

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С. 27—34.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-27-34

УДК 535.32

## Влияние солегирирования $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Zr}^{4+}$ на оптические характеристики монокристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$

© 2019 г. В. М. Касимова<sup>1,§</sup>, Н. С. Козлова<sup>1</sup>, О. А. Бузанов<sup>2</sup>, А. П. Козлова<sup>1</sup>, Е. В. Забелина<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> *ОАО «Фомос-Материалс»,  
ул. Буженинова, д. 16, стр.1, Москва, 107023, Россия*

**Аннотация.** Сцинтилляционные материалы, способные преобразовывать поглощенные высокоэнергетические частицы в фотоны видимого излучения, находят множество областей применения, в частности в современных методах медицинской визуализации. Среди кислородсодержащих сцинтилляторов перспективным для использования в качестве детектирующего кристаллического элемента позитронно-эмиссионного томографа является  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$  за счет своих уникальных свойств: высокой плотности, высокого значения световых выходов, радиационной стойкости и т. д. Однако его кинетические характеристики в настоящее время ограничивают использование кристалла для этих целей. Попытки изменения временных характеристик нарастания и спада люминесценции путем введения дополнительных примесей стали приоритетной задачей, которая рассматривается во многих работах. Анализ литературных данных показал, что оптические характеристики таких солегирированных кристаллов исследованы недостаточно хорошо или вовсе не исследованы. В работе методами оптической спектроскопии в диапазоне длин волн 200—2200 нм исследованы кристаллы  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ , солегирированные  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ . Измерены спектральные зависимости пропускания, поглощения и отражения, а также показатели преломления. Дисперсионные зависимости получены путем аппроксимации экспериментально измеренных показателей преломления методом Брюстера. Аппроксимацию проводили с использованием уравнения Коши. Оценены материальные константы этих уравнений для каждого из солегирированных кристаллов.

**Ключевые слова:**  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ , сцинтилляционный монокристалл, солегирирование, спектрофотометрия пропускания, показатель поглощения, показатель преломления, метод Брюстера, аппроксимация

### Введение

Сцинтилляторы — это «глаза» сканеров позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ), предоставляющие соответствующую информацию о каждом фотоне (точное местоположение, время его преобразования в детекторе, его энергию). Следо-

вательно, выбор материала, обработка поверхности и тип отражателя влияют на время, энергию и пространственное разрешение датчика [1]. Для детекторов используются монокристаллы высокого оптического качества [2].

Необходимость получения высококачественного изображения налагает на чувствительные

**Касимова Валентина Маратовна**<sup>1,§</sup> — аспирант, инженер, e-mail: kasimovavalya@mail.ru; **Козлова Нина Семеновна**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kozlova\_nina@mail.ru; **Бузанов Олег Алексеевич**<sup>2</sup> — канд. техн. наук, главн. науч. сотр., e-mail: buzanov@newpiezo.com; **Козлова Анна Петровна**<sup>1</sup> — ведущий инженер, e-mail: kozlova.ap@misis.ru; **Забелина Евгения Викторовна**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер, e-mail: zabelina.ev@misi.ru

§ Автор для переписки

кристаллические элементы детекторов следующие требования [1, 3—7]:

- высокая плотность материала сцинтиллятора, гарантирующая высокую тормозную способность для излучения соответствующих энергий и высокую эффективность поглощения ионизирующего излучения;
- наличие высокого световыхода для улучшения энергетического и пространственного разрешения детектирующей системы и уменьшения шума изображения при низких уровнях сигнала;
- быстрое нарастание сцинтилляционной вспышки, малое время спада сцинтилляции;
- радиационная стойкость;
- высокие механическая, химическая и температурная стабильность;
- отсутствие гигроскопичности;
- прозрачность к собственному излучению, позволяющая избежать внутреннее рассеяние света в сцинтилляторе;
- совместимость со спектральной чувствительностью фотодетектора;
- доступная цена.

Сцинтилляционный монокристалл  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce(GAGG : Ce)$  имеет перспективы применения в медицинской визуализации, поскольку удовлетворяет ряду перечисленных выше требований:

- является материалом высокой плотности ( $6,63 \text{ г/см}^3$  [1]);
- обладает высоким световыходом —  $(40—60) \cdot 10^3$  фотон/МэВ [8, 9];
- радиационно стойкий, негигроскопичный [6, 8, 9];
- максимум высвечивания  $\lambda_{\text{изл}} \approx (520+530)$  нм хорошо совпадает с пиком чувствительности Si-фотоэлектронного умножителя (Si-ФЭУ) на длине волны  $\lambda \approx 500$  нм [4];
- прозрачен к собственному излучению ( $\lambda_{\text{изл}} \approx (520+530)$  нм).

