


Рисунок 4 – Характерное размещение соответствующих элементов по позициям {C}/A^{VIII}, [A]/B^{V} и (D)/C^{IV} [104]

В известных составах позиции додекаэдра {C}/A^{VIII} могут быть заняты иттрием или другими редкоземельными элементами из группы лантаноидов; позиции [A]/B^{VI} и (D)/C^{IV} могут занимать такие элементы как алюминий, галлий, железо, скандий и ряд других, преимущественно трехвалентных ионов [105, 106].

Вхождение элементов не должно приводить к изменениям симметрии кристалла, то есть, структура должна сохранять устойчивость. Согласно [107], стабильность структуры граната не так высока, как в случае структуры типа перовскит или шпинель, которые компенсируют деформацию и снижение симметрии решетки без изменения вида упорядочения за счет сил связи между атомами. Фактором, влияющим на понижение симметрии и соответственно устойчивости граната, выступает избыток одного из компонентов. Так в [76, 108] установлено, что избыток Gd, Ce в отличие от стехиометрического состава приводит к появлению фазы перовскита (Pm3m).

Согласно, фазовой диаграмме состояний двойной системы Gd_2O_3–Ga_2O_3 (рисунок 5) гранатовая фаза GGG обладает значительной растворимостью в сторону Gd, а фаза перовскита $GdGaO_3$ отсутствует [76]. Тем не менее, в системе Gd_2O_3–Al_2O_3 образуется химическое соединение состава $GdA1O_3$, обладающее структурой перовскита [109].



а б

Рисунок 5 – Диаграммы фазового равновесия: а) Gd_2O_3–Ga_2O_3 [76]; б) Gd_2O_3–Al_2O_3 [109]

С другой стороны, в избыточных (Al,Ga) составах возможно образование посторонней фазы β-Ga_2O_3. Экспериментально показано [76], что в кристаллах состава $(Gd_{8(1-z)-0.012}Ce_{0.012})(Al_{0.56}Ga_{0.44})_{8z}O_{12}$ (z = 0,605; 0,621; 0,625 и 0,635) при уменьшении z появляется фаза перовскита (чем сильнее разница со стехиометрическим состоянием, тем более выражена фаза перовскита), а при увеличении z – фаза β-Ga_2O_3 (рисунок 6). При этом для кристалла стехиометрического состава z=0,625 наблюдается только фаза граната.

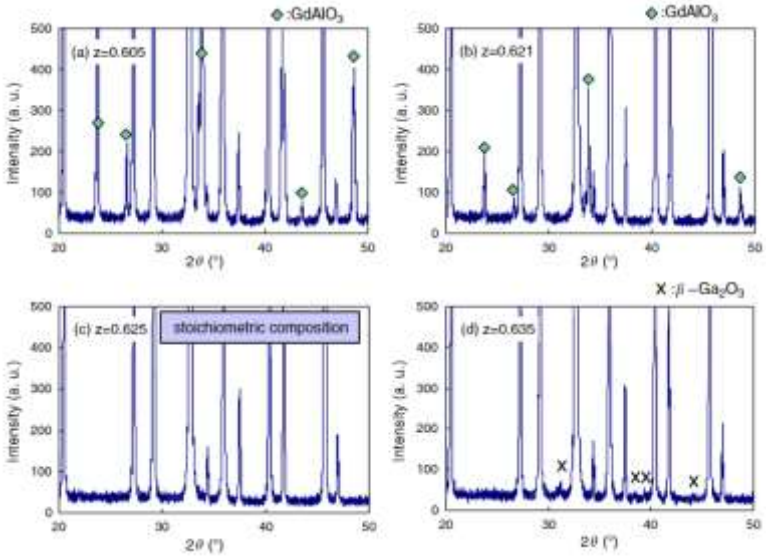


Рисунок 6 – Различие посторонних фаз по составу z $(Gd_{8(1-z)-0.012}Ce_{0.012})(Al_{0.56}Ga_{0.44})_{8z}O_{12}$ [76]

Кристаллы с устойчивой структурой граната формируются в соответствии с соблюдением условия электронейтральности системы, характеризуемого наличием определенного соотношения зарядов в катионно-анионном составе и строением их электронных

оболочек, и соотношением абсолютных и относительных размеров ионов в различных координационных многогранниках (так называемый геометрический принцип стабильности) [98, 110-111].

С позиции геометрической стабильности, в материалах с существенно ионной связью устойчивость структуры проверяется путем оценки пределов устойчивости для каждого координационного многогранника со своим собственным координационным числом (**КЧ**) – геометрический расчет оптимальных отношений радиуса катиона (R_k) к радиусу аниона (R_a) [112]. Для каждого координационного многогранника такие пределы устойчивости определены и представлены в ряде работ, в частности [113]. Если размер катиона, занимающего позицию с определенным координационным числом выходит за определенные пределы, то это вызывает перестройку структуры до более устойчивой с иным координационным числом. Например, с уменьшением размера катиона, занимающего позицию с КЧ=6, она перестроится в позицию с более низким КЧ. Накопление подобных искажений приведет к измерению макросимметрии кристалла.

В проведенных в 1971 году исследованиях силикатных гранатов с разными комбинациями пар катионов в позициях додекаэдра {C}/A^{VIII} и октаэдра [A]/B^{VI} было установлено, что устойчивость структуры при увеличении размера катиона в одной из позиций возможна только при условии увеличения радиуса иона в другой позиции [114]. Для сохранения устойчивости структуры граната необходимо при изменении (увеличение/уменьшение) радиуса иона в (D)/C^{IV} соблюсти соответствующее изменение (увеличение/уменьшение) радиусов ионов в позициях {C}/A^{VIII} и [A]/B^{VI}.

В противном случае, при сохранении одного из размеров катионов и сильном увеличении другого кристалл с такой структурой выйдет из зоны существования стабильности (поле стабильности) (рисунок 7).

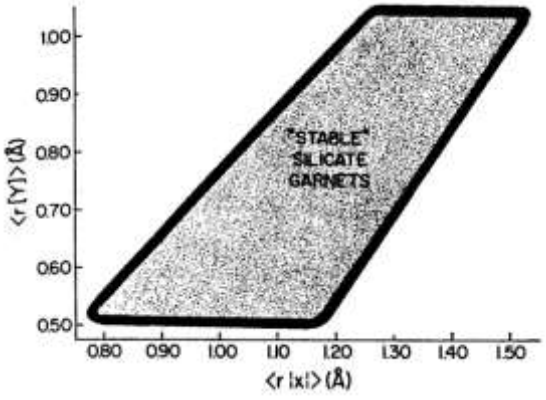


Рисунок 7 – Поле стабильности силикатных гранатов в зависимости от ионного радиуса элемента в позициях {C}/A^{VIII} и [A]/B^{VI} [114]

Также на стабильность структуры граната влияет и изменение размера катиона в тетраэдрической (D)/C^{IV} позиции [98].

В случае гранатов, содержащих галлий и алюминий в качестве основных элементов, ионы Al^{3+}, которые по всем признакам (электронное строение и величина ионного радиуса, определяющая предел устойчивости координационного многогранника), должны встраиваться в октаэдрические позиции [A]/B^{VI}, но уступают данные позиции ионам галлия, располагаясь при это в тетраэдрических позициях (D)/C^{IV} [25-27, 76, 115-125]. Такое распределение может объясняться большей ковалентностью связи Ga–O по сравнению с Al–O и более низким потенциалом энергии Ga/Al в позициях [A]/B^{VI} или (D)/C^{IV}, соответственно. Таким образом, размер и электронная конфигурация иона могут задать предпочтение катиона того или иного расположения в координационном многограннике. В структуре граната одноименные атомы могут занимать две, а иногда даже три позиции одновременно – структурная разупорядоченность.

Расположение атомов в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce экспериментально изучено в работах [76, 116, 126, 127], однако, нет четкого представления о преимущественно занимаемых позициях элементов в кристалле. Основные элементы (Gd, Al, Ga, Ce, O) могут иметь разные степени окисления (рисунок 8), в кристалле эти степени ограничиваются: Gd^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}, O^{2-}, Ce^{3+} и Ce^{4+}. Церий в степени окисления (4+) был обнаружен в работах при солегировании двухвалентной примесью Ca^{2+} [84] и Mg^{2+} [128], для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce степень окисления церия была установлена как (3+). Согласно [129], Gd может находиться в кристалле в степени окисления (2+) и формировать дефекты структуры, которые окажутся электронными ловушками.

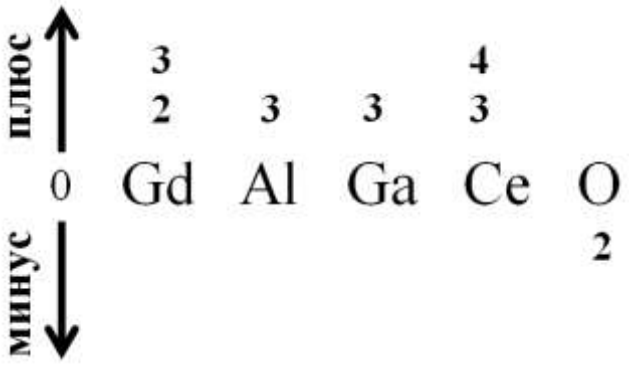


Рисунок 8 – Степени окисления основных элементов, входящих в состав GAGG:Ce

Для кристалла состава $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce можно ожидать, что:

- Gd^{3+} находятся в додекаэдрической позиции [76, 116, 126, 127] и может быть обнаружен в октаэдрах [116], что наблюдается и для $Gd_3Ga_5O_{12}$ (**GGG**) [25];

- Al^{3+}, Ga^{3+} могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции [76, 116, 126, 127], что вызывает разупорядоченность;
- согласно [15, 128] Ce^{3+} может занимать позицию гадолиния, однако данное обстоятельство не подтверждено экспериментально, в отличие от расположения трех основных элементов;
- о возможном расположении Ce^{4+} в координационных многогранниках не было найдено ни одной работы.

На рисунке 9 представлено расположение основных элементов кристалла гадолиний-алюминий-галлиевого граната в соответвтующих координационных многогранниках.

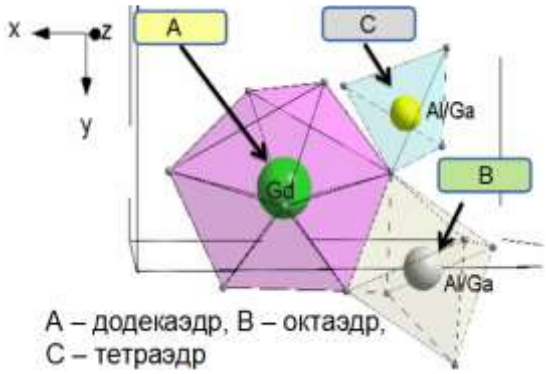


Рисунок 9 – Расположение основных элементов в кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ в координационных многогранниках

Параметр решетки

Параметр решетки является значимой характеристикой материала, которая зависит от изоморфного замещения в катионной подрешетке граната [119].

Параметры решетки в системе гадолиний-алюминий-галлиевого граната и легированных церием кристаллах $Gd_{3-y}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_y$ достаточно хорошо изучены в работах [25, 27, 31, 65, 76, 117, 120-123]. Изоморфное замещение галлия на алюминий в катионной подрешетке кристалла $Gd_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$ приводит к изменению параметра решетки. Увеличение концентрации алюминия приводит к уменьшению параметра решетки. Аналогичная картина наблюдается и для кристаллов, легированных церием (таблица 2).

В кристаллах GGG увеличение концентрации галлия приводит к уменьшению параметра решетки *a*, а увеличение концентрации гадолиния – к его увеличению [25]. При увеличении концентрации гадолиния образуются антиструктурные дефекты, поскольку Gd^{3+} начинает занимать октаэдрические позиции, вместо свойственных ему додекаэдрических позиций – $\{Gd_3\}[Gd_xGa_{2-x}](Ga_3)O_{12}$.

Таблица 2 – Параметры решеток гранатов, в т.ч. в зависимости от концентрации элементов Gd, Al, Ga и Ce

Кристалл	**Концентрация**	**Параметр решетки *a*, Å**	**Источник**
$Gd_{3+y}Ga_{5-y}O_{12}$	y=0	12,383	[31]
		12,380	[27, 117]
		12,3900	[120]
		12,3789	[121]
	y=0,019	12,3796	[25]
	y=0,021	12,3803	
	y=0,022	12,3806	
	y=0,024	12,3809	
	y=0,025	12,3811	
	y=0,027	12,3812	
	y=0,028	12,3816	
	y=0,029	12,3819	
	y=0,030	12,3840	
	y=0,032	12,3834	
$Gd_{3+y}Al_{5-x}Ga_xO_{12}$	x=3,944; y=0,07	12,32207	[122]
	x=3,904; y=0,12	12,32091	[122]
	x=3; y=0	12,231	[27]
		12,2707	[121]
	x=2,2; y=0	12,2258	[76]
	x=2; y=0	12,2233	[1121]
	x=0; y=0	12,110	[27, 117, 120]
		12,108	[123]
		12,1144	[121]
$Gd_{3-y}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_y$	x=2,95; y=0,03	12,29509	[65]
	x=2,65; y=0,03	12,28020	
	x=2,35; y=0,03	12,25216	
	x=2,05; y=0,03	12,24542	

Согласно литературным данным по параметрам решетки кристаллов семейства гадолиний-алюминий-галлиевого граната проведено исследование влияния изоморфного замещения в катионной поодрешетке и установлено, что разница между максимальным и минимальным соотношением может составлять:

- для кристаллов состава $Gd_{3+y}Ga_{5-y}O_{12}$ – 0,05%;
- для кристаллов состава $Gd_{3+y}Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ – 1,69%;
- для кристаллов состава $Gd_{3-y}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_y$ – 0,04%.

На основании проведенного литературного обзора по структуре можно сделать следующие выводы:

– структура является сложной, характеризуется разупорядоченностью, которая приводит к искажению кристаллического поля, что соответсвенно влияет на рабочие характеристики сцинтилляционных элементов;

– расположение ионов по позициям в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce определяется не только радиусами ионов в соответствующем кислородном окружении, но и характеристиками связей, что приводит к тому, что более крупный ион может предпочесть более мелкую позицию;

– степень окисления церия исследована в 2 работах, но расположение церия в определенной позиции экспериментально не доказано.

1.2.2 Получение монокристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

В сцинтилляционных прикладных задачах необходимо использовать кристаллы высокого оптического качества. Качество получаемого материала, в частности дефектообразование, сильно зависит от качества исходных компонентов, выбранного метода выращивания, стехиометрии расплава (компоненты для шихты), состава атмосферы, используемых тиглей, формы фронта кристаллизации и других параметров.

Для производства кристаллов для шихты используются особо чистые (**ОСЧ**) вещества не менее 99,99% (порошки чистоты 4N). Показано, что при выращивании кристалла GGG из смеси оксидов Gd_2O_3 и Ga_2O_3 содержание посторонних примесей не должно превышать 10^{-6} мол. долей [31].

Сообщается, что кристаллы гадолиний-алюминий-галлиевого граната, были получены методами: методом микровытягивания (micro-pulling-down method), методом Чохральского (Czochralski method, метод Cz) и методом спекания в горячем изостатическом прессе (hot isostatic press sintering method, метод ГИП) [117].

Чаще всего для выращивания монокристаллов применяют метод Чохральского, который представляет собой метод вытягивания кристалла из расплава из горячей зоны в холодную [9].

Для кристаллов со структурой граната, в частности для гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов, которые обычно характеризуются высокими температурами плавления $T_{пл}$ (GAGG:Ce) = 2123 К (таблица 1), наилучшим выбором является иридиевый тигель $T_{пл}$ (Ir) = 2683 К, который способен выдерживать высокие температуры плавления компонентов и используется для выращивания родственных гранатов, например, GGG [31].

В качестве атмосферы роста гранатов используется газовая смесь, содержащая инертный газ (например, Ar, N_2 или He) и газообразный кислород. В этом случае необходимо установить

парциальное давление кислорода не выше 2%, чтобы предотвратить окисление тигля и подавить испарение оксида галлия [31, 117]. Рекомендуемое количество кислорода при выращивании GGG – 1 % [31], для GAGG:Ce – не более 2% O_2 [117]. Повышение давления кислорода ведет к снижению давления Ga_2O и повышению давления IrO_2.

Согласно [124], GAGG:Ce может быть выращен в атмосфере роста Ar + 2 об.% O_2, однако при необходимости вырастить кристалл большего размера с диаметром 4 дюйма данная атмосфера не подходит. При выращивании в такой атмосфере на поверхности расплава появилось слишком большое количество частиц Ir, которые могут стать включениями и непосредственно приводят к образованию трещин в процессе роста. Чтобы этого избежать была предложена альтернативная атмосфера – N_2 + 10–30 об.% CO_2.

Чрезвычайно важно знать, при каких условиях получены исследуемые кристаллы, так как свойства кристаллов зависят от способов их получения, которые отличаются от производителя к производителю (таблица 3).

Наилучшим решением для оценки свойств и дефектообразования будет использовать кристаллы, полученные от одного производителя, что и было сделано в рамках работы.

Таблица 3 – Фирмы производители гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов

Страна производителя	Фирма/ организация пр-ль	Номер патента	Год публикации	Материал	Концентрация	Сырье для шихты	Метод роста	Атмосфера роста	Тигель	Размер кристалла	Источник
Россия	ООО «Фомос-Материалс» (АО «Фомос-Материалы»)	RU 2646407C1	2018	$((Gd_{1-r}Y_r)_{1-s-x}Me_sCe_x)_{3-z}(Ga_{1-y-q}Al_yTi_q)_{5+z}O_{12}$, где Me: Mg, Ca, Sr, Ba	$q= 3\cdot10^{-5} – 0,02$; $r = 0 – 1$; $x = 0,001 – 0,01$; $y = 0,2 – 0,6$; $z = -0,1 –0,1$; $s = 1\cdot10^{-4} – 0,1$	Gd_2O_3,Ga_2O_3, Al_2O_3, Y_2O_3, CeO_2, TiO_2, MgO, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$	Метод Cz	Ar или N_2 + O_2 от 0,0001 до 5 об. %	Ir	–	[125]
		–	–	$Gd_{3-x}Al_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce_x$	$x= 0-0,03$ $y = 1 – 4$	Gd_2O_3,Ga_2O_3, Al_2O_3, CeO_2		Ar + 1-2% O_2		–	[70]
Япония	Furukawa Co Ltd, Tohoku Techno Arch Co Ltd	US 8969812B2	2015	$Gd_{3-x-y}Ce_xRE_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$, где Y, Yb и Lu	$1\cdot10^{-4}\leq x\leq0,15$; $0\leq y\leq0,1$, $2<z\leq4,5$	CeO_2, Gd_2O_3, β-Ga_2O_3 и α-Al_2O_3	Метод микровытягивания	Ar, N_2 или He + <2% O_2	–	Диаметр < 55 мм Длина < 150 мм	[46, 117]
		–	–	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce	–		Метод Cz	–	–	–	[46]
	C&A Corporation	–	–	$Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}(Ce)$	–		Метод Cz	Ar + 2 об.% O_2 N_2 + 10-30 об.% CO_2	Ir	Диаметр 4 дюйма	[124, 130]
	Hitachi Metals Ltd	US 20160017223A1	2016	$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_\alpha Ce_\beta Tb_\gamma)_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_uSc_v)_{5-b}O_{12}$, где L = Y и Lu	$0\leq a\leq0,1$; $0\leq b\leq0,1$; $0\leq\alpha\leq0,3$; $3\cdot10^{-4}\leq\beta\leq5\cdot10^{-3}$; $0,02\leq\gamma\leq0,2$; $0,27\leq u\leq0,75$; $0\leq v\leq0,02$	Gd_2O_3,Ga_2O_3, Al_2O_3, CeO_2, оксид Tb	Метод ГИП	Воздух	–	–	[131]
США	University of Tennessee Research Foundation	US 20150353822A1	2015	$Gd_{3-x-y-z}R_xD_yE_zAl_{5-s}Ga_sO_{12}$ где R=Y, Lu; D=Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er иTm; E = Ba, B, Ca, Fe, Bi, Cr, Zn, Ag, Nb, K, Na, Sr, Cu	$0\leq x\leq2$; $1\cdot10^{-4}\leq y\leq0,15$; $1\cdot10^{-4}\leq z\leq0,15$; $1\leq s\leq4$	$Ce(NO_3)_3$, Gd_2O_3, β-Ga_2O_3, α-Al_2O_3и оксиды других элементов	Метод Cz	N_2 + 0,1-5 об.% O_2	Ir	–	[132]

Страна производителя	Фирма/ организация пр-ль	Номер патента	Год публикации	Материал	Концентрация	Сырье для шихты	Метод роста	Атмосфе-ра роста	Тигель	Размер кристалла	Источник
Великобритания	Advatech	–	–	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce	–	–	–	–	–	Диаметр 60 мм Длина 150 мм	[133]
Китай	Crylink	–	–	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce	–	–	–	–	–	–	[134]
	Anhui Crystro Crystal Materials Co., Ltd.	–	–	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce	–	–	Метод Cz	–	–	Диаметр 60-76,2 мм	[135]
	MetaLaser INC	–	–	$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce	–	Чистота 5N	Метод Cz	–	–	Диаметр 70 мм	[136]

1.2.3 Дефектная структура $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

Сцинтилляционные свойства кристаллов зависят от их кристаллографической структуры, ее совершенства и наличия дефектов [9, 31].

Дефекты структуры кристалла, которые делятся на собственные, примесные, линейные и макродефекты, определяются физико-химическими свойствами самого кристалла, а также методом, условиями выращивания и технологической обработки кристалла [31].

1.2.3.1 Собственные дефекты

Изучению собственных дефектов кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce посвящено ограниченное количество работ, в большинстве из которых эксперимент построен на люминесцентной спектроскопии, в частности на оценке термостимулированной люминесценции [20-23, 63, 76, 116, 128, 129].

Катионные и анионные вакансии

Наиболее часто встречающимися типами дефектов в кристаллической матрице $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce являются анионные вакансии кислорода (V_O) [23, 37, 76, 128, 129] и катионные вакансии алюминия (V_{Al}) и галлия (V_{Ga}) [20, 21]. Образование вакансий кислорода (V_O) и галлия (V_{Ga}) может быть объяснено улетучиванием оксида галлия [31]. Это сказывается даже на отличии состава кристалла в верхней и нижней частях були. Так в работе [116] в верхней части состав кристалла $Gd_{3,034}Al_{2,274}Ga_{2,692}O_{12}$, в нижней части – $Gd_{3,014}Al_{2,196}Ga_{2,79}O_{12}$. Поскольку коэффициент сегрегации Ga ниже 1 и испарение Ga подавляется до очень низкого уровня кислородом, концентрация Ga в расплаве постепенно увеличивается в процессе роста, что приводит к большей концентрации галлия в конце кристалла.

В работе [29] авторы провели термодинамический и кристаллохимический анализ гранатов $RE_3Al_5O_{12}$(RE=Gd-Lu, Y) и $RE_3Ga_5O_{12}$(RE = Sm-Lu, Y) и некоторых их твердых растворов. Они показали, что исследуемые гранаты содержат катионные дефекты и связанные с ними кислородные вакансии, в частности: в кристаллах $RE_3Al_5O_{12}$ в октаэдрических позициях находятся ионы Al^{3+}, тогда как в кристаллах $RE_3Ga_5O_{12}$ в октаэдрических позициях имеются вакансии галлия. Образование катионных и анионных вакансий типично для других галлиевых $Gd_3Ga_5O_{12}$ (**GGG**) [25, 27, 28, 31], $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (**GSGG**) [111] и родственных гранатов YAG (в том числе легированных церием) [128, 137-144], LuAG [11, 142], $Y_3Fe_5O_{12}$ [145].

Исследования гранатов $Y_3Al_5O_{12}$ с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) [139] показало присутствие трех типов катионных вакансий: вакансии Al в октаэдрической позиции $(V_{Al})_{16a}$ и тетраэдрической позиции $(V_{Al})_{24d}$, а также вакансии иттрия в

додекаэдрической позиции V_Y. Также кислородные вакансии (V_O) были найдены в $Y_3Al_5O_{12}$ [137] и $Y_3Al_5O_{12}$:Ce [140], был сделан вывод, что кислородные вакансии возникают вследствие недостатка алюминия [141].

Дефекты Шоттки и Френкеля

Типичных для галлиевых гранатов [31] дефектов – дефектов Шоттки, представляющих собой комплекс из двух V_O и трех V_{Ga}, в ходе анализа литературных источников в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce обнаружено не было.

В кристаллах YAG могут образоваться дефекты Шоттки ($2V_{Al}+3V_O$ или $2V_Y+3V_O$, или $V_{Al}+V_Y+3V_O$), а также дефекты Френкеля ($V_{Al}+Al_i$ или V_Y+Y_i, или V_O+O_i) [144].

Антиструктурные дефекты

Антиструктурные дефекты могут возникать в редкоземельных гранатах из-за термодинамически индуцированного структурного беспорядка или естественной нестехиометрии материала [146].

Характерным антиструктурным дефектом в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce являются Gd_{Al} и Gd_{Ga} [20, 21, 63, 116, 129], энергия образования которых мала, что свидетельствует о легком образовании подобных дефектов [116]. Кроме того, экспериментально доказано, что чем больше в кристалле кислородных вакансий, тем больше дефектов типа $Gd_{Al/Ga}$ в них образуется.

Антиструктурные дефекты являются также типичными для других галлийсодержащих и алюминийсодержащих гранатов – GGG [25, 26, 31], YAG [31, 144, 147-149], LuAG [11, 150].

Для алюминийсодержащих редкоземельных гранатов $RE_3Al_5O_{12}$ характерны две уникальные позиции расположения Al в узлах кристаллической решетки и существуют три возможных типа антиструктурных дефектов:

1) ион алюминия в додекаэдрической позиции $\{Al_{RE}\}$, в которой обычно размещается ион РЗЭ;

2) ион РЗЭ попадает в несвойственную ему тетраэдрическую позицию: $[RE_{Al}]$;

3) ион РЗЭ – в октаэдрической позиции (RE_{Al}), который является наиболее распространенным [151].

Например, эти дефекты встречаются в катионной подрешетке $Lu_3Al_5O_{12}$, где Lu^{3+} помимо додекаэдрической позиции занимает октаэдрическую позицию Al^{3+} [150]. А в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ расчетным способом было установлено, что наиболее вероятным будет образование антиструктурного дефекта $[Y_{Al}]$, чем $\{Al_Y\}$ даже при избытке Al_2O_3 [152].

Для редкоземельных галлиевых гранатов $RE_3Ga_5O_{12}$, в частности $Lu_3Ga_5O_{12}$ и $Y_3Ga_5O_{12}$, энергия формирования антиструктурных дефектов ниже, чем для алюминиевых гранатов [152]. Это связано с зависимостью концентрации антиструктурных дефектов от величин ионных радиусов основных элементов.

Центры окраски

Центры окраски (**ЦО**) на основе кислородных вакансий создаются в гранатах в процессе выращивания и при термообработке в инертной или восстанавливающей атмосфере. Кислородные вакансии являются дефектами, т.к. образуют глубокие электронные ловушки: F- и F^+-центры (два и один электрон, локализованные на кислородной вакансии, соответственно). В работе [22] было показано наличие F^+-центров в солегированном кальцием $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, подвергнутом изотермическому отжигу.

В кристаллах YAG установлено наличие:

1) F- центров в [142, 143, 153-155], которые приписывают к полосам поглощения с максимумами 195 нм и 240 нм [143];

2) F^+-центров, которые приписывают к полосам поглощения 235 нм и 370 нм [143];

3) F^--центров, которые приписывают к полосам поглощения 360 нм, 480 нм, 830 нм [143].

В кристаллах LuAG были обнаружены F^+-центры, которые приписывают к 360 нм [142] .

Также при исследовании кристаллов YAG [148, 155] и LuAG [20] были обнаружены дефекты типа O^-.

1.2.3.2 Примесные дефекты

Все реальные кристаллы содержат не только собственные дефекты, образованные основными элементами матрицы, но и чнеконтролируемые атомы примеси. Именно эти атомы являются примесными точечными дефектами. Формирование дефектов может происходить не только термодинамически, но и также при активации или легирования материалов.

В случае солегирования кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, когда ионы Al или Ga замещаются четырехвалентными ионами, вблизи зоны проводимости E_C будут генерироваться центры ловушек электронов, такие как Si_{Al}, которые образуются вблизи дна зоны проводимости (рисунок 10) [76]. С другой стороны, когда ионы Al или Ga замещаются двухвалентными ионами, образуются центры ловушки дырок, такие как Mg_{Al}, которые будут генерироваться вблизи потолка валентной зоны E_V. В этом случае электронейтральность потребовала бы не только образования электронных центров, таких как V_O, которые считаются менее активными, но и увеличения концентраций Ce^{4+}, за счет перезарядки Ce^{3+}.

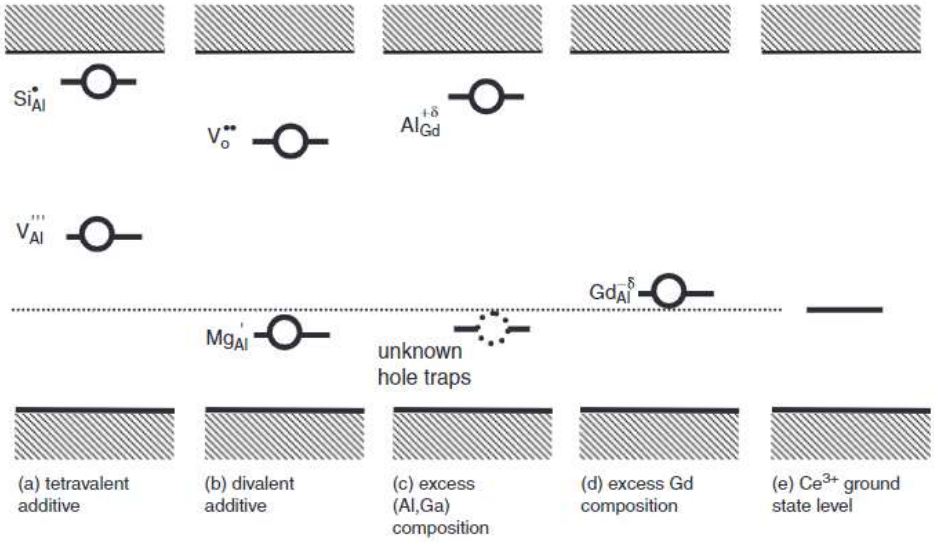


Рисунок 10 – Схематическое изображение предложенных энергетических диаграмм, созданных двухвалентными и четырехвалентными добавками, вместе с антицентральными нарушениями в нестехиометрии [76]

В работах [144, 156-158] было показано, что наличие примесей Ca, Mg, Sr, Ba, Cr, Fe, Si, Yb или Eu в матрице YAG:Ce приводит к формированию новых или увеличению концентрации отдельных типов дефектов.

1.2.3.3 Линейные дефекты

Сегрегация вакансий и образования дислокационных петель, образующихся вследствие температурного градиента и диффузии вакансий из холодных областей в горячие и в результате отклонения от стехиометрии, приводит к образованию дислокационной структуры галлийсодержащих гранатов [31]. Кроме того, причиной образования дислокационных петель могут быть и включения, в особенности включения материала тигля.

В кристаллах GGG, выращенных в иридиевых тиглях, дислокации могут быть вызваны увеличением концентрации IrO в расплаве, которая увеличивается с концентрацией кислорода [159]. Плотность дислокаций в выращенных GGG и других гранатов обычно оказывалась менее 100 $см^{-2}$, зависела от величины напряжения в кристалле, вызванного твердой растворимостью Ga, Gd или Ir. Плотность дислокаций и величина деформации увеличивались во время роста из-за увеличения концентрации избыточных частиц в расплаве, что указывает на то, что все они, вероятно, имеют коэффициент распределения меньше единицы [159].

Наличие дислокаций в кристаллах YAG, GGG, $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (**YSGG**), GSGG, $Ca_{0.4}Mg_{0.25}Zr_{0.65}Gd_{2.6}Ga_{4.1}O_{12}$ (GGG:Ca,Mg,Zr) и $Gd_{1.17}Y_{1.83}Sc_2Ga_3O_{12}$ (GYSGG) было подтверждено результатами работы [160]. При этом хоть плотность кристаллических

дислокаций увеличивается с увеличением типов элементов, и все эти плотности кристаллических дислокаций остаются на уровне порядка 100 $см^{-2}$. Плотность дислокаций GSGG, GGG:Ca,Mg,Zr и GYSGG значительно выше, чем у GGG.

Поиск литературных данных по исследованию дислокационной структуры в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, в том числе $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, не дал результатов.

1.2.3.4 Макродефекты

Локальными макродефектами, т.е. дефектами, размер которых много больше размера атома, чаще всего являются выделения второй фазы, образуемые ионами примеси, включения материала тигля, газовых пузырей [31].

Включение второй фазы

К возникновению дефектов в виде включений второй фазы приводит нарушение состава расплава из-за термической диссоциации соединений, взаимодействие компонентов расплава с материалом тигля и газовой атмосферой – атмосферой роста.

В случае роста галлийсодержащих гранатов в иридиевом тигле могут наблюдаться треугольные и шестиугольные включения иридия в растущем кристалле [31, 159] (рисунок 11).

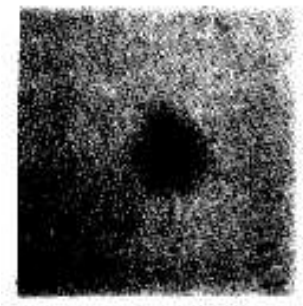


Рисунок 11 – Треугольное включение иридия в кристалле GGG [159]

Для кристаллов YAG применяется тигель из иридия, но часто используется и молибден, который без взаимодействия с Al_2O_3, при наличии свободного кислорода в реакционной зоне приводит к окислению молибдена и переходу его в расплав в виде MoO_2, его дальнейшему восстановлению вследствие термической диссоциации ионов $[Al^{+}]$, $[AlO^{3+}]$, $[AlO^{4+}]$ и выделению молибдена в виде твердой металлической фазы [31].

Работ по включению второй фазы для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce не обнаружено.

«Объемный дефект» – центральный дефект

В кристаллах со структурой граната наблюдается центральный дефект [31]. Этот дефект проявляется как оптическая неоднородность при наблюдении вдоль оси роста, имеющая вид 4-, 3- и 2-лепестковой розетки («фасетки») в зависимости от того, какая ось симметрии (4-, 3- или 2-го порядка) совпадает с направлением роста кристалла. Образование центрального дефекта тесно связано с гранным ростом кристалла и определяется формой фронта кристаллизации. Для его устранения необходимо достигнуть такой технологии, при которой фронт кристаллизации в течение всего процесса вытягивания кристалла из расплава будет иметь плоскую форму. Объемный дефект является одним из основных источников напряжений в кристаллах со структурой граната.

Данный дефект наблюдался при росте кристаллов YAG и GGG и возникал вследствие огранки кристалла гранями простой формы (112) в областях сближения направления этих граней и фронта кристаллизации [31]. В случае $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce работ по исследованию центрального дефекта обнаружено не было.

Ростовая полосчатость

В кристаллах со структурой граната могут возникать ростовая полосчатость и ячеистая структура. Ростовая полосчатость связана с колебаниями условий кристаллизации. Захват твердых и газовых включений, оттесняемых фронтом кристаллизации происходит во время ускорения движения фронта. В результате возникают области с повышенной плотностью включений, по форме повторяющие форму изотермы кристаллизации. При выращивании кристалла методом Чохральского периодичность полос роста может задаваться вращением кристалла, колебанием скорости подъема, колебанием мощности нагревателя и т.д. [31].

Для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce ростовая полосчатость в литературе не описана.

Кристаллам GGG и YSGG свойственна ростовая полосчатость [147], что, по всей видимости, связано с особенностями массопереноса в расплавах, обусловленными более высокой вязкостью, а также особенностями технологии выращивания.

Спиральный рост

Дефект типа спиральный рост представляет собой винтовую дислокацию, протянувшуюся по всей длине выращенной монокристаллической були. Этот дефект был типичным для галлиевых гранатов [124], однако отработка технологий помогла избавиться от спирального роста. В литературе данный тип дефектов для $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce не описан.

Трещины

В работе [147] кристалл состава $Gd_{2.88}Sc_{1.97}Al_{3.15}O_{12}$ имел характерные трещины, вызванные сильными напряжениями из-за различия в составах близлежащих областей (рисунок 12). Для получения неповрежденного кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, которые также могут

растрескиваться на стадии окончательного отжига, авторы [124] разработали специальную процедуру охлаждения выращенного кристалла – «метод охлаждения с распределенным весом».



Рисунок 12 – Рентгенотопографическое изображение трещины на повехности образца $Gd_{2.88}Sc_{1.97}Al_{3.15}O_{12}$ [147]

В ходе анализа литературного обзора не было обнаружено работ, в которых бы рассматривалось влияние изоморфного замещения в катионной подрешетке и легирования церием на дефектную структуру с созданием модели дефектообразования. Возможные дефекты для $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce исследованы слабо, некоторые типы дефектов (например, дефекты Шоттки), которые характерны для галлиевых или родственных гранатов, вовсе не были обнаружены в литературе.

