

УДК 535.3:538.958

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

### $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ( $x = 1-3$ ) И $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$

© 2024 г. В. М. Касимова<sup>1,\*</sup>, Н. С. Козлова<sup>1</sup>, Е. В. Забелина<sup>1</sup>, О. А. Бузанов<sup>2</sup>, А. С. Быков<sup>1</sup>, А. В. Таргонский<sup>3,4</sup>, А. В. Рогачев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup>Акционерное общество «Фомос-Материалы», Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>4</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

\* E-mail: kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Выращены кристаллы гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов следующих составов по шихте:  $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) и  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ . Установлено влияние высокотемпературных отжигов на воздухе на оптические свойства этих кристаллов. Показано, что отжиг не оказывает влияния на степень окисления церия. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлен дефицит галлия во всех исследованных кристаллах.

DOI: 10.31857/S0367676524050104, EDN: OWXJAF

### ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний-алюминий-галлиевый гранат  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ , легированный церием ( $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ , GAGG:Ce<sup>3+</sup>), представляет собой перспективный сцинтилляционный монокристалл. К настоящему времени GAGG:Ce<sup>3+</sup> нашел свое применение в тех областях, где требуется способность детектировать высокоэнергетическое излучение: позитронно-эмиссионная томография, физика высоких энергий, космические исследования и др. [1–11]. Наличие структурных точечных дефектов оказывает влияние на свойства кристаллов группы  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  [12, 13], в том числе на его генерационные характеристики [14]. Однако связи между дефектной структурой и свойствами в этих кристаллах практически не исследованы.

В настоящее время наиболее востребованными оказались исследования влияния высокоэнергетических облучений на свойства материала, в особенности сцинтилляционные [3, 4, 15–20]. Воздействия высокотемпературных отжигов на свойства GAGG:Ce<sup>3+</sup> и нелегированных кристаллов группы  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ , в частности оптические, практически не рассматривались [14, 21].

Принципиально важным является изучение поведения свойств материалов в условиях внешних воздействий [22, 23], в частности для GAGG:Ce<sup>3+</sup> и нелегированных кристаллов группы  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  — влияние высокотемпературных изотермических отжигов на оптические свойства и дефектную структуру. Термостабильность данных кристаллов или ее отсутствие также требует подтверждения. В данной работе оценено влияние высокотемпературного изотермического отжига в воздушной среде на степень окисления церия, проведены комплексные исследования влияния отжига на оптические свойства, элементный состав и дефектообразование в кристаллах GAGG:Ce<sup>3+</sup> и группы  $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Образцы в виде полированных с двух сторон пластин изготовлены из монокристаллических буль, выращенных методом Чохральского в компании АО «Фомос-Материалы». Составы по шихте для исследуемых кристаллов: нелегированных —  $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) и легированного церием (0.03 ат. %) — GAGG:Ce<sup>3+</sup>. Все исследуемые кристаллы отожжены на воздухе при 1173 К в течение 8 часов. Для кристалла, легированного

церием, с целью оценки стабильности его свойств проведен дополнительный отжиг при более высокой температуре 1523 К в течение 10 часов.

Элементный состав выращенных кристаллов определен методом рентгенофлуоресцентного анализа в Центре коллективного пользования НИТУ МИСИС на спектрометре Lab Center XRF-1800. Использован источник рентгеновского излучения мощностью 1.5 кВт. Полученные результаты обработаны при использовании программного пакета Uniquant.

Оценка степени окисления церия в кристаллах в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1523 К проводилась методом анализа околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения — XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) на станции «Ленгмюр» Курчатовского источника синхротронного излучения. 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 кремниевым дрейфовым детектором VORTEX EX-90 (под прямым углом к поверхности образца).

Исследование оптических свойств кристаллов проводилось в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС с использованием аттестованных, зарегистрированных в виде стандартов предприятия, спектрофотометрических методик выполнения измерений на калиброванном спектрофотометре «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой УМА. Для кристаллов всех составов в исходном состоянии и после отжига на воздухе получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания  $T$  неполяризованного света при нормальном падении в диапазоне длин волн 200—700 нм и коэффициентов отражения  $R$  при многоугловом падении  $p$ -поляризованного света для длин волн: 300, 440, 500, 589 и 650 нм. Используя экспериментальные результаты отражения, методом Брюстера [24] определены коэффициенты преломления всех исследуемых образцов в исходном состоянии и после отжига.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нелегированные кристаллы составов  $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$ ,  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  и  $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$  не имеют окраски в исходном состоянии, а  $GAGG:Ce$  имеет насыщенный лимонно-желтый цвет. Изотермические отжиги на воздухе не выявили заметных изменений окраски для всех исследуемых кристаллов.