Несмотря на наличие указанных выше свойств у данного материала существует недостаток в виде большого значения времени затухания люминесценции, значение быстрой компоненты достигает 88 нс [9]. Неудовлетворительные временные характеристики GAGG : Ce являются препятствием для его практического применения. В ряде работ предлагается оптимизировать этот параметр путем введения в матрицу GAGG : Ce солегирующих примесей [10, 11].

Чаще всего в качестве дополнительных примесей для солегирования GAGG : Ce используют кальций ( $Ca^{2+}$ ) [10—14] и магний ( $Mg^{2+}$ ) [10, 15—17]. Однако эти элементы не являются единственными. Отдельные научные коллективы используют следующие солегирующие примеси: литий ( $Li^+$ ) [18], бор ( $B^{3+}$ ) [11, 19] и барий ( $Ba^{2+}$ ) [11], а также встреча-

ются варианты мультилегированных кристаллов GAGG : Ce, Mg, Ti [8]. Таким образом, поиск оптимальных солегирующих примесей и их концентраций до сих пор остается актуальной задачей.

Анализ литературных источников показал, что наибольшее внимание уделяется исследованию сцинтилляционных свойств [14, 15, 17, 20], в то время как работы по оптическим свойствам солегированных GAGG : Ce практически отсутствуют.

Цель работы — исследование и определение фундаментальных оптических характеристик кристаллов GAGG : Ce, солегированных  $Ca^{2+}$  (GAGG : Ce, Ca) и  $Zr^{4+}$  (GAGG : Ce, Zr).

### Образцы и методы исследования

В качестве образцов использованы кристаллы GAGG : Ce, Ca и GAGG : Ce, Zr, выращенные методом Чохральского в иридиевых тиглях в атмосфере аргона с добавлением 1—2 % кислорода в компании ОАО «Фомос-Материалс». Исходное сырье для выращивания — предварительно синтезированная шихта. Для синтеза шихты применяли особо чистые оксиды (99,99 %) соответствующих элементов. Кристаллы выращивали вдоль направления (100), затем подвергали послеростовому высокотемпературному отжигу на воздухе при температуре 1400 °С. Пластины для исследования толщиной  $d \approx 0,2$  см вырезали перпендикулярно к оси роста и полировали с двух сторон.

Исследования оптических свойств проводили в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» с использованием аттестованных спектрофотометрических методик выполнения измерений на поверенном оборудовании, контроль точности и стабильности результатов осуществлялся с использованием стандартных образцов [21].

Спектральные зависимости пропускания света естественной поляризации при нормальном падении ( $T$ , %) снимали на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне длин волн 200—2200 нм. На спектрофотометре с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA фирмы Agilent Technologies определяли коэффициенты отражения  $p$ -поляризованного света ( $R_p$ , %) при разных углах падения света, в том числе при угле Брюстера.

Значения показателей поглощения  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в широком диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области 200—2200 нм [22] определяли по закону Бугера—Ламберта с учетом измеренных спектрофотометрическим методом коэффициентов пропускания:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d}, \quad (1)$$

где  $d$  — толщина образца, см.

Значения показателей преломления  $n$  оценивали спектрофотометрическим методом Брюстера, согласно которому интенсивность отражения  $p$ -поляризованного света при угле Брюстера равна нулю.

Для определения показателя преломления методом Брюстера измеряли спектрально-угловые зависимости отражения  $p$ -поляризованного света под разными углами падения в интервале длин волн 400—600 нм, где угол изменялся от  $50^\circ$  до  $75^\circ$  с шагом  $5^\circ$ . Далее определяли угол, соответствующий минимальному значению коэффициента отражения. Путем итерации (уменьшения шага до  $0,05^\circ$ ) и накопления статистических данных проводили уточнение значения угла Брюстера [23].

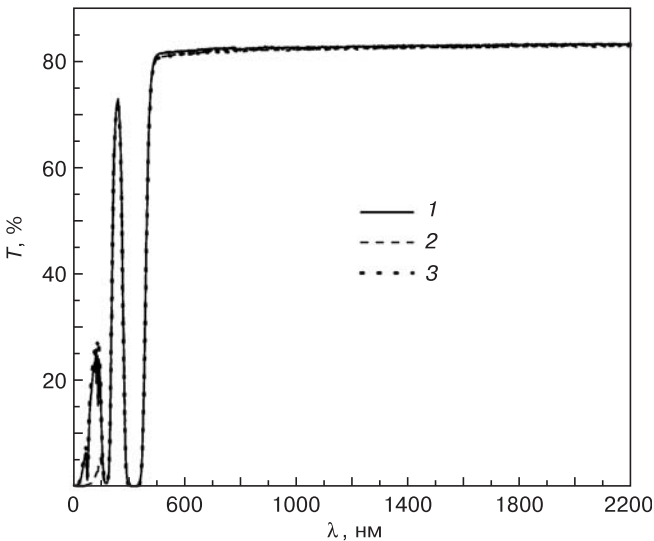


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания кристаллов GAGG : Ce (1); GAGG : Ce,Ca (2) и GAGG : Ce,Zr (3)