1.3 Фундаментальные свойства

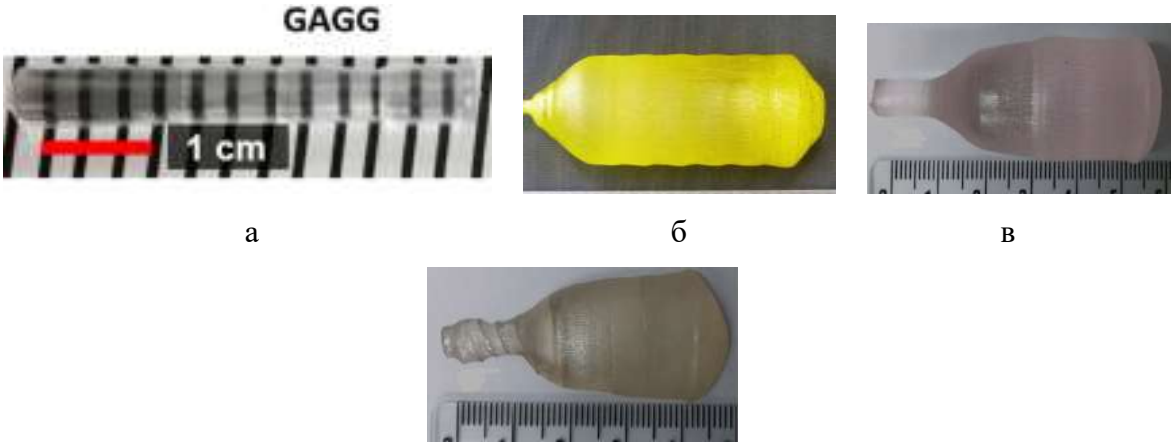
Физические свойства кристалла напрямую зависят от его элементного состава, симметрии, дефектности структуры и наличия примесей [148], в связи этим чрезвычайно важно изучать как физические свойства, так и природу материала. Многие исследовательские коллективы прицельно изучают свойства с целью применения, не рассматривая зависимость от элементного состава, дефектности структуры и т.д.

1.3.1 Оптические свойства

1.3.1.1 Окраска кристаллов

Легированные церием монокристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce имеют насыщенную желтую окраску. В то же время нелегированная матрица кристалла бесцветна [27, 162] и меняет свою окраску при

добавлении в матрицу эрбия (Er^{3+}) – окрашивает в розовый, гольмием (Ho^{3+}) – в оранжевый (рисунок 13) [27].



а б в

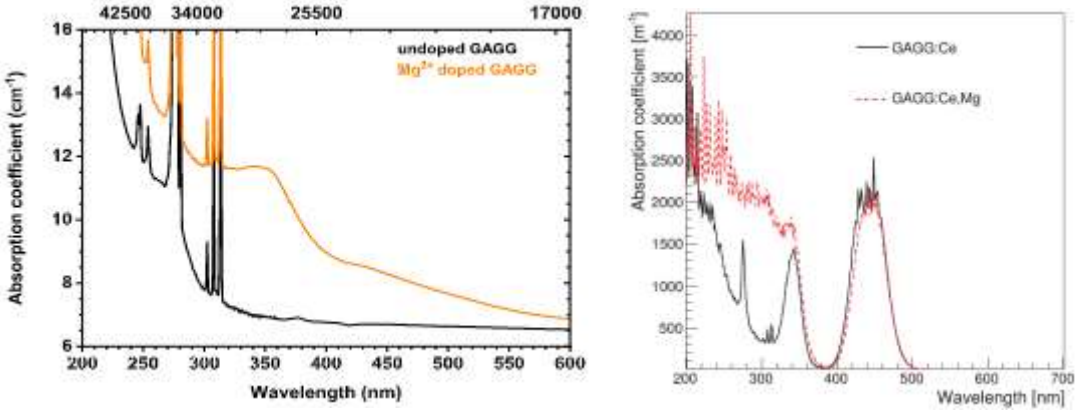
г

Рисунок 13 – Внешний вид монокристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, легированной разными примесями: а) $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ [162]; б) $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce [76]; в) $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Er [27]; г) $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ho [27]

Известно, что введение легирующей примеси в кристалл оказывает влияние на образование ЦО, которые и обуславливают окраску. Однако для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce природа возникновения желтой окраски никаким образом не объясняется ни в одной работе.

1.3.1.2 Спектральные зависимости поглощения

Спектральные зависимости показателей поглощения нелегированных и легированных церием кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce представляют собой немонотонные зависимости с группами полос поглощения (рисунок 14). Полосы поглощения нелегированной матрицы GAGG с максимумами при 250 нм, 270 нм, 300-320 нм обусловлены межконфигурационными переходами из основного состояния $^8S_{7/2}$ на высоколежащие уровни иона Gd^{3+}: ^8S-^6P_j, ^8S-^6I_j и ^8S-^6D_j [163-166]. Эти группы узких полос поглощения присутствуют у всех гадолинийсодержащих кристаллов. В легированном магнием кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ наблюдается дополнительная полоса поглощения с максимумом 350 нм, природа которой не объяснена (рисунок 14а).



а б

Рисунок 14 – Спектральные зависимости поглощения кристаллов: а) GAGG и GAGG:Mg [162]; б) GAGG:Ce и GAGG: Ce, Mg [167]

На спектральных зависимостях показателя поглощения GAGG:Ce наблюдается появление двух широких полос поглощения с максимумами при λ_{max} ~ 340 нм и 440 нм [16], полуширины которых составляют порядка 25 нм и 50 нм, соответственно (рисунок 14б). Эти полосы по литературным источникам связывают с межконфигурационными переходами ионов церия, однако эти довольно широкие, чтобы быть связаны только с этим явлением. В GAGG:Ce,Mg эти полосы сохраняются, однако в области, где для гадолинийсодержащих кристаллов различимы узкие полосы поглощения, наблюдается увеличение поглощения.

При легировании церием матрицы GGG также наблюдается группа гадолиниевых полос в коротковолновой области до 320 нм, а также две характерные широкие полосы поглощения с максимумами при λ_{max} ~ 340 нм и 430 нм, которые связывают с межконфигурационными переходами ионов церия (рисунок 15) [168]. В нелегированных кристаллах цериевых полос поглощения не наблюдается.

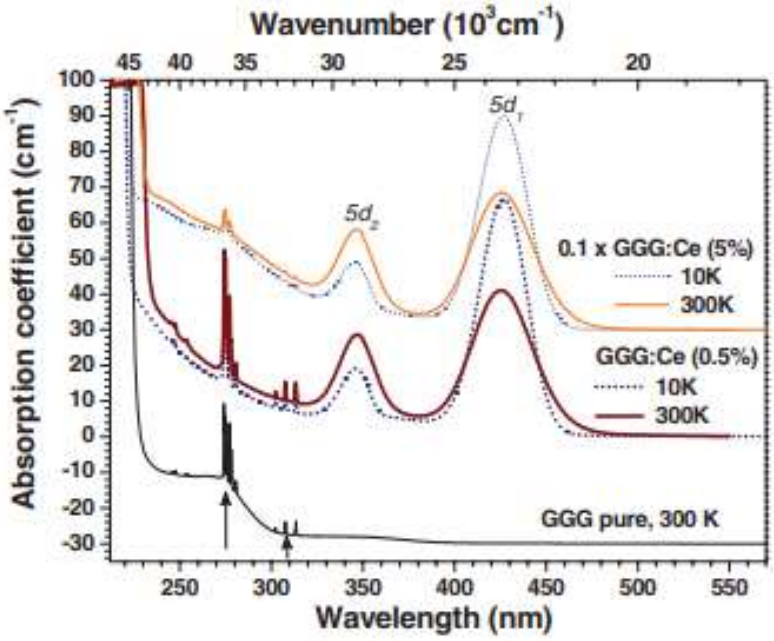


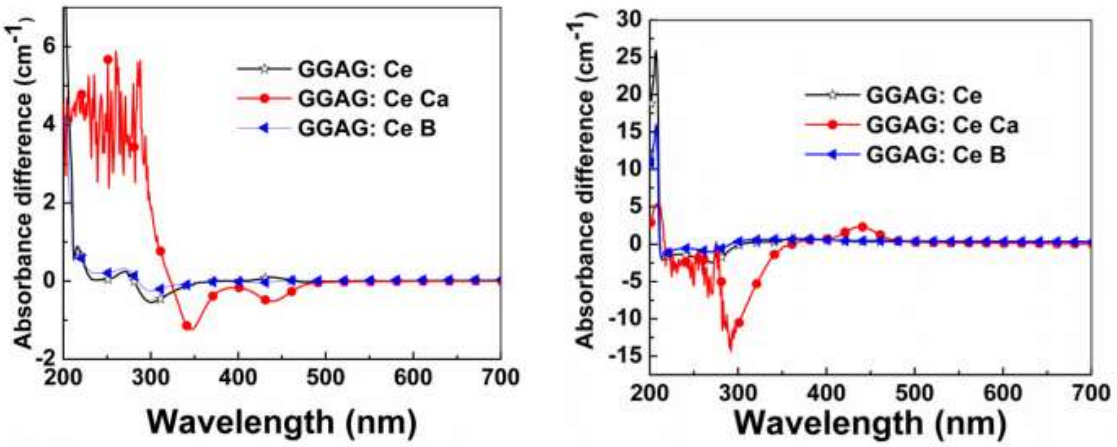
Рисунок 15 – Спектральные зависимости поглощения кристаллов GGG и GGG:Ce [168]

Влияние изотермического отжига

Изотермический отжиг в окислительной или восстановительной атмосфере могут вызвать изменения в анионной подрешетке или изменить дефектные структуры, влияющие на свойства. Влиянию отжигов на оптические свойства кристаллов состава $Gd_{3-y}Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce_y$ (где y=0 и 0,03; x = 0÷3) посвящено очень мало работ [16, 24]. Редкие работы не дают полноценного представления о влиянии отжигов на оптические свойства.

В работе [16] был проведен отжиг кристаллов GAGG:Ce как в окислительной (воздух) при 1773 К, так и в восстановительной (N_2+ 2% H_2) при 1573 К средах.

Влияние отжига на оптические свойства исследовали путем измерения спектров поглощения до и после отжигов в окислительной и восстановительной среде [116]. Результаты представлены на рисунке 16.



а б

Рисунок 16 – Изменение поглощения ($\alpha_{после}$–$\alpha_{до}$) кристаллов GGAG:Ce, GGAG:Ce,Ca и GGAG:Ce,B после отжига [116]: а) при 1500 ˚С на воздухе; б) при 1300 ˚С в атмосфере N_2+ 2% H_2

На рисунке 16а показано изменение поглощения ($\alpha_{после}$–$\alpha_{до}$) после отжига кристаллов на воздухе – окислительной атмосфере. Никакого дополнительного поглощения или значительного изменения поглощения не наблюдалось в отожженных кристаллах кристаллов GGAG, содержащих только Ce. А вот для кристаллов солегированных кальцием такое изменение наблюдалось: поглощение в области более высоких энергий значительно увеличилось, а полосы поглощения перехода Ce^{3+} 5d–4f при 340 нм и 440 нм уменьшились.

После отжига в восстановительной атмосфере для кристаллов GAGG:Ce не наблюдается изменение поглощения. А кристаллы, легированные Ca, демонстрируют увеличение пропускания в области более высоких длин волн и увеличение поглощения на переходе Ce^{3+} 5d–4f. Это приводит к увеличению интенсивности более высокоэнергетической полосы возбуждения (при 345 нм) и в спектрах возбуждения. Эти результаты в кристаллах, легированных Ca, противоположны результатам, наблюдаемым в тех же кристаллах при отжиге на воздухе, что указывает на роль дефектов в кислородных подрешетках, на которые может влиять диффузия кислорода.

1.3.1.3 Ширина запрещенной зоны

Изменение значения ширины запрещенной зоны – положения зоны проводимости относительно валентной зоны приводят к изменению свойств кристаллов. Само по себе изменение ширины запрещенной зоны напрямую зависит от состава кристаллов – параметров решетки.

Кристаллы со структурой граната относятся к широкозонным материалам, со значением ширины запрещенной зоны не менее 6 эВ. При изоморфном замещении в катионной подрешетке алюминия на галлий происходит сближение зоны проводимости и валентной зоны: уменьшение ширины запрещенной зоны. Подобное можно наблюдать в изоморфных рядах гранатов GAG–GGG, LuAG–LuGG, YAG–YGG (рисунок 17) [2].

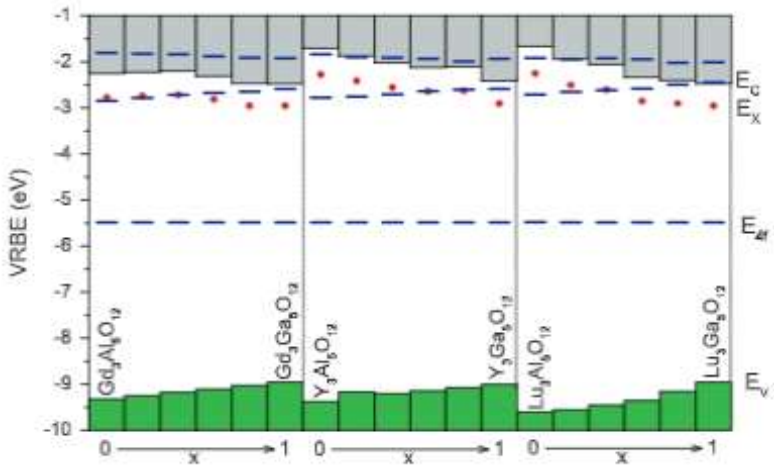


Рисунок 17 – Изменение ширины запрещенной зоны при изменении соотношения Ga/Al в кристаллах ряда GAG–GGG, LuAG–LuGG, YAG–YGG [2]

1.3.1.4 Коэффициенты преломления

Коэффициент преломления является одной из важнейших характеристик для оптического применения кристалла. К настоящему моменту обнаружено всего две работы [19, 169] посвященных оценке коэффициентов преломления кристаллов GAGG:Ce. В работе [169] величина N = 1,90 для длины волны, соответствующей пику люминесценции λ = 520 нм, однако не описан метод получения данного результата. Для дины волны 520 нм в другой работе [19] N = 1,87 (рисунок 18), что не совпадает с результатами работы [169]. В связи с этим возникает потребность в уточнении значений коэффициентов преломления GAGG:Ce.

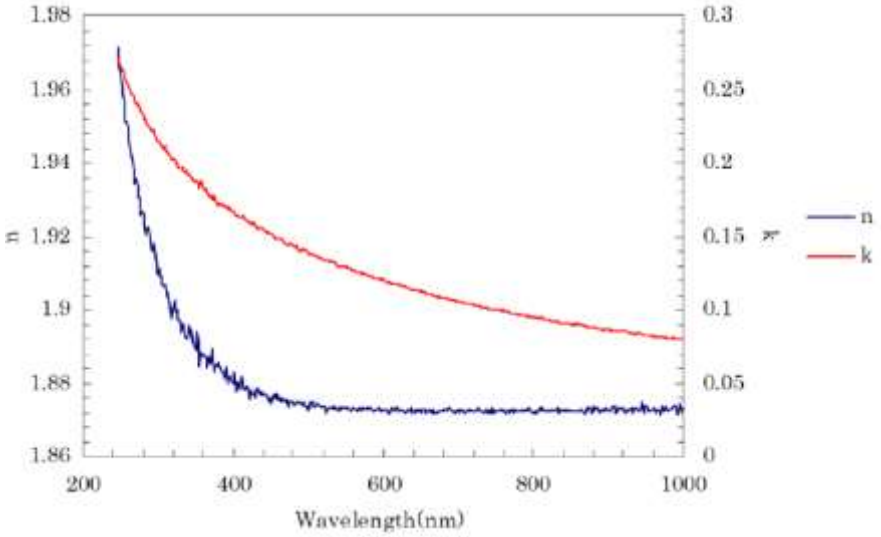


Рисунок 18 –Дисперсионная зависимость коэффициентов преломления и спектральная зависимость коэффициентов экстинкции GAGG:Ce [19]

Коэффициент преломления в значительной степени зависит от элементного состава и структурных параметров – параметра решетки. Коэффициенты преломления изоморфного ряда гранатов GAG–GGG увеличиваются с увеличением их параметров решеток (рисунок 19) [17, 170]. Тенденция к уменьшению коэффициента преломления наблюдается при увеличении концентрации алюминия.

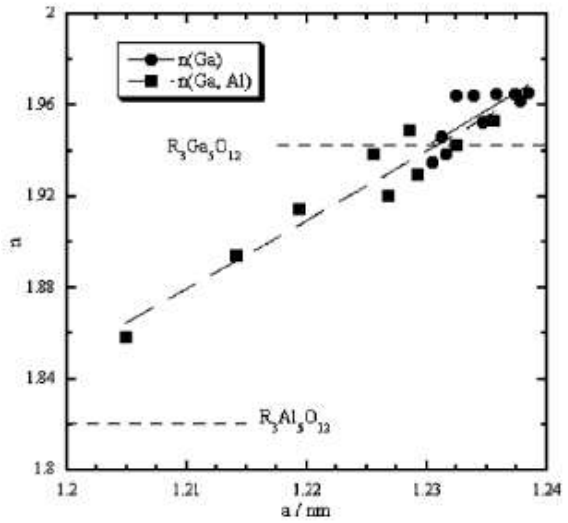


Рисунок 19 – Зависимость коэффициента преломления от параметра решетки (изменения ширины запрещенной зоны вследствие изменения состава) галлий- и алюминийсодержащих гранатов [17]

В работе собраны значения коэффициентов преломления кристаллов GGG и GSGG [28] (таблица 4), однако работ по определению коэффициентов преломления кристаллов GAGG

обнаружено не было. Изоморфное замещение гадолиния на скандий практически не сказалось на значениях коэффициентов преломления *N*.

Таблица 4 – Данные о коэффициентах преломления GGG и GSGG [28]

Длина волны λ, нм	**Значение *N***	
	GGG	**GSGG**
404,7	2,0151	2,0150
435,8	2,0026	2,0025
491,6	1,9868	1,9865
546,1	1,9762	1,9758
576,9	1,9720	–
578,0	1,9718	1,9710
579,0	1,9717	–
612,3	1,9675	–
1064,2	1,943	1,943

1.3.2 Люминесцентные и сцинтилляционные свойства

Основными параметрами, исследуемыми у сцинтилляционных материалов, являются световыход, сцинтилляционная эффективность, эффективность регистрации, время затухания свечения (сцинтилляции), время высвечивания и т.д. [9-13].

При введении церия в матрицу гадолиний-алюминий-галлиевого граната наблюдается сцинтилляционный отклик. При увеличении содержания Ga^{3+}, пики люминесценции $5d^1$-4f и возбуждения 4f-$5d^1$ иона Ce^{3+} сдвигаются в сторону более коротких длин волн, а пик возбуждения 4f-$5d^2$ сдвигается в сторону больших длин волн [16]. Иными словами, с увеличением содержания Ga^{3+} постоянный люминесцентный цвет смещается от оранжевого до желтовато-зеленого, поскольку расщепление уровня 5d в Ce^{3+} становится намного слабее.

На рисунке 20 представлены спектр возбуждения и спектральные зависимости люминесценции, полученные путем возбуждения разными длинами волн GAGG:Ce [170].

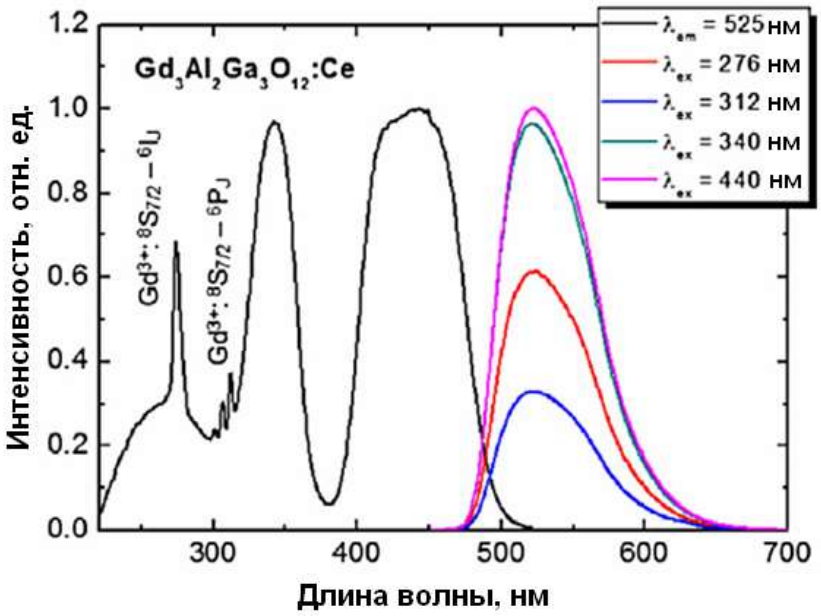


Рисунок 20 – Спектральные зависимости возбуждения и люминесценции GAGG:Ce [170]

Спектр люминесценции на рисунке 20, а также результаты работ [81, 91, 171-172] позволяют установить, что пик люминесценции находится в диапазоне длин волн 520 – 550 нм и хорошо согласуется с Si-ФЭУ.

Исследование сцинтилляционных свойств кристалла GAGG:Ce проводились неоднократно [8, 16, 46, 64-68, 85, 129, 170, 173] и в ходе исследований были получены многообещающие результаты по управлению световыходом, временем затухания сцинтилляции и др. путем введения солегирующих примесей и реализации изоморфного замещения в катионной решетке [16, 85].

Влияние изоморфного замещения в катионной подрешетке для кристалла GAGG:Ce на сцинтилляционные свойства установлено [65-67] и приведено в таблице 5.

Установлено, что увеличение концентрации алюминия до соотношения Ga:Al=2,7:2,3 приводит к увеличению световыхода и улучшению энергетического разрешения, однако время затухания сцинтилляции ухудшается. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия до соотношения Ga:Al=2,4:2,6 не приводит к улучшению световыхода и других сцинтилляционных параметров. Возможно [76], это связано с уменьшением галлия в составе кристалла и ведет к образованию фазы низкосимметричной перовскита – псевдокубической структуры.

Таблица 5 – Данные о сцинтилляционных свойствах в зависимости от соотношения Al/Ga

Соотношение элементов		**Световыход *LY*, · 10^3 фот/ МэВ**	**Быстрая компонента времени затухания сцинтилляции t_1, нс**	**Медленная компонента времени затухания сцинтилляции, t_2 , нс**	**Пик люминесценции (излучения) $5d^1$-4f, нм**	**Энергетическое разрешение при 662 кэВ, %**	**Источник**
Al	Ga						
2	3	55,0	97	357	520	5,2	[65]
		57,0	88	258	520	5,2	[46]
		45,3	89	286	–	7,2	[66]
		56, 5	–	–	520	5,1	[67]
		57,0	110	310	–	5,1	[68]
2,3	2,7	58,0	172	1932	516	4,8	[65]
		55,6	–	–	525	4,5	[67]
		56,0	190		–	4,5	[68]
2,6	2,4	46,0	138	649	510	4,2	[65]
		40,7	136	647	–	5,6	[66]
		44,6	–	–	530	3,7	[67]
		50,0	200	5300	–	3,8	[68]

Пик люминесценции при изменении соотношения Ga/Al также смещается в длинноволновую (низкоэнергетическую) область при увеличении концентрации алюминия [64] (рисунок 21).

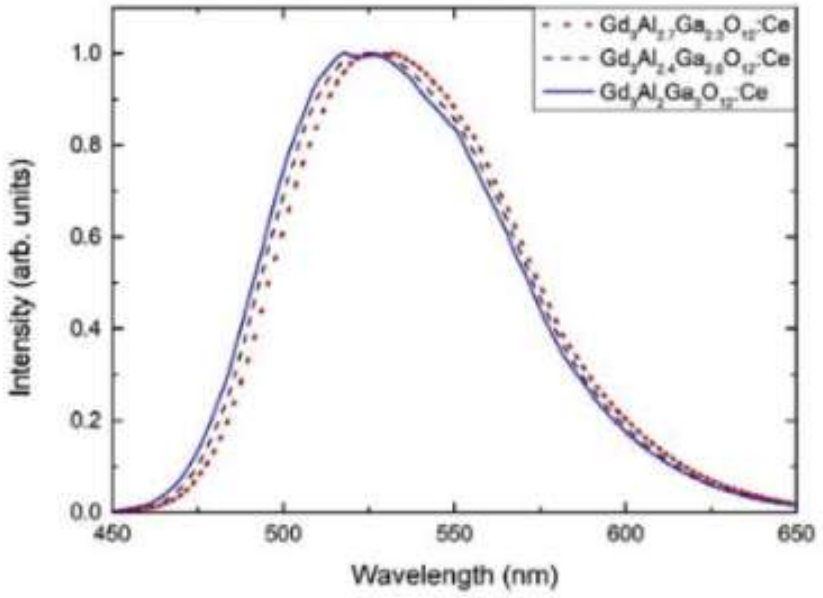


Рисунок 21 – Смещение пика люминесценции кристалла GAGG:Ce при изменении соотношения Ga/Al [64]

1.3.3 Микротвердость

В работе [18] были проведены исследования микротвердости двенадцати образцов гранатов, включая чистые, легированные и смешанные кристаллы: GGG; GGG:Nd; YAG; YAG:Nd; GSGG:Nd,Cr; EuGG; YIG; NdGG; YGG:Nd; TbGG; Pr (Mn,Mg,Zr)GG, Sm(Ca,Zr)GG. Измерения микротвердости проводились на грани (111) с помощью метода измерения микротвердости по Виккерсу. Отпечатки были сделаны при нескольких нагрузках в диапазоне 25–200 г. Значение микротвердости при легировании GGG практически не изменилось, аналогичный эффект наблюдается и в случае легирования кристалла YAG (таблица 6).

Однако микротвердость значительно зависит от элементного состава, в случае, например, GGG и YGG, у которых отличается один из основных элементов, наблюдается значительное отличие значений микротвердости. В случае YAG и YGG увеличение микротвердости наблюдается в зависимости от добавления алюминия.

Таблица 6 – Значения микротвердости по Виккерсу и твердости по Моосу для гранатов [19]

Кристалл	**Микротвердость по Виккерсу H_V, кг/мм^2**	**Твердость по Моосу H_M**
GGG	1350 ± 70	7,28
GGG:Nd	1300 ± 60	7,23
YAG	1700 ± 120	7,86
YAG:Nd	1740 ± 120	7,91
GSGG:Nd,Cr	1250 ± 60	7,06
EuGG	1150 ± 50	6,91
YIG	1200 ± 60	7,00
NdGG	1300 ± 65	7,19
YGG:Nd	1500 ± 90	7,54
TbGG	1600 ± 110	7,70
Pr (Mn,Mg,Zr)GG	1050 ± 50	6,70
Sm(Ca,Zr)GG	1250 ± 60	7,10

В соответствии с данными, представленными в таблицах 1 и 6, кристаллы со структурой граната имеют твердость по Моосу не менее 6,5. В то же время гранаты солегированные церием имеют твердость не менее 7.

Значений микротвердости GAGG:Ce не найдено в работах. В единственной работе [45] показано значение твердости по Моосу, но не описан метод получения данного результата. Твердость по Моосу составила 8, что не противоречит типичным значениям твердости для гранатов.

1.4 Заключение по Главе 1

1) Проведенный анализ литературных источников показал, что отсутствуют исследования по влиянию изоморфного замещения в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga) для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ на оптические параметры. В связи с этим в работе проведены комплексные исследования влияния изоморфного замещения на оптические свойства.

2) Степень окисления церия, которая имеет важное значение для сцинтилляционных характеристик GAGG:Ce, точно не установлена.

3) Влияние легирования церием кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ изучено только на сцинтилляционные характеристики. Работ о влиянии легирования церием кристаллов на оптические свойства чрезвычайно мало, и они ограничиваются в основном спектральными зависимостями пропускания/поглощения. Две работы по определению коэффициента преломления GAGG:Ce показали несопоставимые результаты.

4) Природа широкой интенсивной полосы поглощения с максимумами при 440 нм, наблюдаемой на спектральных зависимостях поглощения кристаллов GAGG:Ce. Авторы работы [16] природу полос с λ_{max} ~ 440 нм связывают с межконфигурационными переходами 4f – 5d ионов церия. Однако полосы, которые относят к этим переходам, должны быть узкими, а полуширина наблюдаемой полосы ~ 50 нм, соответственно, не может определяться только межконфигурационными переходами церия.

5) Не изучено влияние послеростовых воздействий (отжигов) на степень окисления церия, но и на оптические свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната.

6) Наличие точечных дефектов может сильно влиять на оптическое качество кристаллов и ухудшать их генерационные характеристики. Работ по изучению дефектной структуры кристаллов группы $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и GAGG:Ce не найдено.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе в качестве исследуемых материалов использовались монокристаллы группы гадолиний-алюминий-галлиевого граната составов, определенных по шихте, $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, полученные в компании АО «Фомос-Материалы». Для получения монокристаллов методом Чохральского в иридиевом тигле в атмосфере Ar + (1 ~ 2) % O_2 готовилась шихта из оксидов исходных компонентов: порошки чистоты 4N и 5N (99,99 % и 99,999 %): Gd_2O_3, Ga_2O_3, Al_2O_3 и CeO_2.

В работе проводились исследования оптических характеристик и механических параметров нелегированных кристаллов с измененным катионным соотношением Al/Ga и кристалла, легированного церием, в исходном состоянии и после высокотемпературных изотермических отжигов в разной атмосфере.

Все исследования оптических параметров проводились в аккредитованной испытательной лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе» на поверенном измерительном оборудовании с использованием аттестованных методик выполнения измерений (**МВИ**). Контроль достоверности и стабильности получаемых экспериментальных данных проводился на стандартных образцах предприятия (**СОП**). Использование метрологического комплекса мероприятий позволяет получить достоверные результаты [174].

Исследование оптических свойств кристаллов осуществляется при изучении взаимодействия света (потока электромагнитного излучения) с кристаллом. При падении электромагнитного потока часть его проходит через образец без взаимодействия, часть отражается, часть поглощается, и часть теряется в виде рассеяния. Согласно закону сохранения энергии для суммарной интенсивности падающего на образец света I_0 выполняется условие (1) [175]:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R + I_S, \quad (1)$$

где I_T – интенсивность света, прошедшего сквозь твердое тело, отн.ед.;

I_A – интенсивность поглощенного света, отн.ед.

I_R – интенсивность отраженного света, отн.ед.;

I_S – интенсивность рассеянного света, отн.ед.

Основные исследования оптических характеристик, указанных выше, были проведены на спектрофотометре «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой «UMA» в заданном диапазоне длин волн с использованием МВИ (рисунок 22).



Рисунок 22 – Внешний вид спектрофотометра «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой «UMA»

Спектрофотометр «Cary-5000», оснащенный универсальной измерительной приставкой «UMA», позволяет реализовывать уникальные измерения спектрально-угловых оптических характеристик по схеме многоуглового падения света на рабочую поверхность исследуемого образца. Использование данной приставки исключает необходимость смены приставки и перенастройки.

Схема, реализуемая в приставке «UMA», представляет собой возможность перемещения предметного столика в диапазоне углов поворота от 0° до 360° и перемещения независимого детектора вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов 6÷350° при неподвижном источнике излучения света (рисунок 23).

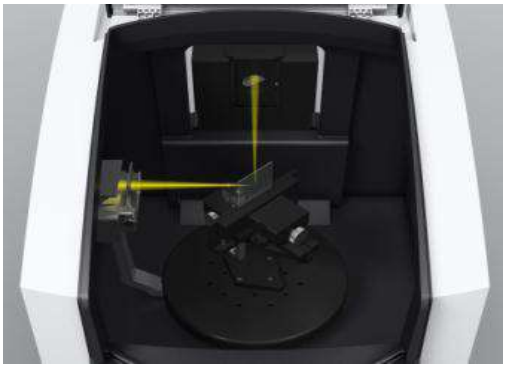


Рисунок 23 – Ход лучей в камере приставки «UMA» [176]

Приставка «UMA» позволяет провести измерения коэффициентов отражения, пропускания и дальнейшего определения поглощения и рассеяния при разных углах падения света. Однако измерение любого оптического параметра ограничено высокими требованиями к

подготовке образцов исследуемого материала: его формой, размерами, обработкой поверхности.

2.1 Требования к образцам для исследования оптических параметров

Принципиально важно учитывать форму образца, так как большинство оптических методик имеют ограничения по этому параметру. Для оценки коэффициентов пропускания T в качестве образца можно использовать пластины с плоскопараллельными хорошо полированными с двух сторон гранями (рисунок 24). Если использовать плоскопараллельную полированную с двух сторон пластину для оценки отражения, то полученный результат будет содержать многократное отражение от грани, противоположной грани падения луча. Во многих методиках используется отражение R от одной грани-грани падения луча, соответственно нужно использовать образец иной формы или подготовки поверхностей:

– пластина с одной полированной, другой шлифованной сторонами;

– полированная с двух сторон пластина большой толщины;

– призма, образец, содержащий участок клинообразной формы, (далее – клинообразный образец) или пластина с неплоскопараллельными гранями.

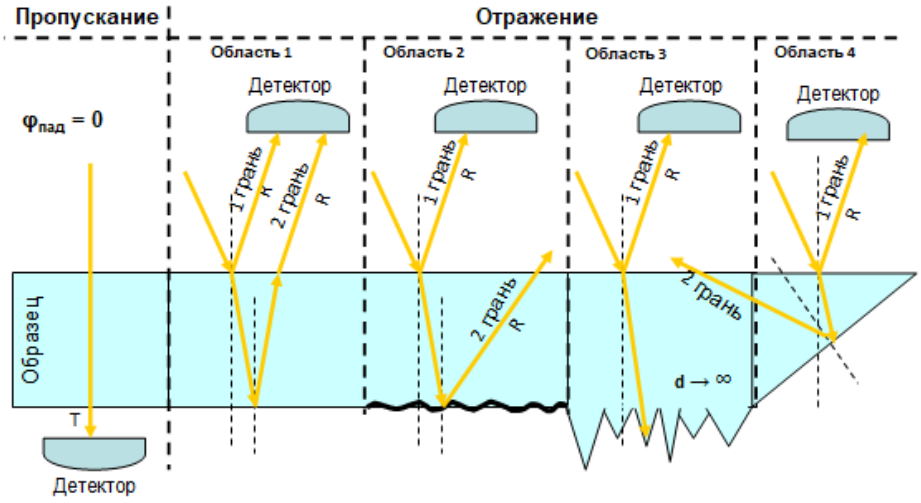


Рисунок 24 – Ход луча при измерении коэффициента отражения и пропускания на образцах разной формы

Определение коэффициентов преломления света N в работе осуществлялось спектрофотометрическими методами, так как требования к подготовке образца для исследования методом призмы на гониометре чрезвычайно высоки [177]. В работе применялись

две независимые спектрофотометрические методики выполнения измерений, каждая из которых имеет собственные ограничения в зависимости от формы образца.

Первый метод, основанный на измерении отражения света при его малых углах падения света, близких к нормальному, или метод R_0 (подробно описан в п. 2.5.1) применим для любого материала прозрачного в области ультрафиолетового и видимого излучения, но ограничен видом изготовленных из него образцов [178]. Коэффициент отражения R должен исключать влияние многократного отражения, а потому форма образца должна быть такой, чтобы отражение измерялось только от одной рабочей грани, на которую происходит падение света. Такой формой может быть образец с неплоскопараллельными гранями или шлифованный с обратной от рабочей грани стороны.

Второй метод – Брюстера (подробно описан в п. 2.5.2) позволяет проводить испытания с объектами любой формы, имеющими хотя бы одну полированную грань. Но чем больше значение угла Брюстера, тем больше угол падения света и соответственно площадь поверхности, на которую падает световой луч [179]. Для определения коэффициентов преломления света требуются образцы с большой рабочей поверхностью не менее 1 мм^2.

90-градусное рассеяние света (S_{90}) исследуется на образце с двумя полированными рабочими гранями, расположенными перпендикулярно друг другу.

В работе образцы кристаллов всех исследуемых составов представляли собой вырезанные перпендикулярно оси роста [100] полированные с двух сторон пластины толщинами 0,5 мм и 2 мм и являлись подходящими для исследования спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и определения коэффициента преломления методом Брюстера. Использование образца клинообразной формы, подготовленного из кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, позволило получить результаты по 90-градусному рассеянию света и коэффициенты преломления методом R_0 (рисунок 25).



Рисунок 25 – Внешний вид образца клинообразной формы

2.2 Метод оценки коэффициентов пропускания и показателей поглощения

Исследования спектральных зависимостей коэффициентов пропускания $T = I_T / I_0$ при нормальном падении неполяризованного света осуществлялось на спектрофотометре «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой «UMA» в диапазоне длин волн от 200 нм до 2700 нм при температуре 300 К в соответствии с МВИ: «Материалы оптические. МВИ показателя ослабления» (Свидетельство № 448/156500 от 12.07.2001, выдано Ростест-Москва; актуализирована в соответствии с РМГ 61-2010, МИ 3269 – 2010 и ГОСТ 8.010-2013 и переработана в виде стандарта предприятия (СП) в 2016 г.).

Показатели точности измерения спектральных зависимостей коэффициентов пропускания представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Метрологические характеристики МВИ

Диапазон измерений параметра, отн. ед.	<0,1	0,1÷0,9	> 0,9
Показатель точности измерений, %	7,0	1,0	0,7

Используя полученные результаты измерений коэффициентов пропускания T по закону Бугера-Ламберта (Bouger-Lambert) можно получить одну из важнейших характеристик оптических материалов – показатель поглощения α, который без учета отражения определяется выражением (2) [180]:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d}, \qquad (2)$$

где α – показатель поглощения, см$^{-1}$;

d – толщина исследуемого образца, см.

2.3 Методы оценки ширины запрещенной зоны

Для оценки ширины запрещенной зоны материала можно воспользоваться несколькими способами: по температурной зависимости носителей заряда, по спаду фотопроводимости, по краю полосы оптического поглощения и другие [180-182].

Для оценки оптической ширины запрещенной зоны применяются метод проведения касательной к краю собственного поглощения и метод Таука (Tauc).

2.3.1 Метод оценки оптической ширины запрещенной зоны E_G по краю собственного поглощения

На основании полученных результатов показателей поглощения α возможна оценка значений оптической ширины запрещенной зоны материала методом проведения касательной к краю собственного поглощения. Этот метод является одним из наиболее известных и позволяет осуществить количественную оценку искомых характеристик [182]. Для его реализации достаточно провести касательную к краю собственного поглощения материала, и на пересечении с осью абсцисс будет получено значение оптической ширины запрещенной зоны.

2.3.2 Метод оценки оптической ширины запрещенной зоны E_G методом Таука

Метод Таука является более точным методом, который налагает собственные требования для расчета ширины запрещенной зоны. Для использования метода Таука необходимо обладать информацией о принадлежности исследуемого кристалла к классу прямозонных или непрямозонных материалов [183].

В соответствии с законом Таука поглощение материала описывается соотношением (3) [183].

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_G)^{r/2}}{h\nu}, \qquad (3)$$

где E_G – оптическая ширина запрещенной зоны, эВ;

α_0 – константа материала, см$^{-1}$;

r – степенной показатель. Степенной показатель $r = 1$ – для материалов с прямозонными оптическими переходами и $r = 4$ – для материалов с непрямозонными переходами.