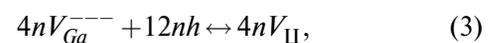
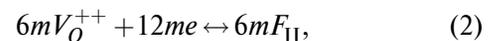
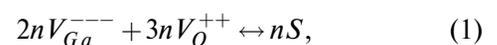
Принципиально важно знать степень окисления редкоземельных элементов, входящих в состав сцинтилляционных материалов, так как она может оказать существенное влияние на их свойства [25]. В случае

$GAGG:Ce$  обсуждаемой является степень окисления церия [26—28]. В данной работе оценка влияния отжига на степень окисления церия в кристаллах  $GAGG:Ce$  проводилась методом XANES. Для анализа полученных результатов использовался метод «отпечатка пальца», заключающийся в сравнении формы спектров  $GAGG:Ce$  со спектрами эталонных образцов. В качестве эталонных образцов использовались  $Ce(NO_3)_3$  и  $CeO_2$ . На спектрах поглощения  $Ce(NO_3)_3$  наблюдается единственный пик поглощения с максимумом при 5730 эВ, который характерен для  $Ce^{3+}$  [29]. В то время как для  $CeO_2$  наблюдается два пика поглощения с максимумами при 5735 эВ и 5740 эВ, которые характерны для  $Ce^{4+}$  [29].

Экспериментально полученные XANES-спектры вблизи  $L_3$  — края поглощения  $Ce$  кристаллов  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  (как в исходном состоянии [26], так и после отжига на воздухе) имеют форму и соотношение интенсивностей, свойственные для  $Ce^{3+}$ . На спектрах рентгеновского поглощения кристаллов в исходном состоянии и после отжига наблюдается единственный пик с максимумом при 5730 эВ, спектр обладает характерной для  $Ce^{3+}$  формой. Особенности спектра, характерные для  $Ce^{4+}$ , не наблюдаются, что свидетельствует либо о его крайне малой концентрации в кристалле, либо о полном отсутствии (рис. 1). Установлено, что отжиг на воздухе при 1523 К не приводит к изменению степени окисления церия.

В работе методом рентгенофлуоресцентного анализа определялась концентрация основных элементов  $Gd$ ,  $Al$ ,  $Ga$  во всех исследуемых кристаллах как в исходном состоянии, так и после отжига на воздухе при 1173 К (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют об отклонении концентраций элементов в выращенных кристаллах от расчетных значений по шихте и подтверждают недостаток галлия во всех выращенных кристаллах.

Согласно предложенной нами модели [12, 13], в кристаллах  $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$ ,  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  и  $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$  и  $GAGG:Ce^{3+}$  в процессе роста образуются структурные точечные дефекты Шоттки ( $S$ ), дефекты типа  $F$ -центров ( $F_{II}$ ),  $V$ -центров ( $V_{II}$ ) и их комплексов:



где  $n$  и  $m$  — количество улетучившихся компонентов  $Ga_2O$  и  $O_2$ , соответственно ( $m > n$ );  $e$  и  $h$  — электроны и дырки, соответственно;  $V_O^{++}$  и  $V_{Ga}^{---}$  — вакансии кислорода и вакансии галлия, соответственно.

Поскольку  $m > n$  ростовых структурных точечных дефектов типа  $F_{II}$  образуется больше, чем дефектов  $S$  и  $V_{II}$ . При легировании  $Ce^{3+}$  в кристаллах образуются дополнительные дефекты  $F_{II}$  в виде сложных