Fig. 1. Spectral dependences of the transmittance crystals (1) GAGG : Ce; (2) GAGG : Ce, Ca and (3) GAGG : Ce, Zr

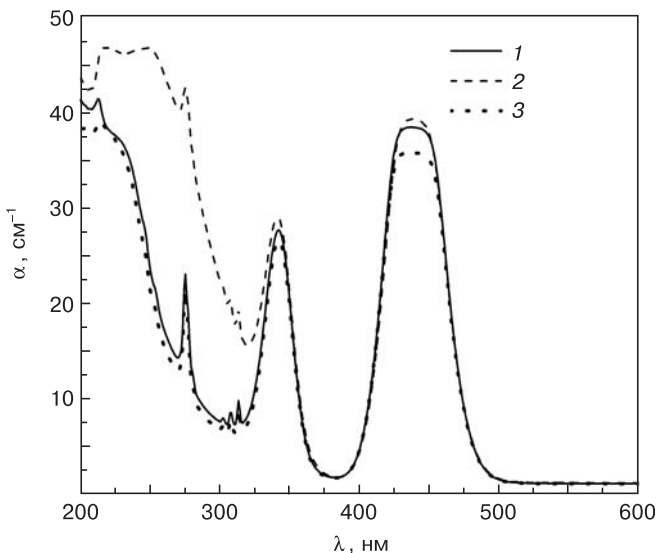


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя поглощения кристаллов GAGG : Ce (1); GAGG : Ce,Ca (2) и GAGG : Ce,Zr (3)

Fig. 2. Spectral dependences of the absorption coefficient (1) GAGG : Ce; (2) GAGG : Ce, Ca and (3) GAGG : Ce, Zr

Значения показателей преломления  $n$  для заданной длины волны вычисляли по найденному значению угла Брюстера  $\varphi_{\text{Бр}}$  в соответствии с формулой, предложенной в работах [22, 24]:

$$\text{tg } \varphi_{\text{Бр}} = n. \quad (2)$$

Метод Брюстера справедлив для определения обыкновенного показателя преломления. Полученные значения  $n$  дискретны, и построить дисперсионную зависимость можно только с помощью специальных аппроксимационных уравнений [25].

Метод Брюстера не требует особой формы образцов, единственное условие — наличие одной полированной грани, так как вычисление показателей преломления по этому методу не зависит от интенсивности отраженного света. Тем не менее, этот метод трудоемкий и требует статистического накопления данных и их дальнейшей метрологической обработки. Точность оценки значений показателя преломления по Брюстеру гарантированно обеспечивает третий знак после запятой. Это было установлено в ходе проведения метрологических испытаний на эталонных образцах [26].

### Результаты и их обсуждение

Исследования спектральных зависимостей пропускания при нормальном падении света и оценку показателей поглощения проводили в диапазоне длин волн 200—2200 нм для всех образцов.

Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что спектральные зависимости пропускания имеют немонотонный характер до 600 нм. В области более 600 нм полос поглощения не наблюдается. Поэтому на рис. 2 представлены спектральные зависимости показателя поглощения группы кристаллов GAGG : Ce; GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr, полученные в соответствии с уравнением (1) в диапазоне длин волн 200—600 нм.

Как свидетельствуют полученные результаты, солегирирование кристаллической матрицы GAGG : Ce оказывает влияние на пропускание таких кристаллов следующим образом:

- примесь  $\text{Zr}^{4+}$  незначительно увеличивает пропускательную способность в коротковолновой области;
- примесь  $\text{Ca}^{2+}$  уменьшает пропускание света в коротковолновой области.

Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что спектральные зависимости  $\alpha(\lambda)$  для всех исследованных кристаллов имеют немонотонный характер с ярко выраженными сильными полосами поглощения. Так, на рис. 2 хорошо видны две полосы 340 и 440 нм, относящиеся к электронным переходам на уровнях  $4f-5d$   $\text{Ce}^{3+}$ , и полосы 230 и 270 нм, а также область полос в райо-

не ~310 нм, соответствующие электронным переходам на уровнях  $Gd^{3+}$  [27]. Очевидно, что солегирирование  $Ca^{2+}$  и  $Zr^{4+}$  кристаллов GAGG : Ce не привело к смещению полос поглощения, а повлияло только на интенсивность поглощения.