Оптическая ширина запрещенной зоны оценивается также путем проведения касательной к краю собственного поглощения на графике, построенном в соотвествующих координатах $f(h\nu) = (\alpha h\nu)^{2/r}$.

2.4 Метод оценки коэффициентов отражения

Исследования спектральных зависимостей коэффициентов отражения $R = I_R / I_0$ при многоугловом падении света разной поляризации (естественной, *p*- и *s*- поляризации)

осуществлялось на спектрофотометре «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой «UMA» в диапазоне длин волн от 200 нм до 700 нм при температуре 300 К осуществляется в соответствии с аттестованной МВИ: Методика измерений коэффициента диффузного отражения и диффузного пропускания методом фотометрии КДОиП (Свидетельство об аттестации № 448/101936 от 28.05.2012, выдано Ростест-Москва).

Показатель точности измерения спектральных зависимостей коэффициентов отражения не хуже $\Delta = \pm 1\%$.

С помощью измерения коэффициентов отражения были оценены коэффициенты преломления света всех исследуемых кристаллов.

2.5 Методы оценки коэффициентов преломления

В данной работе определение коэффициентов преломления N осуществлялось спектрофотометрическими методами, однако до начала проведения измерений необходимо было определиться с терминологией, так как в русскоязычной литературе данный параметр обозначают как показатель преломления [180, 181, 184-186], так и коэффициент преломления [187, 188].

В соответствии с ГОСТ 8.654−2016 [189] к коэффициентам относятся безразмерные величины, рассчитывающиеся как отношение величин, а к показателям – размерные величины, обратные расстоянию в степенной зависимости, на котором величина уменьшается в *e* или 10 раз.

Коэффициент преломления N определяется как безразмерное соотношение скорости распространения света в первой среде c_1 к скорости распространения света во второй среде c_2 [185] или отношением синусов угла падения φ к синусу угла преломления ψ на границе раздела этих сред (4) [185, 186]:

$$N = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\sin\varphi}{\sin\psi}. \qquad (4)$$

Таким образом, величина N является коэффициентом преломления, а не показателем преломления, что нашло отражение и в данной работе.

Для определения с высокой точностью коэффициентов преломления кристаллов к качеству образцов устанавливаются жесткие требования, учитываются особенности используемого прибора и ограничения МВИ.

Методы измерения коэффициентов преломления давно известны и достаточно хорошо описаны [177, 186]. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. В частности, гониометрические методы позволяют получать значения коэффициентов преломления с точностью до 10^{-5}. Однако требуется изготовление трехгранной призмы в соответствии с жесткими требованиями по ГОСТ 28869-90 [177], что зачастую просто невозможно осуществить в связи с тем, что для изготовления призмы может быть недостаточно материала или изготовлению образца препятствуют механические и оптические характеристики материалов.

В связи с этим были разработаны спектрофотометрические методы определения коэффициентов преломления N: метод отражения от одной грани при малых углах падения света, близких к нормальному (метод R_0), и метод, основанный на законе Брюстера (метод Брюстера). В работе [190] описан подход к реализации на спектрофотометре этих методов, преимущества которых перед гониометрическим очевидны (требуется одна полированная плоская грань). Однако точность обоих методов уступает методу призмы и составляет $\Delta = \pm 0{,}001$ [191].

В связи с этим освоение новых возможностей современного спектрофотометрического оборудования, разработка современных МВИ и оснащение СОПами являются актуальными задачами. В работе использовалась разработанная в качестве стандарта предприятия МВИ – «Методика выполнения измерений коэффициента отражения и показателя преломления спектрофотометрическим методом» (Регистрационный номер МВИ СПП 02/16, аттестована НИТУ «МИСиС», зарегистрирована в Депозитарии НОУ-ХАУ НИТУ «МИСиС» №50-391-2016 ОИС от 28.11.2016).

В стадии разработки находится еще одна МВИ «Определение коэффициентов преломления света многоугловым спектрофотометрическим методом, основанном на законе Брюстера (метод Брюстера)», которая также применяется в работе для получения результатов.

2.5.1 Определение коэффициентов преломления методом отражения от одной грани при малых углах падения света, близких к нормальному (метод R_0)

Коэффициент отражения света R характеризует интенсивность отраженной волны от рабочей грани (без влияния многократного отражения) и учитывает ослабление светового потока за счет совместного действия поглощения и рассеяния света в соответствии с формулой (5) [178, 192]:

$$R = \frac{(N-1)^2 + \chi^2}{(N+1)^2 + \chi^2}, \quad (5)$$

где N – коэффициент преломления света;

χ – коэффициент экстинкции.

Для непоглощающих сред, для которых значение коэффициента экстинкции χ пренебрежимо мало по сравнению с первыми слагаемыми в выражении (5), коэффициент отражения может быть представлен в виде (6) [178]:

$$R = \frac{(N-1)^2}{(N+1)^2}. \quad (6)$$

Основным преимуществом данного метода является получение непрерывной экспериментальной дисперсионной зависимости коэффициента преломления. Отсутствует необходимость использовать специальные аппроксимационные уравнения для получения дисперсии [193].

Оценка точности определения коэффициента преломления методом R_0, проведенная на стандартном образце из плавленого кварца в соответствии с аттестованными методиками на поверенном оборудовании, составила $\Delta = \pm 0{,}001$ при доверительной вероятности 0,95 [191].

2.5.2 Определение коэффициентов преломления методом Брюстера

Метод Брюстера основан на особенностях поляризации света при его взаимодействии с материалом: отражении и преломлении [194].

Известно, что при падении неполяризованного света на границу раздела двух сред отраженная и преломленная волны оказываются частично-поляризованными [194]. Установлено, что степень поляризации зависит от угла падения φ. Существует такой угол падения, при котором отраженная волна полностью поляризована, а преломленная волна частично поляризована. Этот угол называется углом Брюстера – $\varphi_{Бр}$ (7).

$$tg\varphi_{Бр} = \frac{N_2}{N_1}, \quad (7)$$

где N_1 и N_2 – коэффициенты преломления двух рассматриваемых сред.

Были проведены эксперименты по измерению спектральных зависимостей коэффициентов отражения R света *p*-поляризации при разных углах падения от минимального значения от 6° до 70° с изменяющимся шагом от 1° до 0,05° с целью дальнейшего определения коэффициентов преломления. Коэффициенты преломления всех исследуемых кристаллов были определены с использованием полученного экспериментально угла $\varphi_{Бр}$.

Метод Брюстера является кропотливым, трудоемким и позволяющим определить исключительно дискретные значения коэффициента преломления. Дисперсионные зависимости N можно получить только путем аппроксимации экспериментальных результатов коэффициентов преломления с использованием специальных уравнений [193]: Селмейер (Sellmeier), Хартманн (Hartmann), Коши (Cauchy) и др.

В данной работе была разработана МВИ определения коэффициента преломления методом Брюстера с полной метрологической проработкой с использованием СОП. Точность определения коэффициента преломления методом Брюстера была оценена на СОП, представляющем собой призму из $LiNbO_3$, и составила $\Delta = \pm 0{,}001$ при доверительной вероятности 0,95 [191].

2.6 Методы оценки коэффициентов рассеяния света

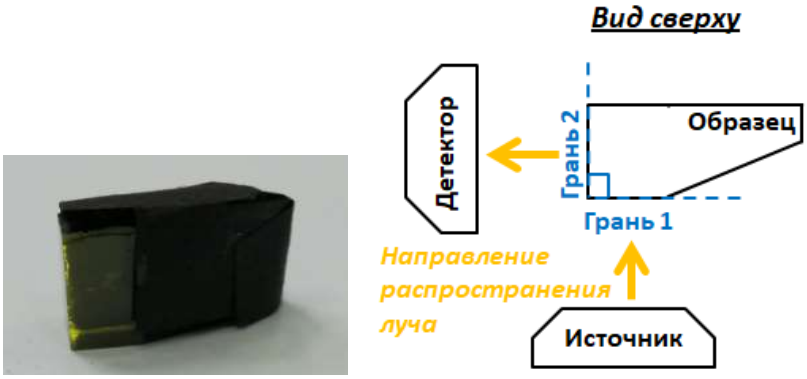
Рассеяние света $S_{рас} = I_S / I_0$ может быть подразделено на несколько типов: Рэлея (Rayleigh), Рэлея-Ганса-Дебая (Rayleigh–Gans–Debye) и Ми (Mie) [195] – в зависимости от отношения длины волны излучения λ к размеру рассеивающего центра (частицы) ∅.

Рассеивающие центры могут быть исследованы несколькими способами. Наиболее распространенным методом является визуализация рассеивающих центров под действием излучения. При распространении белого света через среду рассеивающие центры могут наблюдаться путем возникновения конуса рассеяния (конус Тиндаля (Tyndall)) [175]. Наиболее часто экспериментальная визуализация рассеивающих центров в виде конуса Тиндаля проводится при перпендикулярном направлении луча He-Ne лазера с длиной волны λ = 632,8 нм. Тем не менее, данный подход осуществляется при одной длине волны и ограничен размерами дефектов, что не позволяет оценить наичие всех типов рассеивающих центров.

Оценка рассеяния света может быть проведена методами спектрофотомерии в неполяризованном свете. Наиболее распространенный метод основан на получении дисперсионных зависимостей 90-градусного рассеяния света.

Общий вид образца, подготовленного для измерений, и схема измерений 90-градусного рассеяния света представлены на рисунке 26. Для измерения коэффициентов 90-градусного

рассеяния света все грани образца, кроме граней 1 и 2 (рисунок 26а) были зачернены. Сверху на образец был надет футляр из черной фотобумаги (рисунок 26б). Детектор размещается в камере таким образом, чтобы фиксировать излучение, выходящее со второй рабочей грани образца под углом 90°.



а б

Рисунок 26 – Вид образца и схема измерений 90-градусное рассеяния света: а) вид исследуемого образца GAGG:Ce; б) схема измерения

В работе определение 90-градусного рассеяния света при температуре 300 К осуществляется в соответствии с аттестованной МВИ, разработанной в качестве стандарта предприятия (**СП**): «Оптические материалы. Методика выполнения измерений рассеяния света в оптических материалах» (Регистрационный номер МВИ Б II 3.КРС.015, аттестована НИТУ «МИСиС», зарегистрирована в Депозитарии НОУ-ХАУ НИТУ «МИСиС» №9-391-2016 ОИС от 27.04.2016).

2.7 XANES-спектроскопия

Одной из наиболее важной задач, поставленной в рамках работы являлось определение степени окисления легирующей примеси. Как было показано в [1, 14, 63, 84, 128] существует вероятность нахождения церия в кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce в виде Ce^{3+} и Ce^{4+}. Необходимо оценить степень окисления в кристалле, поскольку в шихту вводится CeO_2, в котором церий находится в степени окисления 4+.

В твердотельных материалах (монокристаллах) оценка степени окисления элементов основана на анализе околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [196, 197]. Методика позволяет получать информацию о локальной электронной структуре вещества: распределении электронной плотности на атомах, степени окисления поглощающего атома.

Измерения XANES спектров вблизи L_{III} – края поглощения церия от кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce проводились на станции «Ленгмюр» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований. В экспериментах использовалось синхротронное излучение из поворотных магнитов [198], монохроматизированное двукратным монохроматором прорезного типа Si (111). Энергетическое разрешение составляло порядка 3 эВ. Низкая объемная концентрация церия в кристаллах не позволила произвести регистрацию спектров поглощения в режиме «на просвет». Измерения проводились во флуоресцентной моде, дающей большую чувствительность за счет высокой селективности наблюдаемого сигнала. Флуоресцентное излучение регистрировалось дрейфовым детектором VORTEX EX-90 (под прямым углом к поверхности образца) (рисунок 27).



Рисунок 27 – Внешний вид установки для XANES-спектроскопии

При оценке степени окисления церия необходимо использовать эталонные образцы, содержащие церий в двух степенях окисления [196]. В данной работе для определения степени окисления в качестве эталонных образцов использовались $CeCl_3$ и CeO_2.

На спектральных зависимостях поглощения эталонных образцов Ce^{3+} представлен одним пиком поглощения, в то время как для соединений, содержащих Ce^{4+}, будет наблюдаться отчетливый дублет (рисунок 28).

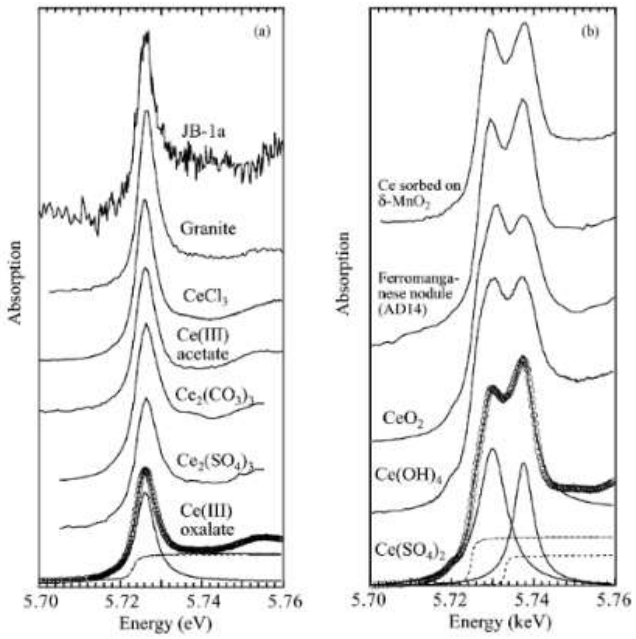


Рисунок 28 – Спектры поглощения эталонных образцов, содержащих Ce^{3+} и Ce^{4+} [196]

Сравнение измеренного спектра образца со спектром эталонного образца, содержащего поглощающий атом в известной степени окисления, позволяет сделать вывод о степени окисления атома в исследуемом соединении.

2.8 Методы исследований элементного состава

Рентгенофлуоресцентный анализ (**РФА**) является одним из наиболее эффективных методов химического анализа, позволяющих за кратчайшее время получить наиболее полную и достоверную информацию об элементном составе сложных образцов независимо от их агрегатного состояния и происхождения [199]. В отличие от большинства современных методов исследования неразрушающий метод РФА позволяет получать данные об элементном составе сложного многокомпонентного материала, с сохранением полного комплекса его физико-химических свойств.

На образцах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce проведены рентгенофлуоресцентные испытания на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Lab Center XRF-1800 в Центре коллективного пользования НИТУ «МИСиС», результаты которых позволили качественно и количественно проанализировать химический и элементный состав.

Вторым способом определения элементного состава в данной работе являлась энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (**ЭДС**), которая позволяет оценить характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое в результате возбуждения внутренних оболочек элементов, при облучении образца электронами высокой энергии [200].

Исследования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 с Oxford Instruments X-Max с 50 кремниевым дрейфовым энергодисперсионным рентгеновским аппаратом с программным обеспечением AZtec и INCA.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РФЭС**) основана на измерении кинетической энергии фотоэлектронов, эмитируемых образцом в результате облучения мягким рентгеновским излучением. Образец помещают в вакуумную камеру и направляют на него пучок мягких рентгеновских лучей, который вызывает фотоионизацию образца. Измерение кинетической энергии излучаемых фотоэлектронов позволяет определить энергию связи электрона и, как следствие, идентифицировать атом поверхности, из которой он был выбит. Таким образом, получают информацию о химической структуре поверхности [201].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры представляют собой распределение плотности занятых уровней в пространстве энергий связи. Каждый химический элемент имеет свой специфический набор значений энергий связи для внутренних электронов, и по ним можно судить об элементном составе образца: интенсивность линий химических элементов в рентгеновском фотоэлектронном спектре зависит от их количества в изучаемом объекте [201].

Измерения проводились с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII фирмы «ILVAC-PHI» в НИТУ «МИСиС». В качестве источника возбуждения использовалось монохроматическое Al Kα излучение (hν = 1486,6 эВ), диаметр пучка/мощность – 200 мкм/50 Вт.

Этот метод используется для сравнительных оценок и может давать ошибку до 10 %.

2.9 Механические испытания

Одним из важнейших требований, предъявляемых к сцинтилляционным кристаллам, является механические свойства (твердость и прочность). Высокая механическая прочность кристалла снижает вероятность его растрескивания под действием механических напряжений. Твердость и прочность кристалла важны при механической обработке. Известно, что для твердого материала легче обеспечить высокий класс механической обработки.

Для определения микротвердости в большинстве случаев применяются наиболее информативные методы – методы вдавливания алмазного наконечника (индентора) в течение заданного времени под действием статической нагрузки. У полученных отпечатков измеряется глубина и длина диагоналей, с помощью которых можно получить значение микротвердости [202]. Существует несколько таких методов определения микротвердости по восстановленному отпечатку, различающихся видом индентора [202]: по Бринелю (Brinell) (H_B), Роквеллу (Rockwell) (H_{RC}), Виккерсу (H_V), Кнуппу (Knoop) (H_K).

В работе используется метод Виккерса, который заключен в проведении механических испытаний путем вдавливания индентора в виде алмазной пирамидки с квадратным основанием. Обработка полученных результатов в виде подробной инструкции представлена в ГОСТ 2999-75 [203].

Измерения микротвердости H_V были проведены с использованием автоматизированного поверенного микротвердомера марки Aaffri DM 8 B AUTO при выдержках в течение 10 с, при нагрузках (P, г): 3, 5, 10, 25, 50 и 100. На рисунке 29 представлен микротвердомер, способный определить (с применение программного обеспечения по обработке результатов) микротвердость по Виккресу.



Рисунок 29 – Внешний вид микротвердомера Aaffri DM 8 B AUTO

Предварительно в работе проведена оценка параметров точности МВИ микротвердости по Виккерсу на стандартном образце, в качестве которого использовался монокристаллический фторид лития LiF. Этот материал выбран на роль СОП в связи с тем, что является негигроскопичным и обладает спайностью по плоскостям куба {100}, имеющим малую поверхностную энергию, что позволяет сделать свежий скол – свободный от несовершенства поверхности. Измерение LiF проведено в два этапа: при использовании восьми нагрузок для оценки оптимального значения нагрузки, при котором происходит выход на стабильную зависимость микротвердости по Виккерсу от величины нагрузки. С применением этой нагрузки проведено 3 серии по 17 измерений H_V для LiF с пересчетом полученных результатов и оценкой точности методики. Установлено, что точность измерения микротвердости по Виккерсу не хуже $\Delta = 5$ %.

2.10 Заключение по Главе 2

Все экспериментальные результаты были получены на поверенном оборудовании с использованием разработанных и аттестованных МВИ с полной метрологической проработкой с применением разработанных в лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе» СОП. Это доказывает правильность, стабильность и достоверность полученных результатов.

В работе были использованы разработанные в лаборатории, аттестованные МВИ:

– «Материалы оптические. МВИ показателя ослабления» (Свидетельство № 448/156500 от 12.07.2001, выдано Ростест-Москва; актуализирована в соответствии с РМГ 61-2010, МИ 3269 – 2010 и ГОСТ 8.010-2013 и переработана в виде стандарта предприятия (СП) в 2016 г.);

– «Методика измерений коэффициента диффузного отражения и диффузного пропускания методом фотометрии КДОиП» (Свидетельство об аттестации № 448/101936 от 28.05.2012, выдано Ростест-Москва);

– «Оптические материалы. Методика выполнения измерений рассеяния света в оптических материалах» (Регистрационный номер МВИ Б II 3.КРС.015, аттестована НИТУ «МИСиС», зарегистрирована в Депозитарии НОУ-ХАУ НИТУ «МИСиС» №9-391-2016 ОИС от 27.04.2016);

– «Методика выполнения измерений коэффициента отражения и показателя преломления спектрофотометрическим методом» (Регистрационный номер МВИ СПП 02/16, аттестована НИТУ «МИСиС», зарегистрирована в Депозитарии НОУ-ХАУ НИТУ «МИСиС» №50-391-2016 ОИС от 28.11.2016);

Автор лично проводил измерения для статистического накопления данных и принимал участие в их обработке для создания МВИ «Определение коэффициентов преломления света многоугловым спектрофотометрическим методом, основанном на законе Брюстера (метод Брюстера)». В настоящий момент МВИ оформлена по всем требованиям и проходит процедуру аттестации и оформления в качестве НОУ-ХАУ.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Однородность и дефектность кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

Все образцы были изготовлены из кристаллов, выращенных в компании АО «Фомос-Материалы». Нелегированные кристаллы составов, определенных по шихте, $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$, $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ не имеют окраски, а кристаллы, легированные церием, $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce имеют насыщенный лимонно-желтый цвет (рисунок 30). В дальнейшем нелегированные кристаллы условно обозначались как кристаллы Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2, соответственно.



а б в г

Рисунок 30 – Внешний вид исследуемых образцов: а) Al:Ga=1:4; б) Al:Ga=2:3; в) Al:Ga=3:2; г) $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

Для кристаллов составов Al:Ga=1:4 и Al:Ga=3:2 были обнаружены трехмерные дефекты – трещины. Других трехмерных дефектов (пузыри, спиральный рост, ростовая полосчатость) для исследуемых кристаллов обнаружено не было.

Кристаллы с соотношением Al:Ga=2:3 видимых дефектов не имеют и являются более стабильными к образованию трехмерных дефектом. В дальнейшем при сравнении свойств состав Al:Ga=2:3 принят за «эталонный» состав.

Перед началом измерения оптических характеристик, исследуемые образцы прошли процедуру контроля однородности, чтобы выявить возможные виды дефектов, которые невозможно установить невооруженным глазом.

3.1.1 Оценка однородности и дефектности в проходящем неполяризованном свете

Все образцы исследовались в неполяризованном и поляризованном свете на оптическом микроскопе «Axio Imager M1m».

Образцы кристаллов исследуемых составов в объеме не имели дефектов, обнаруживаемых методами оптической микроскопии. Для примера приведен результат исследования кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce в проходящем неполяризованном свете.

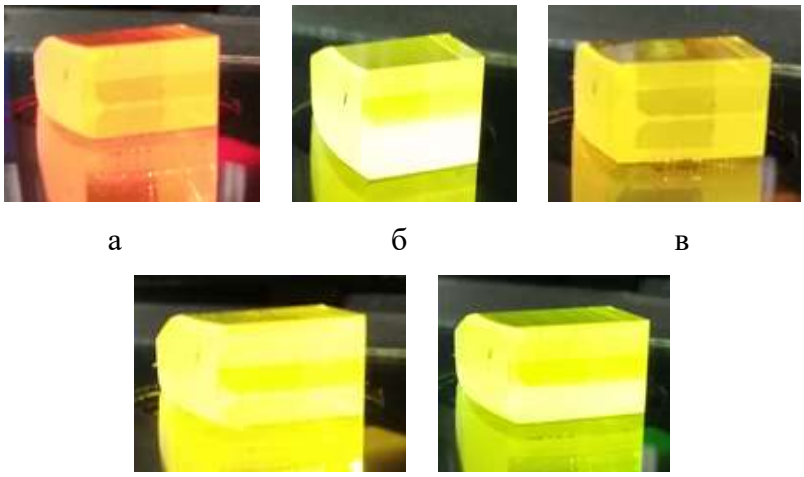
Дефектов размером 10^{-6} м в объеме кристалла обнаружено не было, поэтому однородность и наличие дефектов проверялись другими способами.

3.1.2 Оценка однородности и дефектности методами рассеяния света

3.1.2.1 Исследование эффекта Тиндаля

Эффект Тиндаля, который возможен благодаря наличию рассеивающих центров, был исследован в работе 2 способами.

Первый способ заключается в визуализации рассеивающих частиц в кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce в виде конуса Тиндаля, для чего задействованы оптический микроскоп и в качестве фильтров оптические цветные стекла КС-10, СЗС-20, ЖС-18, ЖС-3, ЖСЗ-1, полностью соответствующих требованиям ГОСТ 9411-91 [204]. На рисунке 31 представлены результаты эксперимента.



а б в г д

Рисунок 31 – Вид образца $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce размером 2×15×7 мм^3 в отраженном отфильтрованном свете:а) фильтр КС-10; б) фильтр СЗС-20; в) фильтр ЖС-18; г) фильтр ЖС-3; д) фильтр ЖЗС-1

Эффект Тиндаля в виде характерного конуса не наблюдался, что свидетельствует об отсутствии большеразмерных (более 10^{-6}м) рассеивающих центров в исследуемом кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce.

Вторым способом обнаружения эффекта Тиндаля было применение He-Ne лазера с длиной волны λ=632,8 нм. Независимо от направления распространения луча и направления наблюдения, в образце характерный (при наличии большеразмерных рассеивающих центров) конус Тиндаля не наблюдается. Результаты наблюдений представлены на рисунке 32.

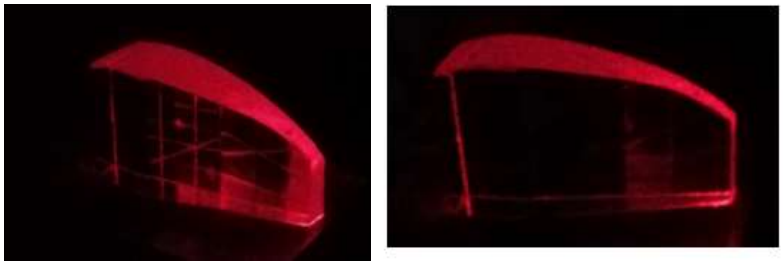


Рисунок 32 – Вид образца $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce размером 2×15×7 мм^3 в луче He-Ne лазера

Дефектов размером более 10^{-6} м в кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce не обнаружено. Для обнаружения дефектов размером менее 10^{-6} м необходимо использовать спектрофотометрический метод оценки 90-градусного рассеяния света.

3.1.2.2 Спектрофотометрический метод оценки 90-градусного рассеяния света

Для оценки однородности и дефектности (размером менее 10^{-6}) также были проведены измерения 90-градусного рассеяния света. Измерения проводились в диапазоне длин волн 200 – 1000 нм. Результаты измерений представлены на рисунке 33. Для этого использовался образец большого объема (рисунок 26), схема проведения эксперимента подробно описана в п. 2.6 «Методы оценки рассеяния света» во 2 главе данной работы.

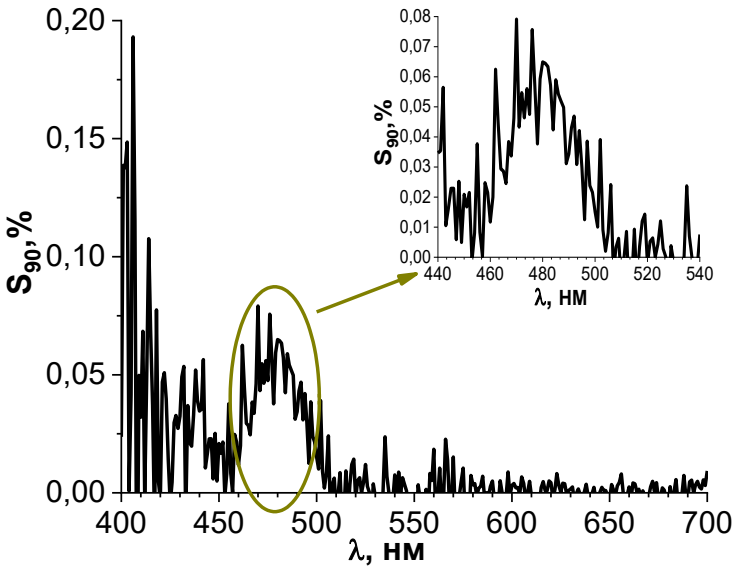


Рисунок 33 – Спектральные зависимости 90-градусного рассеяния света $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

В целом величины интенсивность рассеяния во всем диапазоне очень низки: в диапазоне свыше 500 нм не превышают 0,025%. На спектрах рассеяния света наблюдается пик рассеянного света в диапазоне от 450 нм до 510 нм, по интенсивности не превышающий 0,08 %. По всей видимости, пик возник в связи с наличием в кристалле рассеивающих центров – структурных дефектов. Однако, судя по интенсивности пика, концентрация рассеивающих центров невелика.

3.2 Оптические свойства кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3)

В работе исследовалось влияние изоморфного замещения в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga) в кристаллах гадолиний-алюминий-галлиевого граната составов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 по шихте на оптические свойства.

3.2.1 Спектральные зависимости коэффициентов пропускания, показателей поглощения и коэффициентов экстинкции

В работе на спектрофотометре «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой «UMA» измерялись спектральные зависимости коэффициентов пропускания T нелегированных кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке – Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 .

Эти спектральные зависимости коэффициентов пропускания представляют собой немонотонные зависимости с характерными для гадолинийсодержащих кристаллов полосами поглощения с максимумами при λ_{max} ~230 нм и ~275 нм и ряд полос в диапазоне длин волн 300÷310 нм, приписываемых к межконфигурационным переходам $^8S - {}^6P_j$, $^8S - {}^6I_j$ и $^8S - {}^6D_j$ гадолиния, соответственно [16, 163-165] (рисунок 34).

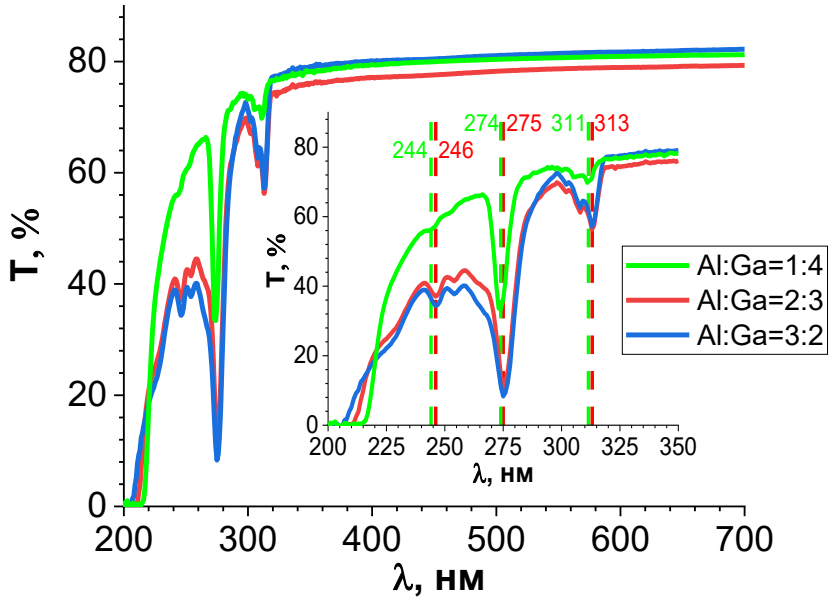


Рисунок 34 – Спектральные зависимости коэффициентов пропускания нелегированных кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2

Для кристаллов Al:Ga=1:4 наблюдается незначительный сдвиг всех гадолиниевых полос поглощения на 1-2 нм относительно кристаллов Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2.

Для группы кристаллов с разным соотношением Al/Ga с использованием полученных коэффициентов пропускания по закону Бугера-Ламберта без учета отражения [180] по формуле (2) рассчитаны показатели поглощения α (рисунок 35).

На спектральных зависимостях показателей поглощения наблюдается значительное увеличение поглощения света для кристаллов Al:Ga=1:4 по сравнению с Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2, особенно это заметно в коротковолновой области. В то время как спектральные зависимости показателей поглощения кристаллов Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 практически не отличаются друг от друга. Тем не менее, определение показателей поглощения без учета отражения не является конечным результатом.

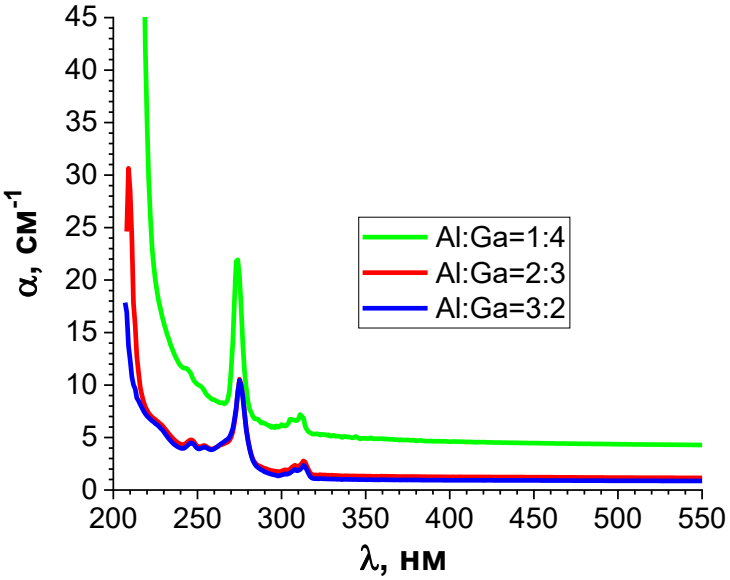


Рисунок 35 – Спектральные зависимости показателей поглощения нелегированных кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2

Наблюдается сдвиг края собственного поглощения кристаллов в зависимости от изоморфного замещения катионов: при увеличении концентрации галлия в катионной подрешетке сдвиг происходит в длинноволновую сторону.

Согласно формуле (8), для нелегированных кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке с учетом определенных значений показателей поглощения были оценены коэффициенты экстинкции:

$$\chi = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}. \qquad (8)$$

Для всех исследуемых нелегированных кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 порядок величин коэффициентов экстинкции не превышает 10^{-4} (таблица 8, рисунок 36).

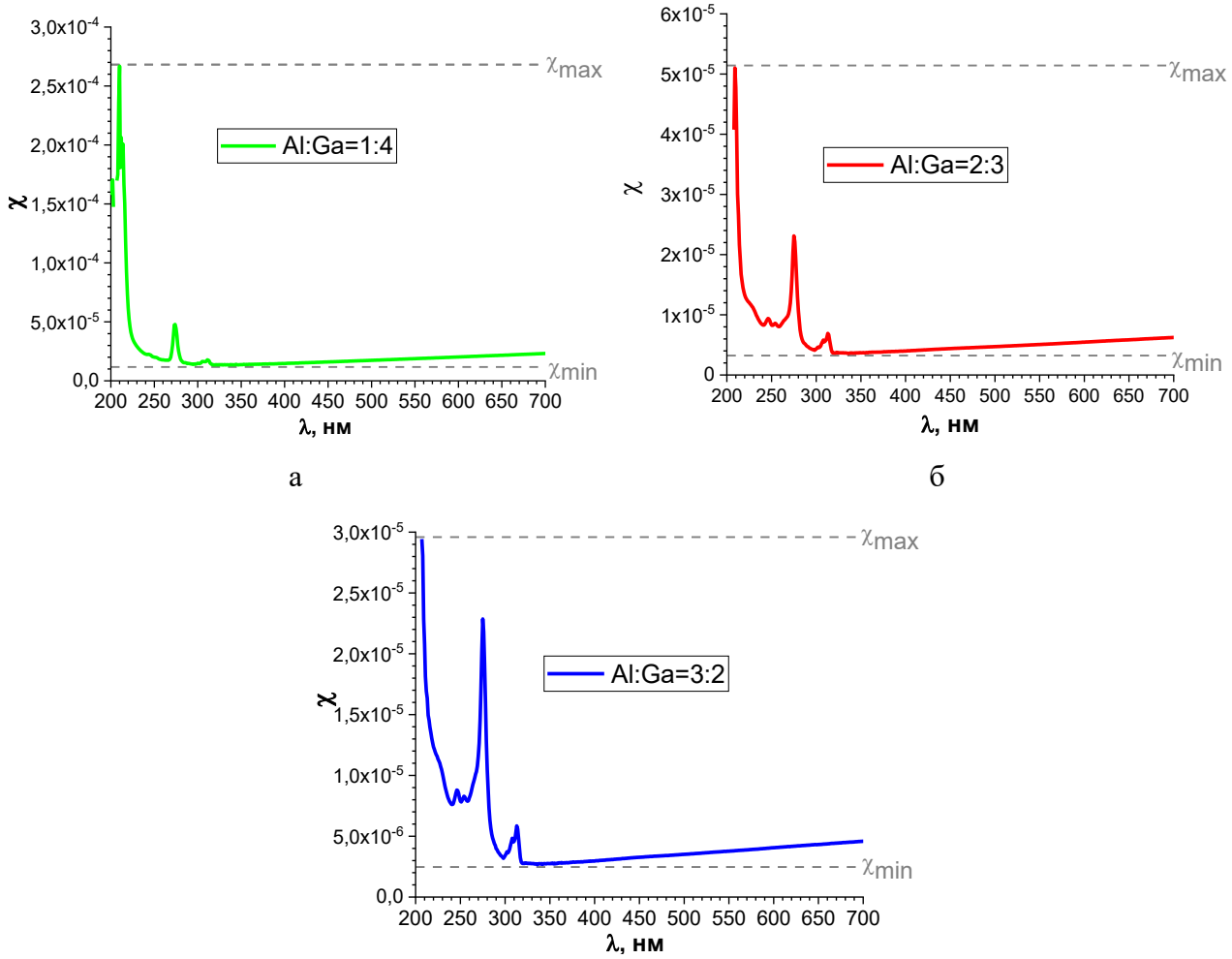


Рисунок 36– Спектральные зависимости коэффициентов экстинкции исследуемых кристаллов: а) Al:Ga=1:4; б) Al:Ga=2:3; в) Al:Ga=3:2

Таблица 8 – Значения коэффициентов экстинкции кристаллов составов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Коэффициент экстинкции χ, отн.ед.**	
		$\chi_{min}(\lambda)$, **отн.ед.**	$\chi_{max}(\lambda)$, **отн.ед.**
$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$	1:4	$1{,}34\cdot10^{-5}$ (336 нм)	$3{,}67\cdot10^{-4}$(210 нм)
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	2:3	$3{,}57\cdot10^{-6}$ (336 нм)	$5{,}48\cdot10^{-5}$(205 нм)
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	3:2	$2{,}67\cdot10^{-6}$ (336 нм)	$3{,}80\cdot10^{-5}$(203 нм)

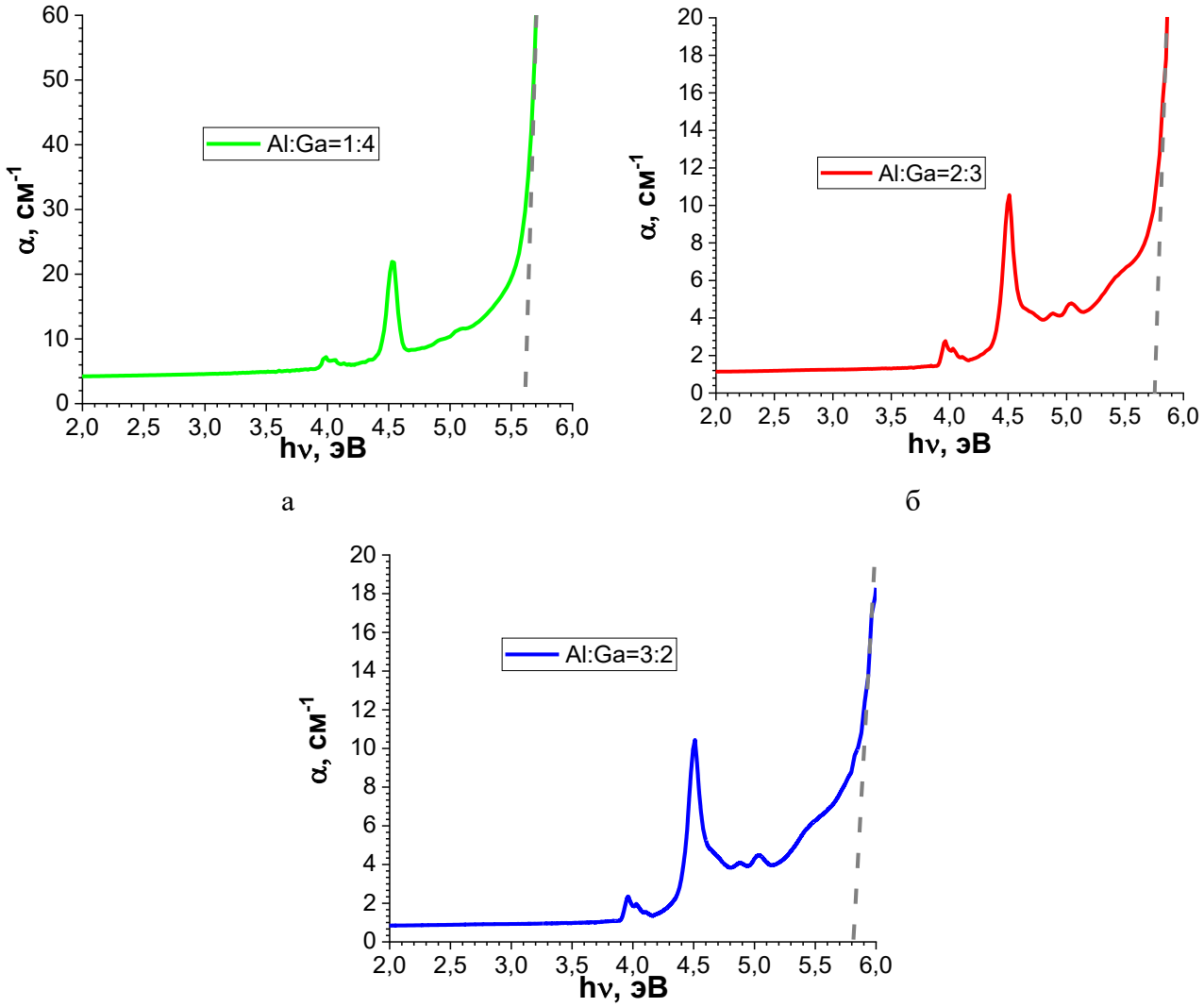
3.2.2 Оптическая ширина запрещенной зоны

Сдвиг края собственного поглощения в наших кристаллах свидетельствует об изменении значений ширины запрещенной зоны гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов в зависимости от изоморфного замещения в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga).