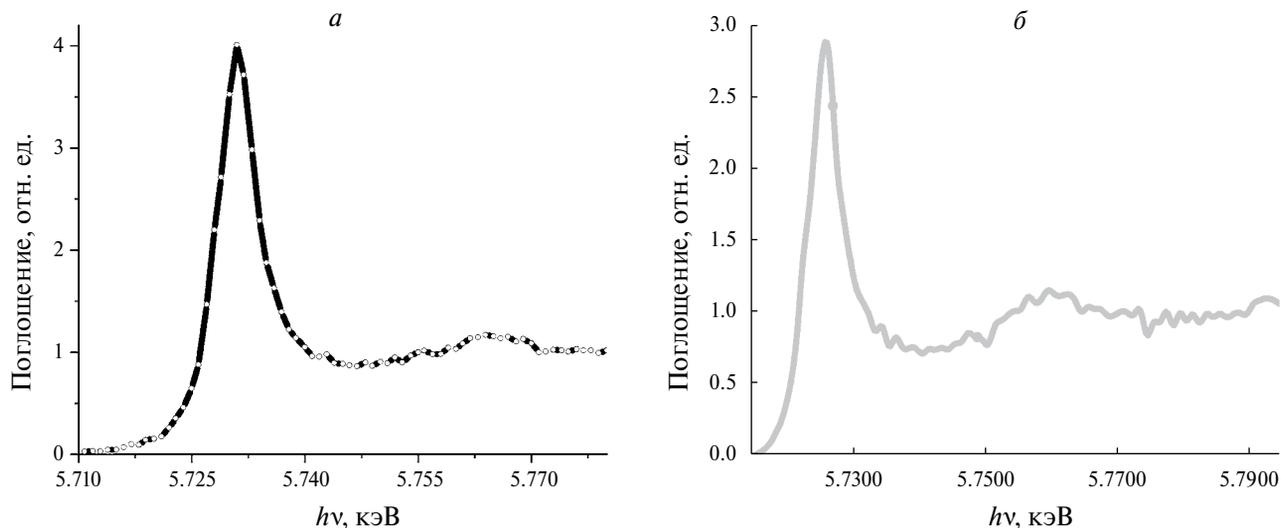


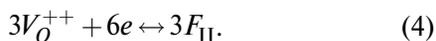
Рис. 1. XANES-спектры вблизи  $L_3$  – края поглощения церия в GAGG:  $\text{Ce}^{3+}$ : исходное состояние (а), отжиг на воздухе (б).

Таблица 1. Результаты исследований элементного состава кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа, в исходном состоянии и после высокотемпературного изотермического отжига на воздухе при 1173 К

Элемент	Концентрация основных элементов кристаллов, ат. %											
	$\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$			$\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$			$\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$			GAGG: $\text{Ce}^{3+}$		
	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг
Gd	15.00	15.15	15.06	15.00	15.86	15.00	15.00	13.95	14.65	14.85	14.78	15.77
Al	5.00	7.12	5.84	10.00	12.89	11.31	15.00	17.08	15.60	10.00	12.98	12.34
Ga	20.00	17.73	19.10	15.00	11.25	13.69	10.00	9.01	9.75	15.00	12.08	11.76

\* — данные расчетов по шихте и результаты измерений концентраций в исходном состоянии опубликованы в [12, 13].

комплексов (4) [12, 13] за счет вытеснения галлия из октаэдрической позиции:



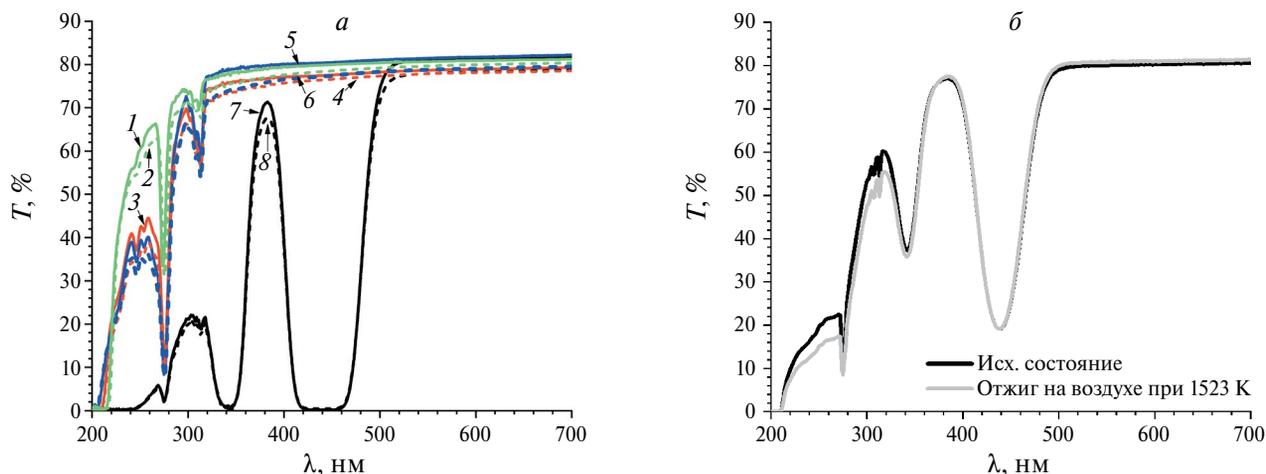
Структурные точечные дефекты  $F_{\text{II}}$ ,  $S$  и  $V_{\text{II}}$  характерны и для отожженных на воздухе кристаллов.