Значение показателей поглощения увеличивается в коротковолновой области при добавлении кальция  $Ca^{2+}$ , что не противоречит результатам, полученным другими научными коллективами [11]. Согласно работам [10, 12], существует предположение, что увеличение поглощательной способности вызвано появлением  $Ce^{4+}$  вследствие перезарядки  $Ce^{3+}$ .

В отличие от  $Ca^{2+}$  присутствие  $Zr^{4+}$  не столь значительно влияет на поглощение в кристаллах. Однако интенсивность поглощения в самой широкой цериевой полосе (440 нм) ниже, чем у GAGG : Ce.

Монокристалл GAGG : Ce имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии  $Ia3d$  [20]. Такие кристаллы изотропны и характеризуются единственным показателем преломления  $n$  для каждой длины волны [28].

Для оценки значения  $n$  методом Брюстера были проведены измерения спектров отражения  $p$ -поляризованного света при разных углах падения на конкретной длине волны (рис. 3). Характерные углы падения для оценки показателя преломления диэлектриков находятся в диапазоне углов от  $50^\circ$  и более. Для поиска угла Брюстера мы выбрали диапазон углов  $50$ — $70^\circ$  с шагом  $5^\circ$ .

Интенсивности спектральных зависимостей отражения уменьшались с увеличением угла падения света до  $\sim 60^\circ$ , а при дальнейшем увеличении угла падения интенсивность света увеличивалась. На основе полученных спектров можно утверждать, что интенсивность при падении света под углом  $\sim 60^\circ$  является минимальной и свидетельствует о нахождении угла Брюстера в этой области.

Для получения точного значения  $\Phi_{Br}$  проводили итерационные измерения коэффициента отражения  $R_p$  с уменьшением шага до  $0,05^\circ$ . При получении минимального значения  $R_p$  измерения повторяли не менее 11 раз с целью статистического уточнения значения  $\Phi_{Br}$ . Такие измерения проводили для разных длин волн в диапазоне  $300$ — $650$  нм.

Экспериментальные значения показателей преломления  $n$  аппроксимировали для получения дисперсионных зависимостей с использованием уравнений Коши, Хартманна, Селмейера и др. Наилучшим образом показатели преломления для всех исследованных кристаллов могут быть аппроксимированы только уравнением Коши:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (3)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — материальные константы уравнения.

Результаты дисперсионной зависимости показателя преломления GAGG : Ce были оценены

ранее двумя спектрофотометрическими методами [27, 29]. Сопоставляя показатели преломления кристалла исходного состава с полученными в данной работе значениями  $n$  солегирированных кристаллов GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr, было установлено следующее:

- во всем исследуемом диапазоне значения показателей преломления солегирированного  $Zr^{4+}$  кристалла GAGG : Ce,Zr меньше, чем у кристалла исходного состава GAGG : Ce;

- показатели преломления солегирированного кристалла GAGG : Ce,Ca в диапазоне от 300 нм тоже меньше, чем у GAGG : Ce; тем не менее, в ультрафиолетовой области ( $< 300$  нм) у кристаллов с примесью кальция значения и несколько выше, чем у GAGG : Ce.

Значения показателей преломления исследованных кристаллов приведены в табл. 1.

В табл. 2 даны значения материальных констант уравнения Коши для каждого исследованного кристалла.

## Заключение

Методами оптической спектроскопии исследованы оптические характеристики сцинтилляционных монокристаллов  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$  в диапазоне длин волн  $200$ — $2200$  нм, а также влияние солегирирования примесями  $Ca^{2+}$  и  $Zr^{4+}$  на эти параметры.

Спектральные зависимости пропускания всех исследованных образцов (как GAGG : Ce, так и солегирированных кристаллов) представляют собой немонотонные зависимости с характерными полосами поглощения с максимумами  $\lambda \approx 440, 340, 300$ — $310, 270$  и  $230$  нм.