Оценка E_G путем проведения касательной к краю собственного поглощения

Спектральные зависимости показателей поглощения представлены в виде $f(h\nu) = \alpha$ (рисунок 37). Путем проведения касательной к краю собственного поглощения до пересечения с осью абсцисс оценивали оптическую ширину запрещенной зоны E_G.

Наблюдается незначительное увеличение значения оптической ширины запрещенной зоны при изменении соотношения Al/Ga в катионной подрешетке (увеличении концентрации галлия).



а б

в

Рисунок 37 – Спектральные зависимости показателей поглощения: оценка E_G нелегированных кристаллов методом проведения касательной к краю собственного поглощения: а) Al:Ga=1:4; б) Al:Ga=2:3; в) Al:Ga=3:2

Оценка E_G методом Таука

Метод Таука является более точным в сравнении с предыдущим, его точность составляет Δ=0,05 эВ. Для данного метода необходимо, в первую очередь, оценить тип межзонных переходов в материале. В случае прямозонных материалов уравнение Таука может быть записано в преобразованном виде (9), а непрямозонных – виде (10) [182, 205, 206].

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0(h\nu - E_G), \quad (9)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \alpha_0(h\nu - E_G). \quad (10)$$

Оптическая ширина запрещенной зоны E_G оценивается путем экстраполяции линейной части зависимости к оси абсцисс на графике в координатах оси ординат $f(h\nu)$ (11).

$$f(h\nu) = (\alpha h\nu)^r, \quad (11)$$

где υ – частота света, $см^{-1}$;

h – постоянная Планка, эВ·с;

r – степенной показатель (равный 2 в случае прямозонных материалов, ½ в случае непрямозонных материалов [185]).

В работах [207-209] установлено, что кристаллы типа гранат $Gd_3Ga_5O_{12}$ и др. аналогичные гранаты являются прямозонными материалами. Можно предположить, что все исследуемые кристаллы, в том числе $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, относятся к прямозонным материалам. В связи с этим для построения зависимости по Тауку использовался $r = 2$ (рисунок 38).

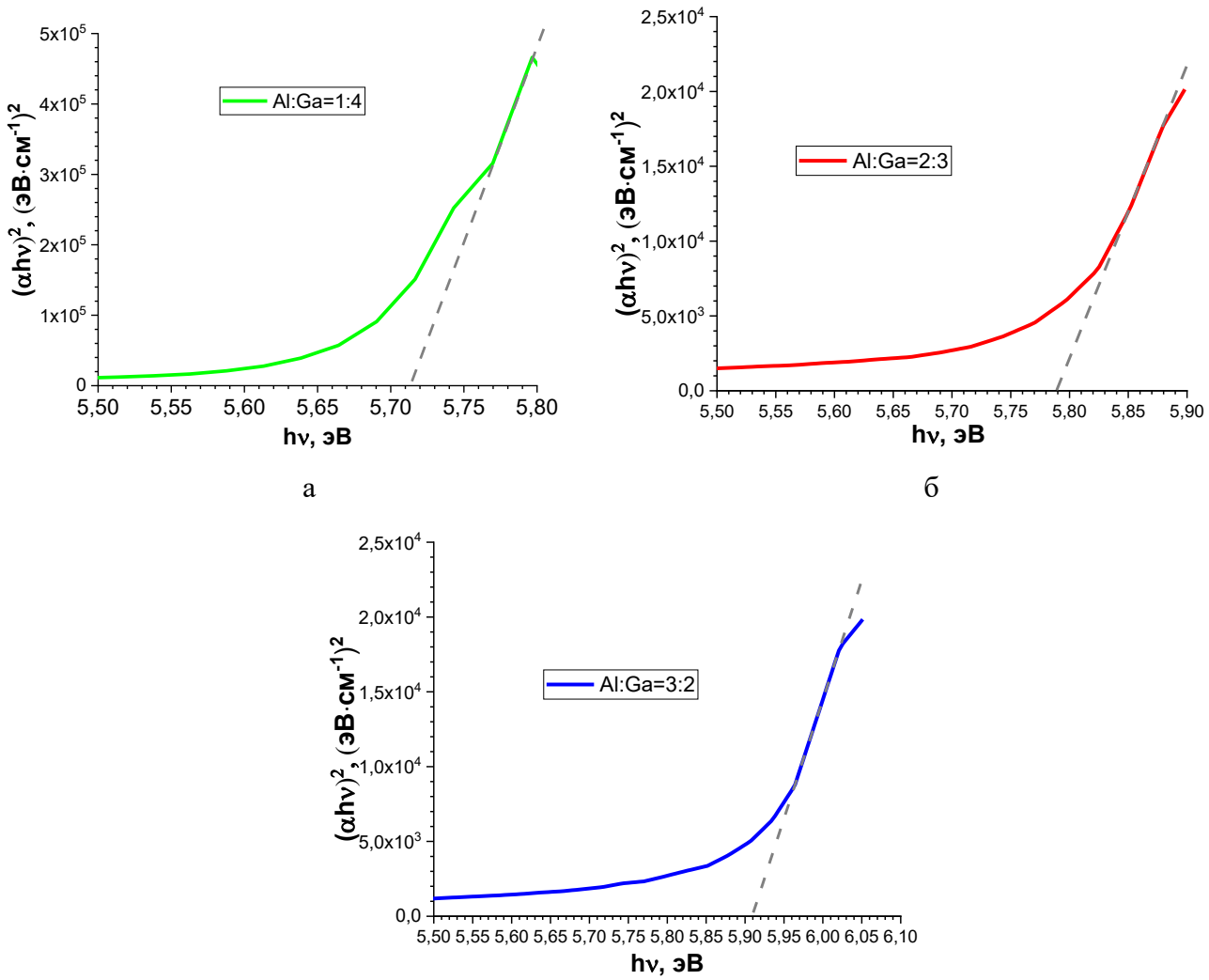


Рисунок 38 – Определение оптической ширины запрещенной зоны методом Таука:
а) Al:Ga=1:4; б) Al:Ga=2:3; в) Al:Ga=3:2

Данные, полученные этим методом, совпадают с полученными предыдущим методом: в нелегированных кристаллах при увеличении концентрации алюминия и уменьшении галлия наблюдается тенденция к увеличению значение E_G (таблица 9).

Таблица 9 – Значение оптической ширины запрещенной зоны нелегированных кристаллов

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Оптическая ширина запрещенной зоны**	
		Метод проведения касательной к краю собственного поглощения E_G ±0,1, эВ	**Метод Таука E_G±0,05, эВ**
$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$	1:4	5,6	5,71
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	2:3	5,7	5,78
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	3:2	5,8	5,91

3.2.3 Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления

Для материалов с кубической сингонией, к которым относятся исследуемые кристаллы, характерен единственный коэффициент преломления N на заданной длине волны. В работе получены дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов всех исследуемых составов двумя спектрофотометрическими методами.

Для того, чтобы визуализировать области, соответствующие определению коэффициентов преломления N по закону Брюстера и по методу R_0, необходимо построить спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения *p*- и *s*-поляризованного и неполяризованного света. На рисунке 39 представлены угловые зависимости отражения *p*- и *s*-поляризованного и неполяризованного света на длине волны 587,5 нм, полученные для аттестованного СОП $LiNbO_3$.

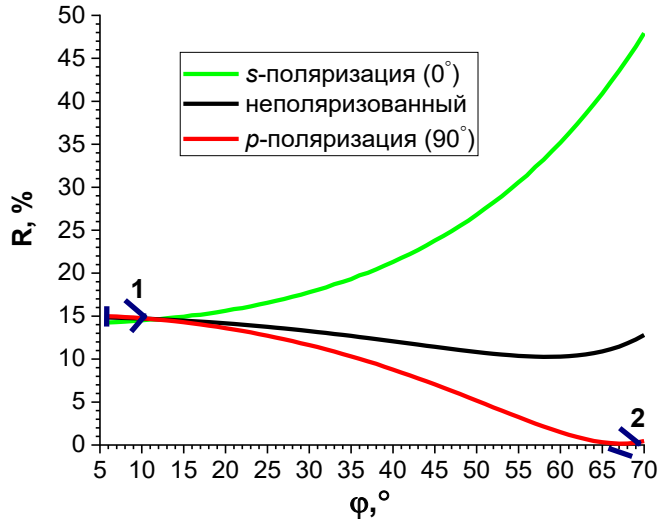


Рисунок 39 – Угловые зависимости отражения *p*- и *s*-поляризованного и неполяризованного света $LiNbO_3$: 1) метод R_0; 2) метод Брюстера

Для всех исследуемых нелегированных кристаллов составов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 (по шихте), подготовленных в виде полированных с двух сторон пластин, определение коэффициентов преломления осуществлялось путем применения метода Брюстера.

Для определения коэффициентов преломления методом Брюстера проводились измерения спектрально-угловых зависимостей отражения *p*-поляризованного света под разными углами падения света. В работе измерения проведены в интервале длин волн (400 ÷ 720) нм, угол падения света изменялся от 10° до 65° с шагом 5° (рисунок 40).

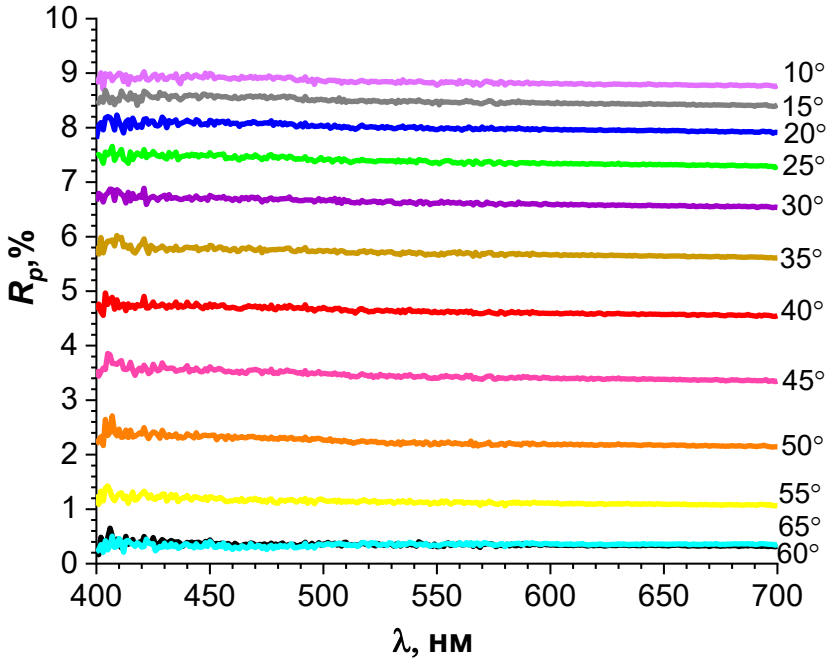


Рисунок 40 – Спектральные зависимости коэффициентов отражения при разных углах падения *p*-поляризованного света

Согласно полученным результатам, интенсивности спектральных зависимостей отражения уменьшаются с увеличением угла падения света до 60°, а при дальнейшем увеличении тенденция изменяется: интенсивность начинает увеличиваться.

На основе полученных спектральных зависимостей можно утверждать, что интенсивности R при падении света под углом 60° является минимальной, следовательно, установлено, что угол Брюстера $\varphi_{Бр}$ находится в районе 60°.

В случае если луч падает из воздушной среды (N_1 = 1), коэффициент преломления ($N_2 = N$) можно определить в соответствии с выражением (12):

$$tg\varphi_{Бр} = N. \qquad (12)$$

В отличие от метода R_0 метод Брюстера не накладывает ограничения на форму используемого образца. Для подтверждения отсутствия ограничения по форме образца для метода Брюстера были оценены коэффициенты преломления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce в виде пластин толщиной 2 мм, а также клинообразного образца на участке с неплоскопараллельными гранями (клинообразная форма). Кроме того, грань пластины толщиной 2 мм была зачернена для создания эффекта шлифованной грани. На рисунке 41 представлены экспериментальные значения коэффициентов преломления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, полученных для образцов разной формы и толщины.

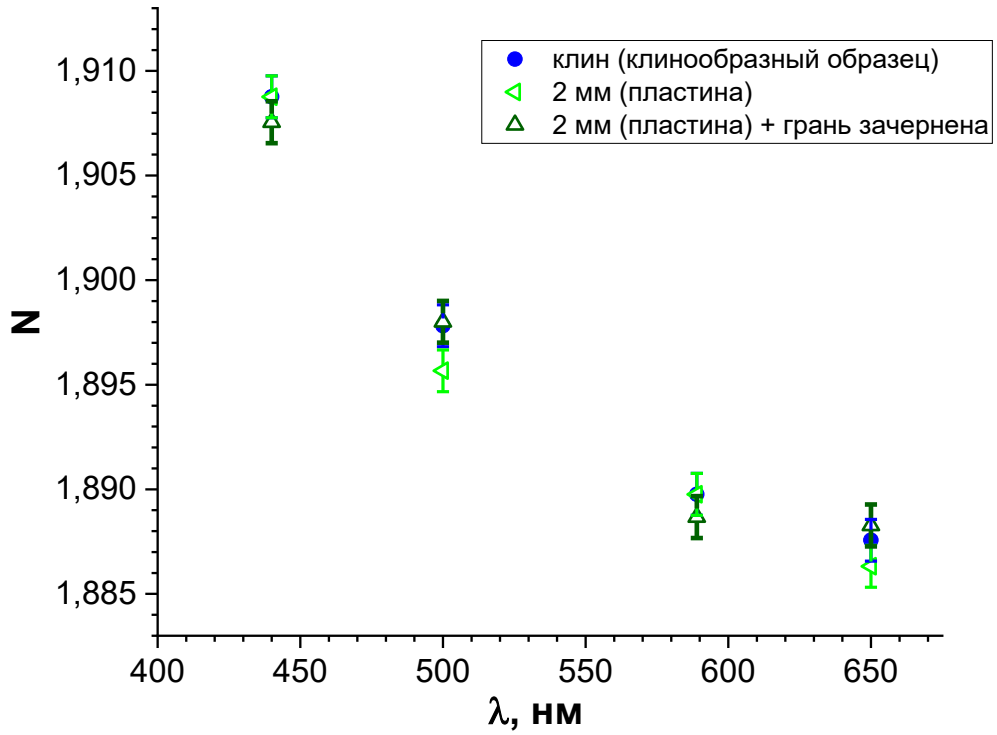


Рисунок 41 – Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, полученных на образцах разной формы

Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что форма и толщина образца при определении N практически не играет роли, так как на положение угла Брюстера многократное отражение не влияет. Кроме того, метод, основанный на законе Брюстера, позволяет получать достоверные результаты коэффициента преломления даже в полосах поглощения.

Для всех исследуемых нелегированных кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 измерение угловых зависимостей коэффициентов отражения *p*-поляризованного света проводилось для длин волн: 300, 440, 500, 589 и 650 нм – с дальнейшим расчетом значений коэффициентов преломления N по формуле (12).

Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления получены с помощью аппроксимационного уравнения. Путем подбора было установлено, что для исследуемых в работе гранатов из множества существующих аппроксимационных уравнений (Селмейер, Хартманн, Коши и др.) наиболее подходящим является уравнение Коши (13).

$$N = J + \frac{K}{\lambda^2} + \frac{L}{\lambda^4}, \qquad (13)$$

где J, K, L – материальные константы уравнения Коши.

В таблице 10 представлены значения материальных констант уравнения Коши для всех исследуемых кристаллов.

Таблица 10 – Материальные константы уравнения Коши для получения дисперсионных зависимостей коэффициентов преломления кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Материальные константы**		
		J	***K, нм^2***	***L, нм^4***
$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$	1:4	1,899	1150,178	$2{,}04\cdot10^9$
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	2:3	1,866	10167,26	$3{,}09\cdot10^7$
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	3:2	1,781	6802,583	$3{,}97\cdot10^8$

Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления нелегированных кристаллов представлены на рисунке 42. Установлено значительное уменьшение N при увеличении алюминия в катионной подрешетке во всем видимом диапазоне (таблица 11). Этот результат в полной мере сопоставим с результатами [9], где коэффициенты преломления кристаллов редкоземельного граната в видимой области изменяются в зависимости от содержания Ga и Al.

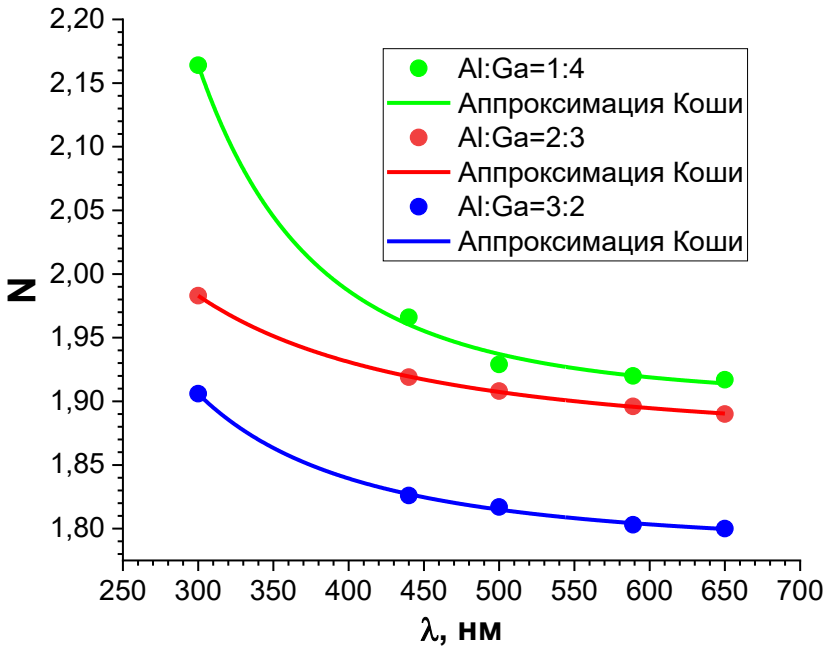


Рисунок 42 – Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии при комнатной температуре

Таблица 11 – Значения коэффициентов преломления N нелегированных кристаллов

Длина волны, нм	**Соотношение Al:Ga по шихте**		
	1:4	**2:3**	**3:2**
700	1,911	1,887	1,797
650*	1,917	1,890	1,800
600	1,919	1,895	1,803
589*	1,920	1,896	1,803
550	1,926	1,900	1,808
500*	1,929	1,908	1,817
440*	1,966	1,919	1,826
400	1,987	1,931	1,839
350	2,045	1,951	1,863
300*	2,164	1,983	1,906

***** Экспериментально полученные значения N методом Брюстера.

Полученные в работе спектрофотометрическими методами результаты исследований кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 свидетельствуют о влиянии изменения соотношения алюминия и галлия.

3.2.4 Спектральные зависимости показателей ослабления

Одной из важных характеристик, с помощью которой можно оценить оптическое качество кристалла, является показатель ослабления светового потока μ, прошедшего через материал. Для определения μ в соответствии с ГОСТ 3520-92 [210] по формуле (14), необходимо использовать значения коэффициентов преломления N и коэффициентов внутреннего пропускания τ, которые определяются по уравнению (15).

$$\mu = -\frac{\ln \tau}{d}, \tag{14}$$

$$\tau = \sqrt{\left[\frac{1}{T} \times \frac{8N^2}{(N-1)^4}\right]^2 + \left[\frac{N+1}{N-1}\right]^4} - \frac{1}{T} \times \frac{8N^2}{(N-1)^4}. \tag{15}$$

Спектральные зависимости показателей ослабления были получены для всех нелегированных кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке (рисунок 43).

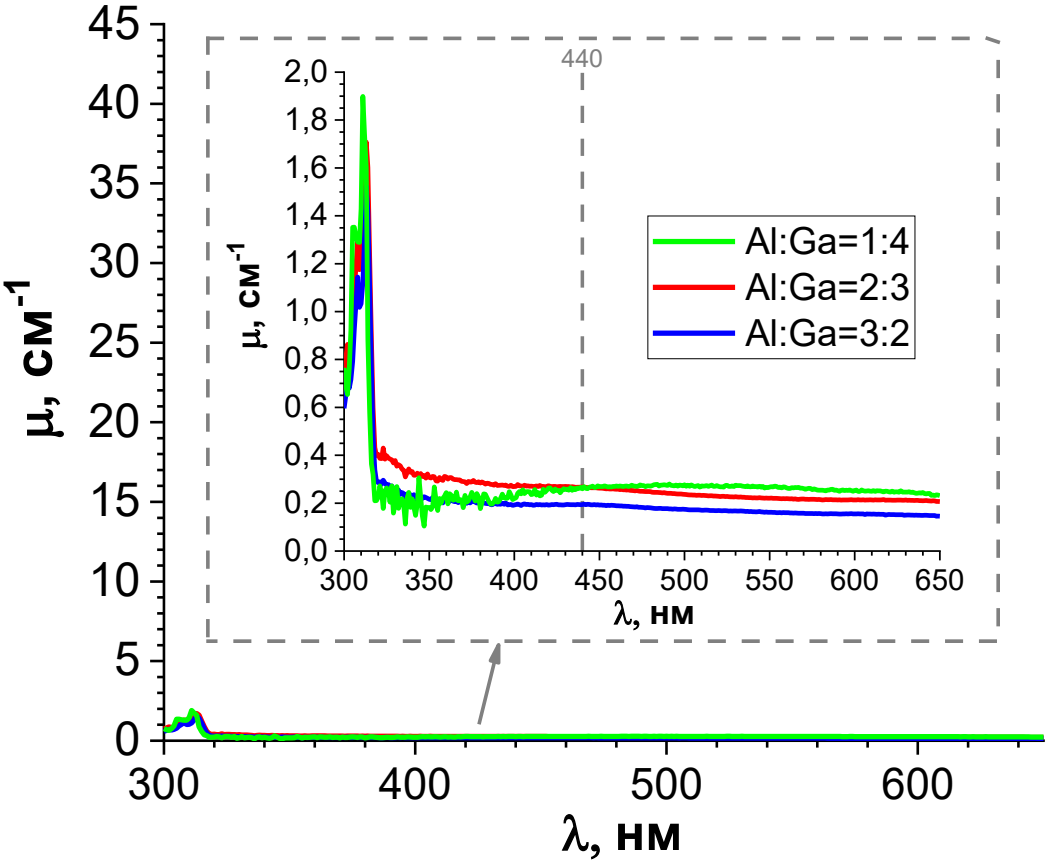


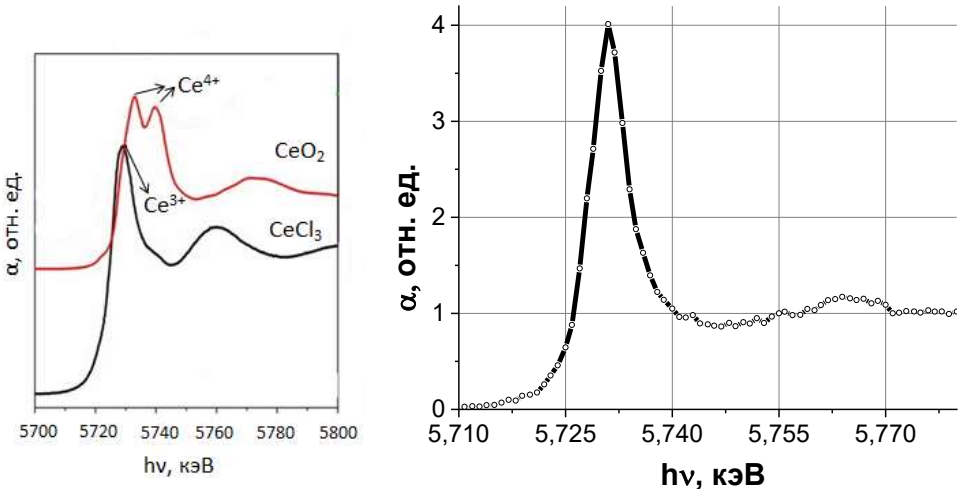
Рисунок 43 – Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2

Установлено, что в диапазоне длин 400 ÷ 650 нм волн наименьшее ослабление света наблюдается у кристаллов Al:Ga=3:2, что, по всей видимости, свидетельствует о наименьшем количестве дефектов в кристалле. Кристаллы Al:Ga=2:3 в диапазоне длин 330 – 440 нм имеют наибольшее значение показателя ослабления, в диапазоне 440 ÷ 650 нм наибольшее ослабление наблюдается у кристалла Al:Ga=1:4.

3.3 Оценка степени окисления церия в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

В работе проведены исследования по оценке степени окисления церия в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce. Подробности МВИ описаны в разделе 2.7.

Получены спектральные зависимости поглощения света эталонных образцов ($CeCl_3$ и CeO_2) со степенями окисления церия 3+ и 4+, соответственно (рисунок 44а). На спектрах поглощения $CeCl_3$ наблюдается один пик поглощения в районе 5730 эВ, который характерен для Ce^{3+}. В то время как для CeO_2 наблюдается два пика поглощения в районе 5735 и 5740 эВ, которые характерны для Ce^{4+}.



а б

Рисунок 44 – XANES спектр вблизи L_3 - края поглощения церия: а) эталонные образцы; б) кристалл $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce

Экспериментально полученные XANES спектры вблизи L_3 - края поглощения церия от кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce обладают формой и соотношением интенсивностей, свойственными для Ce^{3+}. На полученных спектральных зависимостях поглощения света для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce наблюдается пик в районе 5730 эВ, который характерен для церия в степени окисления 3+. Особенности спектра, характерные для Ce^{4+}, не наблюдаются, что свидетельствует либо о его малой концентрации в кристалле, либо о полном отсутствии (рисунок 44б).

Таким образом, точно установлено, что степень окисления в исследованных в работе кристаллах Ce^{3+}, а исследованные кристаллы можно записать в виде $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

3.4 Оптические свойства кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

3.4.1 Спектральные зависимости коэффициентов пропускания, показателей поглощения

В работе исследовались спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов, легированных церием, $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, на которых обнаруживаются типичные гадолиниевые полосы, относящиеся к межконфигурационным переходам $^8S - {}^6P_j$, $^8S - {}^6I_j$ и $^8S - {}^6D_j$, а также интенсивные широкие полосы поглощения с максимумами λ_{max} ~ 340 нм и ~ 440 нм, которые согласно литературным данным относят к межконфигурационным переходам 4f – 5d церия [16] (рисунок 45). Однако, полосы, вызванные межконфигурационными

переходами в церии, должны быть узкими. В связи с этим природа полос поглощения с λ_{max} ~ 340 и ~ 440 нм требует уточнения.

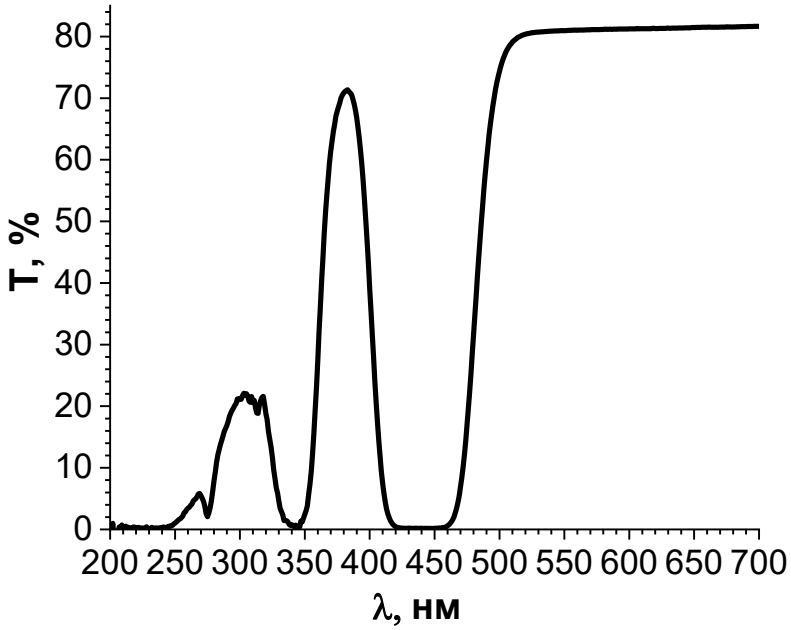
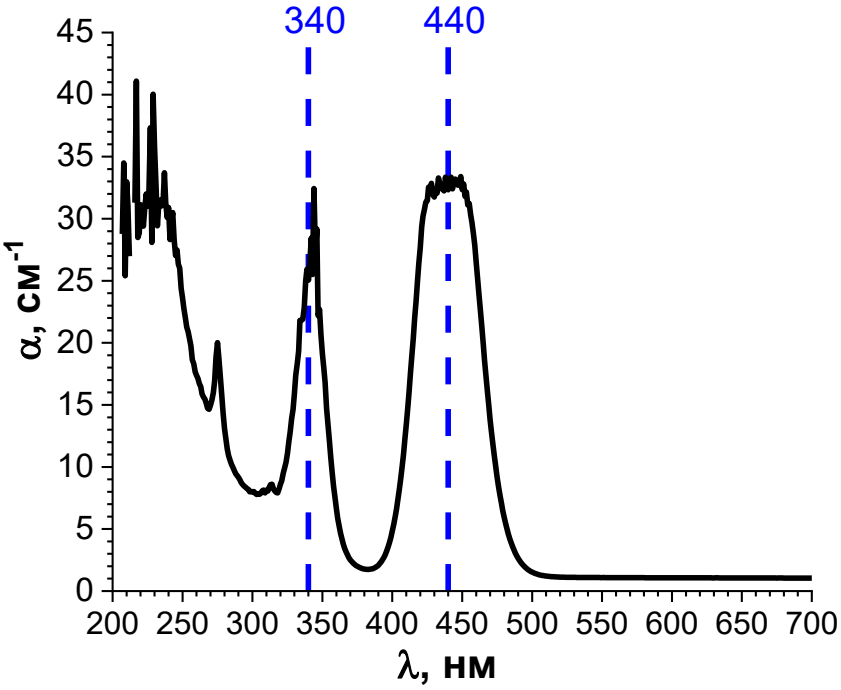
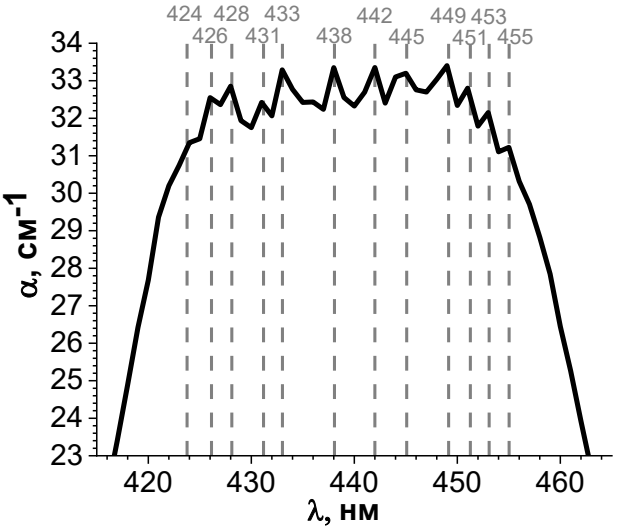


Рисунок 45 – Спектральная зависимость коэффициентов пропускания кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

С использованием закона Бугера-Ламберта (2) были получены спектральные зависимости показателей поглощения кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ (рисунок 46). Согласно полученным результатам, полосы поглощения с максимумами λ_{max} ~ 340 нм и 440 нм содержат несколько пиков поглощения, которые, по всей видимости, можно соотнести с группой дефектов структуры. Таким образом, сделано предположение, что полосы с максимумами λ_{max} ~ 340 нм и 440 нм имеют двойственную природу: связаны как с межконфигурационными переходами в церии, так и с группой дефектов структуры.



а



б

Рисунок 46 – Спектральные зависимости показателей поглощения $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$: а) диапазон измерения 200–700 нм; б) полоса поглощения с максимумом λ_{max} ~ 440 нм

3.4.2 Оптическая ширина запрещенной зоны

Оценка E_G путем проведения касательной к краю собственного поглощения

Путем проведения касательной к краю собственного поглощения до пересечения с осью абсцисс оценивали оптическую ширину запрещенной зоны E_G (рисунок 47).

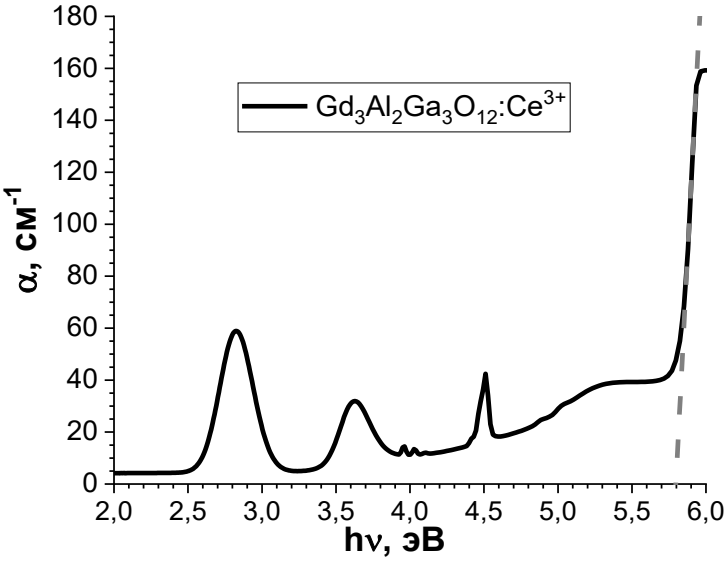


Рисунок 47 – Спектральная зависимость показателей поглощения кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

При легировании церием наблюдается незначительное изменение оптической ширины запрещенной зоны: тенденция увеличения по сравнению с нелегированной матрицей (E_G = 5,7 эВ для Al:Ga=2:3 против E_G = 5,8 эВ для $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$).

Оценка E_G методом Таука

В работе оптическую ширину запрещенной зоны кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ определяли с помощью метода Таука. Так как кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ относятся к прямозонным материалам [207-209], зависимость по Тауку строится в координатах $f(h\nu) = (\alpha h\nu)^2$ (рисунок 48).