#### Оптические свойства кристаллов

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания  $T$  кристаллов  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) и GAGG:  $\text{Ce}^{3+}$  как в исходном состоянии, так и после отжига являются немонотонными, с максимумами полос поглощения при 275 нм и в диапазоне длин волн 300—310 нм. Эти полосы относятся к внутриконфигурационным переходам ( $4f^7$  конфигурации) в  $\text{Gd}^{3+}$  [30]. Для кристаллов  $\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$  наблюдается сдвиг пиков поглощения на 1—2 нм относительно пиков полос поглощения на спектрах пропускания

кристаллов  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ . Высокотемпературный изотермический отжиг на воздухе при 1173 К приводит к очень слабому уменьшению интенсивности пропускания в диапазоне длин волн 200—500 нм для кристаллов  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) (рис. 2а), однако гадолиниевые полосы поглощения кристалла  $\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$  сдвигаются и соответствуют расположению полос поглощения для  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$  (рис. 3).

Для кристалла GAGG:  $\text{Ce}^{3+}$  в диапазоне длин 200—500 нм наблюдаются дополнительные полосы поглощения с максимумами при 340 нм и 440 нм, которых нет у нелегированных кристаллов (рис. 2а, 2б). Согласно [12, 13], полоса с максимумом при 440 нм имеет двойную природу, связанную с межконфигурационными переходами  $4f-5d$  в  $\text{Ce}^{3+}$  и образованием структурных точечных дефектов типа  $F_{\text{II}}$  и их комплексов в соответствии с уравнением (4).



**Рис. 2.** Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов  $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$  (1,2),  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  (3, 4),  $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$  (5, 6),  $GAGG:Ce^{3+}$  (7, 8) в исходном состоянии (1, 3, 5, 7) и после отжигов на воздухе при 1173 К (2, 4, 6, 8) (а) и при 1523 К для  $GAGG:Ce^{3+}$  (б) в диапазоне длин волн 200–700 нм.

**Таблица 2.** Коэффициенты преломления кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов в исходном состоянии и после высокотемпературного изотермического отжига на воздухе при 1173 К

Длина волны $\lambda$ , нм	Коэффициенты преломления кристаллов							
	$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$		$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$		$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$		$GAGG:Ce^{3+}$	
	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг
300	2.164	2.064	1.983	2.091	1.906	2.064	2.074	2.086
440	1.966	1.947	1.919	1.941	1.826	1.925	1.908	1.938
500	1.929	1.913	1.908	1.923	1.817	1.904	1.898	1.901
589	1.920	1.903	1.896	1.915	1.803	1.892	1.889	1.885
650	1.917	1.902	1.890	1.906	1.800	1.887	1.888	1.885

Природа полосы с максимумом при 340 нм остается неустановленной.

Изотермические отжики на воздухе при 1173 К (рис. 2а) и 1523 К (рис. 2б) кристалла  $GAGG:Ce^{3+}$  влияют на оптическое пропускание в диапазонах длин волн 380–410 нм и 500–700 нм. Однако на положение полос поглощения отжики кристаллов не оказывают никакого влияния.

Коэффициенты преломления определялись методом Брюстера [24]. Значения коэффициентов преломления  $N$  исследуемых кристаллов представлены в таблице 2. Наблюдается увеличение значений коэффициентов преломления  $N$  при уменьшении алюминия в катионной подрешетке. Легирование церием оказывает существенное влияние на величину коэффициента преломления в коротковолновой области в сравнении с  $N$  для нелегированного кристалла исходного состава  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ .

Изотермический отжиг на воздухе при 1173 К приводит к увеличению коэффициентов преломления  $N$  во всем исследуемом диапазоне длин волн для кристаллов  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ ,  $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$  и  $GAGG:Ce^{3+}$ . Для кристалла  $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$  тенденция

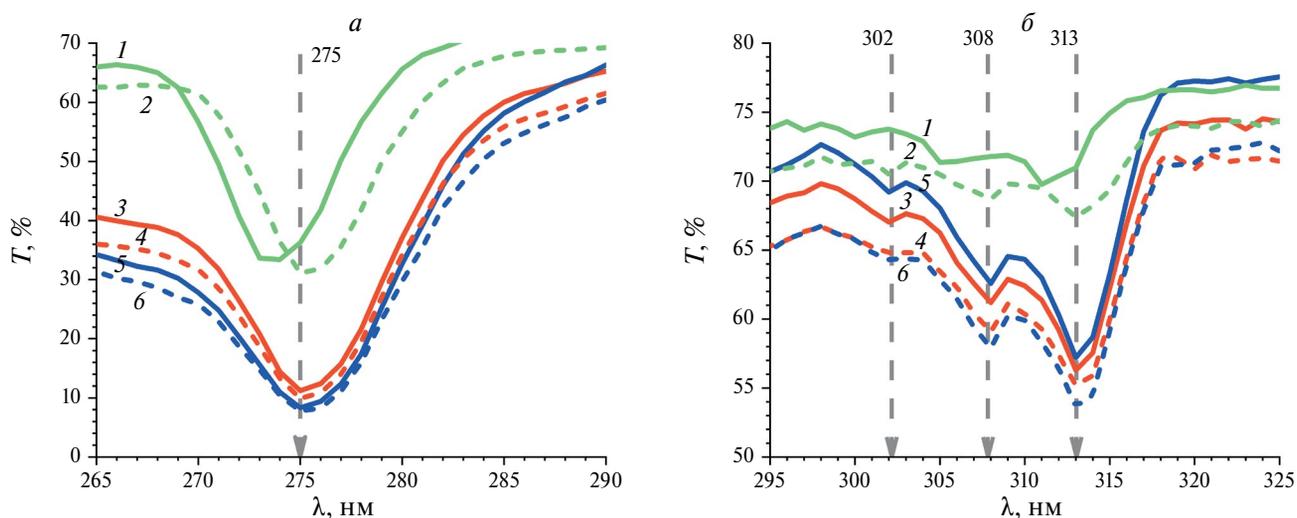
противоположная: при отжиге на воздухе значения коэффициентов преломления уменьшаются.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены комплексные исследования влияния высокотемпературного отжига в воздушной среде при 1173 К на оптические свойства  $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) и  $GAGG:Ce^{3+}$ . Установлено, что во всех исследованных кристаллах, в том числе отожженных, наблюдается недостаток галлия.

Методом XANES-спектроскопии с применением эталонных образцов убедительно определена степень окисления церия в выращенных кристаллах  $GAGG:Ce$ , которая составляет 3+. Показано, что степень окисления церия в этих кристаллах даже после их высокотемпературного изотермического отжига на воздухе при 1523 К остается без изменения.

Впервые установлено, что высокотемпературные отжики на воздухе при температуре 1173 К не приводят к изменению окраски исследуемых кристаллов и оказывают незначительное влияние на их оптические свойства. Показано, что кристаллы группы



**Рис. 3.** Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов  $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$  (1, 2),  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  (3, 4),  $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$  (5, 6) в исходном состоянии (1, 3, 5) и после отжига на воздухе при 1173 К (2, 4, 6) в диапазоне длин волн 265–290 нм (а) и 295–325 нм (б).

$Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) и  $GAGG:Ce^{3+}$  являются термостабильными.