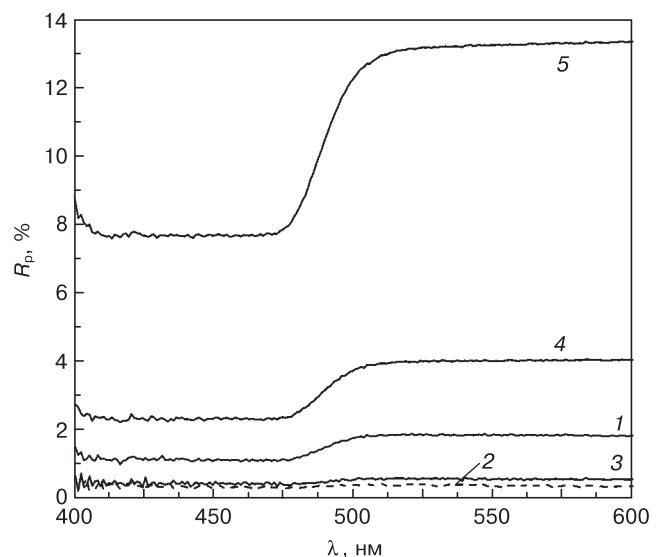


Рис. 3. Угловые зависимости отражения  $p$ -поляризованного света при разных углах падения:

1 —  $55^\circ$ ; 2 —  $60^\circ$ ; 3 —  $65^\circ$ ; 4 —  $70^\circ$ ; 5 —  $75^\circ$

Fig. 3. Angular dependences of the reflection of  $p$ -polarized light at different angles of incidence:

(1)  $55^\circ$ ; (2)  $60^\circ$ ; (3)  $65^\circ$ ; (4)  $70^\circ$ ; (5)  $75^\circ$

Таблица 1

**Значения показателей преломления монокристаллов  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$  и  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ , солегирированных  $Ca^{2+}$  и  $Zr^{4+}$**   
 [The refractive indices of co-doped with  $Ca^{2+}$  and  $Zr^{4+}$   $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$  and  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ ]

Длина волны, нм	Показатель преломления		
	GAGG : Ce	GAGG : Ce,Ca	GAGG : Ce,Zr
250	2,321	2,403	2,276
300	<b>2,074</b>	<b>2,083</b>	<b>2,032</b>
350	<b>1,984</b>	1,959	1,938
370	1,955	<b>1,938</b>	<b>1,921</b>
400	1,931	<b>1,899</b>	<b>1,905</b>
420	<b>1,922</b>	1,894	1,892
440	<b>1,908</b>	1,885	1,886
450	1,909	<b>1,881</b>	<b>1,890</b>
460	<b>1,900</b>	1,878	1,882
500	<b>1,898</b>	1,870	1,878
550	1,891	1,865	1,876
589	<b>1,889</b>	<b>1,865</b>	<b>1,875</b>
600	1,887	1,863	1,875
650	<b>1,888</b>	<b>1,863</b>	<b>1,875</b>

Обозначение: жирным в таблице обозначены экспериментально измеренные значения *n*.

Таблица 2

**Материальные константы уравнения Коши для GAGG : Ce, GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr**  
 [The material constants of the Cauchy equation for GAGG : Ce, GAGG : Ce,Ca and GAGG : Ce,Zr]

Кристаллы	Материальные константы уравнения Коши		
	A	B, нм <sup>2</sup>	C, нм <sup>4</sup>
GAGG : Ce	1,89	-6000,46	2,07 · 10 <sup>9</sup>
GAGG : Ce,Ca	1,88	-14394,91	2,94 · 10 <sup>9</sup>
GAGG : Ce,Zr	1,90	-14617,38	2,39 · 10 <sup>9</sup>

Добавление  $Ca^{2+}$  (кристалл GAGG : Ce, Ca) существенно увеличивает показатель поглощения в коротковолновой области. Влияние примеси  $Zr^{4+}$  оказывается не столь значительным, как для примеси  $Ca^{2+}$ .

Впервые получены значения показателей преломления GAGG : Ce,Ca и GAGG : Ce,Zr спектроскопическим методом Брюстера. Построены дисперсионные зависимости  $n(\lambda)$  этих материалов

с использованием аппроксимационного уравнения Коши, и представлены значения материальных констант уравнения.

Установлено, что во всем исследованном диапазоне значения показателей преломления кристаллов GAGG : Ce,Zr и GAGG : Ce,Ca ( $> 300$  нм) меньше, чем у GAGG : Ce. В ультрафиолетовой области у кристалла GAGG : Ce,Ca показатели преломления несколько выше, чем у GAGG : Ce.