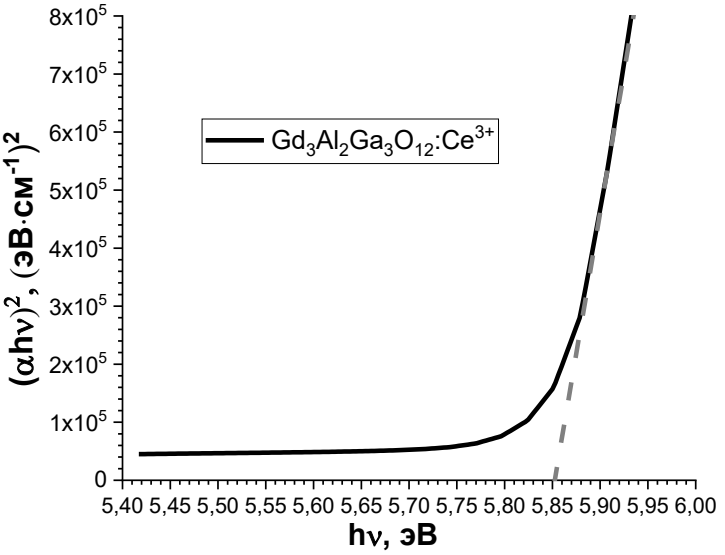


Рисунок 48 – Определение оптической ширины запрещенной зоны кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ методом Таука

В соответствии с полученными значениями оптической ширины запрещенной зоны можно сделать вывод, что по аналогии с методом проведения касательной к краю собственного поглощения, при легировании матрицы Al:Ga=2:3 церием значение оптической ширины запрещенной зоны увеличивается по сравнению с Al:Ga=2:3 (таблица 12).

Таблица 12 – Значение оптической ширины запрещенной зоны кристаллов Al:Ga=2:3 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Оптическая ширина запрещенной зоны**	
		Метод проведения касательной к краю собственного поглощения E_G ±0,1, эВ	**Метод Таука E_G±0,05, эВ**
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	2:3	5,7	5,78
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce	2:3 + Ce^{3+}	5,8	5,85

3.4.3 Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления

3.4.3.1 Определение коэффициента преломления методом R_0

В области малого угла падения света наблюдается несовпадение *p*- и *s*-поляризованного света со светом естественной поляризации, что является причиной несовпадения значений коэффициента преломления в зависимости от поляризации света. Поэтому для определения коэффициентов преломления необходимо четко контролировать используемую поляризацию света. Для кристаллов кубической сингонии необходимо проводить измерения коэффициентов отражения света естественной поляризации.

Для определения коэффициента преломления материала методом R_0 (8), в первую очередь, оценивалось значение коэффициента экстинкции χ исследуемого материала (8). В случае если значение коэффициента экстинкции χ будет достаточно мало (менее 10^{-3} отн.ед.), то коэффициент преломления можно получить в соответствии с уравнением (16):

$$N = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}, \qquad (16)$$

где R – коэффициент отражения света без влияния многократного отражения, отн. ед. (при малом угле падения света – R_0).

Для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ были определены величины коэффициентов экстинкции χ, порядок величин не превышает 10^{-4} (рисунок 49, таблица 13), что позволяет

применять уравнение (16) с целью получения значений коэффициентов преломления и их дисперсий.

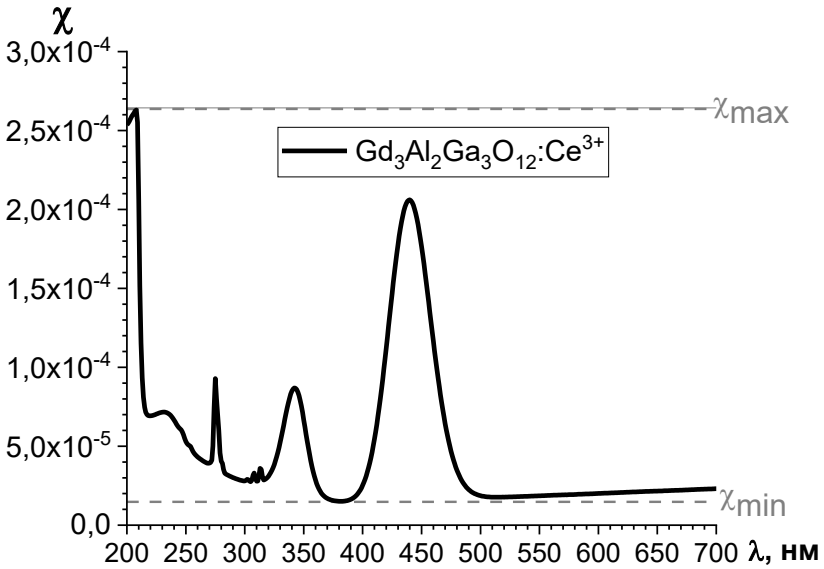


Рисунок 49– Спектральная зависимость коэффициентов экстинкции исследуемых кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Таблица 13 – Значения коэффициентов экстинкции кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Коэффициент экстинкции χ, отн.ед.**	
		$\chi_{min}(\lambda)$**, отн.ед.**	$\chi_{max}(\lambda)$**, отн.ед.**
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$	2:3 + Ce^{3+}	$1{,}51\cdot10^{-5}$(381 нм)	$2{,}63\cdot10^{-4}$(208 нм)

В данной работе для имеющихся форм образцов метод R_0 можно применить только для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, подготовленного в виде клинообразного образца. В таблице 14 представлены полученные значения коэффициентов преломления кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, рассчитанные по формуле (16), в диапазоне длин волн от 250 до 650 нм с шагом 50 нм.

Таблица 14 – Значения коэффициентов преломления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, полученных методом R_0

Длина волны λ, нм	**N ±0,001**
650	1,877
600	1,882
550	1,890
500	1,897
450	1,908
400	1,918
350	1,942
300	1,954
250	2,031

3.4.3.2 Определение коэффициента преломления методом Брюстера

Для определения коэффициентов преломления методом Брюстера по формуле (12) проводились измерения угловых зависимостей отражения *p*-поляризованного света на длинах волн 300, 440, 500, 589 и 650 нм (рисунок 50). Дисперсионная зависимость коэффициента преломления получена с помощью аппроксимационного уравнения Коши (13), материальные константы которого представлены в таблице 15.

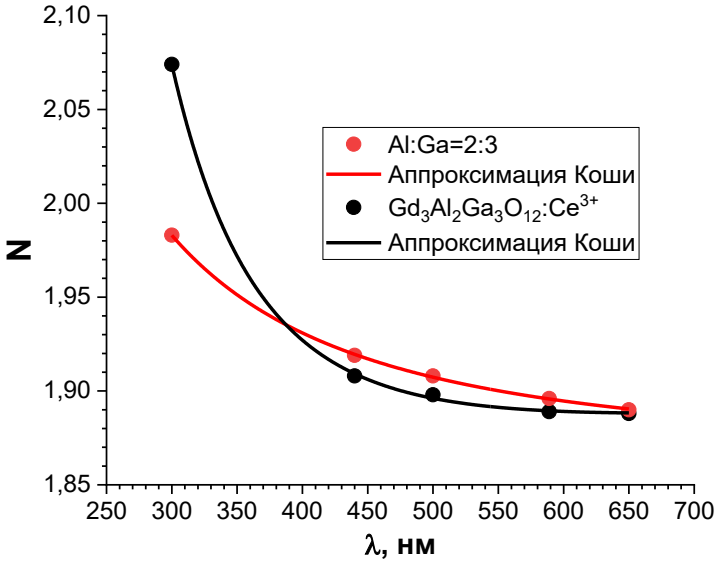


Рисунок 50 – Дисперсионные зависимости коэффициента преломления кристаллов Al:Ga=2:3и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии при комнатной температуре

Таблица 15 – Материальные константы уравнения Коши для получения дисперсионных зависимостей коэффициентов преломления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Материальные константы**		
		J	***K, нм²***	***L, нм⁴***
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$	2:3 + Ce^{3+}	1,899	-9959,61	$2{,}31 \cdot 10^9$

Полученные результаты значений коэффициентов преломления свидетельствуют о том, что легирование церием оказывает существенное влияние на N в коротковолновой области в сравнении с нелегированным кристаллом исходного состава Al:Ga=2:3 (таблица 16).

Таблица 16 – Значения коэффициентов преломления N кристаллов Al:Ga=2:3 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Длина волны, нм	**Соотношение Al:Ga по шихте**	
	2:3	**2:3 + Ce**
700	1,887	1,888
650*	1,890	1,888
600	1,895	1,889
589*	1,896	1,889
550	1,900	1,891
500*	1,908	1,898
440*	1,919	1,908
400	1,931	1,927
350	1,951	1,972
300*	1,983	2,074

* Экспериментально полученные значения N методом Брюстера.

Полученные двумя спектрофотометрическими методами (методом R_0 и методом Брюстера) дисперсионные зависимости коэффициента преломления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ представлены на рисунке 51, результаты хорошо согласуются между собой в видимом диапазоне длин волн.

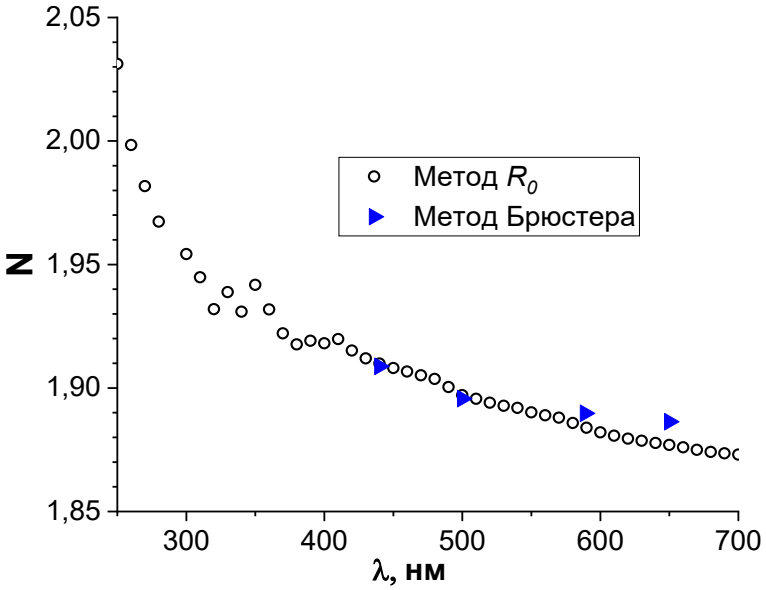


Рисунок 51 – Дисперсионные зависимости коэффициента преломления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, полученные 2 спектрофотометрическими методами

3.4.4 Спектральные зависимости показателей ослабления

Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ были получены с помощью уравнения (14) (рисунок 52).

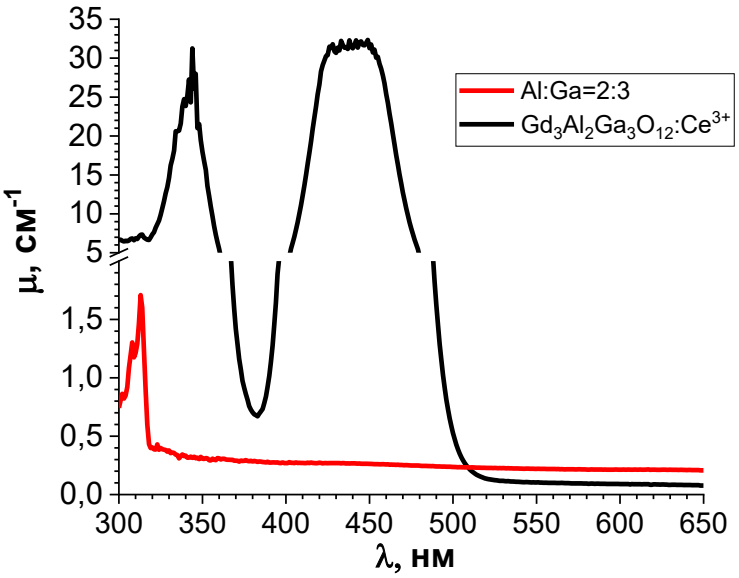


Рисунок 52 – Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов Al:Ga=2:3 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Показатели ослабления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ значительно превышают значения показателей ослабления нелегированной матрицы. Это свидетельствует о том, что в кристаллах, легированных церием, присутствует больше дефектов, чем в Al:Ga=2:3.

3.5 Влияние отжигов на свойства кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Как известно, воздействие изотермического отжига, атмосфера отжига влияют на концентрацию дефектов и позволяют управлять образованием дефектов и процессами их релаксации [211].

Спектрофотометрические методы позволяют оценить дефектную структуру, которая проявляется как полосы поглощения на спектрах пропускания и отражения. Общеизвестно, что при незначительных концентрациях таких дефектов, соответствующие им полосы поглощения слабы или вообще отсутствуют, а кристалл бесцветен. Повышение концентраций дефектов при высокотемпературном изотермическом отжиге может усиливать эти полосы поглощения, приводить к появлению новых полос поглощения и, если такие полосы связаны с собственной дефектной структурой типа центров окраски, то и к усилению окраски кристалла [31, 212].

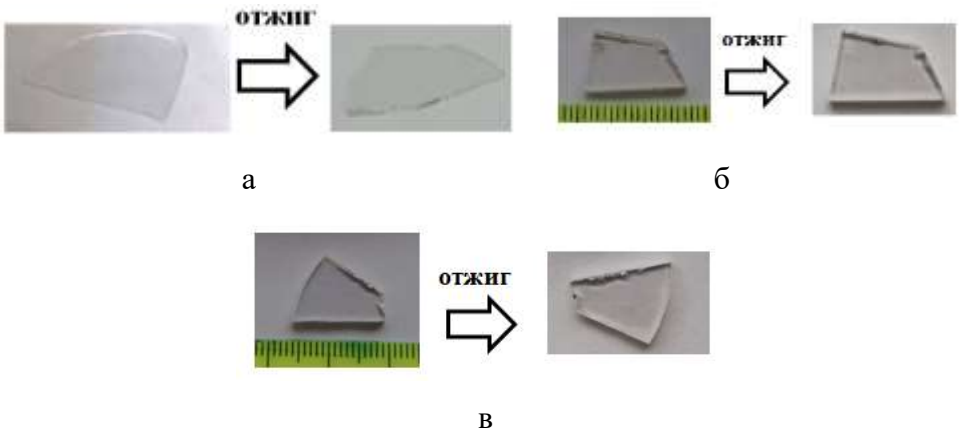
В работе изучали влияние изотермического отжига на воздухе и в вакууме на оптические свойства всех вышеописанных кристаллов.

Для достоверного сравнения влияния изотермического отжига на оптические свойства для образцов состава Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3, Al:Ga=3:2 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ был проведен отжиг на воздухе при постепенном нагреве печки в течение 2 часов до 1173 К, дальнейшей выдержке при этой температуре в течение 8 часов и постепенном остывании до комнатной температуры.

Кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ также были отожжены на воздухе при температуре 1523 К в течение 10 часов и в вакууме при температуре 1273 К в течение 30 минут. Такая большая разница на 9,5 часов между отжигами на воздухе и в вакууме возникла из-за того, что отжиг в вакууме оказался более агрессивным и привел к полному разрушению образца уже после первого часа отжига.

3.5.1 Высокотемпературные отжиги нелегированных кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) на воздухе

Изотермический отжиг на воздухе не выявил заметных изменений в окраске для кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 (рисунки 53а, 53б, 53в, соответственно).



а б

в

Рисунок 53 – Внешний вид исследуемых кристаллов в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К на фоне миллиметровой линейки: а) Al:Ga=1:4; б) Al:Ga=2:3; в) Al:Ga=3:2

На спектральных зависимостях коэффициентов пропускания T исследуемых кристаллов в диапазоне длин волн от 200 нм до 700 нм наблюдаются незначительные изменения после изотермических отжигов на воздухе (рисунок 54, таблица 17). Полученные значения коэффициентов пропускания в зависимости от изотермического отжига кристаллов на воздухе в гадолиниевых полосах отличается от 1,5% до 30%, что превышает погрешность МВИ (не более 1%) и свидетельствует о влиянии отжига на оптические характеристики.

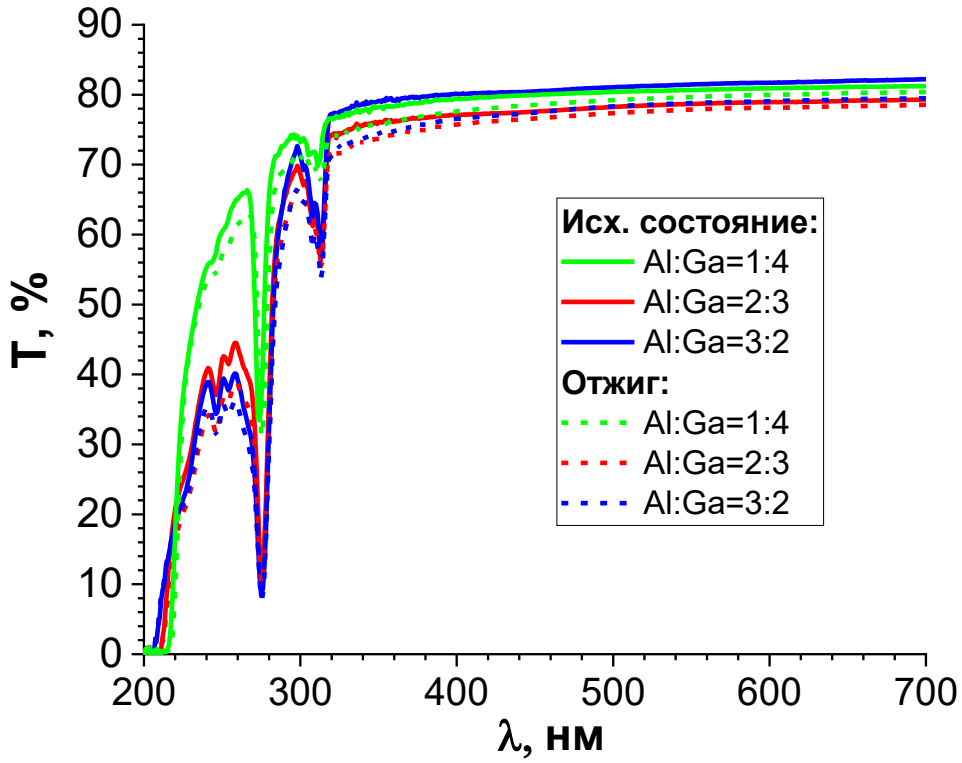
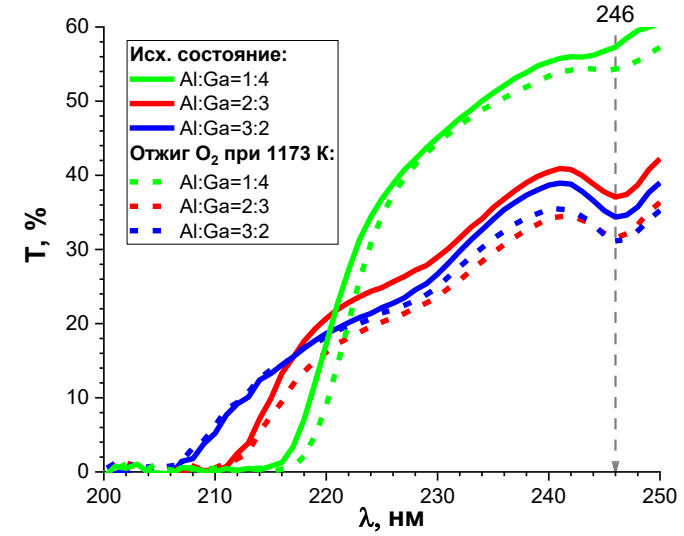


Рисунок 54 – Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе

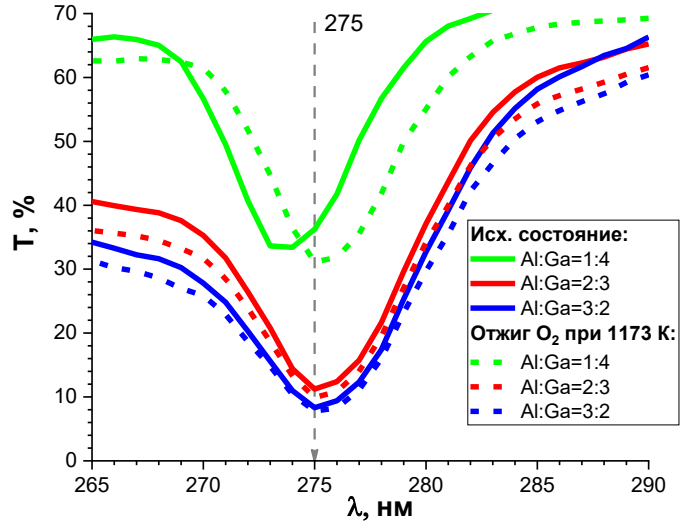
Таблица 17 – Значения *T* Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 на выбранных длинах волн в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Кристалл	**Состояние**	**Коэффициент пропускания *T* ±1, %**							
		λ=240 нм	**λ=275 нм**	**λ=313 нм**	**λ=340 нм**	**λ=440 нм**	**λ=500 нм**	**λ=589 нм**	**λ=650 нм**
$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$	**Исх.**	55	36	71	78	80	80	81	81
	Отжиг	53	31	67	75	78	79	80	80
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	**Исх.**	38	10	58	78	80	87	81	82
	Отжиг	34	10	55	73	76	77	78	78
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	**Исх.**	38	8	57	78	80	81	81	82
	Отжиг	35	8	54	74	77	78	79	79

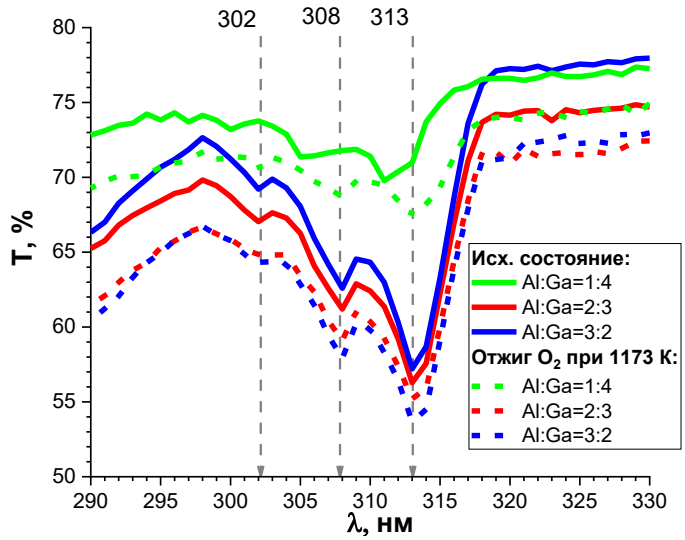
В области от 200 нм до 500 нм изотермический отжиг на воздухе привел к очень слабому уменьшению интенсивности пропускания всех нелегированных кристаллов (рисунок 55). Отжиг на воздухе оказал влияние на расположение гадолиниевых полос поглощения для кристалла Al:Ga=1:4, после отжига все полосы сдвинулись на 1-2 нм и стали соответствовать расположению полос поглощения для Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжигов. Видно, что край собственного поглощения практически не меняется после высокотемпературного отжига.



а



б



в

Рисунок 55 – Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К: а) диапазон 200–250 нм; б) диапазон 265–290 нм; в) диапазон 290–330 нм

На спектральных зависимостях показателей поглощения, полученных по закону Бугера-Ламберта без учета отражения по формуле (2), для всех исследуемых кристаллов после отжига наблюдается незначительное увеличение поглощения света (рисунок 56).

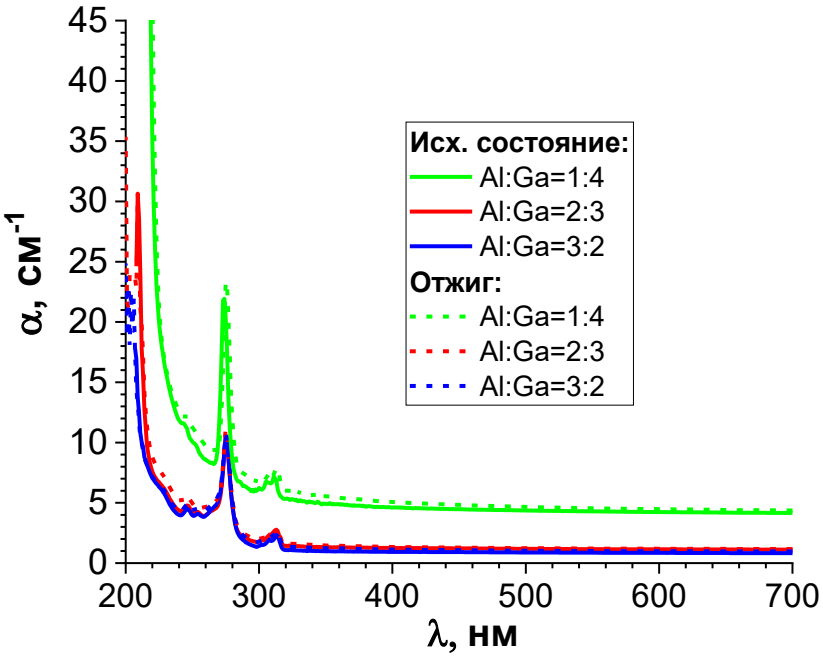


Рисунок 56 – Спектральные зависимости показателей поглощения нелегированных кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе

Была проведена оценка оптической ширины запрещенной зоны нелегированных кристаллов после воздействия изотермического отжига на воздухе путем проведения касательной к краю собственного поглощения (рисунок 57). Значения оптической ширины запрещенной зоны E_G сохранились для нелегированных кристаллов после отжига (таблица 18).

Таблица 18 – Значение оптической ширины запрещенной зоны кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Кристалл	**Соотношения Al:Ga по шихте**	**Состояние**	**Оптическая ширина запрещенной зоны**	
			Метод проведения касательной к краю собственного поглощения E_G ±0,1, эВ	**Метод Таука E_G±0,05, эВ**
$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$	1:4	Исх.	5,6	5,71
		Отжиг	5,6	5,71
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	2:3	Исх.	5,7	5,78
		Отжиг	5,8	5,81
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	3:2	Исх.	5,8	5,91
		Отжиг	5,8	5,94

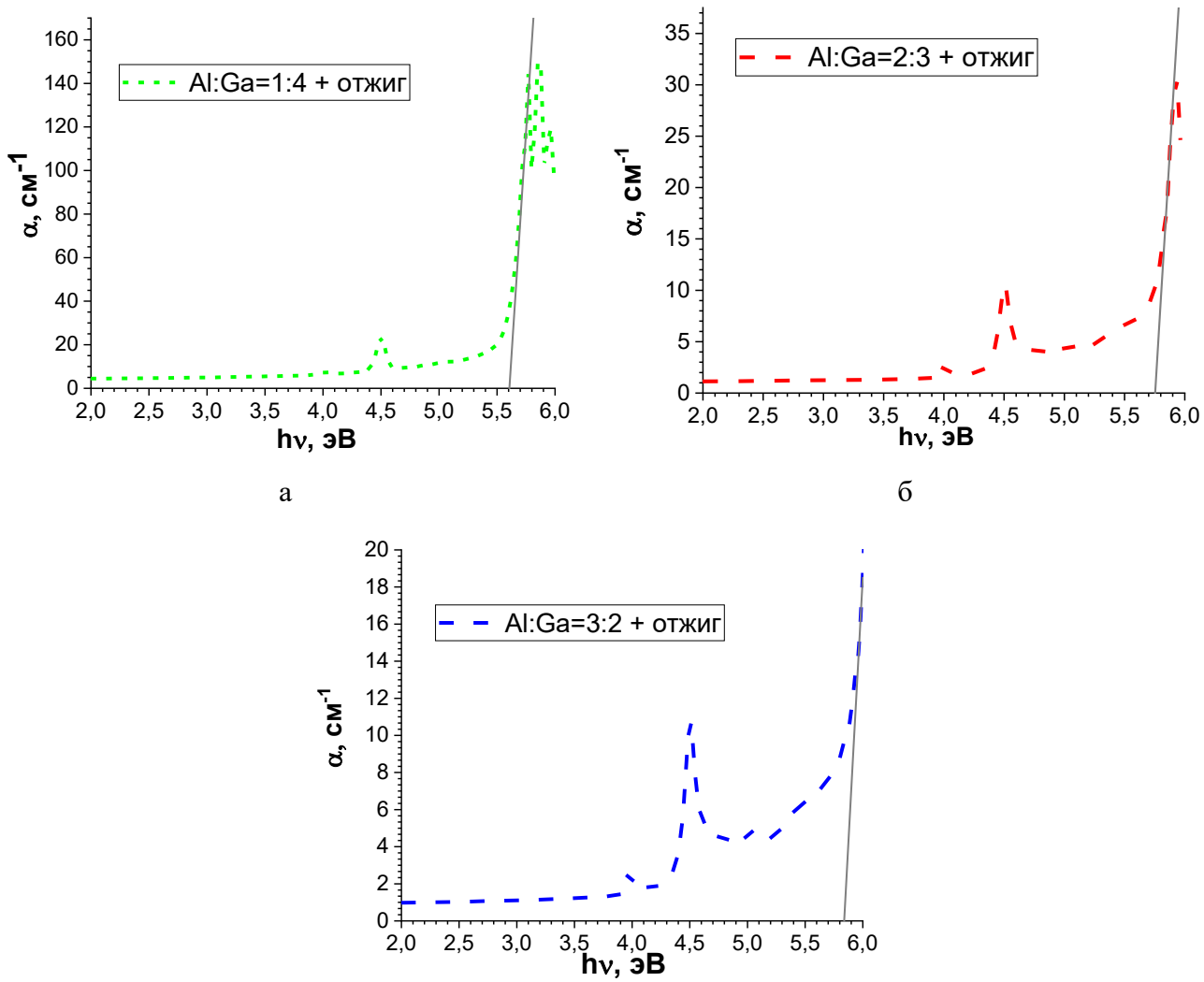


Рисунок 57 – Спектральные зависимости показателей поглощения кристаллов после изотермического отжига на воздухе при 1173 К: а) Al:Ga=1:4; б) Al:Ga=2:3; в) Al:Ga=3:2

Значения оптической ширины запрещенной зоны E_G для кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе были получены методом Таука с учетом прямозонности материала (таблица 18). Установлено, что значения ширины оптической запрещенной зоны в пределах погрешности для нелегированных кристаллов после изотермического отжига на воздухе практически не изменились.

После воздействия изотермического отжига при 1173 К на кристаллы состава Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 проводились измерения коэффициентов преломления по методу Брюстера. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления N исследуемых кристаллов представлены на рисунке 58, а материальные константы аппроксимационного уравнения Коши (13) – в таблице 19. Изотермический отжиг на воздухе приводит к увеличению коэффициента преломления во всем диапазоне длин волн для кристаллов Al:Ga=2:3, Al:Ga=3:2.

Для кристалла Al:Ga=1:4 тенденция противоположная, при отжиге на воздухе коэффициент преломления уменьшился.

Таблица 19 – Материальные константы уравнения Коши для кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2, отожженных на воздухе при 1173 К

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Материальные константы**		
		J	***K*, *нм*^{2}**	***L*, *нм*^{4}**
$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$	1:4	1,869	10594,982	$6{,}28\cdot10^8$
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	2:3	1,899	263,56	$1{,}53\cdot10^9$
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	3:2	1,869	4444,078	$1{,}18\cdot10^9$

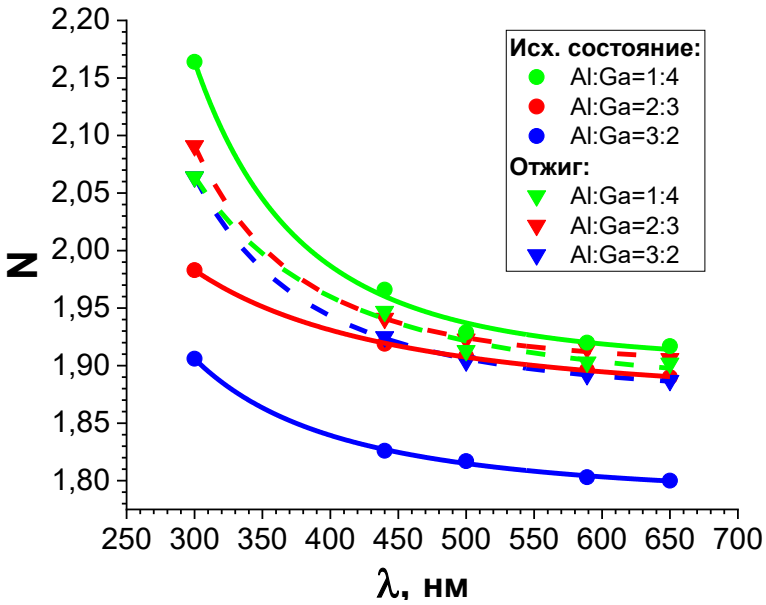


Рисунок 58 – Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе

Таблица 20 – Коэффициенты преломления *N* кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Длина волны *λ*, нм	**Кристаллы (соотношение Al:Ga по шихте)**					
	Al:Ga=1:4		Al:Ga=2:3		Al:Ga=3:2	
	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг
300	2,164	2,064	1,983	2,091	1,906	2,064
440	1,966	1,947	1,919	1,941	1,826	1,925
500	1,929	1,913	1,908	1,923	1,817	1,904
589	1,920	1,903	1,896	1,915	1,803	1,892
650	1,917	1,902	1,890	1,906	1,800	1,887

Спектральные зависимости показателей ослабления нелегированных кристаллов были получены с помощью уравнения (14) на основании измеренных коэффициентов пропускания и полученных методом Брюстера коэффициентов преломления N (рисунок 59). Результаты свидетельствуют, что после отжига ослабление значительно увеличилось у кристаллов Al:Ga=1:4, для кристаллов Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 изменение произошли, но не столь явные как у Al:Ga=1:4.

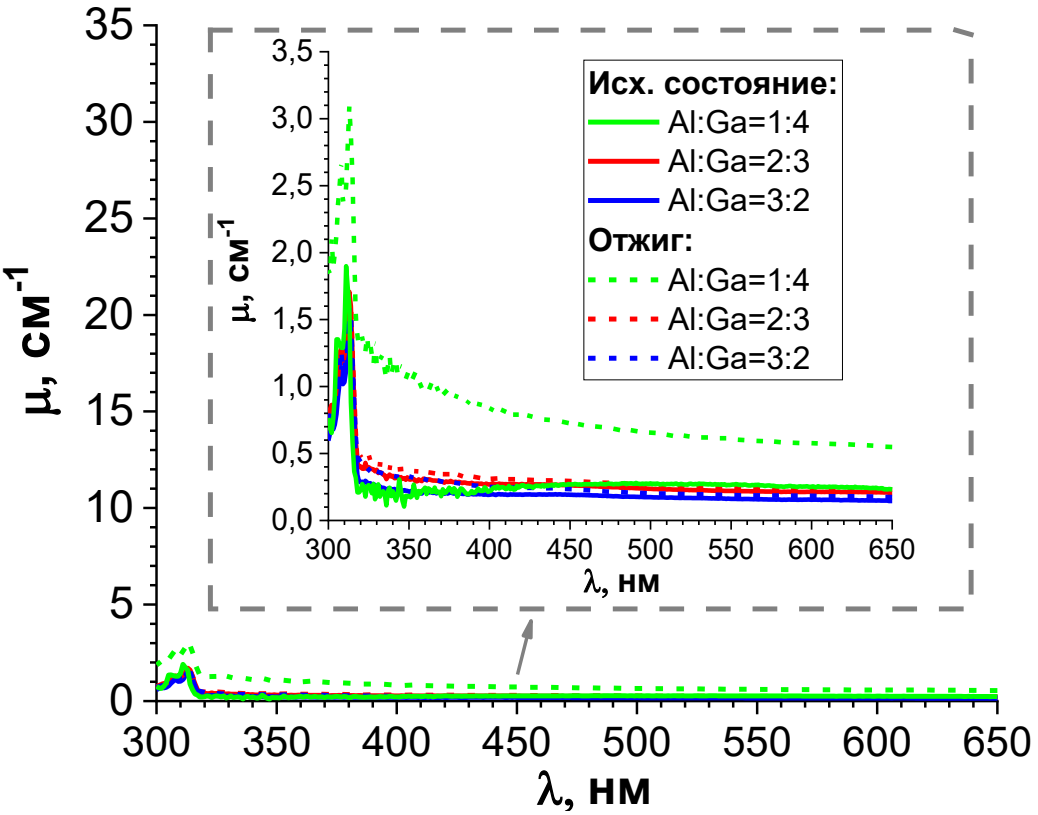


Рисунок 59 – Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Для оценки изменения наличия дефектов структуры кристаллов после внешних воздействий использовался абсорбционный спектрофотометрический метод наведенного поглощения [213]. Для этого измерялись спектральные зависимости коэффициентов пропускания до $T_{исх.}$ и после воздействия $T_{возд.}$ (отжига), а при сопоставлении спектров этих образцов получали спектр дополнительного поглощения (наведенного поглощения) Δk (см$^{-1}$) по формуле (17):

$$\Delta k = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{T_{исх.}}{T_{возд.}}\right), \qquad (17)$$

где d – толщина образца, см;

$T_{исх.}$ – экспериментальный коэффициент пропускания образца в исходном состоянии, отн. ед.;

$T_{возд.}$ – экспериментальный коэффициент пропускания образца после высокотемпературного изотермического отжига, отн.ед.

После отжига на воздухе для кристаллов составов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 были получены спектры наведенного поглощения. Для кристаллов состава Al:Ga=1:4 и Al:Ga=2:3, Al:Ga=3:2 (рисунок 60) наблюдается появление полос наведенного поглощения в коротковолновой области до 350 нм, особенно это заметно на спектрах наведенного поглощения кристаллов состава Al:Ga=1:4. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в кристалле после изотермического отжига появляются дополнительные структурные дефекты.