Исследования оптических свойств проводились в МУИЛ ППМИД «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003. Исследования элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа выполнялись в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСИС при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lecoq P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A. 2016. V. 809. P. 130.
2. Korzhik M., Alenkov V., Buzanov O. et al. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. No. 4. Art. No. 1800172.
3. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A. 2019. V. 916. P. 226.
4. Dilillo G., Campana R., Zampa N. et al. // Int. Soc. Opt. Photon. 2020. V. 11444. Art. No. 1144493.
5. Dilillo G., Zampa N., Campana R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2022. V. 513. P. 33.
6. Tyagi M., Sarkar P.S., Singh A.K. et al. // Piscataway: IEEE Trans. Nucl. Sci. 2019. V. 66. No. 4. P. 724.
7. Lee C., Kim H.R. // J. Environ. Radioact. 2019. V. 204. P. 76.
8. Sekine M., Matsuki T., Suzuki S. et al. // Radiat. Meas. 2019. V. 124. P. 74.
9. Kawachi N., Yin Y.G., Suzui N. et al. // J. Environ. Radioact. 2016. V. 151. P. 461.
10. Liu S., Sun P., Liu Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 11. No. 2. P. 2130.
11. Tamagawa Y., Inukai Y., Ogawa I., Kobayashi M. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2015. V. 795. P. 192.
12. Касимова В.М. Оптические свойства и дефектообразование в кристаллах  $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$  и  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ . Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: НИТУ МИСИС, 2022. 140 с.
13. Касимова В.М., Козлова Н.С., Забелина Е.В. и др. // Неорг. матер. 2023. Т. 59. № 8. С. 871.
14. Meng F. Development and improvement of cerium activated gadolinium gallium aluminum garnets scintillators for radiation detectors by codoping. PhD thesis. Knoxville, 2015. 159 p.
15. Spassky D., Spassky A., Lebedev V. et al. // Opt. Mater. 2023. V. 145. No. 114477.
16. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Урманис У.А., Савицкий В.Г. Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах. Саласпилс: ЛАФИ, 1987. 42 с.
17. Dormenev V., Brinkmann K-T., Dosovitskiy G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1162. No. 1. Art. No. 012021.
18. Yoneyama M., Kataoka J., Arimoto M. et al. // J. Instrum. 2018. V. 13. No. 02. Art. No. P02023.
19. Auffray E., Dosovitskiy G., Fedorov A. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 164. Art. No. 108365.
20. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А. и др. // Поверхность. Рентген. синхротрон. и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 7; Kasimova V.M., Kozlova N.S., Zabelina E.V. et al. // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron. Neutron Techniq. 2021. V. 15. No. 6. P. 1259.
21. Кузьмичева Г.М., Козликин С.Н., Жариков Е.В. и др. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2200.

22. Мусаханов Д.А., Тулегенова А.Т., Лисицын В.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 969; Mussakhanov D.A., Lisitsyn V.M., Stepanov S.A. et al. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 799.
23. Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 1. С. 1500; Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B. et al. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 11. P. 1227.
24. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М. // Изв. вузов. МЭТ. 2019. Т. 22. № 3. С. 168; Zabelina E.V., Kozlova N.S., Goreeva Zh.A., Kasimova V.M. // Russ. Microelectron. 2020. V. 49. No. 8. P. 617.
25. Мальчукова Е.В., Буазо Б., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 334; Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 227.
26. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А. и др. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 3. С. 302; Kasimova V.M., Kozlova N.S., Buzanov O.A. et al. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. P. 288.
27. Wu Y., Meng F., Li Q. et al. // Phys. Rev. Appl. 2014. V. 2. No. 4. Art. No. 044009.
28. Li M., Meng M., Chen J. // Phys. Stat. Sol. B. 2021. V. 258. Art. No. 2000603.
29. Norman A., Perrichon V., Bensaddik A. et al. // Top. Catal. 2001. V. 16. No. 1. P. 363.
30. Tyagi M., Meng F., Koschan M. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. V. 46. No. 47. Art. No. 475302.

## Effect of high temperature isothermal annealing on optical properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ( $x = 1-3$ ) and $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ crystals

V. M. Kasimova<sup>1,\*</sup>, N. S. Kozlova<sup>1</sup>, E. V. Zabelina<sup>1</sup>, O. A. Buzanov<sup>2</sup>, A. S. Bykov<sup>1</sup>,  
A. V. Targonsky<sup>3, 4</sup>, A. V. Rogachev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049, Russia

<sup>2</sup>JSC "Fomos Materials", Moscow, 107023, Russia

<sup>3</sup>National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia

<sup>4</sup>Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333, Russia

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

Crystals of gadolinium-aluminum-gallium garnets with the following charge compositions:  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 1-3$ ) and  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  were grown. The influence of high-temperature annealing in air on the optical properties of these crystals has been established. It was shown that annealing does not affect the oxidation state of cerium. Using X-ray fluorescence analysis, a gallium deficiency was established in all the studied crystals.

**Keywords:** garnet, oxidation state of cerium, F-center, Schottky defect, V-center, isothermal annealing