#### Библиографический список

- Stewart A. G., Seitz B., O'Neill K., Wall L., Jackson J. C. Energy resolution of Ce : GAGG and Pr : LuAG scintillators coupled to 3 mm × 3 mm silicon photomultipliers // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2016. V. 63, N 5. P. 2496—2501. DOI: 10.1109/TNS.2016.2574773
- Yanagida T., Kamada K., Fujimoto Y., Yagi H., Yanagitani T. Comparative study of ceramic and single crystal Ce : GAGG scintillator // Optical Materials. 2013. V. 35, N 12. P. 2480—2485. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.002
- 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. V. 809. P. 130—139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041
- Seitz B., Stewart A. G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2013. P. 1—4. DOI: 10.1109/NSS-MIC.2013.6829685
- Kamada K., Shimazoe K., Ito S., Yoshino M., Endo T., Tsutsumi K., Kataoka J., Kurosawa S., Yokota Y., Takahashi H., Yoshikawa A. Development of a prototype detector using APD-arrays coupled with pixelized Ce:GAGG scintillator for high resolution radiation imaging // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2014. V. 61, N 1. P. 348—352. DOI: 10.1109/TNS.2013.2290319
- Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce:GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers. IEEE transactions on nuclear science. 2013. V. 60, N 2. P. 988—992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497
- Ханин В. М. Сцинтилляционные процессы в активированных церием керамиках со структурой граната: дисс. канд. физ.-мат. наук. СПб., 2017. 173 с.
- Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz U., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation studies of a multi-doped  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2019. V. 916. P. 226—229. DOI: 10.1016/j.nima.2018.11.101
- Oshima T., Kataoka J., Kishimoto A., Fujita T., Kurei Y., Nishiyama T., Morita H., Yamamoto S., Ogawa K. Development of a high-precision color gamma-ray image sensor based on TSV-MPPC and diced scintillator arrays // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2015. V. 803. P. 8—14. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.068
- Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection // Advanced Optical Materials. 2015. V. 3, N 4. P. 463—481. DOI: 10.1002/adom.201400571
- Meng F. Development and improvement of cerium activated gadolinium gallium aluminum garnets scintillators for radiation detectors by codoping: PhD diss. Knoxville, 2015. 159 p.
- Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C. L. Role of  $Ce^{4+}$  in the scintillation mechanism of codoped  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12} : Ce$  // Phys. Rev. Appl. 2014. V. 2, N 4. P. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009
- Meng F., Koschan M., Wu Y., Melcher C. L. Relationship between  $Ca^{2+}$  concentration and the properties of codoped  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12} : Ce$  scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, De-

tectors and Associated Equipment. 2015. V. 797. P. 138—143. DOI: 10.1016/j.nima.2015.06.043

14. Tyagi M., Rothfuss H. E., Donald S. B., Koschan M., Melcher C. L. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  co-doping on the scintillation kinetics of Ce doped  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  // IEEE Transaction on Nuclear Science. 2014. V. 61, N 1. P. 297—300. DOI: 10.1109/TNS.2013.2276101

15. Yoshino M., Kamada K., Shoj Y., Yamaji A., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Yoshikawa A., Chani V. I. Effect of Mg co-doping on scintillation properties of Ce :  $\text{Gd}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$  single crystals with various Ga/Al ratios // J. Crystal Growth. 2017. V. 468. P. 420—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.054

16. Babin V., Bohacek P., Grigorjeva L., Kucera M., Nikl M., Zazubovich S., Zolotarjovs A. Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  ions co-doping on luminescence and defects formation processes in  $\text{Gd}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$  : Ce single crystals // Optical Materials. 2017. V. 66. P. 48—58. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.01.039

17. Lucchini M. T., Babin V., Bohacek P., Gundacker S., Kamada K., Nikl M., Petrosyan, Yoshikawa A., Auffray E. Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 816. P. 176—183. DOI: 10.1016/j.nima.2016.02.004

18. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Yoshino M., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshino M., Yoshikawa A. 2 inch size Czochralski growth and scintillation properties of  $\text{Li}^+$  co-doped Ce: $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  // Optical Materials. 2017. V. 65. P. 52—55. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.005

19. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  : Ce, B single crystal in comparison with CsI : Tl // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. V. 840. P. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060

20. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2-inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator; Ce:  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  // Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2011. P. 1927—1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387

21. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base // IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681

22. Ландсберг Г. С. Оптика. М.: Наука, 1976. 296 с.

23. Application note. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refractive-index-cary-5000-uv-vis-5994-0052en-us-agilent.pdf> (дата обращения: 15.02.2019).

24. 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.

25. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. New York: Academic Press, 1998. 3224 p.

26. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters // IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon). Chelyabinsk (Russia), 2017. P. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120724

27. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kasimova V. M., Kozlova A. P., Zabelina E. V. Optical characteristics of single crystal  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  : Ce // Modern Electronic Materials. 2018. V. 4, N 1. P. 7—12. DOI: 10.3897/j.moe.4.1.33240

28. Переломова Н. В., Тагиева М. М. Кристаллофизика: сборник задач с решениями. М.: МИСиС, 2013. 408 с.

29. Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  :  $\text{Ce}^{3+}$  crystals // Crystallography Reports. 2016. V. 61, N 3. P. 474—478. DOI: 10.1134/S1063774516030160

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8). Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС».*

*Статья поступила в редакцию 28 марта 2019 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 27—34.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-27-34

## Influence of Ca<sup>2+</sup> and Zr<sup>4+</sup> codoping on the optical characteristics of Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce single-crystal

V. M. Kasimova<sup>1,§</sup>, N. S. Kozlova<sup>1</sup>, O. A. Buzanov<sup>2</sup>, A. P. Kozlova<sup>1</sup>, E. V. Zabelina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology MISiS, Leninsky Prospekt 4, Moscow 119049, Russia

<sup>2</sup> JSC Fomos–Materials, 16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

**Abstract.** Scintillation materials that can convert absorbed high-energy particles into photons of visible radiation find many applications, in particular in modern methods of medical imaging. Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce is promising single crystal for use as a detecting crystal element of the positron emission tomographs due to its unique properties: high density, high light output, radiation hardness, etc. However, its scintillation kinetics currently limit the use of this crystal. Changing of these kinetics by codoping becomes a priority task, which is considered in many papers. The literature data analysis showed that the optical characteristics of such codoped crystals were not well enough studied or were not investigated at all. In this regard, the spectral dependences of transmission, absorption and reflection are measured using optical spectroscopy for Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce, Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce,Ca and Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce,Zr. Dispersion dependences of refractive indices are obtained by approximating the refractive indices measured using the Brewster method. The approximation was carried out using the Cauchy equation. The material constants of this equation are estimated.

**Keywords:** Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce, scintillation single-crystal, codoping, transmission spectrophotometry, absorption coefficient, refractive index, method of Brewster, approximation

### References

1. Stewart A. G., Seitz B., O'Neill K., Wall L., Jackson J. C. Energy resolution of Ce : GAGG and Pr : LuAG scintillators coupled to 3 mm × 3 mm silicon photomultipliers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2016, vol. 63, no. 5, pp. 2496—2501. DOI: 10.1109/TNS.2016.2574773
2. Yanagida T., Kamada K., Fujimoto Y., Yagi H., Yanagitani T. Comparative study of ceramic and single crystal Ce : GAGG scintillator. *Optical Materials*, 2013, vol. 35, no. 12, pp. 2480—2485. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.002
3. 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, pp. 130—139. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.041
4. Seitz B., Stewart A. G., O'Neill K., Wall L., Jackson C. Performance evaluation of novel SiPM for medical imaging applications. *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, 2013, pp. 1—4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2013.6829685
5. Kamada K., Shimazoe K., Ito S., Yoshino M., Endo T., Tsutsumi K., Kataoka J., Kurosawa S., Yokota Y., Takahashi H., Yoshikawa A. Development of a prototype detector using APD-arrays coupled with pixelized Ce:GAGG scintillator for high resolution radiation imaging. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2014, vol. 61, no. 1, pp. 348—352. DOI: 10.1109/TNS.2013.2290319
6. Yeom J. Y., Yamamoto S., Derenzo S. E., Spanoudaki V. C., Kamada K., Endo T., Levin C. S. First performance results of Ce : GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers. *IEEE transactions on nuclear science*, 2013, vol. 60, no. 2, pp. 988—992. DOI: 10.1109/TNS.2012.2233497
7. Hanin V.M. *Stsintillyatsionnyye protsessy v aktivirovannykh tseriyem keramikakh so strukturoy granata* [Scintillation processes in cerium-activated ceramics with garnet structure]: dis. PhD in physico-mathematical sciences. St. Petersburg, 2017. 173 p. (In Russ.)
8. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egoroychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz U., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation studies of a multi-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2019, vol. 916, pp. 226—229. DOI: 10.1016/j.nima.2018.11.101
9. Oshima T., Kataoka J., Kishimoto A., Fujita T., Kurei Y., Nishiyama T., Morita H., Yamamoto S., Ogawa K. Development of a high-precision color gamma-ray image sensor based on TSV-MPPC and diced scintillator arrays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 803, pp. 8—14. DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.068
10. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Advanced Optical Materials*, 2015, vol. 3, no. 4, pp. 463—481. DOI: 10.1002/adom.201400571
11. Meng F. *Development and Improvement of Cerium Activated Gadolinium Gallium Aluminum Garnets Scintillators for Radiation Detectors by Codoping*: PhD diss. Knoxville, 2015. 159 p.
12. Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C. L. Role of Ce<sup>4+</sup> in the scintillation mechanism of codoped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Ce. *Phys. Rev. Appl.*, 2014, vol. 2, no. 4, p. 044009. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044009
13. Meng F., Koschan M., Wu Y., Melcher C. L. Relationship between Ca<sup>2+</sup> concentration and the properties of codoped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Ce scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, vol. 797, pp. 138—143. DOI: 10.1016/j.nima.2015.06.043
14. Tyagi M., Rothfuss H. E., Donald S. B., Koschan M., Melcher C. L. Effect of Ca<sup>2+</sup> co-doping on the scintillation kinetics of Ce doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *IEEE Transaction on Nuclear Science*, 2014, vol. 61, no. 1, pp. 297—300. DOI: 10.1109/TNS.2013.2276101
15. Yoshino M., Kamada K., Shoji Y., Yamaji A., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Yoshikawa A., Chani V. I. Effect of Mg co-doping on scintillation properties of Ce : Gd<sub>3</sub>(Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals with various Ga/Al ratios. *J. Crystal Growth*, 2017, vol. 468, pp. 420—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.054
16. Babin V., Bohacek P., Grigorjeva L., Kucera M., Nikl M., Zazubovich S., Zolotarjovs A. Effect of Mg<sup>2+</sup> ions co-doping on luminescence and defects formation processes in Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce single crystals. *Optical Materials*, 2017, vol. 66, pp. 48—58. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.01.039