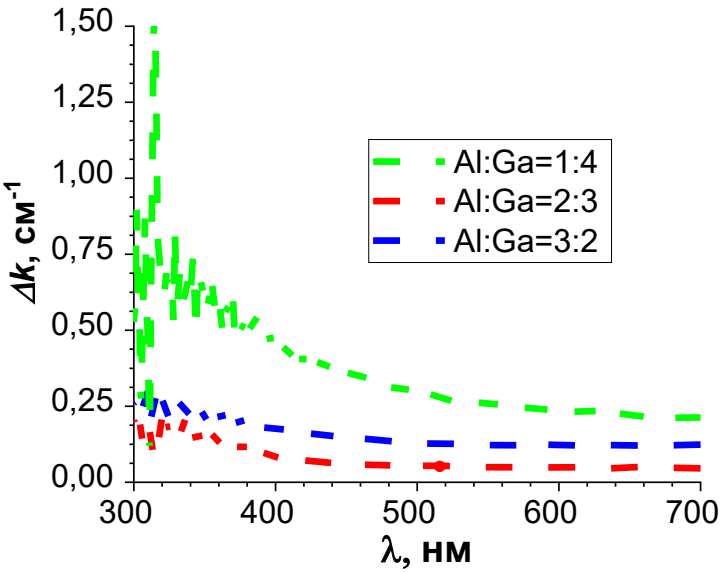


Рисунок 60 – Наведенное поглощение после отжигов на воздухе при 1173 К

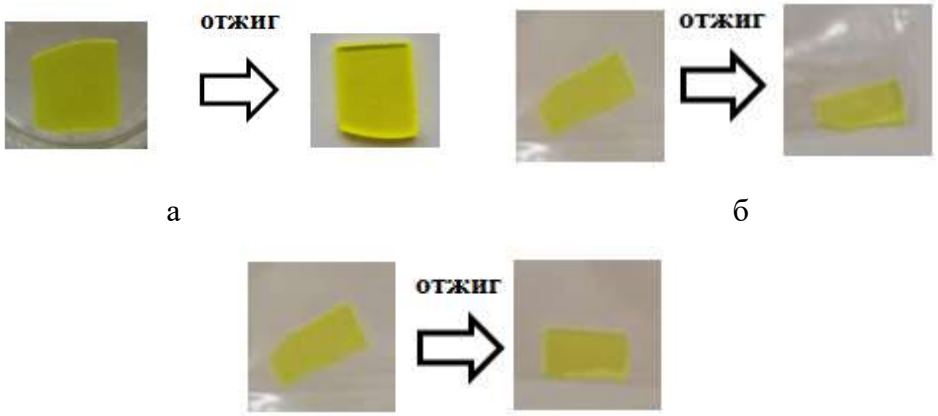
3.5.2 Высокотемпературные отжиги кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ на воздухе и вакууме

Изотермические отжиги кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ проводились в вакууме – 30 минут при температуре 1273 К и на воздухе в двух режимах (для образцов толщиной ~ 2 мм и ~ 0,5 мм):

1) выдержка 8 часов при температуре 1173 К (использован и для нелегированных кристаллов);

2) выдержка 10 часов при температуре 1523 К.

Визуально окраска кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, подвергнутых изотермическим отжигам в O_2 и в вакууме, не отличается от окраски исходных кристаллов (рисунок 61).

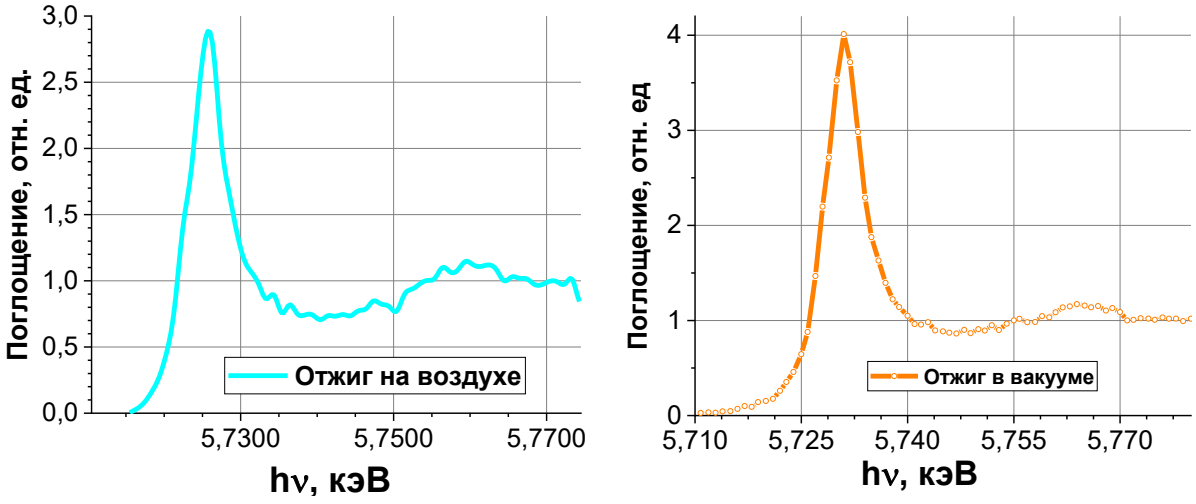


а б

в

Рисунок 61 – Внешний вид образца исследуемого кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$: а) отжиг на воздухе при 1173 К; б) отжиг на воздухе при 1523 К; в) отжиг в вакууме

Кристаллы, легированные церием, после изотермического отжига проверялись методом XANES – спектроскопии для оценки степени окисления церия, по аналогии с кристаллом $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии (рисунок 62).

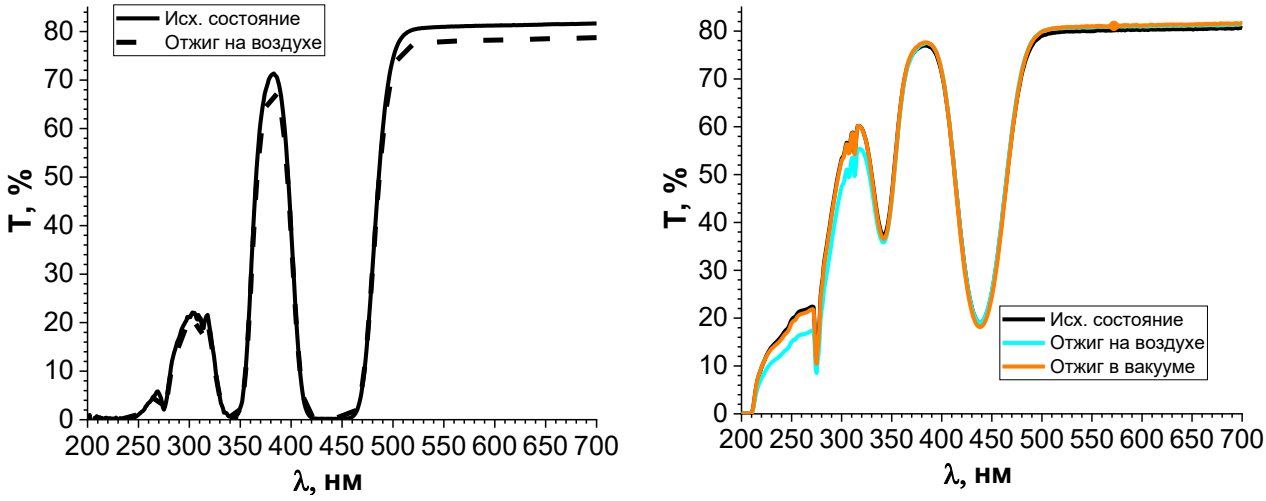


а б

Рисунок 62 – XANES спектр вблизи L_3 - края поглощения церия кристаллов после изотермических отжигов: а) отжиг на воздухе при 1523 К; б) отжиг в вакууме

Установлено, что изотермические отжиги в использованных режимах не влияют на степень окисления церия. В отожженных на воздухе и в вакууме кристаллах церий имеет степень окисления 3+, как и в исходном состоянии.

Для оценки влияния изотермических отжигов (на воздухе и в вакууме) на оптические характеристики кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ на спектрофотометре «Cary-5000» с приставкой «UMA» были измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания T в диапазоне длин волн от 200 нм до 700 нм (рисунок 63).



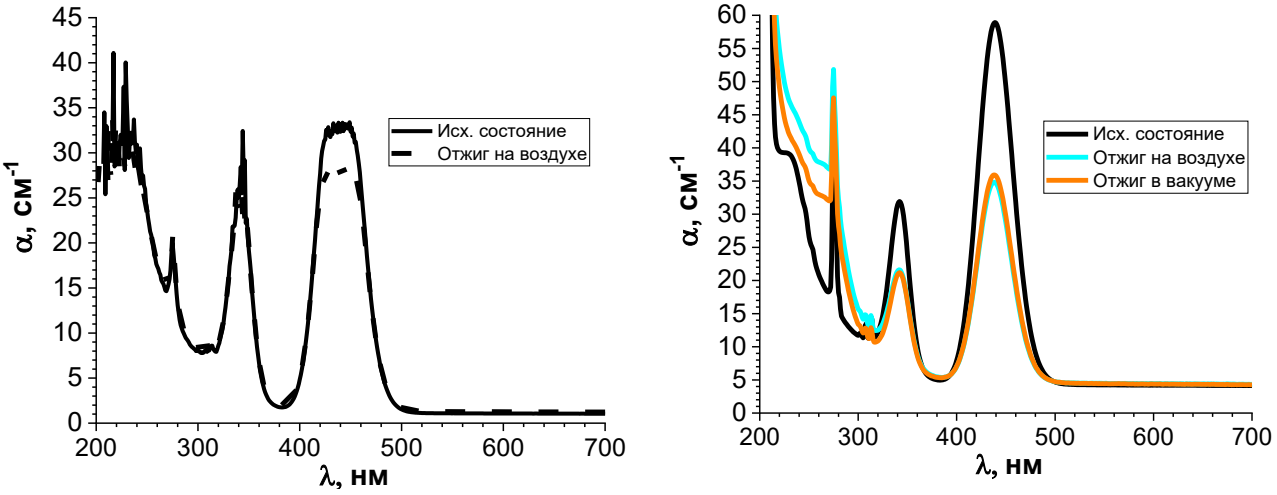
а б

Рисунок 63 – Спектральные зависимости коэффициентов пропускания $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии и после отжигов: а) отжиг на воздухе при 1173 К; б) отжиги на воздухе при 1523 К и в вакууме

Для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в диапазоне длин от 200 нм до 500 нм наблюдаются характерные полосы поглощения с максимумами при 340 нм и 440 нм. Изотермические отжиги оказали влияние на оптическое пропускание в разных диапазонах длин волн, но не повлияли на расположение полос поглощения.

Для кристаллов, отожженных в O_2 при 1173 К, наблюдается слабое уменьшение пропускания в диапазонах длин волн 380÷410 нм и 500÷700 нм. В области 200÷400 нм изотермический отжиг на воздухе при 1573 К привел к уменьшению интенсивности пропускания в коротковолновой области (рисунки 63). В области 400÷500 нм отжиг в вакууме показал снижение интенсивности пропускания в полосе поглощения с максимумом при 440 нм.

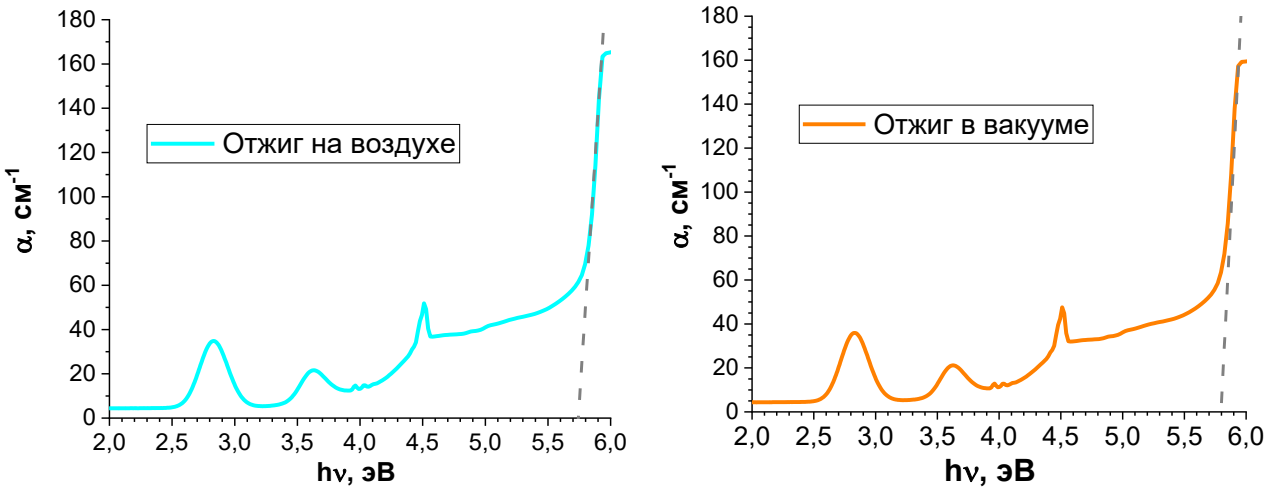
Спектральные зависимости показателей поглощения кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, подвергнутых высокотемпературным изотермическим отжигам в разных атмосферах, получены по закону Бугера-Ламберта в соответствии с формулой (2) (рисунок 64).



а б

Рисунок 64 – Спектральные зависимости показателей поглощения кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии и после изотермических отжигов: а) отжиг на воздухе при 1173 К; б) – отжиги на воздухе при 1523 К и в вакууме

Установлено, что край собственного поглощения после изотермических отжигов кристаллов не изменился, следовательно, оптическая ширина запрещенной зоны E_G осталась неизменна (таблица 21, рисунок 65).



а б

Рисунок 65 – Спектральные зависимости показателей поглощения кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ после изотермических отжигов: а) отжиг на воздухе при 1523 К; б) отжиг в вакууме

Таблица 21 – Значение оптической ширины запрещенной зоны кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии и после изотермических отжигов на воздухе при 1523 К и в вакууме

Состояние	**Оптическая ширина запрещенной зоны**	
	метод проведения касательной к краю собственного поглощения E_G ±0,1, эВ	**Метод Таука E_G±0,05, эВ**
Исх.	5,8	5,85
Отжиг на воздухе	5,8	5,82
Отжиг в вакууме	5,8	5,83

Двумя методами получены результаты измерений оптической ширины запрещенной зоны кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, которые подтверждают ее стабильность (таблица 21).

На рисунке 66 приведены дисперсионные зависимости коэффициентов преломления, полученных методом Бюстера, с использованием аппроксимационного уравнения Коши (таблица 22). Результаты измерений коэффициентов преломления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ после воздействия изотермического отжига при 1173 К свидетельствуют об увеличении *N* (таблицы 23).

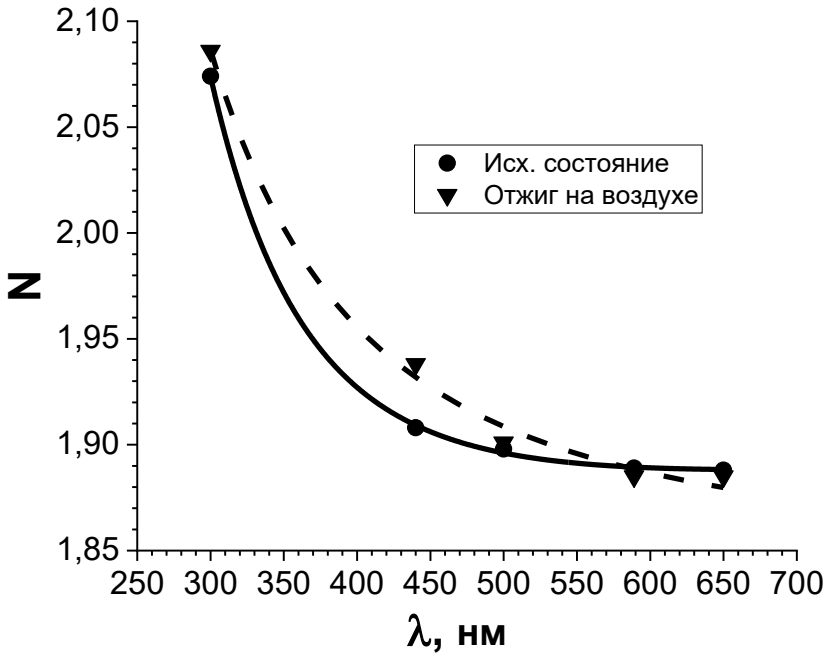


Рисунок 66 – Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Таблица 22 – Материальные константы уравнения Коши для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, отожженных на воздухе при 1173 К

Кристалл	**Соотношение Al:Ga по шихте**	**Материальные константы**		
		J	***K, нм²***	***L, нм⁴***
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$	2:3 + Ce^{3+}	1,846	12222,062	$8{,}46\cdot10^{8}$

Таблица 23 – Коэффициенты преломления *N* кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Длина волны *λ*, нм	**Кристалл $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$**	
	Исх.	Отжиг
300	2,074	2,086
440	1,908	1,938
500	1,898	1,901
589	1,889	1,885
650	1,888	1,885

С использованием определенных коэффициентов преломлений и уравнения (14) получены спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ (рисунок 67). После отжига на воздухе ослабление уменьшилось, наиболее ярко этот эффект наблюдается в полосах поглощения λ_{max} ~ 340 нм и ~ 440 нм. Это может свидетельствовать об уменьшении дефектности структуры.

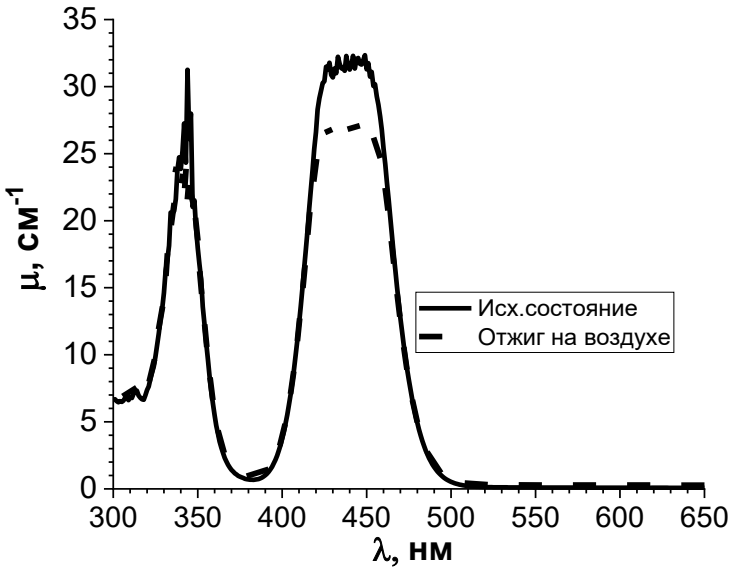


Рисунок 67 – Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1173 К

Получены спектральные зависимости наведенного поглощения Δk кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ после отжига на воздухе и в вакууме (рисунок 68).

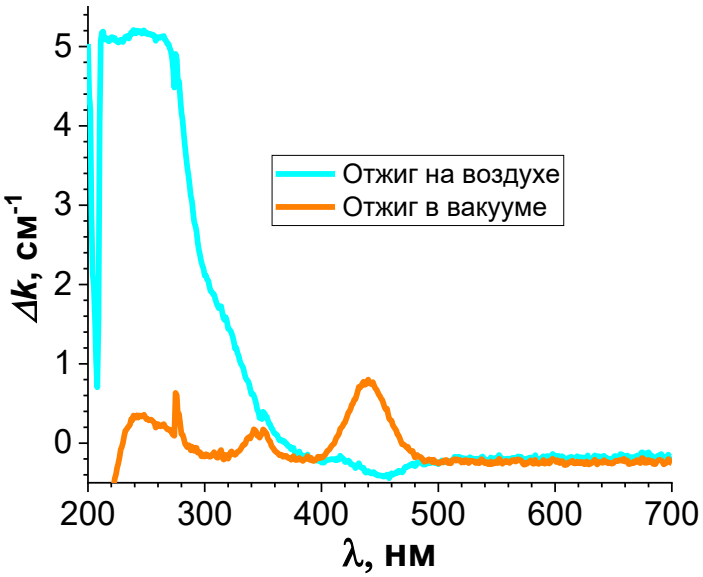


Рисунок 68 – Спектральная зависимость наведенного поглощения после отжигов в вакууме и на воздухе для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Полученные спектры наведенного поглощения для таких кристаллов после отжигов на воздухе показали резкий рост Δk в области до 350 нм, что является признаком образования дополнительных дефектов структуры (рисунок 68). В полосах 350 нм и 450 нм наблюдается уменьшение Δk, что может свидетельствовать об уменьшении дефектности структуры.

Отжиг в вакууме приводит к увеличению наведенного поглощения в полосах 350 нм и 450 нм, что может свидетельствовать об увеличении дефектности структуры.

3.6 Микротвердость кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

В связи с тем, что кристаллы составов Al:Ga=1:4 Al:Ga=3:2 в процессе роста растрескивается, а также в силу того, что отжиг в вакууме может разрушить кристалл, в работе методом Виккерса были проведены измерения микротвердости материала и параметров: твердости по Моосу H_M (Moh), хрупкости Z и степени ионности связи Y.

Измерения микротвердости проводились методом Виккерса на микротвердомере марки Aaffri DM 8 B AUTO на плоскостях (100) при выдержке в течение 10 с при нагрузке 25 г.

Выбор такой нагрузки обоснован исследованиями оценки микротвердости H_V от нагрузок. Типичная зависимость для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ представлена на рисунке 69.

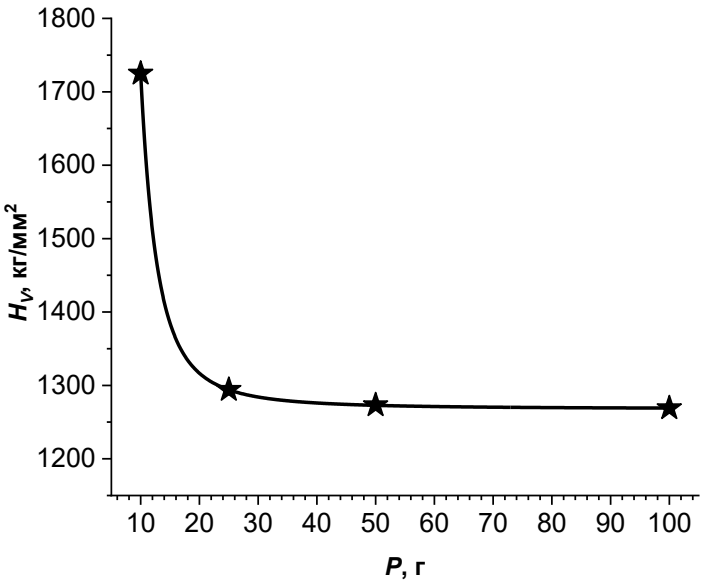


Рисунок 69 – Зависимость микротвердости от нагрузки для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Для оценки микротвердости H_V выбирали значения, соответствующие выходу на плато. Также результат измерения микротвердости признается корректным в случае, если балл хрупкости Z отпечатка индентора не превышает 2.

Балл микрохрупкости Z, который характеризует разрушение материала без образования заметных остаточных деформаций, можно оценить по виду отпечатков [214]. Балл хрупкости определяется по условной шкале, учитывающей число трещин у отпечатка и характер их развития (таблица 24). Окончательный результат оценивается по пятибалльной шкале. Результат измерения микротвердости признается корректным в случае, если балл хрупкости Z отпечатка индентора не превышает 2.

Таблица 24 – Методика присвоения балла хрупкости Z [214]

Балл хрупкости	**Характер отпечатка**
0	Отпечаток без видимых трещин и сколов
1	Одна небольшая трещина в углу отпечатка
2	Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка. Две трещины в смежных углах отпечатка
3	Две трещины в противоположных углах отпечатка. Три трещины в разных углах отпечатка. Скол с одной стороны отпечатка
4	Больше трех трещин. Скол с двух сторон отпечатка
5	Полное разрушение формы отпечатка

Применение нагрузки в 10 г оставляет различимые отпечатки на всех образцах, однако на кристаллах исходного состояния они не достаточно четкие в сравнении с оставленными на поверхностях отожженных на воздухе и вакууме кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3, Al:Ga=3:2 и

$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. На примере $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ на рисунке 70 приведены типичные отпечатки при приложении нагрузки 10 г и 25 г для кристаллов в исходном состоянии и после внешних воздействий – изотермических отжигов.

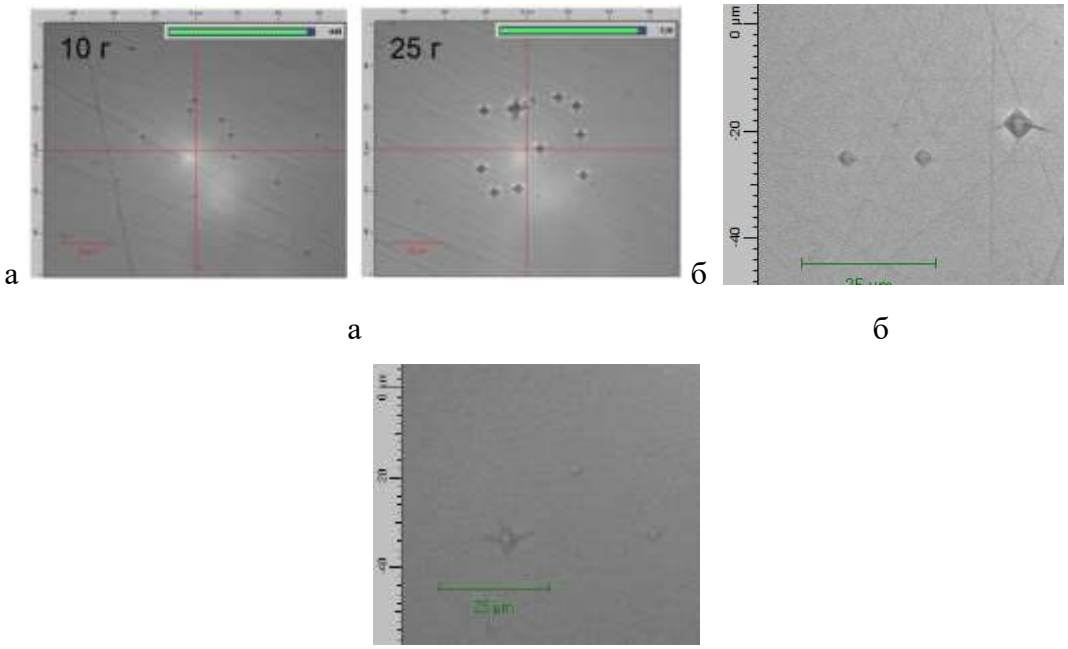


Рисунок 70 – Отпечатки на поверхности кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, полученные при нагрузках 10 г и 25 г: а) исходное состояние; б) отжиг на воздухе при 1523 К; в) отжиг в вакууме

При нагрузке 25 г у кристаллов исходного состояния состава Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3, Al:Ga=3:2 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ наблюдается образование трещин (не более двух) в области отпечатка, которые носят название трещин разрыва. Однако для этих кристаллов уже при 50 г наблюдается скол с одной стороны отпечатка (трещина спайности) либо три трещины в разных углах отпечатка.

Кристаллы, отожженные в разных режимах, показали большую стойкость, их отпечатки имели не более одной трещины или не имели трещин вовсе при нагрузке индентора, равной 25 г (рисунок 71), но уже более трех трещин у вершин отпечатка – при 50 г.

В связи с этим для корректной оценки значений микротвердости и возможности сопоставления результатов для всех исследуемых кристаллов исходного состояния и после высокотемпературных изотермических отжигов выбрана нагрузка в 25 г (таблица 25). Так как балл хрупкости отпечатка при 25 г соответствует Z=2, а при 50 г балл хрупкости Z=3.

Таблица 25 – Микротвердость, твердость по Моосу и степень ионности связи кристаллов в исходном состоянии и после высокотемпературных изотермических отжигов

Параметр	**Кристалл**								
	Al:Ga=1:4		**Al:Ga = 2:3**		**Al:Ga = 3:2**		**GAGG:Ce^{3+}**		
	Исх.	**Отжиг на воздухе**	**Исх.**	**Отжиг на воздухе**	**Исх.**	**Отжиг на воздухе**	**Исх.**	**Отжиг на воздухе при 1523 К**	**Отжиг в вакууме**
$H_V \pm 5\%$, кг/мм^2	1500	1610	1280	1540	1540	1560	1290	1510	1530
H_M	7,7	7,9	7,3	7,8	7,8	7,8	7,4	7,7	7,8
Y	0,71	0,69	0,74	0,70	0,70	0,70	0,74	0,71	0,70

Результаты оценки микротвердости нелегированных кристаллов составов по шихте Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 свидетельствуют о том, что наименьшим значением микротвердости обладает кристалл состава Al:Ga=2:3. Изоморфное замещение в катионной подрешетке относительно кристалла Al:Ga=2:3 приводит к изменению микротвердости.

При легировании кристалла Al:Ga=2:3 церием значение микротвердости практически не изменилась.

Изотермический отжиг значительно повлиял (увеличение микротвердости) на все кристаллы, кроме кристалла Al:Ga=3:2. Особенно сильное влияние высокотемпературных отжигов наблюдалось для кристаллов Al:Ga=2:3 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. На результаты микротвердости H_V кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ отжиги на воздухе и в вакууме оказали одинаковое воздействие – увеличение микротвердости.

С помощью полученных экспериментальных результатов микротвердости H_V оценили значение твердости по Моосу H_M по формуле Мотта (Mott) (18) [18].

$$H_M = 0{,}675 \times \sqrt[3]{H_V}. \qquad (18)$$

С помощью полученных значений твердости по Моосу H_M для кристаллов сложных составов можно оценить степень ионности связи Y (19) и (20) или степень симметрии электронных связей, локализованных между атомами [18], чем ближе полученное значение Y к 1, тем более ионный характер связи наблюдается у материала.

$$H_M = -15{,}79Y^2 + 11{,}33Y + 7{,}63, \qquad (19)$$

$$Y = \frac{-11{,}39 - \sqrt{11{,}39^2 + 4 \cdot 15{,}79 \cdot (7{,}63 - H_M)}}{-2 \cdot 15{,}79}. \quad (20)$$

Все исследуемые кристаллы занимают по десятибалльной шкале по Моосу место между кварцем (7 баллов, тверже) и топазом (8 баллов, мягче). Значительной разницы в кристаллах по значению твердости по Моосу не наблюдается, в отличие от результатов по H_V (таблица 27).

Полученные с использованием уравнения (20) значения степени ионности связи Y всех исследуемых кристаллов, как в исходном состоянии, так и после изотермического отжига (таблица 27) свидетельствует, что у этих кристаллов преобладает ионный характер межатомных связей, для которых после отжига наблюдается тенденция к уменьшению ионности связи.

3.7 Заключение по Главе 3

1) Изоморфное замещение в катионной подрешетке (изменение соотношения Al/Ga) в кристаллах гадолиний-алюминий-галлиевого граната значительно влияет на физические параметры.

2) Экспериментально подтверждена степень окисления церия $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (степень окисления составила 3+), которая находится в устойчивом состоянии и не изменяется под воздействием высокотемпературного изотермического отжига на воздухе и в вакууме

3) Показано, что церий сильно влияет на оптические свойства, в частности для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ обнаруживаются широкие ярковыраженные полосы с максимумами λ_{max} при 340 нм и 440 нм, природа которых не может быть связана только с конфигурационными переходами церия.

4) Изотермические отжиги оказывают значительное влияние на микротвердость и коэффициенты преломления. А также приводят к образованию дополнительных дефектов в коротковолновой области при отжигах на воздухе нелегированных кристаллов и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. А также в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в полосах поглощения с максимумами λ_{max} при 350 нм и 450 нм отжиг на воздухе приводит к уменьшению дефектности структуры, а в вакууме – увеличению дефектности структуры.

5) Установлено, что микротвердость по Виккерсу H_V в значительной степени зависит от изменения соотношения Al/Ga относительно состава Al:Ga=2:3. Как увеличение, так и уменьшение концентрации алюминия приводят к возрастанию H_V, а легирование церием не оказывает заметного влияния. Высокотемпературные отжиги увеличили микротвердость H_V кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

ГЛАВА 4. НЕПРОТИВОРЕЧИВЫЕ ВЕРОЯТНОСТНЫЕ МОДЕЛИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ИССЛЕДУЕМЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.1 Элементный состав, плотность и параметры решетки кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Плотности всех исследуемых кристаллов ρ были определены методом гидростатического взвешивания. Для этого кристаллы взвешивают в воздухе, а затем в жидкости, плотность которой известна, и по полученным результатам измерения подсчитывают искомые плотности. Измерения проводились при температуре 294,7 К со статистическим накоплением результатов (взвешивание проводилось 15 раз). По аналогичному подходу были оценены плотности кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 при температуре 295 К. Полученные результаты плотности кристаллов представлены в таблице 26 и рисунке 71.

Таблица 26 – Значения плотности ρ исследуемых кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии

Соотношения Al:Ga (по шихте)	1:4	2:3	3:2	2:3 + Ce
Плотность ρ, г/см^3	6,854±0,005	6,6285±0,0006	6,447±0,002	6,641±0,001

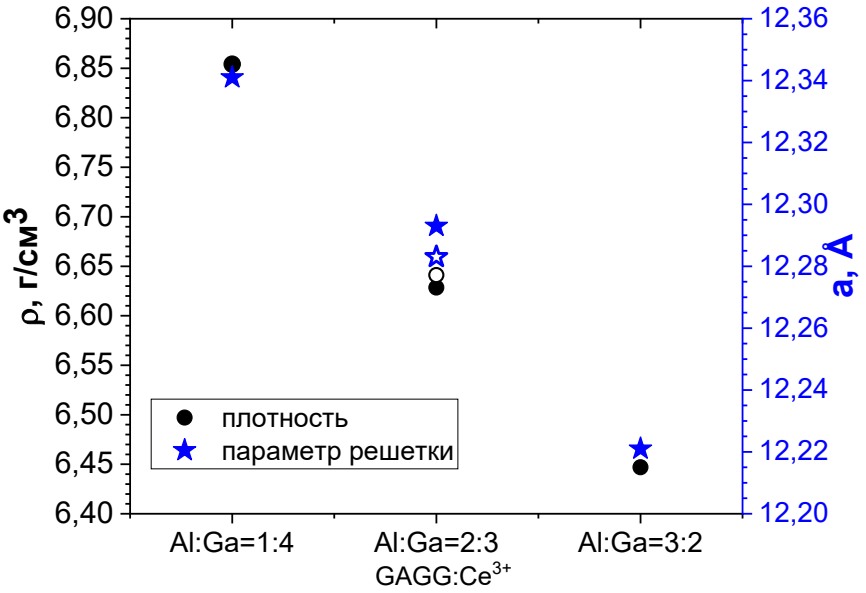


Рисунок 71 – Плотность и параметры решетки исследуемых кристаллов в исходном состоянии (полые элементы относятся к кристаллу $GAGG:Ce^{3+}$)

Полученныные результаты плотности ρ свидетельствуют, что плотность уменьшается в зависимости от увеличения содержани алюминия в катионной подрешетке. Легирование церием кристалла состава Al:Ga=2:3 приводит к увеличению плотности ρ, а значит и к соответствующему изменению параметра решетки. Данные не противоречат поведению плотности при изменении соотношения алюминия к галлию [117].

Согласно [211], плотность кристаллов может быть рассчитана как отношение молярной массы M (г/моль) граната заданного состава (экспериментально полученного) к его объему элементарной ячейки (для кубических кристаллов a^3), полученному экспериментально (21).

$$\rho = \frac{0{,}0132846M}{a^3_{эксп}}. \qquad (21)$$

Молярные массы кристаллов с учетом экспериментальных данных, полученных методом РФА, составляли:

а) для кристалла Al:Ga=1:4 (по шихте) M = 969,6 г/моль;

б) для кристалла Al:Ga=2:3 (по шихте) M = 926,4 г/моль;

в) для кристалла Al:Ga=3:2 (по шихте) M = 884,1 г/моль;

г) для кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ (по шихте) M = 926,9 г/моль.

Соответственно для материалов, у которых известна плотность, можно вычислить параметр решетки (22). Это значение будет значительно менее точным, чем полученное рентгеноструктурными методами исследования, и гарантированная точность не будет превышать 10^{-3}.

$$a = \sqrt[3]{\frac{0{,}0132846M}{\rho}}. \qquad (22)$$

Так как методом гидростатического взвешивания были получены значения плотности ρ исследуемых кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, то с помощью (22) были рассчитаны параметры решетки исследуемых кристаллов (таблица 27). Полученные с помощью уравнения (22) данные хорошо соотносятся с рентгеновскими исследованиями [127].

Таблица 27 – Значения параметров решетки *a* исследуемых кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ в исходном состоянии

Соотношения Al:Ga по шихте	1:4	2:3	3:2	2:3 + Ce^{3+}
Параметр решетки *a*, рассчитанный с использованием *ρ*, А	12,341	12,293	12,221	12,283
Параметр решетки *a*, А [127]	12,31944	12,26152	12,21653	–

Рентгеновскими методами были исследованы все кристаллы. Для определения концентрации основных элементов Gd, Al, Ga, O, Ce в весовых процентах был использован метод РФА. Кроме того, концентрации основных элементов Gd, Al, Ga, O в атомных процентах для нелегированных кристаллов были оценены методом ЭДС [127].

Методом РФЭС элементный анализ проводился как на поверхности, так и на сколе образца $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: O1s, Gd4d, Ga3p и Al2p.

Согласно проведенному элементному анализу методом РФЭС на поверхностях кристалла были обнаружены кислород и углерод. Углерод в виде адсорбированных углеводородов может приводить к уменьшению интенсивностей линий основных элементов и тем самым увеличивать ошибку определения элементного состава. В связи с этим исследования проводились на сколе, который был сделан на воздухе непосредственно перед загрузкой в спектрометр. Количественные данные по сколу показывают приблизительные отношения элементов: Gd/Ga – 1,1; Gd/Al – 1,5; O/(Gd+Ga+Al) – 1,4.

Результаты оценки концентрации основных элементов в атомных процентах для всех исследуемых кристаллов представлены в таблице 28 и сопоставлены с результатами, полученными при теоретическом расчете для кристаллов составов по шихте с соотношением Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 и для $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

Для всех нелегированных выращенных кристаллов наблюдается отклонение от теоретического расчета по шихте. Методами РФА и ЭДС было показано, что концентрация галлия уменьшается в кристаллах всех исследуемых составов.

Исследование выращенного кристалла, легированного церием, методом РФА также показывает, что концентрации галлия уменьшились в сравнении с составом, заложенным в шихту.

Согласно методу РФЭС, имеется дефицит по кислороду со скола кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. Данным методом не удалось определить концентрацию церия.

Таблица 28 – Концентрация *w*, ат.% основных элементов в исследуемых кристаллах в исходном состоянии

Метод	***Теоретический расчет (по составу шихты)***				***Экспериментальные данные***							
					РФА				***РФЭС***	***ЭДС*[127]***		
Элемент	**GAGG:Ce^{3+}**	**Al:Ga=1:4**	**Al:Ga=2:3**	**Al:Ga=3:2**	**GAGG:Ce^{3+}**	**Al:Ga=1:4**	**Al:Ga=2:3**	**Al:Ga=3:2**	**GAGG:Ce^{3+} скол**	**Al:Ga=1:4**	**Al:Ga=2:3**	**Al:Ga=3:2**
Gd	14,85	15,00	15,00	15,00	14,78	15,15	15,86	13,95	16,0	18,94	13,93	8,89
Al	10,00	5,00	10,00	15,00	12,98	7,12	12,89	17,08	10,8	5,97	11,13	17,22
Ga	15,00	20,00	15,00	10,00	12,08	17,73	11,25	9,01	14,4	15,09	14,94	13,90
Ce	0,15	–	–	–	0,03	–	–	–	–	–	–	–
O	60,00	60,00	60,00	60,00	60,16	60,00	60,00	60,00	58,7	60,00	60,00	60,00

**Пересчитано в атомные проценты с учетом кислорода.*

Для дальнейших расчетов в создании модели дефектообразования использованы результаты, полученные методом РФА, так как этим методом были исследованы кристаллы всех составов, а также удалось оценить концентрацию церия в кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

С помощью полученных методом РФА результатов установлено, что концентрация элементов, входящих в состав выращенных кристаллов, не соответствует ожидаемому составу по шихте:

а) кристалл $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$ (Al:Ga=1:4 по шихте) в соответствии с полученными методом РФА данными на самом деле должен быть записан как $Gd_{3,03}Al_{1,42}Ga_{3,55}O_{12}$;

б) кристалл $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al:Ga=2:3 по шихте) – $Gd_{3,17}Al_{2,58}Ga_{2,25}O_{12}$;

в) кристалл $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al:Ga=3:2 по шихте) – $Gd_{2,79}Al_{3,42}Ga_{1,80}O_{12}$;

г) кристалл $Gd_{2,97}Al_2Ga_3O_{12}:Ce_{0,03}$ (по шихте) – $Gd_{2,95}Al_{2,59}Ga_{2,41}O_{12}:Ce_{0,1}$.

Однако для удобства продолжим в дальнейшем условно обозначать кристаллы по их составам по шихте Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

4.2 Непротиворечивая вероятностная модель дефектообразования в нелегированных кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3)

Для кристаллов со структурой граната на одну элементарную ячейку приходится 160 атомов, из которых 96 являются анионами, формирующими координационные многогранники (додекаэдры, октаэдры и тетраэдры), и 64 – катионами, которые делятся между многогранниками следующим образом: 24 катиона в додекаэдрической, 16 катионов в октаэдрической и 24 катиона в тетраэдрической позициях.

Расположение атомов по определенным позициям, соответствующим координационным многогранникам – додекаэдрам, октаэдрам и тетраэдрам, в решетке нелегированных кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) экспериментально доказано в работах [76, 116, 126,127].

В таблице 29 представлены сведения об ионных радиусах элементов, формирующих структуру гадолиний-алюминий-галлиевого граната, и возможности заполнения ими позиций – координационных многогранников. При этом величина ионного радиуса аниона – кислорода, находящегося в вершинах координационных многогранников, варьируется в зависимости от координационного числа: 1,38 Å (КЧ=4), 1,40 Å (КЧ=6) и 1,42 Å (КЧ=8) [118].

Таблица 29 – Ионные радиусы катионов в зависимости от координационных чисел и занимаемые ими позиции в координационных многогранниках

Тип позиции	**КЧ**	**Предел устойчивости координационных многогранников по отношению R_k/R_a [113]**	**Элемент**	**Ионный радиус катиона R_k, Å [118]**	**Величина R_k/R_a**	**Эксперимен-тальное подтверждение (источник)**
Додекаэдрическая позиция $\{C\}/A^{VIII}$	**8**	0,73–1,00	Gd^{3+}	1,053	0,74	[76, 116, 126, 127]
Октаэдрическая позиция $[A]/B^{VI}$	**6**	0,41–0,73	Al^{3+}	0,535	0,38	[76, 116, 126, 127]
			Ga^{3+}	0,620	0,44	[76, 116, 126, 127]
			Gd^{3+}	0,94	0,67	[116]
Тетраэдрическая позиция $(D)/C^{IV}$	**4**	0,22–0,41	Al^{3+}	0,390	0,28	[76, 116, 126, 127]
			Ga^{3+}	0,470	0,34	[76, 116, 126, 127]

Позицией для расположения иона Gd^{3+} является додекаэдр, это подтверждается и оценкой соотношения R_k/R_a, так как координационный многогранник при вхождении элемента не искажается (таблица 29). Однако, Gd^{3+} может занять и октаэдрическую позицию, не искажая координационный многогранник, замещая другие катионы и образуя антиструктурные дефекты типа Gd_{Al} и Gd_{Ga} [20, 21, 63, 116, 129]. Алюминий и галлий могут размещаться в октаэдрах и тетраэдрах с сохранением координационных многогранников в устойчивом состоянии.

Для подготовки к созданию непротиворечивой вероятностной модели дефектообразования в кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) был проведен элементный анализ. Согласно полученным методами РФА и ЭДС результатам, для каждого выращенного кристалла наблюдался недостаток галлия в составе относительно его концентрации в шихте. Причиной этого может служить типичное для галлийсодержащих оксидных кристаллов улетучивание оксида галлия Ga_2O в процессе роста [31]. Кроме того, согласно [215], в системе, содержащей галлий и кислород, в зависимости от температуры и давления характерно улетучивание кислорода и галлия в виде разных соединений: O_2, Ga_2O, GaO, а также O и Ga (рисунок 72).

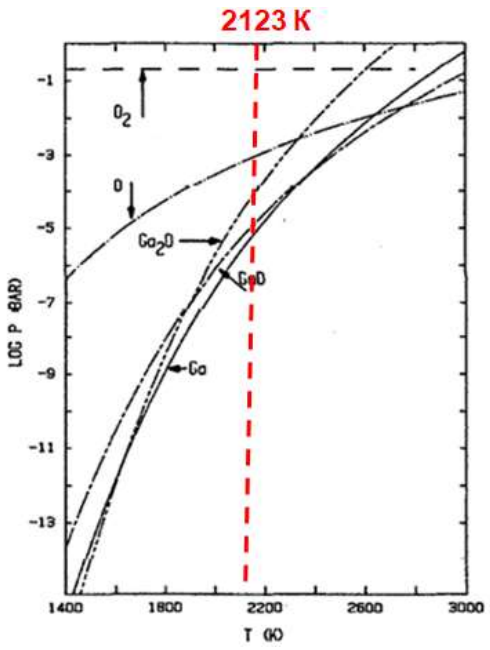


Рисунок 72 – Интенсивность испарения в кислородсодержащей атмосфере компонентов в системе, содержащей ионы галлия и кислорода [215]

Все исследуемые кристаллы выращиваются при температуре $T_{пл}$ = 2123 К. Согласно [215], для такой температуры наиболее вероятными будут являться процессы улетучивания O_2 и Ga_2O, при этом скорость улетучивания кислорода превышает скорость улетучивания Ga_2O. Галлий в виде GaO и Ga с меньшей вероятностью улетучивается в процессе роста, так как скорость улетучивания Ga_2O не менее чем на порядок превышает скорости улетучивания GaO и Ga.

Предположим, что в процессе выращивания улетучивается $n$$Ga_2O$ и $m$$O_2$ (где $m > n$). Это приводит к незаполненности узлов решетки выращенного кристалла, занимаемых этими элементами, то есть к образованию вакансий галлия (V_{Ga}^{---}) и вакансий кислорода (V_O^{++}). В связи с этим для понимания процесса дефектообразования необходимо описать возможные процессы с помощью соответствующих уравнений (23) и (24):

$$mO_2 \uparrow \leftrightarrow 2mV_O^{++} + 4me, \tag{23}$$

$$nGa_2O \uparrow \leftrightarrow 2nV_{Ga}^{---} + nV_O^{++} + 4np. \tag{24}$$

Этот процесс будет проходить для всех исследуемых нелегированных кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$. (x=1÷3) Однако уравнения (23) и (24) будут отличаться для каждого исследуемого состава в зависимости от соотношения галлия к алюминию.

Для формирования ростовых дефектов необходимо использовать элементы из правых частей уравнений (23) и (24): $2m\mathrm{V}_0^{++}$, $4m\mathrm{e}$, $2n\mathrm{V}_{\mathrm{Ga}}^{---}$, $n\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{++}$ и $4n\mathrm{p}$. Эти количественные характеристики должны быть увеличены в три раза для сохранения целочисленности количества дефектов.

Из уравнения (23) вакансии кислорода $6m\mathrm{V}_0^{++}$ и свободные электроны $12m\mathrm{e}$ могут сформировать $\mathrm{F_Ц}$ ($\mathbf{V_O^{++} + 2e}$) (25):

$$\mathbf{6}\boldsymbol{m}\mathbf{V}_{\mathbf{O}}^{++} + \mathbf{12}\boldsymbol{m}\mathbf{e} \leftrightarrow \mathbf{6}\boldsymbol{m}\mathbf{F}_{\mathbf{Ц}}. \qquad (25)$$

Из уравнения (24) вакансии галлия $3n\mathrm{V}_{\mathrm{Ga}}^{---}$ и свободные дырки $9n\mathrm{p}$ могут сформировать $\mathrm{V_Ц}$ ($\mathbf{V_{Ga}^{---} + 3p}$) (26):

$$\boldsymbol{3n}\mathbf{V}_{\mathbf{Ga}}^{---} + \mathbf{9}\boldsymbol{np} \leftrightarrow 3\boldsymbol{n}\mathbf{V}_{\mathbf{Ц}}. \qquad (26)$$

Нескомпенсированными из уравнения (24) остались $3n\mathrm{V}_{\mathrm{Ga}}^{---}$, $3n\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{++}$ и $3n\mathrm{p}$, которые могут сформировать дефекты Шоттки (**S**) ($2\mathrm{V}_{\mathrm{Ga}}^{---} + 3\mathrm{V}_{\mathrm{o}}^{++}$) и $\mathrm{V_Ц}$ ($\mathbf{V_{Ga}^{---} + 3p}$). Данные процессы дефектообразования представлены в (27) и (28) уравнениях, соответственно.

$$2\mathbf{n}\mathbf{V}_{\mathbf{Ga}}^{---} + 3\mathbf{n}\mathbf{V}_{\mathbf{O}}^{++} \leftrightarrow \mathbf{n}\mathbf{S}, \qquad (27)$$

$$\boldsymbol{n}\mathbf{V}_{\mathbf{Ga}}^{---} + 3\boldsymbol{n}\mathbf{p} \leftrightarrow \boldsymbol{n}\mathbf{V}_{\mathbf{Ц}}. \qquad (28)$$

В выращенных кристаллах после улетучивания $\mathrm{O_2}$ и $\mathrm{Ga_2O}$ могут формироваться ростовые дефекты типов $\mathbf{6}\boldsymbol{m}\mathbf{F_Ц}$, $\boldsymbol{n}\mathbf{S}$ и $\mathbf{4}\boldsymbol{n}\mathbf{V_Ц}$. Поскольку $m > n$ дефектов типа $\mathrm{F_Ц}$ должно образовываться больше, чем дефектов S или $\mathrm{V_Ц}$.

Для описания различия уравнений (23) и (24) в зависимости от изоморфного замещения в катионной подрешетке необходимо ввести специальный коэффициент β, на который необходимо умножить все количественные характеристики ростовых дефектов. Специальный коэффициент β представляет собой отношение суммы катионов в элементарной ячейке (64 атома) к реальному количеству катионов, которые вошли в элементарную ячейку.

Для того, чтобы соотнести количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку, с заданным составом кристалла необходимо вычислить формульный коэффициент. Формульный коэффициент равен соотношению количества атомов на ЭЯ к количеству формульных единиц по составу кристалла. Кристалл состава $\mathrm{Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}}$ имеет 20 формульных единиц (3 Gd,

5Al/Ga и 12O). Так как на одну ЭЯ типа гранат приходится 160 атомов, то формульный коэффициент для кристалла $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ равен 8 (160/20=8).

На одну элементарную ячейку приходится 24 ($3 \cdot 8$) катиона Gd^{3+}, а также 40 катионов Al^{3+} и Ga^{3+}, количество которых зависит от соотношения алюминия к галлию в соответствии с химической формулой кристалла $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$. Al^{3+} и Ga^{3+} на одну элементарную ячейку приходится $8x$ и $8\cdot(5-x)$, соответственно.

При введении в шихту оксидов исходных элементов Gd_2O_3, Al_2O_3 и Ga_2O_3 на создание одной элементарной ячейки соответствующей составу $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ потребуется (29)-(31).

$$12Gd_2O_3 \leftrightarrow 24Gd^{+++} + 36O^{--}, \tag{29}$$

$$4xAl_2O_3 \leftrightarrow 8xAl^{+++} + 12xO^{--}, \tag{30}$$

$$4\cdot(5-x)Ga_2O_3 \leftrightarrow 8\cdot(5-x)Ga^{+++} + 12\cdot(5-x)O^{--}. \tag{31}$$

Соединения гадолиния и алюминия с кислородом не образуют летучих соединений. В связи с этим при описании модели считаем, что $24Gd^{+++}$ и $8xAl^{+++}$ вошли в одну элементарную ячейку. Для оценки вхождения галлия в элементарную ячейку необходимо учесть результаты РФА по элементному анализу. Таким образом, Δ_{Ga} определяется по формуле (32) и записывается в виде целочисленного результата.

$$\Delta_{Ga} = \frac{w_{кристалл} \cdot 8 \cdot (5-x)}{w_{шихта}}, \tag{32}$$

где $w_{кристалл}$ – концентрация галлия в выращенном кристалле, полученная с помощью метода РФА (таблицы 28), ат.%;

$w_{шихта}$ – концентрация галлия по шихте (таблицы 28), ат.%.

Поскольку количество катионов с учетом соблюдения электронейтральности соответствует количеству анионов, то специальный коэффициент β может быть определен с учетом количества катионов на элементарную ячейку (33):

$$\beta = \frac{64}{\Delta_{Ga} + 8x + 24}. \tag{33}$$

Таким образом, с помощью специального коэффициента β можно качественно оценить формирование ростовых дефектов структуры в зависимости от соотношения алюминия к

галлию в катионной подрешетке. В таблице 30 представлены значения специальных коэффициентов β для всех исследуемых кристаллов.

Таблица 30 – Специальный коэффициент β для всех нелегированных кристаллов

Кристалл	**Al:Ga=1:4**	**Al:Ga=2:3**	**Al:Ga=3:2**
x*	1	2	3
8·(5-*x*)	32	24	16
$w_{\text{шихта}}$**, ат.%**	20,00	15,00	10,00
$w_{\text{кристалл}}$**, ат.%**	17,73	11,25	9,01
Δ_{Ga}**	27	17	14
β*	1,08	1,12	1,03

* Получено из химической формулы кристалла. ** Рассчитано с использованием уравнения (32). *** Рассчитано с использованием уравнения (33).

Чем ближе β к единице, тем совершеннее структура кристалла и меньше ростовых дефектов.

4.3 Непротиворечивая вероятностная модель дефектообразования в легированных церием кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

Для выращивания кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce в шихту вводят церий в виде CeO_2 со степенью окисления 4+. Для оценки степени окисления в выращенном кристалле был использован метод XANES-спектроскопии, который показал, что степень окисления церия в исследуемых кристаллах составляет 3+.

Размещение основных элементов Ga^{3+}, Gd^{3+} и Al^{3+} в легированном церием кристалле аналогично нелегированным (таблица 31).

При легировании церием по литературным данным он может размещаться в додекаэдрической позиции [16, 128], однако эти данные не подтверждены экспериментально. При этом ни в одной статье не обсуждалось его возможное расположение в иных позициях. Согласно теоретическим данным таблицы 26, Ce^{3+} может занимать октаэдрические позиции: соотношение R_k/R_a = 0,72 и свидетельствует о том, что церий может входить в октаэдр с сохранением устойчивости координационного многогранника. То есть церий в кристалле может быть размещен в 2 позициях.

Таблица 31 – Ионные радиусы катионов в зависимости от координационных чисел и занимаемые ими позиции в координационных многогранниках

Тип позиции	**КЧ**	**Предел устойчивости координационных многогранников по отношению R_k/R_a [113]**	**Элемент**	**Ионный радиус катиона R_k, Å [118]**	**Величина R_k/R_a**	**Эксперимен-тальное подтверждение (источник)**
Додекаэдрическая позиция {C}/A^{VIII}	**8**	0,73–1,00	Gd^{3+}	1,053	0,74	[76, 116, 126, 127]
			Ce^{3+}	**1,143**	**0,80**	**–***
Октаэдрическая позиция [A]/B^{VI}	**6**	0,41–0,73	Al^{3+}	0,535	0,38	[76, 116, 126, 127]
			Ga^{3+}	0,620	0,44	[76, 116, 126, 127]
			Gd^{3+}	0,94	0,67	[116]
			Ce^{3+}	**1,010**	**0,72**	**–***
Тетраэдрическая позиция (D)/C^{IV}	**4**	0,22–0,41	Al^{3+}	0,390	0,28	[76, 116, 126, 127]
			Ga^{3+}	0,470	0,34	[76, 116, 126, 127]

***** Экспериментальное подтверждение не найдено.

Для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ методами РФА и РФЭС наблюдался недостаток галлия в выращенных кристаллах и, по аналогии с $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и иными галлийсодержащими оксидными гранатами [31], характерен процесс улетучивания кислорода и галлия в виде Ga_2O. По аналогии с нелегированными кристаллами в $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ образуются ростовые дефекты трех типов **S**, $\mathbf{F_Ц}$ и $\mathbf{V_Ц}$.

Отличительной особенностью $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ является желтая окраска кристалла, что свидетельствует об образовании структурных дефектов в виде центров окраски. В дефектообразовании введение в матрицу церия может породить дополнительные дефекты. Ce^{3+}, согласно таблице 31, может занимать октаэдрическую позицию, вытесняя галлий из узла решетки и порождая новые дефекты.

Для выращивания кристалла в шихту вводят церий в виде CeO_2 со степенью окисления (4+). А в выращенном кристалле церий находится степени окисления (3+). Таким образом, в уравнениях дефектообразования необходимо учесть перезарядку вводимого в шихту иона церия (34) и (35).

$$2CeO_2 \leftrightarrow 2Ce^{++++} + 4O^{--}, \quad (34)$$

$$2Ce^{++++} + 2e \leftrightarrow 2Ce^{+++}. \quad (35)$$

Для перезарядки церия необходимы свободные электроны, которые можно получить из реакции (36), поскольку в соответствии с данными [215] испарение кислорода велико.

$$6O_O^{--} \leftrightarrow 3O_2 \uparrow +6V_O^{++} +12e. \quad (36)$$

Перезаряженный церий в виде Ce^{3+} может вытеснить ион галлия Ga^{3+} с его позиции и освобожденный галлий может захватить электроны, перезаряжаясь до Ga^{+} (37), а затем с кислородом образует летучий Ga_2O (38).

$$2Ga^{+++} + 4e \leftrightarrow 2Ga^{+}, \quad (37)$$

$$2\mathrm{Ga}^{+} + O^{--} \leftrightarrow \mathrm{Ga}_2O \uparrow . \quad (38)$$

Нескомпенсированными из уравнений (34) и (36) остались $6V_O^{++}$, $3O^{--}$ и 6e: 2e учтены в уравнении (35), 4e – в уравнении (37) и $1O^{--}$ – в уравнении (38). Свободный кислород занимает кислородную вакансию, что описывается уравнением (39).

$$3V_O^{++} + 3O^{--} \leftrightarrow 3O_O^{--}. \quad (39)$$

Оставшиеся нескомпенсированные вакансии кислорода и электроны могут сформировать $\mathbf{F_Ц}$ (V_o^{++} + 2e) (40).

$$\mathbf{3V_O^{++} + 6e \leftrightarrow 3F_Ц}. \quad (40)$$

Таким образом, установлено, что в кристалле $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ (легированном церием) могут возникать дополнительные $\mathbf{F_Ц}$ за счет введения двуокиси церия.

$F_Ц$ могут создавать дополнительные полосы поглощения на спектральных зависимостях поглощения и пропускания. В работах [153, 154] авторы, исследуя кристаллы YAG:Ce, предполагают, что полосы поглощения при 340 нм и 450 нм, которые приписывают межконфигурационным переходам в церии 4f-5d, имеют двойную природу. Предположительно, полосы поглощения соотносятся с структурными дефектами в кристалле, в частности сложными комплексами $F_Ц$.

Данное предположение основано на том, что межконфигурационные переходы в церии должны давать узкие полосы, а в кристаллах с церием возникают полосы поглощения достаточно интенсивные и широкие.

В работе исследуются кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$, для которых на спектральных зависимостях показателей поглощения также наблюдаются широкие полосы с максимумами на

340 нм и 440 нм (рисунок 46 в Главе 3). Ширина полосы поглощения с максимумом на 440 нм на полуширине на полувысоте составляет 50 нм. Это свидетельствует о том, что данная полоса не может быть связана только с межконфигурационными переходами 4f–5d в Ce^{3+}, что утверждается в работах [16, 23, 76, 163, 165]. Эта полоса поглощения имеет двойственную природу и может быть связана с дефектами в кристаллической решетке.

Так как полоса поглощения с максимумом $\lambda_{max} \sim 440$ нм связана с введением церия в кристалл и представляет собой огибающую нескольких пиков поглощения (рисунок 46 в Главе 3). По всей видимости, пики поглощения представляют собой разные типы $F_Ц$, в том числе сложные комплексы $F_Ц$.

4.4 Заключение по Главе 4

1) Предложены непротиворечивые вероятностные модели дефектообразования во всех исследованных кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. Уточнена природа ростовых дефектов во всех исследуемых кристаллах. В процессе выращивания во всех кристаллах образуются дефекты Шоттки, F-центров ($F_Ц$) и V-центров ($V_Ц$). Преобладающими дефектами в кристаллах являются $F_Ц$.

2) В легированных церием кристаллах за счет вытеснения галлия в октаэдрической позиции образуются дополнительные $F_Ц$, в том числе сложных комплексов $F_Ц$, которые оказывают влияние на возникновение центров окраски и образование интенсивной широкой полосы поглощения с максимумом $\lambda_{max} \sim 440$ нм наряду с межконфигурационными переходами 4f – 5d в Ce^{3+}.

3) Изоморфное замещение в катионной подрешетке приводит к изменению структурных параметров, таких как плотность ρ и параметр решетки a: при увеличении концентрации галлия в составе оба параметра увеличиваются. При легировании церием плотность ρ кристалла возрастает, в то время как параметр решетки a уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Впервые проведены комплексные исследования влияния изоморфного замещения в катионной подрешетке кристаллов $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) на оптические параметры: на спектральные зависимости показателей поглощения и ослабления, дисперсионные зависимости коэффициентов преломления. Показано, что:

– спектральные зависимости коэффициентов пропускания и показателей поглощения кристаллов Al:Ga=1:4, Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 представляют собой немонотонные зависимости с характерными гадолиниевыми полосами поглощения, интенсивность поглощения выше у кристаллов Al:Ga=1:4;

– увеличение концентрации галлия в катионной подрешетке приводит к увеличению коэффициентов преломления N.

2) Методом XANES-спектроскопии с применением эталонных образцов убедительно определена степень окисления церия в выращенных кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce, которая составляет 3+. Показано, что степень окисления церия в этих кристаллах даже после высокотемпературных изотермических отжигов на воздухе и в вакууме остается постоянной.

3) Легирование церием кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ оказывает сильное влияние на оптические параметры. Показано, что при легировании церием:

– $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce окрашивается в лимонно-желтый цвет, что свидетельствует о возникновении центров окраски в кристалле;

– на спектральных зависимостях показателей поглощения, помимо характерных гадолиниевых полос, наблюдаются две интенсивные широкие полосы с λ_{max} ~ 340 нм и ~ 440 нм;

– наблюдается увеличение коэффициентов преломления N в коротковолновой области до 380 нм.

4) Впервые установлено влияние высокотемпературных отжигов на воздухе 8 часов при температуре 1173 К и 10 часов при 1523 К) и в вакууме (30 минут при температуре 1273 К) на оптические свойства кристаллов:

– для всех кристаллов отжиги в указанных условиях не приводят к изменению окраски;

– отжиг на воздухе при 1173 К приводит к увеличению коэффициентов преломления N кристаллов Al:Ga=2:3 и Al:Ga=3:2 в диапазоне длин волн 300-650 нм, для $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ – увеличению N в диапазоне длин волн до 500 нм и Al:Ga=3:2 и уменьшению – для Al:Ga=1:4.

5) Впервые разработаны непротиворечивые вероятностные модели дефектообразования во всех исследованных кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x=1÷3) и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.

– Впервые показано, что во всех исследуемых кристаллах в процессе выращивания образуются ростовые дефекты Шоттки, $F_Ц$ и $V_Ц$. Преобладающими дефектами в кристаллах являются $F_Ц$.

– Впервые показано, что в легированных церием кристаллах за счет вытеснения галлия в октаэдрической позиции образуются дополнительные $F_Ц$ в виде сложных комплексов $F_Ц$, которые оказывают влияние на возникновение центров окраски.

6) В результате разработанной модели в кристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ впервые показано, что широкая полоса поглощения с максимумом λ_{max} ~ 440 нм имеет двойную природу, которая связана с легированием Ce^{3+}:

– образованием дополнительных структурных ростовых дефектов типа $F_Ц$ и их комплексов;

– межконфигурационными переходами 4f – 5d.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю Козловой Нине Семеновне за актуальную тему исследований, всестороннюю помощь и поддержку. За предоставленные для исследований кристаллы, сотрудничество и консультации выражает благодарность Бузанову Олегу Алексеевичу (АО «Фомос-Материалы»). Автор благодарен всем работникам МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе», кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков (кафедры МПиД) и ЦКП «Материаловедения и металлургия» за помощь в организации эксперимента, полезные советы и замечания, в особенности: Забелиной Е.В., Быкову А.С., Скрылевой Е.А., Сенатулину Б.Р.; а также сотрудникам станции «Ленгмюр» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований: (Таргонскому А.В. и Рогачеву А.В.) и НИИЯФ им. Скобельцина МГУ им. Ломоносова (Спасскому Д.А.).

Работа выполнялась на базе НИТУ «МИСиС» в рамках следующих поддержанных проектов:

– грант РФФИ Аспиранты № 19-32-90211 на тему «Оптические и сцинтилляционные свойства кристаллов группы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$» (2019-2022 гг.);

– государственное задание проект FSME-2020-0031 (0718-2020-0031) «Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: получение и свойства» (2020-2023 гг.);

– грант РФФИ № 20-02-00688 «Зонная инженерия новых функциональных материалов на основе смешанных кристаллов гранатов $Gd_3(Ga,Sc,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$» (2020-2023 гг.);

– грант К3 НИТУ «МИСиС» № К3-2018-030 «Зонная инженерия новых функциональных материалов на основе смешанных кристаллов гранатов $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce^{3+}$» (2018-2019 гг.).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2016. – Vol. 809. – P. 130 – 139.

2 Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $RE_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ (RE= Gd, Y, Lu) garnet compounds // Journal of Luminescence. – 2013. – Vol. 134. – P. 310–318.

3 Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ multicomponent garnet compounds / K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori and A. Yoshikawa // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. – N. 50. – P. 505104.

4 Radiation imaging using a compact Compton camera mounted on a crawler robot inside reactor buildings of Fukushima Daiichi Nuclear Power Station / Y. Sato, Y. Terasaka, W. Utsugi, H. Kikuchi, H. Kiyooka, T. Torii // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2018. – Vol. 55. – N. 9. – P. 965 – 970.

5 Nanoengineered $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ Scintillation Materials with Disordered Garnet Structure for Novel Detectors of Ionizing Radiation / M. Korzhik, V. Alenkov, O. Buzanov, A. Fedorov, G. Dosovitskiy, L. Grigorjeva, V. Mechinsky, P. Sokolov, Ya. Tratsiak, A. Zolotarjovs, V. Dormenev, A. Dosovitskiy, D. Agrawal, T. Anniyev, M. Vasilyev, V. Khabashesku // Crystal Research and Technology. – 2019. – Vol. 54. – N. 4. – P. 1800172.

6 Irradiation studies of a multi-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator / V. Alenkov, O. Buzanov, G. Dosovitskiy, V. Egorychev, A. Fedorov, A. Golutvin, Yu. Guz, R. Jacobsson, M. Korjik, D. Kozlov, V. Mechinsky, A. Schopper, A. Semennikov, P. Shatalov, E. Shmanin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2019. – Vol. 916. – P. 226 – 229.

7 Martinazzoli L. Crystal fibers for the LHCb calorimeter upgrade // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2020. – Vol. 67. – N. 6. – P. 1003 – 1008.

8 A summary on an investigation of GAGG: Ce afterglow emission in the context of future space applications within the HERMES nanosatellite mission / G. Dilillo, R. Campana, N. Zampa, F. Fuschino, G. Pauletta, I. Rashevskaya, F. Ambrosino, M. Baruzzo, D. Cauz, D. Cirrincione, M. Citossi, G.D. Casa, B.D. Ruzza, G. Galgóczi, C. Labanti, Yu. Evangelista, J. Ripa, A. Vacchi, F. Tommasino, E. Verroi, F. Fiore // International Society for Optics and Photonics. – 2020. – Vol. 11444. – P. 1144493.

9 Lecoq P., Annenkov A., Gektin A. Inorganic scintillators for detector systems. Physical principles and crystal engineering. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. – 262 p.

10 Шендрик Р.Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Введение в физику сцинтилляторов: учебное пособие. – Иркутск: изд-во Иркут. Гос. Ун-та, 2013. – 110 с.

11 Ogiegło J.M. Luminescence and energy transfer in garnet scintillators: PhD Thesis. – Utrecht, 2012. – 118 p.

12 Ляпидевский, В.К. Сцинтилляционный метод детектирования излучений. – М.: изд-во МИФИ, 1981. – 88 с.

13 ГОСТ 17038.0-79 Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные. Общие положения по методам измерений сцинтилляционных параметров.– Введ. 01.01.1980. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 8 с.

14 Phosphorescence of Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals studied using luminescence spectroscopy / M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – N. 8. – P. 083517.

15 2inch diameter single crystal growth and scintillation properties of Ce:$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ / K. Kamada, T. Yanagida, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Usuki, M. Nikl, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa // Journal of Crystal Growth. – 2012. – Vol. 352. – N. 1. – P. 88 – 90.

16 Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillator / M. Tyagi, F. Meng, M. Koschan, S.B. Donnald, H. Rothfuss, C.L. Melcher // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – Vol. 46. – N. 47. – P. 475302.

17 Kimura H., Miyazaki A. Lattice parameter dependence of refractive index and dielectric constant of Czochralski grown rare-earth garnet single crystals in solid solution //Japanese journal of applied physics. – 2002. – Vol. 41. – N. 8R. – P. 5334.

18 Systematic hardness measurements on some rare earth garnet crystal / D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, K.K. Rao, S.B. Laxman // Bulletin of Materials Science. – 2001. – Vol. 24. – N. 5. – P. 469 – 473.

19 Growth and scintillation properties of 3 in. diameter Ce doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ scintillation single crystal / K. Kamada, Y. Shoji, V.V. Kochurikhin, S. Okumura, S. Yamamoto, A. Nagura, J.Y. Yeom, S. Kurosawa, Y. Yokota, Y. Ohashi, M. Nikl, A. Yoshikawa // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Vol. 452. – P. 81 – 84.

20 Effect of Mg^{2+} ions co-doping on luminescence and defects formation processes in $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$:Ce single crystals / V. Babin, P. Bohacek, L. Grigorjeva, M. Kučera, M. Nikl, S. Zazubovich, A. Zolotarjovs // Optical Materials. – 2017. – Vol. 66. – P. 48 – 58.

21 Visualizing cation vacancies in Ce:$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillators by gamma-ray-induced positron annihilation lifetime spectroscopy / K. Fujimori, M. Kitaura, Y. Taira, M. Fujimoto, H. Zen, S. Watanabe, K.Kamada, Y. Okano, M. Katoh, M. Hosaka, J. Yamazaki, T. Hirade, Y. Kobayashi, A. Ohnishi // Applied Physics Express. – 2020. – Vol. 13. – N. 8. – P. 085505.

22 Meng F. Development and Improvement of Cerium Activated Gadolinium Gallium Aluminum Garnets Scintillators for Radiation Detectors by Codoping: PhD diss. – Knoxville, 2015. – 159 p.

23 Defects creation in the undoped $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ single crystals and Ce^{3+}-doped $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ single crystals and epitaxial films under irradiation in the Gd^{3+}-related absorption bands / P. Bohacek, A. Krasnikov, M. Kučera, M. Nikl, S. Zazubovich // Optical Materials. – 2019. – Vol. 88. – P. 601 – 605.

24 Crystal growth and characterization of Ce:$Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ single crystal using floating zone method in different O_2 partial pressure / A. Yoshikawa, Y. Fujimoto, A. Yamaji et al. // Optical Materials. – 2013. – Vol. 35. – № 11. – P. 1882 – 1886.

25 Точечные дефекты в гадолиний-галлиевом гранате / Г.М. Кузьмичева, С.Н. Козликин, Е.В. Жариков, С.П. Калитин, В.В. Осико // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 9. – С. 2200 – 2204.

26 Конкуренция катионов в октаэдрических положениях галлиевых гранатов / Е.В. Жариков, В.В. Лаптев, А.А. Майер, В.В. Осико // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. – № 6. – С. 984 – 991.

27 Investigation of intrinsic and extrinsic defects in solid solution $Gd_3(Al, Ga)_5O_{12}$ crystals grown by the Czochralski method / J. Komar, P. Solarz, A. Jeżowski, M. Głowacki, M. Berkowski, W. Ryba-Romanowski. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 688. – P. 96 – 103.

28 Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах / А. О. Матковский, Д. Ю. Сугак, У. А. Улманис, В. Г. Савицкий. – Пос. Саласпилс (ЛатвССР): ЛАФИ, 1987. – 42 с.

29 Воробьев Ю.П., Гончаров И.П., Гончаров О.И. Дефекты лазерных кристаллов реждкоземельных алюмо- и галлогранатов // Неорганические Материалы. – 1994. – Т. 30. – С. 1576 – 1583.

30 Crystal composition and afterglow in mixed silicates: the role of melting temperature/ O. Sidletskiy, A. Vedda, M. Fasoli, S. Neicheva, A. Gektin // Physical Review Applied. – 2015. – Vol. 4. – N. 2. – P. 024009.

31 Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие. – М.: «МИСиС», 2007. – 432 с.

32 Dorenbos P. Directions in scintillation materials research // Radiation Detectors for Medical Applications. – Springer, Dordrecht, 2006. – P. 191 – 207.

33 Scintillation Properties [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: http://scintillator.lbl.gov/ (дата обращения: 06.01.2022).

34 Wilkinson III F. Methodology for packaging reliable scintillation detectors //Penetrating Radiation Systems and Applications VIII. – International Society for Optics and Photonics, 2007. – Vol. 6707. – P. 670702.

35 Scintillation properties of YAP:Ce / S. Baccaro, K. Blaŝek, F. de Notaristefani, P. Maly, J.A. Mares, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1995. – Vol. 361. – N. 1-2. – P. 209 – 215.

36 Research and development of Ce-doped GSO scintillation crystals / M. Ishii, M. Kobayashi, H. Ishibashi, S. Akiyama, C.L. Melcher // Gamma-Ray Detector Physics and Applications. – International Society for Optics and Photonics, 1994. – Vol. 2305. – P. 68 – 79.

37 Mohammadi H., Abdi M. R., Habibi M. H. Synthesis and scintillation properties of cerium-doped Gd_2SiO_5 nanopowders under alpha radiation and the importance of selecting the appropriate calcination temperature // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 219. – P. 116849.

38 Current and future use of LSO: Ce scintillators in PET / C.L. Melcher, L.A. Eriksson, M. Aykac, F. Bauer, C. Williams, M. Loope, M. Schmand // Radiation Detectors for Medical Applications. – Springer, Dordrecht, 2006. – P. 243 – 257.

39 Сцинтилляционные материалы для ядерной медицины / М.В. Коржик, А.С. Лобко, О.В. Мисевич, А.А. Федоров // Сборник Фундаментальные и прикладные физические исследования. 1986-2001 гг. – Минск: БГУ, 2001. – С. 432 – 441.

40 Матричный детектор для позитронной эмиссионной томографии / М.В. Коржик, А.С. Лобко, О.В. Мисевич, А.А. Федоров // Сборник Фундаментальные и прикладные физические исследования. 1986-2001 гг. – Минск: БГУ, 2001. – С. 442 – 453.

41 Performance of thin long scintillator strips of GSO:Ce, LGSO:Ce and LuAG:Pr for low energy γ-rays / M.Kobayashi, S. Aogaki, F. Takeutchi, Y. Tamagawa, Y. Usuki // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2012. – Vol. 693. – P. 226–235.

42 Lempicki A., Wojtowicz A. J. Fundamental limitations of scintillators // Journal of luminescence. – 1994. – Vol. 60. – P. 942 – 947.

43 Absolute light output of scintillators / M. Moszynski, M. Kapusta, M. Mayhugh, D. Wolski,S.O. Flyckt // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1997. – Vol. 44. – N. 3. – P. 1052 – 1061.

44 Structure and optical properties of Lu_2SiO_5:Ce phosphor thin films / J.-K. Lee, R.E. Muenchausen, J-S. Lee, Q.X. Jia, M. Nastasi, J. A. Valdez, B.L. Bennett, D.W. Cooke // Applied physics letters. – 2006. – Vol. 89. – N. 10. – P. 101905.

45 Parametric study on the production of the GAGG:Ce and LSO:Ce multicomponent oxide scintillator materials through use of a planetary ball mill / K.A. McDonald, M.R. McDonald, M.N. Bailey, G.K. Schweitzer // Dalton Transactions. – 2018. – Vol. 47. – № 37. – P. 13190 – 13203.

46 Physical and Scintillation Properties Furukawa Co [Электронный ресурс]. – 2014. – URL: http://furukawa-denshi.co.jp/cgi-bin/pdfdata/20140428162950.pdf (дата обращения: 06.01.2022).

47 McGregor D.S. Materials for gamma-ray spectrometers: Inorganic scintillators // Annual Review of Materials Research. – 2018. – Vol. 48. – P. 245 – 277.