### Information about authors:

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

§ Corresponding author

17. Lucchini M. T., Babin V., Bohacek P., Gundacker S., Kamada K., Nikl M., Petrosyan A., Yoshikawa A., Auffray E. Effect of  $Mg^{2+}$  ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, vol. 816, pp. 176—183. DOI: 10.1016/j.nima.2016.02.004
18. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Yoshino M., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J. Y., Kurosawa S., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshino M., Yoshikawa A. 2-inch size Czochralski growth and scintillation properties of  $Li^+$  co-doped  $Ce:Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ . *Optical Materials*, 2017, vol. 65, pp. 52—55. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.005
19. Rawat S., Tyagi M., Netrakanti P. K., Kashyap V. K. S., Mitra A., Singh A. K., Desai D. G., Kumar G. A., Gadkari S. C. Pulse shape discrimination properties of  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12} : Ce$ , B single crystal in comparison with  $CsI : Tl$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, vol. 840, pp. 186—191. DOI: 10.1016/j.nima.2016.09.060
20. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Yoshikawa A. 2-inch size single crystal growth and scintillation properties of new scintillator;  $Ce : Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ . *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, 2011, pp. 1927—1929. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154387
21. Kozlova N. S., Goreeva Zh. A., Zabelina Ev. V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *IEEE 2nd Internat. Ural Conf. on Measurements (UralCon)*. Chelyabinsk (Russia), 2017, pp. 15—22. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681
22. Landsberg G. S. *Optika* [Optics]. Moscow: Nauka, 1976. 296 p. (In Russ.)
23. Application note. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refractive-index-cary-5000-uv-vis-5994-0052en-us-agilent.pdf> (accessed: 15.02.2019).
24. Borisenko S. I., Revinskaya O. G., Kravchenko N. S., Chernov A. V. *Pokazatel' prelomleniya sveta i metody yego eksperimental'nogo opredeleniya* [The refractive index of light and methods of its experimental determination]. Tomsk: Tomskiy politekhnicheskii universitet, 2014. 146 p. (In Russ.)
25. Palik E. D. *Handbook of optical constants of solids*. New York: Academic press, 1998. 3224 p.
26. Kozlova N. S., Kozlova A. P., Goreeva Zh. A. Spectrophotometric methods and their capabilities to study material optical parameters. *IEEE 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon)*, 2017, pp. 281—288. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120724
27. Kozlova N. S., Buzanov O. A., Kasimova V. M., Kozlova A. P., Zabelina E. V. Optical characteristics of single crystal  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ . *Modern Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 7—12. DOI: 10.3897/j.moem.4.1.33240
28. Perelomova N. V., Tagieva M. M. *Krystallofizika* [Crystal Physics]. Moscow: NUST MISiS, 2013. 408 p. (In Russ.)
29. Kozlova N. S., Busanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Kasimova V. M. Optical properties and refractive indices of  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$  crystals. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 474—478. DOI: 10.1134/S1063774516030160

**Acknowledgments.** This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Assignment to the University No. 3.2794.2017/PCh, No. 11.5583.2017/Engineering (11.5583.2017/7.8), No. 11.6181.2017/Engineering (11.6181.2017/7.8). The studies were carried out at the Interdepartmental Training and Testing Laboratory of Semiconductor Materials and Dielectrics «Single Crystals and Stock on their Base» of the National University of Science and Technology MISiS.

Received March 28, 2019