48 Structural, mechanical and light yield characterisation of heat treated LYSO: Ce single crystals for medical imaging applications / P. Mengucci, G.André, E.Auffray, G. Barucca, C. Cecchi, R. Chipaux, A. Cousson, F. Davì, N. Di Vara, D. Rinaldi, E. Santecchia // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2015. – Vol. 785. – P. 110 – 116.

49 Scintillation response of Ce-doped or intrinsic scintillating crystals in the range up to 1 MeV / J.A. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl, N. Solovieva, C. D'Ambrosio, K. Blazek, P. Maly, K. Nejezchleb and F. de Notaristefani // Radiation Measurements. – 2004. – Vol. 38. – P. 353 – 357.

50 $LuAlO_3$:Ce and Other Aluminate Scintillators / A. Lempicki, M.H. Randles, D. Wisniewski, M. Balcerzyk, C. Brecher, A.J. Wojtowicz // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1995. – Vol. 42. – P. 280 – 284.

51 Lee C., Kim H.R. Conceptual development of sensing module applied to autonomous radiation monitoring system for marine environment // IEEE Sensors Journal. – 2019. – Vol. 19. – N. 19. – P. 8920 – 8928.

52 Luminescence and scintillation properties of Ce-doped YAP and LuYAP crystals / A. Phunpueok, W. Chewpraditkul, P. Limsuwan, C. Wanarak // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 199. – P. 1789 – 1795.

53 Energy levels of the Ce activator relative to the YAP (Ce) scintillator host / S-W. Yu, M.H. Carpenter, F. Ponce, S. Friedrich, J-S. Lee, P. Olalde-Velasco, W.L. Yang, D. Åberg // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Vol. 27. – N. 18. – P. 185501.

54 Development of new mixed $Lu_x(RE^{3+})_{1-x}AP$: Ce scintillators ($RE^{3+}=Y^{3+}$ or Gd^{3+}): comparison with other Ce-doped or intrinsic scintillating crystals / J. Chval, D. Clément, J. Giba, J. Hybler, J.-F. Loude, J.A. Mares, E. Mihokova, C. Morel, K. Nejezchleb, M. Nikl, A. Vedda, H. Zaidi

// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. – Vol. 443. – N. 2-3. – P. 331 – 341.

55 Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D Trends in Inorganic Single Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection // Advanced Optical Materials. – 2015. – Vol. 3. – N 4. – P. 463 – 481.

56 $LuAlO_3$:Ce-a high density, high speed scintillator for gamma detection / W.W. Moses; S.E. Derenzo; A. Fyodorov; M. Korzhik; A. Gektin; B. Minkov; V. Aslanov // IEEE transactions on nuclear science. – 1995. – Vol. 42. – N. 4. – P. 275 – 279.

57 Xu L.L., Sun C.T., Xue D.F. Recent advances in rare earth scintillation crystals //Scientia Sinica Technologica. – 2016. – Vol. 46. – N. 7. – P. 657 – 673.

58 Band Gap Engineering and Trap Depths of Intrinsic Point Defects in $RAlO_3$ (R= Y, La, Gd, Yb, Lu) Perovskites / Y. Zhydachevskyy, Y. Hizhnyi, S.G. Nedilko, I. Kudryavtseva, V. Pankratov, V. Stasiv, L. Vasylechko, D. Sugak, A. Lushchik, M. Berkowski, A. Suchocki, N. Klyui // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – N. 48. – P. 26698 – 26710.

59 Li M., Liu F., Ouyang X. First principles study electronic and optical properties of $LaBr_3$ and $LaBr_3$:Ce crystal // AOPC 2019: Advanced Laser Materials and Laser Technology. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – Vol. 11333. – P. 113330H.

60 Comparative studies of $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce and $Y_3Al_5O_{12}$:Ce scintillators for gamma-ray detection / W. Chewpraditkul, L. Swiderski, M. Moszynski, T. Szczesniak, A. Syntfeld-Kazuch, C. Wanarak, P. Limsuwan // physica status solidi (a). – 2009. – Vol. 206. – N. 11. – P. 2599 – 2605.

61 Color tuning of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. Kottaisamy, P. Thiyagarajan, J. Mishra, M.S. Ramachandra Rao // Materials Research Bulletin. – 2008. – Vol. 43. – №. 7. – P. 1657 – 1663.

62 Širmane L. Vacuum ultraViolet excitation spectroscopy of nanostructured complex oxide phosphors: Doctoral Degree in Physics Subfield of Solid State Physics – Riga, 2017. – 68 p.

63 Ханин В.М. Сцинтилляционные процессы в активированных церием керамиках со структурой граната: дис. канд. физ.-мат. наук. – Спб., 2017. – 173 с.

64 Scintillation properties of $Gd_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}$:Ce (x= 2.3, 2.6, 3.0) single crystals / W. Chewpraditkulm, N. Pattanaboonmee, O. Sakthong, W. Chewpraditkul, T. Szczesniak, M. Moszynski, K. Kamada, S. Kurosaw, A.Yoshikawa, M. Nikl // Optical Materials. – 2018. – Vol. 81. – P. 23 – 29.

65 Cz grown 2-in. size Ce:$Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ single crystal; relationship between Al, Ga site occupancy and scintillation properties / K. Kamada, S. Kurosawa, P. Prusa, M. Nikl, V.V. Kochurikhin, T/ Endo. K. Tsutumi, H. Sato, Y. Yokota, K. Sugiyama, A. Yoshikawa // Optical Materials. – 2014. – Vol. 36. – N. 12. – P. 1942 – 1945.

66 Timing characteristics of the scintillation response of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce and $Gd_3Al_{2.6}Ga_{2.4}O_{12}$:Ce single crystal scintillators / O. Sakthong, W. Chewpraditkul, K. Kamada, A. Yoshikawa, T. Szczesniak, M. Grodzicka, P. Sibczynski, M. Moszynski // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 87. – P. 24 – 28.

67 Characterization of new GAGG:Ce scintillators with different Al-to-Ga ratio / P. Sibczynski, J. Iwanowska, M. Moszynski, L. Swiderski; M. Szawłowski; K. Kamada; A. Yoshikawa; H. Sato // Seoul: IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). – 2013. – P. 1 – 4.

68 Effect of Mg co-doping on scintillation properties of Ce:$Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ single crystals with various Ga/Al ratios / M. Yoshino, K. Kamada, Y. Shoji A.Yamaji, S. Kurosawa, Y. Yokota, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, V.I.Chani // Journal of Crystal Growth. – 2017. – Vol. 468. – P. 420 – 423.

69 Scintillation properties of the $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce crystal / H.L. Kim, H.J. Kim, E.J. Jang, W.G. Lee, M.K. Ki, H.D. Kim, G.S. Jun, V. Kochurikhin // Journal of Ceramic Processing Research. – 2015. – Vol. 16. – № 1. – P. 124 – 128.

70 Гадолиний-алюминий-галлиевый гранат, активированный ионами церия (GAGG(Ce)) // АО «ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ» [Электронный ресурс]. – URL: https://newpiezo.com/knowledge_base/crystals/gagg-ce/ (дата обращения: 25.07.2021).

71 Studies of light yield as a function of temperature and low temperature thermoluminescence of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce scintillator crystals / W. Drozdowski, K. Brylew, M.E. Witkowski, A.J. Wojtowicz, P. Solarz, K. Kamada, A. Yoshikawa // Optical Materials. – 2014. – Vol. 36. – № 10. – P. 1665 – 1669.

72 Зверев Г.М., Голяев Ю.Д. Лазеры на кристаллах и их применение. – М.: Радио и связь, 1994. – 310 с.

73 Yanagida T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors // Proceedings of the Japan Academy, Series B. – 2018. – Vol. 94. – N. 2. – P. 75 – 97.

74 Patent No. 1999033934 A1 WO Phosphors, and radiation detectors and x-ray ct unit made by using the same / H. Yamada, M. Sato, I. Miura, M. Doi, T. Kobiki; Current Assignee: Worldwide applications. – Priority to JP35507397 from 24.12.1997, publication of 08.07.1999.

75 Patent No. 7076020 B2 US Oxide phosphor and radiation detector using it, and X-ray CT device/ T. Kanai, M. Sato, I. Miura, H. Yamada; Current Assignee: Fujifilm Healthcare Corp. – Priority to JP2000389343A from 21.12.2000, publication of 11.07.2006.

76 Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a Nonstoichiometric $Gd_{3+\delta}(Al,Ga)_{5-\delta}O_{12}$:Ce Garnet Scintillator // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – N. 2. – P. 456 – 462.

77 2-inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce:$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ / K. Kamada, T. Yanagida, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Usuki, M.Nikl, Y. Fujimoto, A.Yoshikawa // Valencia: IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). – 2011. – P. 1927 – 1929.

78 Development of a prototype detector using APD-arrays coupled with pixelized Ce: GAGG scintillator for high resolution radiation imaging / K. Kamada, K. Shimazoe, S. Ito, M. Yoshino, T. Endo, K. Tsutsumi, J. Kataoka, S. Kurosawa, Y. Yokota, H. Takahashi, A. Yoshikawa // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2014. – Vol. 61. – N. 1. – P. 348 – 352.

79 Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications / B. Seitz, A.G. Stewart, K. O'Neill, L. Wall; C. Jackson // Seoul: IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). – 2013. – P. 1 – 4.

80 Nakanishi K., Yamamoto S., Kataoka J. Performance comparison of finely pixelated LYSO- and GAGG-based Si-PM gamma cameras for high resolution SPECT // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2017. – Vol. 872. – P. 107 – 111.

81 First performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers / J.Y. Yeom, S. Yamamoto, S.E. Derenzo, V.Ch. Spanoudaki, K. Kamada, T. Endo, C.S. Levin // San Francisco: IEEE transactions on nuclear science. – 2013. – Vol. 60. – N. 2. – P. 988 – 992.

82 Positron emission tomography // D.L. Bailey, M.N. Maisey, D.W. Townsend, P.E. Valk. – London: Springer, 2005. – Vol. 2. – 382 p.

83 Single crystal and optical ceramic multicomponent garnet scintillators: A comparative study / Y. Wu, Z. Luo, H. Jiang, F. Meng, M. Koschan, C.L. Melcher // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2015. – Vol. 780. – P. 45 – 50.

84 Role of Ce^{4+} in the scintillation mechanism of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce / Y. Wu, F. Meng, Q. Li, M. Koschan, C.L. Melcher // Physical Review Applied. – 2014. – Vol. 2. – N. 4. – P. 044009.

85 2inch size Czochralski growth and scintillation properties of Li^+ co-doped Ce:$Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ / K. Kamada, Y. Shoji, V.V. Kochurikhin, M. Yoshino, S. Okumura, S. Yamamoto, J.Y. Yeom, S. Kurosawa, Y. Yokota, Y. Ohashi, M. Nikl, M. Yoshino, A. Yoshikawa // Optical Materials. – 2017. – Vol. 65. – P. 52 – 55.

86 First demonstration of multi-color 3-D in vivo imaging using ultra-compact Compton camera / A. Kishimoto, J. Kataoka, T. Taya, L. Tagawa, S. Mochizuki, S. Ohsuka, Y. Nagao, K.

Kurita, M. Yamaguchi, N. Kawachi, K. Matsunaga, H. Ikeda, E. Shimosegawa, J. Hatazawa // Scientific reports. – 2017. – Vol. 7. – N. 1. – P. 1 – 7.

87 Development of Neutron Detector Based on $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce Single Crystals / M. Tyagi, P.S. Sarkar, A.K. Singh, Kalyani, T. Patel, S. Bishnoi, N.K. Ray, D.G. Desai, S.C. Gadkari // Piscataway: IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2019. – Vol. 66. – N. 4. – P. 724 – 728.

88 Warm White Light with a High Color-Rendering Index from a Single $Gd_3Al_4GaO_{12}:Ce^{3+}$ Transparent Ceramic for High-Power LEDs and LDs / S. Liu, P. Sun, Y. Liu T. Zhou, S. Li, R-J. Xie, X. Xu, R. Dong, J. Jiang, H. Jiang // ACS applied materials & interfaces. – 2018. – Vol. 11. – N. 2. – P. 2130 – 2139.

89 Alpha–gamma pulse-shape discrimination in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (GAGG):Ce^{3+} crystal scintillator using shape indicator / Y. Tamagawa, Y. Inukai, I. Ogawa, M. Kobayashi // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2015. – Vol. 795. – P. 192 – 195.

90 Performance comparison of scintillators for alpha particle detectors / Y. Morishita, S. Yamamoto, K. Izaki, J.H. Kaneko, K. Toui, Y. Tsubota, M. Higuchi // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2014. – Vol. 764. – P. 383 – 386.

91 Significantly different pulse shapes for γ-and α-rays in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ scintillating crystals / M. Kobayashi, Y. Tamagawa, S. Tomita, A. Yamamoto, I. Ogawa, Y. Usuki // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2012. – Vol. 694. – P. 91 – 94.

92 Yamamoto S., Ogata Y. A compact and high efficiency GAGG well counter for radiocesium concentration measurements // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2014. – Vol. 753. – P. 19 – 23.

93 Imaging of radiocesium uptake dynamics in a plant body by using a newly developed high-resolution gamma camera / N. Kawachi, Y.G. Yin, N. Suzui, S. Ishii, T. Yoshihara. H. Watabe, S. Yamamoto, S. Fujimaki // Journal of environmental radioactivity. – 2016. – Vol. 151. – P. 461 – 467.

94 Lee C., Kim H.R. Optimizing UAV-based radiation sensor systems for aerial surveys // Journal of environmental radioactivity. – 2019. – Vol. 204. – P. 76 – 85.

95 Design of the GAGG scintillator for High Active Liquid Waste / M. Sekine, T Matsuki, S Suzuki, T. Yasuda, K. Tsutagi, H. Nakamura, H. Tomikawa // Radiation Measurements. – 2019. – Vol. 124. – P. 74 – 78.

96 Investigation of $CaMoO_4$ single crystals with low residual absorption / N.S. Kozlova, O.A. Buzanov, M.B. Bykova, E.V. Zabelina, V.N. Kornoukhov, A.P. Kozlova, A.G. Chernykh // Modern Electronic Materials. – 2016. – Vol. 2. – N. 2. – P. 41 – 44.

97 Fuler P., Bruce J.A. Oxygen coordinates in the compounds with garnet structure // Acta Cryst. – 1965. – Vol. 19. – N. 6. – P. 971 – 977.

98 Geller S. Crystal chemistry of the garnets // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1967. – Vol. 125. – № 1-6. – P. 1 – 47.

99 Никонова М.С. Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3 для оптической керамики: Дисс. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. – Ставрополь: СКФУ, 2020. – 177 с.

100 Kondratyuk I.P., Zharikov E.V., Simonov V.I. Refinement of atomic structures of $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ and $(Gd_{0,8}Nd_{0,2})_3Sc_2Ga_3O_{12}$ // Soviet Physics. Crystallography. – 1988. – Vol. 33. – P. 26.

101 Crystallographic distortion and magnetic structure of terbium iron garnet at low temperatures / R. Hock, H. Fuess, T. Vogt, M. Bonnet // Journal of solid state chemistry. – 1990. – Vol. 84. – N. 1. – P. 39 – 51.

102 On the crystal symmetry of the garnet structure / J. Chenavas, J.C. Joubert, M. Marezio, B. Ferrand // Journal of the Less Common Metals. – 1978. – Vol. 62. – P. 373 – 380

103 Каминский А.А. Лазерные кристаллы / АН СССР. Ин-т кристаллографии им. А. В. Шубникова. – М.: Наука, 1975. – 256 с.

104 Mateika D., Volkel E., Haisma J. Lattice-constant-adaptable crystallographies // Journal of Crystal Growth. – 1990. – Vol.102. – P.994 – 1013.

105 Ye N., Wang J.-Y., Boughton R.I., Hong M.-C., Chapter 20 - Functional Crystals, Editor(s): Ruren Xu, Yan Xu, Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition), –Elsevier. 2017. – P. 575 – 611.

106 Frukacz Z., Pawlak D.A. Garnets, Growth of // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – 2001. – P. 3455 – 3463.

107 Geller S. Magnetic interaction and dustribution of in the garnet // Journal of Applied Physics. – 1960. – Vol. 31. – N. 1. – P.30 – 37.

108 Crystal growth and scintillation properties of multi-component oxide single crystals: Ce:GGAG and Ce:La-GPS / A. Yoshikawa, K. Kamada, S. Kurosawa, Y. Shoji, Y. Yokota, V.I. Chani, M. Nikl // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 169. – P. 387 – 393.

109 Будников П.П., Кушаковский В.И., Белеванцев В.С. Изучение систем Gd_2O_3– $A1_2O_3$ и Sm_2O_3– $A1_2O_3$ // Доклады Академии наук СССР. – 1965. – Т. 165. – № 5. – С. 1075 – 1077.

110 Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 1. – М.: Мир, 1976. – 353 с.

111 Рентгеноструктурные исследования образцов гадолиний-скандий-галлиевого граната / В.А. Ефремов, Г.М. Кузьмичева, С.Н. Козликин, Е.В. Жариков, С.П. Калитин, В.В. Осико // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – № 10. – С. 2366 – 2369.

112 Лазаренко Е.К. Курс минералогии. – М.: Высшая школа, 1971. – 607 с.

113 Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая шк., 1984. – 376 с.

114 Novak G. A., Gibbs G.V. Crystal chem. of the silicate garnets // American Mineralogist. – 1971. – Vol. 56. – P. 791 – 825.

115 Roschann P. Site preference of iron, gallium and aluminium in quasibinary mixed garnets // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1980. – Vol. 41. – P. 569.

116 Abnormal Site Preference of Al and Ga in $Gd_3Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}$:Ce Crystals / M. Li, M. Meng, J. Chen // physica status solidi (b). – 2021. – Vol. 258. – N. 2000603. – P. 1 – 7.

117 Patent No. 8969812 B2 US Garnet-type crystal for scintillator and radiation detector using the same / A. Yoshikawa, T. Yanagida, K. Kamada, H. Sato, K. Tsutsumi, T. Endo, S. Ito; Current Assignee: Fujifilm Healthcare Corp. – Priority to JP2011-018586 from 31.01.2011, publication of 03.03.2015.

118 Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallographica. – 1976. – Vol. 32. – N. 5. – P. 751 – 767.

119 Strocka B., Hoist P., Tolksdorf W. An empirical formula for the calculation of lattice constants of oxides garnets based on substituted yttrium- and gadolinium-iron garnets // Philips J. Res. – 1978. –Vol.33. – N. 3/4. –P. 186 – 202.

120 Карбань О.В. Дефекты, кристаллографическое упорядочение, свойства оксидов со структурой граната: Дисс. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. – Ижевск: ФТИ УдмФИЦ УрО РАН, 1999. – 169 с.

121 Enhancement of the magnetocaloric effect driven by changes in the crystal structure of Al-doped GGG, $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) / A.C. Sackville Hamilton, G.I. Lampronti, S.E. Rowley, S.E. Dutton // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Vol. 26. – N. 11. – P. 116001.

122 Kimura H., Maeda H., Sato M. Czochralski growth of $Gd_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ single crystals // Journal of crystal growth. – 1986. – Vol. 74. – N. 1. – P. 187 – 190.

123 High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on $GdAlO_3$, $Gd_3Al_5O_{12}$ and $Gd_4Al_2O_9$ / S. Chaudhury, S.C. Parida, K.T. Pillai, K.D. Singh Mudhera // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180. – N. 8. – P. 2393 – 2399.

124 Czochralski growth of 4-inch diameter Ce:$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ single crystals for scintillator applications / V. Kochurikhin, K. Kamada, K.J. Kim, M. Ivanov, L. Gushchina, Y. Shoji, M. Yoshino, A. Yoshikawa // Journal of Crystal Growth. – 2020. – Vol. 531. – P. 125384.

125 Патент № 2646407 C1 Ru Монокристалл со структурой граната для сцинтилляционных датчиков и способ его получения / В.В. Аленков, О.А. Бузанов, А.Е. Досовицкий, Г.А. Досовицкий, М.В. Коржик, А. А. Федоров; Правообладатель: мир. № 2017119423; заявл. 02.06.2017; опубл. 05.03.2018, Бюл. № 7. 13 с.

126 Influence of the Sc cation substituent on the structural properties and energy transfer processes in GAGG:Ce crystals / D. Spassky, N. Kozlova, E. Zabelina, V. Kasimova, N. Krutyak, A. Ukhanova, V.A. Morozov, A.V. Morozov, O. Buzanov, K. Chernenko, S. Omelkov and V. Nagirnyi// CrystEngComm. – 2020. – Vol. 22. – P. 2621 – 2631.

127 Structural, optical and luminescent properties of undoped $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ (x = 0,1,2,3) and $Gd_2YAl_2Ga_3O_{12}$ single crystals / D. Spassky, F. Fedyunin, E. Rubtsova, N. Tarabrina, V. Morozov, P. Dzhevakov, K. Chernenko N., Kozlova, E. Zabelina, V. Kasimova, O. Buzanov // Optical Materials. – 2022. – Vol. 125. – P. 112079.

128 Research on Efficient Fast Scintillators: Evidence and X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy Characterization of Ce^{4+} in Ce^{3+}, Mg^{2+}-Co-Doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ Garnet Crystal / G. Dantelle, G. Boulon, Y. Guyot, D. Testemale, M. Guzik, S. Kurosawa, K. Kamada, A. Yoshikawa //physica status solidi (b). – 2020. – Vol. 257. – N. 8. – P. 1900510.

129 Shallow electron traps formed by Gd^{2+} ions adjacent to oxygen vacancies in cerium-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals / M. Kitaura, S. Watanabe, K. Kamada, K.J. Kim, M. Yoshino, S. Kurosawa, T. Yagihashi, A. Ohnishi, K. Hara // Applied Physics Letters. – 2018. –Vol. 113. – №. 4. – P. 041906.

130 GAGG(Ce) scintillator [Электронный ресурс]. – 2017. – URL: https://www.c-and-a.jp/products_details/products_detail_GAGG.html (дата обращения: 06.01.2022).

131 Patent No. 20160017223 A1 US Fluorescent material, scintillator and radiation conversion panel / K. Tanaka, R. Nakamura; Current Assignee: Hitachi Metals Ltd. – Priority to JP2013-083646 from 12.04.2013, publication of 31.01.2017. – 15 p.

132 Patent No. 20150353822 A1 US Codoping method for modifying the scintillation and optical properties of garnet-type scintillators / M. Tyagi, M. Koschan, C.L. Melcher, S.B. Donnald; Current Assignee: University of Tennessee Research Foundation. – Priority to US201361755799P from 23.01.2013, publication of 10.12.2015. – 38 p.

133 GAGG(Ce)- Gadolinium Aluminium Gallium Garnet (Ce) [Электронный ресурс]. – 2020. – URL: https://www.advatech-uk.co.uk/gagg_ce.html (дата обращения: 06.01.2022).

134 Ce:GAGG [Электронный ресурс]. – 2022. – URL: https://www.scintillator-crylink.com/products/cegagg (дата обращения: 06.01.2022).

135 Ce Doped Gadolinium Aluminium Gallium Garnet Ce GAGG Single Crystal [Электронный ресурс]. – 2020. – URL: https://www.crystro.com/sale-11249936-ce-doped-gadolinium-aluminium-gallium-garnet-ce-gagg-single-crystal.html (дата обращения: 06.01.2022).

136 Ce GAGG / Meta Lasers [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: http://m.meta-laser.com/scintillation-detector/ce-gagg.html (дата обращения: 06.01.2022).

137 Origin of difference in lattice spacings between on-and off-facet regions of rare-earth garnets grown from the melt / K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Kimura, M. Higuchi // Journal of crystal growth. – 1983. – Vol. 64. – N. 2. – P. 207–216.

138 Extrinsic defect structure of $RE_3Al_5O_{12}$ garnets / C.R. Stanek, K.J. McClellan, M.R. Levy, R.W. Grimes // physica status solidi (b). – 2006. – Vol. 243. – N. 11. – P. R75 – R77.

139 Optical detection of EPR of recombination centres in YAG / W. Hayes, M. Yamaga, D.J. Robbins, B. Cockayne // Journal of Physics C: Solid State Physics. IOP Publishing, – 1980. – Vol. 13. – № 36. – P. L1085.

140 Varney, C.R. Studies of trapping and luminescence phenomena in yttrium aluminum garnets. – Washington: Washington State University, 2012. – 156 p.

141 Rotman S.R., Tandon R.P., Tuller H.L. Defect-property correlations in garnet crystals: The electrical conductivity and defect structure of luminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – N. 6. – P. 1951 – 1955.

142 Relationship between Ca^{2+} concentration and the properties of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce scintillators/ F. Meng, M. Koschan, Y. Wuet, C.L.Melcher // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). – 2014. – P. 1- 2.

143 Pujats A., Springis M. The F-type centres in YAG crystals // Radiation effects and defects in solids. – 2001. – Vol. 155. – N. 1–4. – P. 65–69.

144 Kuklja M.M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12. – N. 13. – P. 2953.

145 Metselaar R., Huyberts M.A.H. Nonstoichiometry and electronic defects in yttrium iron garnet //Journal of Solid State Chemistry. – 1977. – Vol. 22. – N. 3. – P. 309 – 319.

146 The antisite LuAl defect-related trap in $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce single crystal / M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal , A. Vedda,Yu. Zorenko, K. Nejezchleb //Phys. Status Solidi (b). – 2005. – Vol. 242. – N. 14. – P. R119 – R121.

147 Дефектообразование в монокристаллах гадолиний-скандий-алюминиевого граната // Г.М. Кузьмичева, Б.В. Мухин, Е.В. Жариков, А.И. Загуменный, Г.Б. Лутц, В.В. Чернышов // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 1. – С. 94 – 99.

148 Центры окраски в кристаллах иттрий-алюминиевого и иттрий-эрбий-алюминиевого гранатов // Е.В. Жариков, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, В.В. Осико, А.М. Прохоров, М.И. Тимошечкин // Квантовая электроника. – 1976. – Т. 3. – № 3. – С. 589 – 594.

149 Growth and optical properties of $Lu_3(Ga,Al)_5O_{12}$ single crystals for scintillator application / H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J.A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio // Journal of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311. – N/ 3. – P. 908 – 911.

150 High-resolution optical spectroscopy of YAG:Nd: a test for structural and distribution models / V. Lupei, A. Lupei, C. Tiseanu, S. Georgescu, C. Stoicescu, P.M. Nanau // Phys. Rev. B. APS. – 1995. – Vol. 51. – N. 1. – P. 8.

151 Spectroscopic study of stoichiometry deviation in crystals with garnet structure / M.K. Ashurov, Y. Voronko, V.V. Osiko, A.A. Sobol, M.I. Timoshechkin // Phys. status solidi (a). Wiley Online Library. – 1977. – Vol. 42. – N. 1. – P. 101 – 110.

152 Formation energies of antisite defects in $Y_3Al_5O_{12}$: A first-principles study / B. Liu, M. Gu, X. Liu, S. Huang, C. Ni// Appl. Phys. Lett. AIP. – 2009. – Vol. 94. – N. 12. – P. 121910.

153 Влияние концентрации церия на люминесцентные свойства $Y_3Al_5O_{12}$:Ce при ультрафиолетовом возбуждении // Е.Ф. Полисадова, Хан Тао, В.И. Олешко, Д.Т. Валиев, В.А. Ваганов, Д. Шонши, А.Г. Бураченко // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 12-1. – С. 103 – 109.

154 Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок $Y_3Al_5O_{12}$:Ce / Ю.В. Зоренко, В.П. Савчин, В.И. Горбенко, И. Возняк, Т.Е. Зоренко, В.М. Пузиков, А.Я. Данько, С.В. Нижанковский // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №8. – С. 1542 – 1547.

155 Центры окраски в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ / С.Х. Батыгов, Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, А.А. Майер, В.В. Осико, В.С. Радюхин, М.И. Тимошечкин // Физика твердого тела. – 1972. – Т. 14. – № 4. – С. 977 – 980.

156 Control of electron transfer between Ce^{3+} and Cr^{3+} in the $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ host via conduction band engineering / J. Ueda, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, K. Kuroishi, S. Tanabe // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Vol. 5642. – N. 3. – P. 5642 – 5651.

157 Electron transfer process between Ce^{3+} donor and Yb^{3+} acceptor levels in the bandgap of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) / F. You, A.J.J. Bos, Q. Shi, S. Huang, P. Dorenbos // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23. – N. 21. – P. 215502.

158 Testing a model-guided approach to the development of new thermoluminescent materials using YAG:Ln produced by solution combustion synthesis / E.D. Milliken, L.C. Oliveira, G. Denis, E.G.Yukihara // Journal of Luminescence.– 2012. – Vol. 132. – N. 9. – P. 2495 – 2504.

159 Brandle C.D., Miller D.C., Nielsen J.W. The elimination of defects in Czochralski grown rare-earth gallium garnets // Journal of Crystal Growth. – 1972. – Vol. 12. – N. 3. – P. 195 – 200.

160 Investigation on the Growth and Properties of Six Garnet Single Crystals with Large Lattice Constants / Z. Han, D. Sun, H. Zhang, J. Luo, C. Quan, L. Hu, K. Dong, M. Cheng, G. Chen, Y. Hang // Crystal Research and Technology. – 2021. – Vol. 56. – N. 5. – P. 2000221.

161 Lecoq P., Li P.J., Rostaing B. BGO radiation damage effects: optical absorption, thermoluminescence and thermoconductivity // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1991. – Vol. A300. – P. 240 – 258.

162 A study of Mg^{2+} ions effect on atoms segregation, defects formation, luminescence and scintillation properties in Ce^{3+} doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ single crystals / K. Bartosiewicz, A. Markovskyi, T. Horiai, D. Szymański, S. Kurosawa, A. Yamaji, A. Yoshikawa, Y. Zorenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 905. – P. 164154.

163 Energy migration processes in undoped and Ce-doped multicomponent garnet single crystal scintillators / K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawa, M. Nikl // Journal of Luminescence. – 2015. – Vol. 166. – P. 117 – 122.

164 Photoluminescence studies on energy transfer processes in cerium-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals / M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara // Optical Materials. – 2015. – Vol. 41. – P. 45 – 48.

165 Luminescence rise time in self-activated $PbWO_4$ and Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillation crystals / E. Auffray, R. Augulis, A. Borisevich, V. Gulbinas, A. Fedorov, M. Korjik, M.T. Lucchini, V. Mechinsky, S. Nargelas, E. Songaila, G. Tamulaitis, A. Vaitkevičius, S. Zazubovich // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 178. – P. 54 – 60.

166 Microstructure and optical characteristics of $Ce:Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ ceramic for scintillator application / Z. Luo, H. Jiang, J. Jiang, R. Mao // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – N. 1. – P. 873 – 876.

167 Measurement of non-equilibrium carriers dynamics in Ce-doped YAG, LuAG and GAGG crystals with and without Mg-codoping / M.T. Lucchini, O. Buganov, E. Auffray, P. Bohacek, M. Korjik, D. Kozlov, S. Nargelas, M. Nikl, S. Tikhomirov, G. Tamulaitis, A. Vaitkevicius, K. Kamada, A. Yoshikawa // Journal of Luminescence. – 2018. – Vol. 194. – P. 1 – 7.

168 Pressure-induced luminescence of cerium-doped gadolinium gallium garnet crystal / A. Kaminska, A. Duzynska, M. Berkowski, S. Trushkin, A. Suchocki // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – N. 15. – P. 155111.

169 Investigation of GaGG: Ce with TOFPET2 ASIC Readout for Applications in Gamma Imaging Systems / M. Makek, D. Bosnar, A.M. Kožuljević, L. Pavelić // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – N. 12. – P. 1073.

170 Luminescence and scintillation characteristics of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ scintillators / O. Sakthong, W. Chewpraditkul, C. Wanarak, J. Pejchal, K. Kamada, A. Yoshikawa, G.P. Pazzi, M. Nikl // Optical Materials. – 2013. – Vol. 36. – N. 2. – P. 568 – 571.

171 Energy Resolution of Ce:GAGG and Pr:LuAG Scintillators Coupled to 3mm × 3mm Silicon Photomultipliers / A.G. Stewart, B. Seitz, K. O'Neill, L. Wall; J.C. Jackson // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2016. – Vol. 63. – N. 5. – P. 2496 – 2501.

172 Development of a high-precision color gamma-ray image sensor based on TSV-MPPC and diced scintillator arrays / T. Oshima, J. Kataoka, A. Kishimoto, T. Fujita, Y. Kurei, T. Nishiyama, H. Morita S. Yamamoto, K. Ogawa // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2015. – Vol. 803. – P. 8 – 14.

173 Thermally induced ionization of $5d_1$ state of Ce^{3+} ion in $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ host / Y. Wu, M. Nikl, V. Jary, G. Ren. // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 574. – P. 56–60.

174 Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina E. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base // Chelyabinsk: IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). – 2017. – P. 15 – 22.

175 Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – М.: Техносфера, Москва, 2007. – 376 с.

176 Универсальная измерительная приставка Agilent Cary Universal Measurement Accessory (UMA) // Agilent Technologies. – URL: http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-2529RU.pdf (дата обращения: 12.12.2017).

177 ГОСТ 28869−90 Материалы оптические. Методы измерений показателя преломления. – М.: Изд−во стандартов, 2018. – 17 с.

178 Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. – N-Y.: Academic press, 1998. – 3224 p.

179 Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 664 с.

180 Бёккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.

181 Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1971. – 400 с.

182 Евишев А.В., Ивенин С.В. Определение ширины запрещенной зоны в карбиде кремния оптическим методом // Огарёв-online. – 2014. – № 22. – С. 1 – 8.

183 Marcus P. Corrosion mechanism in theory and practice: third edition / P. Marcus. – N-Y: CRC Press, 2012. – 930 p.

184 Ефимов А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования: учебное пособие. – СПб: СПбГУИТМО, 2008. – 103 с.

185 Сивухин Д. В. Общий курс физики: учебное пособие для вузов (в 5 т.). Т. 4. Оптика. – М.: Физмалит, 2005. – 792 с.

186 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.

187 Веселаго В.Г. Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 7. – С. 790 – 794.

188 Исследование мезомасштабных неоднородностей коэффициента преломления радиоволн в тропосфере методами численного моделирования / Г.М. Тептин, О.Г. Хуторова, Д.П. Зинин, В.Е. Хуторов // Известия вузов. Радиофизика. – 2010. – Т. 53. – № 1. – С. 1 – 13.

189 ГОСТ 8.654−2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Фотометрия. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2016. –12 с.

190 Kozlova N.S., Kozlova A.P., Zabelina E.V. Spectrophotometric Methods of Refractive Indices Measurement. Measuring the refractive index of single crystal optical materials using two methods // Agilent Technologies Note. – P. 1 – 5.

191 Kozlova N.S., Kozlova A.P., Goreeva Zh.A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters // Chelyabinsk: IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon). – 2017. – P. 281 – 288.

192 Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. – М: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1963. – 264с.

193 Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses: diss. Master of Science degree. – Rochester, 1990. – 153 p.

194 Козис Е.В., Задерновский А.А. Экспериментальное определение показателя преломления прозрачного материала различными методами: лабораторная работа. – М.: МИРЭА, 2002. – 12 с.

195 Бочаров К.В., Марукович Н.И., Куксин А.Ю. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах: уч.-мет. пособие. – М.: МФТИ, 2016. – 40 с.

196 Takahashi Y., Sakami H., Nomura M. Determination of the oxidation state of cerium in rocks by Ce L_{III}-edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopy // Analytica Chimica Acta. – 2002. – Vol. 468. – N. 2. – P. 345 – 354.

197 Determination of the Ce (IV)/Ce (III) ratio by XANES in soil horizons and its comparison with the degree of Ce anomaly / Y. Takahashi, K. Yuita, N. Kihou, H. Shimizu, M. Nomura // Physica Scripta. – 2005. – Vol. 2005. –N. 115. – P. 936.

198 Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.

199 Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электронное учебно-методическое пособие. – Н.Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012 – 57 с.

200 Синдо Д., Ойкава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера. – 2006. – 256 с.

201 Пархоменко Ю.Н. Спектроскопические методы исследования: Лабораторный практикум. – М.: Изд-во «Руда и металлы». – 1999. – Часть 1. – 72 с.

202 ГОСТ 9450−76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 01.01.1977. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 33 с.

203 ГОСТ 2999−75 Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Введ. 30.06.1976. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 29 с.

204 ГОСТ 9411-91 Стекло оптическое цветное. Технические условия. – М. Комитет стандартизации и метрологии СССР. – 48 с.

205 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. – P. 153 – 169.

206 Hassanien A.S., Akl A.A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline $Cd_{50}S_{50-x}Se_x$ thin films // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 648. – P. 280 – 290.

207 Измерение массы, объема и плотности / С.И. Гаузнер, С.С. Кивилис, А.П. Осокина, А.Н. Павловский. – М.:, Издательство стандартов, 1972. – 623 с.

208 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 $Y_3Al_3O_{12}$ // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – N. 3. – P. 1817.

209 Comparison of quenching mechanisms in $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}$ (x = 3 and 5) garnet phosphors by photocurrent excitation spectroscopy / T. Lesniewski, S. Mahlik, K. Asami, J. Ueda, M. Grinberg, S. Tanabe // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, No. 27. P. 18380–18390.

210 ГОСТ 3520-92 Методы определения показателей ослабления. – Введ. 01.07.1993. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 19 с.

211 The role of cerium variable charge state in the luminescence and scintillation mechanism in complex oxide scintillators: The effect of air annealing / M. Nikl, V. Babin, J.A. Mares, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, J. Tous, J. Houzvick, K. Blazek // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 169. – P. 539 – 543.

212 Exciton and antisite defect-related luminescence in $Lu_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Al_5O_{12}$ garnets / Y. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Savchyn, T. Voznyak, M. Nikl, K. Nejezchleb, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky // Phys. status solidi. Wiley Online Library. – 2007. – Vol. 244, – N. 6. – P. 2180 – 2189.

213 Кукетаев Т.А. Спектроскопия активированных ионных кристаллов. – Караганда: Изд-во КГУ, 1979. – 90 с.

214 Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов. – М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. –224 с.

215 Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L. High-temperature vaporization behavior of oxide II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. 16. – N. 3. – P. 419 – 443.